



République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique



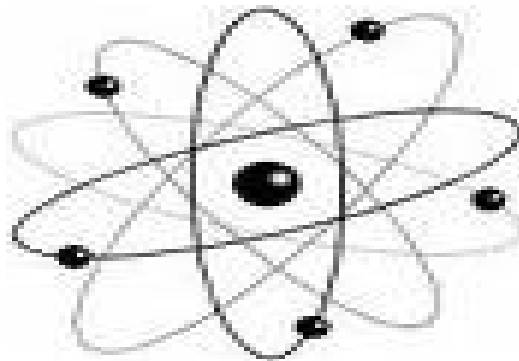
Université Med Khider Biskra

Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master
Intitulé :

**Elaboration et Caractérisation
des nanopoudres de ZnO
par Voie Chimique Sol-gel**

Presenté par:

Khaled Zhou

Devant le Jury Composé par :

Sengouga nouredine Arab Louiza Tibermacine Toufik	<i>Profes seur M.C. « B » M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra Université Med Khider- Biskra Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Présid ent Rappo rteur Exami nateur</i>
--	--	--	--

Année Universitaire

2013-2014

Sommaire

Remerciement

I

Sommaire

II

Introduction générale

01

Chapitre I :Généralités sur ZnO

Introduction

03

I.1 Quelques propriétés de ZnO

03

I.1.1 Propriétés cristallographiques

03

I.1.2 Propriétés électriques de ZnO

05

I.1.3 Propriétés optiques de ZnO

06

I.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

07. **I.1.5** Effet piézoélectrique

07

I.1.6 propriétés mécaniques

08

I.2 propriétés des nanoparticules de ZnO

08

I.2.1 Propriétés structurales.

08

I.2.2 Propriétés optiques

09

I.2.3 Propriétés piézoélectriques.

10

I.2.4 Propriétés électriques

11

I.2.4.1 .Propriétés électriques des nanofils de ZnO

11

I.3 Applications de l'oxyde de zinc

12

I.3.1 Utilisation de poudres de ZnO

12

I.3.2 Utilisation de ZnO en couche minc

13

**Chapitre II: Méthodes d'Elaboration Et Techniques de
Caractérisations des poudre de ZnO**

Introduction

15

II.1 Méthodes d'élaboration du ZnO

15

II.2 Méthode sol- gel

16

II.2.1 Description

16

II.2.2 Réactions chimiques prédominantes

17

II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse

17

II-2-2-2 Réaction de condensation

18

. II.2.3 La transition sol-gel	19
II.2.4 Gélification et structure du gel	20
II.2.5 Vieillissement des gels	21
II.2.6 Vieillissement de sol	21
II.2.7 Traitement Thermique	21
II.2.7.1 Séchage du gel	21
II.2.7.2 Recuit	23
II.2.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	24

II.3. Elaboration de nanopoudres de ZnO

25

II.3.1 Les étapes de travaille	25
--------------------------------	----

II. 3.2 Les conditions expérimentales	26
---------------------------------------	----

II.3.2.1 Effet du temps de la gélification tg	27
---	----

II.4 Techniques de caractérisation de nanopoudres ZnO

29

II.4.1 Caractérisation des propriétés structurales diffraction des rayons X	30
---	----

II.4.1.1	Principe de la diffraction des rayons X	30
II.4.1.2	Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille	30
II.4.1.3	Détermination de la taille des grains	31
II.4.1.4	Principe de fonctionnement du diffractomètre	31
II.4.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	33
II.4.2.1	Principe de la spectroscopie infrarouge	33
II.4.2.2	Principe du spectrophotomètre infrarouge	34

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction

36

III.1 .La diffraction des rayons X

36

III.1.1 Analyse des spectres des rayons X

36

 III.1.1.1 Calcule de la taille des grains

38

 III.1.1.2 Calcule des paramètres a et c de la maille élémentaire

38

 III.1.2 .Influence du temps de lagélification

40

III.2 Spectrophotométrie Infrarouge

44

Conclusion générale

45

Références bibliographiques

46

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygrophile. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

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

Les chercheurs sont récemment penchés sur l'étude des propriétés de l'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, il présente de nouvelles propriétés très intéressantes qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application.

La finalité de cette étude repose sur l'élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO avec la méthode sol-gel, cette méthode est simple non coûteuse, elle est basée sur des réactions chimiques. Elle nous a permis d'obtenir des poudres homogènes et assez fines.

Le manuscrit s'articule en trois chapitres : Dans le premier chapitre on a exposé les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des principales propriétés (cristallographiques,

Introduction générale

électriques, optiques, piézoélectriques, mécaniques, chimique et catalytiques) de ZnO sous toutes ses formes : massif, et nanopoudre. Ce chapitre est terminé en évoquant quelques applications très intéressantes de ZnO sous forme de couche mince et de nanopoudre.

Dans le deuxième chapitre on a énuméré quelques méthodes d'élaboration des nanopoudres, en détaillant la méthode chimique sol gel, adopté dans ce travail pour la préparation des poudres de ZnO en faisant varier les conditions expérimentales : le temps de gélification. Dans la deuxième partie du chapitre, on a cité les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurale des nanopoudres de ZnO pur, Pour cela deux techniques ont été utilisées, la première est la diffraction des rayons X et la deuxième Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

ملخص

هذا العمل هو عبارة عن دراسة للخصائص البنيوية و المورفولوجية للمساحيق النانومترية لأكسيد الزنك النقي، أظهرت هذه المساحيق النانومترية خصائص فيزيائية جديدة، هذه الأخيرة فتحت الأبواب أمام تطبيقات هامة وواعدة لمساحيق أكسيد الزنك النانومترية' حيث يمكن استغلالها لصناعة مرسلات في مجال الضوء المرئي وكذا الإلكترونيات ناقلة شفافة .

حضرت مساحيق أكسيد الزنك في هذه الدراسة باستعمال طريقة sol gel وهي عبارة عن طريقة كيميائية لينة' غير مكلفة وسهلة الانجاز. لدراسة تأثير الشروط التجريبية على الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك' تم تحضير العينات في أزمنة تجمد مختلفة tg.

مختلف التحاليل البنيوية والمورفولوجية و السبكتروكوبية سمحت لنا بالقول بأن:

مساحيق أكسيد الزنك المحضرة أظهرت بنية بلورية سداسية ذات تبلور جيد . وذات بعد حيبي نانومتري. سجلنا اصغر بعد حيبي للمساحيق المحضرة في زمن ساعات $tg = 5$.

كلمات المفتاحية: مساحيق النانومترية' sol gel أكسيد الزنك' انعراج الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء.

Résumé

Ce travail est une étude des propriétés structurales et morphologiques des poudres de l'oxyde de zinc nanométrique pur. Ces poudres nanométrique a révélé des nouvelles propriétés physiques, qui ouvrent les portes à des applications importantes et prometteuses aux poudres de l'oxyde de zinc nanométrique, il peut être exploité pour la fabrication d'émetteurs dans le domaine de la lumière visible, ainsi que dans la fabrication des électrodes transparent.

Dans cette étude, On a préparé les poudres d'oxyde de zinc en utilisant la méthode sol-gel, qui est une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre.

Pour étudier l'effet des conditions expérimentales sur les propriétés structurales des échantillons d'oxyde de zinc on a préparé les échantillons à des temps de gélification (tg) différents.

Diverses analyses structurales et morphologiques nous ont permis de dire que:

les poudres d'oxyde de zinc préparées ont montré une structure cristalline hexagonale de bonne cristallisation, avec une taille de grains de l'ordre

nanométrique, nous avons enregistré une taille très fine pour les préparées au temps de gélification $t_g=5h$.

Mots-clés: Poudre nanométrique, sol-gel, oxyde de zinc, diffraction des rayons X, infrarouge

Chapitre I : Généralités sur ZnO

Introduction

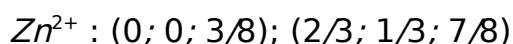
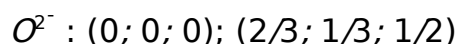
Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO), ainsi ses diverses utilisations dans le domaine industriel, que ce soit sous la forme de couches minces ou des poudres.

I.1 Quelques propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant- tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [1]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [2, 3].

I.1.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P6_3mc$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :



Dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Figure I.1).

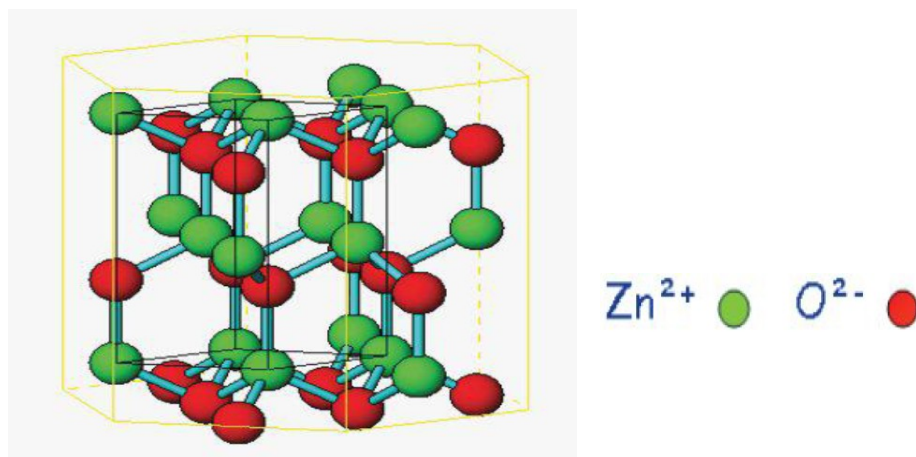


Figure I.1: Structure cristalline du ZnO [4].

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{+2} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques cristallographiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [5], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de

Chapitre I : Généralités sur ZnO

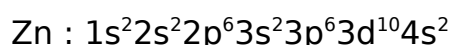
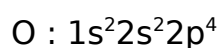
luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å	Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å Zn^{2+} = 0,06 Å	O neutre = O^{2-} = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0,74 Å O^{2-} = 1,24 Å	

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [7].

I.1.2 Propriétés électriques de ZnO

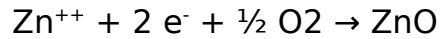
Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux

Chapitre I : Généralités sur ZnO

électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



La figure I.2 [8] illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et le plus bas de la bande de conduction a une forte contribution des états 4s du Zinc.

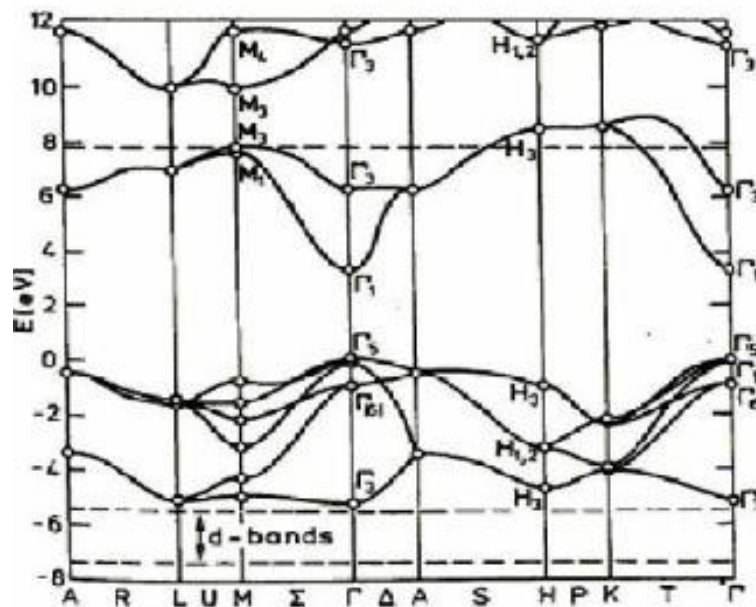


Figure I.2 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stoechiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante du ZnO a une valeur de 3.37 eV [9].

Chapitre I : Généralités sur ZnO

I.1.3 Propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [10]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [11,12]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [13,14].

I.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux

Chapitre I : Généralités sur ZnO

propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...) [15].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [16,17]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [18], ou encore l'oxydation des phénols [19].

I.1.5 Effet piézoélectrique

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [20]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I.1.6 propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Chapitre I : Généralités sur ZnO

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique

I.2 propriétés des nanoparticules de ZnO

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, ces propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

I.2.1 Propriétés structurales

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi conducteurs en 2001 [21], les nanostructures ont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemple, la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocoms, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts, les nanowires et les nanocages, la figure (I.3) [22] montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO).

Chapitre I : Généralités sur ZnO



Figure I.3: Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenus par évaporation thermique de poudres.

Les nanobelts fabriqués par cette technique présentent une grande pureté et uniformité ainsi qu'une bonne qualité structurale exempte de dislocations. C'est pour quoi, ces nanomatériaux ont trouvé plusieurs champs d'application comme dans les détecteurs de gaz [23] et les nanoresonateurs [24]. La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultante.

P.X. Gao et Z.L. Wang [25] ont utilisé un mélange de poudre de ZnO et de SnO₂ comme source car la décomposition de SnO₂ à haute température permet de séparer Sn de O. A ce moment là, Sn jouera le rôle de catalyseur et permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de ZnO.

I.2.2 Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation, à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées. [26,27]

L'étude des propriétés d'émission de nanoparticules et nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par voie organométallique a montré une forte

Chapitre I : Généralités sur ZnO

influence de la forme des particules et du ligand utilisé sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents. [27]

Lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies est noté (bleu shift), c'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, bleu ou encore blanche, cette dernière correspondant à la superposition des deux premières.



Figure I.4 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. [28]

Des nano agrégats de ZnO ont été réalisés par ablation laser en phase gazeuse, c'est une méthode efficace de dépôt de films minces de matériaux nanostructurés, leurs processus de condensation et de cristallisation à lieu dans un gaz ambiant (oxygène ou hélium) et les nanocristaux ainsi formé arrivent déjà refroidis sur le substrat. Ces films présentent une excellente qualité optique. Dans le trajet du faisceau laser une émission dans la région spectrale de l'ultra violet a été observée, les spectres de cette émission dépendent fortement de la puissance du laser.

Pour une puissance faible le spectre observé est constitué de deux

Chapitre I : Généralités sur ZnO

bandes de luminescence centrées à 3.27 et 3.06 eV. Ces bandes de luminescence sont attribuées aux nano- agrégats de ZnO. [29]

I.2.3 Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure würtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C.

L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement ($000\bar{1}$) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [22].

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

I.2.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques, ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20 G Ω . Cette résistance diminue d'un facteur de 3 sous éclairage montrant ainsi la création de paires (électrons-trous) dans les nanoparticules. [27]

Chapitre I : Généralités sur ZnO

I.2.4.1 Propriétés électriques des nanofils de ZnO

Des nanofils de ZnO ont été élaborés par électrodépôt, une technique à faible coût et très intéressante du moment où elle permet un contrôle de la qualité et des propriétés électrique des nanofils. Le principe de cette méthode est représenté dans la figure I.5

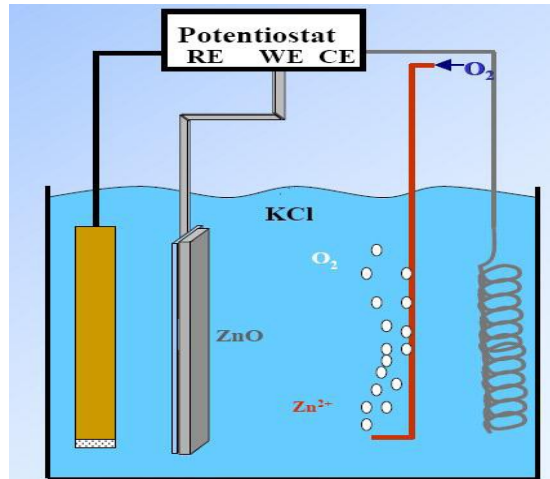


Figure I.5 : principe de l'électrodépôt des nanofils de ZnO.

La caractérisation structurale de ces nanofils démontre qu'ils cristallisent dans la phase wurtzite et croissent le long de l'axe c. Leur caractérisation optique démontre une forte diffusion dans la gamme 400-800nm et un gap de 3.35 eV [30]. Ces nanofils sont principalement utilisés dans la fabrication des cellules solaires nanostructurés dont la figure I.6 représente une cellule solaire à base de nanofils.

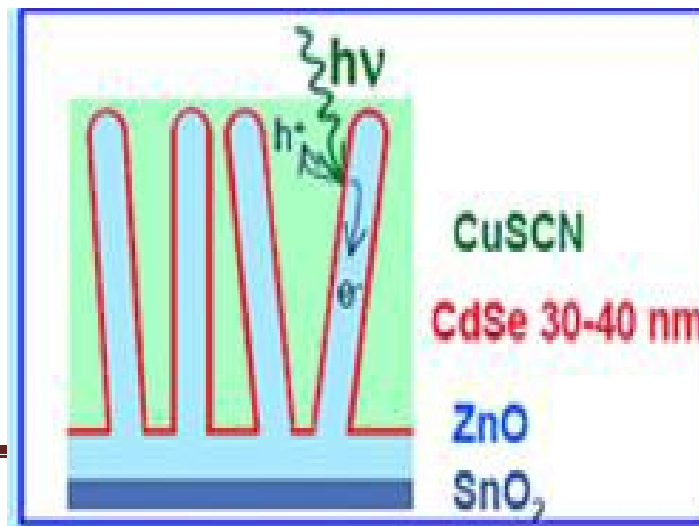


Figure I.6: Cellule solaire à base de nanofils. [31]

I.3 Applications de l'oxyde de zinc

I.3.1 Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du 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 ralentit le 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 frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [32]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite 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 de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [33].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.3.2 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [34], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [35], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les

Chapitre I : Généralités sur ZnO

communications radio et dans les traitements d'image [36]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [37]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [38]. Nanto *et al.* [39] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [40,41].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [42] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [43] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [44].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [45] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [46] contre la photodégradation.

Chapitre I : Généralités sur ZnO

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [47]. D'autres polymères, comme le polyester [48] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [49], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

Introduction

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les secteurs d'activité industrielle concernés occupent un large domaine et nous citerons, entre autres, le bâtiment (ciment, plâtre, peinture,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs,...) et médical (produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses, ...).

Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques techniques expérimentales utilisées dans l'élaboration de nanopoudres. De notre part nous développerons dans ce qui suit le procédé que nous avons adopté pour notre étude, le procédé sol-gel, utilisé pour la préparation des poudres de ZnO pures.

II.1 Méthodes d'élaboration du ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [50-51], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [52-53], l'ablation laser [54] et la pulvérisation cathodique [55]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [56], la méthode électrochimique [57], et enfin le procédé de spray pyrolyses [58].

Afin de répondre à la demande du milieu de la recherche scientifique et du développement industriel, des nanostructures de ZnO de différentes formes ont été synthétisées. Ces nano objets sont très intéressants car leur taille nanométrique permet non seulement la miniaturisation des dispositifs mais aussi l'obtention de propriétés physiques différentes de celles du matériau massif.

Il ya plusieurs méthodes d'élaboration des nanopoudres de ZnO pures, nous avons choisi pour notre étude le procédé sol-gel :

II.2 Méthode sol- gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

II.2.1 Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [59].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [59] :

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

- ❖ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.1.

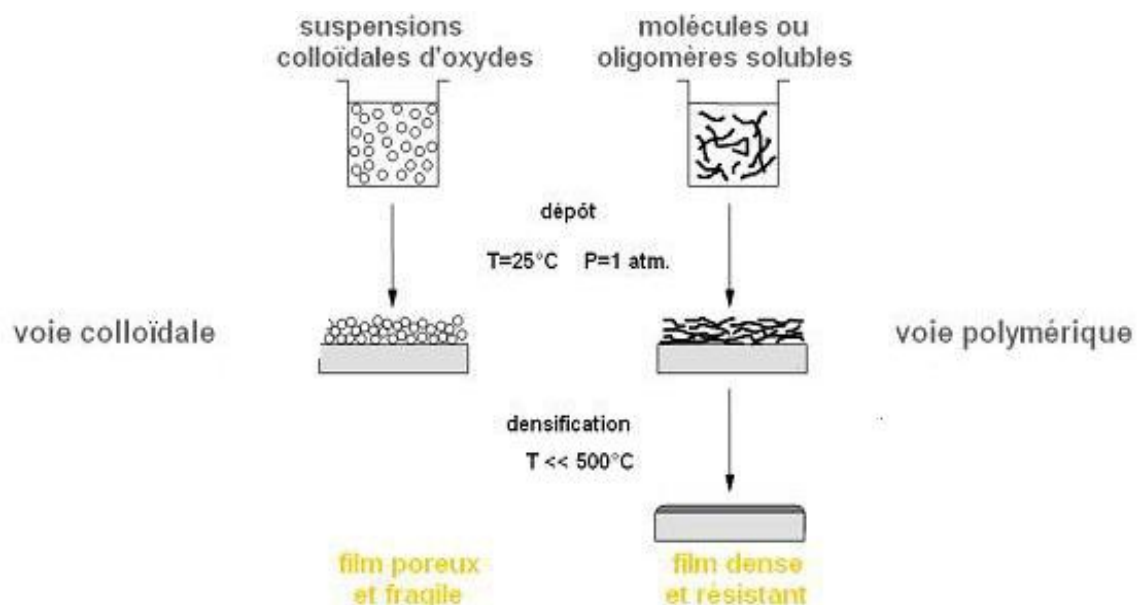


Figure II.1 : Procédé sol-gel [60].

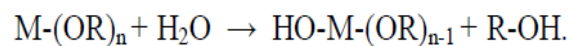
II.2.2 Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ où M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. [61-62]

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [63-64] :

II.2.2.1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau (figure II.2). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand -OH par un ligand -OR. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol.

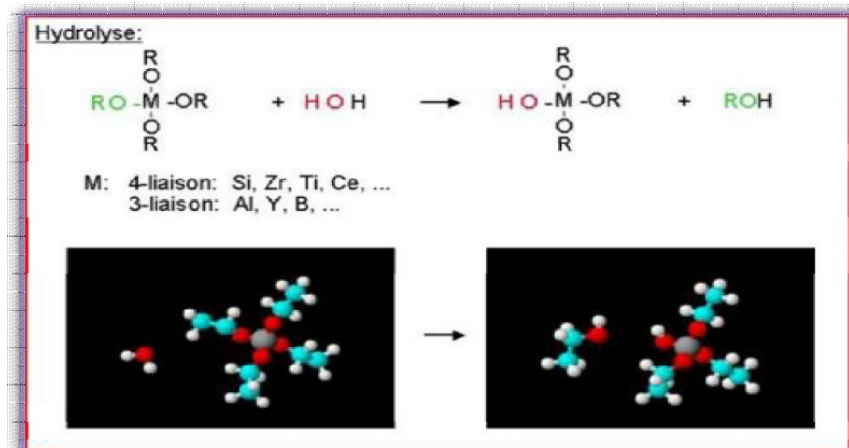
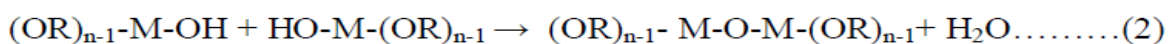
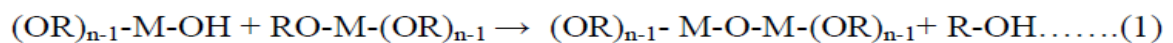


Figure II.2 : schématisation du processus d'hydrolyse [65]

II.2.2.2 Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

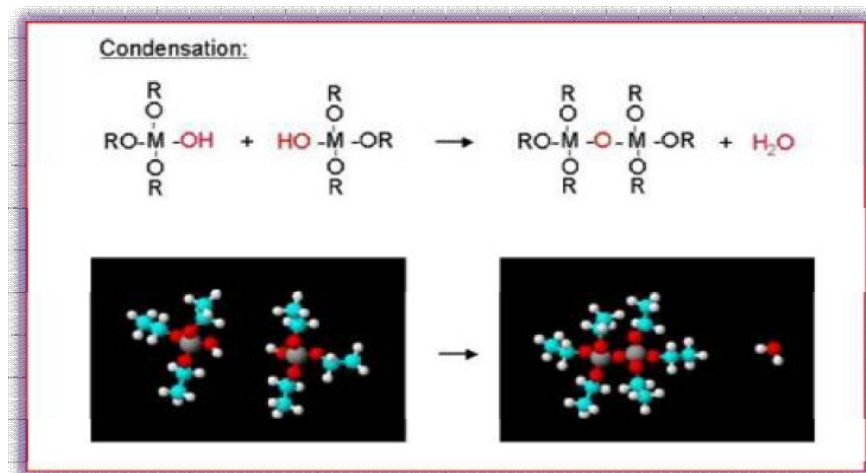


Figure II.3 : processus de condensation [65].

II.2.3 La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II.4.

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.

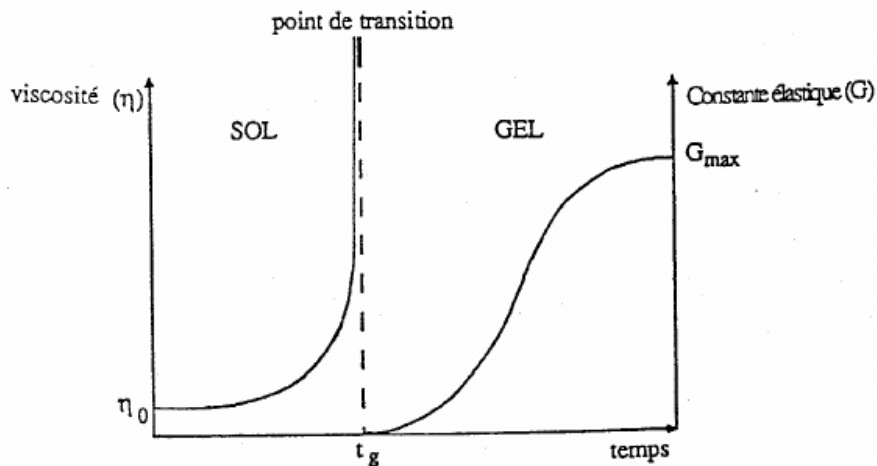


Figure II.4 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [66,67] La figure II.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 que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

II.2.4 Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-OM (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel (Figure II.5).

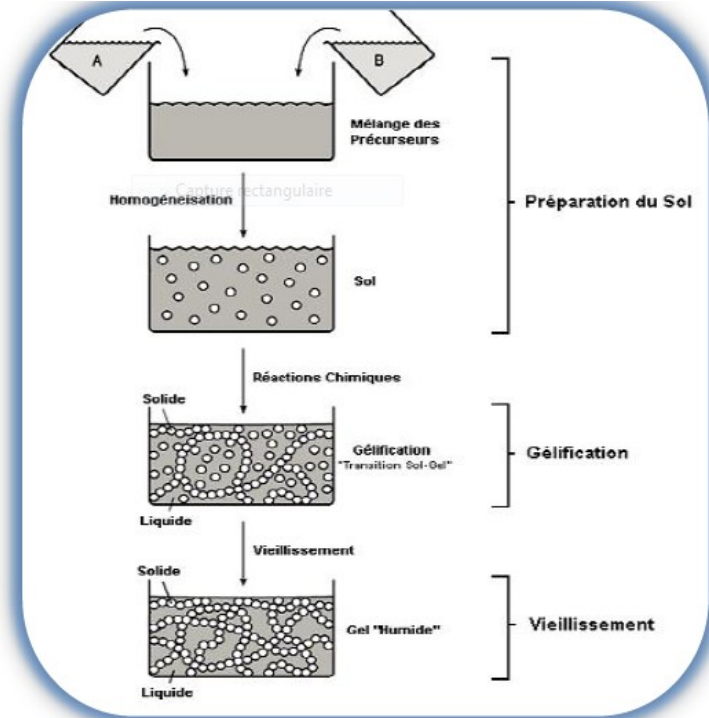


Figure II.5 : Les différentes étapes de formation des gels [68].

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [69].

II.2.5 Vieillessement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire [70] :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).

- le murissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

II.2.6 Vieillissement de sol

De même on peut parler de vieillissement du sol, Ce phénomène est caractérisé par la poursuite, au sein du sol, des réactions d'hydrolyse et de condensation se traduisant par une augmentation progressive de la viscosité. Des fibres de la solution ainsi que des séparations de phase peuvent être formés dans le sol [71,72]. La modification de la solution avec le temps est fonction de la température du solvant et pH [73]. Ce sol sera capable de se gélifier, une augmentation du pH ou de la température, a pour effet de favoriser les réactions de condensation ce qui catalyse le phénomène de vieillissement de la solution [71].

II.2.7 Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant

II.2.7.1 Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- ❖ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

- ❖ **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression levée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation.

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure II.6) [69]

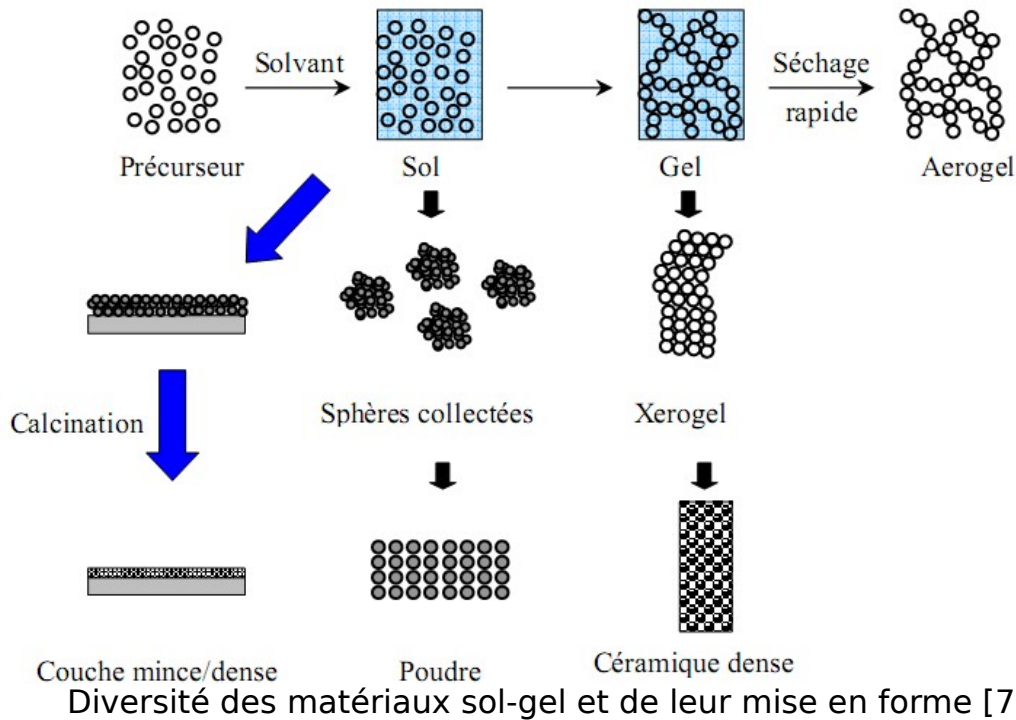


Figure II.6 :

II.2.7.2 Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [73].

Les recuit sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300° C et 700° C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. 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.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variable.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leur application.

II.2.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

- Les avantages du procédé sol-gel [75, 60] :
 - faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
 - mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
 - des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
 - grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
 - Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération
 - Les limites du procédé sol gel [76, 60] :
- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.

II.3 Elaboration de nanopoudres de ZnO

Pour fabriquer des poudres d'oxyde de zinc pur , par le procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont:

- ❖ **Acétate de zinc hydraté** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.



Figure II.7 : Acétate de zinc.

- ❖ **Acide citrique monohydrate**: joue le rôle d'une défloculation pour maintenir les particules en suspension.



Figure II.8: Acide citrique.

- ❖ **Ethylène glycol** : utilisé comme un solvant et agent de polymérisation.

II.3.1 Les étapes de travaille

Nos expériences ont été réalisées en portant dans un bain d'huile chauffé à une température, bien fixée, deux béchers en verre différents, dans l'un d'eux on a mis une concentration C1 d'acétate de zinc dissous dans l'éthylène-glycol (AZ), et dans l'autre une concentration C2 d'acide citrique dissous aussi dans l'éthylène-glycol (AC). L'homogénéité et la fixation de la température du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique et un thermo-contact. Le dispositif expérimental est placé sous une hotte aspirante, pour mesure de sécurité ; en effet certaines vapeurs peuvent être nocives.

Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain de huile on a mélangé les deux solutions, en ajoutant peu à peu la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) à la solution (acétate de zinc + éthylène glycol), on a obtenu un gel transparent qui est maintenu à la même température jusqu'à l'évaporation totale des gazes dégagés (vapeur d'eau et acide acétique).

Finalement et dans une nacelle on a soumis ce gel à la calcination dans un four à l'air afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...) et on a obtenu à la fin

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

une poudre très fine d'oxyde de zinc. Le montage d'élaboration est représenté dans la figure suivante

- (1) Support
- (2) Sonde
- (3) Bécher en verre
- (4) Bain d'huile
- (5) Agitateur magnétique

Figure II.9 : Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres

de ZnO par la voie sol-gel

II.3.2 Les conditions expérimentales

La préparation des poudres à l'échelle nanométrique nécessite un contrôle des conditions expérimentales jusqu'à l'obtention des paramètres optimaux. Les paramètres importants sont :

- ❖ La concentration des précurseurs chimiques.
- ❖ La température du bain.
- ❖ La durée de la formation du gel.
- ❖ La température de la calcination.
- ❖ La durée de la calcination.

II.3.2.1 Effet du temps de la gélification tg

Dans ce travail on a étudié l'effet de la durée de gélification 'tg'. Le tableau suivant présente les conditions expérimentales respectées, en mentionnant la variation du temps de gélification.

Concentration C1 (AZ) mol/l	Concentration C2 (AC) mol/l	Rapport des concentrations	Temps de gélification tg	Température de gélification	Température de calcination

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

		C1/C2		Tg	Tg
0.15	2.5	0.06	4h	130°C	500°C
0.15	2.5	0.06	5h	130°C	500°C
0.15	2.5	0.06	6h	130°C	500°C
0.15	2.5	0.06	7h	130°C	500°C

Tableau II.1 : Conditions expérimentales pour la préparation des poudres de ZnO.

Effet du temps de la gélification tg

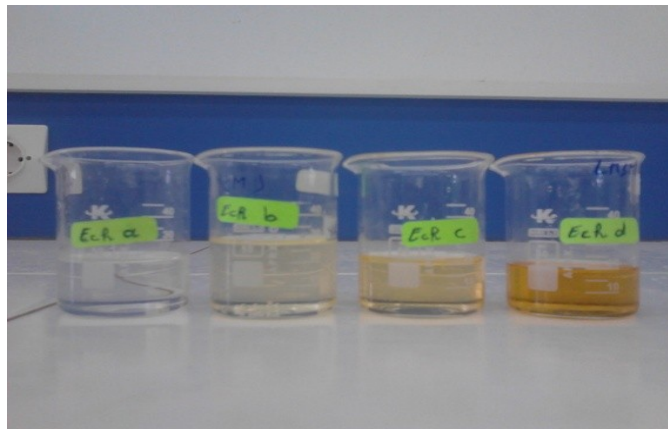
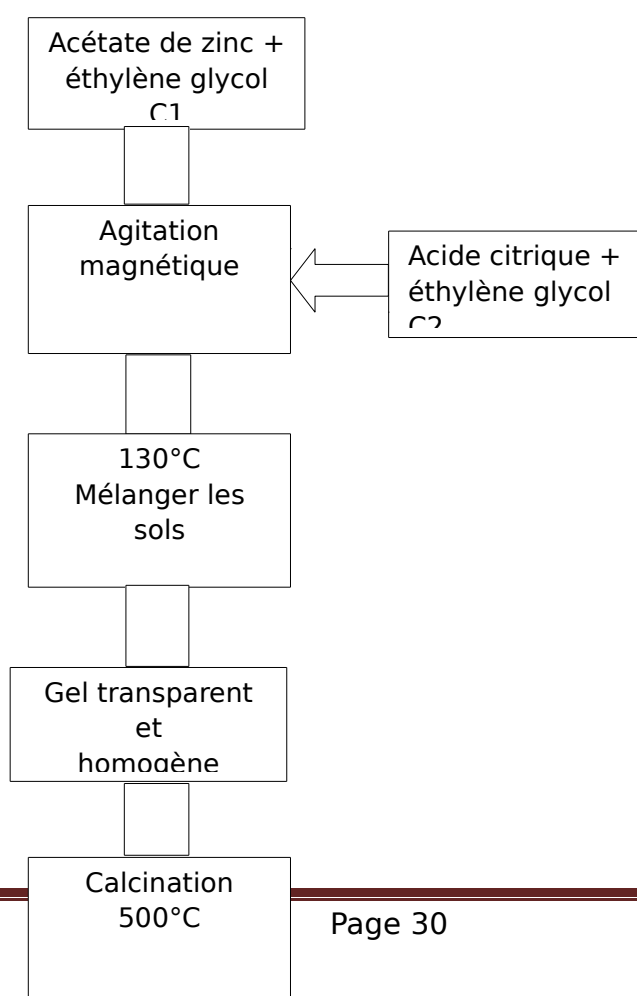


Figure II.10 : Effet du temps de gélification sur la couleur et la viscosité du gel :

a : 4h, b : 5h, c : 6h et d : 7h

L'organigramme suivant présente les étapes expérimentales principales d'élaboration d'une poudre du ZnO pur.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO



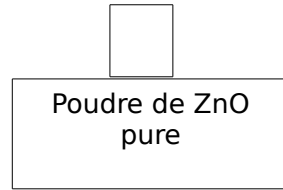


Figure II.11 : Organigramme de la procédure sol-gel présente les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur.

II.4 Techniques de caractérisation de nanopoudres ZnO

Dans ce but nous avons caractérisé les poudres d'oxyde de zinc élaborées par la diffraction des rayons X (DRX), pour étudier les propriétés structurales et évaluer les contraintes, et par la spectroscopie infrarouge pour l'analyse en composition chimique.

II.4.1 Caractérisation des propriétés structurales diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDF). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

II.4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1-10Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg :

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

Où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

II.4.1.2 Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la loi de Bragg (équation 1). La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a, b et c expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée ASTM.

II.4.1.3 Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer [77] :

$$\Phi(nm) = \frac{k \lambda(nm)}{\delta(rd) \cos\theta} \quad (3)$$

Où

ϕ : la taille des grains.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

K : constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites

et porte le nom de constante scherrer.

δ : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte, la correction due à l'élargissement instrumental car elle est difficile à obtenir. Seule l'évolution qualitative de la taille des domaines cohérents a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

II.4.1.4 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux: La source du rayonnement (tube à rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection.

La Figure II.13 représente un diffractomètre Bruker D8 Advance [78]. Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2\omega = 2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectuée. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille (hkl) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin.

C'est de cette façon qu'on construit la banque de données des échantillons de référence JCPDF. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.



Figure II.12 : Image d'un diffractomètre de type (D8 ADVANCE)

Le principe est schématisé sur la figure (II.13).

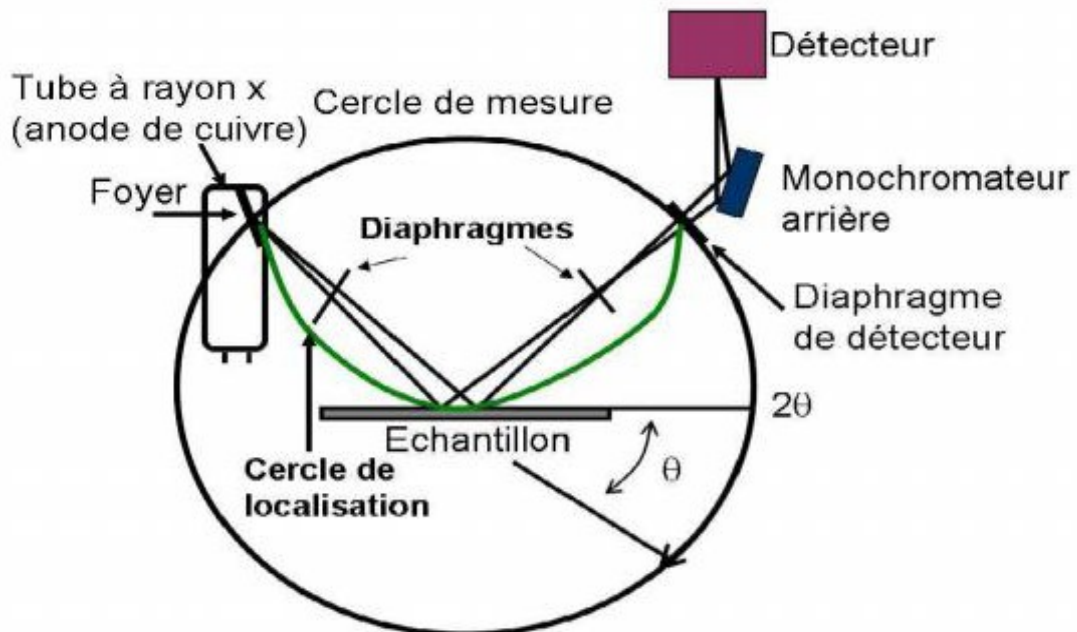


Figure II.13 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [78].

II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

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

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

II.4.2.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO

translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement.

Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule.

Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles.

Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

II.4.2.2 Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Figure II.15).

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}).

Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations des poudres de ZnO



Figure II.14: Image d'un spectrophotomètre infrarouge

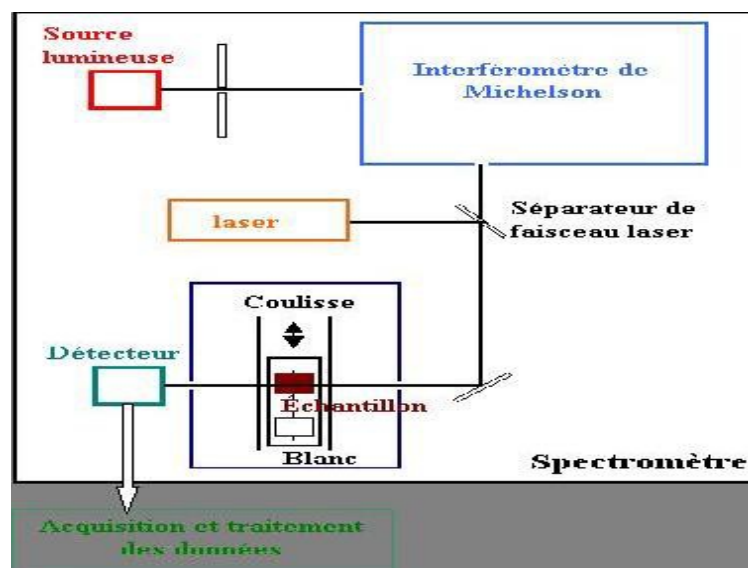


Figure II.15 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) par la méthode chimique sol-gel, et l'effet des conditions d'élaboration, le temps de gélification, sur les propriétés structurales des poudres.

Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les nanopoudres,

L'analyse de ces résultats nous a conduits à la compréhension de l'influence des paramètres d'élaboration, temps de gélification, sur les propriétés des nanopoudres dans le but d'atteindre les conditions optimaux.

III.1 La diffraction des rayons X

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Bruker D8 Advance où un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$

III.1.1 Analyse des spectres des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification du matériau et de la structure est effectuée par une comparaison des spectres obtenus avec les données d'une base nommées ASTM (American Society of Testing Matériaux).

La figure (III-1) montre le spectre de diffraction des rayons X d'une poudre élaborée par voie sol-gel avec les conditions expérimentales suivantes selon une étude précédente [79] :

- La concentration de l'acétate de zinc est 0.15mol/l et la concentration de l'acide citrique est 2.5mol/l.
- La température de gélification 'Tg' est égale 130 °C.
- Le temps de gélification tg=4h.
- La température de calcination Tc=500°C.
- Le temps de calcination tc=4h.

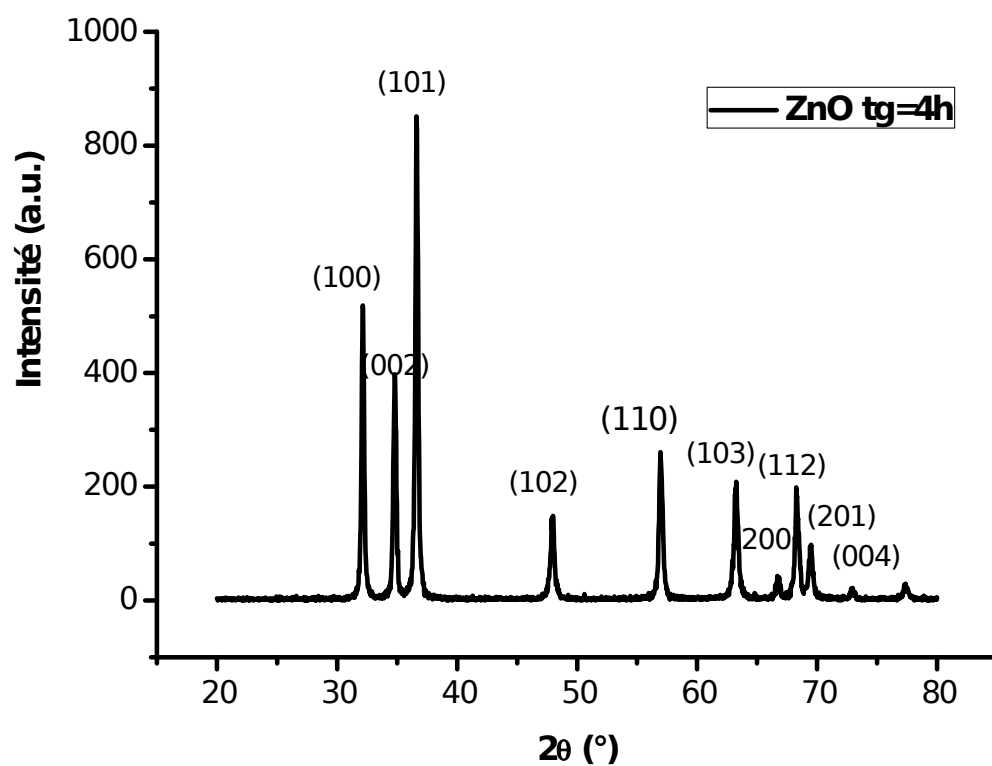


Figure III.1 : Spectre DRX de nanopoudre de ZnO pure avec Temps de gélification $t_g=4$ h

Chapitre III : Résultats et Discussions

La comparaison avec les données des fichiers ASTM (Fig. III.2) montre que la poudre obtenue n'est autre que ZnO pur avec une structure hexagonale compacte.

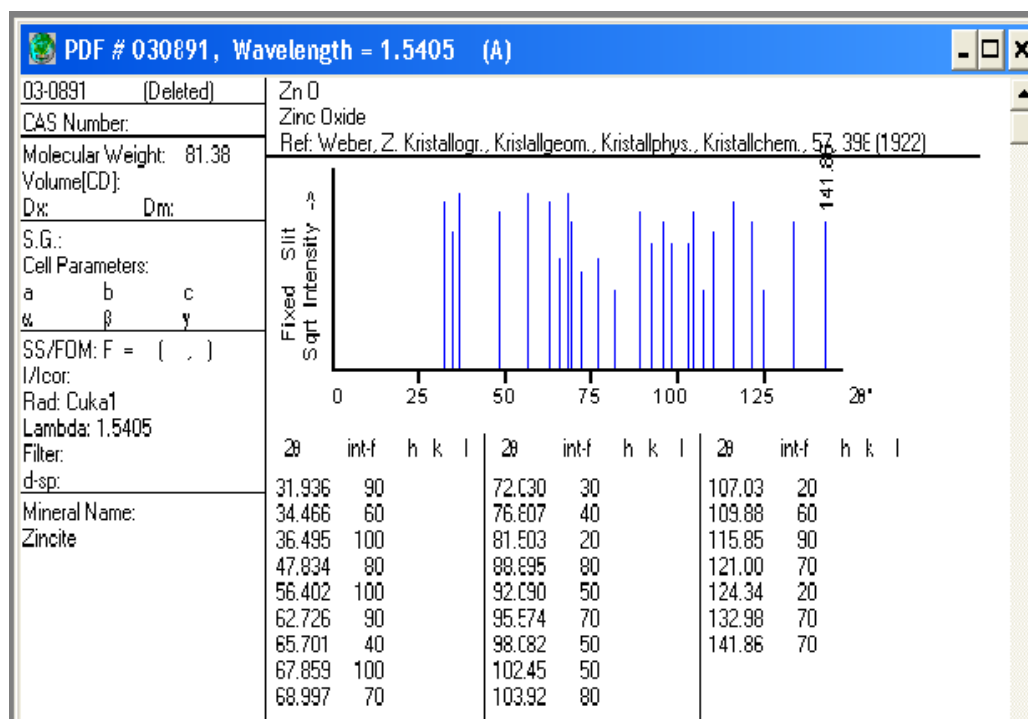


Figure III.2 : Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM

III.1.1.1 Calcule de la taille des grains

Le calcul de la taille des grains est effectué en utilisant l'équation de Scherrer [77] :

$$\Phi(nm) = \frac{k \lambda (nm)}{\delta (rd) \cos \theta} \quad (1)$$

- **Exemple de calcul de la taille des grains**

On prend le pic (100), comme un exemple, pour calculer la taille des grains. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimés en utilisant le logiciel 'Origine 8' comme il est mentionné dans la Figure III.3 :

Chapitre III : Résultats et Discussions

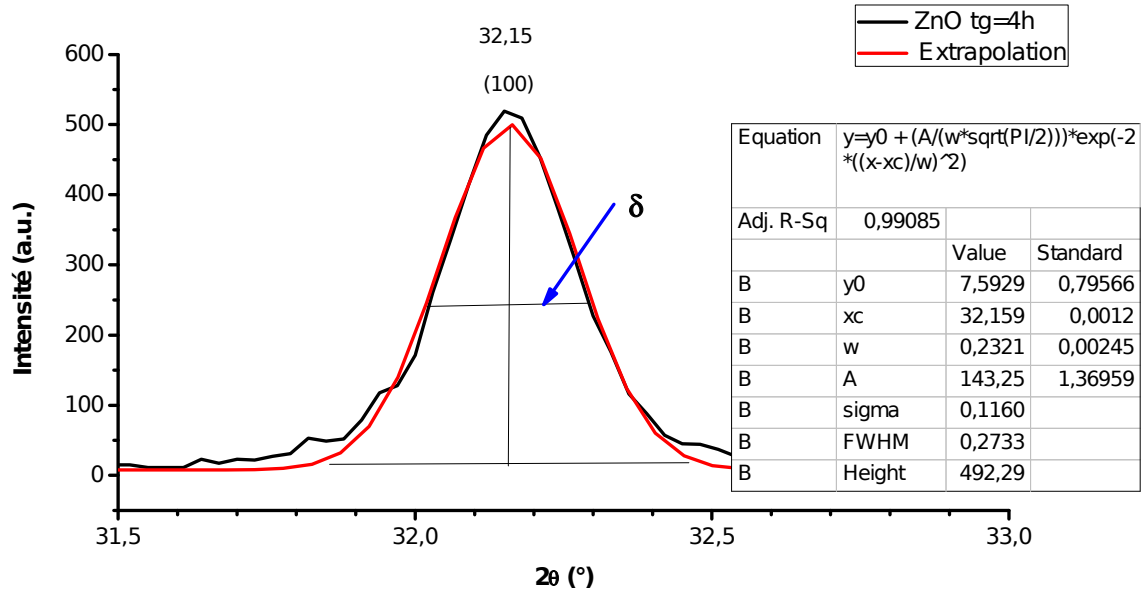


Figure III.3: illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic (100)

D'après la figure (III.3) on a :

$$2\theta_{100} = X_c = 32.159 \text{ (}^\circ\text{)}$$

$$\delta \text{ (}^\circ\text{)} = \text{FWHM} = 0.2733^\circ$$

Alors la taille des grains, en utilisant l'équation de Scherrer, est égale 30.58nm.

La taille des grains de chaque poudre a été calculé en prenant la moyenne des tailles grains de tous les pics.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.1.2 Calcul des paramètres a et c de la maille élémentaire

Le calcul des distances inter-réticulaires (d_{hkl}) nous permet de déduire les paramètres de la maille élémentaire (a et c) en utilisant la formule suivante :

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

- **Exemple de calcul des paramètres a et c de la maille élémentaire:**

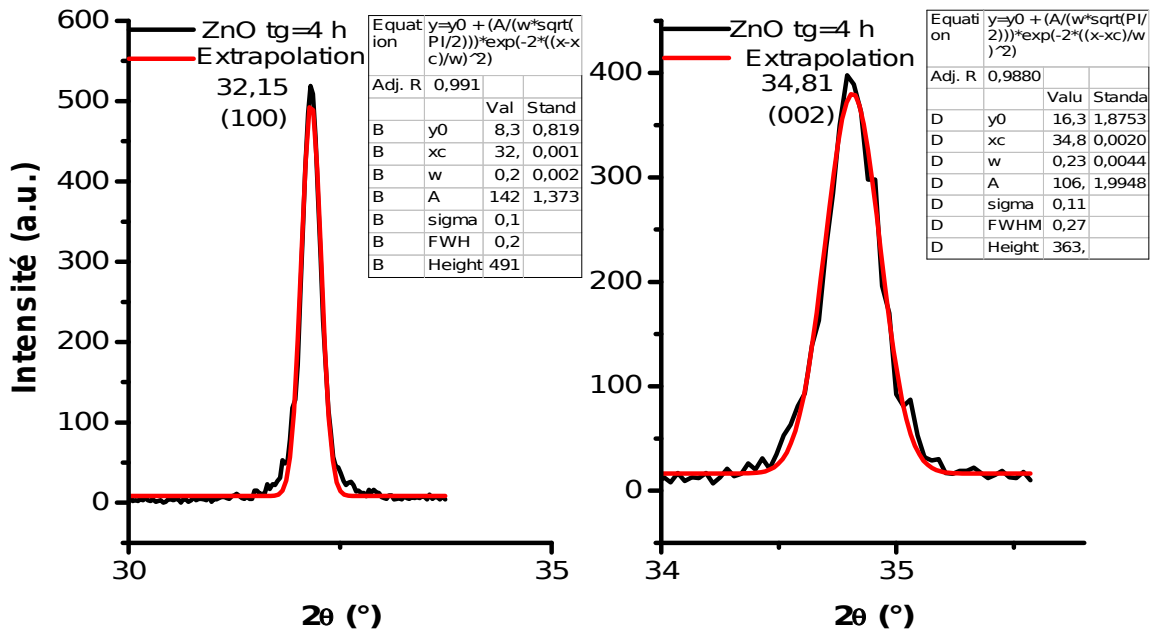


Figure III.4: Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002)

On prend les pics (100) et (002) pour calculer les paramètres a et c respectivement. L'évaluation de ces paramètres nous donnera une idée sur l'état des contraintes dans les nanopoudres élaborées.

Pour le pic (100) on a $h=1, k=0$ et $l=0$

d'après l'équation précédente (2) : $d_{(100)} = \sqrt{3} \frac{a}{2}$

Chapitre III : Résultats et Discussions

et à partir de l'équation de Bragg on a : $2d_{100} \cdot \sin(\theta_{100}) = n \cdot \lambda$

pour la diffraction du premier ordre $n=1$

$$2\theta_{100} = Xc = 32.159 \text{ (}^\circ\text{)} \quad \lambda = 0.154 \text{ (nm)}$$

$$2 \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{a}{2} \cdot \sin\left(\frac{32.159}{2}\right) = 0.154 \quad a = 0.32110 \text{ (nm)}$$

Pour calculer 'c', on prend le pic (002) où $h=0$, $k=0$ et $l=2$

d'après l'équation précédente (2) : $d_{(002)} = \frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}}$

et partir de l'équation de Bragg : $2d_{002} \cdot \sin(\theta_{002}) = n \cdot \lambda$

$$2\theta_{002} = Xc = 34.81 \text{ (}^\circ\text{)}$$

$$\frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}} \cdot \sin\left(\frac{34.81}{2}\right) = 0.154 \quad c = 0.51483 \text{ (nm)}$$

On note que les valeurs expérimentaux de a et c égalent à 0.32110 (nm) et 0.51483 (nm) respectivement.

III.1.2 Influence du temps de la gélification

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la préparation des nanopoudres de ZnO pure élaborée par voie sol-gel : la concentration des précurseurs, la température et le temps de gélification, la température et le temps de calcination. Notre objectif est d'étudier l'effet du temps de gélification sur les propriétés structurales de ZnO et déterminer le temps optimale, répondant à notre but, une taille de grain assez fine. Une panoplie d'échantillons a été préparée en agissant sur la variation du temps de gélification.

Les figures (III.5) montrent l'évolution des spectres DRX des poudres de ZnO pur, obtenus par la voie chimique sol-gel, pour un temps de

Chapitre III : Résultats et Discussions

gélifications t_g ayant pour valeurs ($t_g = 4, 5, 6$ et $7h$). Le rapport des concentrations d'acétate de zinc (AZ) et l'acide citrique (AC) : $CAZ/CAC=0.06$, la température de gélification $T_g=130^\circ C$, la température de calcination $T_c = 500^\circ C$ et le temps de calcination $t_c=4h$. On constate une bonne cristallisation pour toutes les poudres. On zoome sur le pic (101) pour voir l'effet du temps de gélification, (Fig. III.6)

Chapitre III : Résultats et Discussions

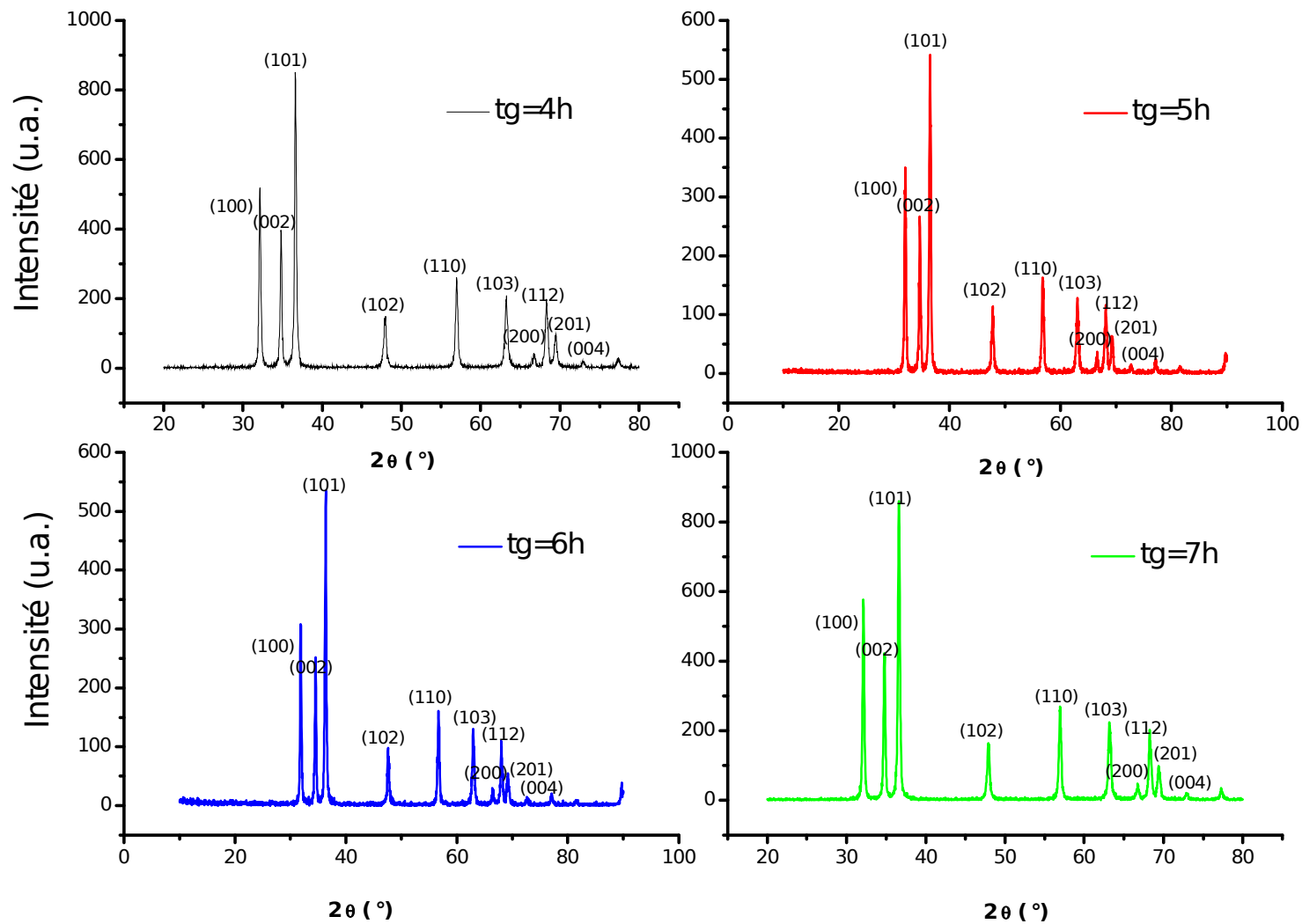


Figure III.5 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec le temps de gélification

Chapitre III : Résultats et Discussions

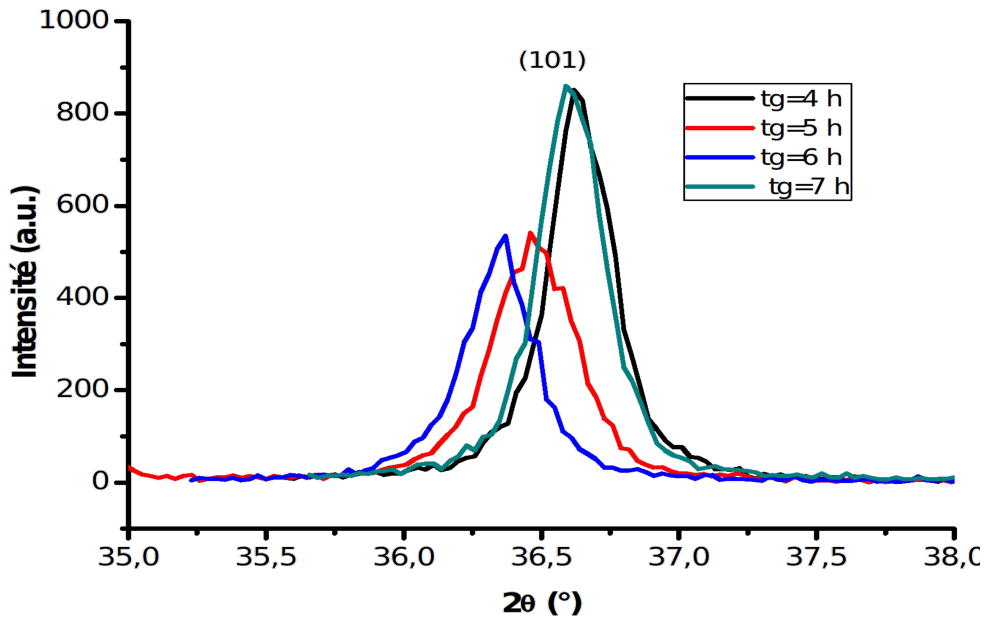


Figure III.6 : Variation de la largeur et la position des pics (101) en fonction du temps de gélification tg

On constate une superposition du pic (101) pour tous les temps de gélification. Cette superposition explique la constance des paramètres a et c comme le révèle la Figure (III.7), c'est-à-dire il n'est y a pas de déformation de la maille élémentaire : pas de contraintes.

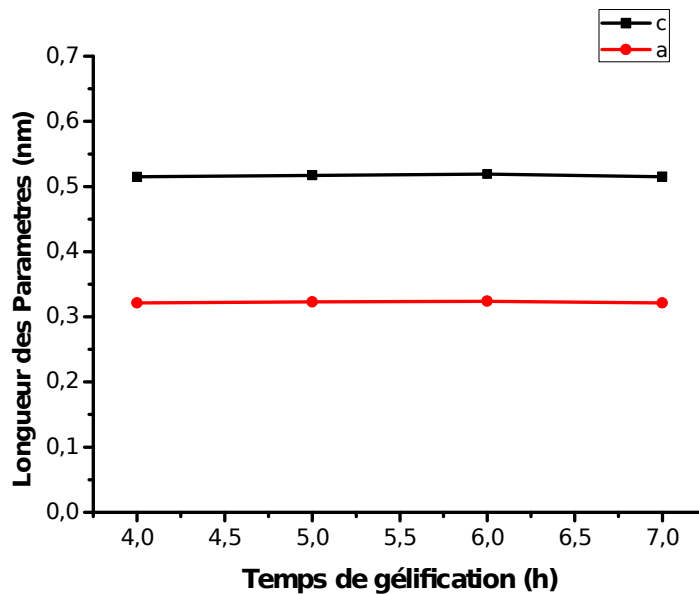


Figure III.7 : Effet de la variation de la temps de gélification t_g sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

La figure (III.8) montre l'évolution de la taille des grains avec le temps de gélification (t_g). On constate une taille de grains minimale pour un temps de gélification $t_g=5h$ elle de l'ordre de 21.5 nm.

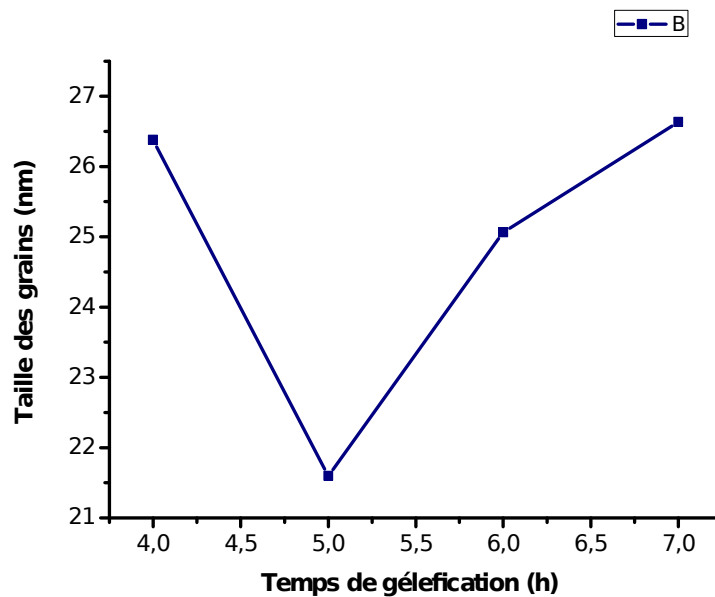


Figure III.8 : Effet de la variation de la temps de gélification t_g sur la taille des grains

Le tableau suivant regroupe les valeurs numériques de la taille des grains ainsi que celles des paramètres a et c:

Chapitre III : Résultats et Discussions

tg (h)	Taille des grains (nm)	a (nm)	c (nm)
4	26.38	0.32110	0.51483
5	21.598	0.32266	0.51714
6	25.063	0.32404	0.51917
7	26.635	0.32129	0.51526

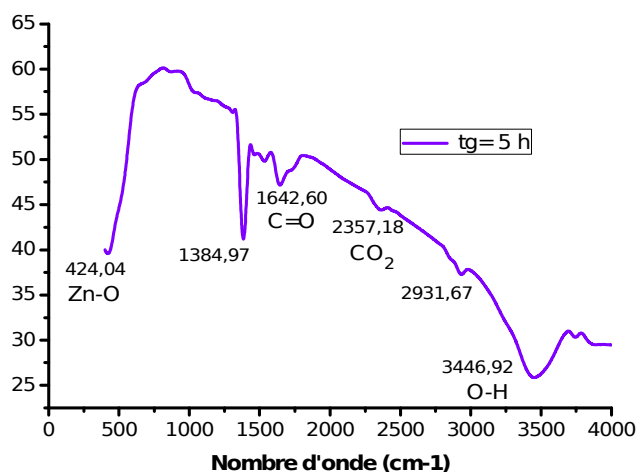
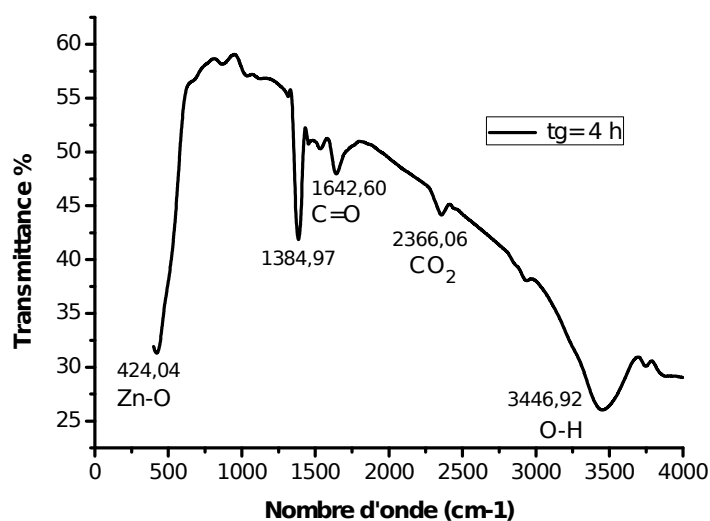
Tableau III.1 : Influence du temps de gélification sur les paramètres structuraux

III.2 Spectrophotométrie Infrarouge

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.9) montre les spectres infra rouge enregistrés pour les poudres de ZnO élaborées par la méthode sol gel à différents temps de gélification (tg).

Chapitre III : Résultats et Discussions



On a enregistré sur tous les spectres la présence d'un pic, plus prononcé, localisé au nombre d'onde 424.04cm^{-1} , ce pic est attribué à la liaison de Zn-O. On a enregistré également des modes de vibrations aux nombres d'onde égaux à 1384.97cm^{-1} et 2366.06cm^{-1} attribués à la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative aux mode de vibration stretching. La troisième liaison est localisé au nombre d'onde égal à 3446.92 cm^{-1} attribué à la molécule d'eau O-H du mode de vibration stretching. Ces deux dernières

Chapitre III : Résultats et Discussions

bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des poudres qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène).

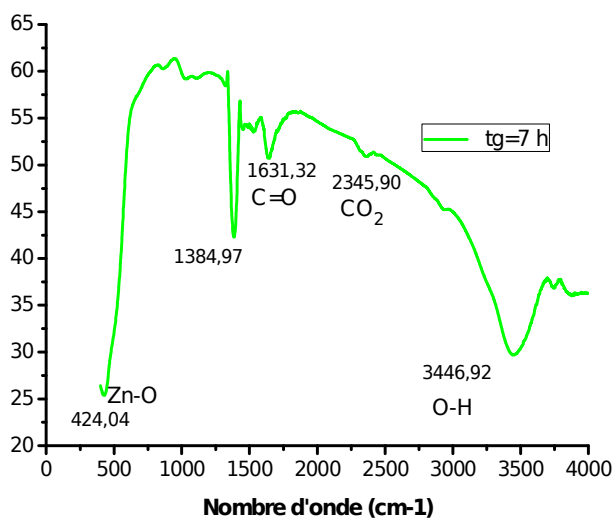
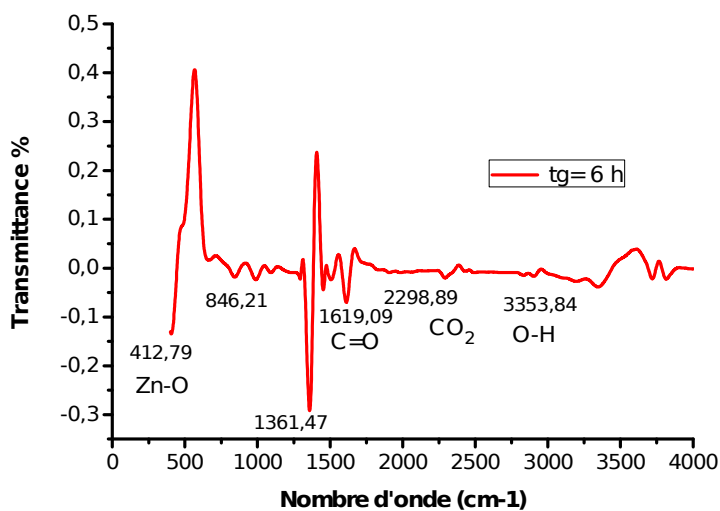


Figure III.9 : Spectres IR des nanopoudres de ZnO pures élaborées aux différents temps de gélification

Conclusion générale et perspective

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de ZnO pur, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'application.

Les échantillons ont été élaborés par la méthode chimique sol-gel, une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre, en faisant varier le temps de gélification t_g .

La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques : Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO, à partir de la méthode sol-gel, cristallisent dans une structure hexagonale wurtzite, le calcul de la taille des grains a montré que ces derniers sont d'un ordre nanométrique.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO pure, on notera en particulier les liaisons Zn-O, on a observé également les liaisons hydroxyde et oxyde de carbone, ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il faudra retenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.