

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



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

Mémoire de Master

Présenté par :

TADJENE Samir & KHALDI Youcef

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Effet du fluide supercritique sur les propriétés structurales et optiques de l'aérogel ZnO

Soutenu le : 18 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Grade	Qualité
HAMMICHE	Laid	MAA	Président
CHELOUCHE	Azeddine	MCA	Examineur
FAID	Ali	MAA	Examineur
DJOUADI	Djamel	Professeur	Encadreur

2013-2014

Remerciement

A l'issue de ce travail, on tient à remercier en premier lieu Allah de nous avoir appris, protégé, guidé tout au long de notre vie.

On remercie d'autant qu'on remercie personne nos parents qui nous ont toujours soutenu.

Nos remerciements s'adressent également à nos familles KHALDI et TADJENE.

On adresse nos remerciements à Monsieur D.DJOUADI professeur à l'université de Bejaia pour nous avoir permis de travailler sur ce projet et pour son aide, qu'il trouve ici tout notre respect et notre gratitude. Nous vous sommes infiniment reconnaissants.

On remercie les membres du jury d'avoir accepté notre travail.

Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. En particulier le laboratoire de génie environnement (L.G.E) dont F.BOUJOUANE et F.MOZAYA ainsi que tous les techniciens.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale..... 1

CHAPITRE 1 Propriétés de l'oxyde de zinc

1.1. Introduction.....3

1.2. Les propriétés de ZnO3

 1.2.1. Propriétés chimiques3

 1.2.2. Propriétés structurales4

 1.2.3. Propriétés électroniques.....6

 1.2.4. Propriétés électriques8

 1.2.5. Propriétés optiques9

 1.2.6. Les paramétrés de maille9

 1.2.7. Taille des cristallites.....11

1.3. Quelques applications de poudres du ZnO11

CHAPITRE 2 Méthodes d'Élaboration et Techniques de Caractérisations

2.1 Introduction.....13

2.2. Méthodes d'élaboration13

 2.2.1. Méthode sol-gel14

2.2.1.1. Mécanismes réactionnels.....	14
2.2.1.2. Transition sol-gel	18
2.2.1.3. Avantages et inconvénient du procédé sol-gel:	19
2.2.1.4. Méthodes de séchage.....	19
2.2.1.4.1. Séchage sous-critique ou séchage évaporatif.....	20
2.2.1.4.2 Séchage par cryodessiccation ou lyophilisation.....	22
2.2.1.4.3 Séchage supercritique	22
2.2.2 Généralités sur les fluides supercritiques.....	23
2.2.2 .1 Séchage dans les conditions supercritiques du solvant	24
2.2.2.2. Présentation générale de l'aérogel	25
2.2.2.3 Domaines d'application des aérogels.....	26
2.3. Techniques de caractérisation.....	26
2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	26
2. 3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	28
2.3.3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	29
2.2.4. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	30
2.2.5. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielles (ATD).....	32

CHAPITRE 3 Synthèse et Caractérisations des aérogels de l'oxyde de zinc

3.1 Introduction.....	33
3.2. Élaboration des aérogels de ZnO	33
3.3. Recuits des aérogels	35
3.4. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD).....	35
3.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	38
3.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).....	39
3.6.1 Effet des conditions de séchage.....	40

3.6.2. Effet de recuit	43
3.6.3. Effet de la température de recuit.....	46
3.6.4. Effet de la durée de recuit	48
3.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	51
3.7.1 Effet des conditions de séchage.....	51
3.7.2. Effet de recuit	52
3.7.3. Effet de la température de recuit.....	53
3.7.4. Effet de temps de recuit	54
3.8. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	55
3.8.1 Effet des conditions de séchage.....	55
3.8.2. Effet de recuit	56
3.8.3. Effet de la température de recuit.....	57
3.8.4. Effet de temps de recuit	58
Conclusion générale	60
Références Bibliographiques	61

Liste des figures

Figure 1.1. Structure cristalline de ZnO	4
Figure 1.2. Structure cristalline type wurtzite de l'oxyde de zinc.....	5
Figure 1.3. Structure de bande du ZnO	7
Figure 2.1. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (milieu neutre, sans catalyseur).....	16
Figure 2.2. Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	16
Figure 2.3. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	17
Figure 2.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le Point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte	18
Figure 2.5. Diagramme de phase du solvant à l'intérieur du gel et représentation des différents modes de séchage et des structures des matériaux poreux résultants	20
Figure 2.6. Section de pore cylindrique de rayon r dans un gel.....	21
Figure 2.7. Diagramme binaire d'un corps pur.....	22
Figure 2.8. Structure d'un aérogel.....	23
Figure 2.9. Représentation schématique du principe du séchage supercritique.....	24
Figure 2.10. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l d'un cristal.....	27
Figure 2.11. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	27
Figure 2.12. Diffractomètre utilisé	28
Figure 2.13. Spectromètre infrarouge.....	29
Figure 2.14. Schéma du principe de la spectroscopie UV-Visible.....	30
Figure 2.15. Schéma de principe du microscope électronique à balayage	31
Figure 2.16. Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière	32
Figure 3.1. Les aérogels A, B, C et D dans le diagramme de phase (P, T) de l'éthanol	34

Figure 3.2. Vitesse de chauffage de l'aérogel.....	36
Figure 3.3. Variation de la masse de l'aérogel en fonction de la température de chauffage	37
Figure 3.4. Thermogramme ATD de l'aérogel en fonction de la température de chauffage...	38
Figure 3.5. Images MEB de l'aérogel de ZnO (B)	39
Figure 3.6. Spectre ADEX de l'aérogel de ZnO (B)	39
Figure 3.7. Spectres DRX des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) C (253,83) et D (263°C, 99 bars).....	41
Figure 3.8. Spectres DRX des pics les plus prononcés des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) C (253,83) et D (263 °C, 99 bars).....	42
Figure 3.9. Évolution des paramètres de maille (a et c) et de la dimension des cristallites (D) en fonction des conditions de séchage.....	43
Figure 3.10. Spectres DRX des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263°C, 99 bars)	44
Figure 3.11. Spectres DRX des pics les plus prononcés des aérogels de ZnO sans et avec recuit à 500 °C pendant 2h: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263 °C, 99 bars).....	45
Figure 3.12. Spectres DRX des aérogels de ZnO sans et avec recuit à des différentes températures pour l'aérogel C (253 °C, 89 bars)	47
Figure 3.1 3. Spectres DRX des pics les plus prononcés de l'aérogel de ZnO C (253 °C, 90 bars) recuit à des différentes températures	48
Figure 3.14. Spectres DRX de l'aérogel de ZnO D (263 °C, 99 bars) recuit à 500 °C pendant 1 h, 2 h et 3 h.....	49
Figure 3.1 5. Spectres DRX des pics les plus importants de l'aérogel de ZnO D (263 °C, 99 bars) recuit à 500 °C pendant 1 h, 2 h et 3 h.....	50
Figure 3.16. Spectres FTIR des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263°C, 99 bars).....	52
Figure 3.17. Spectres FTIR des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h... ..	53
Figure 3.18. Spectres FTIR des aérogels de ZnO sans et avec recuit à des différentes températures pour l'aérogel C (253 °C, 83 bars)	54
Figure 3.19. Spectres FTIR de aérogel (D) de ZnO sans et avec recuit à 500 °C pendant les durées 1 h ,2 h et 3 h.....	55

Figure 3.20. Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO non recuits	56
Figure 3.21. Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h	57
Figure 3.22. Spectres d'absorption optique de l'aérogel C (253 °C, 83 bars) recuit à des différentes températures.....	58
Figure 3.23. Spectres d'absorption optique de aérogel (D) de ZnO recuit à 500 °C pendant les durées 1 h ,2 h et 3 h.....	59

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO.....	6
Tableau 1.2. Quelques propriétés électriques de ZnO.....	8
Tableau 1.3. Quelques propriétés optiques de ZnO	9
Tableau 2.1. Tension superficielle de différents solvants.....	21
Tableau 2.2. Température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants usuels	25
Tableau 3.1. Conditions d'élaboration des aérogels.....	34
Tableau 3.2. Paramètres de maille et taille des cristallites des aérogels de ZnO élaborés	42
Tableau 3.3. Les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des aérogels après le recuit à 500 °C pendant 2 heures.....	44
Tableau 3.4. Paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des aérogels sans et avec recuit	46
Tableau 3.5. Valeurs des paramètres de maille et les tailles des cristallites en fonction de la température de recuit	48
Tableau 3.6. Valeurs des paramètres de maille et les tailles des cristallites en fonction de la durée de recuit	50

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un important semi-conducteur possédant un gap large et direct de l'ordre de 3,37 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV à la température ambiante.

Il est transparent dans l'UV-Visible, non toxique et abondant dans la nature. Sa structure est stable de type hexagonale Wurtzite. Le ZnO est parmi les matériaux les plus utilisés grâce à son vaste potentiel d'applications dans l'optique et l'optoélectronique [1]. Il possède des propriétés uniques lui conférant une place de plus en plus importante dans le domaine des matériaux. Le ZnO s'adapte pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les capteurs de gaz, les catalyseurs et les crèmes solaires (blocage des rayons UV dans les crèmes dermatologiques) [2].

Ces multiples applications justifient la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ZnO sous ses différentes formes (couches minces, monolithes et poudres) et morphologies (nanobatonnets, nanosphères, nanoaiguilles, ...etc.). On peut citer le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation pyrolyse, le transport thermique en phase vapeur, la thermolyse, les méthodes hydrothermales et le procédé sol-gel [3]. Ces méthodes exigent, en majorité, des procédures très complexes, des équipements sophistiqués et des conditions expérimentales très sévères. De l'autre côté, les industriels de ces nanomatériaux sont à la recherche de méthodes moins coûteuses et économiquement rentables. Parmi toutes les méthodes suscitées, le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique représente une procédure émergente de synthèse de nanoparticules d'oxydes de zinc car elle est simple, rapide, économique et n'exige pas des hautes températures [4].

L'objectif de ce travail est d'élaborer des particules de ZnO de taille nanométriques avec le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique du solvant utilisé. Quatre aérogels de ZnO sont élaborés en différents points (T,P) du diagramme de phase de l'éthanol. Un aérogel est synthétisé dans la région sous-critique, un autre à la limite du point critique et 2 autres dans la région supercritique. Le but est d'étudier l'effet de ces paramètres (P et T) sur les propriétés structurales et optiques des aérogels de ZnO. Ensuite, l'influence de la température de recuit et le temps de recuit sur ces mêmes propriétés a été aussi étudiée. Une fois élaborés, les aérogels ont

été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectrophotométrie UV-Visible (absorption optique).

Le mémoire est composé d'une introduction générale, de 3 chapitres, d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques.

Dans le premier chapitre (recherche bibliographique) on a décrit le matériau élaboré (ZnO), ses différentes propriétés physico-chimiques et les domaines d'applications.

Le second chapitre est réservé à la description de différentes méthodes d'élaboration des poudres de ZnO. En particulier, l'accent a été mis sur le procédé sol-gel associé au séchage supercritique qui est la méthode utilisée dans ce travail. Quelques notions sur les fluides supercritiques ont été données dans ce chapitre. De même, les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ont été décrites.

Dans le troisième chapitre on a présenté et discuté les différents résultats obtenus, en particulier, l'effet des conditions de séchage, la température de recuit et le temps de recuit sur les propriétés structurales et optiques des aérogels de ZnO.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale suivie d'une liste de références bibliographiques.

CHAPITRE 1

Propriétés de l'oxyde de zinc

1.1. Introduction

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

Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI qui présente d'intéressantes propriétés optiques et électriques en raison de sa large bande interdite (3,37 eV) à la température ambiante.

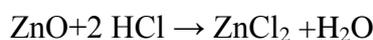
La valeur de l'énergie de sa bande interdite permet à ce matériau d'être transparent lorsqu'il est exposé à la lumière visible et opère dans l'UV aux longueurs d'onde du bleu.

Le ZnO est caractérisé par une conduction de type n. Sa masse volumique est de l'ordre de 5.605 g/cm³. Son indice de réfraction varie entre 1,7 et 2.2 pour les films minces suivant la méthode d'élaboration et il est de 2 pour sa forme massive à une longueur d'onde de 587 nm.

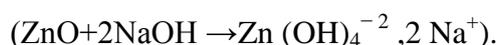
1.2. Propriétés de ZnO

1.2.1. Propriétés chimiques

Le ZnO est une substance amphotère, il réagit avec les acides pour former un sel de zinc :



et qu'avec les bases fortes pour former des ions zincates :



Sa haute température de fusion et sa faible dilatation thermique lui confèrent les propriétés propres aux céramiques.

1.2.2 Propriétés structurales

Il existe trois structures cristallographiques différentes de l'oxyde de zinc : la structure B4 (Wurtzite), la structure B3 (Blende) et la structure B1 (Rocksalt). A température et à pression ambiantes seules les deux premières phases sont stables, la troisième forme est stabilisée à hautes pressions (voir la figure 1.1). Nous décrivons dans ce chapitre uniquement la structure hexagonale de type Wurtzite de ZnO.

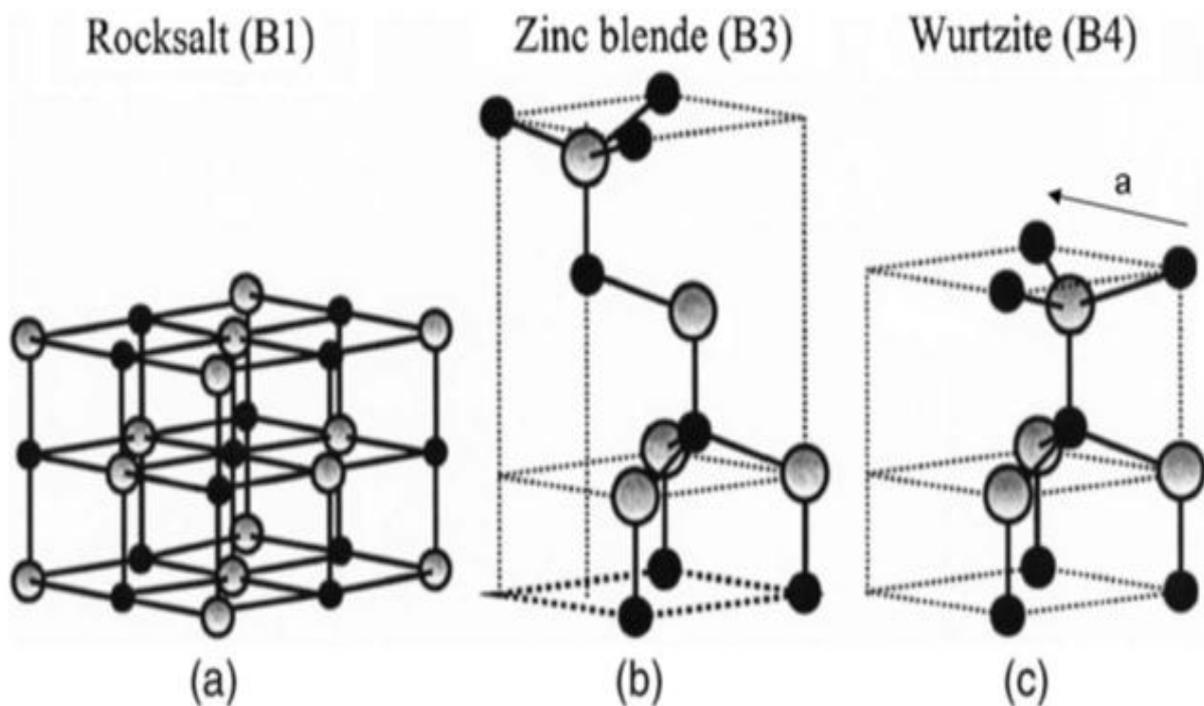


Figure 1.1. Structure cristalline de ZnO [5].

(a) Rocksalt.

(b) Zinc blende.

(c) Wurtzite.

Dans les conditions normales de températures et de pressions l'oxyde de zinc se cristallise suivant une structure wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace P63mc.

Le volume de la maille est de l'ordre de 47.580 \AA^3 . Dans une maille les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la

moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène.

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

O : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$.

Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa (Figure 1.2). La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène.

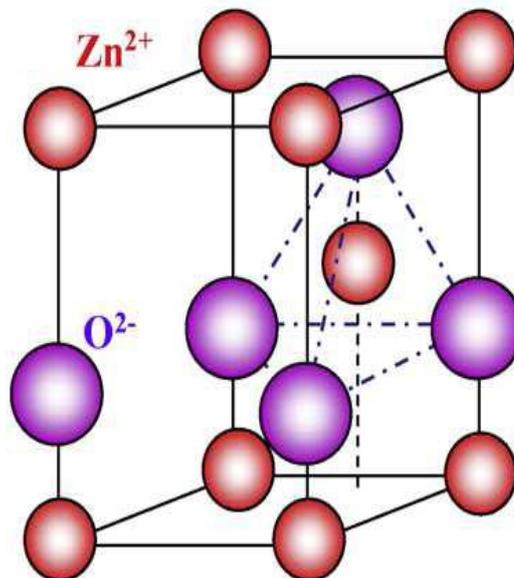


Figure 1.2. Structure cristalline type wurtzite de l'oxyde de zinc [6].

Dans le tableau (1.1), on représente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc.

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	a=3,2499 Å c=5,2060 Å c/a=1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les autres voisins d=1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ = 0,60 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon atomique	Zn= 0.74 Å O= 1.38 Å

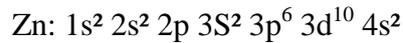
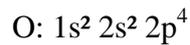
Tableau 1.1. Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO [6].

Ces caractéristiques permettent d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde liées aux phénomènes de conductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

1.2.3. Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à gap direct de type II-VI de 3,37 eV à la température ambiante (Cette valeur varie avec la température), ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [7]. Ce qui correspond à une transition dans le proche ultra-violet (UV).

L'étude et la croissance de ce matériau revient en force en raison de la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p [8,9]. Ceci va conduire à de nouvelles applications de ce matériau dans l'optoélectronique, l'électronique de spin et la microélectronique appliquée à la détection de gaz [10]. Sous forme de nano-particules (NP), les propriétés électroniques sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanocristaux. Le contrôle de ces paramètres va permettre d'ajuster à volonté ces propriétés. Les configurations électroniques des atomes de Zn et O sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction de ZnO. La figure 1.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO [6]. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc

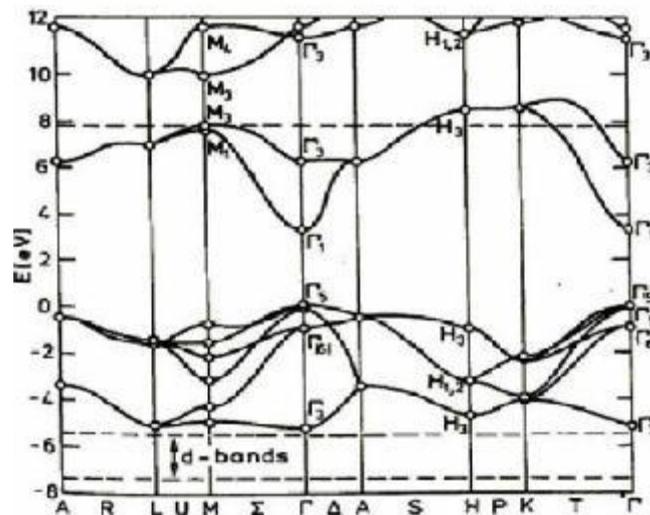


Figure 1.3. Structure de bande du ZnO [6].

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage, les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zni).

Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupés) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite.

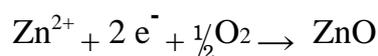
Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques des semiconducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage,...)

1.2.4. Propriétés électriques

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [11].

En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [11,12]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers.

Le ZnO est un matériau piézo-électrique d'excellente qualité. Ceci est dû à sa polarité, c'est-à-dire à l'absence de symétrie d'inversion dans ce réseau cristallin. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le tableau 1.2 suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO [13] :

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4 ± 0.02
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.26 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau 1.2. Quelques propriétés physiques de ZnO [13].

1.2.5. Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces. Il présente un indice de réfraction ($n = c/v$ où v est la vitesse de la lumière dans le ZnO et $c = 3 \cdot 10^8$ m/s) compris entre 1.6 et 2,2 [14].

L'oxyde de zinc présente un grand potentiel dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les capteurs de gaz, les transducteurs piézoélectriques, les guides d'ondes optiques et les cellules solaires. Il est également moins toxique, peu cher et a donc été utilisé dans la commercialisation des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs antibactériens [15]. Le tableau 1.3 indique quelques propriétés optiques de ZnO [16] :

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau 1.3. Quelques propriétés optiques de ZnO [16].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. Chen et al. [16] ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote.

1.2.6. Les paramètres de maille

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de

diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance d donnée par la formule de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Or, nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter-réticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée par la formule suivante [17] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule on peut déterminer les paramètres et en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels ($h = k = 0, l = 2$) et ($h = 1, k = l = 0$) respectivement.

De la formule de Bragg (équation 1.1), on tire d et on le remplace dans la formule (1.2) :

La formule (1.2) devienne :

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.3)$$

Pour le plan (002) où $h = 0, k = 0$ et $l = 2$, on obtient :

$$c = \lambda/\sin\theta \quad (1.4)$$

Pour le plan (100) où $h = 1$ et $k = l = 0$, on obtient :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (1.5)$$

1.2.7. Taille des cristallites

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des cristallites. En utilisant la formule de Scherrer [18] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1.6)$$

Où : D (nm) est la taille des grains,

λ (Å) : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,

θ (°) : est l'angle de diffraction,

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

1.3. Quelques applications des poudres du ZnO

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc reconnaît un engouement très important depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives et des progrès techniques réalisés en matière de synthèse des poudres. Les applications des poudres du ZnO sont multiples et parmi lesquelles [19] :

- ✓ L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc.
- ✓ L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur,

une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.

- ✓ Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frites, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension.

- ✓ Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension.

CHAPITRE 2

Méthodes d'Élaboration et Techniques de Caractérisations

2.1 Introduction

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie. Les secteurs concernés sont le bâtiment (ciment, plâtre, peinture,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs,...) et médical (produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses, ...).

Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nanopoudres où la diminution en taille des particules vient en priorité.

Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes d'élaboration les plus utilisées pour obtenir des poudres nanométriques. Le procédé utilisé dans notre travail pour la synthèse des poudres d'aérogel de ZnO sera développé. Les techniques et les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées pour étudier les poudres d'aérogels élaborées seront aussi décrites dans ce chapitre.

2.2. Méthodes d'élaboration

Les procédés de synthèse de poudres sont classés en 3 grandes familles liées à la diversité des applications et la maîtrise de certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres à leurs applications (contrôle de la réactivité, propriétés optiques,...).

- **La première famille (mécano-synthèse)** rassemble les procédés où la poudre, obtenue à partir d'un solide préexistant est amenée dans l'état de dispersion souhaité par une étape de broyage mécanique. De manière générale, les procédés en phase solide (broyage) sont bien adaptés pour la production d'importants tonnages, mais la taille des particules peut être augmentée par agglomération ou granulation et les problèmes de contamination limitent leur développement 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'état physique:
 - Cristallisation, atomisation, pulvérisation à partir d'une solution liquide.
 - Granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu.

- Evaporation-condensation à partir d'un matériau sublime.
- **La troisième famille** rassemble les procédés d'élaboration mettant en œuvre une réaction chimique :
 - a) 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 biphasique avec production de micelles ou au cours de réactions de type sol-gel.
 - b) Une deuxième voie consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma.
 - c) Une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion.

On va décrire dans ce qui suit le procédé sol-gel qui est la voie suivie pour l'élaboration des poudres de ZnO dans notre travail.

2.2.1. Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel désigne une méthode de synthèse et d'élaboration de matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution.

Le principe de ce procédé est le suivant : une solution à base de précurseurs métalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent ces réactions se font à température ambiante, d'où le terme de «chimie douce».

2.2.1.1. Mécanismes réactionnels :

Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes qui sont des précurseurs organométalliques de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides.

Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [20,21] :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

a. Hydrolyse

C'est une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre (Figure 2.1).

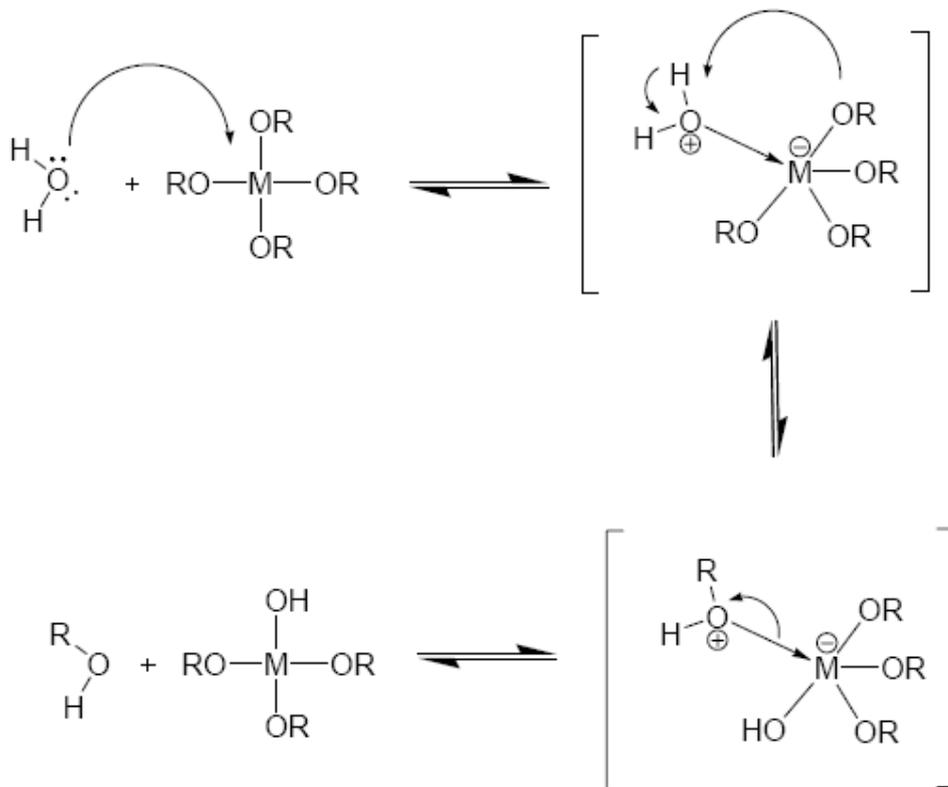


Figure 2.1. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ (milieu neutre, sans catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

b. Condensation

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs [22]. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

➤ Alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (Figure 2.2).

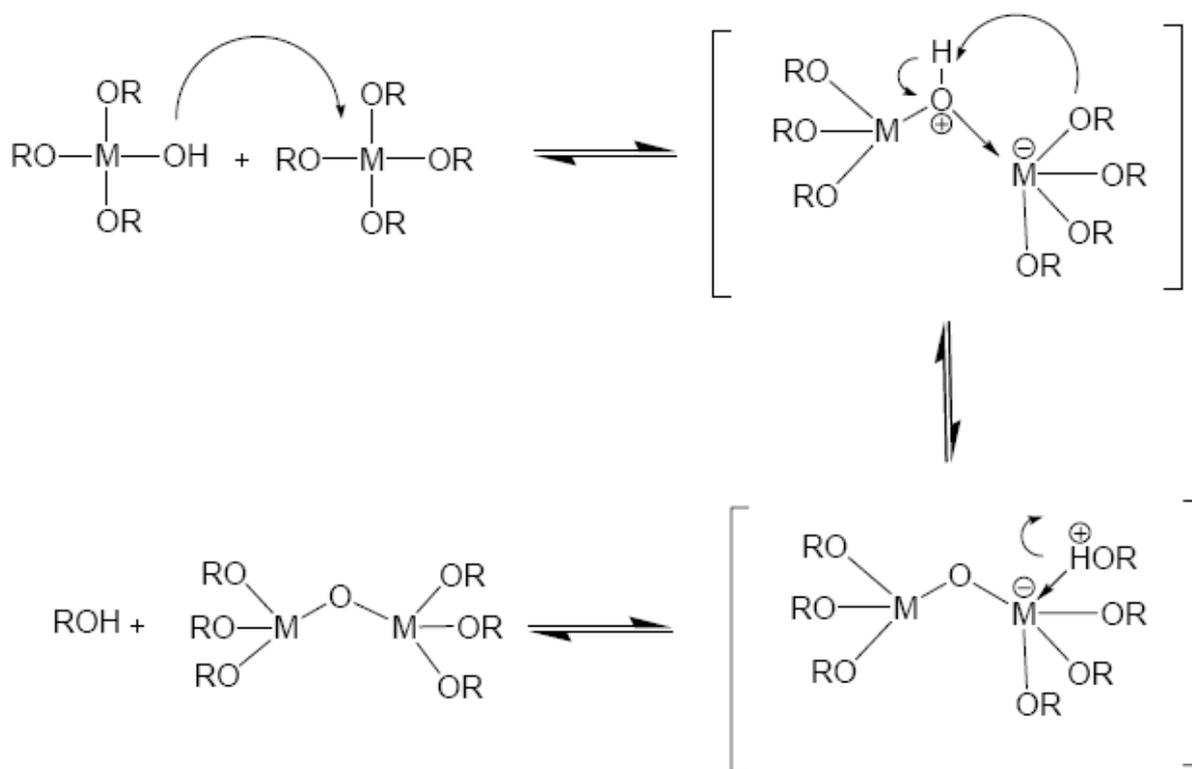


Figure 2.2. Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

➤ Oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure 2.3).

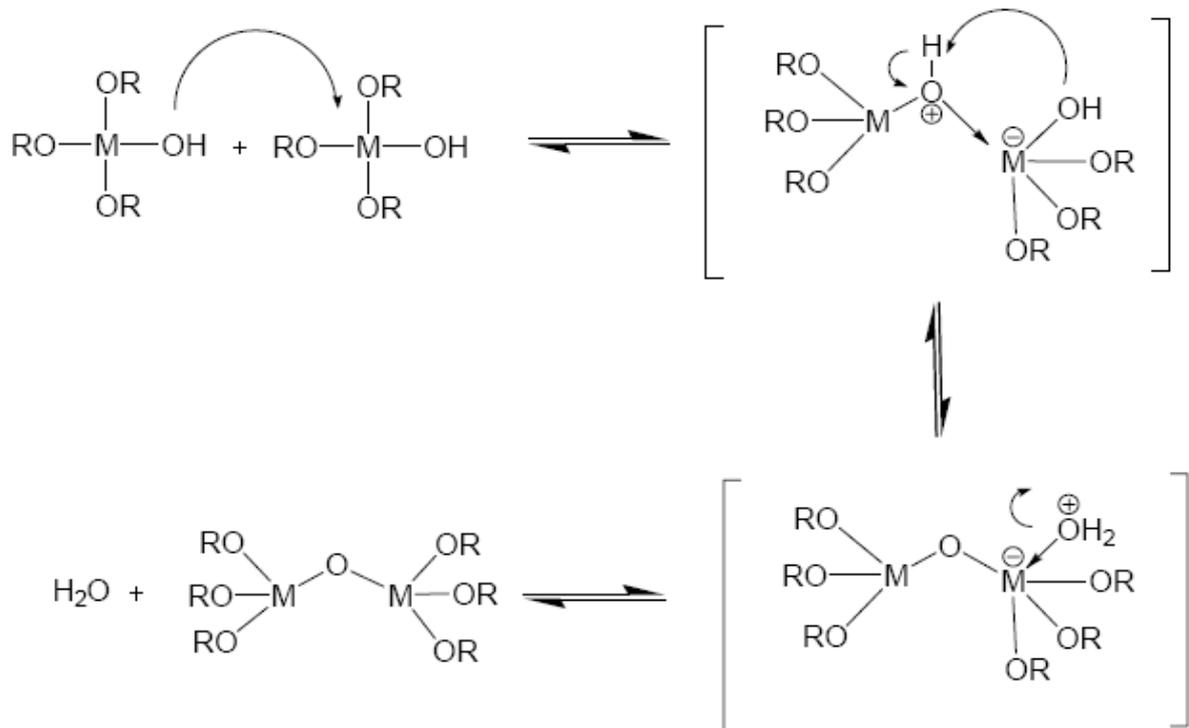


Figure 2.3. Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n

Les trois réactions vues précédemment (hydrolyse, alcoxolation et oxolation) amènent à la transformation des précurseurs alcoxydes en un réseau d'oxydes. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome M et des groupements alkyles, structures des précurseurs moléculaires) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature de catalyseur, concentration de l'alcoxydes, solvant, température).

Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente cependant pas sa coordinance.

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

2.2.1.2. Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition sol-gel. Ce point est illustré sur la figure 2.4 [23, 24].

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé.

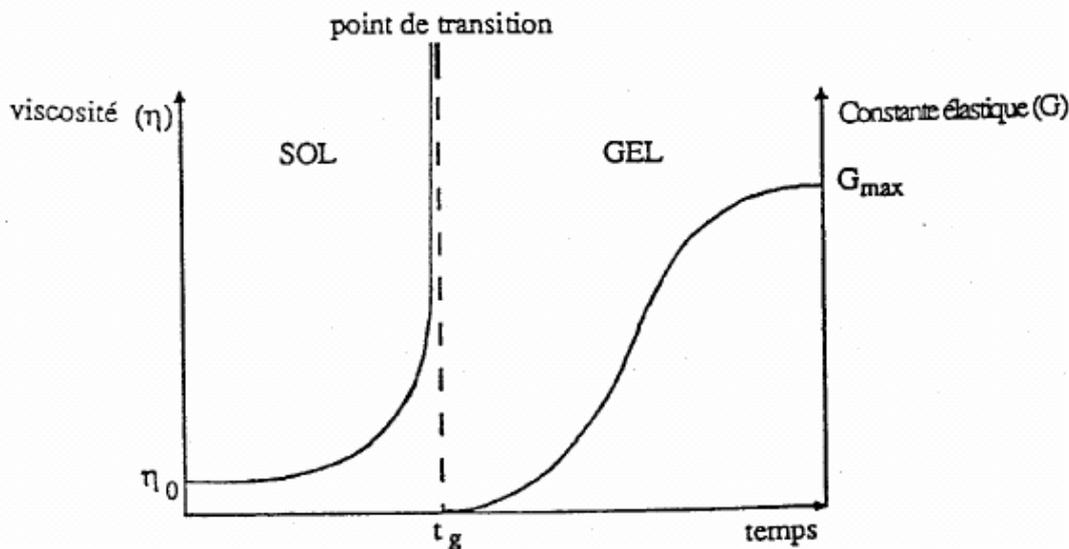


Figure 2.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le Point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte [23, 24].

La figure 2.4 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps.

Une fois le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale

2.2.1.3. Avantages et inconvénient du procédé sol-gel:

- **Avantages**

- Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que les autres procédés.
- Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces)
- La porosité du matériau obtenu permet un dopage en phase gel.
- Pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé [25,26].

- **Inconvénients**

- Coût élevé des matériaux de base.
- Faible rendement et produits de faible densité.
- Certains composés organiques étant dangereux pour la santé [25,26].

2.2.1.4. Méthodes de séchage

Le gel obtenu juste après la transition sol-gel est appelé hydrogel ou aquagel lorsque l'eau est utilisée comme solvant, ou alcogel lorsqu'un alcool est employé à la place de l'eau [27].

Le séchage du gel humide est l'étape finale et elle est la plus critique dans la production de matériaux poreux. Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide de l'hydro/alco-gel sans effondrer la nanostructure et la

fissuration du gel après séchage [28]. Ce problème est directement lié aux forces de tensions superficielles exercées par le liquide sur les particules du solide. Pour éviter ce problème, les gels peuvent être synthétisés directement dans des solvants de tension superficielle inférieure à celle de l'eau, acétone ou éthanol par exemple.

Selon le mode de séchage utilisé, on obtient différents types de matériaux (figure 2.5) [29].

- Le premier est le séchage « traditionnel » (dans des conditions atmosphériques) conduit à la formation de xérogels (du grec "xeros" = sec).
- Le deuxième est la lyophilisation qui produit des cryogels.
- Le troisième est le séchage supercritique qui permet l'obtention d'aérogels.

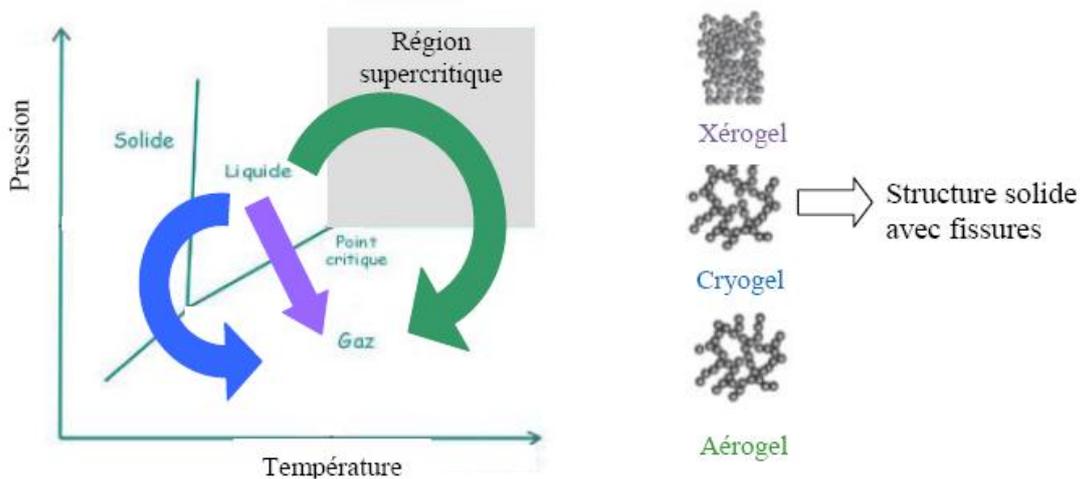


Figure 2.5. Diagramme de phase du solvant à l'intérieur du gel et représentation des différents modes de séchage et des structures des matériaux poreux résultants [29].

2.2.1.4.1. Séchage sous-critique ou séchage évaporatif

Le séchage traditionnel est le plus simple et aussi le plus intéressant en termes de coût. Cette méthode se résume à laisser simplement sécher l'échantillon par évaporation, soit à température ambiante, soit dans une étuve. Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé un « xérogel ».

Ce type de séchage est accompagné de rétrécissement et de fracture du gel dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz (figure 2.6) [30].

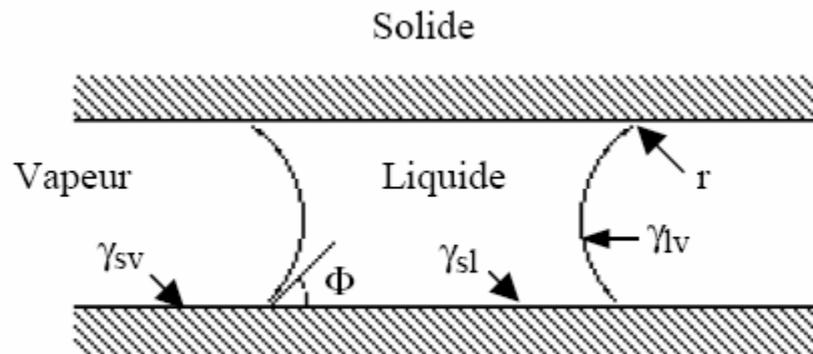


Figure 2.6. Section de pore cylindrique de rayon r dans un gel [30].

Les γ étant les tensions superficielles de surface solide-liquide (sl), solide-vapeur (sv) et liquide-vapeur (lv), r est le rayon du pore et Φ l'angle de raccordement liquide-paroi.

Si la vitesse d'évaporation est rapide, le rétrécissement est plus important. Cela est dû au fait que lorsque le solvant quitte les pores, une compression du réseau s'ensuit, éventuellement suivie de l'apparition de fractures.

Pour limiter la perte de porosité du gel de départ, des solvants ayant une tension de surface inférieure à celle de l'eau sont ciblés (voir tableau1) [29].

Solvant	Tension de surface (γ) à 20°C (N/m)
eau	$72,8 \cdot 10^{-3}$
Acétone	$23,7 \cdot 10^{-3}$
Ethanol	$22,8 \cdot 10^{-3}$
Cyclohexanes	$25,5 \cdot 10^{-3}$
toluène	$28,5 \cdot 10^{-3}$
<i>tert</i> -butanol	$20,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.1. Tension superficielle de différents solvants [29].

Les produits du séchage sous-critique sont en général denses et par conséquent leur porosité est inférieure à celle des aérogels et cryogels, puisque les xérogels sont susceptibles d'avoir

un plus grand retrait. Toutefois, cet effet peut être minimisé lorsque les gels sont synthétisés à de hautes concentrations de précurseur dans la solution initiale, résultant en des gels de plus haute résistance mécanique en raison de leur densité plus élevée.

2.2.1.4.2 Séchage par lyophilisation

Le séchage par lyophilisation permet d'éviter les forces capillaires. Le principe de la lyophilisation repose sur le contournement du point triple du solvant contenu dans les pores (Figure 2.7). Ce séchage consiste à solidifier le matériau en diminuant la température puis à le sublimer par abaissement de la pression. Le matériau sec obtenu est appelé «cryogel».

Ce mode de séchage utilisée couramment en industrie pharmaceutique, n'est pas adapté car la présence de solvants organiques impose de travailler à des températures beaucoup trop basses. Pour la fabrication des aérogels, un séchage supercritique est opéré.

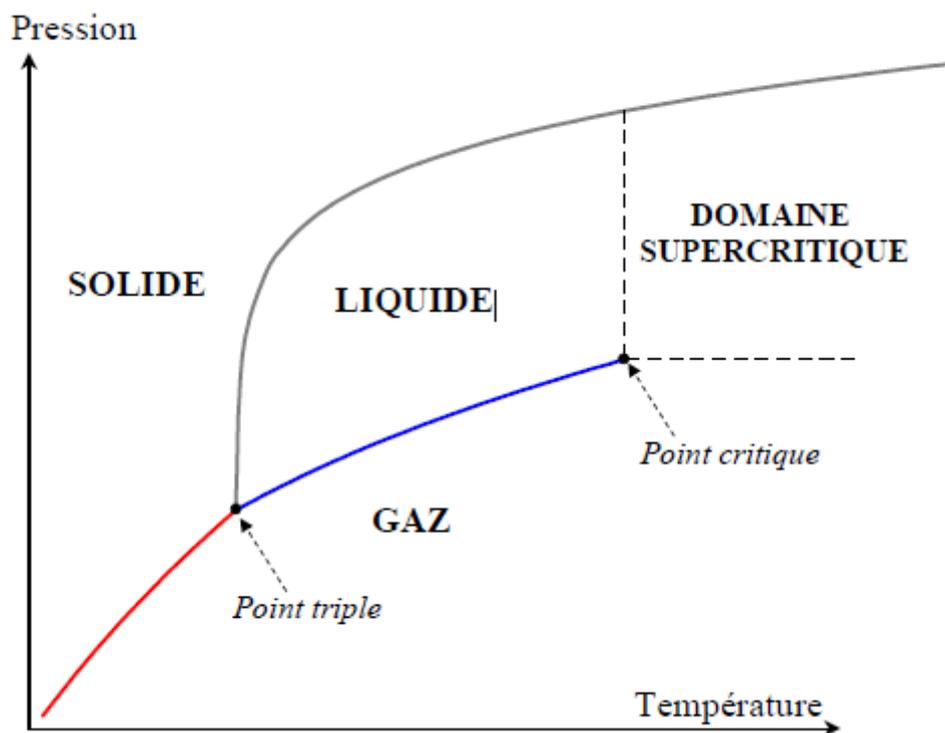


Figure 2.7. Diagramme binaire d'un corps pur

2.2.1.4.3 Séchage supercritique

Afin d'annuler les pressions capillaires lors du séchage des gels, Kistler a mis en place la méthode du séchage supercritique pendant les années 30 [31]. L'idée est d'éliminer l'impact de la tension de surface γ_{LV} en opérant aux conditions supercritiques du solvant interstitiel. Il ne s'agit plus de contourner le point triple du solvant mais plutôt son point critique (Figure 2.7). En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel les phases gazeuses et liquides ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique qui est atteint lorsque la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique. Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle [32]. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel »



Figure 2.8. Structure d'un aérogel

2.2.2 .Généralités sur les fluides supercritiques

Les corps purs possèdent trois états de la matière (solide, liquide et gaz) qui peuvent être décrits par l'équation $f(P, T, V) = 0$ qui relie les variables pression (P), température (T) et volume molaire (V). La Figure 2.7 représente la projection de l'enveloppe tracée par cette équation à volume constant dans le plan (P, T).

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non condensable, dont les variables P et T sont supérieures à celles du point critique (P_c, T_c).

Un tel fluide possède des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, diffusivité) intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.

De manière plus générale, les grandeurs physico-chimiques des fluides supercritiques (densité, viscosité, coefficients de diffusion,...) sont continument modulables par de simples variations de pression et/ou de température. Ces propriétés peuvent donc être ajustées de manière continue depuis les propriétés du liquide jusqu'à celles du gaz, en contournant le point critique. Ceci constitue les propriétés spécifiques des fluides supercritiques.

2.2.2 .1 Séchage dans les conditions supercritiques du solvant

La technique permettant d'éviter les contraintes capillaires dues à l'interface liquide-vapeur consiste à travailler en conditions supercritiques [33]. Dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine dans lequel le gaz et le liquide forment une seule phase. La solution est placée dans un autoclave et couverte avec des solvants additionnels. La température est lentement élevée, résultant en une augmentation de la pression. A la fois la température et la pression sont ajustées à des valeurs au-dessus du point critique du solvant correspondant (T_c , P_c) et y sont maintenues pendant le temps nécessaire à la transformation complète du solvant en fluide supercritique (Figure 2.9). Le fluide est ensuite évacué lentement à température constante, ce qui entraîne une chute de pression. Quand la pression atmosphérique est atteinte, l'autoclave est refroidi spontanément à température ambiante. Le séchage est parfois réalisé de telle sorte que l'autoclave soit pré-pressurisé avec de l'azote pour éviter l'évaporation du solvant [34].

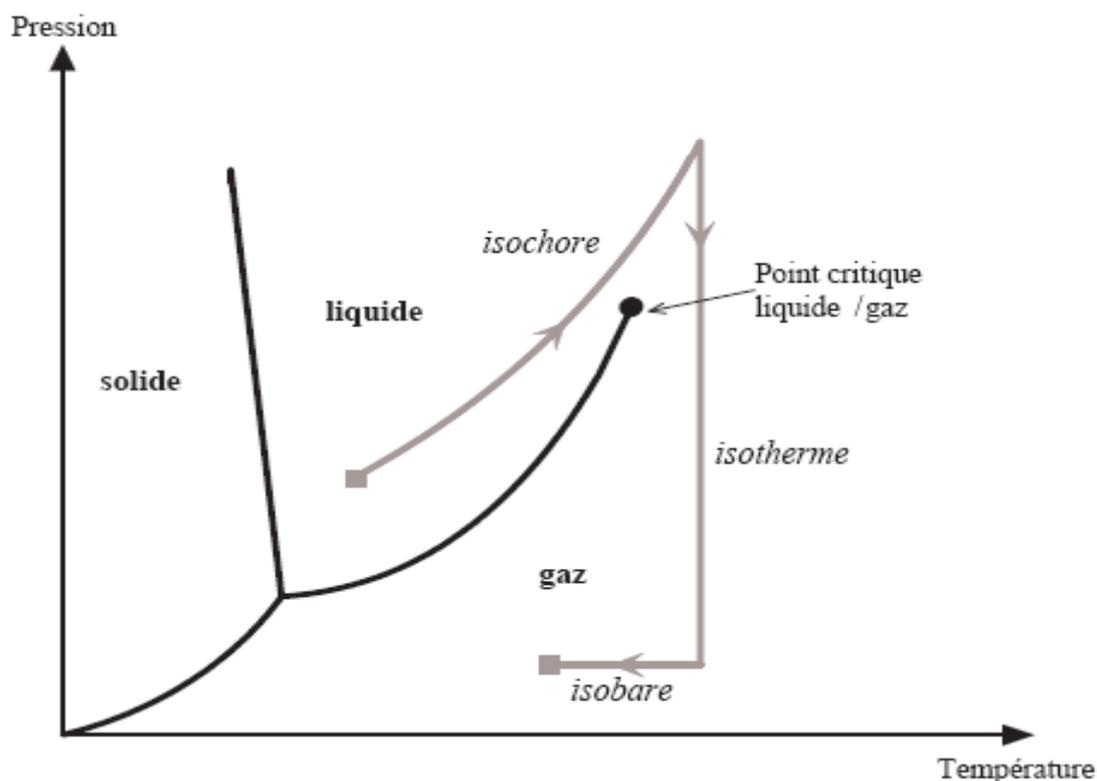


Figure 2.9. Représentation schématique du principe du séchage supercritique [34].

Bien que le séchage dans les conditions supercritiques du solvant permette de s'affranchir des contraintes capillaires, il peut tout de même engendrer des modifications structurales importantes.

Les solvants utilisés pendant la phase de séchage sont généralement des solvants organiques et le plus souvent des alcools. Ils présentent des conditions critiques élevées, notamment en termes de température (Tableau 2.2) [34]. D'ailleurs, ce mode de séchage est généralement appelé séchage supercritique à haute température.

Solvant	T _c (°C)	P _c (10 ⁶ Pa)
H ₂ O	374	22.1
Méthanol	240	7.9
Ethanol	243	6.3
Acétone	236	4.7
Isopropanol	264	5.2
CO ₂	31	7.6

Tableau 2.2. Température critique (T_c) et pression critique (P_c) de quelques solvants usuels [34].

2.2.2.2. Présentation générale de l'aérogel

L'aérogel est l'un des plus fascinants matériaux solides. Comme le laisse supposer son nom, il est composé essentiellement d'air. C'est un matériau extrêmement poreux, constitué de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions (dimensions caractéristiques pouvant atteindre quelques nanomètres). Grâce à cette structure spécifique, il offre des propriétés physiques très intéressantes et donc une grande palette d'applications potentielles.

Le terme aérogel vient à l'origine de S. S. Kistler [35]. Il fut le premier à élaborer cette classe de matériaux au début des années 30 à partir de gels (systèmes biphasiques solide-liquide constitués d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide [36]). Kistler a réussi à extraire la phase liquide et à la substituer par de l'air, sans (ou avec très peu) de densification du réseau solide et ce en contournant le point critique du liquide contenu dans la porosité.

Les premiers aérogels ainsi élaborés furent les aérogels de silice. Par la suite, le procédé a été étendu à de très nombreux autres systèmes chimiques

2.2.2.3 Domaines d'application des aérogels

L'isolation thermique est le principal usage des aérogels [37]. Compte tenu de leurs faibles performances mécaniques, leur utilisation se limite à quelques cas spécifiques. Bien qu'étant onéreux, ils sont parfois utilisés dans le bâtiment mais surtout dans les systèmes aérospatiaux ou ils peuvent aussi servir de collecteurs de poussières cosmiques. Ils sont à ce jour aussi très utilisés comme catalyseurs en chimie [38].

Les aérogels peuvent également trouver leur place dans l'isolation de systèmes industriels, de stockage, dans les transports où la contrainte de poids et d'encombrement est importante ou dans les systèmes frigorifiques embarqués exploitant leur faible conductivité sous vide.

2.3. Techniques de caractérisation

Il existe de nombreuses méthodes permettant de caractériser les poudres. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg (formule 1.1) qui prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance interréticulaire (Figure 2.10).

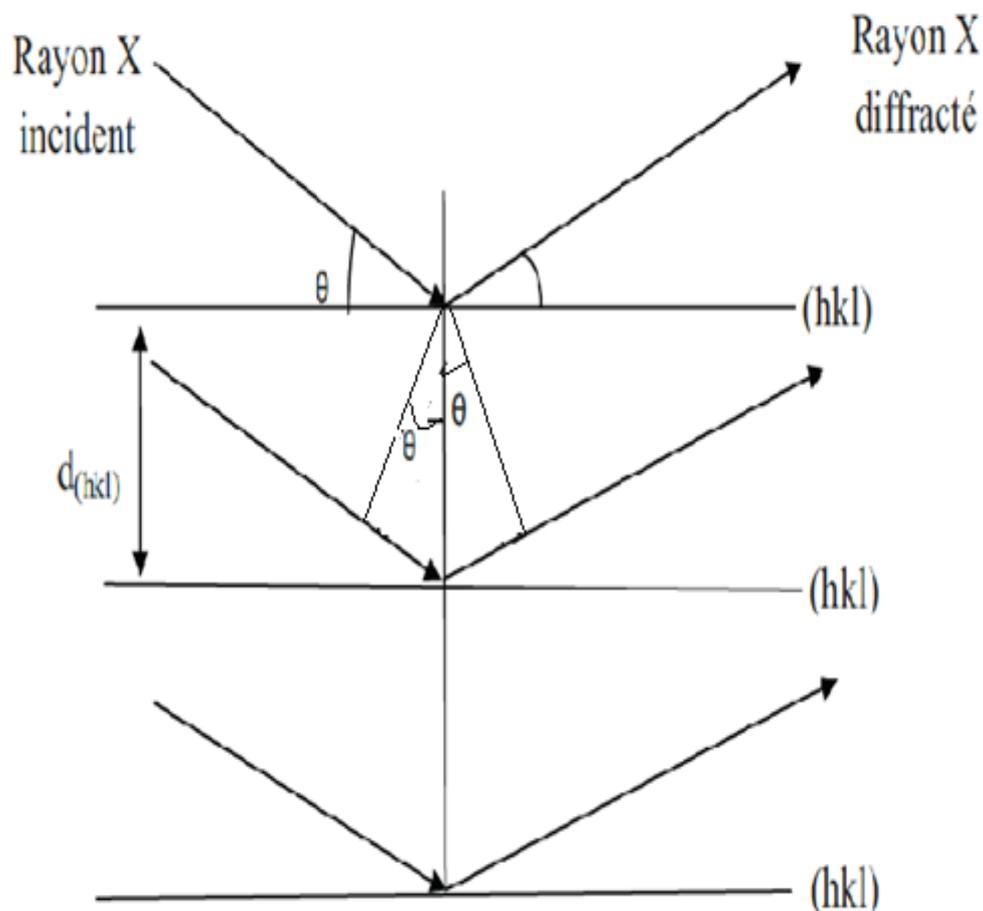


Figure 2.10. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l d'un cristal.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés.

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.11.

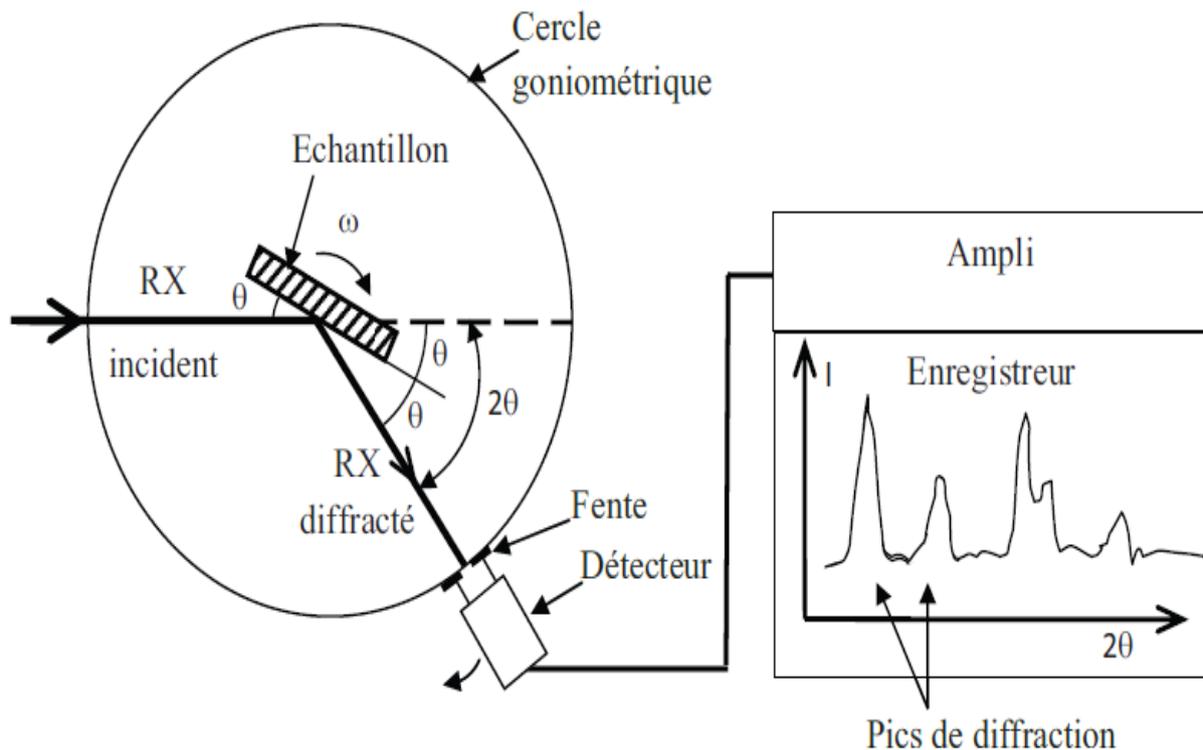


Figure 2.11. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes. Le diffractomètre utilisé pour les caractérisations structurales de nos échantillons est de type PanAnalytical dont les rayons X sont produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ (de longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$), une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA (figure 2.12).



Figure 2.12. Diffractomètre utilisé

2.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

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

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de

ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. Les spectres FTIR de nos échantillons ont été enregistrés avec un spectromètre de type Shimadzu Irapfinity-1 (figure 2.13).



Figure 2.13. Spectromètre infrarouge

2.3.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité. Cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme dans ce cas d'un photon.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 360 nm (UV).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 360 à 800 nm (Vis).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur.

Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un monochromateur (constitué de miroirs) qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon

et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure 2.14.

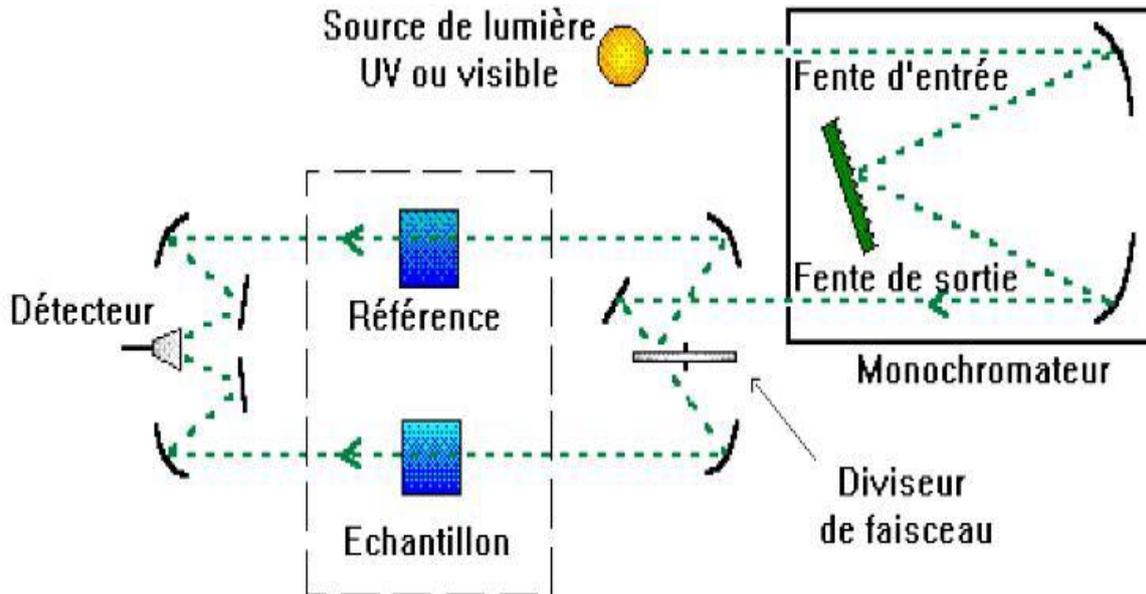


Figure 2.14. Schéma du principe de la spectroscopie UV-Visible.

2.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'un matériau (poudres, couches minces, monolithes) mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Un faisceau très fin d'électrons monocinétique balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

La figure 2.15, représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte quatre parties distinctes : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

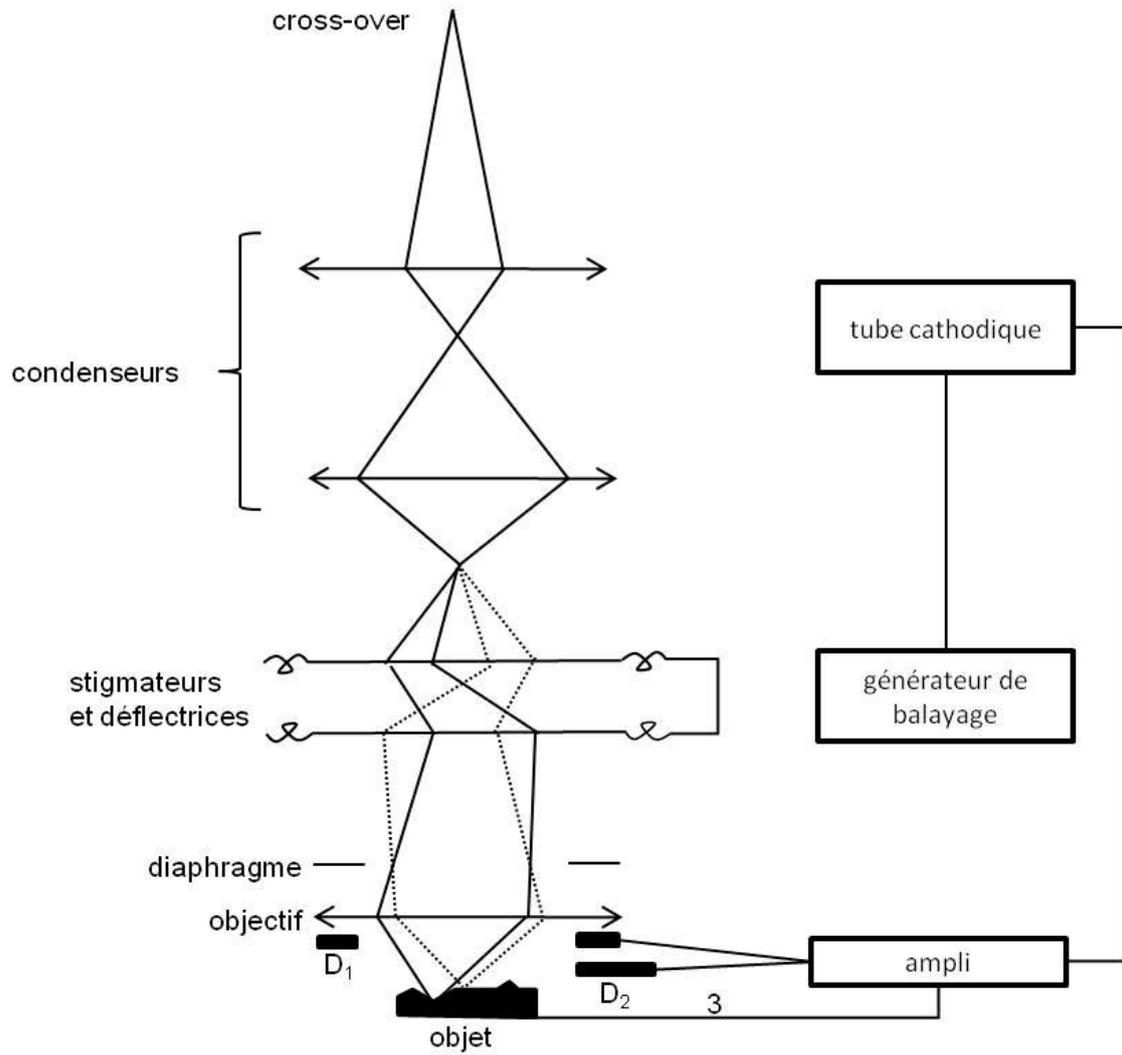


Figure 2.15. Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont représentés sur la figure 2.16.

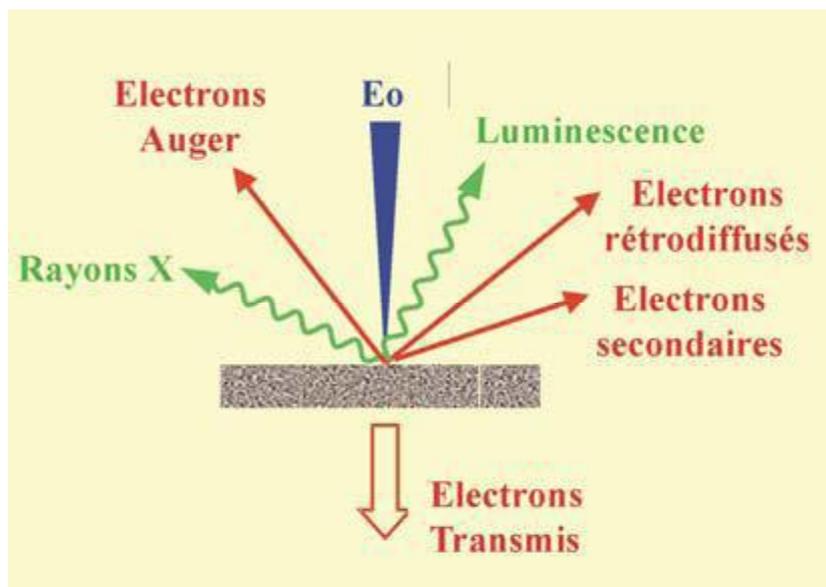


Figure 2.16. Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière

2.2.5. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure continue de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette dernière, le plus souvent varie linéairement avec le temps (vitesse de montée en température constante) ou peut être maintenue constante en fonction du temps (thermogravimétrie isotherme).

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un échantillon de référence, dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique.

En chimie du solide, l'analyse thermique est couramment appliquée aux études de décomposition thermique des précurseurs inorganiques. Ces précurseurs par décomposition thermique, conduisent en général à des oxydes (décomposition sous air ou O_2). Elle permet de manière générale de déterminer les domaines de stabilité thermique sous différentes atmosphères des produits étudiés.

CHAPITRE 3

Synthèse et Caractérisations des aérogels de l'oxyde de zinc

3.1 Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des conditions de séchage supercritique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des aérogels de ZnO élaborés par le procédé sol-gel modifié. Dans ce chapitre on va décrire le protocole utilisé pour l'élaboration de nos échantillons et discuter les résultats de leurs différentes caractérisations.

3.2. Élaboration des aérogels de ZnO

Les aérogels de ZnO ont été élaborés par le procédé sol-gel modifié qui consiste à dissoudre un précurseur dans un solvant et de placer la solution obtenue dans un autoclave pour subir un séchage supercritique.

Dans ce travail nous avons élaboré des poudres d'aérogel de ZnO en dissociant 16 g d'acétate de zinc di-hydraté [$[\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: 95%, Aldrich] dans 112 ml de méthanol sous agitation magnétique constante pendant 10 mn. Après la dissociation complète de cet acétate, on verse la solution obtenue dans un autoclave de capacité 1 L. On ajoute à cette solution un certain volume d'éthanol pour le séchage supercritique. Le volume d'éthanol ajouté dépend de la température et de la pression qu'on désire atteindre. Une fois la température choisie est atteinte, on évacue le solvant sous forme de gaz et on laisse l'autoclave se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Après refroidissement, une poudre blanche a été récupérée.

Pour étudier l'effet des conditions de séchage, nous avons élaboré quatre aérogels de ZnO. La différence entre eux réside dans la température et la pression de séchage (T,P). Le point critique de l'éthanol est $T_c = 243 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_c = 63.3 \text{ Bars}$. Pour atteindre ce point, on verse dans l'autoclave un volume complémentaire de 267 ml. Ce volume est le minimum nécessaire pour atteindre ces conditions en utilisant cet autoclave (de capacité 1 litre). Pour augmenter la pression, on doit à chaque fois, augmenter le volume de l'éthanol à verser dans l'autoclave.

Nous quatre échantillons ont été élaborés dans les conditions suivantes :

Aérogel A : Il a été élaboré dans les conditions sous-critiques (avant d'atteindre le domaine supercritique).

Aérogel B : Il a été élaboré à la température critique.

Aérogel C et D : Ils ont été synthétisés loin du point critique dans le domaine supercritique.

Le tableau suivant résume les conditions d'élaboration

Aérogel	Température (°C)	Pression (bars)	Volume de l'éthanol ajouté (ml)	Observation
A	233	60	247	Sous-critique
B	243	70	267	Critique
C	253	83	287	Supercritique
D	263	99	307	Supercritique

Tableau 3.1. Conditions d'élaboration des aérogels

La figure suivante nous montre les points (P, T) des aérogels dans le diagramme de phase (P, T) de l'éthanol.

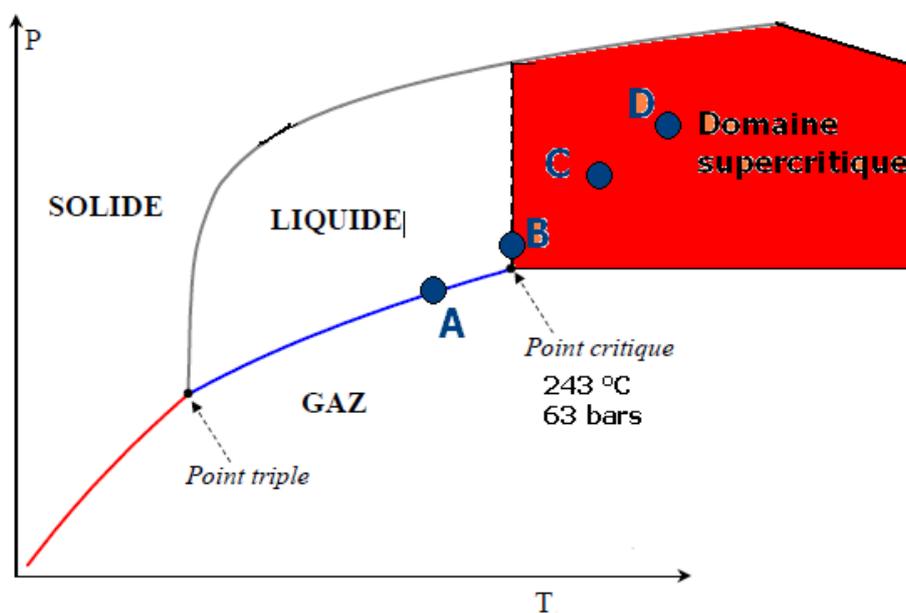


Figure 3.1. Les aérogels A, B, C et D dans le diagramme de phase (P, T) de l'éthanol

3.3. Recuits des aérogels

Les aérogels élaborés ont été recuits à 500 °C dans un four à moufle pendant 2 h. L'effet du recuit sur les propriétés structurales et optiques des aérogels élaborés dans différentes conditions de séchage a été étudié et discuté. La vitesse de montée de la température dans le four de l'ambiante à la température de recuit est de +10 °C /mn et le refroidissement s'est effectué de façon spontanée de la température de recuit jusqu'à l'ambiante.

Pour étudier l'effet de la température de recuit sur les aérogels élaborés, l'aérogel C (253 °C, 83 Bars) a été recuit à des températures de 400,500 et 600 °C pendant une durée de 2h. L'aérogel D (263 °C, 99 Bars) a été utilisé pour étudier l'effet du temps de recuits. Les échantillons de l'aérogel D ont subi des recuits à 500 °C pendant les durées 1 h ,2 h et 3 h.

3.4. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD)

L'ATG est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée. Dans l'ATD la différence de température entre un échantillon et une référence est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée.

Pour cette analyse, nous avons caractérisé par ATG et ATD l'aérogel type B (243 °C, 70 Bars) qui n'a subi aucun traitement thermique ou chimique.

3.4.1. Vitesse de montée en température

La température de l'échantillon en fonction du temps du chauffage pour l'échantillon B est illustrée sur la figure 3.2. On constate que la partie linéaire est caractérisé par une pente de 15, signifiant que la vitesse de chauffage est de 15 °C/mn.

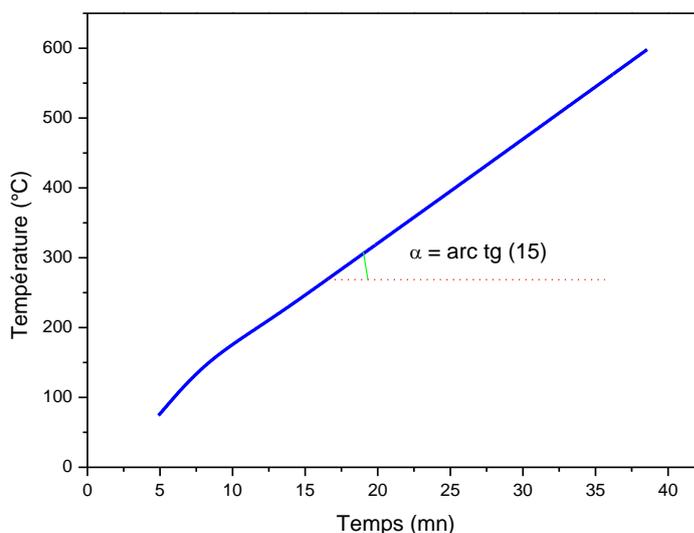


Figure 3.2. Vitesse de chauffage de l'aérogel

3.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La courbe illustrant la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température est représentée sur la figure 3.3. La diminution globale de la masse de l'aérogel recuit jusqu'à 600 °C est de 0,43 %. Cette perte est très insignifiante et montre que les aérogels de ZnO élaborés par le procédé sol-gel modifié sont très purs. Sur le thermogramme ATG, on observe d'abord une augmentation de la masse de 0,21 % lorsque la température passe de 70 °C à 100 °C. Cette augmentation est probablement due à l'adsorption des atomes du gaz atmosphériques (O₂, CO₂, N₂, ...etc.) à la surface des cristallites formant l'aérogel. Entre 100°C et 197 °C, la masse de l'aérogel a diminué de 0,87 %. Cette diminution relativement importante est due à l'évaporation des molécules d'eau présentes dans l'aérogel hydraté. Entre 197 et 323 °C, on assiste à une nouvelle augmentation de la masse de l'aérogel. Cette dernière est probablement due à des réactions chimiques qui, en s'associant avec les gaz atmosphériques (O₂, CO₂, N₂), conduisent à la formation de nouveaux produits. La nouvelle diminution de la masse, observée entre 323 et 380 °C, est due à la combustion des différents composés organiques présents dans l'aérogel de ZnO. À partir de 380 °C, on observe une augmentation légère et monotone, qui est probablement due à la fixation de molécules d'oxygène ou de CO₂ à la surface des cristallites de l'aérogel de ZnO [39].

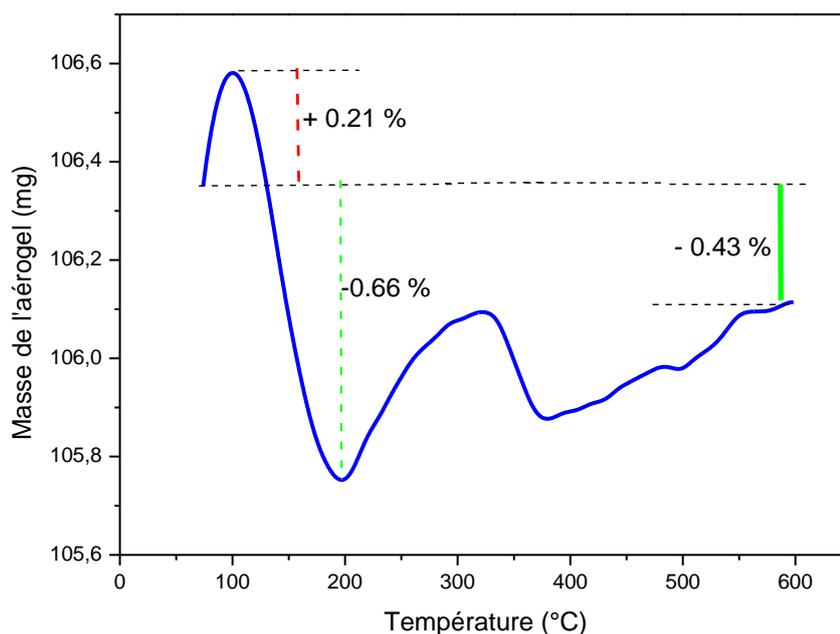


Figure 3.3. Variation de la masse de l'aérogel en fonction de la température de chauffage

3.4.3. Analyse thermique différentielle (ATD)

Le thermogramme ATD de l'aérogel ZnO est illustré sur la figure 3.4. L'analyse thermique différentielle (ATD), qui est une technique basée sur des réactions thermiques, met en évidence 2 réactions exothermiques à 106 et 351,1 °C et une réaction endothermique à 178,5°C. La réaction à 106 °C est due aux pertes d'eau et du solvant (diminution de la masse sur la courbe ATG). La réaction à 178,5 °C correspond aux phénomènes de recristallisation et de recombinaison des particules constituant l'aérogel. La réaction exothermique observée à 351,1 °C est probablement due à l'oxydation des éléments métalliques se trouvant à la surface des cristallites de l'aérogel [39].

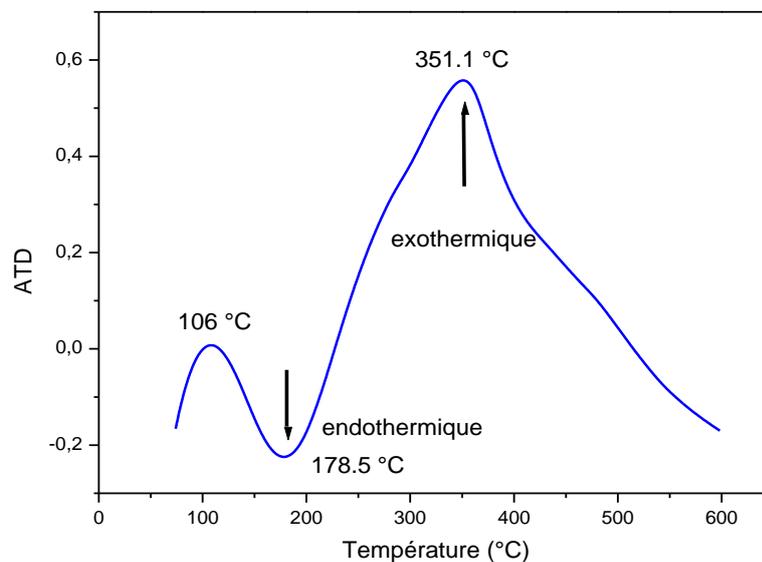


Figure 3.4. Thermogramme ATD de l'aérogel en fonction de la température de chauffage

3.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'aérogel de ZnO (B) n'ayant subi aucun recuit au préalable, sont illustrées avec différentes amplifications sur la figure 3.5. Elles montrent des cristallites très petites de l'aérogel ZnO qui s'agglomèrent pour former des grains de géométrie variable ayant des diamètres inférieurs à 2,5 μm . Des petits grains s'accolent à la surface des gros grains aléatoirement et augmentent leur taille. Les cristallites de ZnO sont presque sphériques avec des dimensions nanométriques.

L'analyse dispersive en énergie des rayons X (ADEX), qui est une technique associée à la microscopie électronique à balayage, a été utilisée pour caractériser les différents éléments chimiques constituant l'aérogel élaboré. Le spectre fourni pour l'aérogel B est illustré sur la figure 3.6. L'aérogel est constitué de 57,35 % d'atomes d'oxygène (O) et de 42,65 % d'atomes de zinc (Zn). Ces résultats montrent que l'aérogel obtenu est riche en atomes d'oxygène. Ces atomes en excès (par rapport à la stœchiométrie) sont probablement localisés à la surface des cristallites de ZnO. D'autre part, l'absence d'autres éléments chimiques dans ce spectre montre que l'aérogel élaboré est d'une très grande pureté et que tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse ont été éliminés ou complètement réagis [40].

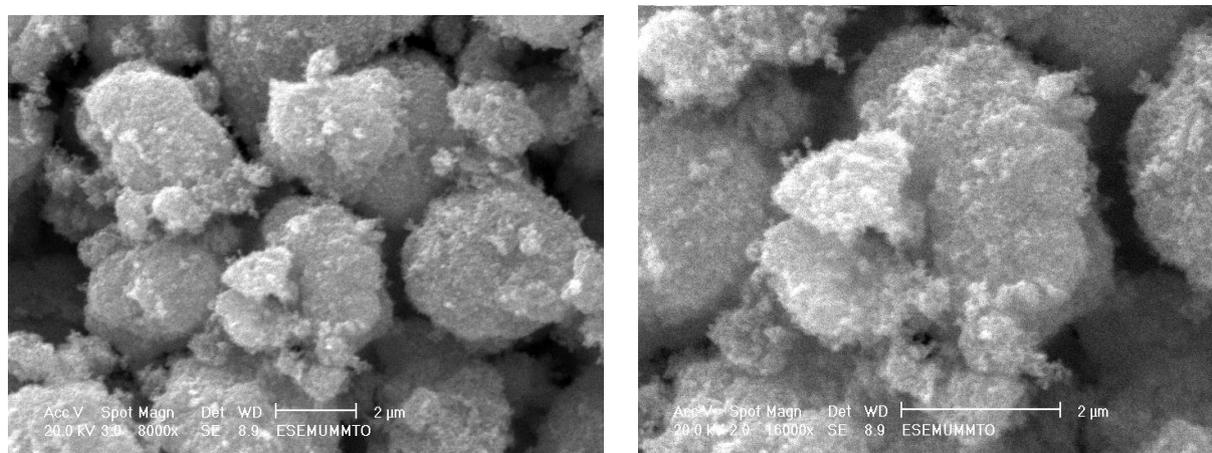


Figure 3.5. Images MEB de l'aérogel de ZnO (B)

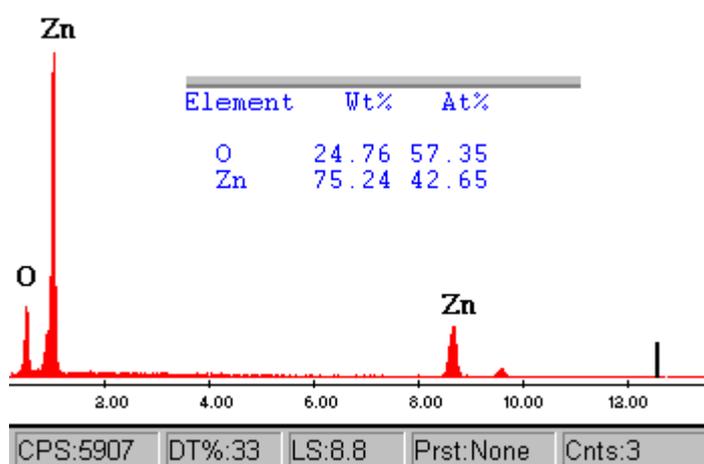


Figure 3.6. Spectre ADEX de l'aérogel de ZnO (B)

3.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

Les quatre aérogels élaborés à des différents points du diagramme de phase de l'éthanol A (233°C, 60 Bars), B (243, 70), C (253, 83) et D (263, 99) ont été caractérisés par DRX sans recuit et avec recuit dans un four à moufle à 500 °C pendant 2 heures. Pour étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales de ces aérogels, l'aérogel

C (253,83) a été recuit à des températures 400, 500 et 600 °C pendant 2 h. L'aérogel D (263,99) a été recuit à 500 °C pendant des durées de 1 h, 2 h et 3 h.

3.6.1 Effet des conditions de séchage

Les spectres DRX des quatre aérogels non recuits élaborés à des différents points (T, P) sont représentés sur la figure 3.7. Entre 25 et 70 °, tous les pics de diffraction observés ((100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112)) correspondent à ceux de ZnO de structure hexagonale wurtzite (JCPDS 36-1451). Même sans recuit, aucune autre phase cristalline ou d'impureté n'a été détectée sur les spectres DRX. Ce résultat montre que les aérogels de ZnO élaborés sont dotés d'une excellente pureté. On remarque que les intensités des pics de l'échantillon A élaboré dans les conditions sous critiques (233 °C, 60 bars) sont relativement moins intenses et témoignent de la faible quantité de cristallites de ZnO formées à cette température. Ceci montre que, à ces conditions, les réactions chimiques sont inachevées et les atomes métalliques (Zn) du précurseur utilisé sont partiellement transformés en oxyde de zinc (ZnO). L'élargissement des pics de l'aérogel A est caractéristique de la très faible dimension des cristallites de ZnO formant cet échantillon. Avec l'augmentation de la température et de la pression, l'intensité des pics augmente et, par conséquent, la qualité cristalline des aérogels est considérablement améliorée. D'autre part, comme les pics les plus prononcés sont (100), (002) et (101), on peut dire que la croissance de la majorité des cristallites de ZnO se fait dans ces 3 directions cristallographiques. L'absence d'une orientation préférentielle témoigne de la polycristallinité des aérogels élaborés.

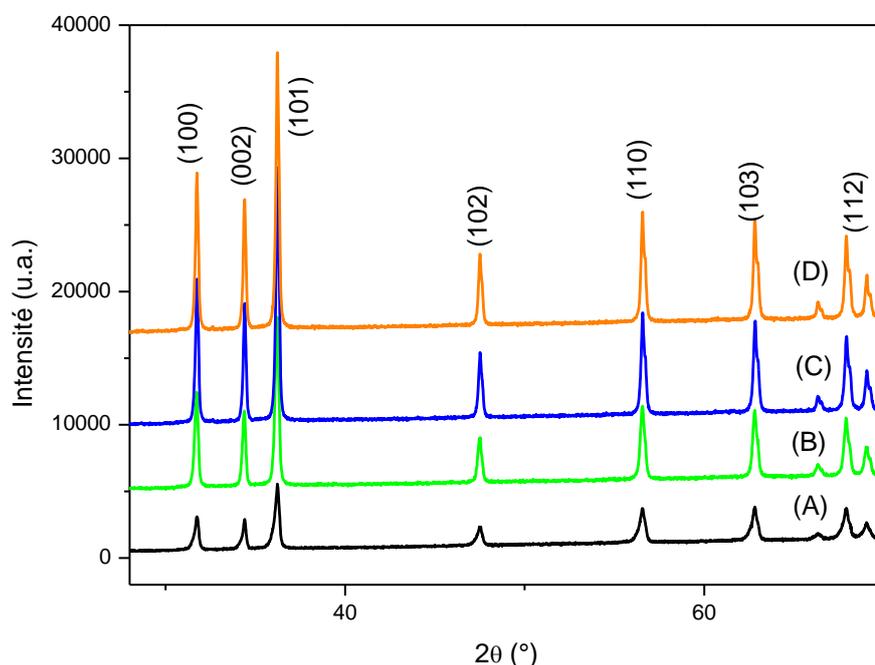


Figure 3.7. Spectres DRX des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) C (253,83) et D (263°C, 99 bars).

Sur la figure 3.8 on a représenté les spectres DRX des aérogels non recuits pour les pics les plus prononcés. On constate que les positions des pics sont pratiquement les mêmes et ne varient presque pas avec la variation des conditions de séchage. Ceci montre que ces conditions n'ont pas d'influence notable sur les paramètres de maille des aérogels élaborés. La figure 3.8 montre que lorsque la température et la pression de séchage augmentent, l'intensité des pics augmente et la largeur à mi-hauteur diminue. Ces observations impliquent une amélioration de la qualité cristalline et une augmentation de la taille des cristallites des aérogels de ZnO. Les valeurs des paramètres de maille a et c ainsi que la taille des cristallites des aérogels non recuits sont représentés dans le tableau 3.2. Les paramètres de maille de ZnO, d'après la fiche JCPDS 36-1451 sont $a = 0.3249 \text{ nm}$ et $c = 0.5206 \text{ nm}$. D'après le tableau 3.2 on remarque une très légère diminution des paramètres a et c et une augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température et de la pression de séchage. Les aérogels A, B et C ont des paramètres de maille supérieurs à ceux rapportés dans la fiche JCPDS. Par contre, lorsque la température dépasse 263 °C (aérogel D), les paramètres de maille sont presque les mêmes ou légèrement inférieurs aux valeurs standards. Ceci, peut

s'expliquer par la pression exercée par le solvant sur les cristallites durant le processus d'élaboration [41].

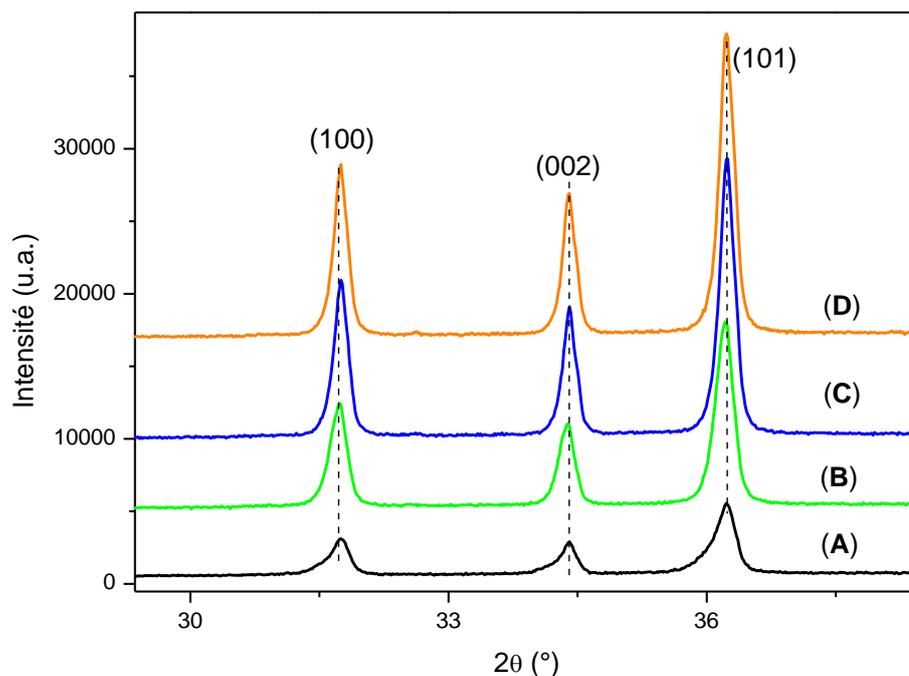


Figure 3.8. Spectres DRX des pics les plus prononcés des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) C (253,83) et D (263 °C, 99 bars).

Aérogel	Paramètre de maille : a (nm)	Paramètre de maille : c (nm)	Taille des cristallites : D (nm)
A	0.3263	0.5224	29
B	0.3261	0.5222	34
C	0.3256	0.5216	34.5
D	0.3247	0.5202	37
JCPDS 36-1451	0.3249	0.5206	///

Tableau 3.2. Paramètres de maille et taille des cristallites des aérogels de ZnO élaborés.

Les résultats numériques présentés dans le tableau 3.2 sont, pour une meilleure lisibilité, sont illustrés graphiquement sur la figure 3.9.

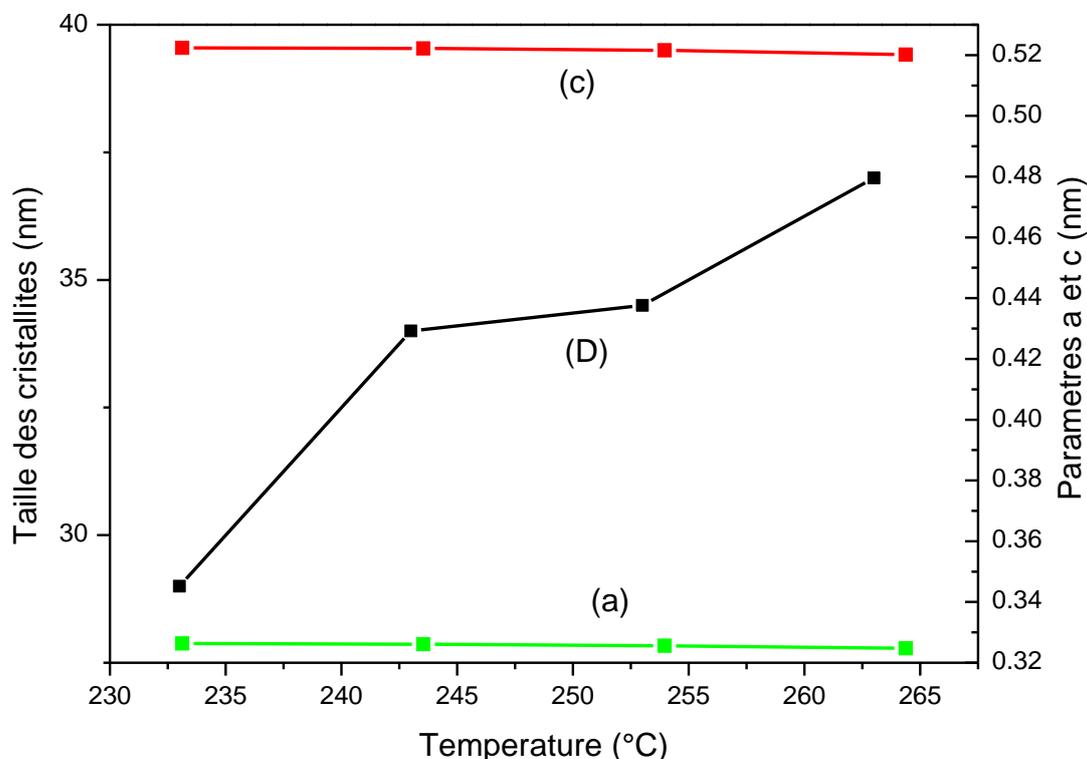


Figure 3.9. Évolution des paramètres de maille (a et c) et de la dimension des cristallites (D) en fonction des conditions de séchage

3.6.2. Effet de recuit

Les spectres DRX des aérogels de ZnO élaborés aux différents points (T, P) du diagramme de phase de l'éthanol et recuits à 500 °C pendant 2 heures sont représentés sur la figure 3.10. Tous les pics de diffraction sont devenus relativement plus intenses et rétrécis.

Ceci montre que la taille des cristallites augmente avec le recuit suite à la coalescence des petites cristallites se trouvant à la surface des grandes comme l'a montré l'image MEB de l'aérogel sans recuit.

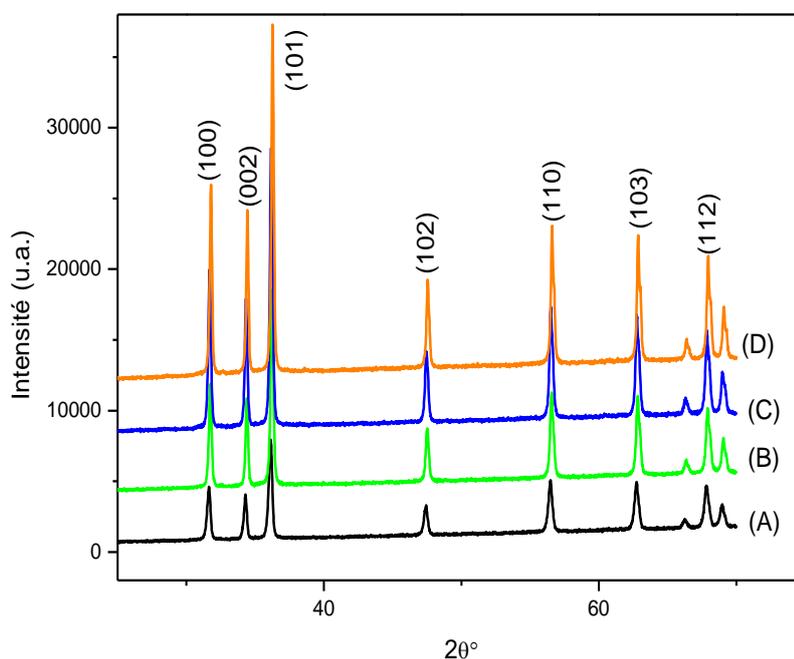


Figure 3.10. Spectres DRX des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263°C, 99 bars).

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres de maille et la taille des cristallites calculée en utilisant l'équation de Scherrer pour les aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h.

Aérogel	Paramètre de maille : a (nm)	Paramètre de maille : c (nm)	Taille des cristallites D (nm)
A	0.3266	0.5227	30
B	0.3259	0.5220	35
C	0.3258	0.5218	37
D	0.3245	0.5200	38

Tableau 3.3. Les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des aérogels après le recuit à 500 °C pendant 2 heures.

Pour mieux élucider l'effet de recuit sur les propriétés structurales des aérogels, on a représenté sur la figure 3.11 les spectres DRX entre 30 et 38° correspondant aux pics les plus significatifs du ZnO. On constate un décalage des positions des pics après le recuit vers les

petits angles de diffraction pour les échantillons A et C et, vers les grands angles, pour B et D. Ceci implique une augmentation des paramètres de maille de A et de C et une diminution de ceux de B et D. Ce résultat montre que les conditions de séchage peuvent influencer la structure cristalline suite au stress exercée par la vapeur du solvant et de la température. En général, la pression de vapeur exerce sur les cristallites un stress de compression (diminution des paramètres) et la température exerce un stress de tension (augmentation des paramètres). Avec le recuit la taille des cristallites augmentent de 30 nm (échantillon A) jusqu'à 38nm (échantillon D). Cette augmentation de la taille des cristallites est due à l'accroissement de la température des conditions de séchage.

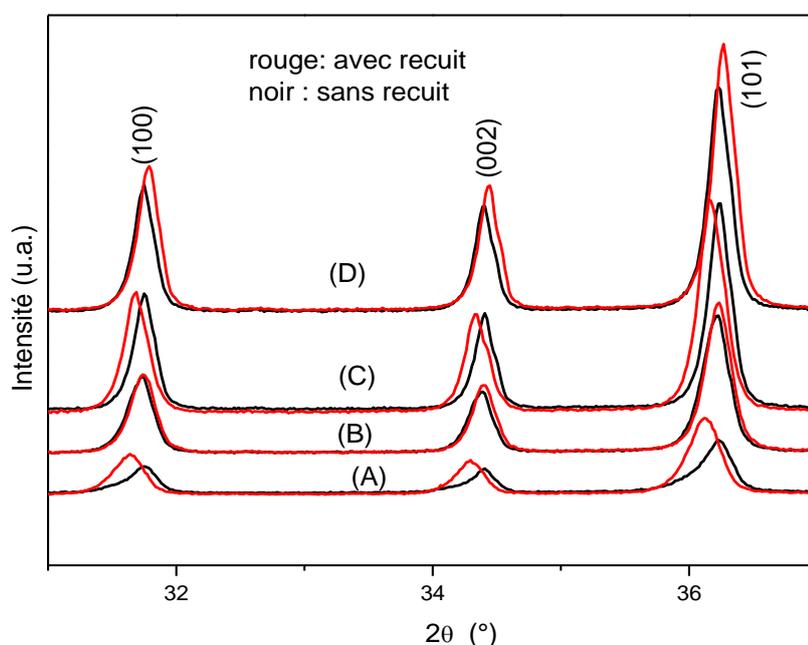


Figure 3.11. Spectres DRX des pics les plus prononcés des aérogels de ZnO sans et avec recuit à 500 °C pendant 2h: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263 °C, 99 bars).

Les valeurs des paramètres de maille et la taille des cristallites pour les aérogels non recuits et recuits à 500 °C pendant 2 heures sont représentés dans le tableau 3.4.

Aérogel	a (nm) sans recuit	a (nm) avec recuit	c (nm) sans recuit	c (nm) avec recuit	D (nm) sans recuit	D (nm) avec recuit
A	0.3263	0.3266	0.5224	0.5227	29	30
B	0.3261	0.3259	0.5222	0.5220	34	35
C	0.3256	0.3258	0.5216	0.5218	34.5	37
D	0.3247	0.3245	0.5202	0.5200	37	38

Tableau 3.4. Paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des aérogels sans et avec recuit.

3.6.3. Effet de la température de recuit

Pour étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales des aérogels élaborés on représente sur la figure 3.12 les spectres DRX de l'échantillon C (253 °C, 83 bars) sans recuit et avec recuit aux températures 400, 500 et 600 °C pendant 2 heures. Les diagrammes montrent que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la température de recuit jusqu'à 500 °C, puis elle diminue pour la température supérieure (600 °C). Ceci implique que 500 °C est la température de recuit qui donne la meilleure cristallinité aux aérogels. D'autre part, avec l'augmentation de la température de recuit, la largeur à mi-hauteur des pics a diminué (par rapport à l'aérogel non recuit) suite au stress exercé par les paramètres de séchage (température et pression) et à l'augmentation de la taille des cristallites. La plus grande taille des cristallites (37nm) est obtenue pour $T = 500$ °C. D'une manière générale le recuit n'a pas vraiment influencé la taille des cristallites (de 35.5 nm à 37 nm).

Pour calculer les paramètres de maille et la taille des cristallites de ZnO, on représente sur la figure 3.13 les diffractogrammes des pics les plus importants de l'aérogel C recuit à des différentes températures. On constate que les pics de diffraction se décalent vers les petits angles de diffraction lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 500 °C, puis ils se

décalent vers les grands angles pour la température de recuit égale à 600 °C. Ceci montre que pour des températures inférieures à 500 °C, les paramètres de maille augmentent suite au stress de tension provoqué par la température de recuit. Au-delà de 500 °C, les paramètres de maille diminuent pour retrouver les valeurs des paramètres du ZnO standard (fiche JCPDS 36-1451).

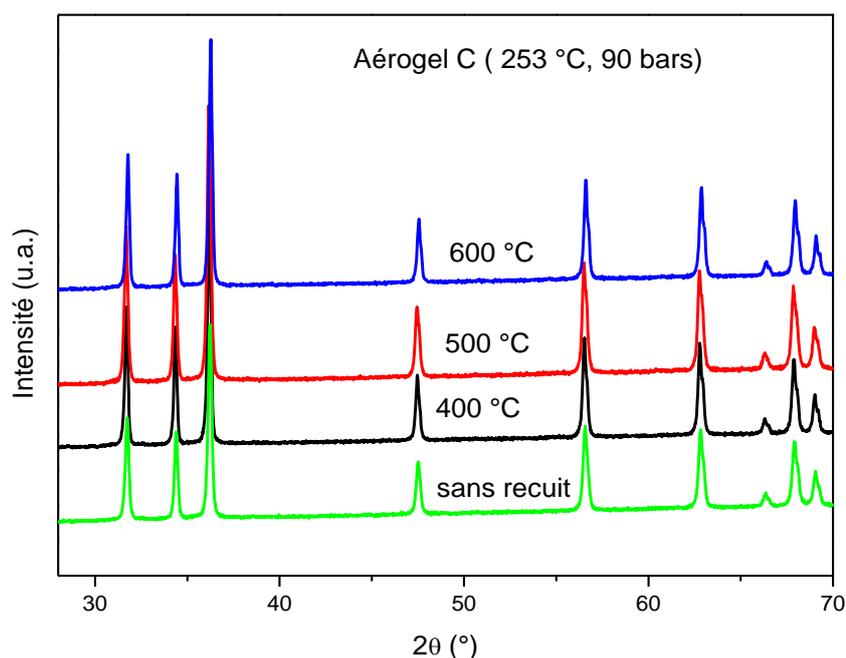


Figure 3.12. Spectres DRX des aérogels de ZnO sans et avec recuit à des différentes températures pour l'aérogel C (253 °C, 89 bars).

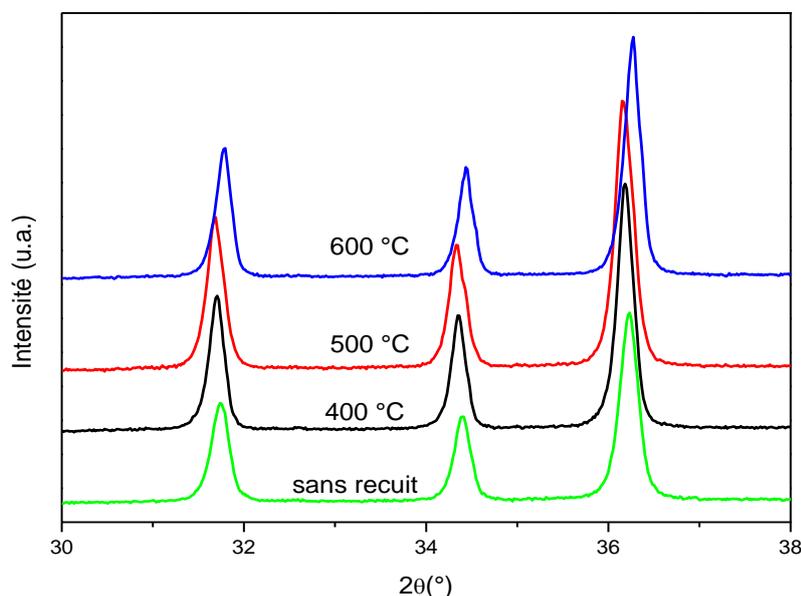


Figure 3.1 3. Spectres DRX des pics les plus prononcés de l'aérogel de ZnO C (253 °C, 90 bars) recuit à des différentes températures.

Les valeurs des paramètres de maille et la taille des cristallites de l'aérogel C en fonction de la température de recuit sont représentés dans le tableau 3.5.

Aérogel	Paramètre de maille : a (nm)	Paramètre de maille : c (nm)	Taille des cristallites D (nm)
Sans recuit	0.3256	0.5216	34.5
400	0.3255	0.5210	36.5
500	0.3258	0.5218	37
600	0.3248	0.5203	35.5

Tableau 3.5. Valeurs des paramètres de maille et les tailles des cristallites en fonction de la température de recuit

3.6.4. Effet de la durée de recuit

Pour étudier l'influence de la durée de recuit sur les propriétés structurales des aérogels de ZnO élaborés par le procédé sol-gel modifié, l'aérogel D a été recuit à 500 °C pendant des durées différentes (1 h, 2 h et 3 h). Les spectres DRX sont représentés sur la figure 3.14. On constate que l'intensité des pics dépend de la durée de temps de recuit de

l'aérogel. Pour mieux voir l'effet de la durée de recuit sur les spectres, on représente sur la figure 3.15 les pics les plus prononcés. Les pics les plus intenses sont obtenus pour un recuit de 2 h et les moins intenses pour un recuit de 1 h. Un décalage négligeable dans les positions des pics est observé : vers les grands angles pour les durées 1 h et 2 h, et vers les petits angles (retour à l'état sans recuit) pour 3 h. Ceci montre que le temps de recuit n'a pas d'influence sur les paramètres de maille de l'aérogel de ZnO.

Les valeurs des paramètres de maille et les tailles des cristallites en fonction de la durée de recuit estimées à partir des résultats DRX sont regroupées dans le tableau 3.6.

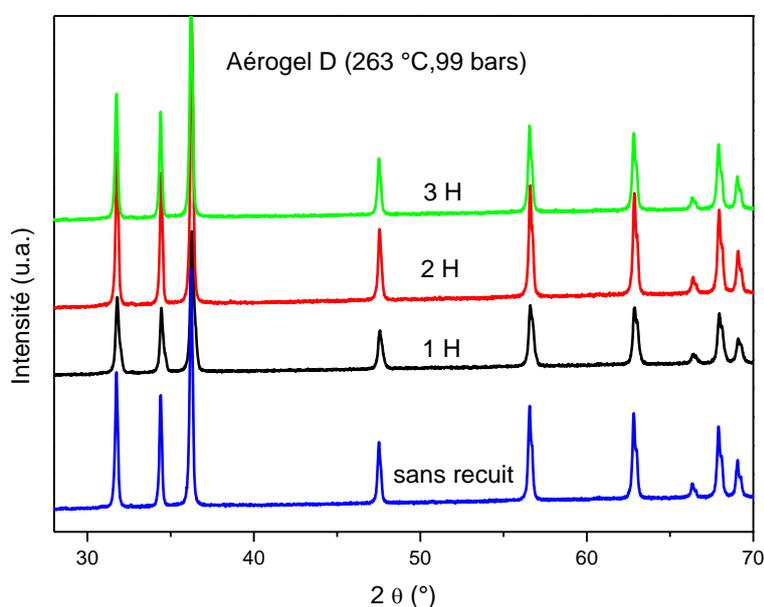


Figure 3.14. Spectres DRX de l'aérogel de ZnO D (263 °C, 99 bars) recuit à 500 °C pendant 1 h, 2 h et 3 h.

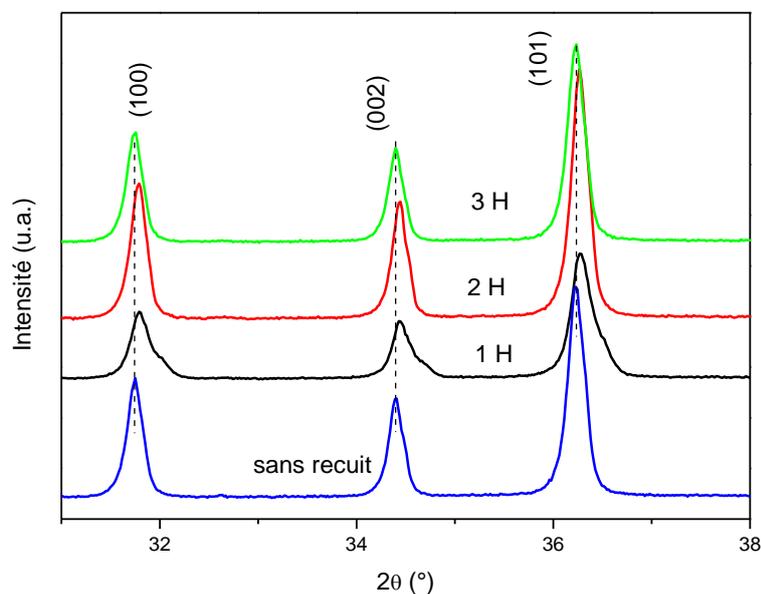


Figure 3.1 5. Spectres DRX des pics les plus importants de l'aérogel de ZnO D (263 °C, 99 bars) recuit à 500 °C pendant 1 h, 2 h et 3 h.

Aérogel	Paramètre de maille : a (nm)	Paramètre de maille : c (nm)	Taille des cristallites D (nm)
Sans recuit	0.3247	0.5202	37
1H (500 °C)	0.3244	0.5207	35
2H(500 °C)	0.3245	0.5200	38
3H(500 °C)	0.3248	0.5203	37

Tableau 3.6. Valeurs des paramètres de maille et les tailles des cristallites en fonction de la durée de recuit

On peut conclure donc, d'après le tableau, que la durée de recuit n'a pas d'effet sur la maille du semi-conducteur et la dimension des cristallites. L'effet de temps de recuit est observé uniquement sur l'intensité des pics de diffraction. Le meilleur temps de recuit est celui de 2 heures.

3.7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

3.7.1 Effet des conditions de séchage

Les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) des 4 aérogels non recuits sont représentés sur la figure 3.16. Les spectres des aérogels présentent les mêmes bandes d'absorption de très faibles intensités aux voisinages de 3429, 2370, 1624 1416 et 1030 (cm^{-1}). L'intensité de ces bandes est très petite impliquant ainsi la pureté chimique de nos aérogels. Ces bandes peuvent être assignées aux vibrations suivantes : les molécules en trace de CO_2 (2370 cm^{-1}), la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-H (1416 cm^{-1}), la vibration d'étirement de la liaison O-H (3429 cm^{-1}), la vibration d'élongation asymétrique de la liaison H-O-H (1624 cm^{-1}) et la vibration asymétrique d'étirement de la liaison C-O (1030 cm^{-1}) [42]. La présence de ces bandes d'absorption indique que les aérogels sont un peu hydratés (présence d'eau). Les échantillons sont élaborés à l'air ambiant ce qui justifie la présence de traces de CO_2 dans les poudres. Les spectres sont caractérisés par une très importante bande entre ($430\text{-}530 \text{ cm}^{-1}$) due à la vibration de la liaison Zn-O. L'intensité de cette dernière dépend des conditions de séchage (T, P). Elle est plus importante pour l'aérogel élaboré dans les conditions limites du point critique (aérogel B). On remarque aussi que le seuil d'absorption de cette bande se décale légèrement vers les petits nombres d'onde avec l'augmentation de la température et de la pression de séchage.

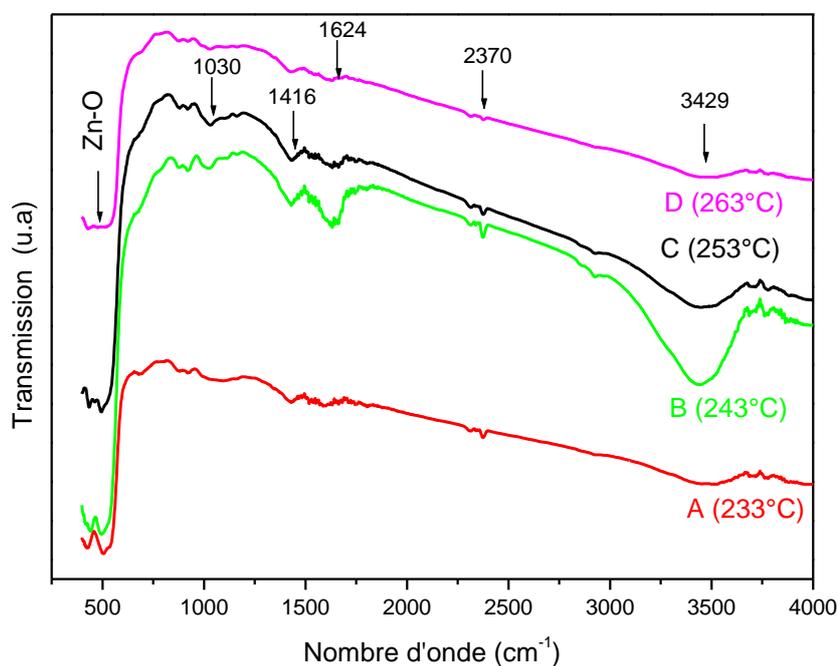


Figure 3.16. Spectres FTIR des aérogels non recuits de ZnO: A (233,60), B (243,70) A (253,83) et C (263°C, 99 bars).

3.7.2. Effet de recuit

Les spectres FTIR des aérogels recuits à 500 °C pendant 2 heures sont représentés sur la figure 3.17. On remarque que l'intensité de la majorité des bandes observées dans les aérogels recuits est presque réduite à zéro. Ceci montre que tous les composés organiques et l'eau présents dans les aérogels ont été éliminés avec le recuit. D'autre part, on constate une variation de l'intensité de la bande Zn-O après le recuit. Elle devient plus intense pour l'aérogel élaboré dans les conditions sous-critiques (échantillon A) et elle a sévèrement diminué pour les aérogels élaborés dans le domaine supercritique de séchage de l'éthanol.

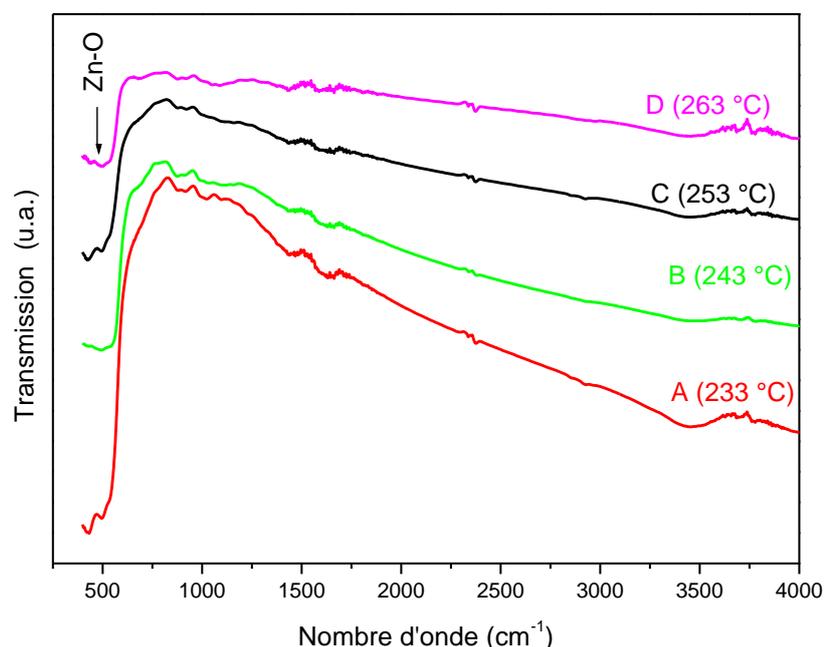


Figure 3.17. Spectres FTIR des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h.

3.7.3. Effet de la température de recuit

Les spectres FTIR de l'aérogel C (253 °C, 83 Bars) recuit à des différentes températures (400, 500 et 600 °C) sont représentés sur la figure 3.18. La disparition des bandes dues aux composés organiques et l'eau est observée à partir de la température $T = 500$ °C. L'intensité de la bande d'absorption de ZnO est minimale pour 500 °C et elle augmente à partir de 600 °C. Avec l'augmentation de la température de recuit le seuil d'absorption de cette bande se déplace vers la région des grands nombres d'onde. Ceci peut s'expliquer par les légères variations des paramètres de maille et l'augmentation de la taille des cristallites avec l'accroissement de la température de recuit.

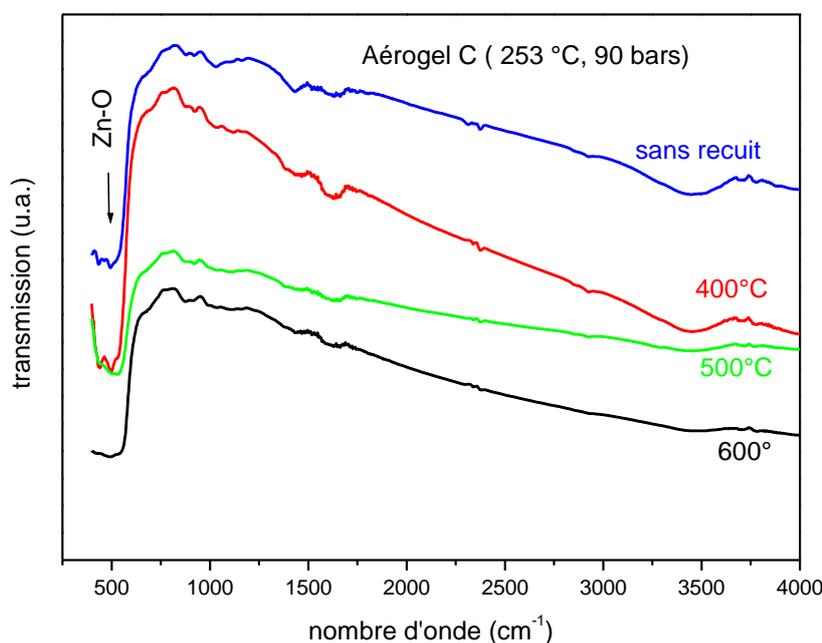


Figure 3.18. Spectres FTIR des aérogels de ZnO sans et avec recuit à des différentes températures pour l'aérogel C (253 °C, 83 bars).

3.7.4. Effet de temps de recuit

Pour étudier l'influence de la durée de recuit sur les vibrations moléculaires des aérogels de ZnO élaborés par le procédé sol-gel modifié, l'aérogel D a été recuit à 500 °C pendant des durées différentes (1 h, 2 h et 3 h). Les spectres FTIR en fonction de temps de recuit sont représentés sur la figure 3.19. On constate que l'intensité de la bande d'absorption de ZnO dépend de la durée de temps de recuit de l'aérogel. Elle est maximale pour une durée de recuit égale à 2 h et minimale pour 3 h. On constate aussi un très léger décalage du seuil d'absorption vers les petits nombres d'onde avec l'accroissement de temps de recuit. Comme les paramètres de maille et les dimensions des cristallites n'ont pas été influencés par la durée de recuit, on peut dire que ces petites variations de l'intensité de la bande d'absorption de ZnO sont probablement dues aux conditions expérimentales pendant la préparation des pastilles de KBr et l'enregistrement des spectres.

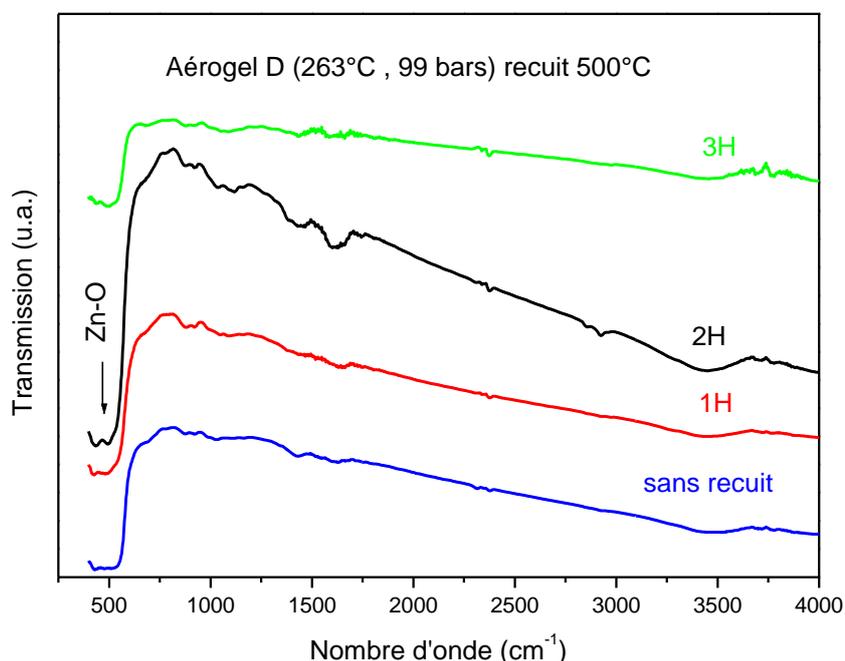


Figure 3.19. Spectres FTIR de aérogel (D) de ZnO sans et avec recuit à 500 °C pendant les durées 1 h ,2 h et 3 h.

3.8. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

3.8.1 Effet des conditions de séchage

Les spectres d'absorption optique normalisée des quatre aérogels non recuits élaborés à des différents points (T, P) sont représentés sur la figure 3.20. Les cristallites de ZnO commencent à absorber les photons UV à partir de 356 nm (3,48 eV). Lorsqu'un photon est absorbé par un électron de la bande de conduction (BC), cet électron sera éjecté vers la bande de valence (BV) ou vers un niveau énergétique (dû aux impuretés intrinsèques) situé dans la bande interdite.

Avec l'augmentation des paramètres T et P de séchage supercritique, les bandes d'absorption des aérogels augmentent. La plus petite intensité est celle de l'aérogel A élaboré dans les conditions sous critiques pour lequel très peu de cristallites de ZnO ont été formées. Cette faible intensité s'explique aussi par le fait qu'il y a très peu de particules de ZnO qui

absorbent le rayonnement à partir de cette longueur d'onde. Avec l'accroissement des paramètres de séchage, les particules de ZnO se forment de plus en plus et l'absorption augmente [43]. L'intensité des bandes d'absorption est donc plus ou moins proportionnelle à l'intensité des pics de diffraction.

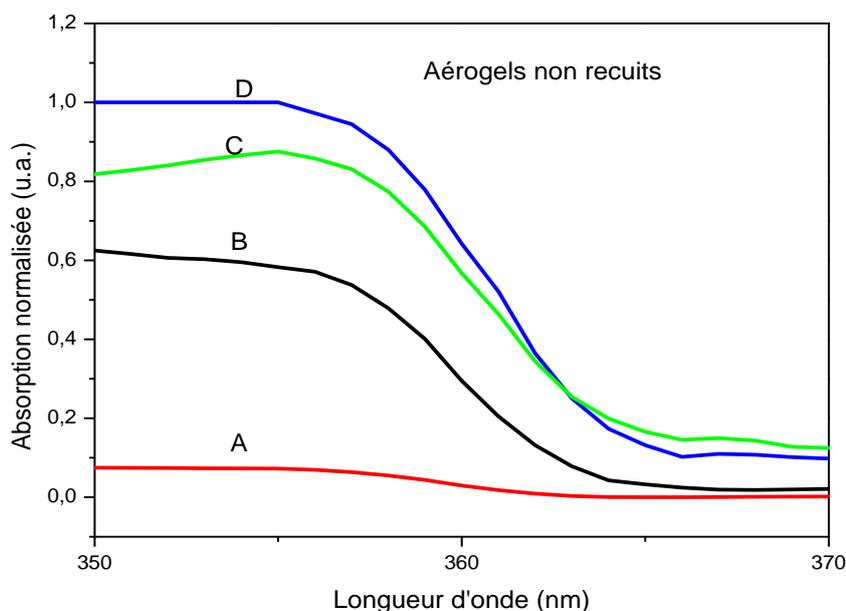


Figure 3.20. Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO non recuits.

3.8.2. Effet de recuit

Les quatre aérogels élaborés recuits à 500 °C pendant 2 heures ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres de l'absorption normalisée de ces aérogels sont représentés sur la figure 3.21. L'absorption des cristallites de ZnO dans les quatre aérogels commence à partir de 356 nm. La bande d'absorption la plus intense est observée pour l'aérogel C (253 °C, 83 bars). Ceci peut s'expliquer par le fait que pour cet échantillon les spectres DRX sont les plus intenses parmi les aérogels recuits à 500 °C. Ceci est dû à la meilleure qualité cristalline de cet aérogel et au nombre important de cristallites de ZnO qui absorbent simultanément. Toutes les particules de ZnO absorbent à la même longueur d'onde (356 nm) ce qui indique que le recuit n'a pas d'influence sur la largeur de la bande interdite du ZnO.

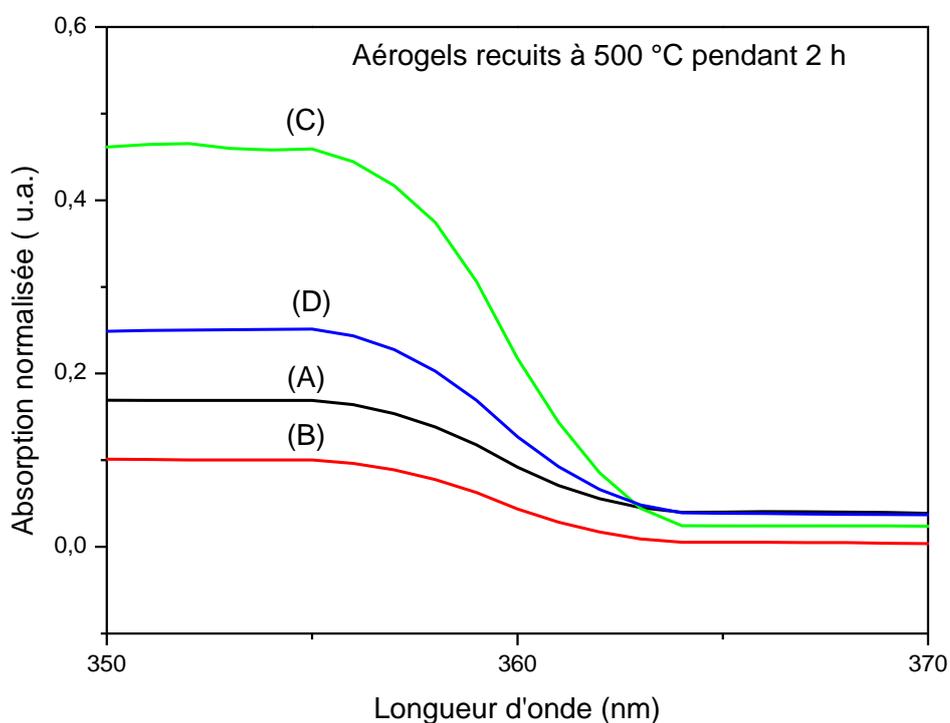


Figure 3.21. Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO recuits à 500 °C pendant 2 h.

3.8.3. Effet de la température de recuit

Pour étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés optiques des aérogels élaborés, on représente sur la figure 3.22. Les spectres UV-visible de l'échantillon (C) recuit pendant 2 heures à 400, 500 et 600 °C. On constate que l'absorption commence à partir de 356 nm pour les 3 températures choisies. L'intensité des bandes augmente avec l'augmentation de la température de recuit et à partir de 500 °C l'effet de ce paramètre n'a presque pas d'effet sur les courbes d'absorption optique.

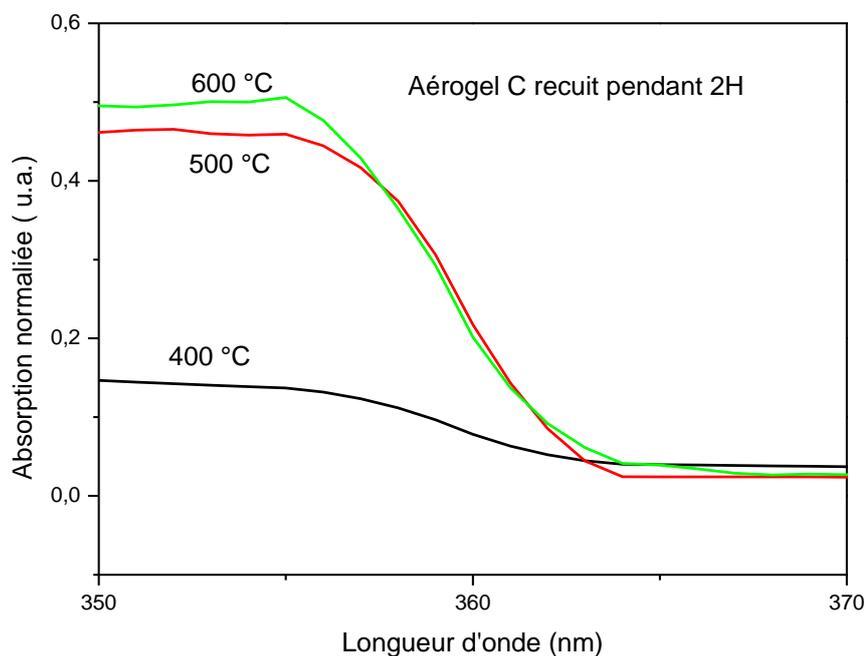


Figure 3.22. Spectres d'absorption optique de l'aérogel C (253 °C, 83 bars) recuit à des différentes températures.

3.8.4. Effet de temps de recuit

L'effet de la durée de recuit sur les courbes de l'absorption optique a été étudié en enregistrant les spectres UV-visible de l'échantillon D. La température de recuit est fixée à 500 °C et les durées à 1 h, 2 h et 3 h. On constate que l'intensité de la bande d'absorption varie légèrement avec le temps de recuit, mais l'allure générale est presque constante. Le seuil d'absorption est à 356 nm, ce qui montre que la durée de recuit n'a pas d'influence sur le gap de l'aérogel.

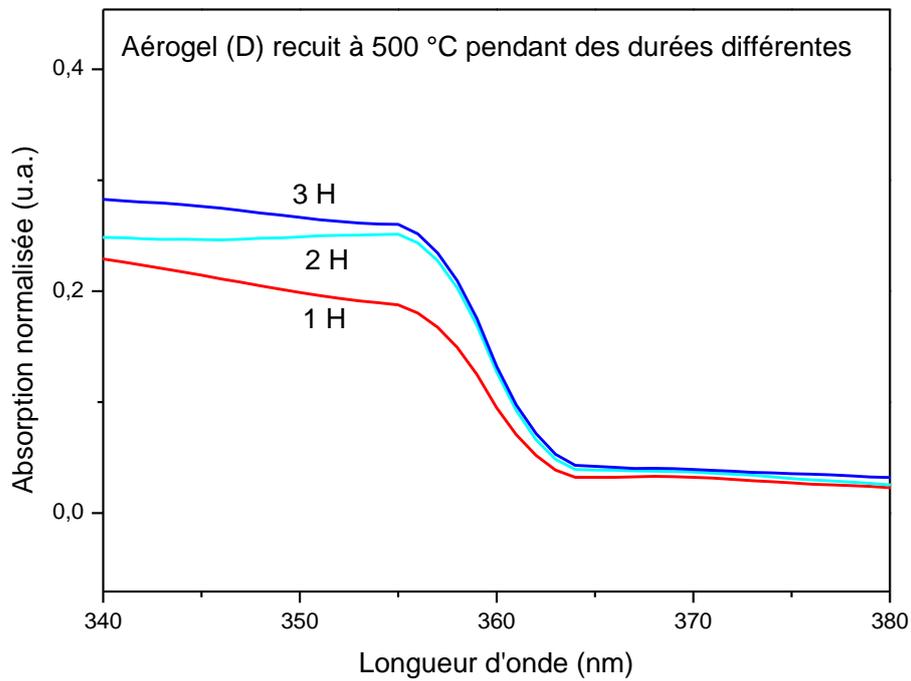


Figure 3.23. Spectres d'absorption optique de aérogel (D) de ZnO recuit à 500 °C pendant les durées 1 h ,2 h et 3 h.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des aérogels de ZnO par le procédé sol-gel modifié. Ceci consiste à dissoudre un précurseur (acétate de zinc) dans un solvant (méthanol) à la température ambiante sous agitation magnétique continue. La solution obtenue est ensuite placée dans un autoclave pour subir un séchage dans des conditions particulières de l'éthanol. Nous avons élaboré 4 aérogels à des différents points (T, P) dans le diagramme de phase de l'éthanol : un aérogel dans des conditions de séchage sous-critiques (233°C, 60 bars), un autre à la limite du point critique (243°C, 70bars) et les deux autres dans la région supercritique [(253°C, 83bars) et (263°C, 99bars)].

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par MEB, ATG/ATD, FTIR, DRX et UV-Visible. Les images MEB ont montré que des cristallites sphériques de ZnO élaborées s'agglomèrent pour former des grains de 2,5 µm de forme aléatoire. Les résultats de l'ADEX ont montré qu'il n'y a que des atomes de Zn et O dans les aérogels et ceci confirme la pureté des échantillons élaborés. D'autre part, les courbes ATD/ATG ont montré une perte en masse de 0,43% après un chauffage à 600°C. Ceci implique que les quantités de composés organiques et hydriques présentes dans les aérogels sont minimales.

Les spectres DRX ont montré que les cristallites de ZnO sont de nature polycristalline de structure hexagonale de type wurtzite. Les résultats ont montré une légère diminution des paramètres de maille et une petite augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation des conditions de séchage supercritique.

Le recuit des aérogels a légèrement modifié les paramètres de maille et la tailles des cristallites. Avec l'augmentation de la température et le temps de recuit, la taille des cristallites n'a pas considérablement varié et les paramètres de maille sont légèrement modifiés. Les spectres FT-IR ont montré une importante et large bande d'absorption optique due à la vibration de la liaison ZnO (430- 530 cm⁻¹) dont l'intensité varie avec les conditions de séchage.

Les spectres UV-Visible ont montré que l'intensité de la bande d'absorption varie avec la température et la durée de recuit, par contre, le seuil d'absorption pour tous les échantillons (356 nm) est resté invariant et ne dépend ni des conditions de séchage, ni de la température et de temps de recuit. Ceci montre que les paramètres investis n'ont pas d'effets sur le gap optique du ZnO.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. P. Knauth, J. Schoonman: Nanostructured materials selected synthesis methods, properties and applications. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, (2004)
- [2]. M. Mellul :CosmétiquesL'Oréal. Conférence, Dijon, (1995)
- [3]. T. D. Steiner: Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications. ArtechHouse Inc, Norwood, (2004)
- [4]. A. Aksas, Elaboration des nanocristauxsemiconducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques,Thèse de Doctorat,Université de Bejaia, (2011)
- [5] J. E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B 48,7903 (1993).
- [6] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [7] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447
- [8] Z. Fan et al.,Appl. Phys. Lett. 85, 5923 (2004)
- [9] Y. Zhang et al.,Appl. Surf. Sci. 242, 212 (2005)
- [10] M.H. Huang et al., Science 292, 1897 (2001)
- [11] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [12] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998)
- [13] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Journal of Applied Physics, 98, 041301(2005)
- [14] F.Urbach. Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
- [15] A. Glaria, M. L. Kahn, B.Chaudret, P. Lecante, M.J. Casanove, B. Barbara, Mater. Chem. Phys., 2011, 129, 605-610.
- [16] Handbook of Chemistry and Physics, 56 Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [17] J. L. Birman, Phys. Rev. Lett. 2, 157.(1959).
- [18] P. Scherrer, GöttingerNachr, 2 (1918) 98

- [19] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004)
- [20] Brinker C.J., Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [21] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., Solid State Ionics, 1989, 135, 131.
- [22] H.KOZUKA ET S.SAKKA. Handbook of Sol-Gel science and Technology Processing, Characterization and Applications, Springer, 2005.
- [23] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [24] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [25] C.J. Brinker, and G.W. Scherer, Sol-Gel science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic press, San Diego (1990).
- [26] M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001)
- [27] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Advanced Materials, 15 (2), 2003, pp.101-114.
- [28] García-González CA, Camino-Rey MC, Alnaief M, Zetzl C, Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. Journal of Supercritical Fluids, 66, 2012, pp.297-306.
- [29] Gisel Amaral. Labat, thèse de doctorat, université de Lorraine (2013).
- [30] SCHERER. G.W (1986). Drying gels. I-General theory. J. Non-Cryst. Solids, 1986, vol. 87, p. 199-225.
- [31] S.S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels, Journal of Physical Chemistry, 36, 1932, 5264.

- [32] G. Brunner, Gas extraction, An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes, Eds. H. Baumgärtel, E.U. Franck, W. Grünbein, Steinkopff Darmstadt, Springer, New York, 1994.
- [33] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 22.
- [34] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- [35] S.S. Kistler, Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature*, 227, 1931, 741.
- [36] J. Phalippou, L. Kocon, *Aérogels : Aspects fondamentaux*, Techniques de l'ingénieur, AF3609, 2004.
- [37] Pajonk, G. M., Some applications of silica aerogels. *Colloid & Polymer Science* 2003,281, (7), 637-651.
- [38] Pierre, A. C., Pajonk, G. R. M., *Chemistry of Aerogels and Their Applications*. *Chemical Reviews* 2002, 102, (11),pp.4243-4266.
- [39]. F.Lakhdari, *Synthèse des polymères poly résistants*, Mémoire de magister, USTO, (2008)
- [40] M. Meddouri, D. Djouadi, A.Chelouche, T. Touam, A. Chergui, Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process, *The European Physical Journal Applied Physics*. V. 66, N°1, 10402(6 pages). (2014).
- [41] M. Rezapour, N. Talibian, Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: effect of synthesis methods and reaction media *Materials Chemistry and Physics*, 129, (2011) pp.249-255.
- [42] K. L. Foo, M. Kashif ; U. Hashim, W. W. Liu, Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Ceramics International*, V. 40, N°1, Paut A, (2014), pp.753-761.
- [43] D. Raoufi, T. Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Applied surface science*, 255 (2009) pp.5812-5817.