



Mémoire de Master

Présenté par :

HAYOUNE Feyrouz

SADOUNE Lila

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

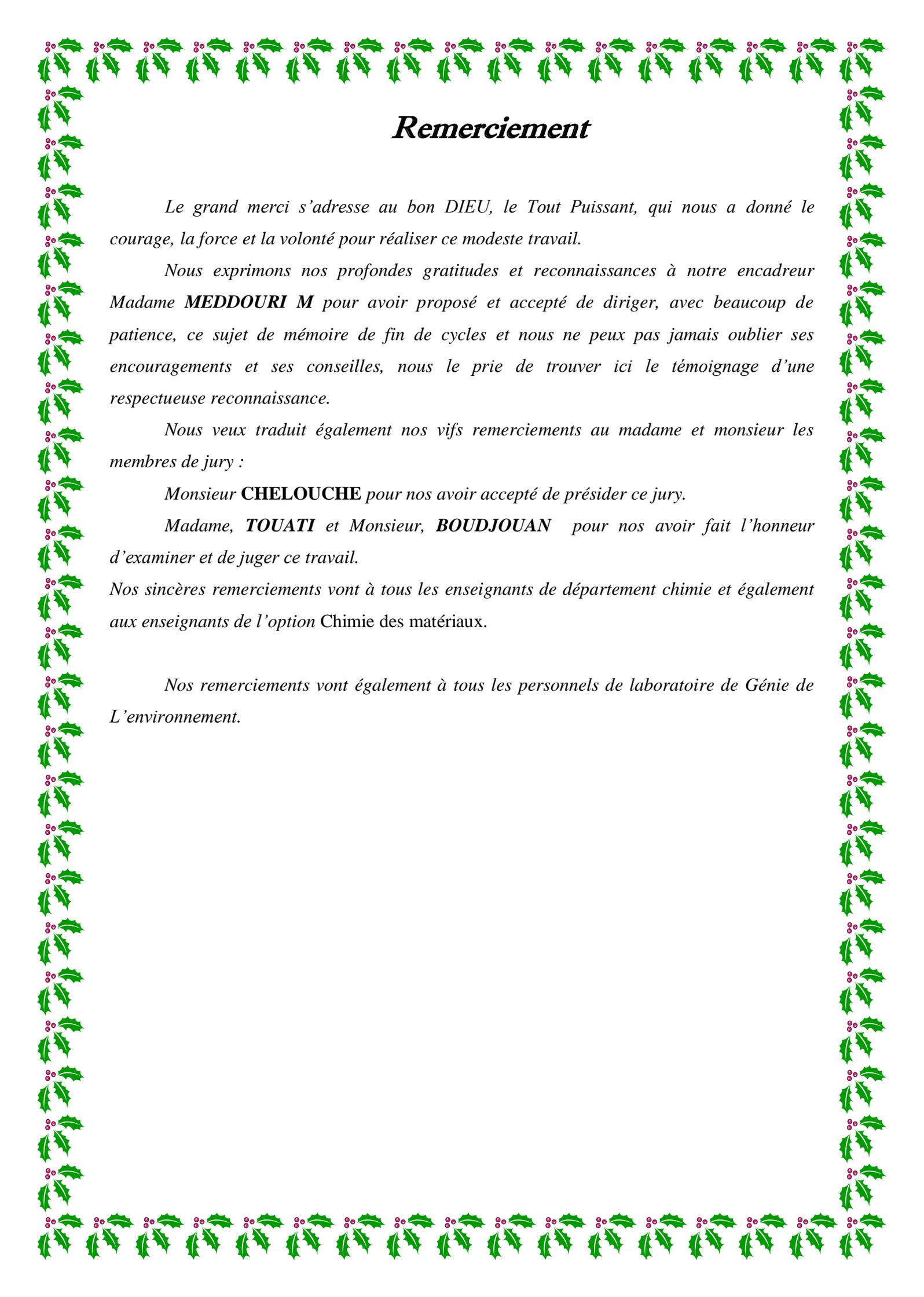
Elaboration et caractérisation des nanocomposites
monolithiques de ZnO/SiO₂, ZnO/Polystyrène

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
CHELOUCHE Azeddine	Technologie	Président
Touati Djahida	Chimie	Examineur
BOUDJOUAN Fares	Physique	Examineur
MEDDOURI Melaaz	Chimie	Encadreur

2015-2016



Remerciement

Le grand merci s'adresse au bon DIEU, le Tout Puissant, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Nous exprimons nos profondes gratitude et reconnaissances à notre encadreur Madame **MEDDOURI M** pour avoir proposé et accepté de diriger, avec beaucoup de patience, ce sujet de mémoire de fin de cycles et nous ne peut pas jamais oublier ses encouragements et ses conseils, nous le prie de trouver ici le témoignage d'une respectueuse reconnaissance.*

Nous veu traduit également nos vifs remerciements au madame et monsieur les membres de jury :

*Monsieur **CHELOUCHE** pour nos avoir accepté de présider ce jury.*

*Madame, **TOUATI** et Monsieur, **BOUDJOUAN** pour nos avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.*

Nos sincères remerciements vont à tous les enseignants de département chimie et également aux enseignants de l'option Chimie des matériaux.

Nos remerciements vont également à tous les personnels de laboratoire de Génie de L'environnement.

Dédicace



Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes très chers parents en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation.

Je dédie également :

Mon cher frère et mes chères sœurs. Pour leurs affection, compréhension et patience,

A ma binôme Feyrouz, et à tout mes ami (e) s,

A tous ceux qui ont une relation de près ou de loin avec la réalisation du présent mémoire.

lila

Dédicace



Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes très chers parents en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation.

Je dédie également :

Mes chers frères et mes chères sœurs. Pour leurs affection, compréhension et patience,

A ma binôme Lila, et à tout mes ami (e) s,

A tous ceux qui ont une relation de près ou de loin avec la réalisation du présent mémoire.

feyrouz

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1: Structure hexagonale du ZnO

Figure I.2 : Structure cubique de ZnO

Figure I.3 : Structure de bande du ZnO.

Figure I.4 : motif de base de la silice.

Figure I.5 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe.

Figure I.6 : structure du polystyrène.

Figure I.7 : Exemple d'une réaction d'alcoxolation.

Figure I.8 : Exemple d'oxolation.

Figure I.9 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte

Figure I.10 : différentes méthodes de séchage.

Chapitre II

Figure II. 1: Echantillon de silice monolithique.

Figure II.2 : a) nanocomposite ZnO :Ce /silice, b) nanocomposite ZnO ind/silice , c) nanocomposite ZnO pur /silice.

Figure II. 3 : Echantillon de polystyrène monolithique.

Figure II.4: a) composite ZnO :Ce /polystyrène, b) composite ZnO ind/ polystyrène , c) composite ZnO pur / polystyrène.

Figure II.5 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Figure II.6 : Schéma d'un Microscope électronique à balayage.

Figure II.7 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogrammes DRX des aérogel de ZnO.

Figure III.2: Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des aérogel de ZnO.

Figure III.3: Diffractogramme de diffraction des rayons X du monolithe de polystyrène pur.

Liste de figures et des tableaux

Figure III.4 Diffractogrammes DRX des monolithes ZnO/PS.

Figure III.5 : spectres FT-IR des aérogels de ZnO.

Figure III.6 : spectres FT-IR de PS témoin.

Figure III.7 : spectres FT-IR des monolithes de ZnO /PS.

Figure III.8 : spectres FT-IR de la silice témoin.

Figure III.9 : spectres FT-IR des monolithes de ZnO /SiO₂.

Figure III.10: Micrographies MEB et spectres EDAX de la poudre ZnO.

Figure III. 11 : Micrographies MEB de monolithe de polystyrène.

Figure. III. 12 : Micrographies MEB et spectres EDAX des monolithes ZnO/Polystyrène.

Figure. III. 12 : Micrographies MEB et spectres EDAX des monolithes ZnO/Polystyrène.

Figure III. 13 : Micrographies MEB de monolithe SiO₂.

Figure III. 14 : Micrographies MEB des monolithes ZnO/SiO₂.

Figure III.15: Spectre d'absorption optique des aérogels de ZnO.

Figure III.16 : Gap optique des poudres ZnO.

Figure III.17 : Spectre d'absorption optique de monolithe PS.

Figure III.18 : Spectre d'absorption optique de monolithe SiO₂.

Figure III.19 : Spectre d'absorption optique des monolithes de ZnO dope, pure et ind/SiO₂.

Liste des Tableaux

Tableau III.1: Paramètres de maille a et c , D , c/a , V et L pour les différents aérogels.

Tableau III.2 : Paramètres de maille a et c , D , c/a , V et L pour les différents aérogels.

Tableau III.3 : Valeurs du gap des aérogels de ZnO.

Tableau III.4 Valeurs du gap des monolithes de ZnO /PS.

Tableau III.5 Valeurs du gap des monolithes de ZnO / SiO₂.

Liste des abréviations et des symboles

Liste des abréviations et des symboles

ZnO : Oxyde de zinc.

PS : Polystyrène.

SiO₂ : Silice.

ZnO:Ce : Oxyde de zinc dope par cérium.

ZnO com : Oxyde de zinc commercial.

DRX : Diffraction des rayons-X.

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage.

EDX : Analyse dispersive en énergie (*energy dispersive x-ray*)

TEOS : Tetraéthoxysilane

C₂H₅OH : L'éthanol

HF : Acide fluorhydrique

CHCl₃ : Chloroforme

HCl : L'acide chlorhydrique

h, k, l: Les indices de Miller

D: Taille des cristallites

d_{hkl}: Distance inter planaire

θ_{hkl}: L'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire

λ_{hkl}: La longueur d'onde du faisceau incident

n: Un nombre entier qui est l'ordre de diffraction

d: La distance inter réticulaire, caractéristique du matériau

D: Désigne la taille de grain

θ: L'angle de diffraction

λ: La longueur d'onde de la raie Kα du cuivre (λ= 1.54 Å) des rayons X

Δ θ: Est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians

β: La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians

V: Le volume de la maille

L: La longueur de la liaison

u: Paramètre donné pour la structure wurtzite

a,c: Paramètres de maille

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. I.1. Les propriétés de ZnO	3
I.1.1. Propriétés cristallographiques.....	3
I.1.2. Propriétés électroniques de ZnO.....	3
I.1.3. Propriétés optiques de ZnO.....	4
I.2. Application des poudres de ZnO.....	5
I.3. le dioxyde de silicium.....	6
I.3.1. Structure du SiO ₂	6
I.4. Le polystyrène(PS)	7
I.5. Quelques applications des monolithes.....	7
I.6. Méthode Sol-gel.....	8
I.6.1.1. Hydrolyse.....	8
I.6.1.2. Condensation.....	9
a. Alcoxolation.....	9
b. Oxolation.....	9
I.6.2. La transition sol gel.....	10
I.6.3. Séchage.....	11
I.6.4. Recuit.....	11
I.6.5. Avantages et inconvénients des méthodes sol.....	12

Chapitre II : Elaborations et caractérisations

II.1. Elaboration des nanocomposites par la méthode sol-gel.....	13
II.1.1. Préparation de monolithe de silice pure (SiO ₂)	13
II.1.2. Préparation des nanocomposites ZnO /Silice monolithique.....	14
II.1.3. Préparation monolithe Polystyrène témoins.....	14
II.1.4. Préparation des nanocomposites ZnO /Polystyrène monolithique.....	15
II.2 Les techniques de caractérisations.....	16
II.2.1 diffraction des rayons X (DRX).	16
II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).	18
II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	19
II.2.2.3. Spectrophotomètre UV-Vis.....	20

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	22
---	----

Sommaire

III.1.1. Caractérisation des aérogels de ZnO.....	22
III.1.2. Caractérisation des monolithes du ZnO/PS.....	24
III.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	26
III.2.1. Caractérisation des aérogels de ZnO.....	26
III.2.2. Caractérisation des monolithes du ZnO/PS.....	27
III.2.3. Caractérisation des monolithes du ZnO/SiO ₂	29
III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	31
III.3.1. Caractérisation des aérogels de ZnO.....	31
III.3.2. Caractérisation des monolithes de ZnO /PS.....	32
III.3.3. Caractérisation des monolithes de ZnO /SiO ₂	35
III.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis.....	36
III.4.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis des poudres de ZnO.....	36
III.4.2. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis des monolithes ZnO/PS.....	37
III.4.3. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis des monolithes ZnO/SiO ₂	39
Conclusion générale.....	42
Références bibliographiques.....	44

Introduction générale

Le développement des nanotechnologies a connu ces dernières années une très forte hausse et semble être le plus rapide de toute l'histoire de l'humanité. A l'échelle atomique, les propriétés des matériaux (conductivité, point de fusion, capacité...) changent complètement et des comportements très particuliers, liés à l'effet de confinement électronique, apparaissent. Il en découle de nouvelles propriétés physique : le cuivre devient élastique, le carbone devient plus dure que l'acier, ...etc.

Un nanocomposite est généralement la combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques.

Parmi ces matériaux, les oxydes métalliques sont les mieux étudiés et, à leur tête, l'oxyde de zinc (ZnO) en raison de ses propriétés et les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle remplaçable.

Le ZnO est un semi- conducteur à large gap (3.37 eV), transparent, chimiquement très stable et possède une énergie excitationnelle très importante (60meV). Ces particularités, il s'adapte bien pour différentes applications telles que les électrodes transparentes, les piles solaires et capteurs à gaz.

La synthèse des nanoparticules de ZnO a été réalisée par différentes méthodes et processus tels que le broyage mécanique, les voies hydro et solvo-thermales, la synthèse par voie organométallique et par le procédé sol-gel. Ce dernier est le plus avantageux car il se réalise à des températures proches de l'ambiante, économiquement et permet de contrôler facilement la taille et la dispersion en taille des cristallites. La morphologie et la taille des particules peuvent être contrôlées dans ce processus par simple ajustage de la température de réaction, le temps de vieillissement et la concentration de précurseur.

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser des nanocomposites monolithiques à base de semi- conducteur à grand gap ZnO. Le polymère inorganique silice et le polymère organique polystyrène sont optiquement transparents dans le domaine de l'ultraviolet-visible d'où leur utilisation comme matrices hôtes pour la fabrication des nanocomposites monolithiques ZnO/silice et ZnO/polystyrène étudiés dans notre travail.

Introduction générale

Le présent mémoire est composé d'un aperçu sur les principales propriétés de l'oxyde de zinc, les méthodes d'élaboration et quelques exemples de ses applications potentielles.

Dans le deuxième chapitre on expose le protocole expérimental suivi ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Enfin, le dernier chapitre sera réservé à la présentation des résultats obtenus et à leurs interprétations.

On termine le mémoire par une conclusion générale et une liste de références bibliographiques.

I.1 Propriétés de ZnO

I.1.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc est considéré comme l'un des matériaux transparents et conducteurs le plus utilisés grâce à ses bonnes propriétés électro-optiques, ainsi que son abondance dans la nature et sa non toxicité [1]. L'oxyde de zinc cristallise sous trois structures de type : hexagonale wurtzite, zinc blende et Rocksalt cubique. La structure prédominante est la wurtzite, car c'est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Cette structure hexagonale, appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$, contient deux atomes dont les positions sont : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) (Figure I.1). Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont : $a = 0,32498$ nm et $c = 0,52066$ nm avec un rapport c/a égal à 1,602. Et celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$). Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c (Figure I.2) [2].

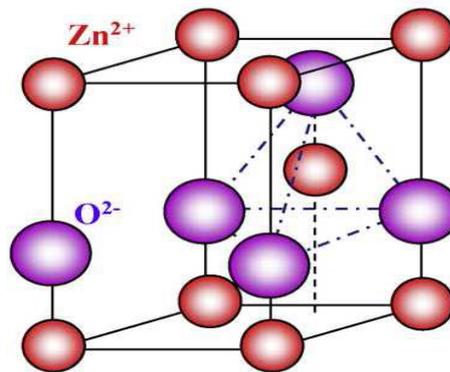
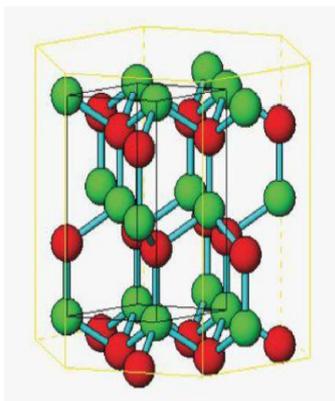
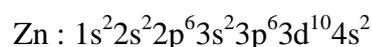
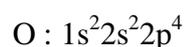


Figure I.1: Structure hexagonale du ZnO [3].

Figure I.2 : Structure cubique de ZnO [2].

I.1.2. Propriétés électroniques de ZnO

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



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

électrons du matériau). Une onde électromagnétique qui interagit avec un semi-conducteur dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap du matériau, se voit absorbée entièrement par ce dernier, donnant ainsi de l'énergie cinétique aux électrons de la bande de valence pour se déplacer vers la bande de conduction [5].

Ceci est valable aussi pour le ZnO, qui en absorbant une énergie supérieure à son énergie de gap (provenant d'un rayonnement corpusculaire ou de lumière) émet des photons caractéristiques de sa luminescence [5].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et surtout sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des connaissances nécessaires pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau [5].

I.2. Application des poudres de ZnO

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques, l'oxyde de zinc a de multiples applications :

- Il peut être utilisé dans l'industrie des céramiques, la fabrication des verres...ext, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [6].
- Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances qu'on place entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison pour la protéger contre les surtensions [7].
- Une grande quantité de ZnO est utilisée dans l'industrie du caoutchouc [8].
- l'oxyde de zinc est utilisé pour le procédé de vulcanisation du caoutchouc et pour l'amélioration de la conductivité thermique du pneumatique.
- Le ZnO absorbe les rayonnements UV ce qui le rend parfait pour des applications en cosmétique (crèmes solaires) [9].
- L'industrie de la peinture utilise l'oxyde de zinc car il permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons UV.

I.3. le dioxyde de silicium

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute SiO_2 . Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe [10].

I.3.1. Structure du SiO₂

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [10]. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre.

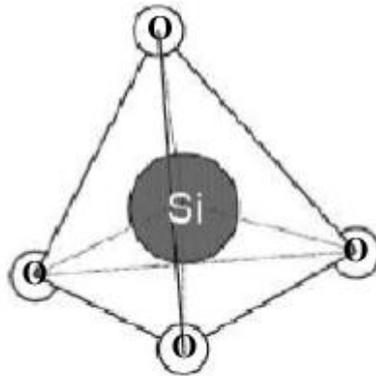


Figure I.4 : motif de base de la silice [6].

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO₄ reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle entre les liaisons O-Si-O [10].

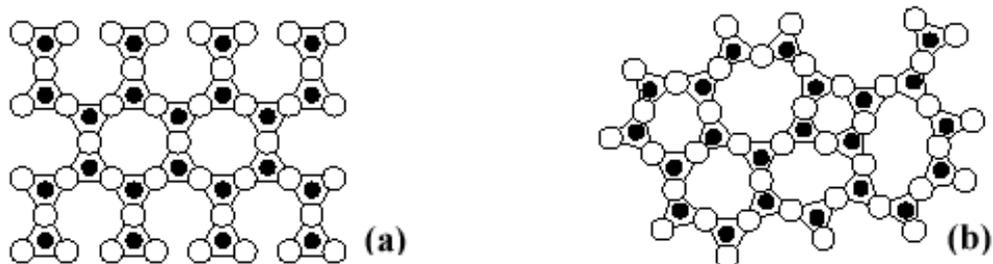


Figure I.5 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe [10].

I.4. Le polystyrène(PS)

Le PS est obtenu par la polymérisation du styrène un matériau issu de la pétrochimie. Plus de 90 % de la production du styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène. Sa formule chimique est (C₈H₈)_n. Il ne contient que de carbone et de l'hydrogène comme élément chimique [11].

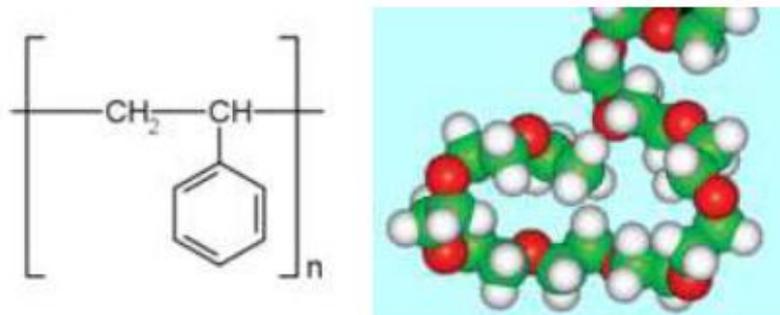


Figure I.6 : structure du polystyrène [11].

Le polystyrène est insoluble dans l'eau mais soluble dans plusieurs solvants organiques tels que le toluène, le tétrahydrofurone (THF), le chloroforme, l'acétone ou encore le benzène. Pour notre travail nous avons utilisé le chloroforme pour dissoudre le polystyrène.

I.5. Quelques applications des monolithes

Actuellement, les polymères monolithes apparaissent comme uniques pour des applications en nano chromatographie liquide rapide, extraction en solide phase, format capillaire et puce microfluidique. Ces phases sont fabriquées en une seule étape dans un procédé de moulage avec une polymérisation radicalaire. Cependant la surface interne de la conduite doit être modifiée et impliquée dans le processus de polymérisation. Ce qui peut être réalisé à l'aide d'un précurseur donnant à la surface un groupement vinyle greffé qui est le point de départ d'une chaîne de polymérisation radicalaire [12].

Les colonnes monolithiques ont de nombreuses applications en raison de la facilité et de la flexibilité de leur élaboration ainsi que du choix des constituants, monomères ou autres pouvant entrer dans leur fabrication. Il est possible de contrôler leur morphologie, de diminuer la résistance au transfert de masse et d'augmenter le rapport surface/ volume par rapport aux autres matériaux poreux. Ces applications couvrent de nombreux domaines.

I.6. Méthode Sol-gel

Il y a plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux, nous avons choisi pour notre étude le procédé sol-gel :

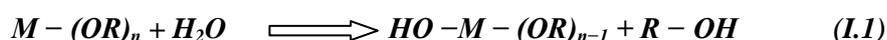
Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs, des composés métalliques ou métalloïdes, moléculaires (d'où l'homogénéité du matériau final) en

phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) qui accompagnent la solution d'un état sol vers un état gel, le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

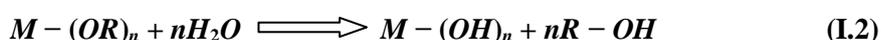
Cette méthode est une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation :

I.6.1.1. Hydrolyse

Appelée aussi étape d'activation, l'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Elle commence lors de l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool dans la solution contenant le précurseur. D'une façon générale la réaction d'hydrolyse se définit simplement par la formation d'un lien M-OH sur le précurseur comme il est présenté ci-dessous [13, 14] :



Ou bien :



Si le précurseur est un alcoxyde alors M et R, représenteront respectivement : un atome et un groupement alkyl de type C_nH_{2n+1} . Par contre, si ce dernier est un sel métallique alors M et R représenteront respectivement : un cation métallique et un anion qui lui est associé.

n représente la valence de M.

On observe une consommation d'eau et une libération d'alcool dans ce genre de réaction pour former des monomères réactifs. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination du métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée. La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation qui sera l'objet de la section suivante.

I.6.1.2. Condensation

Appelée aussi étape de propagation, elle commence souvent dès que les groupements hydroxo sont formés, avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Néanmoins, on peut toujours influencer la réaction d'hydrolyse en jouant sur différents paramètres [13, 15], tels que : la nature du catalyseur, de son pH et du taux d'hydrolyse.

Lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, ils peuvent réagir entre eux suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles) pour permettre la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M par élimination d'eau (H_2O) ou d'alcool (ROH) via une réaction d'oxolation ou d'alcoxolation :

a. **Alcoxolation** : La réaction s'établit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé et l'autre non hydrolysé suivant la réaction suivante :



On peut donner un exemple, représenté dans la figure suivante, d'une alcoxolation qui se produit entre un alcoxyde hydrolysé de type $M(OR)_3(OH)$ et un autre non hydrolysé de type $M(OR)_4$:

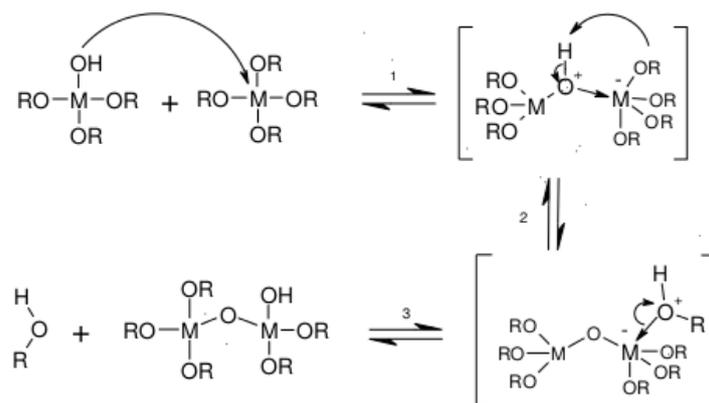
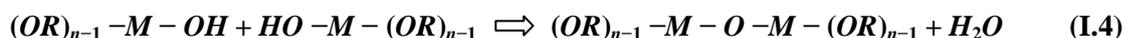


Figure I.7 : Exemple d'une réaction d'alcoxolation.

b. **Oxolation** : Appelée aussi déshydratation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. C'est la même réaction que l'alcoxolation mais avec élimination d'une molécule d'eau.



On peut citer comme exemple deux alcoxydes métalliques hydrolysés, comme le montre la figure I.8, ci-après.

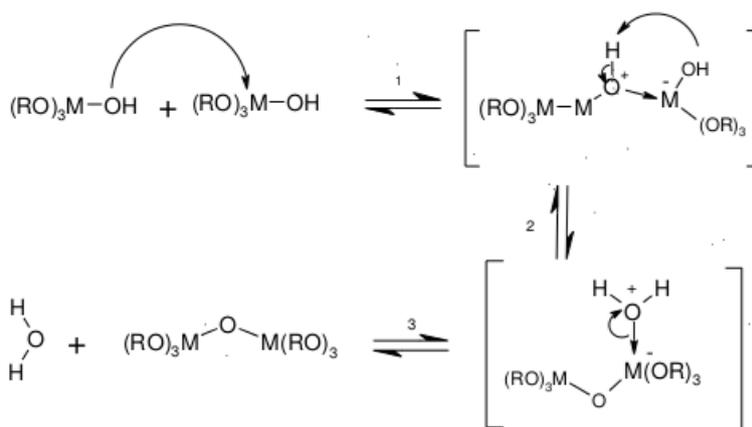


Figure I.8 : Exemple d'oxolation.

I.6.2. La transition sol gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la

viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure I. 9.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Le temps nécessaire à l'obtention du gel après ajout d'eau est appelé temps de gélification (t_g).

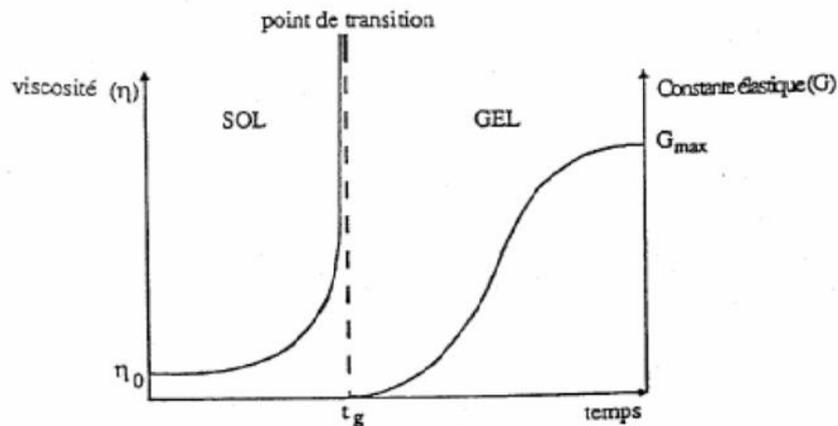


Figure I.9 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte [16,17].

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure 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 que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [17].

I.6.3. Séchage

L'eau et alcool qui se trouvent dans les pores du gel ne sont pas partie du gel lui-même. Ils sont nécessaires à son élaboration. Une fois le gel obtenu, les solvants doivent être évaporés. On agit généralement sur la température pour atteindre ce but.

Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont conventionnel et supercritiques

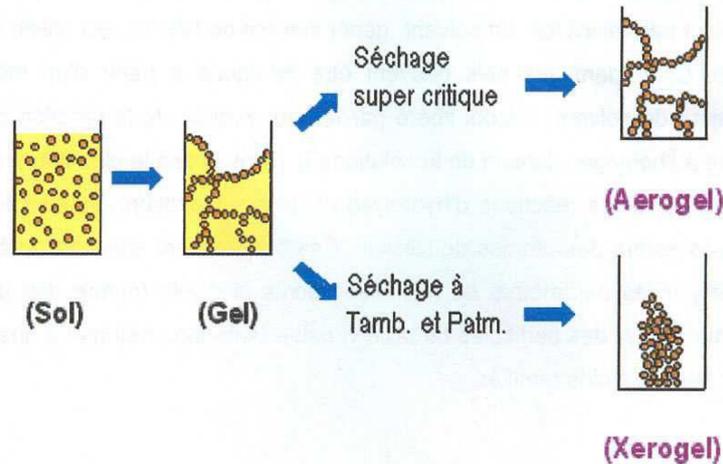


Figure I.10 : différentes méthodes de séchage [18].

I.6.4. Recuit

Le recuit ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et densifier le matériau [19]. Généralement le matériau désiré s'obtient après le traitement thermique. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents et seul le recuit peut les éliminer. La température des recuits varie généralement entre 300°C et 700°C. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

I.6.5. Avantages et inconvénients des méthodes sol

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages, il est possible de citer [20]:

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques.
- La facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- la viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.
- Grande pureté et une excellente homogénéité.

- facilitée de dopage en grande quantité.
- possibilité de réaliser des matériaux hybrides organominéraux sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.

Les principaux inconvénients sont :

- coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- des produits de faible densité et un faible rendement

Dans ce chapitre nous allons décrire les conditions expérimentales dans les quelles nous avons élaboré les monolithes de (ZnO/SiO₂, ZnO/PS) avec le procédé sol-gel.

II.1. Elaboration des nanocomposites par la méthode sol-gel

Pour des nanacomposite (ZnO/SiO₂ et ZnO/PS), le procédé sol gel a été suivi. Les produits chimiques utilisés dans l'élaboration sont :

- Les poudre de ZnO (pur, dopé cérium (2%) et commercial).
- L'éthanol (C₂H₅OH) : utilisée comme solvant.
- Le tetraéthoxysilane (TEOS) : l'alcoxyde est utilisé comme précurseur pour former la silice.
- Acide fluorhydrique (HF) : utilisé comme catalyseur.
- Chloroforme (CHCl₃) : utilisée comme solvant.
- L'acide chlorhydrique (HCL)

II.1.1. Préparation de monolithe de silice pure (SiO₂)

On mélange d'abord, 20 ml éthanol(C₂H₅OH) avec 10 ml de TEOS, le mélange est maintenu sous agitation magnétique continue pendant 10 minutes à la température 70°C, après on ajoute 10 goutte de HCl et 13 ml d'eau. L'eau est ajoutée après un temps d'agitation de 10 minutes (temps nécessaire pour l'homogénéisation de la solution). Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène, après on ajout quelque gouttes de acide fluorhydrique (HF). La solution est versée ensuite dans un récipient adéquat pour obtenir de monolithe ayant la forme de ce récipient. L'échantillon est laissé pour séchage et, dans le but d'éviter les fissures de la silice monolithique, la durée de cette opération doit être assez longue et le récipient a été scellé par un para- film où on a pratiqué, pour minimiser l'effet des forces de tension superficielle, quelques petits trous pour l'aération. Un des échantillons obtenu après presque un mois.



Figure II. 1: Echantillon de silice monolithique.

II.1.2. Préparation des nanocomposites ZnO /Silice monolithique

Les poudres d'aérogel de ZnO et ZnO :Ce ont été élaborées 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 (*une quantité adéquate de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été ajoutée pour ZnO :Ce*) sous agitation magnétique constante pendant 10 mn . Après la dissociation complète de l'acétate, on verse la solution obtenue dans un autoclave de capacité 1 L. On dilue ensuite la solution avec 270 ml de méthanol. Ce volume ajouté est le minimum pour atteindre, en utilisant cet autoclave, les conditions critiques de pression et de température qui sont, pour le méthanol, égales respectivement à 79 bars et 240 °C. Après refroidissement à la température ambiante une poudre blanche a été récupérée et analysée sans aucun traitement thermique. Les poudres d'aérogel obtenues ont été caractérisées, avant de la disperser dans la matrice de silice, par diffractométrie de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotomètre UV-Vis. Ces poudres ont ensuite été utilisées comme cristallites semi-conductrices à disperser dans la matrice de silice. Une certaine quantité de la poudre élaborée est mise en suspension dans l'éthanol et le TEOS et ensuite on agite le tout en suivant la procédure décrite précédemment pour avoir un gel contenant des particules de très faible taille. Les 3 solutions sont versées ensuite dans des récipients adéquats pour obtenir des monolithes ayant la forme de ces récipients. Les monolithes élaborés ont subi un recuit à 500 °C pendant 2 heures dans un four à moufle.

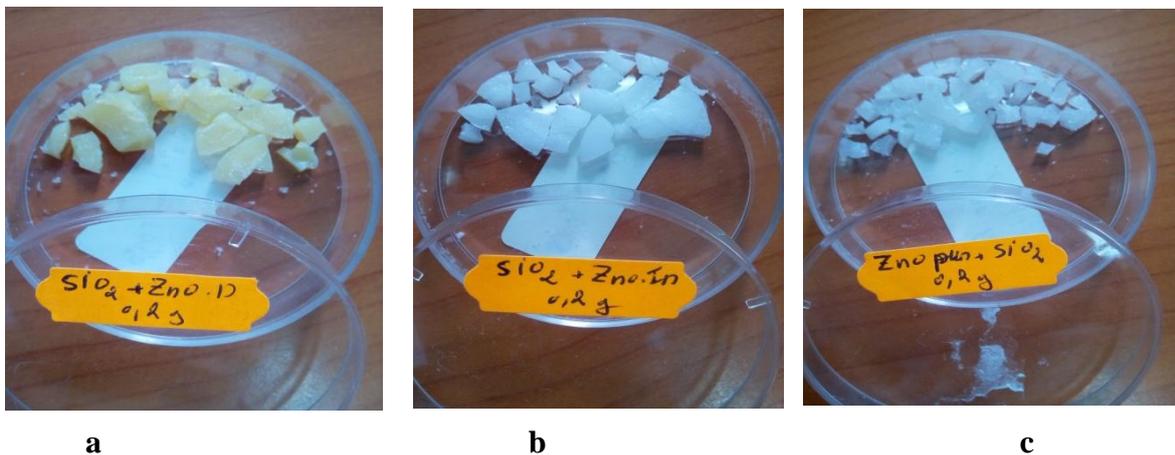


Figure II.2 : a) nanocomposite ZnO:Ce /silice, b) nanocomposite ZnO com/silice, c) nanocomposite ZnO pur /silice.

II.1.3. Préparation monolithe Polystyrène témoins

On dissout d'abord 1g de polystyrène sous forme de granulés dans 10 ml de Chloroforme (CHCl_3) sous l'agitation magnétique pendant deux heures. La solution est versée ensuite dans un récipient pour obtenir des monolithes ayant la forme de ces récipients.



Figure II. 3 : Echantillon de polystyrène monolithique.

II.1.4. Préparation des nanocomposites ZnO /Polystyrène monolithique

La préparation des nanocomposites ZnO/PS monolithique s'effectue en trois étapes :

1^{ère} étape : Elle correspond à la dissolution du polystyrène dans une quantité convenable de chloroforme et ensuite on agite le tout en suivant la procédure décrite précédemment pour avoir le polystyrène témoin.

2^{ème} étape : Elle consiste en la dispersion des cristallites de ZnO pur, ZnO :Ce ou ZnO commercial dans le solvant (chloroforme). On ajoute au chloroforme une poudre de ZnO, de ZnO :Ce ou ZnO commercial puis on agite à l'aide d'un agitateur magnétique à température 40°C pendant 1 heure pour homogénéiser la solution. Ensuite, on met la solution dans un bain à 20°C pendant 1 heure, on laisse la solution au repos pour la sédimentation des particules lourdes (de grandes tailles) alors que les cristallites très légères restent suspendus dans la solution proche de la surface libre.

3^{ème} étape : La solution finale utilisée pour la préparation des nanocomposites ZnO/PS, ZnO :Ce/PS et ZnO Com/PS est obtenue par le mélange des deux solutions préparées dans les deux premières étapes. Puis la nouvelle solution est agitée pour homogénéiser la dispersion des cristallites des semi-conducteurs. Les solutions obtenues sont versées ensuite dans des récipients pour obtenir des monolithes ayant la forme de ces récipients.

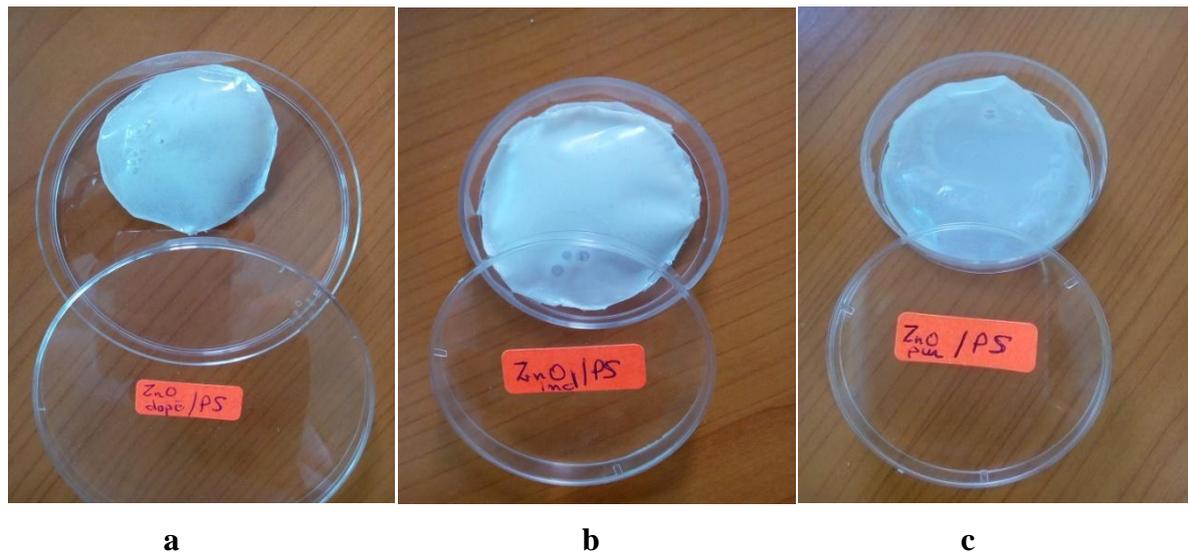


Figure II.4: a) composite ZnO:Ce /polystyrène, b) composite ZnO ind/ polystyrène, c) composite ZnO pur / polystyrène.

III.2 Les techniques de caractérisations

Nous avons caractérisé les poudres d'oxyde de zinc, les monolithe ZnO/SiO₂ et ZnO/PS par différentes techniques de caractérisation : i) la diffraction des rayons X (DRX) qui a permis d'étudier la structure cristalline des aérogels et des monolithes élaborés et de déterminer les paramètres de maille. ii) la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie. iii) la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour mettre en évidence les différentes vibrations moléculaires. iv) la spectroscopie UV-visible pour étudier les paramètres optiques de l'oxyde semi-conducteur

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline.

- **Principe d'analyse.**

Soumis à un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffractés dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques. Ces faisceaux diffractés sont localisés soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter planaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne,

lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'indice θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau [21].

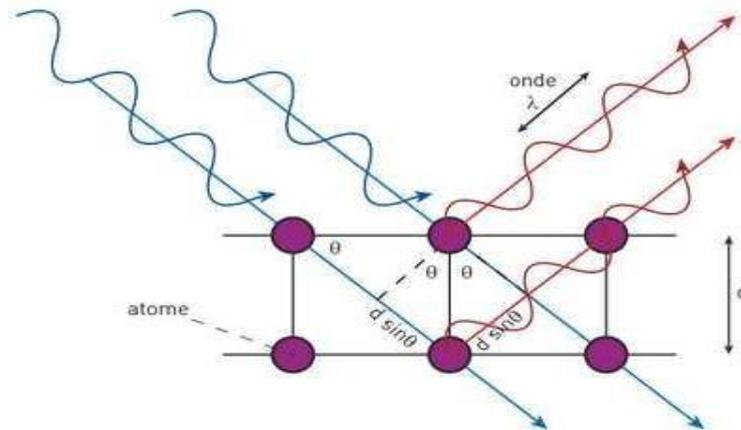


Figure II.5 : Représentation schématisée d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$n \cdot \lambda_{hkl} = 2 d \sin \theta_{hkl} \tag{II.1}$$

θ_{hkl} : l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

λ_{hkl} : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : un nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

d : la distance inter réticulaire, caractéristique du matériau.

- **Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille**

La largeur à mi-hauteur des pics dans un diffractogramme permet de calculer la taille des grains D en utilisant la formule de Scherrer [22,23 ,24] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta \theta \cos \theta} \tag{II.2}$$

Où

D: désigne la taille de grain.

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) des rayons X.

$\Delta \theta$: est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians.

Les paramètres de maille a et c sont calculés à partir des pics (100) et (002) selon les relations

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \text{ et } c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \text{ respectivement.}$$

III.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

.Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante [17].

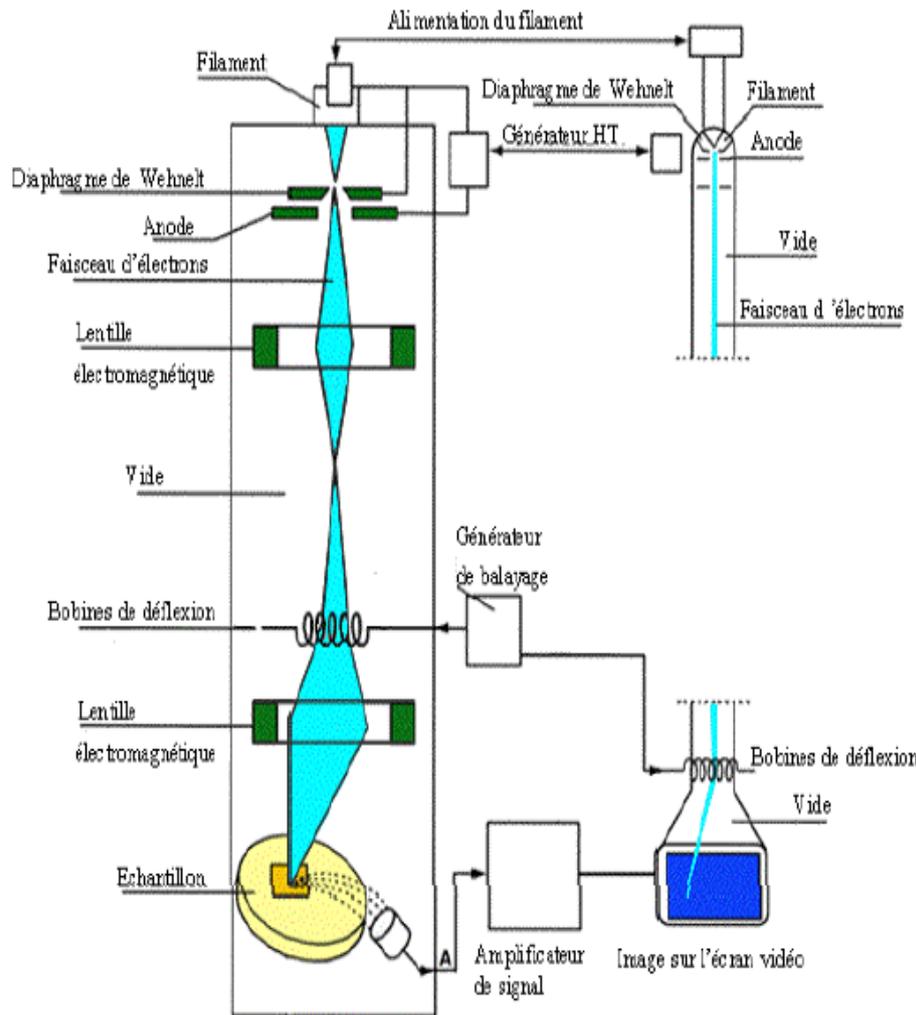


Figure II.6 : Schéma d'un Microscope électronique à balayage.

II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [25, 26].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison aux tableaux des

fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

On a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAffinity-1 SHIMADZU, Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles. Pour cela, les matériaux sont finement broyés et mélangés avec du KBr (bromure de potassium), qui est transparent dans l'infrarouge et dont le rôle est de servir de matrice. Le rapport matériau / KBr est de 10% contre 90% en masse dans les pastilles. La transmission infrarouge a été déterminée pour le domaine de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} .

Enfin, nous obtiendrons des spectres avec des bandes d'absorption à identifier. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de tout type d'échantillon.

II.2.2.3. Spectrophotomètre UV-Vis

La caractérisation par la technique spectrophotomètre UV-Vis est très importante, elle permet de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau et par suite consolider les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Le principe de la spectroscopie UV-Vis 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-Vis:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 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 miroir 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 II.3.

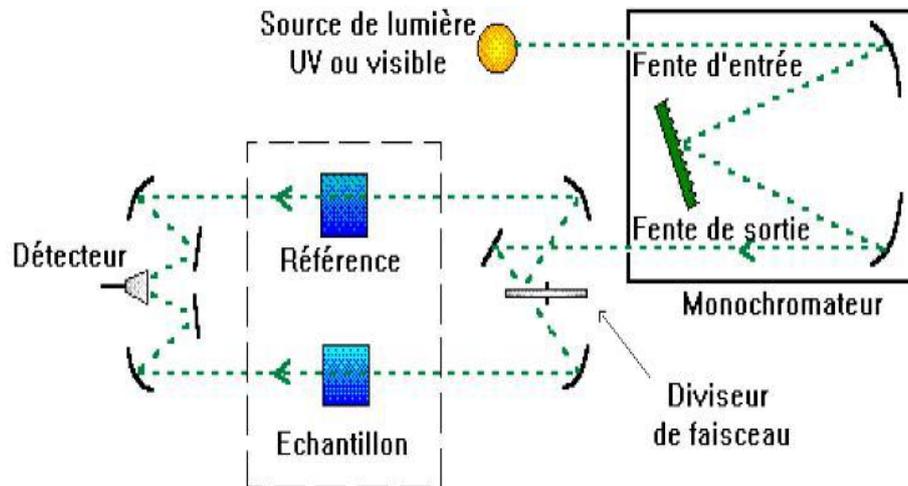


Figure II.7 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

A partir des spectres d'absorption optique on peut estimer la valeur du gap optique avec la méthode de la seconde dérivée [27].

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail.

III.1. La diffraction des rayons X

III.1.1. Les poudres ZnO

La figure III.1 montre les diffractogrammes des rayons X des poudres d'aérogel de ZnO dope et pure) préparées par la méthode sol- gel et commercial.

Les diffractogrammes de rayons X des poudres de (ZnO pur, ZnO : Ce et ZnO com) préparées par la méthode sol- gel modifié, montrent essentiellement cinq pics de diffraction qui sont aux positions $2\theta=31.81^\circ$; 34.53° , 36.34° , 47.66° et 56.71° . Ces pics correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102) et (110). Tous les pics de diffraction confirment, qu'effectivement les poudres obtenues n'est autre que l'oxyde de zinc (ZnO) polycristallin, possédant bien entendu une structure hexagonale de type würtzite (JCPDS 79-2205) dont les paramètres de maille sont $a=3.2498\text{\AA}$ et $c=5.2066\text{\AA}$. On remarque aussi que l'intensité des pics de l'aérogel ZnO pur est plus intense que ce de l'aérogel ZnO dope. Cela indique une amélioration très nette de la qualité cristalline des aérogels ZnO [2].

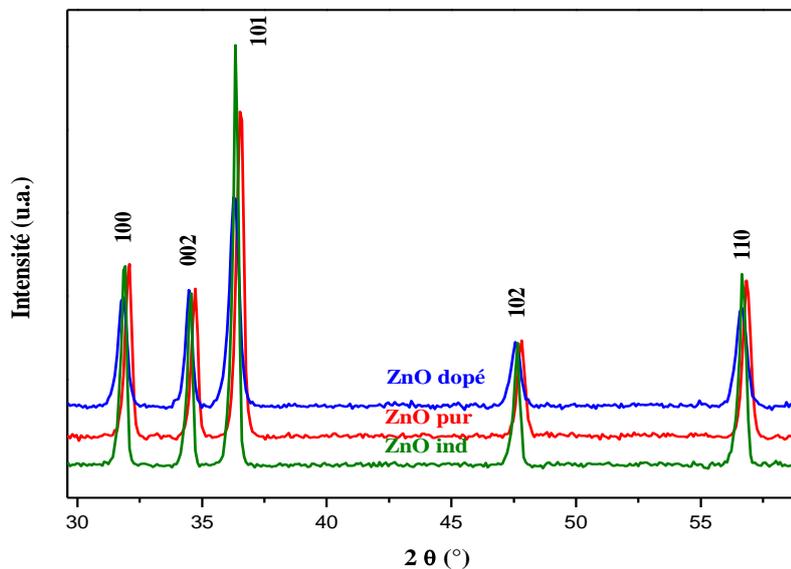


Figure III.1: Diffractogrammes DRX des poudres de ZnO.

Les diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés (100), (002) et (101) de la figure III.1 sont représentés sur la figure III.2. On observe un décalage vers les grands angles des positions des pics de ZnO pur comparées à celles du ZnO commercial et ZnO: Ce.

On peut expliquer ce décalage par l'existence de contraintes de compression impliquant la déformation de la maille élémentaire.

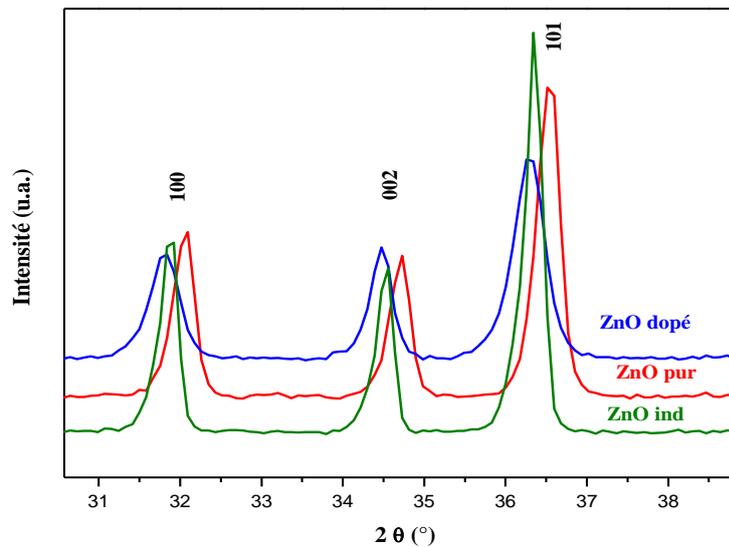


Figure III.2: Diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des aérogel de ZnO.

Les paramètres de maille du ZnO a et c ont été calculés à partir des positions des pics (100) et (002) respectivement en utilisant les formules $a = \lambda / (3^{1/2} \sin\theta)$ et $c = \lambda / \sin\theta$ [28]. elle sont calculée a partir de $d_{hkl} = 1 / [(4/3a^2)(h^2 + k^2 + hk) + (1/c^2)]^{1/2}$

La dimension des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = 0,89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{III.1})$$

où λ est la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) des rayons X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians.

Le volume de la maille hexagonale du ZnO est calculé en utilisant la formule [28] :

$$V = 0,866 a^2 c \quad (\text{III.2})$$

La longueur de la liaison Zn-O est calculée à partir de la formule [28]

$$L = [a^2/3 + (0,5 - u)^2 c^2]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Où u est un paramètre donné pour la structure wurtzite par :

$$u = a^2/3c^2 + 0,25 \quad (\text{III.4})$$

Tous les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1: Paramètres de maille a et c , D , c/a , V et L pour les différents aérogels.

Aérogels	D (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	L (Å)
ZnO:Ce	23.9764	3.247	5.201	1.6017	47.4864	1.9758
ZnO pure	31.8609	3.223	5.167	1.6031	46.4811	1.9613
ZnO com	42.5159	3.241	5.193	1.6022	47.2383	1.9722

D'après ces résultats, on constate une diminution de la tailles des cristallites des aérogels élaborée par le séchage supercritique (ZnO pur, ZnO :Ce) par rapport au ZnO commercial. Par conséquent, le volume de la maille diminue et la longueur de la liaison ZnO diminue aussi. Cette diminution des paramètres de maille du ZnO est provoquée principalement par le stress de compression exercé par le solvant sur les cristallites du semi-conducteur élaborées par le séchage supercritique.

III.1.1. Les monolithes ZnO/Polystyrène

Cette technique nous renseigne sur l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs ZnO dans la matrice de polystyrène, et donne la possibilité d'estimer leur dimension ainsi que leur distribution en taille.

Le diffractogramme de diffraction des rayons X d'un monolithe de polystyrène pur est représenté sur la figure III.3. L'absence de pics de diffraction montre aussi l'état amorphe du polystyrène.

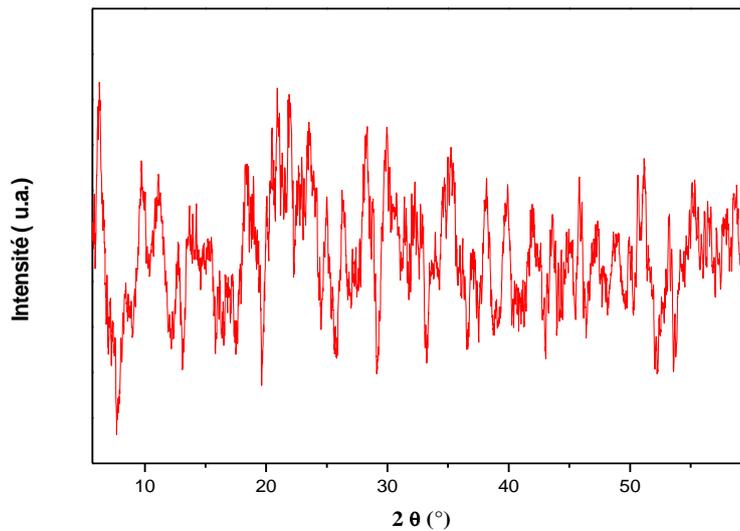


Figure III.3: Diffractogramme DRX d'un monolithe de polystyrène pur.

Donc la matrice utilisée pour préparer le matériau composite ZnO/polystyrène est bien amorphe. L'état amorphe est généralement un état propice pour accueillir des cristallites de dopage.

Les diffractogrammes de diffractions de rayons X des monolithes ZnO/ PS, ZnO:Ce /PS et ZnO com /PS obtenues sont représentés sur la figure III.4.

Nous observé la présence de plusieurs pics de diffraction situés aux positions angulaires : 31.81° , 34.53° , 36.34° , 47.66° et 56.71° . D'après la fiche ASTM (JCPDS 36 -1451), ces pics correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102) et (110) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. La présence de ces pics témoigne de l'incorporation des cristallites de ZnO dans le polystyrène. Le léger décalage de ces pics par rapport aux positions indiquées dans la fiche ASTM s'explique par la contraction des paramètres de maille observée généralement chez les cristallites de très faible taille. L'intensité relativement importante des pics témoigne de la bonne cristallinité des cristallites de ZnO [29].

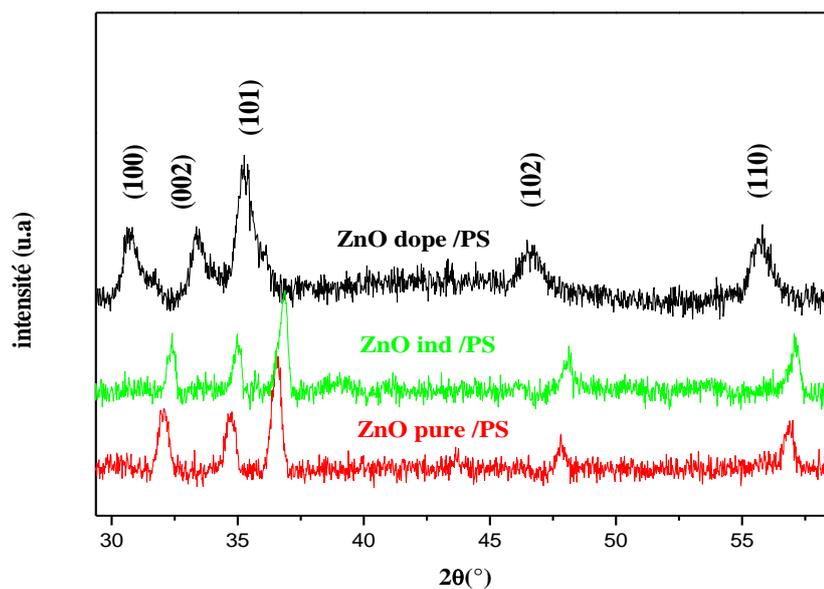


Figure III.4: Diffractogramme DRX des monolithes ZnO/ Polystyrène.

Les paramètres de maille a et c , la dimension des cristallites D , le volume de la maille élémentaire V et la longueur L de la liaison Zn-O des monolithes élaborés ont été calculés et regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III.2 : Paramètres de maille a et c , D , c/a , V et L pour les différents aérogels.

	D (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	L (Å)
ZnO:Ce /PS	17.2475	3.358	5.366	1.5979	52.3998	1.9803
ZnO pur /PS	23.8805	3.222	5.166	1.6033	46.4811	1.8806
ZnO com /PS	26.7163	3.192	5.128	1.6065	45.2471	1.9429

Les valeurs trouvées pour le diamètre des cristallites de ZnO dispersées dans le polystyrène sont comparables à celles rapportées dans des travaux d'autres chercheurs [30, 31, 32, 33,34].

III.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

III.2. 1. Les poudres ZnO

La caractérisation en spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres de ZnO.

La figure (III.5) montre les spectres infrarouge enregistrés pour les poudres de ZnO élaborées par la méthode sol gel et la poudre ZnO commercial.

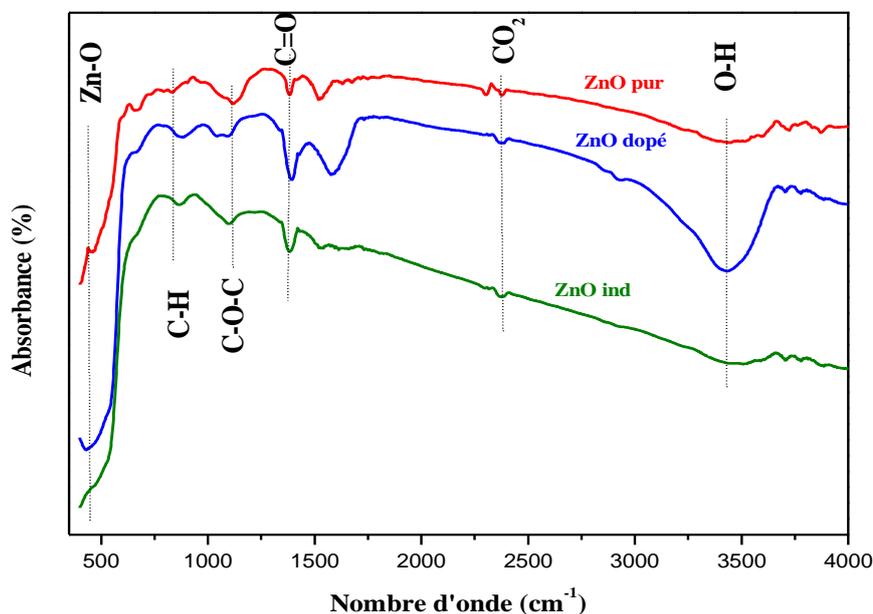


Figure III.5 : spectre FT-IR des aérogels de ZnO.

Presque toutes les bandes d'absorption observées se retrouvent dans tous les spectres enregistrés. Pour tous les échantillons, les bandes près 3439.34 cm^{-1} est due a la déformation et a la vibration des groupements O-H [35,36]. La bande située à 2382.10 cm^{-1} due à l'absorption atmosphérique de la molécule CO_2 , la bande située à 1388.93 cm^{-1} et attribuée à la déformation et de vibration C=O [37]. Tandis que la déformation de vibration de groupement C-O-C est située environs de 1086.51 cm^{-1} [37] et le pic absorption localise à 851.15 cm^{-1} est probablement du a déformation de vibration de à la déformation de la liaison C-H dans le plan. [38]. L'absorption près de 439.24 cm^{-1} est une bande typique caractéristique de la phase hexagonale würtzite de ZnO [39,40, 41].

III.2.2. Les monolithes ZnO/PS

La figure III.6 illustre le spectre infrarouge du polystyrène témoin. La bande d'absorption la plus apparente est due à la superposition de deux bandes : l'une à 2924 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H (de CH_2) et celle à 3026 cm^{-1} est due à la vibration de la molécule de benzène C_6H_5 . La bande à 1028 cm^{-1} est attribuée à

la vibration de balancement dans le plan de la liaison C-H. En plus de ces raies, qui sont toutes dues au polystyrène, on observe une bande à 3639 cm^{-1} qu'on peut affecter à la liaison O-H. La bande à 2336 cm^{-1} est attribuée à la molécule de CO_2 et l'épaule à 1743 cm^{-1} à la vibration d'élongation de la liaison C=O [29].

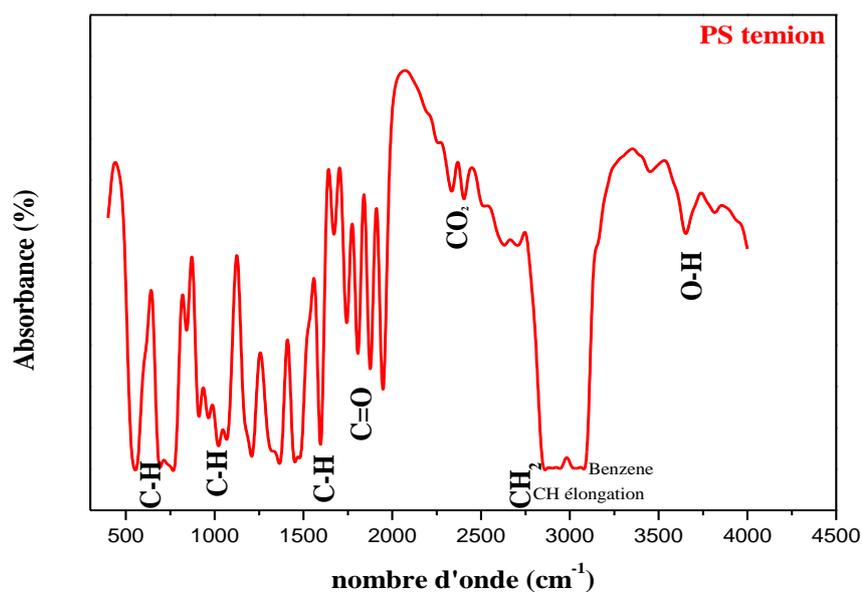


Figure III.6 : spectre FT-IR de PS témoin.

Les spectres FT-IR des monolithes ZnO/polystyrène préparés est représentées sur la figure III.7. En plus des bandes observées sur le spectre de la figure III.6 il y a présence d'une bande d'absorption à la position 532 cm^{-1} qui peut être attribuée au mode de vibration caractéristique du ZnO d'après les travaux cités dans ces références [42,43, 44]. Ce résultat vient une fois de plus confirmer l'incorporation des cristallites de ZnO dans la matrice du polystyrène.

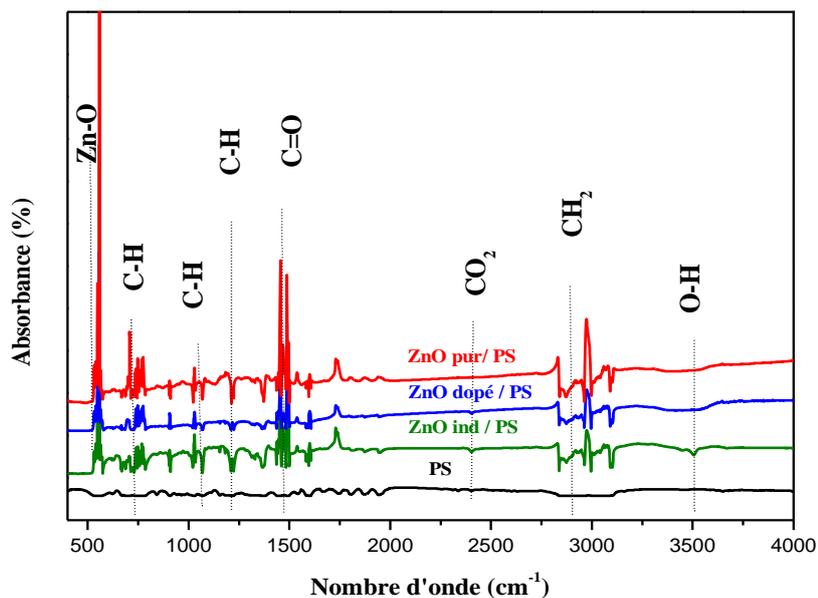


Figure III.7 : spectre FT-IR des monolithes de ZnO /Polystyrène.

III.2.3. Les monolithes ZnO/SiO₂

La figure III. 8 représente le spectre FT-IR du monolithe de la silice témoin. On remarque la présence de cinq bandes d'absorption, la première bande située 3449.25 cm^{-1} est assimilée a la vibration d'élongation de liaison O-H. Les bandes d'absorptions situées à 1637.31 cm^{-1} et 1104.49 cm^{-1} correspondent respectivement au mode de vibration de C-O et Si-O-Si, et les autres bandes situées respectivement à 807.64 cm^{-1} , 465.67 cm^{-1} attribuée à la vibration de SiO [45].

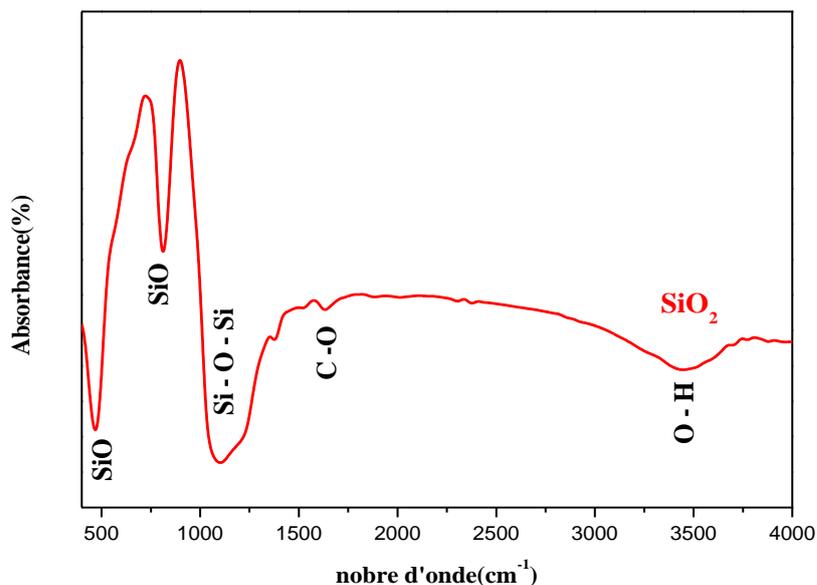


Figure III.8 : spectre FT-IR de la silice témoin.

La figure III.9 représente les spectres FT-IR des monolithes ZnO/SiO₂ préparées. On remarque la présence de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H à 3516.32cm⁻¹ due à la présence de quelques traces d'eau. Il y a présence également d'une bande Si-C à 2374cm⁻¹. Une bande à 1656.64cm⁻¹ correspond à la liaison C-O [46]. Des bande 1090.33 cm⁻¹ et 813 cm⁻¹ correspondent aux modes d'extensions de liaison Si-O-Si et l'extension de vibration de liaison Si-O. La vibration de la liaison Zn-O est observée à 443cm⁻¹. Ce résultat vient encore confirmer l'incorporation des cristallites de ZnO dans la matrice de silice.

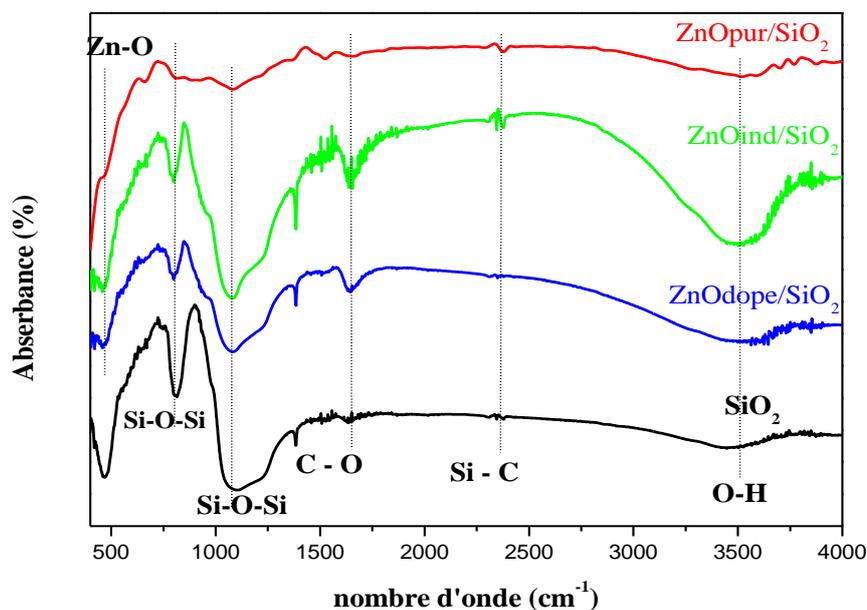


Figure III.9 : spectre FT-IR des monolithes de ZnO /SiO₂.

III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3. 1. Les poudres de ZnO

L'observation de la surface des poudres d'aérogel ZnO par microscopie électronique à balayage MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité de surface et la forme des grains. Les poudres ZnO obtenues sont caractérisées par MEB et les images correspondantes sont représentées sur la figure III.10, les particules de ZnO:Ce s'agglomèrent afin de former des grains sous forme de tores avec une haute densité. Les grains du ZnO com et ZnO pur semblent posséder une morphologie analogue à celle d'un flocon de neige [47],

Le spectre EDAX de la poudre de ZnO pur est représenté sur la figure III.10. On note la présence d'atomes de carbone due aux conditions expérimentales. La poudre obtenue est riche en atome d'oxygène et en atome de zinc [48].

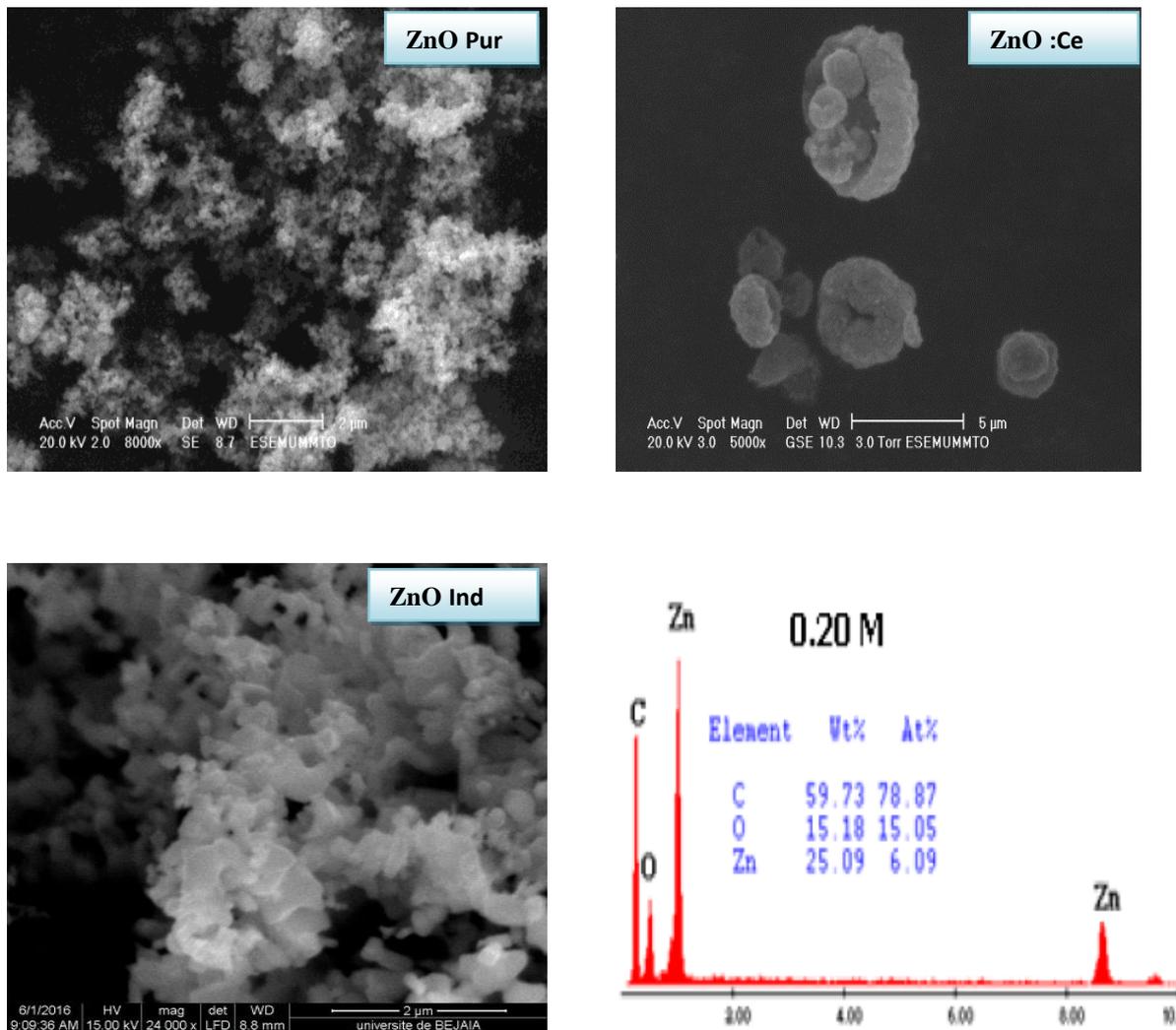


Figure III.10: Micrographies MEB et spectres EDAX de la poudre ZnO.

III.3.2. Les monolithes de ZnO /PS

La morphologie de polystyrène mise en évidence par MEB sur la figure III.11. Le matériau obtenu présente à leurs tours de petits pores cylindriques [49], Cet aspect peut être dû à la vaporisation du solvant (chloroforme).

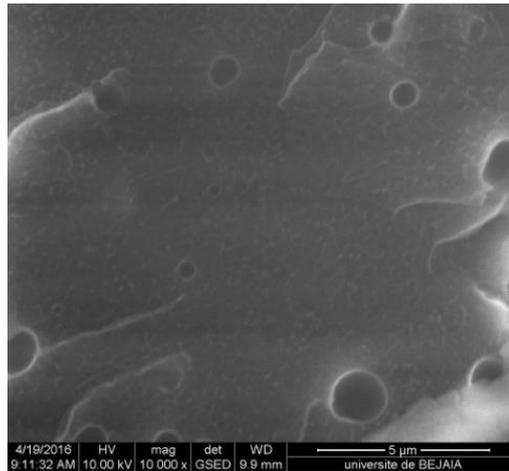


Figure III. 11 : Micrographies MEB de monolithe de polystyrène.

La figure III.12 montre une image MEB des nanocomposite monolithique ZnO/PS qui est constituée de grains sphériques de petites tailles et agglomérés entre eux qui correspond à la poudre de ZnO, Ces grains sont répartis d'une manière hétérogène dans les échantillons [50,51], ce qui confirme l'incorporation du ZnO dans les pores de la matrice de polystyrène.

Les spectres EDAX des nanocomposites de ZnO/PS sont représentés sur la figure III.12, on note que les nanocomposites riches en atomes de carbone, d'oxygène et en atome de zinc [52].

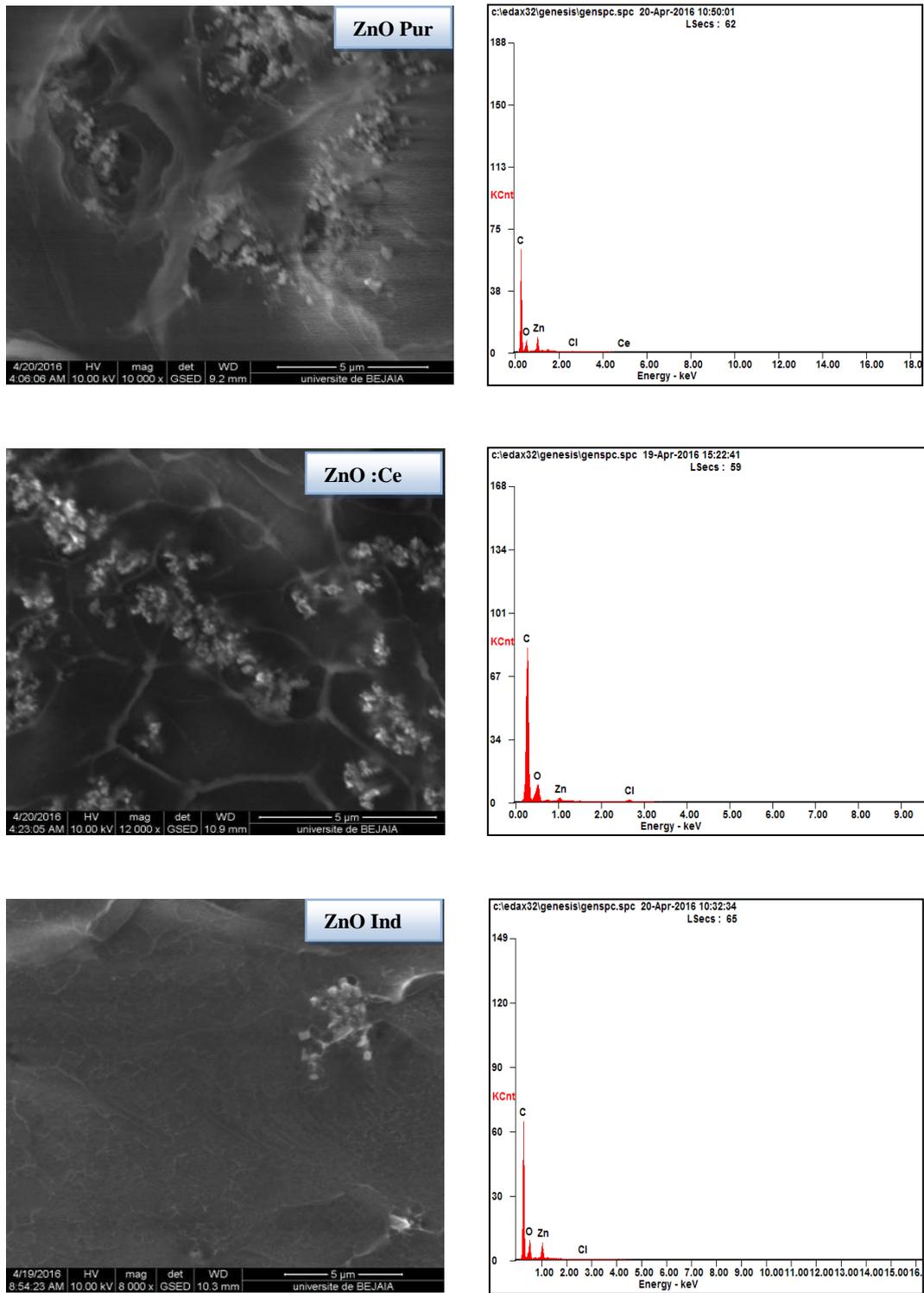


Figure. III. 12 : Micrographies MEB et spectres EDAX des monolithes ZnO/Polystyrène.

III.3.2. Les monolithes de ZnO /Silice

Une étude morphologique a été réalisée sur la surface des monolithes de la silice. L'image MEB obtenue est représentée sur la figure III.13. Le matériau obtenu a une forme d'un flocon de neige.

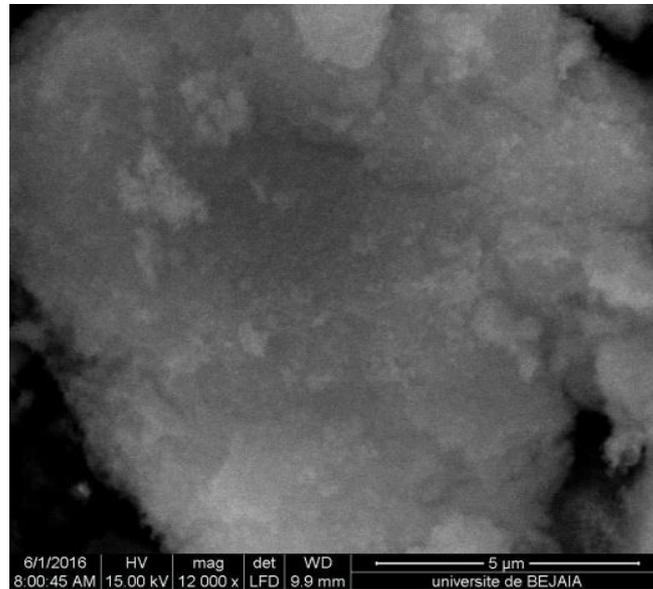


Figure III. 13 : Micrographies MEB de monolithe SiO₂.

La figure III.14 présente les images MEB des nanocomposites monolithiques ZnO/SiO₂. On remarque un regroupement des particules de ZnO sur la silice qui donne une forme d'un flocon de neige. Présent des tailles des grains sensiblement identiques avec celle de la silice pur. Le recuit provoque l'interaction de ZnO et de silice pour former un willémite (silicate de zinc) [53]. Ces images montrent aussi que la surface est hétérogène et confirme l'incorporation de ZnO dans la matrice haute de silice [54].

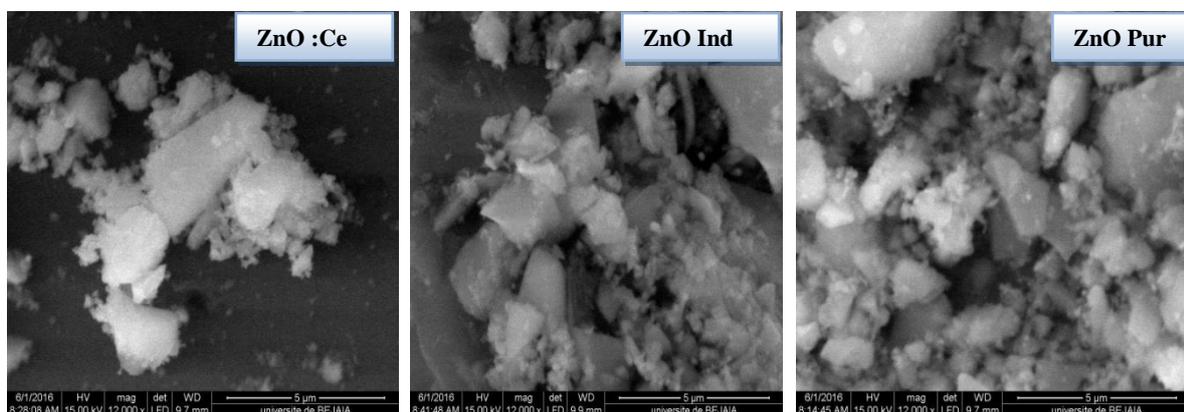


Figure III. 14 : Micrographies MEB des monolithes ZnO/SiO₂.

III.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis :

III.4. 1. Les poudres ZnO

Sur les spectres d'absorption des aérogels de ZnO pur, ZnO:Ce et commercial, on relève un bord d'absorption aux environ de 350nm. Les trois spectres d'absorption optique normalisée sont illustrés sur la figure III.15 [55,56].

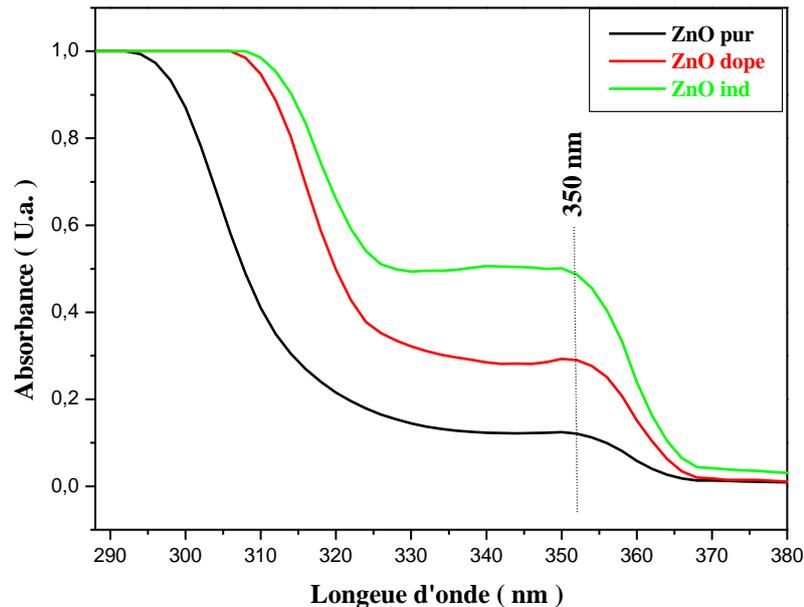


Figure III.15: Spectre d'absorption optique des aérogels de ZnO.

Le gap optique de ZnO obtenues pour les différents aérogel est déterminé par la méthode de la dérivée seconde [57] (figure III. 16). Les valeurs de ce gap sont données dans le tableau III.3. On remarque que les valeurs du gap, pour les différents aérogel, sont presque identiques et sont en accord avec celle de ZnO pur qui de l'ordre de 3,4eV [58,59].

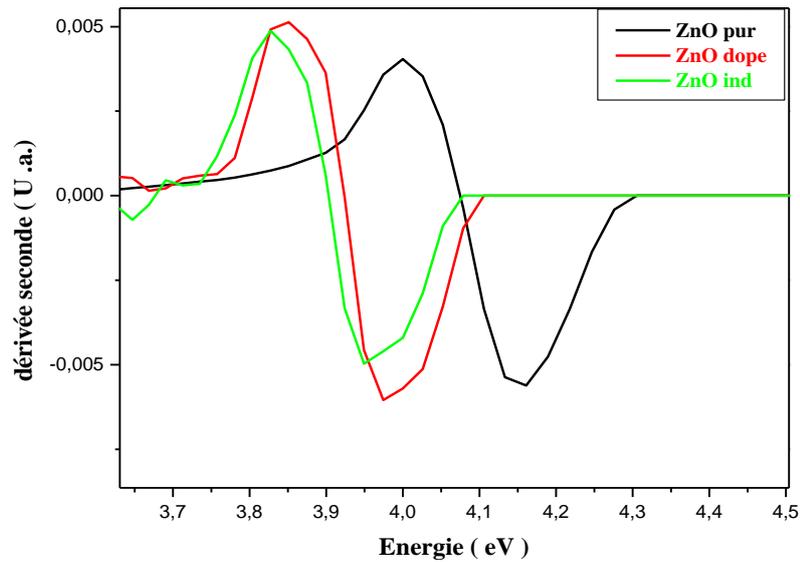


Figure III.16 : Gap optique des poudres ZnO.

Tableau III.3 : Valeurs du gap des aérogels de ZnO.

aérogels	ZnO:Ce	ZnO pur	ZnO com
Gap (eV)	3.92	4.16	3.94

III.4.2. Les monolithes de ZnO /PS

Les spectres (a) et (b) de la figure III.17 représentent les spectres d'absorption optique de PS et leur gap optique respectivement.

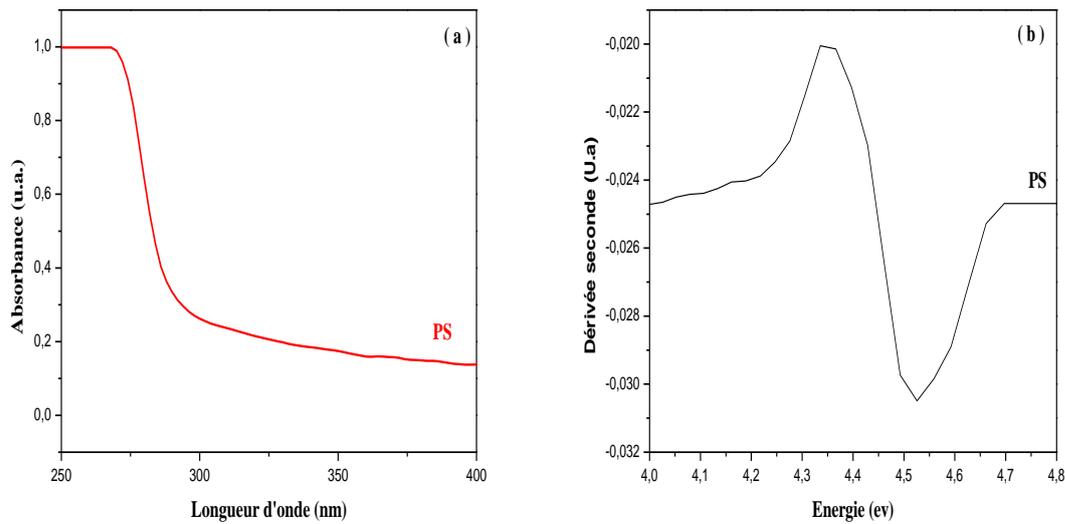


Figure III.17 : (a) Spectre d'absorption optique de monolithe PS.
(b) Gap optique de monolithe PS.

Le spectre d'absorption optique d'un monolithe de polystyrène est montré sur la figure III.17(a). On observe la présence d'un bord d'absorption à 269.61 nm qui est probablement due aux centres colorés (lacunes) présents dans le polystyrène.

Le gap optique du polystyrène, calculé par la seconde dérivée de l'absorption optique, est de 4,52 eV (figure III .17 (b)). Ce résultat est conforme avec celui trouvé par Zhao et al. Qui est de l'ordre de 4,78 eV [58].

Les spectres (a) et (b) représentés sur la figure III.18 montrent les spectres d'absorption optique des monolithes ZnO /PS et leurs gap optique respectivement.

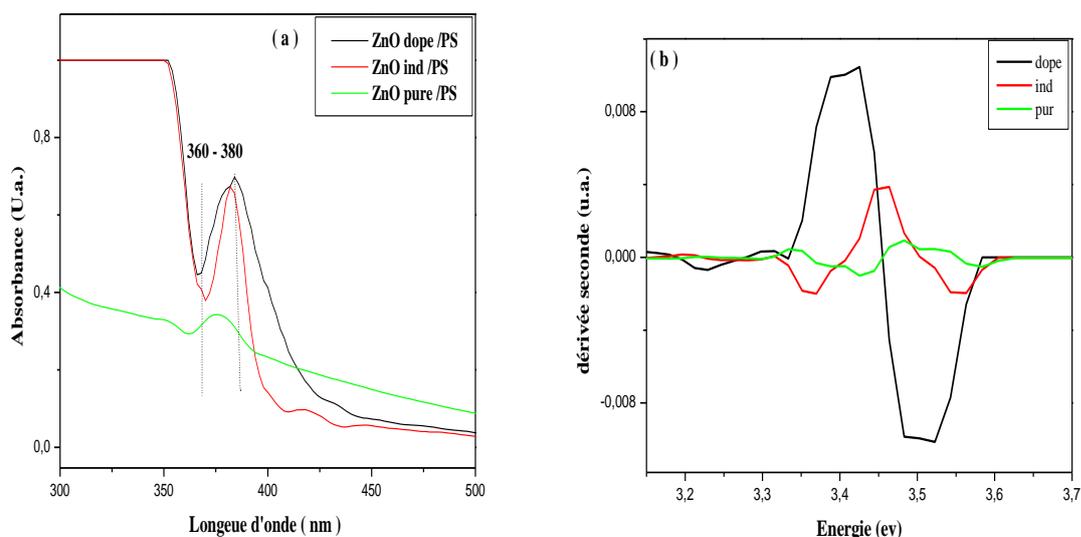


Figure III.17: (a) Spectre d'absorption optique des monolithes PS/ ZnO (dope, pur, com).

(b) Gap optique des monolithes PS/ ZnO (dope, pur, com).

Sur les spectres d'absorption des aérogels monolithique de ZnO (pur, dope et com) /PS on relève un bord d'absorption entre 360 nm et 380 nm.

Le gap optique obtenu pour différents échantillons est déterminé par la méthode de la dérivée seconde [57] (figure III. 17 (b)). Les valeurs de ce gap sont données dans le tableau IV.4.

Tableau III.4 Valeurs du gap des monolithes de ZnO /PS.

Les monolithes	ZnO :Ce /PS	ZnO pure /PS	ZnO com /PS
Gap (eV)	3.59	3.52	3.49

On observe une différence sur l'énergie du gap d'absorption de ZnO/PS par rapport à celle du PS pur, Cette différence nous informe sur la présence des cristallites du ZnO dans la matrice du PS et confirme les résultats obtenus précédemment par la diffraction des rayons X.

III.4.3. Les monolithes de ZnO /SiO₂

Les figures (a) et (b) montrent les spectres d'absorption optique de la silice et leur gap respectivement.

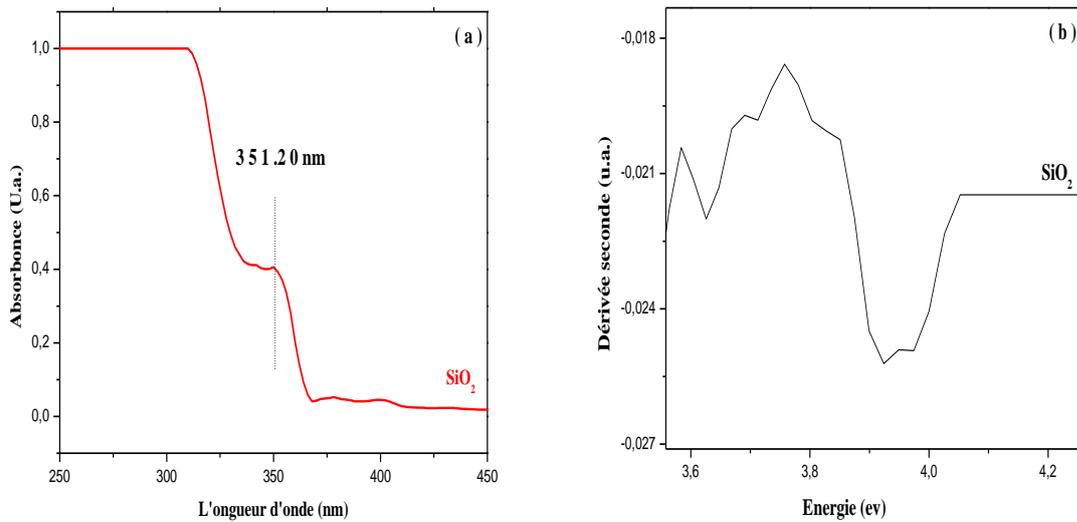


Figure III.18 : (a) Spectre d'absorption optique de monolithe SiO₂.

(b) Gap optique des monolithes SiO₂.

Sur le spectre d'absorption de monolithe de SiO₂, on observe un pic d'absorption à 351,20 nm.

La valeur du gap énergétique de l'échantillon, déterminée par la méthode de la seconde dérivée [57], est 3,84 eV comme le montre la figure III.18.b. Une valeur qui est en accord avec les données des travaux de Wang et al. [59] qui ont abouti à 3,92 eV en tenant compte des défauts de structure.

Les figures (a) et (b) montre les spectres d'absorption optique des monolithes ZnO/SiO₂ et leurs gap respectivement.

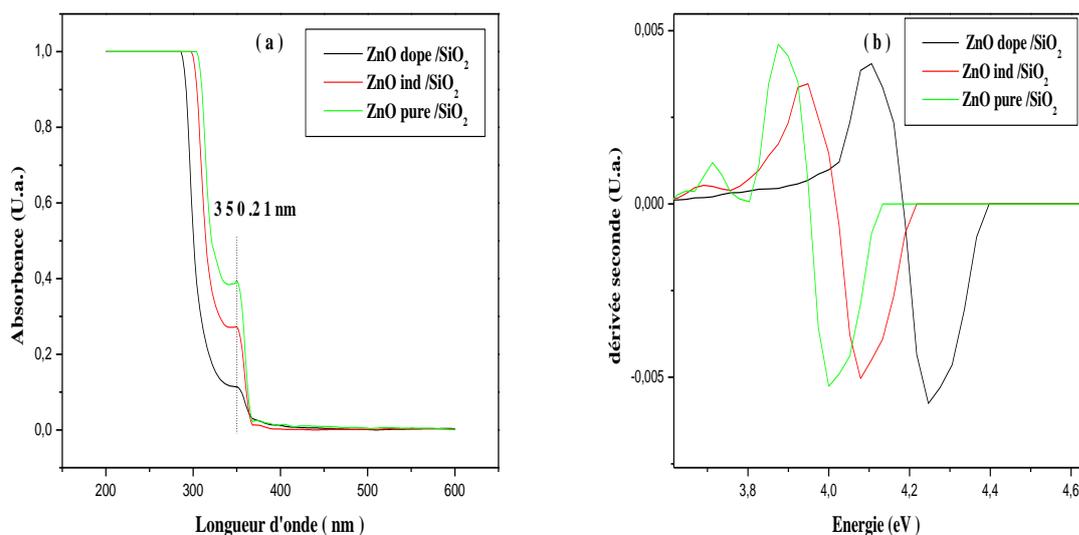


Figure III.19 : (a) Spectre d'absorption optique des nanocomposites de ZnO /SiO₂.

(b) Gap optique des nanocomposites de ZnO /SiO₂.

Sur les spectres d'absorption des aérogels monolithique de ZnO (pur, dope, et Com) /SiO₂ on relève un bord d'absorption aux environ de 350,21 nm. Les spectres d'absorption optique normalisée pour les différents échantillons sont illustrés sur la figure III. 19. (a).

Le gap optique obtenu avec différentes échantillons est déterminé par la méthode de la dérivée seconde (figure III.19 (b)). Les valeurs du gap sont données dans le tableau IV.5.

Tableau III.5 Valeurs du gap des monolithes de ZnO / SiO₂.

Les monolithes	ZnO :Ce /SiO ₂	ZnO pur /SiO ₂	ZnO ind /SiO ₂
Gap (eV)	4.24	4	4.08

On observe une différence sur l'énergie du gap d'absorption de ZnO/SiO₂ par rapport à celle du SiO₂ pur, Cette différence nous informant aussi sur l'incorporation des cristallites du ZnO dans la matrice du SiO₂ et confirment les résultats obtenus par FT-IR.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration des monolithes du polystyrène et de la silice SiO_2 purs et insertion par des nanocristallites du semi-conducteur à grand gap ZnO. L'élaboration des monolithes ZnO/ SiO_2 sont réalisées par le procédé sol gel, par contre les monolithes ZnO/PS sont réalisées par le mélange en solution.

Pour l'oxyde semi-conducteur investi, le choix a porté sur le ZnO pour ses particularités optiques et structurales très sollicités pour des applications technologiques spécifiques. La silice et le polystyrène sont utilisés comme milieu support pour les nanocristaux de ZnO. Ils ont été choisis pour leur transparence dans le domaine de l'activité optique du semi-conducteur ZnO.

Les poudres d'aérogel de ZnO pure, dopé et commercial ont été caractérisés par plusieurs techniques.

Les monolithes élaborés ont subi plusieurs caractérisation à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge, la spectrophotométrie UV-Vis et la microscopie électronique à balayage.

La diffraction des rayons X a montré l'incorporation de cristallites du semi-conducteur ZnO dans la matrice du polystyrène par l'apparition sur les spectres de pics de diffraction propres aux cristallites de dopage. Dans le cas des monolithes du polystyrène l'allure des spectres permet de déduire l'orientation aléatoire des cristallites et leur bonne qualité cristalline.

Les spectres infrarouge ont confirmé le résultat de la diffraction des RX sur l'incorporation des cristallites de ZnO dans les matrices élaborés en faisant apparaître des pics correspondant aux modes de vibration du réseau cristallin du semi-conducteur de dopage ZnO.

Les spectres d'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur de dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui des matrices hôtes. Ce décalage est dû à la présence des cristallites de ZnO. Ce résultat confirme l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes et met en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

Conclusion générale

Les micrographies MEB ont montré la morphologie des grains du semi-conducteur ZnO, les matrices hôte du polystyrène et la silice, et la morphologie du semi-conducteur ZnO dans les matrices hôte.

Références bibliographiques

- [1]: EL GHOUL Jaber. "Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium." Mémoire de master, Tunis 2007.
- [2]: MEDDOURI Melaaz. "Synthèse par le procédé sol-gel modifié des agrégats nanométriques de ZnO pur et dopé Ce : étude des propriétés structurales et optiques." Thèse de doctorat, Bejaia 2015.
- [3]: Khaled Zhour. "Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel." Mémoire de master, Biskra 2014.
- [4]: Zouhair SOFIANI. " Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. " Thèse de doctorat, d'Angers 2007.
- [5]: BOUDJOUAN Fares. " Étude de l'effet du stabilisant et du dopage argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel. " Mémoire de master, Bejaia 2013.
- [6]: K. Mukae, Ceramic Bulletin. "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide." American Ceramic Society bulletin ,1987.
- [7]: Carole PAGES. " Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation." Thèse de doctorat, Toulouse III 2007.
- [8]: C. Klingshirn. "ZnO: material, physics and applications." CHEMPHYSCHEM 8 (6) 2007.
- [9]: Kumari, M., Khan, S.S., Pakrashi, S. et al." Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of *Allium cepa*." Journal of Hazardous Materials, 2011.
- [10]: ATTALLAH Mourad. "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel."Mémoire de Magister, Constantine 2010.
- [11]: Soraya MAHIOUT. " Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins. " Thèse de doctorat, Annaba 2011.
- [12]: A. Potdevien-Caumond. " synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructures applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. " Thèse de doctorat, France 2007.
- [13]: C. J. Brinker et G. W. Sherer. " Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing. " Academic press, INC, USA. 1990.
- [14]: H. Kozuka et S. Sakka. " Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing,

Références bibliographiques

Characterization and Applications. " Springer, 2005.

[15]: L. C. Klein. " Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes. " Noyes Publications, 1988.

[16]: S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 ,2003.

[17]: ARAB Louiza. " Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. " Thèse de doctorat,Constantine 2012.

[18]: Zarzycki. J. "Monolithic xero and aerogel for gel glass processes. In: Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites. "Edited by Hench L.L. & Ulrich.

[19]: L. C. Klein." Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes, Chapitre 10: Monolith formation from the sol-gel process. "Noyes Publication, New Jersey, 1988.

[20]: Bariza Troudi. " Elaboration et caractérisation des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO dispersés dans deux matrices : Le polymère polystyrène et la silice SiO₂. " Mémoire de magister, Constantine 2006.

[21]: R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, 1996.

[22]: P. Scherrer, Göttinger Nachr 1918.

[23]: C. M. Lampert. "Heat mirror coatings for energy conserving windows." Solar Energy Material 6 ,1981.

[24]: R. Ayouch et al, Thin solid films 426, 2003

[25]:H.H. Willard, L.L. Merritt Jr, et al. "Instrumental Methods of Analysis." Wadworth Publishing Compnay, New York 1981.

[26]: P. R. Griffiths, J. A. De Haseth . "Chemical infrared Fourier transform spectroscopy." Wiley, New York 1986.

[27] : A. Othmani, J. C. Plent, E. Berstein, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet, P. Gilliot, R. Lévy, J.B. Grun. " Nanocrystals of CdS dispersed in a sol-gel silica glass: optical properties." Journal of Crystal growth ,1994.

[28]: Barret C.S., Massalski T.B., Structures of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data; Pergamon Press: Oxford, UK, 1980.

[29]:CHELOUCHE Azeddine. "élaboration des nanocomposites Znse/silice, ZnO/silice, Znse/polystyrene et ZnO/ polystyrène. caractérisation structurale et optique. " Thèse de doctorat, Constantine 2007.

- [30] : E.A. Meulenkaamp, J. Phys. Chem. B 102, 1998.
- [31]: L. Spanhel and M.A. Anderson, J. Am. Chem. Soc, 1991.
- [32]: G. Redmond, A. O'Keeffe, C. Burgess, C. MacHale and D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. 97, 1993.
- [33]: I. Yu, J. Phys. Chem. Solids ,1996.
- [34]: V. Noack and A. Eychmüller, Chem. Mater.2002.
- [35]: Haiying Xiao, Chundong Li, Dezhuang Yang, Shiyu He, Optical degradation of silicone in ZnO /silicone white paint irradiated by 200 Kev protons, nuclear instruments and methods in physics research.2008.
- [36]: T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Sol-gel nanocrystallines ZnO : Ag films : Structural and optical properties, Superlattices and Microstructures. 2014.
- [37]: M. Ahmad, E. Ahmad, Z.L. Hong, N.R. Khalid, W. Ahmad, A.Elhissi, Graphene Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation.2013.
- [38]: Z. Jiang, Z. Huang, P. Yang, J. Chen, Yi Xin, JingweiXu, High PL-efficiency ZnO nanocrystallites/PPV composite nanofibers.2008.
- [39]: A.N. Mallikan, A.RamachandraReddy, K. SowriBabu, K. VenugopalReddy, Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles, 2014.
- [40]: Y.C. Lee, C.S.Yang,H.J. Huang, S.Y.Huc, J.W.Lee, C.F.Cheng, C.C.Huang, M.K. Tsai, H.C.Kuang, Structural and optical properties of ZnO nanopowder prepared by microwaveassisted synthesis.2010.
- [41]: Que W, Zhou Y, Lam YL , Chan YC , Kam CH. Thin Solide Film, 2000.
- [42]: P. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 2006.
- [43]: J. Zhang, G. Gao, M. Zhang, D. Zhang, C. Wang, D. Zhao, F. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006.
- [44]: R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, *Chemical Engineering Journal*, 2006
- [45]: Efimov, A.M. and Pogareva, V.G. IR Absorption Spectra of Vitreous Silica and Silicate Glasses: The Nature of Bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} Region. *Chemical Geology*, 2006.
- [46]: O.trabelsi. " etude des materiaux hybrides organiques- inorganiques élaborés par le procédé sol-gel. " Thèse doctorat, France 2011.
- [47]: T. Mahdaoui, M. HamidoucheN. Bouaouadja And J. M. Albella . "caracterisation de couches minces zno elaborees par pulverisation cathodique. " Verres, Céramiques & Composites ,2014.

- [48]: K. F. Konan, B. Hartiti¹, B. Aka, A. Ridah¹, K. Dakhsi¹, Y. Arba¹ and P. Thevenin . "propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (zno) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating." 2010.
- [49]: Rim Majdoub Hajtai." polymers nanoporeux et fonctionnalisés à morphologie contrôlée : de la conception aux Applications." Thèse de doctorat, Paris 2012.
- [50]: Erjun Tang A, Hong Liu A, Liming Sun A, Erli Zheng A and Guoxiang Cheng b . "Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion." European Polymer Journal 43,2007.
- [51]: Yang Yang, Ying Chu, Yanping Zhang, Fuyong Yang and Jinglin Liu." polystyrene-zno core-shell microspheres and hollow zno structures synthesized with the sulfonated polystyrene templates." Journal of Solid State Chemistry 179, 2006.
- [52]: Jianjun Zhang, Ge Gao, Ming Zhang, Dan Zhang, Chunlei Wang, Dacheng Zhao and Fengqi Liu . "ZnO/PS core-shell hybrid microspheres prepared with miniemulsion polymerization." Journal of Colloid and Interface Science 301, 2006.
- [53]: A. Chelouche, D. Djouadi and A. Aksas." Structural characterization of SiO₂/Zn₂SiO₄: Ce nanocomposite obtained by sol gel method." Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences ,2014.
- [54]: V. L. Chandraboss, B. Karthikeyan, J. Kamalakkannan, S. Prabha, and S. Senthilvelan . " sol-gel synthesis of tio₂/sio₂ and zno/sio₂ composite films and evaluation of their photocatalytic activity towards methyl green." Journal of Nanoparticles, 2013.
- [55]: S. K.Mishra, R. K. Srivastava, S.G. Prakash. "ZnO nanoparticles: Structural, optical and photoconductivity characteristics." Journal of Alloys and Compounds ,2012.
- [56]: S.K. Mishra, R.K. Srivastava, S.G. Prakash, R.S. Yadav, A.C. Panday. "Photoluminescence and photoconductive characteristics of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles." Opto – Electronics review ,2010.
- [57]: B. V. Zhuk, V. N. Khamylov, B. S. Kaverin, et al. : Poverkhnost 7 ,1982.
- [58]: P.Q. Zhao, X.L. Wu, J.Y. Fan, Paul K. Chuc, G.G. Siu, Scripta Materialia, 2006.
- [59]: Y. Wang, M. Wang, X. Yao, F. Kong, L. Zhang : J. Crys. Growth 268, 2004.