

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{lle}. Maroua CHERCHAB

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Contribution à l'étude des propriétés structurales et optiques de ZnO : Ca , Dy nanoparticules pour des applications électroniques et dosimétriques

Soutenu le : 22 Juin 2023

Devant le jury :

- | | | |
|------------------|------|--------------|
| • Mr. M. DEBDAB | Prof | Président |
| • Mme. M. DRISSI | Prof | Examinatrice |
| • Mr. A. KADARI | Prof | Encadrant |

Année Universitaire 2022/2023



Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à remercier toutes personnes ayant participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de fin d'études

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Professeur Ahmed KADARI, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Je remercie très chaleureusement le professeur M. DEBDAB le président du jury et professeur M. DRISSI pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes Professeurs et Docteurs du département de chimie ; je remercie également toute l'équipe pédagogique de faculté des Science de la Matière - Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Mes chers amis **Ines, Hadjer, Soumia, Lamia, Fatima, Hanane, Amel, Mokhtaria, Maroua, Khououd** et **Yassine**. Et tous mes collègues, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère
Mebarka.

Mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père M'hamed.

Mes chers frères Brahim et Youcef, mes sœurs Khadidja, Fatima, Zoulikha et Sara, pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

Naima et Halima. Aussi mes neveux et mes nièces.

A ma chère famille CHERCHAB.

A ma chère amie Ines qui m'a soutenue dans mes moments les plus difficiles et aussi ma cousine Hadjer.

A toutes mes amis et tous ceux qui m'aident.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c)

Figure I-2 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc

Figure I-3 : Différentes structures cristallines de ZnO

Figure I-4 : La structure de base d'une cellule solaire

Figure I-5 : Principe d'un capteur de gaz

Figure I-6: Schéma d'une LED

Figure I-7: Schéma du photo-catalyse.

Figure I-8 : Dopage de type n et p

Figure I-9 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin

Figure I-10 : Exemples d'associations de défauts ponctuels : défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

Chapitre II

Figure II-1 : Principe du procédé Sol-gel.

Figure II-1: Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.

Figure II-3 : Schéma représente la méthode Co-précipité.

Figure II-4 : L'appareillage du Dip-Coating.

Figure II-5 : Dip-Coating.

Figure II-6 : Les 4 étapes de dépôt par la technique Spin-coating.

Figure II-7 : Schéma illustrant la loi de Bragg.

Figure II-8 : Diffractomètre des rayons X.

Figure II-9 : Principe de la spectroscopie UV-Visible.

Figure II-10 : L'appareillage de la spectroscopie UV-Visible.

Figure II-11 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Figure II-12 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Chapitre III

Figure III-1 : Poudre de ZnO pure.

Figure III-2 : Protocole expérimental suivi pour préparer la poudre de ZnO pure et dopée.

Figure III-3 : Diffractogramme RX d'oxyde de zinc (ZnO) pure.

Figure III-4 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Ca^{2+} .

Figure III-5 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Dy^{3+} .

Figure III-6 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Ca, Dy.

Figure III-7 : Diagramme d'alliage ZnO/Ca.

Figure III-8 : Diagramme de l'alliage ZnO/Dy.

Figure III-9 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Ca^{2+} et l'alliage ZnO/Ca.

Figure III-10 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Dy^{3+} et l'alliage ZnO/Dy.

Figure III-11 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Dy^{3+} , ZnO : Ca^{2+} et ZnO: Ca, Dy.

Figure III-12 : Spectres FT-IR de ZnO pure, ZnO : Ca^{2+} et d'alliage ZnO/Ca.

Figure III-13 : Spectre FT-IR de ZnO pure, ZnO : Dy³⁺ et d'alliage ZnO/Dy.

Figure III-14 : Spectre FT-IR de ZnO pure, ZnO : Ca²⁺, ZnO : Dy³⁺ et ZnO : Ca, Dy.

Figure III-15 : Spectre de transmittance UV-Visible pour : ZnO pure, ZnO : Ca²⁺ et alliage ZnO/Ca.

Figure III-16 : Spectre de transmittance UV-Visible pour ZnO : Dy³⁺, ZnO : Ca, Dy et alliage ZnO/Dy.

Figure III-17 : Détermination de l'énergie de Gap par UV-Visible.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

Tableau I-2 : Propriétés générales de ZnO.

Chapitre III

Tableau III-1 : Détermination la taille des particules.

Tableau III-2 : Fréquences de liaisons présente dans nos échantillons.

Tableau III-3 : Valeurs de gap optique calculés en utilisant la relation de Tauc.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de zinc

I.1. Introduction 4

I.2. L'oxyde de zinc (ZnO) 4

I.3 Propriétés du ZnO..... 5

I.3.1 Propriétés Structurales 5

I.3.2. Propriétés électriques 6

I.3.3. Propriétés optiques et luminescence : 7

I.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques 7

I.3.5. Propriétés générales de ZnO 8

I.4. Applications d'oxyde de zinc 9

I.4.1. Cellules solaires 9

I.4.2. Capteur de gaz..... 10

I.4.3. Diodes électroluminescentes..... 11

I.4.5. Photo-catalyseurs 11

I.5. Dopage du ZnO 12

I.5.1. Dopage de type n et p..... 13

I.6. Les défauts ponctuels..... 14

I.7. Les références.....15

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction	19
II.2. Techniques de caractérisation	19
II.2.1. Sol-gel.....	19
II.2.2. Hydrothermale	20
II.2.3. Co-précipité	22
II.4. Méthode de déposition des couches minces.....	23
II.4.1. Dip-Coating	24
II.4.2. Spin-coating	25
II.5. Les techniques de caractérisations de ZnO	27
II.5.1. Diffraction des rayons X.....	27
II.5.2. La spectroscopie UV visible.....	29
II.5.2.1. Calcule du coefficient d'absorption	30
II.5.2.2. Calcul de gap optique.....	30
II.5.3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	31
II.6. Les Références	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	35
III.2. Préparations du ZnO	35
III.3. Analyse par Diffraction du Rayons X (DRX).....	38
III.3.1. Détermination de la taille moyenne de particules	43
III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44

III.5. Spectroscopie Ultra-Violet.....	46
III.5.1. Détermination de gap optique	47
III.6. Conclusion.....	47
III.6. Les références	49
Conclusion générale.....	50

Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Physique, Département de Physique, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

Beaucoup d'efforts ont été faits sur la synthèse de nano-composite inorganiques à base d'oxyde avec une efficacité de luminescence très bonne et une stabilité chimique pour des applications photoniques avancées [1].

L'oxyde de zinc est un composé chimique du zinc et d'oxyde sous forme poudre blanche que l'on trouve naturellement dans le minéral appelé zincite et qui a attiré beaucoup d'attention ces derniers temps en raison de son faible cout et parce qu'il peut être obtenu par des techniques simples [3]. C'est un matériau semi-conducteur de type n avec une énergie de bande direct, E_g de 3,37 eV et une vitesse de recombinaison élevée [2]. Il se cristallise dans le système à cristaux hexagonaux ; il est non toxique, et très efficace pour protéger contre les rayons UV et il l'absorber [3].

L'oxyde de zinc joue un rôle important dans l'industrie actuelle en raison de ses caractéristiques particulières telles qu'anticorrosion, anti-bactérie, a une faible conductivité et une excellente résistance à la chaleur [1].

Plusieurs méthodes et procédés d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO tels que : la méthode de Co-précipitation, le procédé sol gel, et la méthode de combustion de solutions. Parmi ces différentes méthodes de synthèse notre choix est opté sur le procédé sol gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer les différentes formes de matériaux (poudres, couche minces et fibres).

Différente techniques de caractérisation tels la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX), seront utilisées pour extraire l'ensemble de propriétés physico-chimiques des poudres obtenues.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) par le procédé Sol-gel. L'influence des impuretés de calcium (Ca^{2+}) et de dysprosium (Dy^{3+}) sur les propriétés physiques de ce dernier présente la deuxième partie de cet objectif.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation d'un aperçu théorique sur l'oxyde de zinc (ZnO), ces applications et leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter une généralité théorique sur la méthode qui sera utilisée pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO qui est le procédé Sol-gel ainsi que des généralités sur les principes de fonctionnement des différents appareils utilisés pour caractériser les échantillons obtenus.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le protocole expérimental utilisé pour préparer nos échantillons, l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs l'interprétation physique.

La conclusion générale synthétise les principaux apports de ce mémoire.

Chapitre I

Généralité sur l'oxyde de zinc
(ZnO)

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré la présentation de généralité sur l'oxyde de zinc(ZnO). Sa structure cristalline, ses propriétés électriques, optiques et luminescentes. Ainsi que les différentes applications. Les défauts ponctuels fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

I.2 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique du zinc et d'oxyde sous forme poudre blanche que l'on trouve naturellement dans le minéral appelé zincite et qui a attiré beaucoup d'attention ces derniers temps en raison de son faible cout et parce qu'il peut être obtenu par des techniques simples [3].

C'est un matériau semi-conducteur de type n avec une énergie de bande direct, E_g de 3,37 eV et une vitesse de recombinaison élevée [2]. Il se cristallise dans le système hexagonal ; et il est non toxique [3].

L'oxyde de zinc joue un rôle important dans l'industrie actuelle en raison de ses caractéristiques particulières telles qu'anticorrosion, anti-bactérie, a une faible conductivité et une excellente résistance à la chaleur [1].

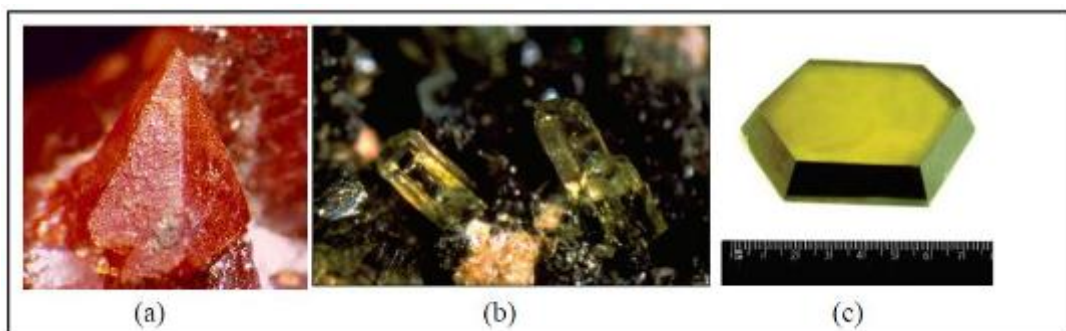


Figure I-1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) [4].

I.3 Propriétés du ZnO

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se situaient principalement dans les domaines chimique et pharmaceutique. Cependant, les développements récents de la recherche optoélectronique ont suscité un vif intérêt pour le matériau, grâce à ses nombreuses caractéristiques souhaitables. Cela comprend une conductivité thermique élevée, une capacité thermique élevée, une constante diélectrique moyenne, une résistance élevée et une faible absorption d'énergie dans l'eau. Il est crucial de noter que lorsqu'il est utilisé comme pigment, il a une puissante capacité à diffuser et à absorber les rayons UV. [5]

I.3.1 Propriétés Structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise dans le système hexagonal compact du type Würtzite [6,7], avec les paramètres de mailles :

$$a = 3,25 \text{ \AA} , c = 5,12 \text{ \AA} [5]$$

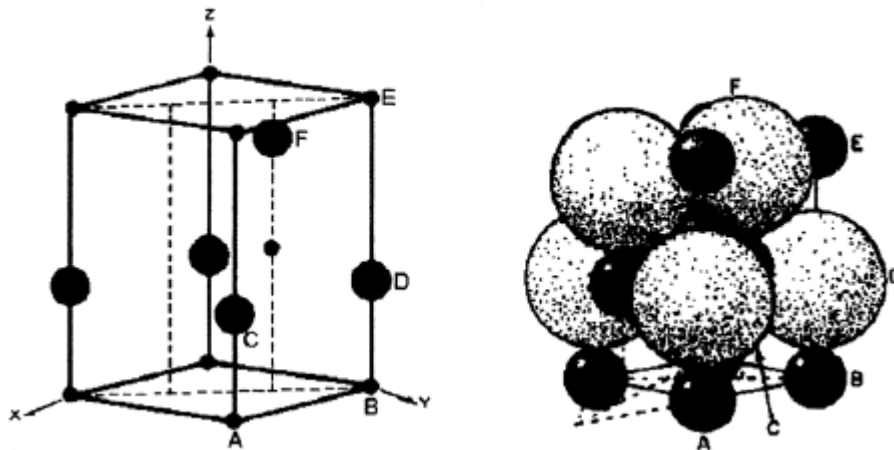


Figure I-2 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc [5].

Dans un tétraèdre, quatre atomes d'oxygène entourent chaque atome de zinc situé au sommet. Cependant, en réalité, l'atome de zinc s'est déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ parallèlement à l'axe c et n'est pas précisément au centre. Cet événement a pour résultat que les molécules d'oxyde manifestent toujours leurs caractéristiques distinctes, ce qui est inattendu pour un

crystal composé entièrement d'ions. L'explication en est les liaisons homopolaires Zn-O. [8]. A température ambiante, la configuration Wurtzite est la structure thermodynamiquement stable. La structure mixte peut être créée sous forme de couches ou par des synthèses qui se produisent sous très haute pression. Ce n'est que sous une pression intense que la structure de NaCl peut se former. Le P_{63mc} a servi de base à la construction. Les ions O^{2-} créent un réseau hexagonal et les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques au sein de cette structure.

Cette structure permet une symétrie triangulaire sp^3 , similaire aux liaisons covalentes dans les semi-conducteurs. Cependant, cet oxygène a un faible caractère ionique [10]. Les principales caractéristiques de la structure sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les paramètres de maillage sont fournis à titre indicatif uniquement. Ils dépendent de la méthode de synthèse utilisée.

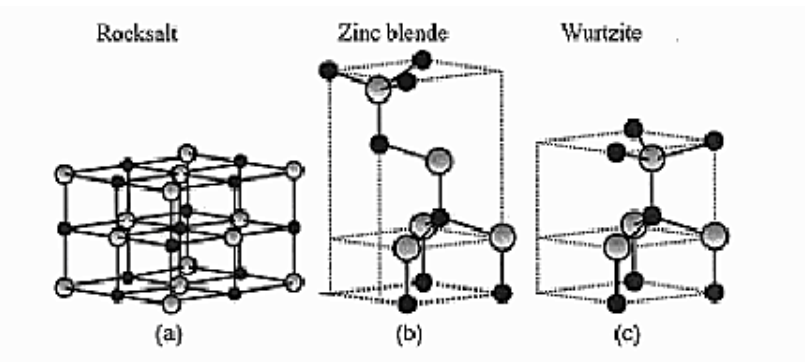


Figure I-3 : Différentes structures cristallines de ZnO [10].

I.3.2. Propriétés électriques

ZnO appartient au semi-conducteur $A^{II}B^{IV}$ avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, qui est un semi-conducteur à large bande interdite [11]. Cette valeur d'interdiction peut varier selon le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [12,13]. Les propriétés de l'oxyde de zinc peuvent être modifiées dans une large mesure par dopage :

- S'écarter de la stœchiométrie du ZnO, principalement en introduisant un excès d'atomes de zinc au niveau des sites interstitiels, ou en créant des vides d'oxygène (créant des centres qui agissent comme des donneurs d'électrons). [14]

- En remplaçant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau cristallin par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Fait intéressant, la concentration interstitielle de Zn diminue avec le dopage de ZnO avec Al, ce qui ralentit la vitesse d'oxydation de Zn [15]. Cela peut être très important car cela réduirait fortement l'adsorption d'oxygène, ce qui limite l'utilisation du ZnO comme conducteur transparent. Dans la vraie vie, les semi-conducteurs de type n ne peuvent être obtenus que par dopage. Des niveaux de dopage très élevés (environ 1020 atomes/cm³) peuvent être obtenus, permettant des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ cm) [16].

I.3.3. Propriétés optiques et luminescence :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction dans la masse égale à 2 [17]. Sous forme de couches minces, leur indice de réfraction et leur coefficient d'absorption varient selon les conditions de production [5].

Propriétés optique	Les valeurs
Constante diélectrique	$\epsilon_{ } = 8.7 ; \epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	104 cm ⁻¹
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 eV
Transmittance	>90%

Tableau I.1 : Quelques propriétés optiques de ZnO [18].

La luminescence dépendant du dopage du matériau, cette propriété est utilisée dans les dispositifs optoélectroniques tels que les écrans à tube cathodique et les dispositifs à diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Les couches minces de ZnO ont récemment été largement étudiées pour leur émission en raison de leur capacité de luminescence élevée efficace, de leurs propriétés non ohmiques et de leur excitation à énergie de liaison élevée (60 meV). Cela dépasse GaN (21 meV) et ZnS (20 meV) [18], et ZnO peut également être produit à une température plus basse que les deux autres matériaux [5].

I.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques

Pour qu'une substance agisse comme catalyseur dans un système donné, sa composition chimique et ses propriétés de surface sont deux facteurs importants à prendre en compte. L'efficacité de l'oxyde de zinc, par exemple, dépend de la méthode par laquelle il est préparé. Ceci est principalement influencé par le niveau de perfection de son réseau cristallin et ses qualités semi-conductrices, qui incluent les lacunes interstitielles et les atomes, entre autres [19]. L'oxyde de zinc est utilisé à la fois comme condensateur et comme détecteur de gaz chimique, avec la capacité de détecter des gaz tels que le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane [20, 21]. Lorsqu'il est en suspension dans l'eau, il peut également fonctionner comme un catalyseur photochimique pour une gamme de réactions, notamment l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation des phénols [22, 23]. De plus, les nanoparticules de ZnO se sont avérées catalyser la réaction de dépôt de cuivre [24]

I.3.5. Propriétés générales de ZnO

Le tableau ci-dessous (Tableau I-2) récapitule l'ensemble de propriétés physico-chimie d'oxyde de zinc (ZnO).

Propriétés	Les valeurs	Référence
La masse molécule	81.40 g/mol	[18]
Apparence, existence	Poudre blanche, Zincite (rouge, orange)	
Solubilité	Insoluble dans le H ₂ O et l'alcool, mais soluble dans les acides et les bases	
Densité (g/cm ³)	5.6	
Point de fusion (°C)	1975	
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17	
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016	

Tableau I-2 : Propriétés générales de ZnO.

I.4. Applications d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) a un certain nombre de propriétés qui permettent son utilisation dans une variété d'applications, y compris dans l'optique, l'électronique, la chimie et la mécanique, nous rappellerons certaines applications de ce matériau.

I.4.1. Cellules solaires

Les cellules solaires, composées de matériaux semi-conducteurs, sont responsables de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Ceci est rendu possible par l'effet photovoltaïque du matériau, qui capte l'énergie des photons entrants et libère les vecteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour augmenter la productivité des cellules photovoltaïques, des couches minces de ZnO sont incorporées en tant que semi-conducteurs de type n. Cela augmente efficacement la surface de leurs surfaces d'interaction lumineuse. De plus, le dopage de ces semi-conducteurs avec des nanoparticules de colorant peut étendre leur spectre d'absorption, entraînant une augmentation du gain cellulaire. Ce phénomène est soutenu par une étude menée sur ces cellules, qui a été documentée comme [25].

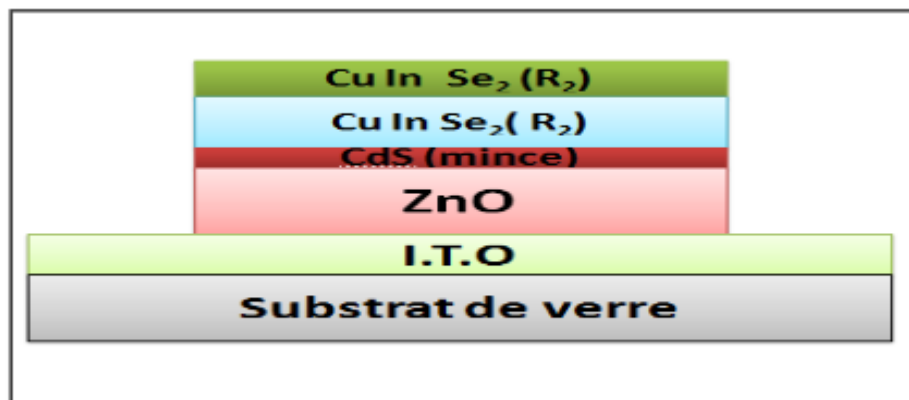


Figure I-4 : La structure de base d'une cellule solaire [26].

I.4.2. Capteur de gaz

L'un des facteurs clés de la détection de gaz est l'interaction entre le gaz et les matériaux solides, en particulier l'adsorption de molécules de gaz telles que CO, CO₂, H₂, NO₂ et H₂S sur la surface de la couche de ZnO. Cette interaction conduit à des réactions de surface qui déclenchent l'oxydo-réduction et altèrent par la suite la conductivité électrique du détecteur. La présence de gaz réducteurs comme le CO, le H₂ et les hydrocarbures entraîne une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO, tandis que les oxydants ont l'effet inverse en diminuant la conductivité. Des études ont démontré que les nanoparticules de ZnO possèdent d'excellentes propriétés chimiques, ce qui en fait un candidat idéal pour détecter des gaz tels que le CO, l'éthanol et l'acétone [27-28].

Les qualités attrayantes supplémentaires de ZnO consistent en sa capacité à absorber sur les surfaces. En réalité, la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction des types et du nombre d'espèces chimiques absorbées par sa surface, ce qui le rend utile comme capteur chimique ou indicateur d'humidité [29]. Il est également utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de certaines de ses propriétés piézoélectriques [30].

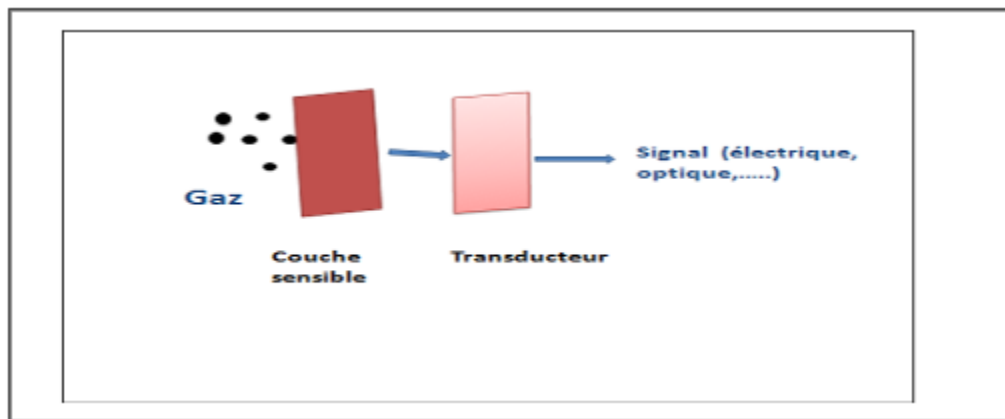


Figure I-5 : Principe d'un capteur de gaz [31].

I.4.3. Diodes électroluminescentes

La LED (diode électroluminescente) convertit l'énergie électrique en énergie lumineuse. L'oxyde de zinc est utilisé pour créer des diodes électroluminescentes qui émettent principalement dans le bleu et les ultraviolets. Le ZnO présente quelques avantages par rapport au GaN, comme une énergie d'exciton-treillis plus élevée, qui peut lui conférer le potentiel de bonnes capacités d'émission de lumière à température ambiante. Les diodes hétérojonctions n-ZnO : Co/p-Si et n-ZnO : Al/p-Si ont été fabriquées et caractérisées par Y. Caglar et al [32] et F. Yakuphanoglu [33].

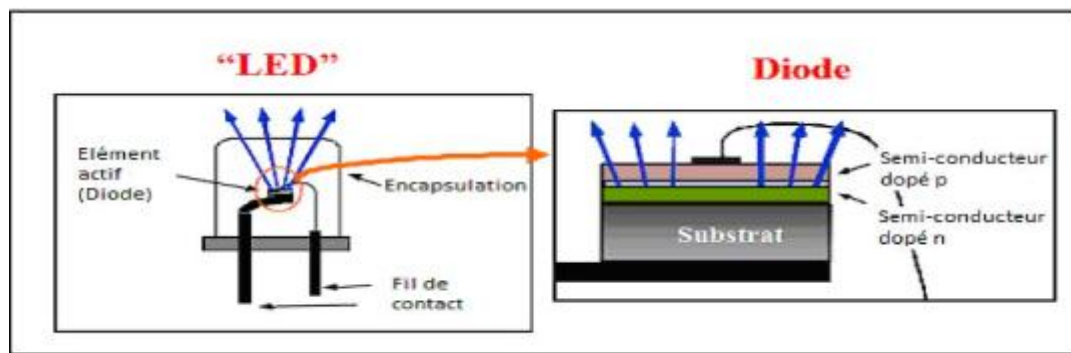


Figure I-6 : Schéma de la LED

I.4.5. Photo-catalyseurs

Un catalyseur est un matériau qui agit comme un semi-conducteur et accélère les réactions chimiques. La photo-catalyse est couramment utilisée pour purifier l'air et traiter l'eau, enlever la couleur des eaux usées des textiles, éliminer l'odeur et nettoyer soi-même les surfaces comme le béton, le métal et le bois. Il est également utilisé dans les applications médicales pour lutter contre les cellules infectées. Le processus de photo-catalyse implique une réaction électronique qui se produit sur la surface d'un catalyseur en deux étapes [34] :

- ❖ Génération de paires d'électrons/déviation positive. Pendant la photo-catalyse, lorsqu'un photo-catalyseur est exposé à un rayonnement photonique dont l'énergie est égale ou supérieure à l'écart de bande, un électron peut passer de la bande de valence à l'une des bandes de conduction. Cela crée un trou dans la bande de valence et libère un électron dans la bande de conduction.

- ❖ Séparation des électrons et des espaces. La durée de vie des paires d'électrons et de trous est courte, et leur recombinaison produit de la chaleur. Pour assurer une photocatalyse efficace, il faut empêcher leur recombinaison. Cela peut être réalisé grâce au transfert et à l'accumulation de charges libres à des niveaux d'énergie intermédiaires pour le contrôle de la pollution.

Le cœur du processus est le photo catalyseur. De nombreux semi-conducteurs, tels que TiO_2 et ZnO , disposent de bandes d'interférence suffisamment larges pour permettre la photocatalyse.

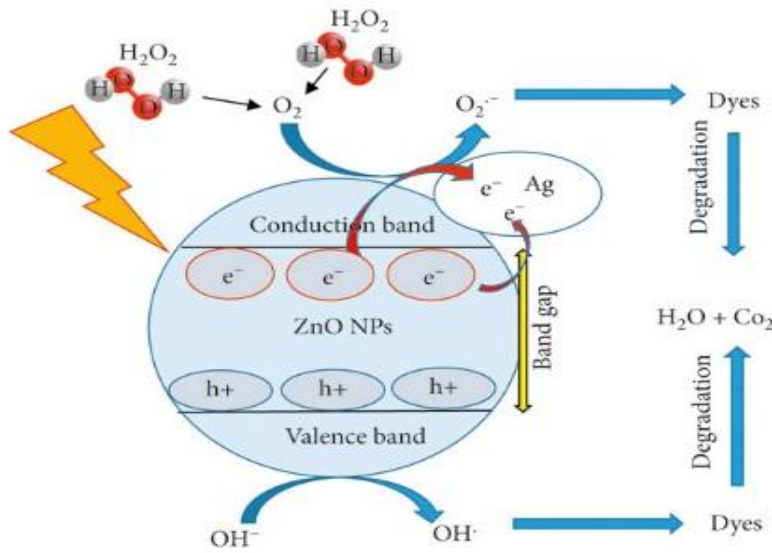


Figure I-7 : Schéma du photo-catalyse.

I.5. Dopage du ZnO

Le dopage est une technique couramment utilisée pour améliorer les propriétés magnétiques, optiques et électriques d'un matériau. Dans ce processus, le type de dopant, qu'il soit substitutif ou interstitiel, et son état de valence sont des facteurs cruciaux à considérer. Le candidat de dopage idéal devrait avoir une solubilité élevée, une stabilité dans la grille de cristal et une faible énergie d'ionisation. Les chercheurs ont constaté que les éléments métalliques peuvent être utilisés pour doper la matrice ZnO pour obtenir des propriétés physiques spécifiques. Par exemple, l'aluminium (Al) est utilisé pour des

propriétés optoélectroniques, tandis que le cobalt (Co) est employé pour les propriété magnétiques. [35]

I.5.1. Dopage de type n et p

Il existe deux types de stimulants :

- Dopage de type N, y compris la génération d'électrons chargés négativement en excès.
- Le dopage de type P, qui consiste à créer un déficit d'électrons et donc un excès de trous, est considéré comme chargé positivement.

La figure ci-dessous montre un exemple de dopage du silicium avec du phosphore (dopage N) et du bore (dopage P), respectivement. Dans le cas du phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est introduit. Dans le cas du bore (à droite), il manque un électron ; il s'agit donc d'un trou d'électron [36].

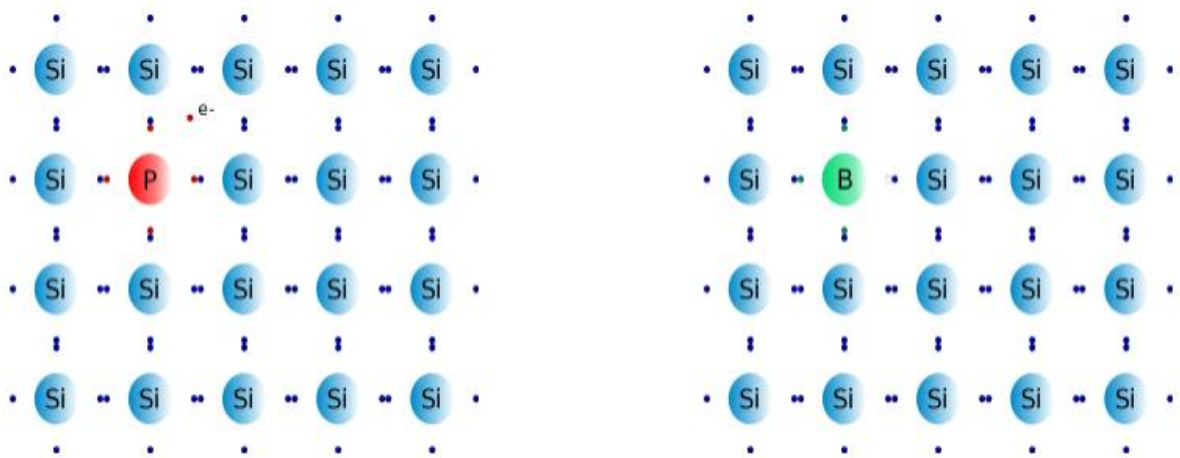


Figure I-8 : Dopage de type n et p

I.6. Les défauts ponctuels

La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site. La figure I-2 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

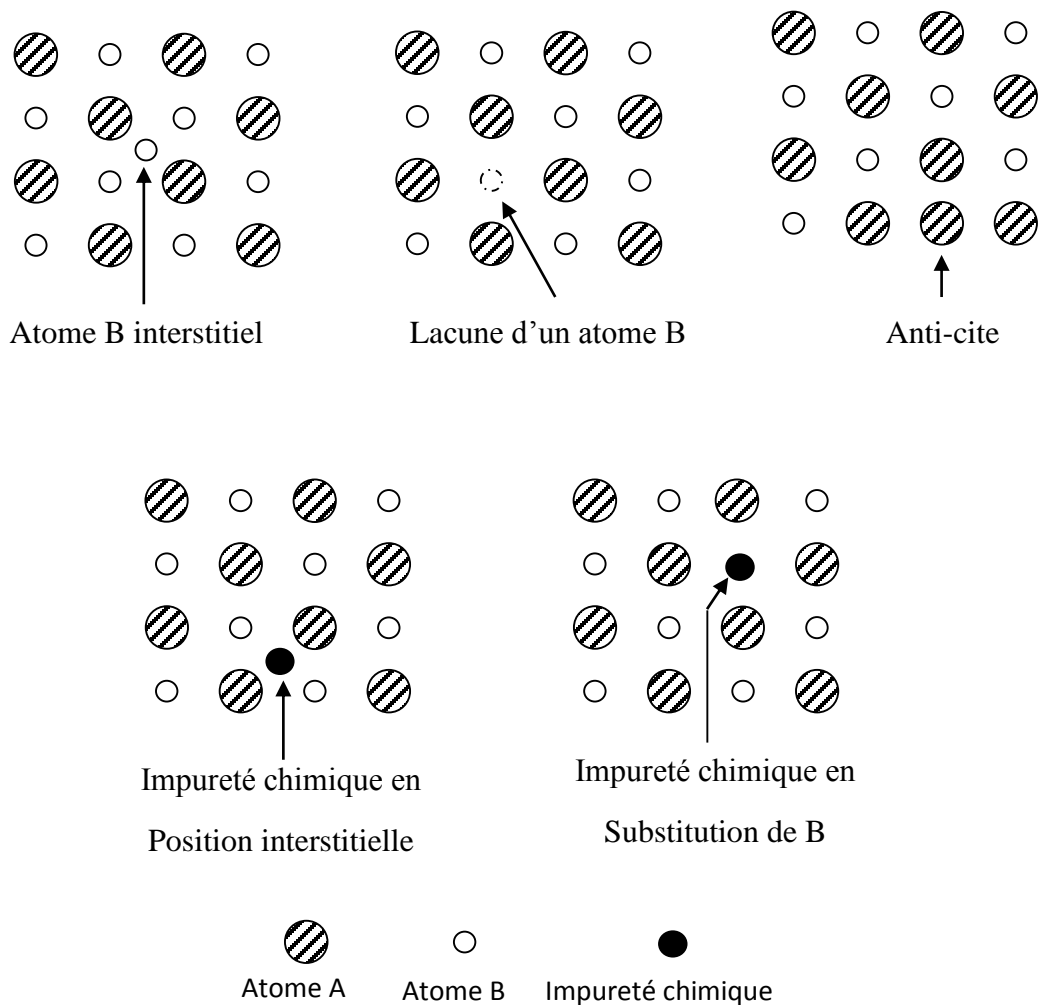


Figure I-9 : Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (figure I-3). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.

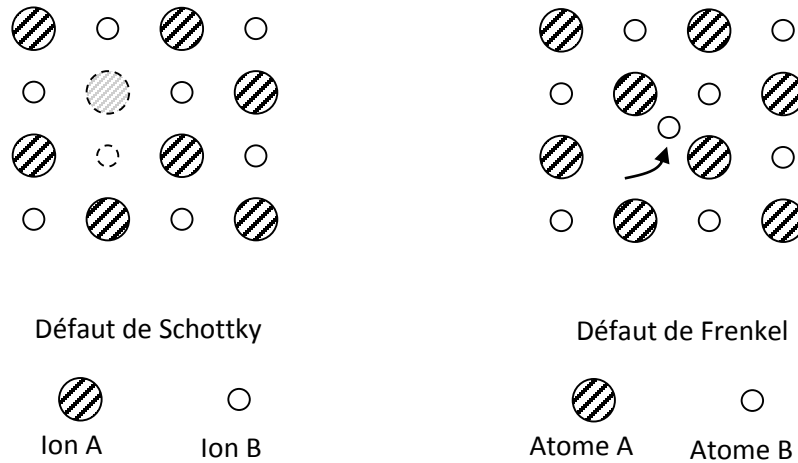


Figure I-10 : Exemples d'associations de défauts ponctuels : défaut de Schottky

(Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

Référence :

- [1] J.N. Hasnidawani 1, a*, H.N. Azlina 1,b, H. Norita1,c, N.N. Bonnia2,d, S.Ratim2,e and E.S. Ali^{2,f} . Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemistry* 19 (2016) 211 – 216
- [2] K Vignesh et al 2022 *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 1219 012019
- [3] B. Martinello Savi, L.Rodrigues, A.Michael Bernardin. SYNTHESIS OF ZnO NANOPARTICLES BY SOLGEL PROCESSING. Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University, Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC, Brazil
- [4] TAABOUCHE, « contribution à l'étude structurale et microstructurale defilms ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister,l'universitéConstantine, (2010)
- [5] Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo-protection du polycarbonate. *Matériaux*. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2004.
- [6] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. **1**, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [7] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58** (2004) 938.
- [8] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [9] Martínez-Pérez, L., et al., Nanometric structures of highly oriented zinc blende ZnO thin films. *Materials Letters*, 2015, 139, p. 63-65
- [10] Morkoç, H. and Ü-Özgür, *General Properties of ZnO*, in *Zinc Oxide*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76
- [11] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [12] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.

- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) L71.
- [14] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019
- [15] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [16] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [17] A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41
- [18] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).
- [19] G.C. Bonds. Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [20] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 2981.
- [21] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., 70 (1997) 2230.
- [22] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.Am.Chem., 57 (1953) 2850.
- [23] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc., 76 (1954) 820.
- [24] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., 142 (1995) 428.
- [25] B. Noua, Elaboration des films minces d'oxyde de Zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, (2017).].
- [26] T. TAKIEDDINE, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse », Mémoire de fin d'étude en Master, Université Biskra, (2013
- [27] H.Y. Bae, G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method, Sensors and Actuators B: Chemical, 55 (1999) 47-54.

- [28] F. Paraguay, M.M. Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada, Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Superficies y vacío*, (1999) 245-247
- [29] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212-217.
- [30] T. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T. Alexander, D. Uhlmann, J. Dawley, B. Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Integrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339-347.
- [31] (C. TROPIS, «Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz», thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2009
- [32] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilıcan, E. Hur, S. Aksoy, M. Caglar, J. *Alloys Compd.* 574 (2013) 104.
- [33] F. Yakuphanoglu, *Microelectronics Reliability* 51 (2011) 2195.
- [34] A. LAPLANCHE, « La photocatalyse, une technique prometteuse en emergence », *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 pp. 20-26, (2005)
- [35] Mahroug Abdelhafid. Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant (2015).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques
de caractérisation

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes pour créer des particules d'oxyde métallique, certaines nécessitant des températures et des pressions élevées. Les méthodes incluent les techniques hydro-thermiques ou solvo-thermiques, ainsi que les méthodes de dépôt en phase vapeur (CVD), l'évaporation thermique ou la pyrolyse par laser ou pulvérisation. Ces méthodes produisent souvent des objets nanométriques uniques, tels que des rubans, des tiges, des lignes, des fleurs, des plaquettes, etc.

II.2. Méthodes de synthèse

II.2.1. Sol-gel

Le procédé sol-gel est similaire à celui utilisé par les chimistes pour fabriquer des matériaux polymères. Ce procédé crée un réseau macromoléculaire d'oxyde en hydrolysant et en condensant des précurseurs moléculaires. Les gels sont intéressants non seulement pour leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi pour les nombreuses possibilités qu'ils offrent dans l'élaboration de matériaux. Les solides de basse dimensionnalité, tels que les empilements de feuillets ou les juxtapositions de fibres, sont des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. La viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating, ce qui permet d'augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau et d'améliorer la réactivité chimique [1].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : La méthode implique l'utilisation de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse, ce qui la rend peu coûteuse mais difficile à contrôler. Cette méthode est donc encore peu utilisée.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : Une autre méthode pour obtenir des matériaux sol-gel est d'utiliser des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette méthode est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [1].

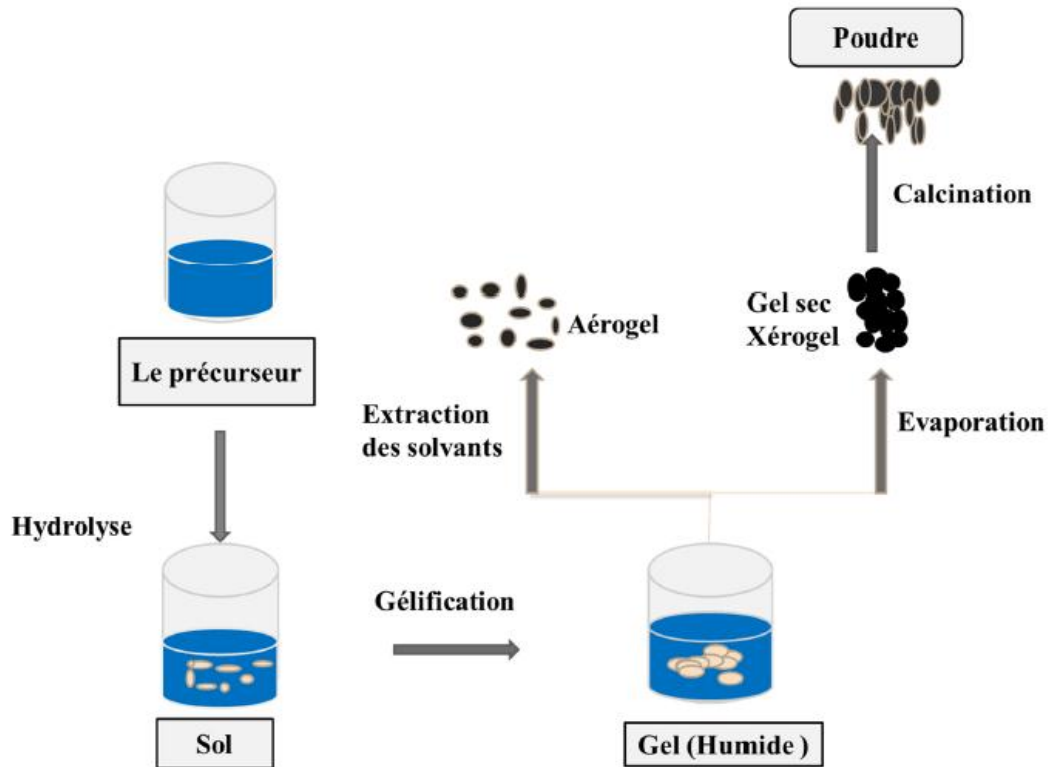


Figure II-1 : Principe du procédé Sol-gel.

II.2.2. Hydrothermale

Il s'agit d'une méthode de réaction hétérogène des précurseurs solides mélangés dans l'eau, réalisée sous pression dans un autoclave à des températures et pressions élevées. L'eau joue un rôle clé dans la transformation du précurseur, car la pression de vapeur est plus élevée et la structure de l'eau est différente à haute température. Les propriétés des réactifs, leur solubilité et leur réactivité, changent également à haute température. Pendant la synthèse de nano cristaux, les paramètres tels que la pression de l'eau, la température, le temps de réaction et le système de précurseur respectif peuvent être ajustés pour maintenir un taux de nucléation simultané élevé et une bonne distribution de taille [2].

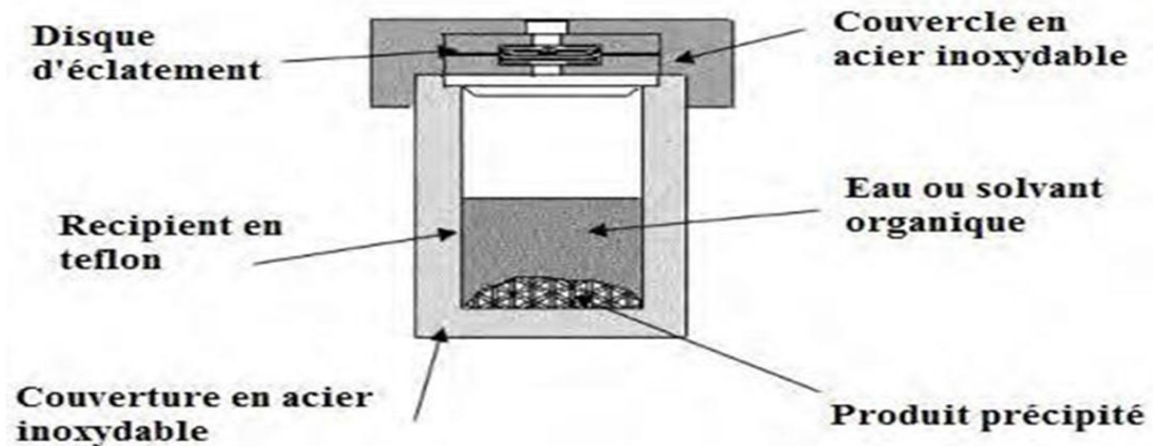


Figure II-1: Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.

Cette méthode de synthèse permet de produire des poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite sans recourir à une étape de calcination, et ce, à basse température ($<350^{\circ}\text{C}$). Le mécanisme de réaction hydrothermale suit un modèle de nucléation liquide. Des principes détaillés sont composés de théories d'équilibre chimique, de cinétique chimique et de propriétés thermodynamiques des systèmes aqueux sous conditions hydro-thermiques. Cependant, peu de données sont disponibles pour la région supercritique de l'eau, sauf celles pour l'eau pure et une solution aqueuse saline simple. Ainsi, un mécanisme complet et bien-fondé n'est pas encore présenté et les études actuelles contiennent beaucoup d'incohérences. En outre, dans divers cas, les mécanismes hydro-thermiques sont différents les uns des autres [3].

II.2.3. Co-précipité

La synthèse de Co-précipitation est une méthode permettant d'obtenir des produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations. Après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour suivre l'évolution de la précipitation. Les solutions sont ensuite mélangées progressivement puis diluées, et la précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage pour enlever les impuretés organiques. Enfin, le produit obtenu est séché et broyé pour diminuer la taille des grains de poudre, puis il doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [4].

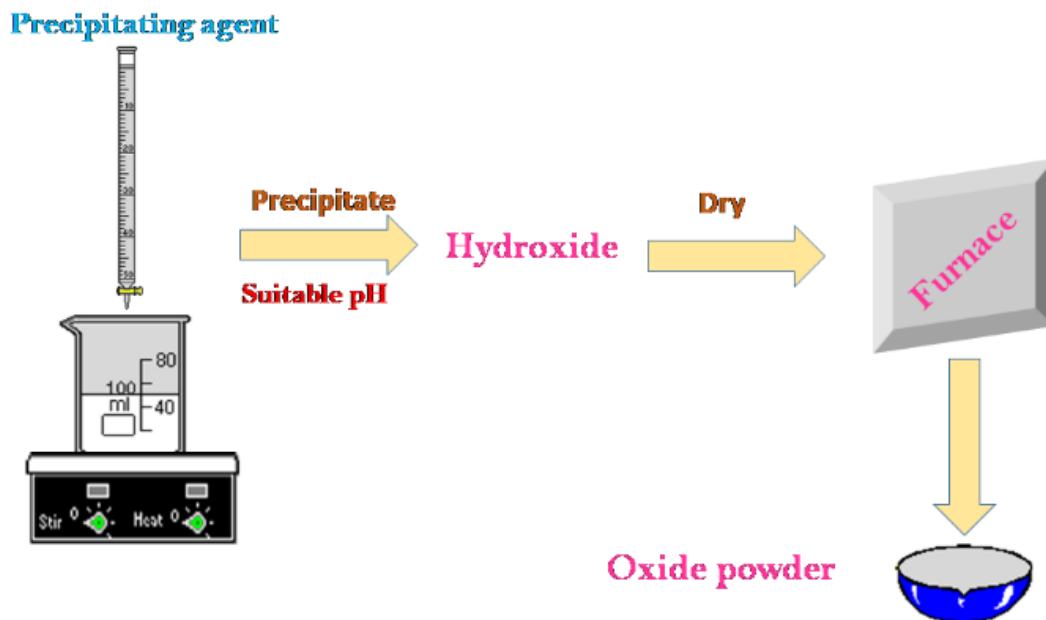


Figure II-3 : Schéma représente la méthode Co-précipité.

II.3. Les couches minces

II.3.1. Définition

En principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support appelé substrat. L'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre, ce qui donne la quasi-bidimensionnalité comme première caractéristique de la couche mince. Cette caractéristique entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bi-dimensionnalité sera importante. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Tout à fait, les couches minces sont très intéressantes pour l'optimisation des matériaux et la réduction des coûts de production. De plus, la variété de matériaux utilisables pour la production de couches minces rend cette technologie très polyvalente [5]

II.4. Méthode de déposition des couches minces

En effet, il existe plusieurs méthodes pour le dépôt de la solution Sol-gel en couches minces sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les techniques de mise en œuvre les plus fréquemment utilisées sont le dip-coating, le spray-pyrolyse et le spin-coating...etc chacune ayant ses avantages et ses limites.

II.4.1. Dip-Coating

Le principe du dip-coating est simple : le substrat est immergé dans une solution sol-gel, puis retiré à vitesse constante dans des conditions très contrôlées pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Pendant la remontée, le liquide s'écoule sur le substrat, et à la fin de l'écoulement, le substrat est couvert d'un film uniforme [6,7].

Effectivement, la méthode de dip-coating consiste à plonger le substrat dans la solution sol-gel et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme [8].

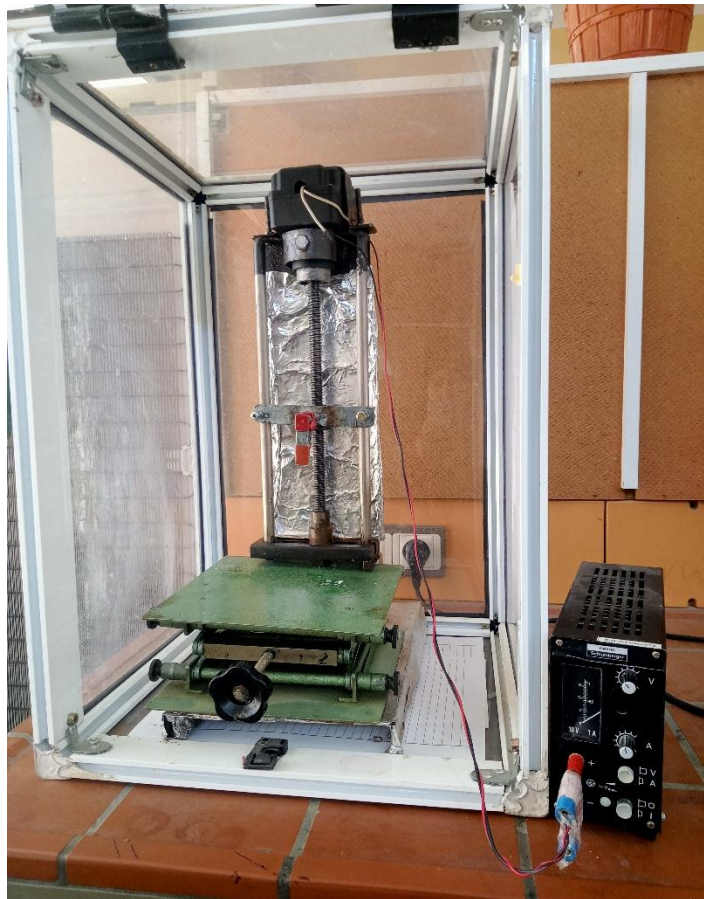


Figure II-4 : L'appareillage du Dip-Coating

Le dip-coating passe par trois étapes importantes:

- ✚ l'immersion, qui a peu d'influence sur le processus.
- ✚ l'extraction et la déposition, en tirant le substrat à une vitesse constante.

- ✚ l'évaporation, qui a lieu juste après le dépôt et avant le traitement thermique, et pendant laquelle une grande partie du solvant s'évapore.

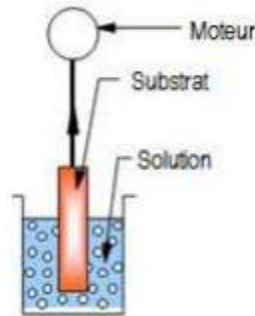


Figure II-5 : Dip-Coating

En effet, l'équipement utilisé pour ce processus implique un béccher contenant la solution qui doit être déposée, ainsi qu'un câble relié à un moteur pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à un rythme régulier. La qualité des dépôts dépend de l'uniformité du moteur et de la stabilité du béccher, il est donc crucial que l'ensemble de l'appareil soit exempt de toute vibration pour garantir que la surface de la solution reste intacte pendant le dépôt.

Toute perturbation mineure de ce processus peut entraîner le développement de motifs horizontaux sur le film, qui sont liés aux micro-ondes présentes au niveau du liquide [9].

II.4.2. Spin-coating

En effet, cette méthode consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat en rotation. Au cours de la rotation, le liquide se répand à la surface et le solvant s'évapore. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, tout comme le dip-coating, et elle donne d'excellents résultats sur les substrats plats de petites surfaces (quelques cm²).

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases

La préparation du premier étage passe généralement par 4 étapes principales :

- Dépôt de solutions sur substrats.
- Rotation accélérée du substrat (spin-up) : cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme ou bien La rotation à vitesse constante (Spin-off) : Cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche d'une façon uniforme.
- Evaporation : Dans cette étape, le substrat est toujours mis en rotation à vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils domine, ce qui réduit l'épaisseur de la couche déposée [10]

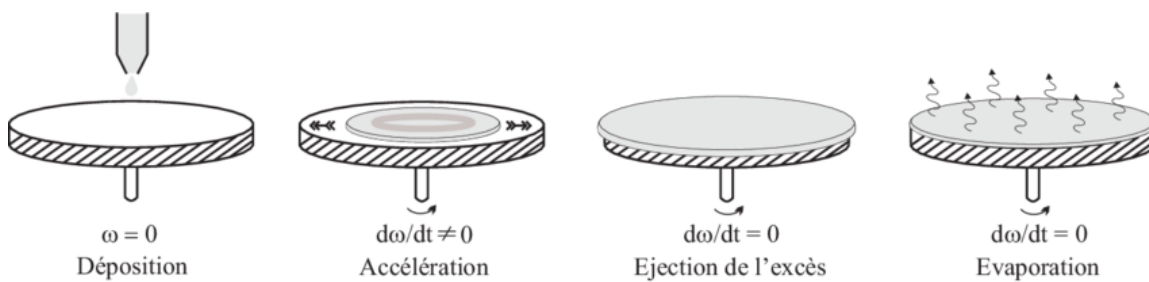


Figure II-6 : Les 4 étapes de dépôt par la technique Spin-coating.

II.5. Les techniques de caractérisations de ZnO

C'est exact, l'étude de l'évolution et de la croissance des nanoparticules est réalisée à travers une série de caractérisations, notamment la structure cristalline et la taille moyenne des cristallites, qui sont déterminées par diffraction des rayons X (DRX). La qualité de la composition chimique des matériaux synthétisés est caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que les propriétés optiques sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis.

II.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode fréquemment employée pour déterminer la nature et la structure des produits cristallisés, car les atomes sont organisés en plans cristallins spécifiques. Les rayons X interagissent avec la matière pour produire une émission de rayonnement de longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Cette diffusion crée une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome, produisant une onde diffractée qui dépend de la structure atomique de la matière. La loi de Bragg est le principe fondamental de la diffraction des rayons X [11].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Où :

d_{hkl} : est la distance qui sépare deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance inter-réticulaire

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

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

θ : l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

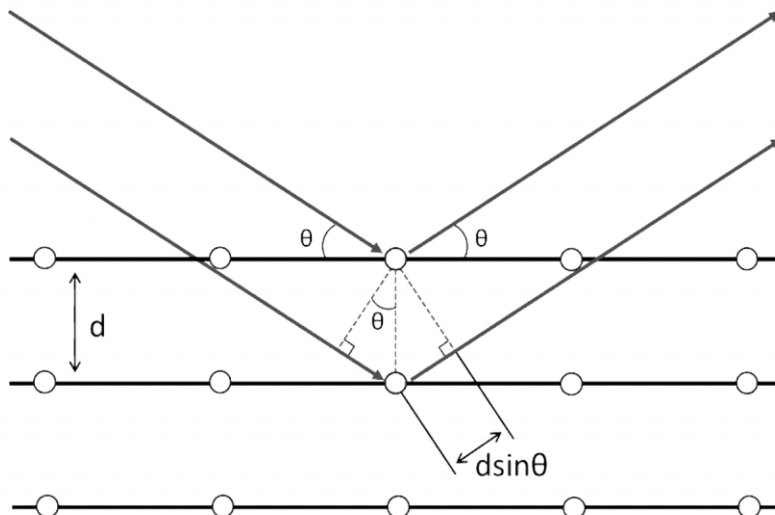


Figure II-7 : Schéma illustrant la loi de Bragg.

La méthode des poudres est utilisée pour étudier la diffraction des rayons X par des solides cristallisés sous forme de microcristaux ou de poudre, orientés au hasard. Pour qu'il y ait diffraction, le faisceau de rayons X doit être monochromatique et faire un angle θ avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Comme les particules sont orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans (hkl) donnant lieu à diffraction, de sorte que tous les faisceaux susceptibles de diffracter seront obtenus simultanément : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle 2θ [12].

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin, et les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Chaque phase cristallisée a un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son "empreinte" caractéristique, sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer, mais cela se complique en présence de plusieurs phases et, de surcroît, si des superpositions de raies apparaissent [13].



Figure II-8 : Diffractomètre des rayons X

II.5.2. La spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie permet d'obtenir des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, telles que l'absorption de la lumière, la transmission, la gap optique et l'énergie d'Urbach. Dans certains cas, elle permet également d'estimer l'épaisseur et l'indice de réfraction du film. Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon, où une partie du faisceau incident est transmise ou absorbée par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules, et des bandes (les semi-conducteurs). Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [14].

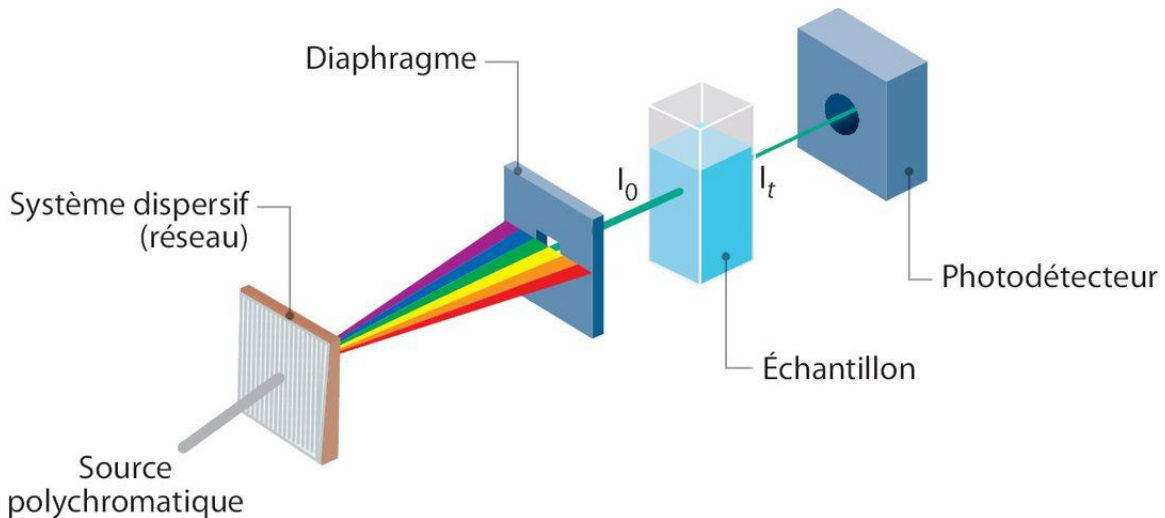


Figure II-9 : Principe de la spectroscopie UV-Visible

II.5.2.1. Calcul du coefficient d'absorption

A partir de la loi de Bouguer-Lambert-Beer on détermine le coefficient d'absorption [15] :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{T(\%)}$$

Avec

α : le coefficient d'absorption.

t: l'épaisseur de la couche.

T: la transmittance du film.

II.5.2.2. Calcul de gap optique

Pour estimer l'énergie de la bande interdite E_g dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), nous avons utilisé la loi de Tauc [16] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g)$$

B : une constant.

E_g : est l'énergie de gap optique.

ν : l'énergie d'un photon.



Figure II-10 : L'appareillage du spectroscopie UV-Visible

II.5.3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La FTIR est une technique qui utilise l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé pour obtenir des informations sur la liaison chimique et la nature des matériaux [17]. Les vibrations des molécules peuvent causer l'absorption du rayonnement infrarouge, ce qui entraîne une augmentation ou une diminution de l'intensité (la transmittance ou l'absorbance). Les mesures FTIR de nos échantillons de ZnO ont été enregistrées à l'aide du modèle IR de Shimadzu. Les modes d'absorption infrarouges ont été mesurés sur un pastis de KBr qui contient des poudres grattées de films minces de ZnO, à température ambiante. Cette technique permet d'identifier les matériaux en fonction de leur composition chimique et de leur structure.

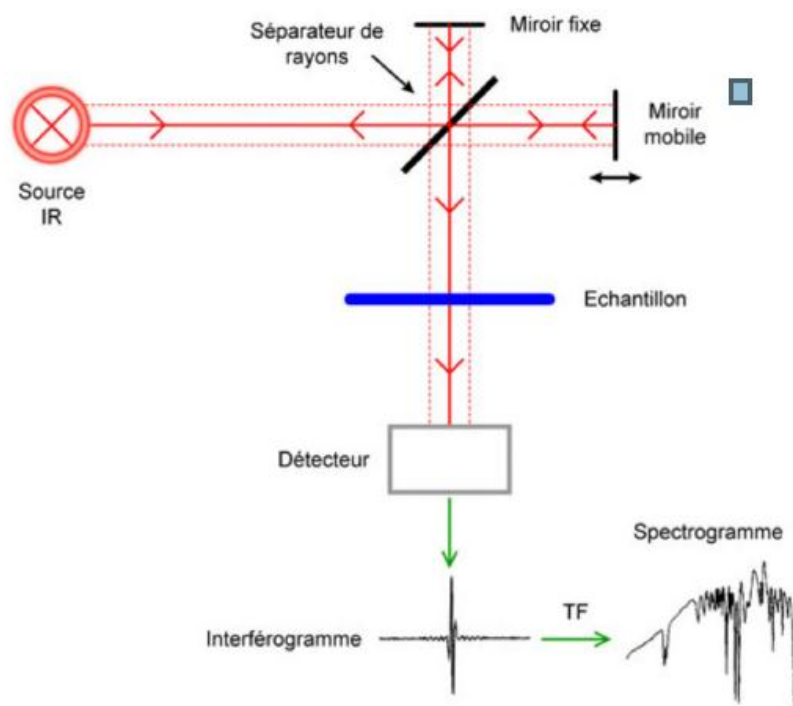


Figure II-11 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier



Figure II-12 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les Références

- [1] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septime, Paris (1992).
- [2] K.S. Kavitha, Syed Baker, D. Rakshith, H.U. Kavitha, H.C. Yashwantha Rao, B.P.Harini And S. Satish, Int. Res. J. Biological Sci. 2(6) (2013): 66-76.
- [3] ohn N. Lalena, David A. Cleary, Everett E. Carpenter, Nancy F. Dean, “Inorganic Materials synthesis and fabrication “, 2008, John Wiley & Sons, Inc
- [4] Y. Bouznit, Mémoire de fin d'étude, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane Université - Jijel (2007).
- [5] Mahroug Abdelhafid. Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photo-détection et au photocourant (2015).
- [6] M. MickaelBoudot, Thèse doctorat. Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écran en aéronautique.
- [7] C.J.Brinker andG.W.Scherer sol-gel Science Academic Press. San Diego 1990).
- [8] C. J. Brinker, A. J. Hurd, J. Phys. Ill France 1994,4, 1231.
- [9] M. Bahtat, J.Mugnier, L, Lon, C.Bovier, J.Serughetti, M.Gene, J. Optics p23, 215 (1992).
- [10] C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Shunk et C.S.Ashloy, J.Ceram. Soc. Japan 99(1991)862.
- [11] G. W. Scherer, « Theory of Drying », J. Am. Ceram. Soc, vol. 73, n°1, p.3-14, janv.1990
- [12] Jean Barralis et Gérard Maeder, Métallurgie ; élaboration, structure propriétés, normalisation, (1999). C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [13] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Ed. Techniques Ingénieur, 1966.

- [14] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, in, thèse de doctorat, Constantine, 2011.
- [15] M.L. Kahina, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouche du type Si-SnO₂-ZnO par APCVD, in, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [16] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [17] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials*, 34 (2012) 1946-1953.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les étapes suivies pour synthétiser l'oxyde de zinc (ZnO) purs et dopés par les éléments de calcium (Ca^{2+}) et de Dysprosium (Dy^{3+}). Ces derniers seront synthétisés en utilisant le procédé Sol-gel. Plusieurs techniques de caractérisation tels que la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie FT-IR seront utilisées pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces nanoparticules. L'interprétation des résultats obtenus fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

III.2. Préparations du ZnO

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel [1]. Afin de préparer une matrice d'oxyde de zinc (ZnO) nous avons utilisé : l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99% sigma -Aldrich)) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) (99.99% sigma - Aldrich)) comme précurseurs et comme solvants l'eau distillé et l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comme stabilisateur.

Dans le but de préparer une solution claire d'oxyde de zinc (ZnO) pur ; une quantité de 2 g d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans un volume de 10 ml d'eau distillé sous agitation magnétique à une température constante (60 °C) pendant 2heurs. Une solution d'hydroxyde de sodium (8 g d'hydroxyde de sodium dans 15 ml d'eau distillé) a été versé goutte à goutte à la première solution. Une solution d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a été ajoutée pour stabiliser la réaction. La deuxième étape consiste à préparer des matrices d'oxyde de zinc (ZnO) dopées par le calcium (Ca^{2+}) et le dysprosium (Dy^{3+}). Pour cela nous avons utilisé le chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'oxyde de dysprosium (Dy_2O_3). Pour préparer nos poudres d'oxyde de zinc pures et dopées, nous avons séché la solution préparée précédemment à la température 100°C pour évaporer les impuretés qui viennent des solvants. Après cette étape on obtient des poudres fines de couleur blanches. Pour former notre oxyde de zinc au point de vue cristallographique, nous avons précédé au deuxième traitement thermique qui est la calcination. Cette opération consiste à placer nos poudres dans un four électrique tubulaire à une température de 600°C pendant 5 heures.

La figure ci-dessous (Fig. III-1) illustre la forme finale de la poudre obtenue après calcination

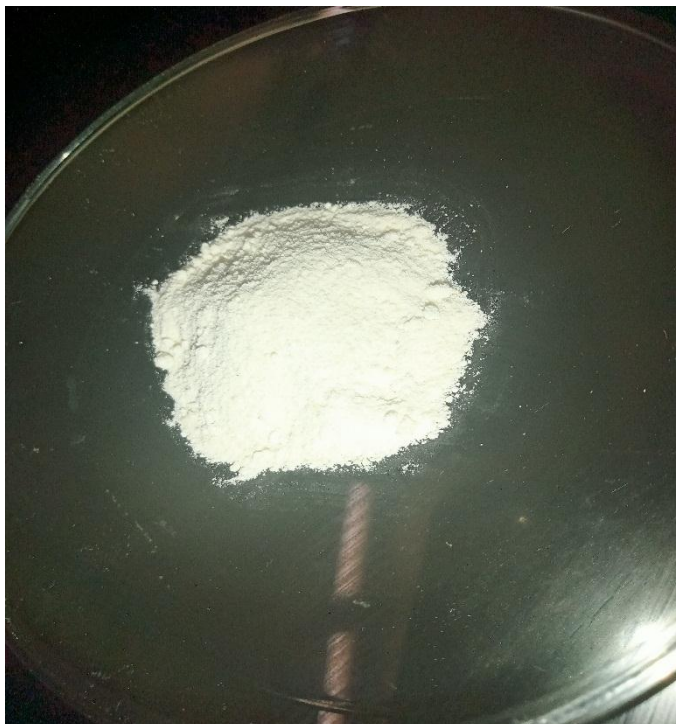


Figure III-1 : Poudre de ZnO pure.

La figure ci-dessous (Fig. III-2), représente le protocole expérimental suivi pour préparer l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail.

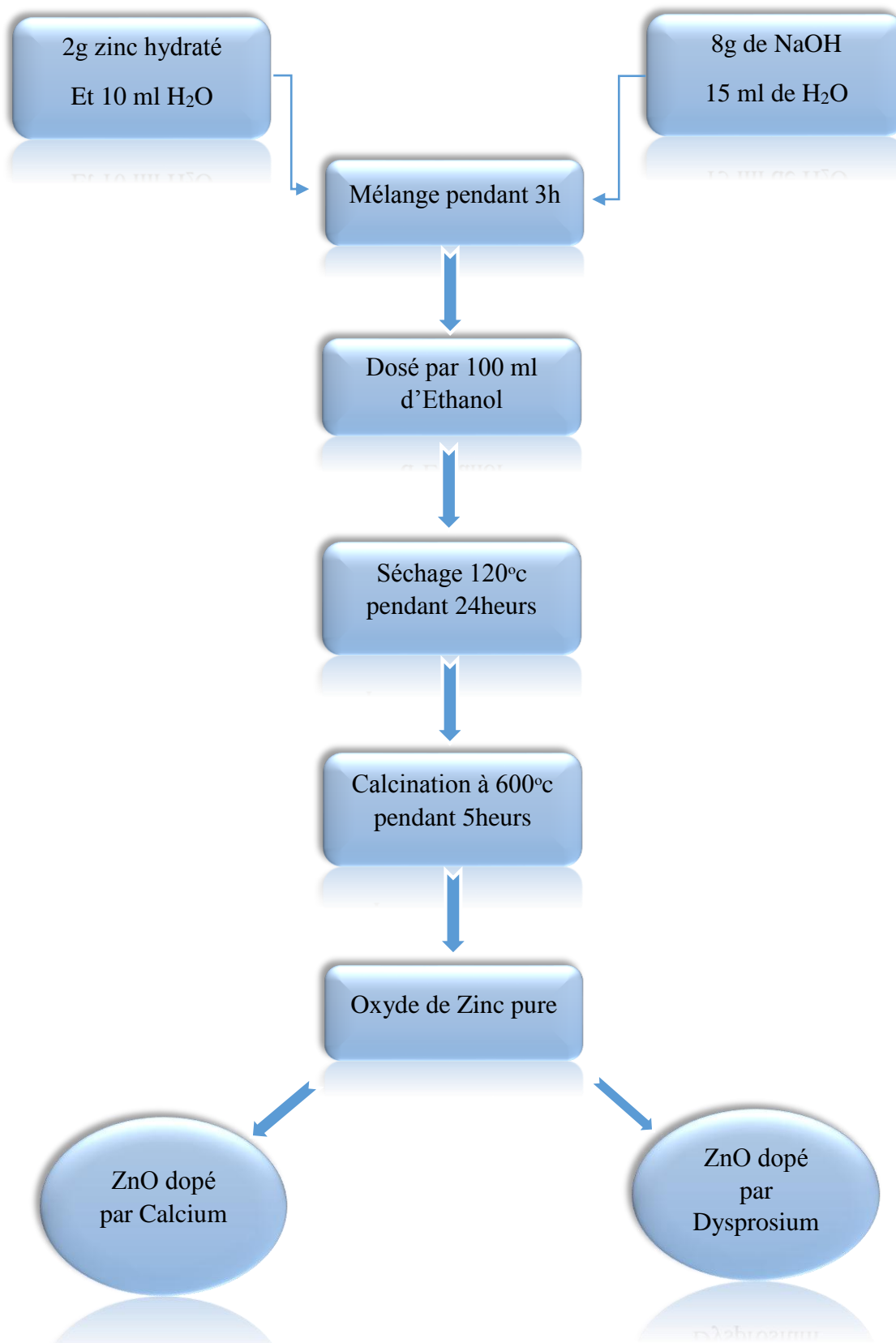


Figure III-2 : Protocole expérimental suivi pour préparer la poudre du ZnO pure et dopée.

III.3. Analyse par Diffraction du Rayons X (DRX)

Pour identifier la nature cristalline de nos échantillons préparés par le procédé sol-gel nous avons caractérisé les poudres obtenues par la Diffraction des Rayons X. En utilisant un diffractomètre des Rayons X, Rugaki Mini-Flex 600W se trouve au sein de laboratoire de synthèse et catalyse. Les poudres ont été calciné précédemment à la température 600 c° pendant 5 heures. Les figures ci-dessous représentent les diffractogrammes RX de toutes les échantillons. Le diffractogramme du ZnO pure montre la phase Wurtzite d'oxyde de zinc suivant la carte JCPDS N° 036-1451 du ZnO.

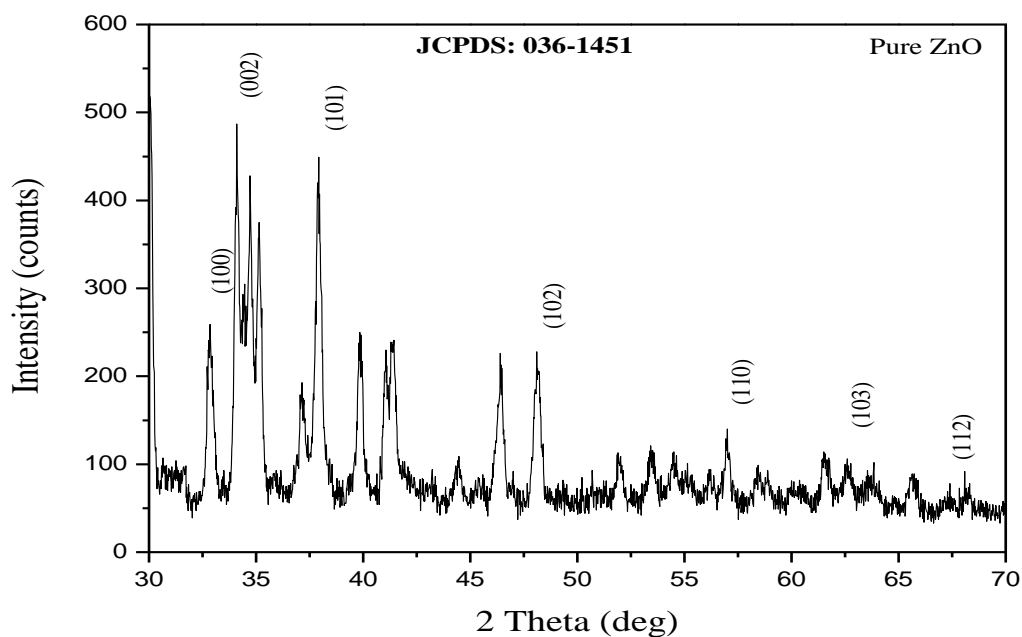


Figure III-3 : Diffractogramme RX d'oxyde de zinc (ZnO) pure.

Les diffractogrammes RX des échantillons dopés présentent aussi une bonne cristallinité.

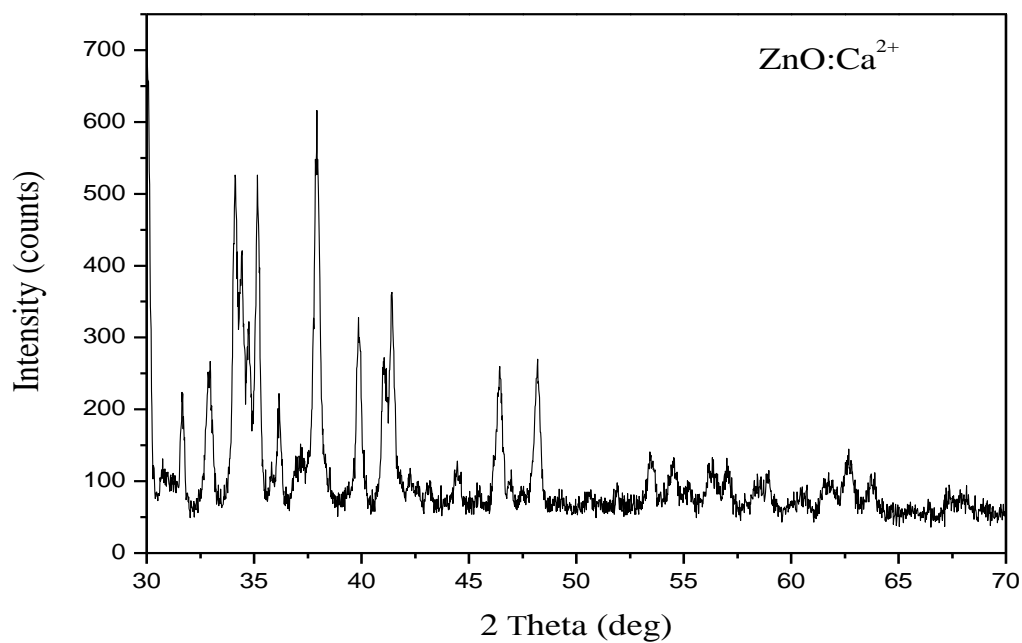


Figure III-4 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Ca²⁺

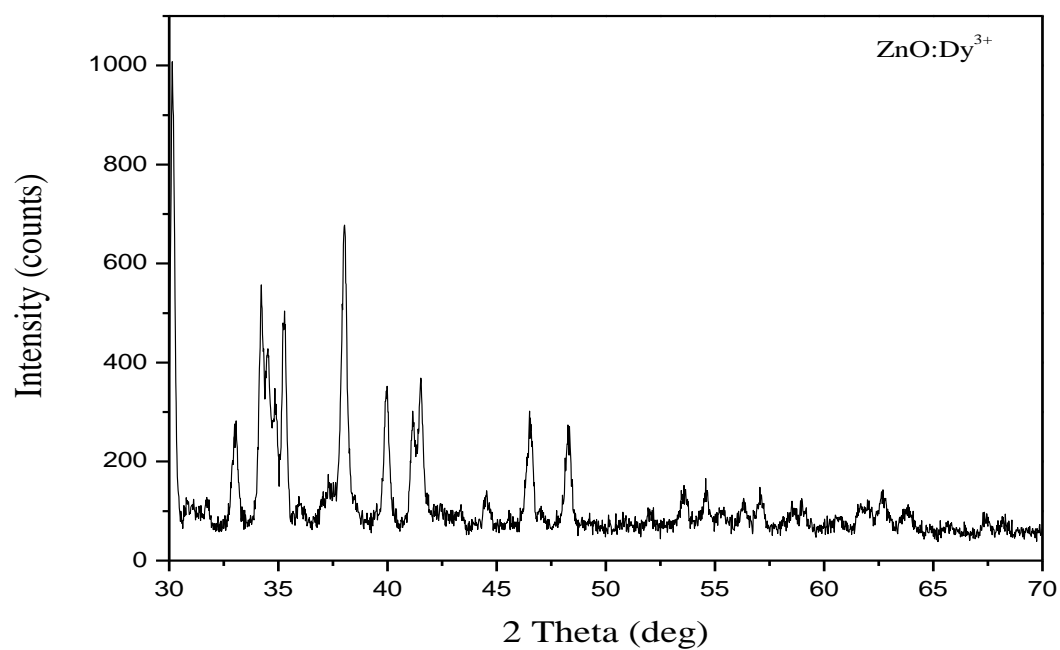


Figure III-5 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Dy³⁺

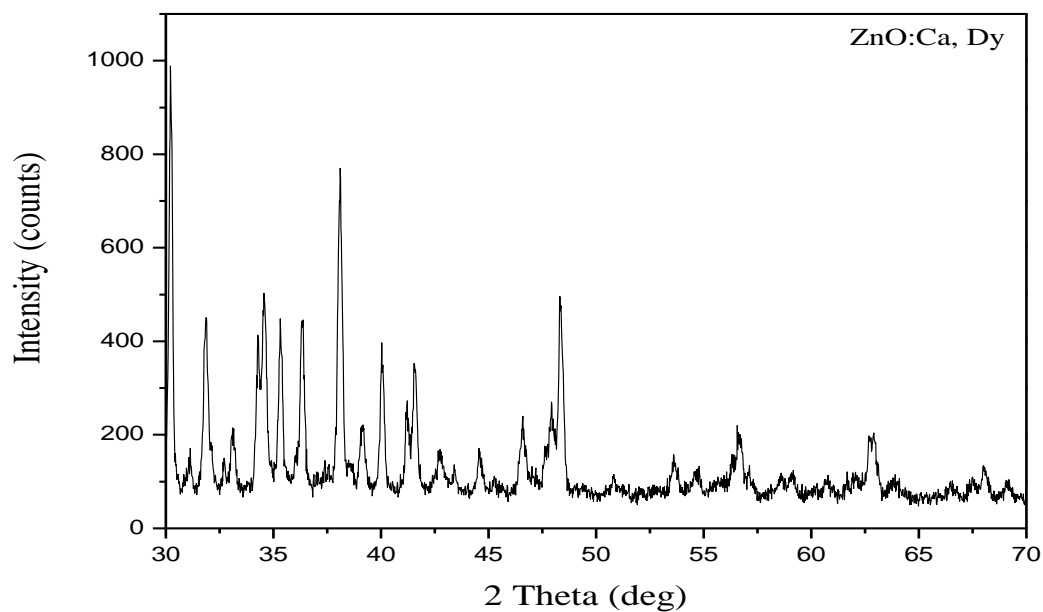


Figure III-6 : Diagramme du DRX de ZnO dopé Ca, Dy

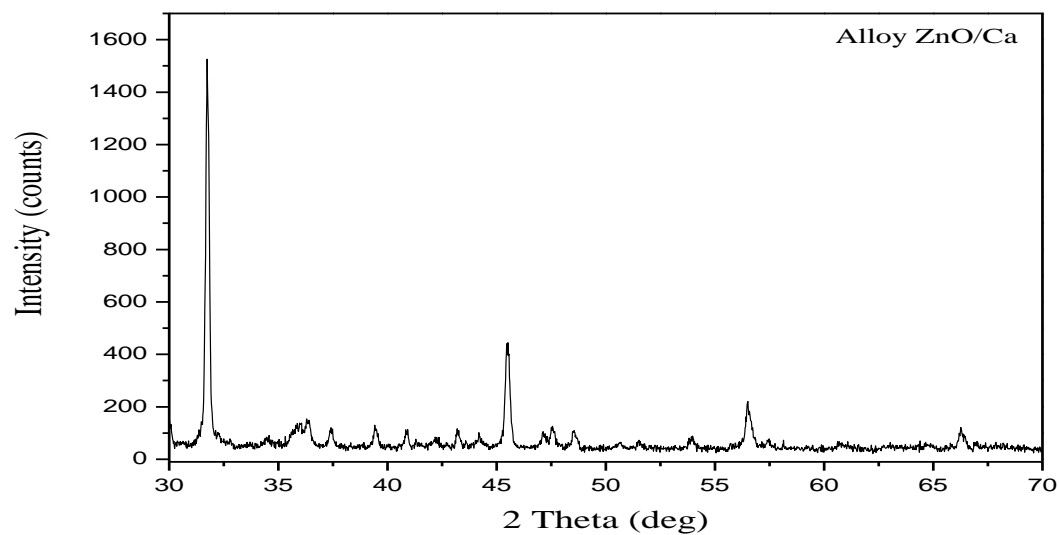


Figure III-7 : Diagramme d'Alliage ZnO/Ca

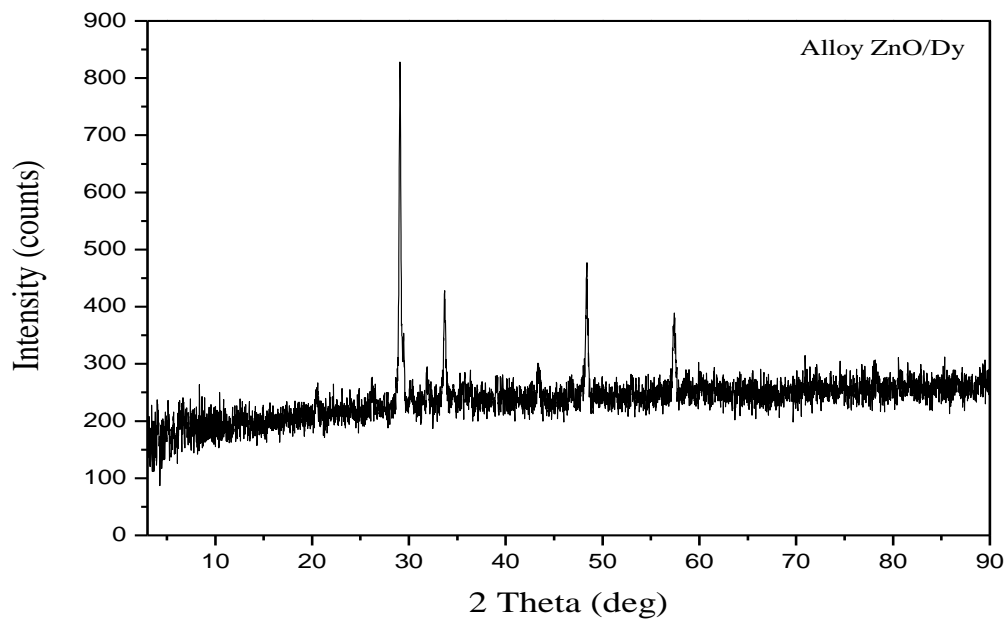


Figure III-8 : Diagramme de l'Alliage ZnO /Dy

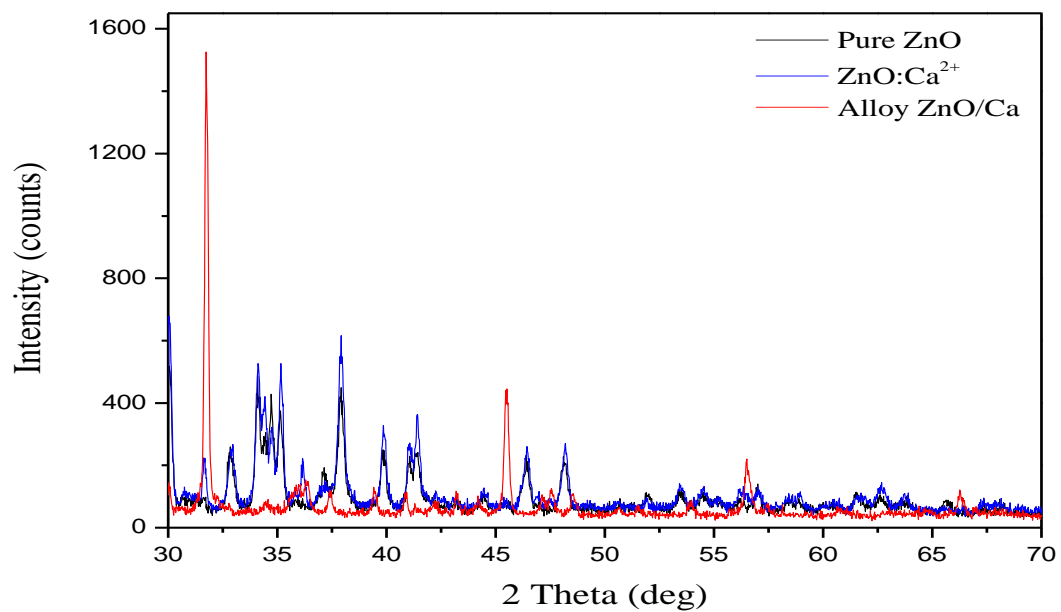


Figure III-9 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Ca²⁺ et l'alliage ZnO/Ca.

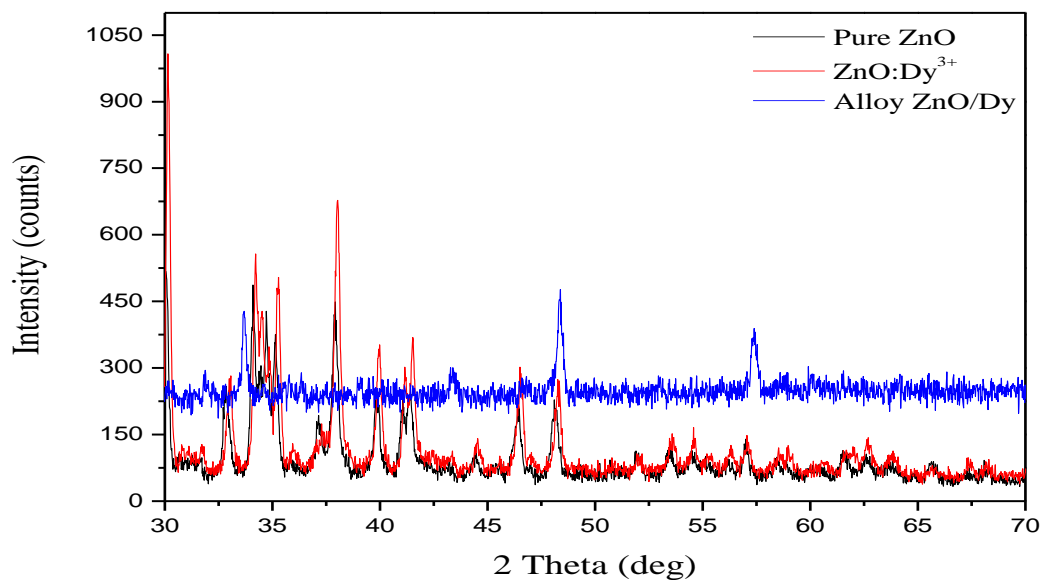


Figure III-10 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Dy³⁺ et l'alliage ZnO/Dy

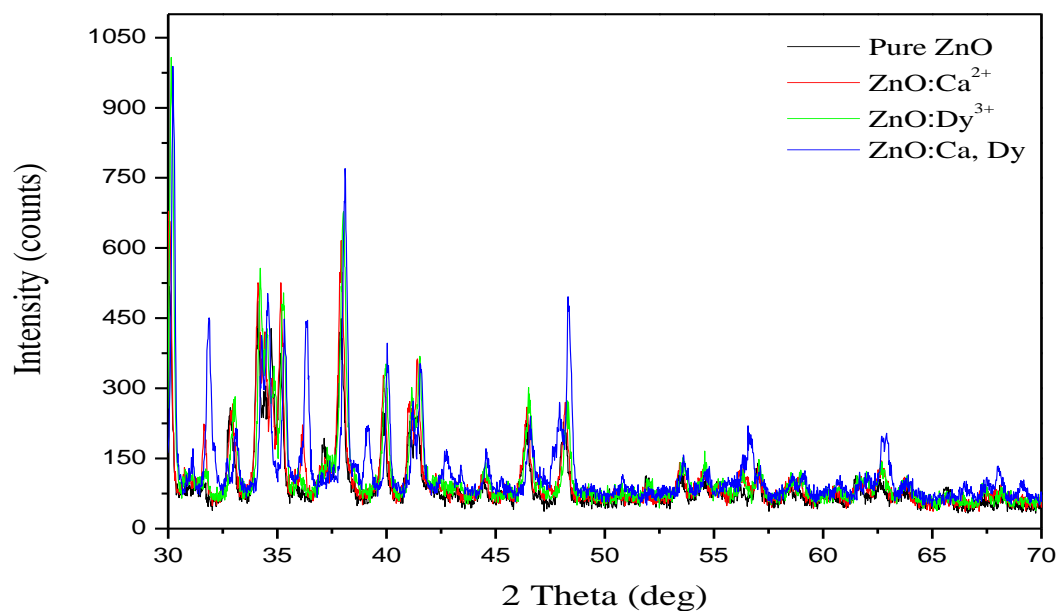


Figure III-11 : Superposition des diffractogrammes RX de ZnO pure, ZnO : Dy³⁺, ZnO : Ca²⁺ et ZnO : Ca , Dy.

III.3.2. Détermination de la taille moyenne de particules

La taille des grains de notre poudre a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du diffractogramme RX. Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye - Scherrer, cette relation est donnée par la relation suivante [1].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites.

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda=0.15406$ nm).

θ :l'angle de diffraction.

Echantillons	2 θ	FWHM		D (Å)
		β (deg °)	β (rad)	
ZnO pure	30.05	0.281	0.00490	292.869
ZnO :Ca ²⁺	30.04	0.259	0.00451	318.187
ZnO :Dy ³⁺	30.14	0.225	0.00392	366.164
ZnO :Ca/Dy	38.10	0.275	0.00479	306.117
Alliage ZnO/Ca	31.74	0.190	0.00331	435.323
Alliage ZnO /Dy	29.09	0.222	0.00387	369.997

Tableau III-1 : Détermination la taille de particules.

III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure ci-dessous (Fig. III-12) représente la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour le ZnO pur et dopés par les ions Ca^{2+} et Dy^{3+} . A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessous, on observe :

Groupement	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Référence
Zn-O	575.9 cm^{-1}	[2]
Ca-O	721 cm^{-1}	[3]
Dy-O	557.40 cm^{-1}	[4]

Tableau III-2 : Fréquences de liaisons présentent dans nos échantillons.

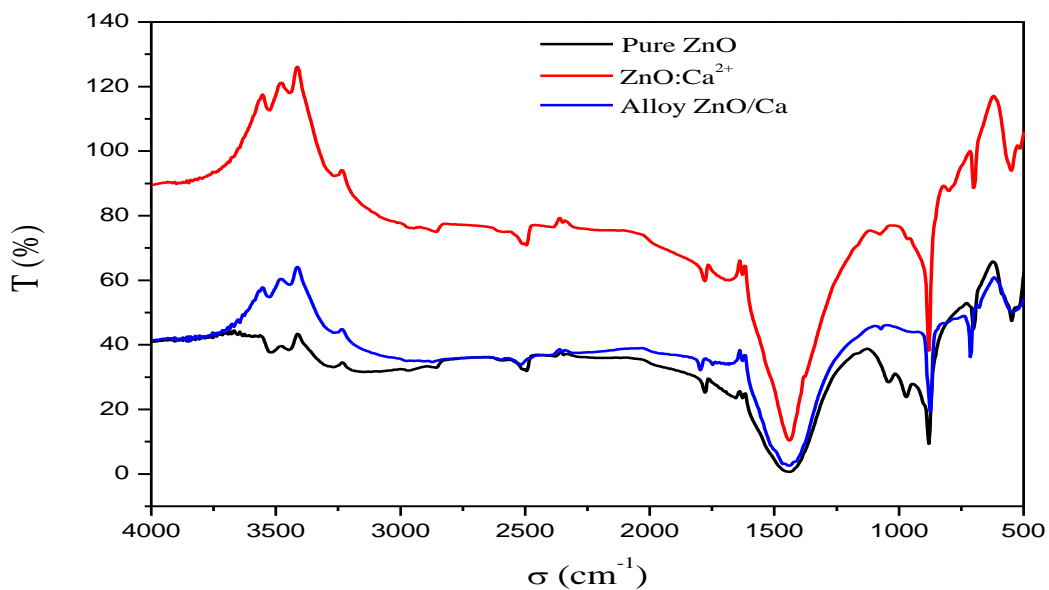


Figure III-12 : Spectres FT-IR de ZnO pure, ZnO : Ca^{2+} et d'alliage ZnO/Ca.

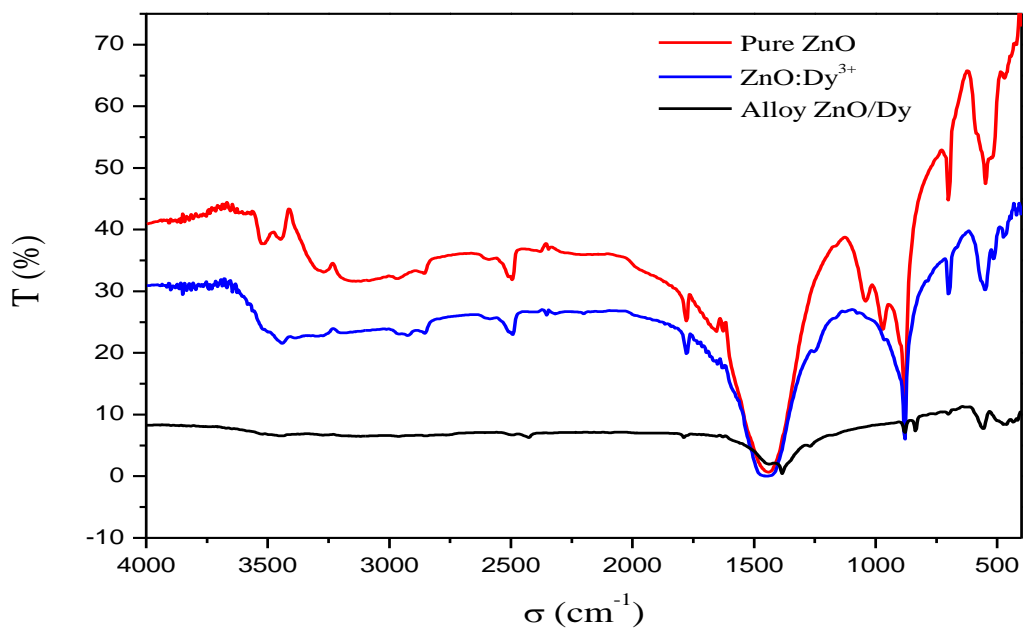


Figure III-13 : Spectre FT-IR de ZnO pure, ZnO : Dy³⁺ et d'alliage ZnO/Dy.

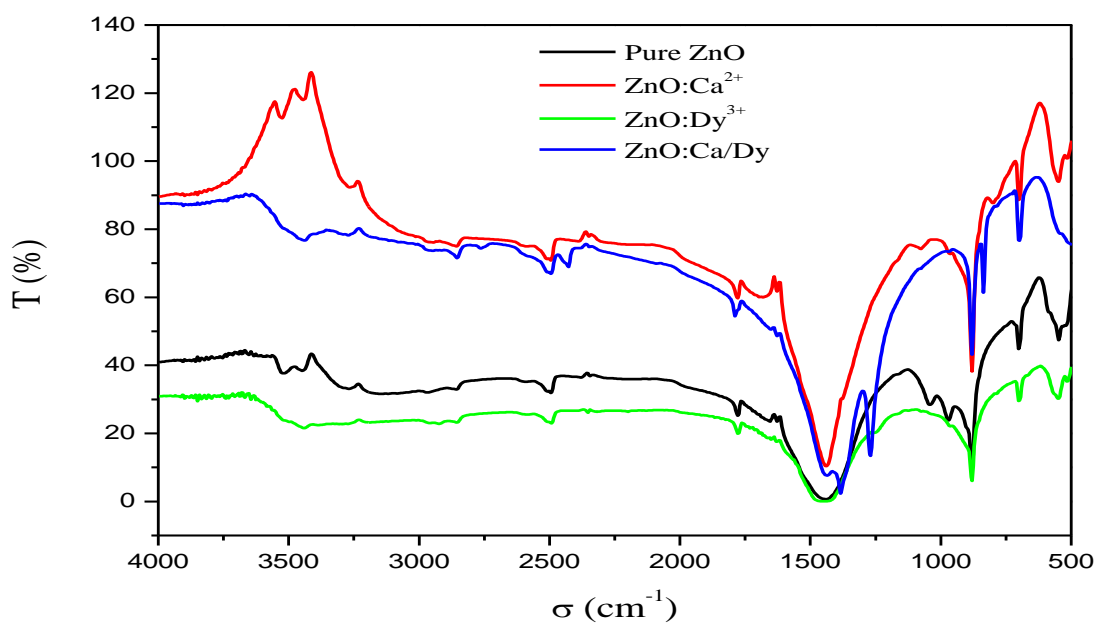


Figure III-14 : Spectre FT-IR de ZnO pure, ZnO : Ca²⁺, ZnO : Dy³⁺ et ZnO : Ca, Dy.

III.5. Spectroscopie UV-Visible

Pour voir les propriétés des échantillons synthétisés, nous avons utilisé un diffractomètre UV-Visible de marque SHIMADZU, qui se trouve au sein de laboratoire de laboratoire de génie physique.

Les figures ci-dessous représente la variation de la transmittance UV-Visible en fonction de la longueur d'onde du ZnO pure et dopé par des ions de Calcium (Ca^{2+}) et de Dysprosium (Dy^{3+}).

Pour éviter le problème de présence des impurités dans les solutions nous avons procédé à la préparation des échantillons solides (couche mince) par la méthode Dip-coating.

A partir du spectre de transmittance cité ci-dessous on observe un transmittance dans le domaine UV et UV-Visible pour tous les échantillons.

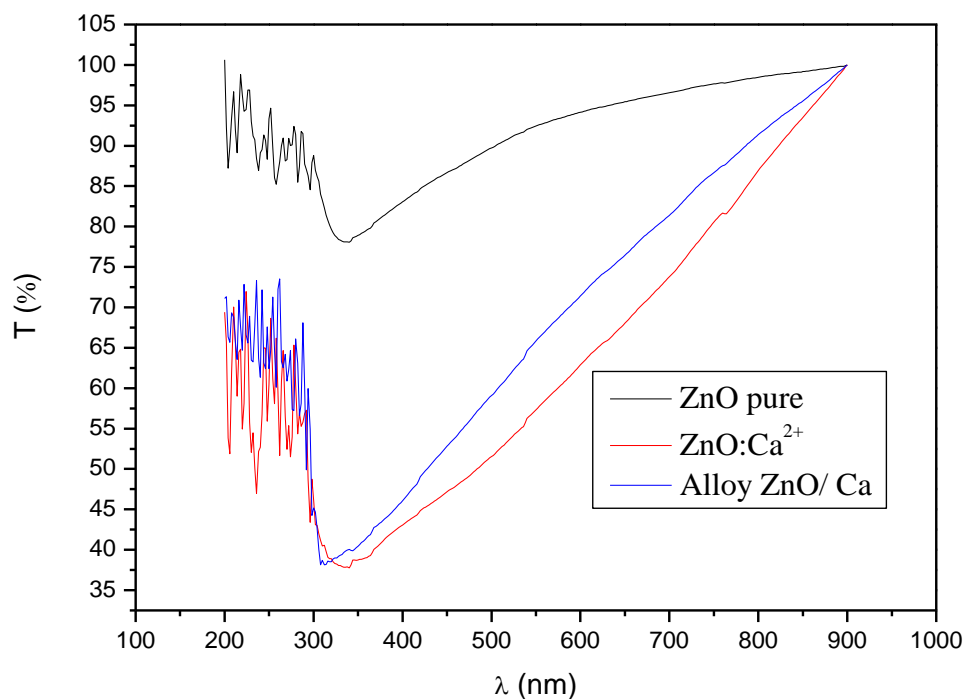


Figure III-16 : Spectre de transmittance UV-Visible pour : ZnO pure, ZnO : Ca^{2+} et alliage ZnO/Ca

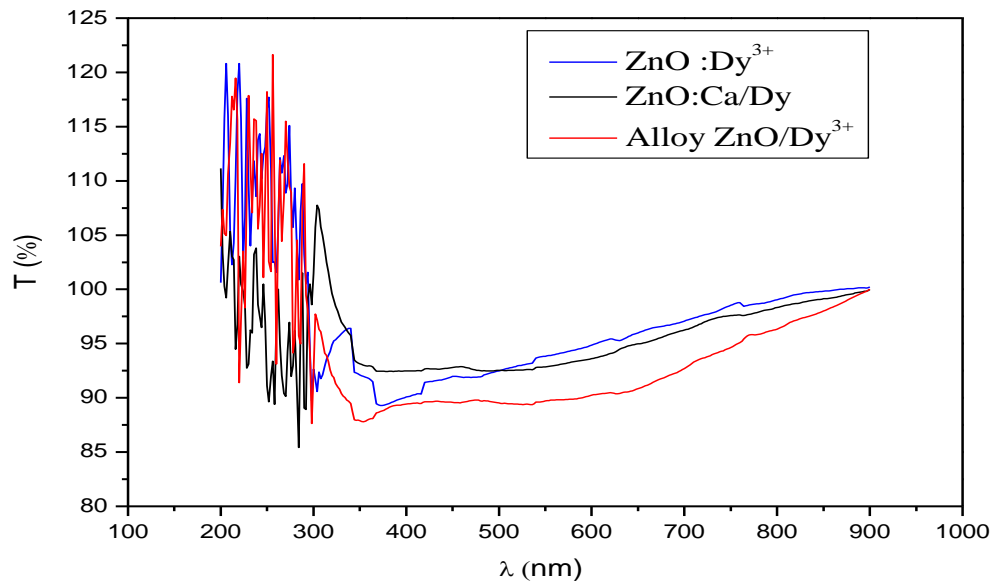


Figure III-17 : Spectre de transmittance UV-Visible pour ZnO : Dy³⁺, ZnO : Ca, Dy et alliage ZnO/Dy

III.5.1. Détermination de gap optique

La détermination de gap optique a été effectuée en utilisant la formule de Tauc (voir chapitre II) selon (II.5.2.2).

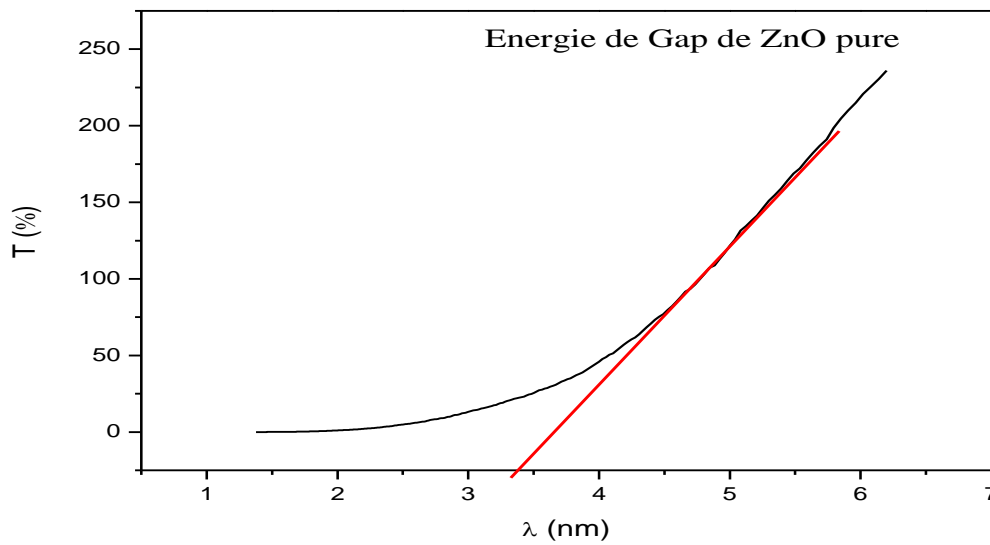


Figure III-18 : Détermination de l'énergie de Gap par UV-Visible.

Les valeurs de gap optique calculés ont été listés dans le tableau ci-dessous.

Echantillons	Eg (eV)
ZnO pure	3.37
ZnO : Ca ²⁺	1.272
ZnO : Dy ³⁺	1.956
ZnO :Ca, Dy	1.353
Alliage ZnO/Ca	1.697
Alliage ZnO/Dy	1.375

Tableau III-3 : Valeurs de gap optique calculés en utilisant la relation de Tauc

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présente la procédure de préparation de nos échantillons ainsi que les résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations physiques

Les références

- [1]: P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer, 1912, pp. 387-409.
- [2]: N.Jayarambabu A , B. Siva Kumari A , K. Venkateswara RaoB and Y.T. PrabhuB. Jayarambabu, Naradala. (2014). Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. International Journal of Current Engineering and Technology. 4. 5.
- [3]: Abbas Ibrahim Hussein, Zuryati Ab-Ghani, Ahmad Nazeer Che Mat, Nur Atikah Ab Ghani, Adam Husein and Ismail Ab. Rahman. Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells. Applied sciences. 14 October 2020.
- [4]: Salavati-Niasari, Masoud & Javidi, Jaber. (2012). Synthesis of Hollow SiO₂ Nanoparticles from Dy₂O₃@SiO₂ Core–Shell Nanocomposites via a Recyclable Sonochemical Method. Journal of Cluster Science. 23. 10.1007/s10876-012-0490-y.

Conclusion générale

Le présent travail s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé par le dysprosium (Dy^{3+}) et le calcium (Ca^{2+}). Ces nanoparticules ont été préparées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel.

Les propriétés optiques des échantillons synthétisés dans ce travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation qui sont : la Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie FT-IR.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres, nous avons vu que tous les échantillons présentent une bonne cristallinité et cristallisent dans le système cubique wurtzite pour la phase du ZnO : (101), (200), et (002) [JCPDS carte 36-1451]

La taille de particules (D) est liée directement à largeur à mi-hauteur (FWHM) par la relation Debye – Scherrer, la valeur moyenne de ces résultats été de l'ordre de 350 nm.

A propos la détermination du gap optique, nous avons observé que la largeur de la bande interdite est diminuée du 3.37 eV pour le ZnO pure au 1.27 eV pour le ZnO : Ca^{2+} .

Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature.

Les spectres de transmission FT-IR de nos échantillons confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice d'oxyde de zinc.

Résumé

L'objectif principal de ce travail consisté à synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) pures et dopées par le Calcium (Ca^{2+}) le Dysprosium (Dy^{3+}) ; pour avoir l'influence de ces impuretés sur quelques propriétés physiques du ZnO et surtout les propriétés optiques. Ces nano particules ont été préparées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel. Les propriétés optiques des échantillons synthétisés dans ce travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation qui sont : la Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie FT-IR. La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres, nous avons vu que tous les échantillons présentent une bonne cristallinité et cristallisent dans le système cubique wurtzite pour la phase du ZnO : (101), (200), et (002) [JCPDS carte 36-1451]. La taille de particules (D) est liée directement à largeur à mi-hauteur (FWHM) par la relation Debye – Scherrer, la valeur moyenne de ces résultats été de l'ordre de 300 nm. A propos la détermination du gap optique, nous avons observé que la largeur de la bande interdite est diminuée du 3.37 eV pour le ZnO pure au 1.27 eV pour le ZnO : Ca^{2+} . Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature. Les spectres de transmission FT-IR de nos échantillons confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice de ZnO.

Mots clés : ZnO, Sol-gel, XRD, UV-Vis, Nanoparticules,

Abstract

The main objective of this work was to synthesize pure and doped Zinc Oxide (ZnO) nanoparticles by Calcium (Ca^{2+}) Dysprosium (Dy^{3+}); to have the influence of these impurities on some of the physical properties of the ZnO and especially the optical properties. These nano-particles were prepared using the Sol-gel synthesis process. The optical properties of the samples synthesized in this work have been studied by the different characterization techniques that are: powder X-ray diffraction (DRX), UV-Visible spectroscopy and FT-IR spectroscopy. Determination of the crystalline structure of our synthesized samples was carried out by the X-ray diffraction method on powder, we saw that all samples present good crystallinity and crystallize in the wurtzite cubic system for the ZnO phase: (101), (200), and (002) [JCPDS map 36-1451]. Particle size (D) is directly linked to width-to-half-height (FWHM) by the Debye-Scherer relationship, the average value of these results was in the order of 300 nm. Regarding the determination of the optical gap, we observed that the width of the banned band is reduced from 3.37 eV for pure ZnO to 1.27 e V for ZnO: Ca^{2+} . A good consensus between the experimental results obtained here and the experimental results presented in the literature. The FT-IR transmission spectra of our samples confirm the incorporation of dopants into our ZnO matrix.

Keywords : ZnO, Sol-gel, XRD, UV-Vis, Nanoparticles,

ملخص

كان الهدف الرئيسي من هذا العمل يتمثل في تصنيع جسيمات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) نقية ومنتشات بواسطة الكالسيوم (Ca^{2+}) + Dysprosium (Dy^{3+})، تأخير هذه الشوائب على بعض الخصائص الفيزيائية لـ ZnO وخاصة الخصائص البصرية. تم تحضير هذه الجسيمات النانوية باستخدام عملية تخليق Sol-gel. تمت دراسة الخصائص البصرية للعينات التي تم تصنيعها في هذا العمل من خلال تقنيات التوصيف المختلفة وهي: حيود الأشعة السينية على المساحيق (DRX) والتحليل الطيفي فوق البنفسجي المرئي والتحليل الطيفي للأشعة السينية. تم تحديد الهيكل البلوري لعيناتنا المصنعة بطريقة حيود الأشعة السينية على المساحيق، وقد رأينا أن جميع العينات لها بلورة جيدة وتتبلور في النظام المكعب wurtzite لمرحلة ZnO: (101) و (200) و (002) [خريطة JCPDS 36-1451]. يرتبط حجم الجسيم (D) ارتباطاً مباشراً بالعرض على نصف الارتفاع (FWHM) بواسطة علاقة Debye - Scherrer، وكان متوسط قيمة هذه النتائج في حدود 300 نانومتر. فيما يتعلق بتحديد الفجوة البصرية، لاحظنا أن عرض النطاق المحظور قد انخفض من 3.37 eV بالنسبة لـ ZnO النقي إلى 1.27 eV بالنسبة لـ ZnO: Ca^{2+} . اتفاق جيد بين النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها هنا والنتائج التجريبية المعروضة في الأدبيات. تؤكد أطياف إرسال FT-IR لعيناتنا دمج المنتشات في مصفوفة ZnO الخاصة بنا.

الكلمات الرئيسية: الجسيمات النانوية، ZnO، Sol-gel، XRD، UV-Vis