

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE des Sciences
DEPARTEMENT de physique
N° : Ph/MAT/28/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Alili Asma et Belhout Awatef

Intitulé

**Synthèse des nanomatériaux d'oxydes
métallique par la méthode solvothermale.**

Le jury:

M. Abdelhafid MAHROUG	M.C.A	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
M. Samir HAMRIT	M.C.B	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Rapporteur
M. Fatima Zohra MEZAH	M.C.B	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Premièrement et avant tout nous remercions Allah le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail de mémoire a été dirigé par Monsieur **Samir HAMRIT** maître de conférence à l'université de Mohamed Boudiaf, M'sila. Nous tenons à lui exprimer nos vifs remerciements et notre sincère reconnaissance d'avoir dirigé ce travail avec patience pour la confiance qu'il nous a témoigné et sa disponibilité durant la réalisation de ce projet de fin d'étude.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur **Abdelhafid MAHROUG**, maître de conférence à l'Université de Mohamed Boudiaf M'sila, d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail de mémoire.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à **Fatima Zohra MEZAH**, maître de conférences à l'université Med Boudiaf d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire.

Comme nous remercions l'ensemble des membres de la famille pour le soutien moral et l'appui qu'il nous a donné pour la finalisation de ce travail de mémoire, ainsi que pour leur présence et leur sympathie.

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans l'élaboration de cette modeste recherche par leur appui, orientations et/ou évaluation.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur **Fouid SAHNOUNE** pour ses aides de travailler au sein de son laboratoire.

Enfin, nous remercions tous nos collègues de physique des matériaux pour leur amitié, leur soutien, leur sourire ou conseil qui ont contribué à la bonne ambiance et le climat durant la préparation de ce mémoire.

Un grand merci à tous.



Dédicace

*Je dédie ce travail à ceux qui sont toujours présents
Dans mon cœur.*

A ma mère, A mon père.

A mes frères "Imad, Oussama et Yahia".

A ma sœur "Rofaida " .

A toute ma famille.

À mon collègue de recherche "Asma".

*À ma copine qui m'a aidé moralement dans ce travail
"Anfal".*

A tous mes amies

A tous mes professeurs.

Belhout Aouatef



Dédicace

Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, Puis je dédie ce travail à ceux qui m'aident et me soutiennent :

•A mes chers " mon père et ma mère " Pour leurs amour et pour tous leurs sacrifices

ce travail est le témoignage de mon amour infini pour eux.

•A mes frères, "Sofiane, Slimane et Youcef "

Merci à celui qui m'à mentor de sa morale et de ses conseils ; A celui qui m'a accompagné depuis mon enfance ; A celui qui m'apporte le sourire.

•A leurs femmes, " Imen et Romaisaa "

Il est difficile de trouver des mots de remerciements pour vous, car vous êtes tous ce que j'ai dans ce monde.

•A toute la famille

A mon amie, ma copine de chambre et ma collègue de recherche "Awatef "

Je mentionne en particulier mon amie qui m'a apportée son soutien "Anfal "

A tous mes amies

A tous mes professeurs.

ALILI Asma

Table des matières

Introduction	1
1 Les nanomatériaux	4
1.1 Nanoscience :	4
1.2 Nanotechnologie	4
1.3 Les nanomatériaux (nm)	5
1.3.1 Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation	5
1.3.1.1 Matériaux de dimension 0	5
1.3.1.2 Matériaux de dimension 1	5
1.3.1.3 Matériaux de dimension 2	6
1.3.2 Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources	6
1.3.2.1 • Origine naturelle	6
1.3.2.2 • Origine humaine	6
1.4 synthèse des nanomatériaux	7
1.4.1 Approches de synthèse des nanomatériaux	7
1.4.1.1 La méthode dite « descendante »(ou top down)	7
1.4.1.2 La méthode dite « ascendante » (ou Bottom-up) :	8
1.4.2 Principaux procédés de synthèse des nanomatériaux	8
1.4.2.1 Procédés par voie physique	8
1.4.2.2 Procédés par voie chimique	8
1.4.2.3 procédés par voie mécanique	9
1.4.3 Applications des nanomatériaux	10
1.5 Les oxydes métalliques	11
1.5.1 Les deux types d'oxyde métallique	11

1.5.1.1	oxydes métalliques types n et de types p :	11
1.5.1.2	oxydes métalliques simples et complexes :	12
1.6	L'oxyde de zinc	12
1.6.1	Propriétés générales de ZnO	13
1.6.1.1	Propriétés structurales	13
1.6.1.2	Propriété optique	14
1.6.1.3	Applications de ZnO	15
2	Techniques de synthèse et de caractérisation des nanomatériaux de ZnO	18
2.1	Synthèse de nanoparticules par la technique solvothermale	18
2.1.1	Historique de la technique hydro/solvothermal	18
2.1.1.1	Définition	19
2.1.1.2	Les étapes de synthèse solvothermale.	20
2.1.1.3	Les paramètres de synthèse solvothermale.	21
2.1.1.4	Les instruments utilisés dans les procédés hydrothermal/ solvothermal:	22
2.2	Protocole expérimental suivi pour la synthèse de nanopoudres de ZnO .	22
2.2.1	Les produits utilisés	24
2.3	Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO	26
2.3.1	La diffraction des rayons X	26
2.4	Analyse thermique (ATD/TG)	29
3	Résultats et discussions	31
3.1	Caractérisation structurale	31
3.1.1	Cas de ZnO préparé dans le méthanol	32
3.1.2	Cas de ZnO préparé dans l'éthanol	33
3.1.3	Cas de ZnO préparé dans le Propanol	33
3.2	Caractérisation thermique	39
3.2.1	Cas d'utilisation de méthanol comme solvant	39
3.2.2	Cas d'utilisation d'éthanol et du propanol comme solvant	40
	Conclusion générale	42
	Bibliographie	43

Liste des figures

1.1	Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux. [26] . . .	6
1.2	Illustration de l'échelle nanométrique [59].	7
1.3	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [24].	9
1.4	Le ZnO sous forme « poudre » (a), et sous forme « naturelle »(b) [24].	14
1.5	Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [24].	15
1.6	Représentation des structures cristallines de ZnO: un sel de roche, b blende de zinc cubique et c wurtzite. Les sphères grise et noire désignent respectivement les atomes de Zn et O [24].	16
2.1	Les étapes essentielles régissent dans la synthèse solvothermale hydro- thermal/solvothermal [44]	20
2.2	Autoclaves utilisés dans les procédés hydrothermal/solvothermal	23
2.3	Image de l'autoclave utilisé pour la synthèse de nanoparticules de ZnO	24
2.4	Les étapes de synthèse de nanoparticules de ZnO.	25
2.5	Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans ato- miques séparés par un espacement d.	26
2.6	Dispositif de diffraction de rayons X utilisé (Université Mohamed Bou- diaf M'sila) et illustration de la technique de mesure.	28
2.7	Appareil d'analyse thermique TG-ATD.	30
3.1	Diffractionogramme de rayons-X de nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode Solvothermale -Méthanol.	32
3.2	Diffractionogramme de diffraction de rayons-X de ZnO [01-089-7102]. . . .	33
3.3	Le diffractionogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO synthétisée par la méthode solvothérmale en éthanol.	34

3.4	Le diffractogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO synthétisée par la méthode solvothérmale en propanol.	35
3.5	Pic de diffraction (101) et son fit Gaussian pour les nanopoudres de ZnO-méthanol.	37
3.6	Pic de diffraction (101) et son fit Gaussian pour les nanopoudres de ZnO-éthanol.	37
3.7	Pic de diffraction (101) et son fit Gaussian pour les nanopoudres de ZnO-propanol.	38
3.8	Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées au méthanol. . .	40
3.9	Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées à l'éthanol. . . .	41
3.10	Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées au propanol. . .	41

Liste des tableaux

1.1	Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules [65].	10
1.2	liste des principaux oxydes métalliques.	12
1.3	Quelques applications de ZnO.	17
2.1	Paramètres intervenant lors de la synthèse solvothermale [45].	21
2.2	Les produits utilisés lors de la synthèse solvothermale de ZnO.	24
3.1	Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de ZnO solvothermale.	38

Introduction générale

Depuis le début des années 1990, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique a connu un essor régulier. A partir de méthodes de synthèse variées, il est en effet possible de réaliser des assemblages divers présentant au moins une dimension nanométrique (nanoparticules, nanotubes, nanostructures, etc.). Les propriétés physiques de ces nanomatériaux (quelques exemples sont donnés à la Figure 1), aussi bien d'un point de vue mécanique, électronique ou optique, diffèrent notablement de celles associées à la matière sous forme massive.

Les nanomatériaux, en particulier les nanoparticules suscitent depuis plusieurs années un intérêt scientifique et technologique croissant car ils présentent des propriétés inhabituelles par rapport aux matériaux conventionnels de dimension micrométrique [3–5] .

La diminution de la taille peut également influencer de façon drastique la structure des nanoparticules, en induisant notamment du désordre, laquelle s'écarte alors de celle du cristal périodique. Cependant, ces modifications structurales sont encore aujourd'hui mal connues, parce que la synthèse et la caractérisation structurale de nanoparticules de quelques nanomètres sont loin d'être évidentes.

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison des ses multiples applications potentielles. On le trouve dans l'industrie du pneu, la fabrication des céramiques, l'industrie chimique, la fabrication de verres spéciaux,.... etc. Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique. Pour l'électronique, ce matériau présente des propriétés électriques et optiques

intéressantes [6].

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K). Il présente également des propriétés en cathodoluminescence [12–14], photoluminescence [15], électroluminescence, en photocatalyse [16], pour la dépollution d'eau et tant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN [17], ou comme matériau piézoélectrique [18], ainsi que d'autres utilisations très variées.

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les procédés de production de poudres sont classifiés selon une grande variété de techniques [16, 19–22], liées à la diversité des applications et la maîtrise certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille et la distribution en taille.

Généralement, la synthèse des oxydes métalliques est effectuée par calcination de précurseurs appropriés, tels que des hydroxydes, des nitrates, des carbonates, des carboxylates,... etc. Ce procédé nécessite de grandes énergies thermiques, un frittage des particules de produit a lieu et des particules agrégées sont généralement obtenues.

Parmi ces procédés on a adopté dans ce travail la méthode solvothermale, une méthode simple, non couteuse et qui offre la possibilité de développer des matériaux originaux, particulièrement performants pour le dépôt de revêtements.

Les réactions solvothermale sont principalement caractérisées par différents paramètres chimiques (nature des réactifs et du solvant) et thermodynamiques (notamment température, pression). [7]

Le rôle du solvant organique dans les méthodes de synthèse sol-gel, notamment la méthode solvothermal est essentiel [8]. Il agit comme donneur d'oxygène pour la formation du réseau oxyde et influence fortement la taille et la forme des cristaux obtenus. Il modère également la réactivité de la liaison C-O de l'alcoxyde ralentissant ainsi les cinétiques de réaction. Les réactions d'hydroxylation et/ou condensation des procédés non-hydrolytiques possèdent en effet des barrières énergétiques plus hautes que celles de l'hydrolyse et de la condensation des procédés hydrolytiques. En conséquence, les voies de synthèse sol-gel non-aqueuses conduisent à la formation de nanoparticules

d'oxyde métallique très bien cristallisées, présentant des morphologies et des tailles uniformes de quelques nanomètres.

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la présentation d'une synthèse bibliographique sur les nanomatériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) et ses propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre est organisé également en deux parties, la première partie est une description de la méthode d'élaboration des nanopoudre de ZnO. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons le principe des techniques expérimentales de caractérisation des nanopoudre élaborés à savoir la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétriques.

Les résultats obtenus concernant les propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO sont exposés et discutés dans le troisième chapitre.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où nous citons les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Les nanomatériaux

Ce chapitre est consacré à des généralités sur les nanomatériaux et les propriétés générales du matériau oxyde de zinc (ZnO). Nous parlerons de sa structure cristallographique, ces propriétés optiques et ses propriétés chimiques. A la fin du chapitre, nous résumons les principales applications technologiques de ZnO.

1.1 Nanoscience :

La nanoscience est l'étude des phénomènes et du traitement des matériaux à l'échelle atomique, moléculaires et macromoléculaire où les propriétés diffèrent considérablement de celles à plus grande échelle [9, 10].

1.2 Nanotechnologie

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

Selon la déclaration publiée par National Science and Technology Council des États-Unis (NSTC, 2000) qui déclare que la nanotechnologie est: «L'essence de la nanotech-

nologie est la capacité de travailler au niveau moléculaire, atome par atome, pour créer de grandes structures avec une régulation moléculaire essentiellement nouvelle. L'objectif est d'utiliser ces propriétés en contrôlant les structures et les dispositifs aux niveaux atomique, moléculaire et super moléculaire et en apprenant à fabriquer ces dispositifs et à les utiliser efficacement» [1]. Il s'agit de la conception, de la caractérisation, de la production et de l'application de structures, d'appareils et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique [2].

1.3 Les nanomatériaux (nm)

L'origine du mot nano est dérivée du mot grec « nanos », qui est un mot grec signifiant nain, signifiant tout ce qui est petit et dans le domaine de la science signifie une partie d'un milliard , Une nanoparticule est définie comme étant une particule dont au moins une direction de l'espace a une dimension inférieure à 100 nm. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouve en surface. Cela confère à la nanoparticule une surface d'échanges (surface spécifique) très importante résultant dans des propriétés physiques et chimiques particulières. Ces propriétés peuvent entraîner des effets biologiques propres [11].

1.3.1 Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisations (Fig. 1.1):

1.3.1.1 Matériaux de dimension 0

matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (nanoparticules) comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques, ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.

1.3.1.2 Matériaux de dimension 1

matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes dont la dimension nanométrique concerne le diamètre.

1.3.1.3 Matériaux de dimension 2

matériaux sous forme de couche mince déposée sur un matériau massif (substrat), comme dans le dépôt d'agrégats ou de revêtement obtenu par les techniques CVD et PVD.

1.3.1.3.1 Matériaux de dimension 3 matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés. [25]

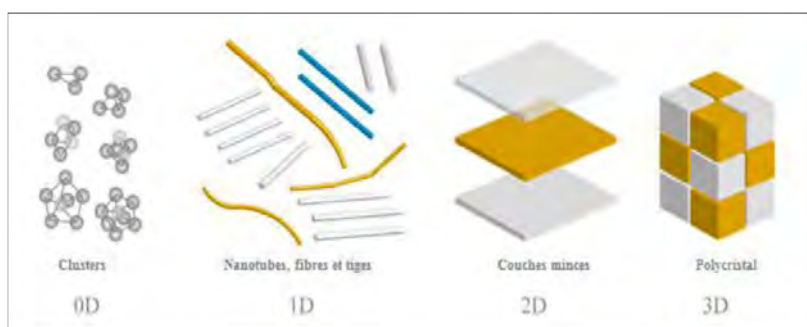


FIGURE 1.1 – Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux. [26]

1.3.2 Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources

1.3.2.1 • Origine naturelle

- Biologique (dont l'ADN, diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries de 30 nm à 10 μ m, plusieurs virus de 10 à 60 nm) (Fig. 1.2).
- Minérale ou environnementale (la fraction fine du sable de désert, les fumées originaires d'activité volcanique ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques).

1.3.2.2 • Origine humaine

- Les « engainerez nanoparticules », ou nanoparticules manufacturées, qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique. Comme les particules ultrafines d'oxyde de titane et des métaux ultrafins, les pigments de peinture, etc.

- Les « bulk nanoparticles » : le noir de carbone, la fumée de Silice, la fumée d'huile, le « smog », les particules diesel, etc

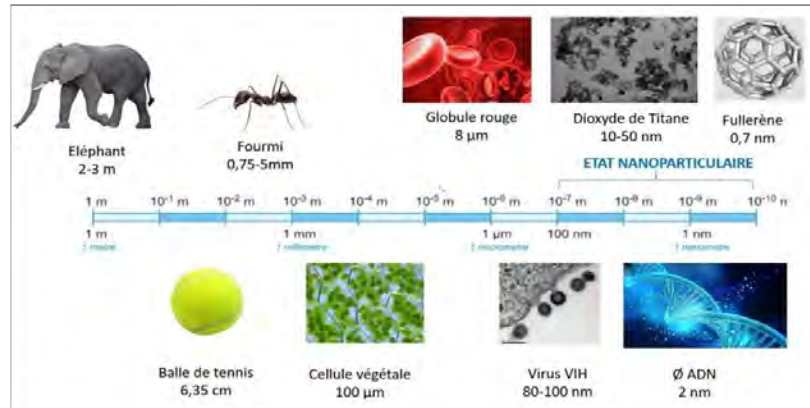


FIGURE 1.2 – Illustration de l'échelle nanométrique [59].

1.4 synthèse des nanomatériaux

1.4.1 Approches de synthèse des nanomatériaux

Les principaux procédés de synthèse des nanoparticules se répartissent en trois procédés: physique, chimique et mécanique. Pour ce qui est des approches, les méthodes de synthèse sont divisées en deux grandes (Fig. 1.3). On distingue la méthode dite « ascendante » (bottom-up) et celle appelée « descendante » (top-down) [34].

1.4.1.1 La méthode dite « descendante »(ou top down)

Elle parte généralement du matériau massif de dimension supérieur au micromètre pour aller vers des particules de tailles nanométriques, elle consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques [60]. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

1.4.1.2 La méthode dite « ascendante » (ou Bottom-up) :

Elle parte de molécules et utilise les atomes comme briques de construction des particules [61]. Elle permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques [60]. Elle relève ainsi majoritairement des procédés chimiques parmi lesquels on peut, par exemple, citer la synthèse par solution-gélification (sol-gel) et la synthèse par précipitation [62].

Les méthodes sont similaires en termes de gamme de tailles des objets. La méthode bottom-up semble, néanmoins, plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche top-down permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

L'approche "ascendante" fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques (réactions en phase vapeur, techniques sol/gel, pyrolyse laser, micro-ondes, etc.), alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques (mécano-synthèse, forte déformation par torsion, etc).

1.4.2 Principaux procédés de synthèse des nanomatériaux

1.4.2.1 Procédés par voie physique

- L'évaporation/condensation, • l'ablation laser, • la décharge électrique, • les flammes de combustion, • la pyrolyse laser, • les micro-ondes, • l'irradiation ionique ou électronique, • la décomposition catalytique, • les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc. [63]

1.4.2.2 Procédés par voie chimique

- les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition), • les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc., • les réactions en milieu solide, • les fluides supercritiques avec réaction chimique, • les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc. [64]

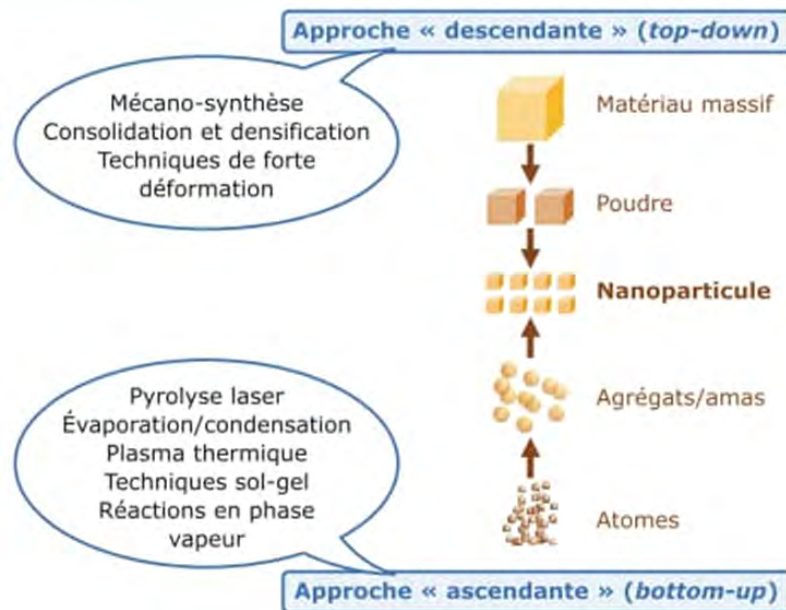


FIGURE 1.3 – Les deux approches d’élaboration des nanomatériaux manufacturés [24].

1.4.2.3 procédés par voie mécanique

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- La consolidation et la densification,
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc [34].

1.4.3 Applications des nanomatériaux

TABLEAU 1.1 – Domaines d’application en fonction du type de nanoparticules [65].

Types de nanomatériaux	Domaines d’application
Fullerènes Electronique	piles, cellules solaires, stockage des données et des gaz, additifs dans les plastiques
Graphènes	Télécommunication
Nanotubes de carbone	Applications potentielles en composites polymériques, émetteurs d’électrons, blindage électromagnétique, stockage de gaz
Nano-fibres	Additifs dans les polymères, support catalytique, stockage de gaz
Noir de carbone	Pigments, agents de remplacement des caoutchoucs (pneus)
Métaux	Marqueurs pour diagnostic médical, agent de traitement anticancéreux (Au), propriétés antimicrobiennes (Ag), convertisseurs catalytiques (Pt, Pd, Rh), combustible (Al)
Oxydes métalliques	Plastics et caoutchoucs (SiO ₂), crème solaire (TiO ₂ , ZnO), pigments de peinture et cosmétiques (TiO ₂)
Polymères organiques et dendrimères	Applications potentielles : biomédecine (régénération tissulaire et osseuse),
Acheminement des médicaments, thérapies, agents de contraste Liposomes	Applications médicales et pharmacologiques

1.5 Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_{1x}M_{2y}O_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles [66]. par exemple :

Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.

- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés, ces derniers sont aussi liés fortement aux techniques d'élaboration, paramètres, et conditions de préparation. La maîtrise de ces techniques permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées [66], ils ont été largement exploités dans une multitude d'applications, notamment les cosmétiques, l'électronique, la dépollution d'eau, l'énergie, la construction et les soins de santé, la sécurité,.....

Parmi les matériaux d'oxyde métallique, les Nanoparticules de ZnO et TiO_2 sont des exemples classiques, qui ont été les plus étudiés en raison de leur potentiel pour des applications optoélectroniques polyvalentes [67].

1.5.1 Les deux types d'oxyde métallique

1.5.1.1 oxydes métalliques types n et de types p :

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (tableau 1.2). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [68, 69]. La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

TABLEAU 1.2 – liste des principaux oxydes métalliques.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

1.5.1.2 oxydes métalliques simples et complexes :

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄,

1.6 L'oxyde de zinc

A l'état solide l'oxyde de Zinc se présente sous forme d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle inodore (Figure 1.4). Etant un semi-conducteur, le ZnO possède une large bande interdite directe de l'ordre de 60 MeV dont la variation de la couleur dépend des impuretés qu'il contient. En tant qu'oxyde le ZnO ne présente aucun danger en cas d'incendie et il est relativement inerte en contact avec le corps humain [70], Le ZnO dispose d'une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie également nommée le « Gap », correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) [71]. L'oxyde de zinc peut présenter une conductivité relativement élevée soit de par l'existence de défauts «

intrinsèques» (lacunes d'oxygènes ou atomes de zinc interstitiels), soit de par l'introduction d'ions dopants (dopage extrinsèque), la présence des défauts intrinsèques qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type n. Les résistivités les plus faibles trouvées pour ZnO dopé n intrinsèque sont de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante parmi ses avantages [72], on trouve:

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi les plus élevés de tous les semi-conducteurs.

- Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0.54 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs $E_l = 60 \text{ MeV}$ à 550 K. une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).

- Un module de cisaillement très élevé (44 GPa) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18.35 GPa pour ZnSe).

Ces composantes ne sont pas toxiques et très abondants dans la croûte terrestre. On distingue quelques exemples d'oxyde de zinc dans les industries comme l'industrie du pneu (36%), les céramiques (26%), la chimie (20%), l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans le domaine de l'électronique, pharmaceutique et énergétique [73].

1.6.1 Propriétés générales de ZnO

1.6.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc a une structure hexagonale de type wurtzite fig 1.5 (groupe d'espace $P6_3mc$) avec des paramètres $a = 0.3296 \text{ nm}$ et $c = 0.52060 \text{ nm}$, la structure de ZnO peut être simplement décrite comme une alternance le long de l'axe c [19]. La plupart des semi-conducteurs de composés binaires II-VI se cristallisent sous forme de zinc blende ou de structure hexagonale wurtzite (Figure 1.6) où chaque anion est entouré de quatre cations.[20] et appartient à la classe cristalline 6mm ; cependant en lui modifiant les conditions de croissance, il peut adopter d'autres types de structures tels que la structure cubique Zinc-Blende ou la structure cubique (NaCl) Rocksalt [18].

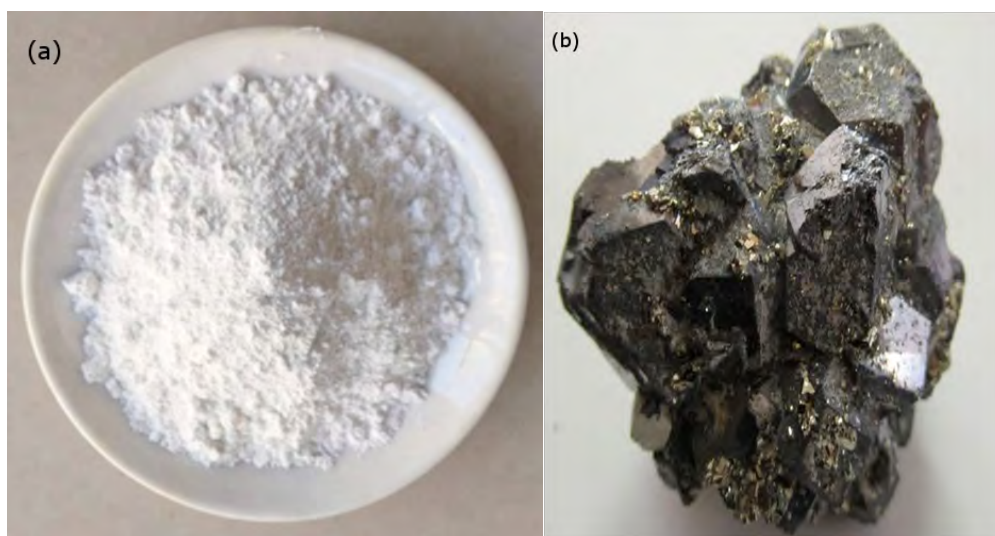


FIGURE 1.4 – Le ZnO sous forme « poudre » (a), et sous forme « naturelle »(b) [24].

1.6.1.2 Propriété optique

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec le corps solides (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau il se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmission. Ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) [74]. L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolet. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV (= 350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550$ nm). 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. 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 [72].

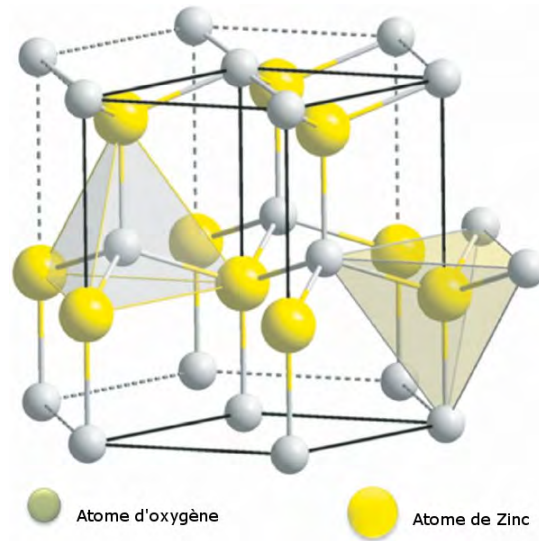


FIGURE 1.5 – Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [24].

1.6.1.3 Applications de ZnO

Grace à ces propriétés semi-conductrices piézoélectriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc massifs ou sous forme de nanoparticules a de multiples applications. Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc, synthétisé en poudre nanométrique, est utilisé dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour sa protection contre les UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique. Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau, parmi ses divers domaines d'applications. le tableau 1.3 résume quelques applications de ZnO [75].

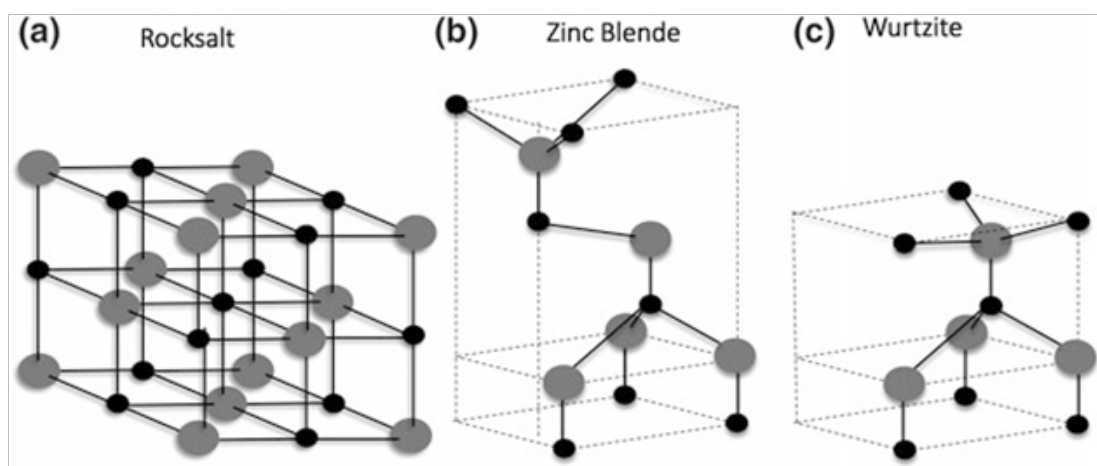


FIGURE 1.6 – Représentation des structures cristallines de ZnO: un sel de roche, b blende de zinc cubique et c wurtzite. Les sphères grise et noire désignent respectivement les atomes de Zn et O [24].

TABLEAU 1.3 – Quelques applications de ZnO.

c

Les applications de ZnO massif	Les applications des nanoparticules de ZnO
- Peintures	Céramique
- Diodes lasers UV	Produits alimentaires(additif)
- Cellules photovoltaïques	Fabrication du béton (additif)
- Des traceurs biologiques	Protection contre les rayons ultraviolets
- L'alimentation du bétail	La protection des dispositifs électroniques
- L'industrie pharmaceutique	Crèmes solaires
- L'industrie du caoutchouc et les plastiques	Caoutchouc et des cigarettes
- Dispositifs à onde acoustique de surface	Réacteurs photo catalytiques
- Capteurs à gaz conducteurs	Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.
- Diodes électroluminescentes	
- Cellules solaires basés sur le Si-H	
- Détecteur de gaz	
- Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires.	

Techniques de synthèse et de caractérisation des nanomatériaux de ZnO

Dans ce chapitre nous présentons la technique de synthèse solvothermal, les matériaux utilisés et la méthode de préparation des nanoparticules de l'oxyde de zinc, puis nous décrivons le protocole expérimental utilisé dans notre travail avec les conditions expérimentales. Après, nous décrivons les techniques et les instrumentations de caractérisations utilisées pour les poudres élaborés.

2.1 Synthèse de nanoparticules par la technique solvothermale

2.1.1 Historique de la technique hydro/solvothermal

L'émergence et le développement du processus solvothermal/hydrothermal est étroitement lié au développement des nanomatériaux [28]. Le premier rapport sur le processus hydrothermal remonte au milieu du XIXe siècle [29, 30], quand il a été utilisé pour préparer des particules de quartz de taille submicrométrique et nanométrique. Cependant, la recherche et l'application du procédé hydrothermal dans la synthèse des matériaux ont pris du retard entre les années 1840 et le début des années 1990 parce que les techniques permettant de caractériser les produits à l'échelle nanométrique n'étaient pas disponibles et, dans une certaine mesure, parce que les connaissances de la chimie

des solutions hydrothermales étaient insuffisantes pour réaliser avec succès le contrôle de la croissance des cristaux . Les techniques hydrothermales ont été relancées dans les années 1990 avec la révolution des matériaux à l'échelle nanométrique et l'émergence des microscopes à haute résolution à partir des années 1980 [31, 32]. Simultanément, de grands progrès ont été réalisés dans la compréhension des propriétés chimiques et physiques des systèmes hydrothermaux, ce qui a conduit au développement du processus solvothermique, dans lequel des substances organiques ont été introduites comme solvants dans la fabrication de nanomatériaux bien contrôlés [33, 34].

2.1.1.1 Définition

De manière générale, on peut définir la synthèse solvothermale (ou hydrothermale) comme une méthode d'élaboration de nanoparticules [35] d'un matériau par réaction chimique hétérogène ou homogène en présence d'un précurseur et un solvant non-aqueux (ou aqueux) ayant lieu à une température proche ou supérieure de la température d'ébullition du solvant. Cela a pour conséquence de générer une pression généralement supérieure à une atmosphère dans un système fermé [36].

La synthèse hydrothermale/solvothermale permet la production de nanoparticules et présente des avantages par rapport aux autres voies de synthèses traditionnelles telles que les réactions de décomposition thermique réalisées à haute température et sous atmosphère inerte . Effectivement, puisque le dispositif consiste en une enceinte fermée, une pression importante se crée spontanément dans cette enceinte et permet d'augmenter la réactivité entre les précurseurs. Ces précurseurs [37] peuvent cristalliser et former des particules de forme et taille bien définies à une température plus basse que la température nécessaire à la réalisation de la même réaction à pression atmosphérique. Ce type de synthèse permet d'atteindre des hautes pressions et des hautes températures grâce à l'enceinte fermée et selon les conditions choisies [38].

Il est possible de différencier deux catégories de synthèse :

- l'une qui tient compte de l' état physique des divers constituants initiaux et notamment du ou des précurseurs par rapport au solvant, l'autre de la réaction chimique initiée [39, 40].

Dans la première catégorie on distingue trois modes de synthèse solvothermale.

- **La précipitation solvothermale** : le précurseur est dissous dans le solvant.

- **La décomposition solvothermale** : le précurseur, initialement insoluble, est soumis à une décomposition au sein du solvant.
- **La recristallisation solvothermale** : le précurseur, initialement à l'état solide, subit une réaction de type solubilisation-recristallisation [41].

La seconde catégorie de synthèse comprend également plusieurs variantes selon les conditions oxydo-réductrices.

- **L'oxydation solvothermale** : elle consiste en l'élaboration de cristallites renfermant un élément à un degré d'oxydation supérieur à celui du précurseur.
- **La réduction solvothermale** : L'élément est à un degré d'oxydation inférieur à celui du précurseur. Entre dans ce type de synthèse la préparation de grains fins de magnétite Fe_3O_4 dans un solvant réducteur tel que $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ à partir soit de sels de t'effile solubles, soit de particules de goethite FeOOH .

2.1.1.2 Les étapes de synthèse solvothermale.

De manière très générale, trois étapes essentielles régissent la synthèse solvothermale comme montre la figure 2.1 :

- la solubilisation du précurseur, • la nucléation des germes au sein du milieu, • la croissance cristalline de ceux-ci [42, 43].

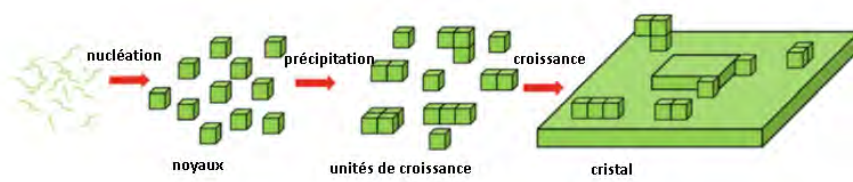


FIGURE 2.1 – Les étapes essentielles régissent dans la synthèse solvothermale hydrothermal/solvothermale [44]

- L'étape de dissolution du précurseur est directement liée au pouvoir de solubilisation du solvant, celui-ci évoluant en fonction de la température et de la pression.
- Celle de nucléation constitue un stade important de la synthèse, dans la mesure où elle gouverne la qualité et la quantité des germes générés. Son contrôle dépendra en particulier de la concentration initiale en précurseur au sein de la solution.

- La dernière étape relative à la croissance cristalline des germes sera sensible notamment au gradient de température au sein de l'enceinte ainsi qu'à la durée de l'expérience.

L'existence d'un gradient de température évoluant dans le temps induit un processus dynamique qui entraîne une évolution des interactions entre le solvant et le soluté et notamment de la solubilité de ce dernier. Ce phénomène peut conduire :

- soit à la précipitation de germes si le précurseur est entièrement solubilisé,
- soit à un phénomène de transport si le précurseur est très peu soluble [45].

2.1.1.3 Les paramètres de synthèse solvothermale.

Les trois étapes de synthèse sont susceptibles de régir l'élaboration de cristallites font intervenir un nombre important de paramètres assujettis à des variations liées aux gradients de température. Le tableau 2.1 résume les paramètres intervenant dans synthèse solvothermale.

TABLEAU 2.1 – Paramètres intervenant lors de la synthèse solvothermale [45].

paramètres thermodynamiques	la température, la pression
paramètres physico-chimiques	la nature du solvant, la nature du précurseur, la nature des adjuvants au solvant, le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux), la solubilité du soluté dans le solvant
paramètres cinétiques	la durée de synthèse, la cinétique de dissolution, la cinétique de transport des différentes espèces chimiques, la cinétique de recristallisation

2.1.1.4 Les instruments utilisés dans les procédés hydrothermal/ solvo-thermal:

La plupart des réactions hydrothermales / solvothermiques se déroulent dans un réacteur scellé (Figure 2.2), appelé autoclave, enceinte sous pression ou bombe haute pression. Dans la plupart des cas, les réacteurs hydrothermaux / solvothermiques sont des autoclaves métalliques avec des revêtements en Téflon ou en alliage ou contenant une canette supplémentaire, un bécher, ou tube en téflon, platine, or ou argent pour protéger le corps de l'autoclave du solvants hautement corrosifs, qui est maintenu à haute température et pression. Dans certains cas, une manomètre est fixée aux autoclaves pour surveiller directement la pression, et les autoclaves sont équipés d'accessoires d'agitation pour minimiser le gradient de concentration à l'intérieur d'eux [46]. En outre, un autoclave hydrothermique/solvothermique idéal doit être facile à assembler/démonter, être étanche et posséder une durée de vie suffisante dans la plage de température et de pression expérimentale. La figure 2.2 montre l'autoclave à usage général le plus populaire utilisé dans les laboratoires [42].

Cette technique se révèle efficace pour la production de poudre de haute pureté, de haute cristallinité, de distribution de taille et de morphologie contrôlées ; ces caractéristiques sont notamment influencées par le temps de réaction [34, 47].

2.2 Protocole expérimental suivi pour la synthèse de nanopoudres de ZnO

Les étapes de synthèse de nanoparticule de ZnO utilisées dans ce travail de mémoire sont basé sur la voie solvothermale suivi d'un séchage évaporatif, les nanoparticules de ZnO, ont été préparées à l'aide d'un autoclave présenté dans la Figure 2.3).

Dans un premier temps, une solution homogène est préparée en dissolvant l'acétate de zinc hydraté $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dans un volume V de l'alcool, sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 *min*, une quantité d'éthanolamine est rajoutée à la solution préparée, ensuite, cette dernière est transférée à l'autoclave. Dans notre étude l'autoclave utilisé est une enceinte métallique en acier inoxydable, d'une capacité de 300 ml et qui peut supporter des pressions allant jusqu'à 8 bars. La température de l'autoclave a été maintenue à 130 °C pour une durée de 4 h. Le chauffage de l'autoclave est assuré par une plaque chauffante électrique. La pression



FIGURE 2.2 – Autoclaves utilisés dans les procédés hydrothermal/solvothermal

dans l'autoclave augmente avec l'augmentation de la température.

Une fois la réaction solvothermale terminée, l'autoclave a été refroidi à température ambiante. Le précipité obtenu a été lavé successivement avec de l'eau ultra pure et du même alcool, le lavage est répété plusieurs fois pour garantir une bonne qualité des nanoparticules synthétisées. Après l'étape du nettoyage, les précipités sont séchés, afin d'éliminer le reste de l'eau et pour obtenir en fin les nanoparticules souhaitées

La figure 2.4 schématise les différentes étapes utilisées pour la synthèse de nanoparticules de ZnO par voie solvothermale [34, 36, 46].



FIGURE 2.3 – Image de l'autoclave utilisé pour la synthèse de nanoparticules de ZnO

2.2.1 Les produits utilisés

Tous les réactifs chimiques utilisés dans notre travail pour la synthèse des nanoparticules de ZnO sont regroupés dans le tableau 2.2

TABLEAU 2.2 – Les produits utilisés lors de la synthèse solvothermale de ZnO.

Element	Formule chimique	masse molaire g/mol	Point d'ébullition :
Acétate de zinc	$ZnC_4H_6O_4$	219.5	se décompose
Ethanolamine	C_2H_7NO	61,08	170 °C
Méthanol	CH_3OH	32,04	64,7 °C
Ethanol	C_2H_5OH	98%	78,37 °C
Propanol	C_3H_7OH	60,0952	97 °C

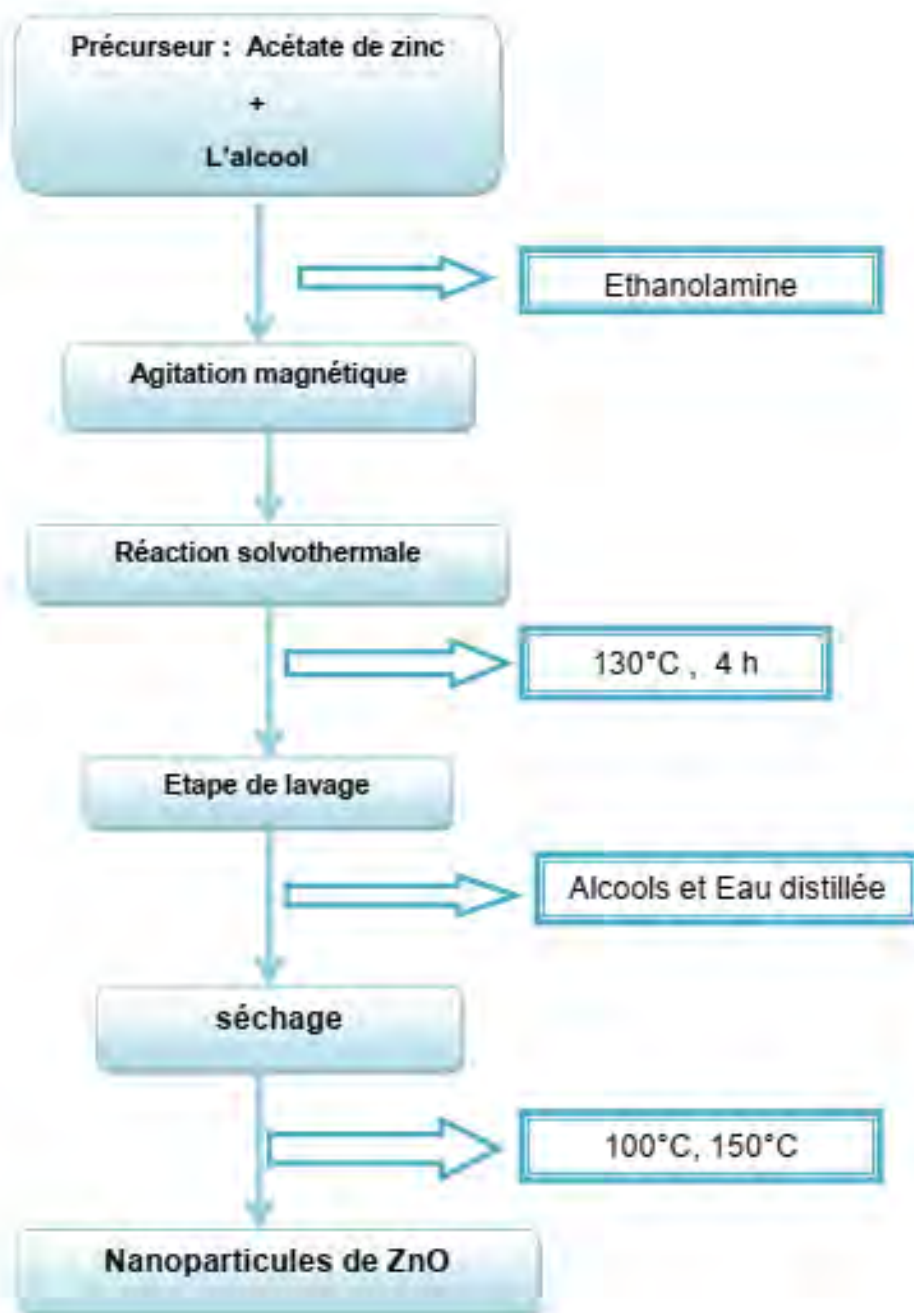


FIGURE 2.4 – Les étapes de synthèse de nanoparticules de ZnO.

2.3 Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO

2.3.1 La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive, elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'échantillon : cristallisation (ou non), présence de phase(s) parasite(s), paramètres cristallographiques, orientation et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), importance des contraintes dues aux substrats (décalage et forme de ces raies) [48]. Le principe de cette technique est basé sur la loi de Bragg [?], c'est la loi régissant la diffraction des rayons X sur un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont dispersés des rayons X frappant le cristal [49].

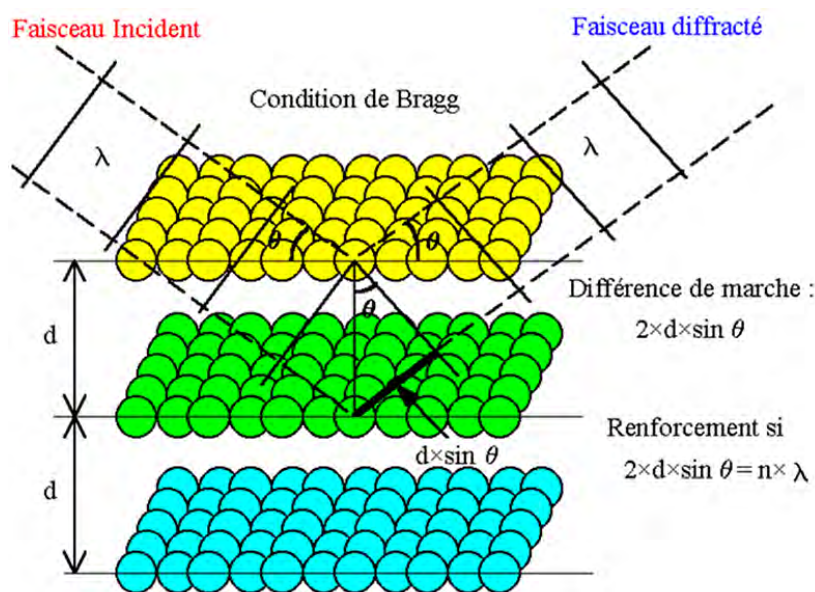


FIGURE 2.5 – Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d .

Lorsque un faisceau de rayons X arrive sur une matière constituée des atomes disposés sur des plans atomiques parallèles, séparés par une distance d de l'ordre du

dixième de nanomètre (Figure 2.5), une partie du faisceau arrivant sur le premier plan d'atomes est réfléchi, tandis qu'une autre partie poursuit son trajet en ligne droite traversant le premier plan et le phénomène de réflexion partielle se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans atomiques suivants [50, 51].

Compte tenu du dessin de la Figure 2.5, la partie du faisceau réfléchi sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est $2d \cdot \sin\theta$. C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense) il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment constructivement [52]. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec:

- d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin.
- θ est l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- λ est la longueur d'onde du faisceau incident.
- n est un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

Un diffractomètre est composé de quatre grands éléments: Source : Elle est constituée d'un tube à anticathode de cuivre standard présentant un foyer ponctuel. La puissance du tube est de 2.2 kW. Possibilité de passage en foyer linéaire vertical. Goniomètre: L'échantillon, ajustable dans les trois directions de l'espace, est posé verticalement sur une surface plane solidaire d'une platine disposant de mouvements de rotation motorisés autour des axes ω , 2θ , φ et χ . Optiques : Monochromateurs avant (2 ou 4 cristaux Ge (220)), diaphragmes, absorbeurs, fentes de Soller, possibilité d'analyseur arrière graphite courbe. Détecteur : Le détecteur est constitué d'un compteur à scintillation disposé symétriquement à la source X par rapport à l'échantillon (Figure 2.6) [53].

Nos mesures de diffraction des Rayons X (DRX) ont été effectuées avec un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro de l'université Mohamed Boudiaf M'sila, utilisant la raie K_{α} du cuivre pour une longueur d'onde $\lambda = 1.54060\text{\AA}$. Les diffractogrammes ont été acquis en géométrie $\theta - 2\theta$ pour un domaine angulaire de 20 à 80° .

L'image du diffractomètre utilisé et la configuration spatiale de ses différents éléments constitutifs sont représentés sur la Figure 2.6.

Le principe du diffractomètre en géométrie $\theta - 2\theta$ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h, k, l) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée et la position des pics sur un diagramme de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence θ caractéristique du réseau cristallin [54, 55].



FIGURE 2.6 – Dispositif de diffraction de rayons X utilisé (Université Mohamed Boudiaf M'sila) et illustration de la technique de mesure.

2.4 Analyse thermique (ATD/TG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte. Elle permet de déterminer les différents teneurs en eau, en alcool et en matières organiques du matériau étudié. Grâce à un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température, on obtient alors une courbe de variation de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. Cette analyse sert à étudier la stabilité thermique des matériaux. Les facteurs qui peuvent influencer cette technique peuvent être soit d'origine instrumentale (vitesse de chauffage, atmosphère du four, géométrie de la nacelle contenant l'échantillon), soit liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même (masse, tailles des particules, cristallinité etc) [56].

L'analyse ATG est souvent combinée avec l'analyse ATD à l'aide d'un appareil mixte ATG-ATD. L'analyse thermodifférentielle (ATD) permet de relever la chaleur de réaction en fonction de la température opérationnelle. Le couplage ATG-ATD permet de savoir si les pertes de masses sont associées à des phénomènes exothermiques, endothermiques ou athermiques. Cette technique est souvent employée pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau et la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau [57].

Les analyses thermogravimétriques de nos échantillons de nanoparticules de ZnO ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM: LabSys evo, (Figure 2.7) équipée d'une thermobalance SETARAM TGA 1600 de deux fours symétriques et des cannes de mesure différentes TG et ATD. Les échantillons ont été chauffés de 30 °C jusqu'à 800°C sous argon avec une rampe de 10°C/min [58].

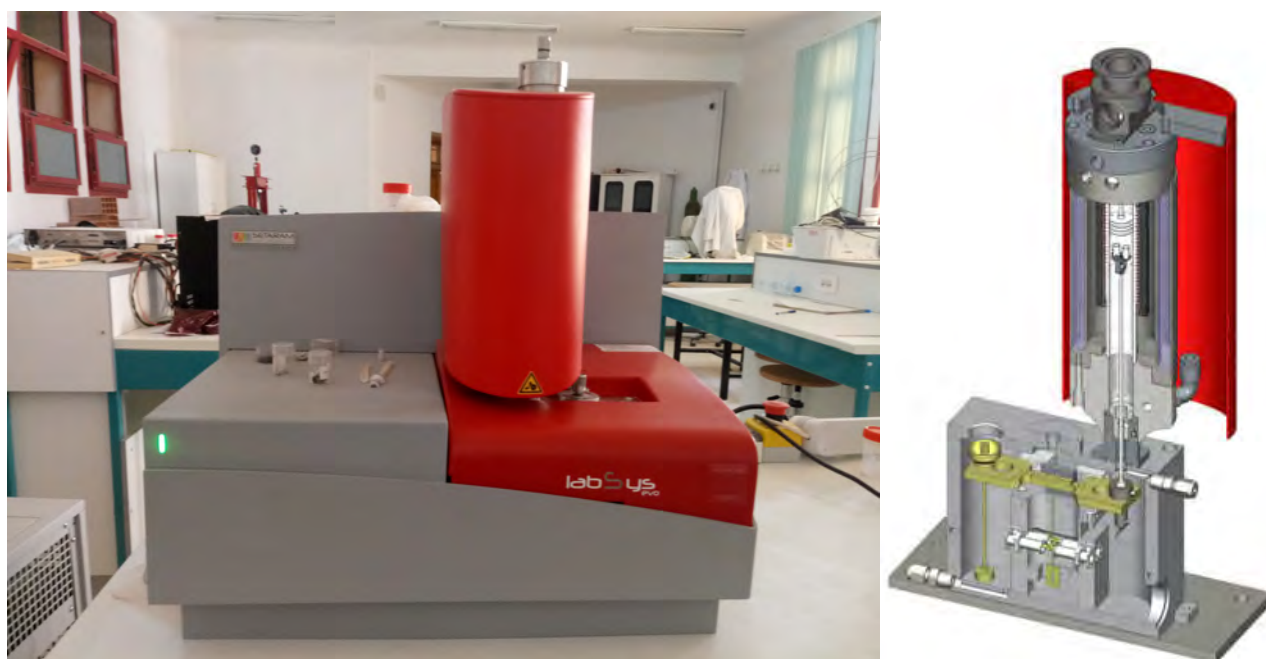


FIGURE 2.7 – Appareil d'analyse thermique TG-ATD.

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus des propriétés structurales des nanopoudres de ZnO préparées dans différents solvants par la technique Solvothermale.

3.1 Caractérisation structurale

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brantano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

Les résultats de diffraction des rayons X sur les nanopoudres de ZnO ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque Panalytical X-Pert Pro, la radiation utilisée est la raie K_α de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction ; chaque pic correspondant à une famille de plan réticulaires d'indice (hkl) selon les conditions de diffraction de Bragg. Les diffractogrammes de rayons X, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) excitée sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Il est piloté par le logiciel HighScore Plus. Les diffractogrammes obtenus sont traités par ce logiciel, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

3.1.1 Cas de ZnO préparé dans le méthanol

La Figure 3.1 représente le diagramme de diffraction des rayons X, obtenu en géométrie $\theta - 2\theta$, de nanoparticules de ZnO préparées dans le méthanol par la technique solvothermale. Le diffractogramme obtenu présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques d'une structure ZnO de type wurtzite. Les positions de pics sont situés aux angles 31.72° , 34.49° , 36.28° , 47.57° , 56.54° , 62.96° , 66.30° , 67.92° , 69.16° , 72.62° , 76.89° . Ces résultats coïncident bien avec la référence N° 01-089-7102 pour la poudre de ZnO (Figure 3.2), ces pics correspondent aux plans atomiques (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), respectivement. De plus, aucun pic supplémentaire lié à d'autre phase secondaire n'est visible (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X), indiquent que les nanopoudres de ZnO synthétisées par la technique solvothermale ont la structure wurtzite de ZnO sans aucune phase secondaire. Les pics de diffraction pointus indiquent la bonne cristallinité des nanoparticules préparées et la faible largeur à mi-hauteur des pics des diagrammes laisse penser que nos poudres présentent des tailles de cristallites nanométriques,.

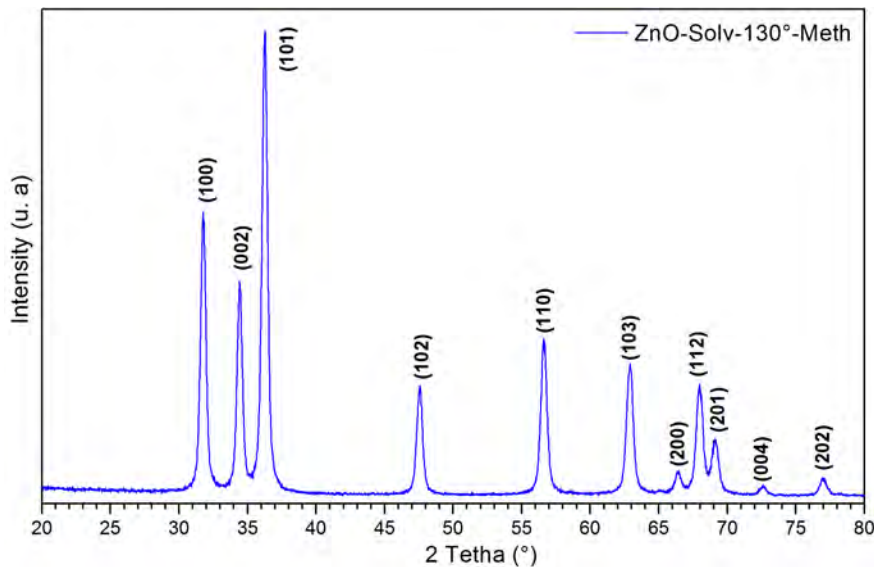


FIGURE 3.1 – Diffractogramme de rayons-X de nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode Solvothermale -Méthanol.

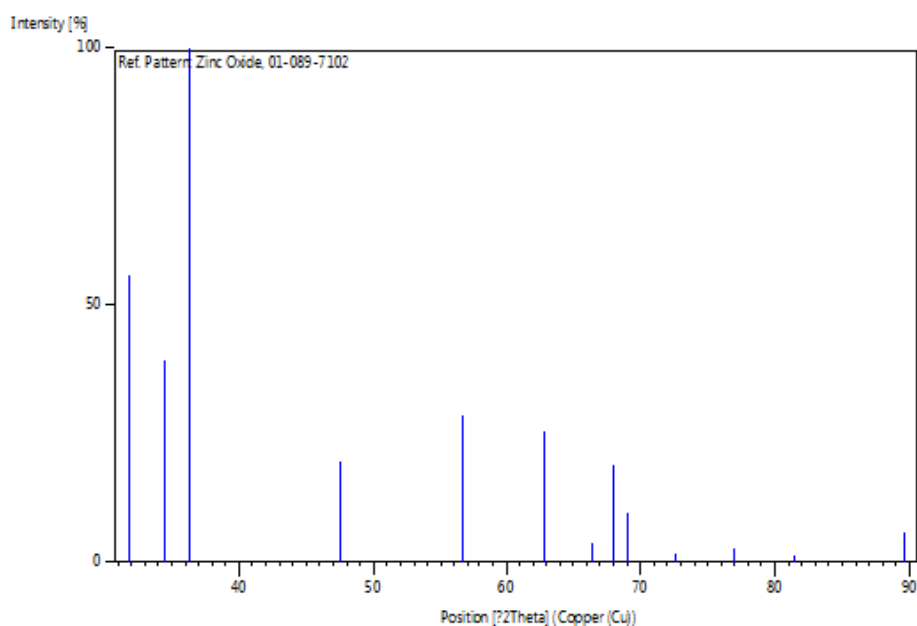


FIGURE 3.2 – Diffractogramme de diffraction de rayons-X de ZnO [01-089-7102].

3.1.2 Cas de ZnO préparé dans l'éthanol

La Figure 3.3 montre le diagramme de diffraction des rayons X, obtenu en géométrie $\theta - 2\theta$, de nanoparticules de ZnO préparées dans l'éthanol par la technique solvothermale. Le diffractogramme est similaire au diagramme de diffraction du ZnO synthétisé par le méthanol, il présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques de la structure ZnO de type wurtzite. Les positions de pics coïncident aussi bien avec la référence N° 01-089-7102 pour la poudre de ZnO (Figure 3.2). La faible largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics du diagramme laisse penser que la poudre préparée présente aussi des cristallites de taille nanométrique. De plus, aucun pic supplémentaire lié à d'autre phase secondaire n'est visible (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). Les pics de diffraction pointus indiquent la bonne cristallinité des nanoparticules préparées.

3.1.3 Cas de ZnO préparé dans le Propanol

La Figure 3.4 montre le diagramme de diffraction des rayons X, obtenu en géométrie $\theta - 2\theta$, de nanoparticules de ZnO préparées dans le propanol par la technique solvother-

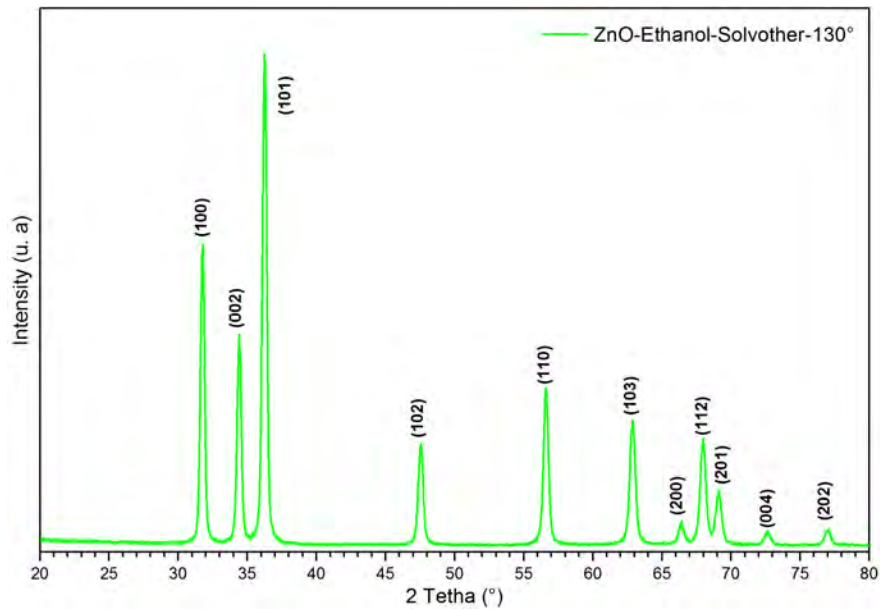


FIGURE 3.3 – Le diffractogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO synthétisée par la méthode solvothermale en éthanol.

male. Le diffractogramme est similaire au diagrammes de diffraction du ZnO synthétisé par le méthanol et l'éthanol, il présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques de la structure ZnO de type wurtzite. Les positions de pics coïncident aussi bien avec la référence N° 01-089-7102 pour la poudre de ZnO (Figure 3.2). La faible largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics du diagramme laisse penser que la poudre préparée présente aussi des cristallites de taille nanométrique. De plus, aucun pic supplémentaire lié à d'autre phase secondaire n'est visible (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). Les pics de diffraction pointus indiquent la bonne cristallinité des nanoparticules préparées.

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation 3.1 [77]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde de rayons X et d est l'espacement entre les plans atomiques des indices de Miller h , k et l .

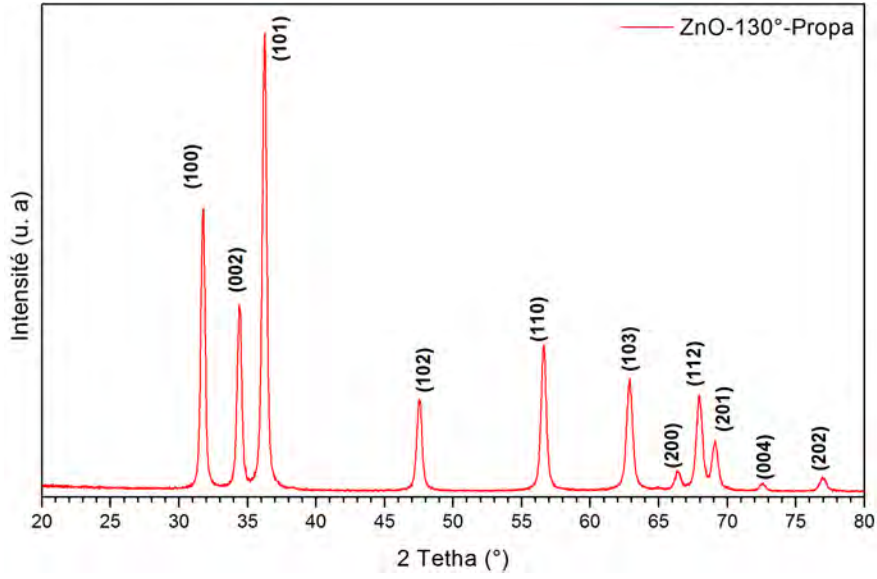


FIGURE 3.4 – Le diffractogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO synthétisée par la méthode solvothermale en propanol.

Dans la structure hexagonale wurtzite de ZnO, la distance inter-réticulaire est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation 3.2 [78]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Avec l'approximation du premier ordre, $n = 1$

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right] \quad (3.3)$$

Le paramètre de maille « a » peut être calculé à partir du pic (100) selon la relation 3.4 [77]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin\theta} \quad (3.4)$$

A partir du pic de diffraction (002), le paramètre de maille « c » est estimé en utilisant la formule 3.5 [77] :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3.5)$$

Avec λ est la longueur d'onde de la raie k_α de cuivre, θ est l'angle de diffraction. L'évaluation des paramètres a et c nous donnera une idée sur l'état des contraintes des nanopoudres élaborées. On note que les valeurs théoriques de a et c , pour un cristal massif, sont égales à 3,2495 Å et 5,2069 Å respectivement [79].

Le volume V de la maille élémentaire peut être déterminé en utilisant la formule 3.6 [82]:

$$V = 0.866.a^2.c \quad (3.6)$$

La taille moyenne des cristallites des nanopoudres synthétisées a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en utilisant la formule de Debye-Scherrer donnée par l'équation ci-dessous [80].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.7)$$

Où D est la taille du cristallite, K est le facteur de forme des particules qui dépend de la forme des particules, λ est la longueur d'onde (0.154 nm), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction correspondant au plan (hkl), la valeur de β a été estimée par le fit Gaussien du pic le plus intense (101) comme montre les figures 3.5, 3.6 et 3.7 et θ est l'angle de Bragg obtenu à partir de la valeur correspondant à 2θ du pic.

La position des pics, les paramètres cristallins a et c , la distance interréticulaire et la taille des cristallites pour les nanopoudres de ZnO préparées dans différents solvant par la technique solvothermale sont résumés dans le tableau 3.1. Les résultats sont en bon accord avec les données de la référence N° 01-089-7102 de ZnO ($a=3.2501$ Å, $c=5.205$ Å).

D'après les résultats du tableau 3.1, nous remarquons que les paramètres cristallins a et c des différentes poudres synthétisées coïncident bien aux résultats du références N° 01-089-7102. Le ZnO se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant

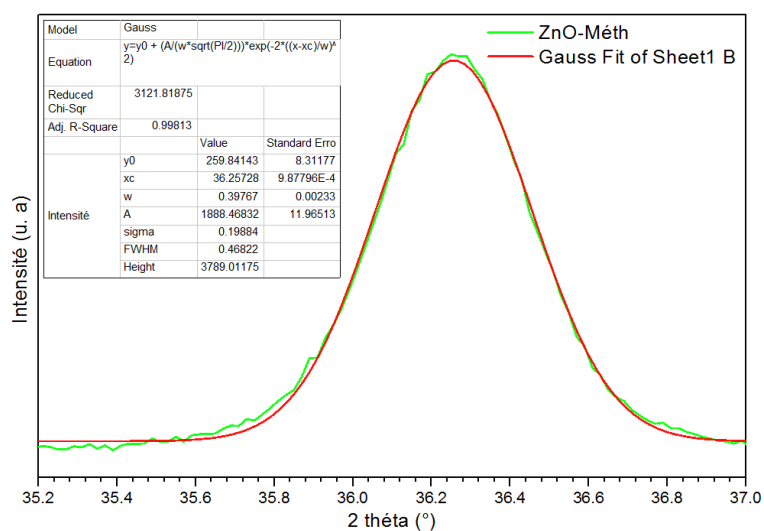


FIGURE 3.5 – Pic de diffraction (101) et son fit Gaussien pour les nanopoudres de ZnO-méthanol.

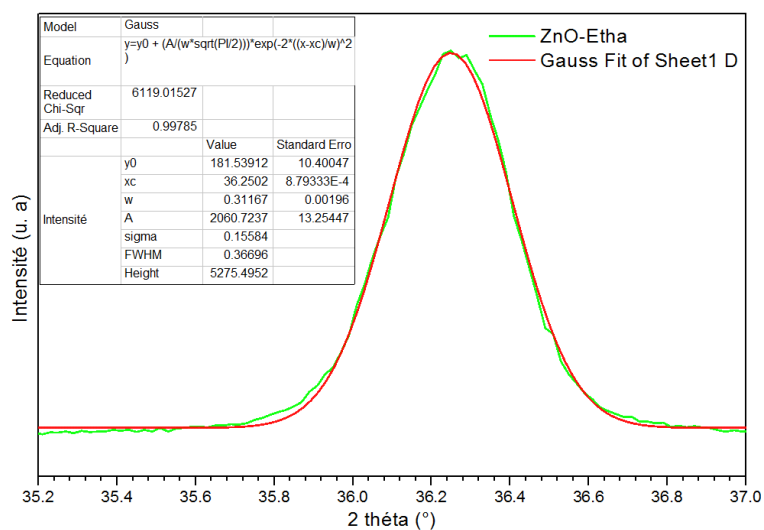


FIGURE 3.6 – Pic de diffraction (101) et son fit Gaussien pour les nanopoudres de ZnO-éthanol.

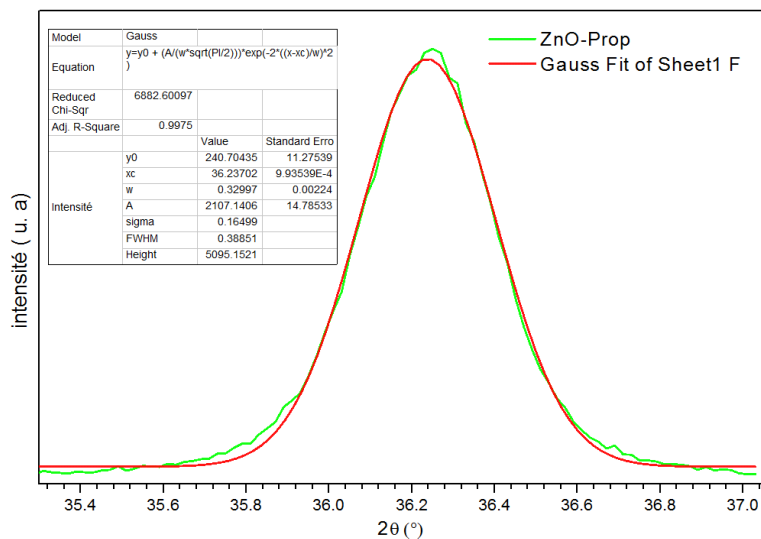


FIGURE 3.7 – Pic de diffraction (101) et son fit Gaussien pour les nanopoudres de ZnO-propanol.

TABLEAU 3.1 – Position des pics et les paramètres cristallins des nanoparticules de ZnO solvothermale.

	2θ du pic (100)(°)	2θ du pic (002)(°)	2θ du pic (101)(°)	β (101)	a (Å)	c (Å)	d_{101} (Å)	D (nm)
ZnO- Méthanol	31.758	34.416	36.250	0.4692	3.2508	5.2075	2.476	~17
ZnO- Ethanol	31.759	34.416	36.250	0.3669	3.2518	5.2075	2.476	~21
ZnO- Propanol	31.748	34.407	36.237	0.3885	3.2518	5.2087	2.477	~20

le même arrangement que les ions d'oxygène. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [76], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å, il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle augmentant la tailles des cristalites.

3.2 Caractérisation thermique

3.2.1 Cas d'utilisation de méthanol comme solvant

La figure 3.8 montre les courbes thermogravimétriques (TG), sa dérivée (DTG) et l'ATD du poudre synthétisée par la technique solvothermale en utilisant le méthanol comme solvant, la poudre a été séchée à 80 °C pendant 2h. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec une vitesse de rampe de montée en température de 10°C/min de l'ambiante à 700°C. La courbe TG montre trois domaine de perte de masse aux températures inférieures à 160 °C, 160-300 °C et de 300 °C-700 °C, respectivement. Ces faibles pertes de masse sont: La première (1.62%) observée dans la gamme de température inférieure à 160°C avec un pic endothermique dans la courbe ATD à 120 °C, la deuxième perte (3,77%) entre 160°C et 300 °C avec un pic exothermique à 195 °C et un pic endothermique à 260°C, la troisième perte de masse (2.41%) de 300°C à 700°C avec un pic exothermique à 400°C. La courbe ATD présente quatre pics endothermiques et trois exothermiques se trouvent à 120 °C, 260 °C, 350 °C, et 600 °C, 195 °C, 400°C, 530°C. respectivement. Ces pics sont attribués à l'évaporation de l'eau et à la décomposition des groupes hydroxydes. En général, les oxydes métalliques tels que le ZnO ont une température de fusion élevée (Tf de ZnO est 1975 °C), et ne peuvent donc pas être décomposés à basse température. Il est bien connu que le ZnO se décompose à des températures supérieures à 1200 °C sous pression atmosphérique [81]. Les trois pics endothermiques à 120° C, 260 ° C et 350 ° C. Le premier pic correspond à l'évaporation d'eau et du méthanol, tandis que les deux derniers pics sont liés à la décomposition du MEA (Monoéthanolamine) et des résidus organiques.

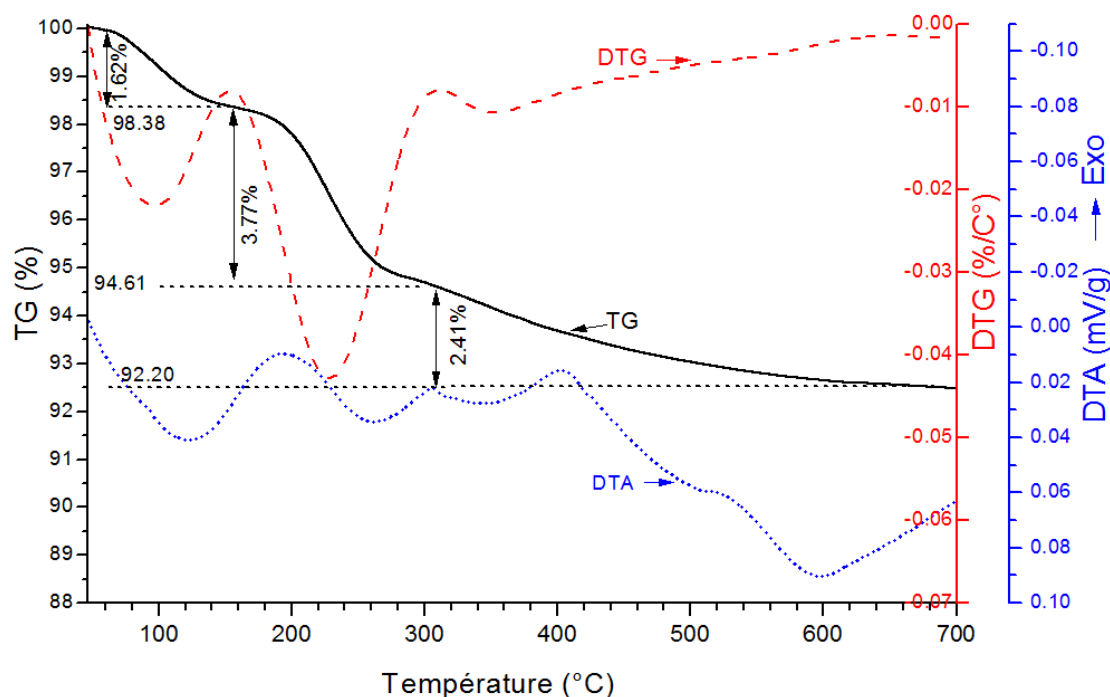


FIGURE 3.8 – Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées au méthanol..

3.2.2 Cas d'utilisation d'éthanol et du propanol comme solvant

Les figures 3.9 3.10 montrent les courbes thermogravimétriques (TG), sa dérivée (DTG) et la l'ATD des nanoparticules synthétisées par la technique solvothermale en utilisant l'éthanol et le propanol comme solvant, les nanoparticules synthétisées dans l'éthanol ont été séchées à 110 °C pendant 3h, les nanoparticules synthétisées dans le propanol ont été séchées à 150 °C pendant 2h. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec une vitesse de rampe de montée en température de 10°C/min de l'ambiante à 700°C.

Les deux courbes TG montrent une perte de masse négligeable (<1%), cela suggère que les espèces volatiles se sont évaporées en grande partie lors de l'étape de séchage réalisé avant l'analyse, la très faible perte de masse finale entre 400 et 700°C, associée au pic exothermique intense, est probablement due à la combustion finale ces espèces et à la formation de ZnO cristallin pur. Ces résultats indiquent que les nanoparticules sont du ZnO pur. .

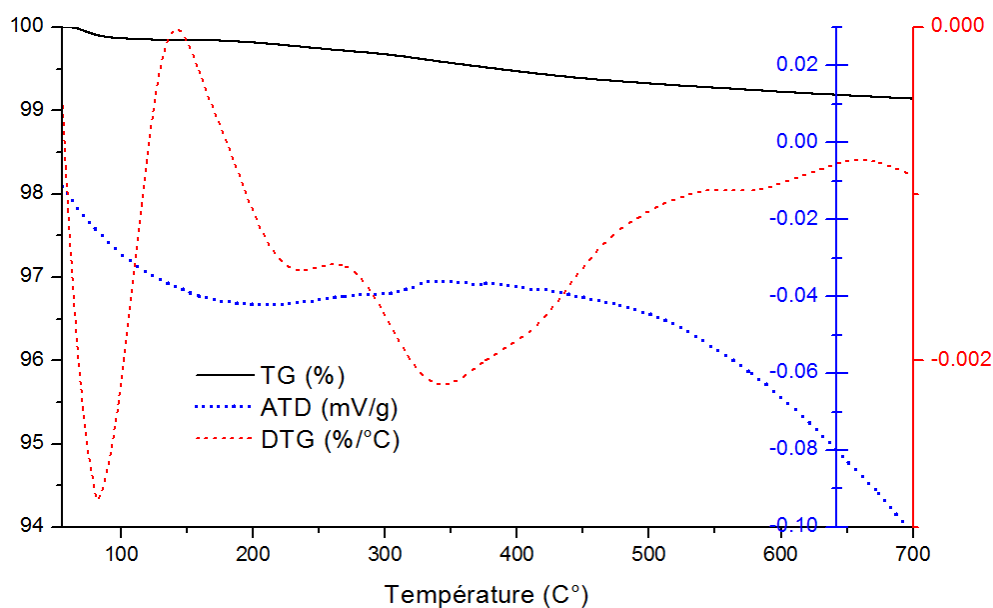


FIGURE 3.9 – Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées à l'éthanol.

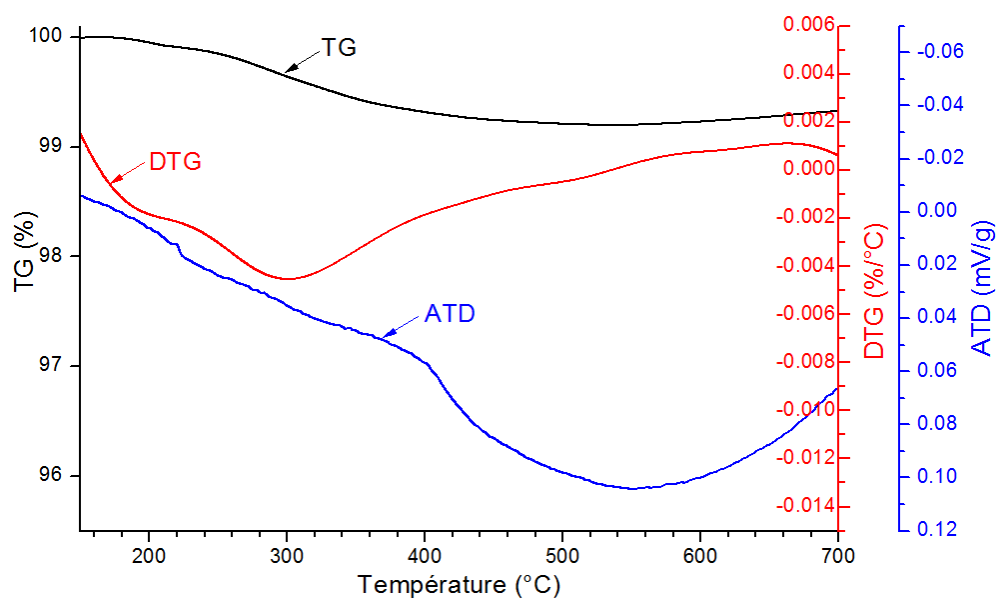


FIGURE 3.10 – Courbe ATG/ATD de nanopoudres de ZnO préparées au propanol.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de Master décrit la synthèse des nanoparticules de ZnO par la technique solvothermale en utilisant différents solvants.

Les nanopoudres synthétisées ont été caractérisées par la diffraction des rayons-X (DRX) pour l'étude structurale, et la thermogravimétrie TG et ATD

D'après les résultats obtenus dans ce travail de fin d'études, nous concluons que:

- Les résultats de DRX ont montré que tous les échantillons sont de ZnO pure avec une structure hexagonale de type wurtzite et sans aucune phase secondaire. Les nanoparticules obtenues présentent de très bonnes cristallinités et des structures originales
- La taille des cristallites est de l'ordre du vingtaine de nanomètre.
- La taille des cristallites de ZnO synthétisées par le méthanol est petite par rapport aux nanoparticules synthétisées par l'éthanol et le propanol.
- Le protocole suivi dans ce travail de mémoire en utilisant la voie solvothermale permet l'élaboration des nanoparticules de ZnO de taille nanométrique avec une bonne qualité cristalline à très basse température, sans calcination et de haute pureté.

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives, en utilisant la technique solvothermale pour synthétiser des matériaux oxydes sous forme de poudre avec une taille de l'ordre de dizaine de nanomètre.

Bibliographie

- [1] G. A. Mansoori, An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, vol. 48. 2017. [5](#)
- [2] J. Porritt, J. Ryan, and D. N. Grobert, “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties,” London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep., vol. 46, no. July, pp. 618–618, 2004 [5](#)
- [3] B.D. Ngom, O. Sakho, N. Manyala, J.B. Kana, N. Mlungisi, L. Guerbous, et al., Structural, morphological and photoluminescence properties of W-doped ZnO nanostructures, Appl. Surf. Sci. (2009). [1](#)
- [4] G.H. Sonawane, S.P. Patil, S.H. Sonawane, Nanocomposites and Its Applications, Elsevier Ltd., 2018. [1](#)
- [5] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, Elsevier Ltd., 2018. [1](#)
- [6] Qiang Xu, R.D Hong, H.L Huang, Z.F Zhang, M.K Zhang, X.P Chen, Zh.Y Wu, Laser annealing effect on optical and electrical properties of Al doped ZnO films, Optics and Laser Technology 45 (2013) 513–517. [2](#)
- [7] G. Demazeau, Les réactions solvothermales: implications en recherche de base et dans les procédés industriels, Comptes Rendus l’Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem. 2 (1999) 685–692. [2](#)
- [8] Z. Hu, G. Oskam, P.C. Searson, Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, J. Colloid Interface Sci. 263 (2003) 454–460 [2](#)
- [9] C.H. Butt, Nanoscience and – technology in Physics and Chemistry, (n.d.) 1–20 [4](#)

- [10] A. Dowling, R. Clift, N. Grobert, D. Hutton, R. Oliver, et al., Nanoscience and nanotechnologies, opportunities and uncertainties, London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep. 46 (2004) 618–618. [4](#)
- [11] E. Gaffet, nanomatériaux: différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, (2008) 24–30. [5](#)
- [12] D.P. Yu, Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng, Applied Physics Letters 72, pp. 3458–3460, 1998. [2](#)
- [13] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee, Applied Physics Letters 78, pp.3304–3306, 2001. [2](#)
- [14] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. Lee, Applied Physics Letters 81, pp. 3648–3650, 2002. [2](#)
- [15] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, Journal of Applied Physics 93, pp. 8995–9000, 2003. [2](#)
- [16] S.Y. Kuo, W.C. Chena, F.I. Lai, C.P. Cheng, H.C. Kuo, S.C. Wang, W.F. Hsieh, Journal of Crystal Growth. 287, pp. 78–84. 2006. [2](#)
- [17] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, , G. Cantwell, W.C. Harsch, Solid State Communications, 105, pp. 399–401,1998. [2](#)
- [18] V.E. Wood, A.E. Austin, Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals, Gordon and Breach, London, 1975. [2](#)
- [19] M. Shim, C. Wang, D.J. Norris, P. Guyot-Sionnest, MRS Bulletin 26, pp.1005–1008, 2001. [2](#)
- [20] W.F. Miao, J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, Journal of Applied Physics 79,pp. 2079–2083, 1996. [2](#)
- [21] M.R.Vaezi, S.K. Sadrnezhad, Materials and Design 28, pp. 515–519, 2007. [2](#)
- [22] J. Ma, F. Ji, H.-L. Ma, S.-Y. Li, Solar Energy Materials and Solar Cells 60, pp. 341–348, 2000. [2](#)
- [23] P.H. Miller, Phys. Rev., 60, 890 (1941).
- [24] R. SIEGEL, Les nanomatériaux, Pour Sci., no. 232, pp. 58–63, 1997. [iv](#), [9](#), [14](#), [15](#), [16](#)
- [25] W. BEKHTI, Synthèse, Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro / nanostructures d ' Oxyde de Zinc, L'Université ORAN I Ahmed Ben Bella, 2015. [6](#)

- [26] A.A. AYACHI, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires: cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued, 2015. **iv, 6**
- [27] S.S. KISTLER, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature* 127 (1931) 741.
- [28] E. Noel, Etude prospective de, *Rev. Rhum.* 73 (2006) 1166–1167. **18**
- [29] H. Background, *M. Syntheses, Hydrothermal Synthesis*, (1985) 1–4.
- [30] M. Khalil, J. Yu, N. Liu, R.L. Lee, Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014). **18**
- [31] H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water, *Materials (Basel)*. (2010)
- [32] A.Review, Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Ffunction Materials : A Review , 2019 **19**
- [33] N. Van Hieu, *Nanomaterials: a guide to fabrication and applications*, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* (2017)
- [34] BELAQZIZ Mohamed, Association des procédés hydrothermal et CVD à courte distance pour l'élaboration de couches minces photovoltaïques à partir d'une source nanostructurée du composé Cu_2SnS_3 , UNIVERSITE DE PERPIGNAN, 2018. **7, 9, 19**
- [35] V.I. pierre, E.T. Marie, Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille , stabilité , organisation et propriétés physiques, (2012). **19**
- [36] L. Comeron, Synthèse solvothermale de nanocristaux d'oxyde d'indium -étain pour application dans les vitrages électrochromes plasmoniques Remerciements, (2017). **19**
- [37] E. Bacha, Développement par voie chimique à basse température de couches minces perovskite de titanates de baryum et de strontium, (2010). **19**
- [38] Feng. S, Li. G, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, (2017), 73-104 **19**
- [39] Jianlin Li, Qingliu Wu, and Ji Wu, Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods, (2016), 295-328.
- [40] C.A. Service, Liste des substances fréquemment utilisées dans la fabrication illicite de stupéfiants et de substances psychotropes placés sous contrôle international, (2006). **19**

- [41] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures, 2019. 20
- [42] M. Aliofkhazraei, Handbook of nanoparticles, (2015) 1–1426. 22
- [43] R. Piolet, Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au de la du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance, (2014). 20
- [44] M. Aliofkhazraei, Handbook of nanoparticles, 2015. iv, 20
- [45] E. Verdon, la synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium, (2007). vi, 21
- [46] H.Method , Chapitre 2 Hydrothermal Method, (1893) 18-35. 22, 23
- [47] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, (2017). 22
- [48] B. Nadia, Option : Génie Chimique Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites, UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF1, 2019. 26
- [49] M. W. Buerger, In X-R Crystallography, J. Wilen and Sons New York , INC, 1958. 26
- [50] Liao, Guihong, Diffractomètre de diffraction des rayons X pour poudre en réflexion (Bragg Brentano) , (2004).
- [51] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d -Bi 203 et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, (2010). 27
- [52] R. Algerienne, D. Et, E.T.D.E. la R.scientifique, F.D.E.S. Exactes , D.D.E. physique , P. Pour , O. Le, D.D.E. Doctorat , E.N. Science, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, (2014). 27
- [53] Groupe de laboratoire d'analyses du CTTC dispose, Diffractomètre RX, 2019. 27
- [54] Zhong, H, Pensez à la Diffraction des Rayons X (DRX) pour caractériser vos matériaux et vos molécules,(2015), 1-5.
- [55] G. Emile, la diffraction des rayon X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques , 2010, 1-12. 28
- [56] N. Kyeongchan,Protocole Analyse Thermogravimétrique (TGA) (2008) 3–5. 29

- [57] M.F. Wissam, Synthèse ionothermale et hydrothermale des métallophosphates apparentés aux zéolithes, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, 2018. 29
- [58] Z, Yongjin, L'analyse thermique à votre service DSC, Calorimétrie, ATG, TG-ATD, TG-DSC, TMA, Analyse de gaz émis, Sorption, (2020) 1-7. 29
- [59] J. Porritt, J. Ryan, D.N. Grobert, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep. 46 (2004). iv, 7
- [60] M. Ricaud, Les nanomatériaux Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, 2012. 7, 8
- [61] H. Bozetine and B. Hakima, "Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications," 2017. 8
- [62] M. SARA and Devant, "La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode THEME précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseurCuSO4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques Par," vol. 96, p. 25, 2015. 8
- [63] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy, Les Nanoparticules de Synthèse: Connaissances Actuelles sur les Risques et les Mesures de Prévention en SST. R646 IRSST, 2010. 8
- [64] E.Minem, NANOMATÉRIAUX, NANOPARTICULES, L'Institut Natl. Rech. Sécurité (INRS) . 37 (2019) 38. 8
- [65] E. Gaffet, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, application et marchés, (2008) 18-30. vi, 10
- [66] M. SARA and Devant, "La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode THEME précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseurCuSO4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques Par," vol. 96, p. 25, 2015. 11
- [67] S.Naqvi, V.Kumar, and P.Gopinath, Nanomaterial Toxicity: A challenge to end user. ElsevierLtd, 2018. 11
- [68] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, 2007. 11
- [69] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. 1987. 11
- [70] D.H. Ruddick, Zinc Oxide., 1984. 12
- [71] Z.L.Wang, Zinc Oxyde nanostructures: growth , propriétés and applications, 2004 12

- [72] T.K. Gupta, Zinc Oxide Varistors, (1990). **13, 14**
- [73] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, Solvothermal growth of ZnO, Elsevier. 52 (2006) 280–335. **13**
- [74] Y.G.habiba, Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau, Université Paris-Est, 2017. **14**
- [75] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA, 2017. **15**
- [76] A. LOUIZA, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, *Thèse de doctorat*, Université Mentouri-Constantine, (2012). **39**
- [77] P. BINDU, S. THOMAS, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J. Theor. Appl. Phys.* 8 (2014) 123–134. **34, 35**
- [78] S. SUWANBOON, P. AMORNPITOKSUK, A. SUKOLRAT, Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M=Al, Mg, Ti), *Ceram. Int.* 37 (2011) 1359–1365. **35**
- [79] A. Louiza, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2012. **36**
- [80] K.I. MOHAMMED, F.M. JASIM, M.I. AZAWE, Influence of thickness and crystalline structure on thermal and optical properties of ZnO thin films, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1318–1324. **36**
- [81] M.M. Abdullah, Mohammed M. Rahman, Houcine Bouzid, M. Faisal, Sher Bahadar Khan, S.A. Al-Sayari1, Adel A. Ismail, *J. Rare Earths* 33 (2015) 214. **39**
- [82] M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi, *Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method*, Superlattices and Microstructures. 85 (2015) 7–23. **36**

الملخص:

في هذا العمل ، قنا بتحضير مساحيق أكسيد الزنك ZnO النانوية بطريقة الإذابة الحرارية وذلك باستخدام ثنائي هيدرات أسيتات الزنك كسوالف و الإيثانول والميثانول والبروبانول كمذيبات و استخدام أحادي إيثانول أمين كمثبت. وقد نقت دراسة الخصائص البنيوية والحرارية لمساحيق أكسيد الزنك النانوية المحضرة حيث أثبتت نتائج انعراج الأشعة السينية أن كل المساحيق المتحصل عليها هي عبارة عن ZnO نقي ذات بنية بلورية سداسية wurtzite ، تبلور عالي وبدون أي شوائب ثانوية. كما أعطت نتائج تحاليل TG و TDA معلومات حول التحولات الحرارية الموجودة في العينات المحضرة. وبينت نقاء المساحيق النانوية ل ZnO ، كما أظهرت النتائج أن فقدان الكتلة الذي يتوافق مع مختلف القمم الماصة والناشرة للحرارة يرتبط بتبخر الماء والكحول و أحادي إيثانول أمين.

الكلمات المفتاحية: الجزيئات النانوية، أكسيد الزنك ، DRX, TG, ATD،

Résumé :

Ce travail de mémoire porte sur la synthèse de nanopoudre d'oxyde de zinc ZnO par le procédé solvothermal. En utilisant l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur, l'éthanol, méthanol et propanol comme des solvants, la Monoéthanolamine a été utilisée comme stabiliseur. Les poudres synthétisées ont été analysées par divers techniques. Les résultats de DRX ont montré que les poudres obtenus sont de ZnO pur, avec une haute cristallinité et sans aucune phase secondaire. Les mesures ATG et ATD nous ont donné des informations relatives aux transitions thermiques présentes dans nos échantillons et nous ont confirmé la pureté des nanopoudres de ZnO synthétisées. De plus, elles ont montré que la perte de masse qui correspondait les différents pics endothermiques et exothermiques, correspondent à l'évaporation d'eau, les alcools et la Monoéthanolamine.

Mots clés: Solvothermal, nanoparticules, ZnO, DRX, TG, ATD.

Abstract:

In this work, we report on the synthesise of ZnO nanopowders by the solvothermal process. Using zinc acetate dihydrate as a precursor, ethanol, methanol and propanol were used as solvents, Monoethanolamine was used as a stabilizer. The structural and thermal properties of synthesized ZnO nanopowders were investigated. The DRX results showed that the obtained powders are pure ZnO and exhibit wurtzite structure, with a high crystallinity and without any secondary phase. The TG and TDA measurements gave us information about the thermal transitions present in our samples. The ATG and ATD measurements confirmed the purity of the synthesized ZnO nanopowders, and showed that the loss of mass which corresponds to the various endothermic and exothermic peaks, corresponds to the evaporation of water, alcohols and Monoethanolamine.

Key words: Solvothermal, nanoparticules, ZnO, DRX, TG, ATD.