

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° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: KHERIFI Oumhani

Intitulé

**Étude des propriétés physico-chimiques des  
nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le  
procédé Sol-Gel**

Soutenu le 27 /06 /2018 devant le jury composé de:

M. Miloud IBRIR	M.C.A	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
M. Samir HAMRIT	M.C.B	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Rapporteur
M. Omar MEGLALI	M.C.B	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Examineur
M. Abdelhafid MAHROUG	M.C.A	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017/2018

# Remerciements

Premièrement et avant tout je remercie Allah le tout-puissant de m'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 de l'université de Mohamed Boudiaf, M'sila. Je tiens à lui exprimer mes plus profonds remerciements. Tout d'abord pour m'avoir donné la chance de réaliser ce mémoire. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir dirigé ce travail avec patience, pour la confiance qu'il m'a témoignée et sa disponibilité durant la réalisation de ce projet de fin d'étude.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur IBRIR Miloud, maître de conférence à l'Université de Mohamed Boudiaf M'sila, d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail de mémoire.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury, Monsieur MEGLALI Omar et MAHROUG Abdelhafid d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire.

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

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

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Dakhouche Achour pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son laboratoire.

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

**Un grand merci à tous.**

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Étude bibliographique de ZnO</b>	<b>3</b>
1.1 Qu'est-ce que l'oxyde de zinc? . . . . .	3
1.1.1 Histoire de ZnO : . . . . .	3
1.1.2 Propriétés du ZnO . . . . .	4
1.1.2.1 Propriétés structurales : . . . . .	4
1.1.2.2 Propriétés optiques : . . . . .	6
1.1.2.3 Les défauts dans le ZnO : . . . . .	6
1.1.2.4 Substitution anionique et cationique dans le ZnO . . . . .	7
1.1.2.5 Applications de l'oxyde de zinc . . . . .	8
1.2 Nanopoudres: . . . . .	10
1.2.1 : « nanoparticules » . . . . .	10
1.2.1.1 Norme ISO TS/27687 : . . . . .	10
1.2.1.2 Définition de l'Union Européenne 2011/696/UE : . . . . .	10
1.2.1.3 Définition du Règlement cosmétique européen . . . . .	11
1.2.2 Applications des nanoparticules : . . . . .	12
<b>2 Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al</b>	<b>13</b>
2.1 Synthèse des nanoparticules de ZnO:Al par la technique sol-gel . . . . .	13
2.1.1 Le procédé Sol-Gel . . . . .	13
2.1.1.1 Obtention des sols . . . . .	17
2.1.1.2 Obtention des gels . . . . .	17

2.1.1.3	Le séchage des gels . . . . .	19
2.2	Etapes de préparation des nanopoudres . . . . .	21
2.2.1	Cas de ZnO non dopé . . . . .	22
2.2.2	Cas de ZnO dopé Al . . . . .	23
2.3	Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO:Al . . . . .	24
2.3.1	La diffraction des rayons X . . . . .	24
2.3.2	La microscopie électronique à transmission (MET) . . . . .	27
2.3.3	Microanalyse X (EDS) . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>30</b>
3.1	Caractérisation structurale . . . . .	30
3.1.1	Cas de ZnO non dopé . . . . .	31
3.1.2	Cas de ZnO:Al . . . . .	32
3.1.3	Morphologie des nanopoudres de ZnO:Al . . . . .	36
3.1.4	La composition chimique . . . . .	38
	<b>Conclusion générale</b>	<b>40</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>41</b>

# Liste des figures

1.1	Représentations des différentes structures cristallographiques de ZnO. . .	5
2.1	Procédé Sol-Gel. . . . .	15
2.2	Description schématique du processus de polymérisation Sol-Gel. . . . .	18
2.3	Profil de température-pression utilisé pour le séchage supercritique et l'obtention de l'aérogel [28]. . . . .	21
2.4	Profil de température utilisé pour le recuit des nanoparticules. . . . .	22
2.5	Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des nanopoudres de ZnO dopé Al et le dispositif de séchage. [28] . . . . .	23
2.6	Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d. . . . .	25
2.7	Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université Mohamed Boudiaf M'sila) et illustration de la technique de mesure. . . . .	26
2.8	Photographie du microscope électronique à transmission INSA de Toulouse et son principe de fonctionnement [28] . . . . .	28
2.9	Image du MEB Hitachi S4500 du laboratoire PROMES CNRS Perpignan.	29
3.1	Le diffractogramme de rayons-X de nanoparticules de ZnO non dopé, synthétisées par la méthode Sol-gel. . . . .	31
3.2	Diffractogramme de diffraction de rayons-X de ZnO [01-070-2551]. . . .	32
3.3	Le diffractogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO:Al synthétisée par la méthode Sol-gel. . . . .	33
3.4	Pic de diffraction (101) et son fit Gaussian pour la nanopoudre de ZnO non dopé. . . . .	35
3.5	Pic de diffraction (101) et son fit Gaussian pour la nanopoudre de ZnO:Al.	35

3.6	Images MET des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO:Al. . . . .	37
3.7	Analyse EDS des nanoparticules de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al.	38

# Liste des tableaux

1.1	Quelques propriétés générales de ZnO. . . . .	4
1.2	Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO. . . . .	6
1.3	Quelques propriétés optiques de ZnO. . . . .	7
1.4	Quelques applications de ZnO. . . . .	10
1.5	Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules. . . . .	12
3.1	Position des pics et les paramètres cristallins des nanopoudres de ZnO:Al.	36
3.2	Les pourcentages atomiques et massiques des éléments de Zn, O et Al dans la poudre de ZnO non dopé. . . . .	39
3.3	Les pourcentages atomiques et massiques des éléments de Zn, O et Al dans la poudre de ZnO non dopé. . . . .	39

# Introduction générale

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 [1].

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K). Il présente également des applications en [2–5], cathodoluminescence, photoluminescence [6], électroluminescence, en photocatalyse [7], pour la dépollution d'eau et entant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN [8], ou comme matériau piézoélectrique [9], 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 [7, 10–13], 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.

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

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la présentation d'une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO), notamment ces propriétés structurales, optiques et chimiques. La deuxième partie est consacrée pour la présentation des généralités sur les nanopoudre et quelque application de nanoparticule.

Le deuxième chapitre est organisé également en deux parties, la première partie est une description des méthodes d'élaboration des nanopoudre. Et comme notre travail porte sur l'élaboration des poudre par la technique Sol-Gel, cette dernière sera présentée avec plus de détails. 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, la spectrophotométrie UV-visible , la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) ainsi la microscopie électronique à transmission (MET).

Les résultats obtenus concernant les propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al 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.

# Étude bibliographique de ZnO

Ce chapitre est consacré aux 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 Qu'est-ce que l'oxyde de zinc?

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Le zinc, de symbole Zn et de numéro atomique 30, est un métal de couleur bleu-gris. Il recouvre environ 0,02 % de la lithosphère, c'est le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ( $ZnFe_2O_4$ ), la willemite ( $Zn_2SiO_4$ ), l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe II-VI des semi-conducteurs, ayant un gap optique d'environ 3,3 eV. Comme la plupart d'entre eux, celui-ci peut adopter plusieurs structures cristallines. Le Tableau 1.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

### 1.1.1 Histoire de ZnO :

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi conductrices, les premiers travaux entrepris sur le ZnO sont apparus en 1930 [14]. Les principales

TABLEAU 1.1 – Quelques propriétés générales de ZnO.

---

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5,67
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83,17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100 ml)	0,00016

---

applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires. . .). Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives dans le domaine de l'optoélectronique [15, 16].

## 1.1.2 Propriétés du ZnO

### 1.1.2.1 Propriétés structurales :

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures :

a- La structure hexagonale : schématisée sur la Figure 1.1-a, cette structure est stable sous les conditions normales.

b- La structure cubique : représentée sur la Figure 1.1-c, cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées [17].

c- La structure Rock-Salt : schématisée sur la Figure 1.1-b, elle apparaît sous des pressions très élevées.

Dans les deux structures cubique zinc blende et hexagonale wurtzite, chaque anion (atome d'oxygène) est sur monté par quatre cations (atomes de zinc) situés chacun

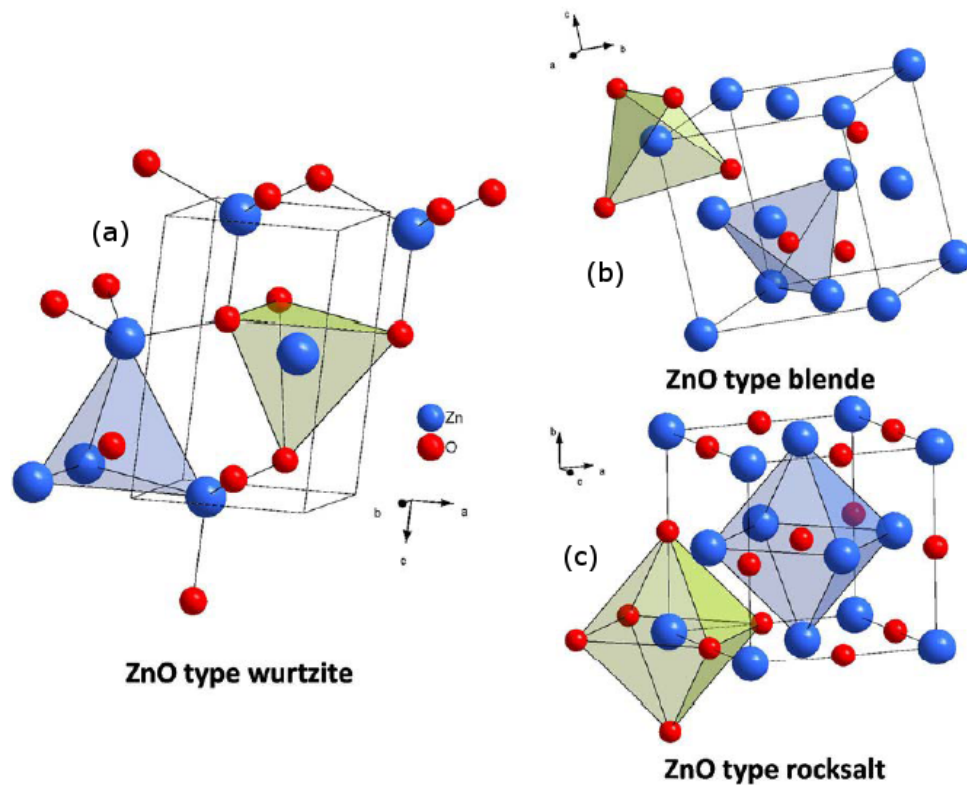


FIGURE 1.1 – Représentations des différentes structures cristallographiques de ZnO.

au coin d'un tétraèdre et inversement. Les liaisons Zn-O possèdent à la fois un caractère ionique et covalent. À cause de son caractère ionique très prononcé, le ZnO peut adopter une structure supplémentaire, dite Rock Salt. Dans des conditions ambiantes, la phase la plus stable, d'un point de vue thermodynamique est la phase hexagonale wurtzite. La structure zinc blende ne peut être stable que sur des substrats de structure cubique, tandis que la structure rock Salt (Ex : Na Cl) ne peut être obtenue qu'à pression relativement élevée. Suivant les conditions de synthèse.

Les paramètres de maille de la structure hexagonale wurtzite peuvent changer sensiblement :  $a = b = 3,24 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20 \text{ \AA}$ . Le Tableau 1.2 illustre quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.

TABLEAU 1.2 – Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.

	Structure Wurtzite	Structure Cubique
Paramètre de réseau ( $\text{Å}$ )	$a = 3.24$ $c = 5.20$	$a = 4.28$
Coordination (Z)	2	4
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	5.67	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'application (Kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$

L'empilement de la structure Wurtzite est ABAB. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée :

- deux atomes de Zn occupant les sites  $(0, 0, 0)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2)$
- deux atomes de O occupant les sites  $(0, 0, 3/8)$  et  $(1/3, 2/3, 7/8)$

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial P63mc [18], et il possède :

- Un réseau primitif.
- Un axe hélicoïdal 63 d'ordre 6, parallèle à l'axe  $[0001]$ , constitué d'une rotation de  $\pi$  autour de l'axe c plus une translation de c.

### 1.1.2.2 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la Photoluminescence ou encore le gap optique. Les propriétés optiques du ZnO montrent ainsi un intérêt pour la réalisation de diodes [19, 32].

### 1.1.2.3 Les défauts dans le ZnO :

Le thème des défauts de ZnO natifs est un domaine de recherche de plus en plus débattue car il est difficile de déterminer l'espèce dominante des défauts qui affectent les propriétés de ZnO, notamment les propriétés électriques. Les défauts intrinsèques

TABLEAU 1.3 – Quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\varepsilon_{\parallel} = 8,7$ , $\varepsilon_{\perp} = 7,8$
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013-2,029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (pour $500 < \lambda < 2500 \text{ nm}$ )	$\sim 90\%$

ou natifs sont des imperfections dans le réseau cristallin qui ne concernent que les éléments constitutifs. Il y a donc plusieurs types de défaut dans ZnO comme les lacunes (atomes manquants sur des positions régulières du réseau), les interstitiels (atomes supplémentaires occupant des interstices dans le réseau) et anti sites (un atome de Zn occupant un site dans le sous réseau O ou vice versa). Ces défauts peuvent jouer un rôle important dans l'altération des propriétés électriques et optiques du semi-conducteur, affectant le dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires et l'efficacité de luminescence, et sont directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la dégradation de la croissance du matériau dans les dispositifs potentiels. Ainsi, il est important de comprendre le comportement des défauts ponctuels dans ZnO afin d'envisager des applications réussies de dispositifs semi-conducteurs [28].

En général, le défaut natif est lié à la compensation du dopant accepteur ou donneur, à savoir les défauts donneurs vont se former plus facilement dans un matériau de type p alors que les défauts accepteurs sont plus facilement générés dans un matériau de type n . Les lacunes d'oxygène, le Zn interstitiel et le Zn anti-site qui sont associés à une carence en oxygène ou un excès de Zn sont considérés comme des défauts de type donneur, alors que les lacunes de Zn, l'oxygène interstitiel, et l'oxygène anti-site sont des défauts de type accepteur associés à une déficience de zinc ou un excès d'oxygène. Plusieurs calculs des niveaux électroniques des défauts natifs dans le ZnO ont été rapportés dans la littérature. Il est avéré que l'émission verte la plus fréquemment observée dans les nanostructures de ZnO est une émission due aux défauts structurels.

#### 1.1.2.4 Substitution anionique et cationique dans le ZnO

Suivant la nature de l'élément qui est inséré dans le ZnO, ses propriétés peuvent être modifiées de façon significative. Le ZnO et ses dérivés sont très utilisés dans les

dispositifs opto-électroniques. Lorsque le zinc est substitué par un autre cation (Ex :Al, Ga, B, In, F, Y, V, Sc, Si, Ge, Ti, Zr, Hf.), on parle de substitution cationique, tandis que lorsque l'oxygène est substitué par un anion (Ex : N, P, S, etc.), il s'agit de substitution anionique. Dans les cellules photovoltaïques, les matériaux ternaires à base de ZnO sont utilisés pour la modularité de leur gap optique (notamment pour la couche OTC), pour renforcer le dopage de type n en augmentant la concentration des porteurs de charge (contact métallique en face arrière et en face avant). La formation d'un matériau ternaire homogène va dépendre de la solubilité d'un matériau dans l'autre, et de façon empirique de la différence entre les rayons ioniques des éléments qui sont substitués [28].

### 1.1.2.5 Applications de l'oxyde de zinc

Le tableau 1.5 représente quelques applications de ZnO.

**1.1.2.5.1 Utilisation de poudres de ZnO:** L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de Vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons Ultra-violets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, delà porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [21]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [22].

**1.1.2.5.2 Utilisation de ZnO en couche mince** Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [23], l'oxyde de zinc en couches minces a démultipliées applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [24], ou dans des dispositifs électroniques

tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [25]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû leur coefficient de couplage électromécanique élevé [26]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [27]. Nanto et al. [29] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type Dim éthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs Optoélectroniques (diodes émettant delà lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [30, 31].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés Electrochromes [33] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [34] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [35].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour Protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [36] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [37] contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [38]. D'autres polymères, comme le polyester [39] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [40], revêtus de ZnO par Pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs Électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

TABLEAU 1.4 – Quelques applications de ZnO.

Les applications de ZnO massif	Les applications de nanoparticules de ZnO
- Peintures	-Céramique
-Diodes lasers UV	-Produits alimentaires (additif)
-Cellules photovoltaïques [41]	-Fabrication du béton. (additif)
-Des traceurs biologiques	-Protection contre les rayons ultraviolets
-L'industrie pharmaceutique	-La protection de dispositifs électroniques [44]
-L'industrie du caoutchouc et les plastiques	-Crèmes solaires.
-Dispositifs à onde acoustique de surface	- Caoutchouc et des cigarettes.
-Capteurs à gaz conducteurs [42]	-Réacteurs photo catalytiques
-Diodes électroluminescentes [43]	-Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.
-Cellules solaires basés sur le Si-H [43]	
-Sondes de gaz [43]	
-Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires [43]	

## 1.2 Nanopoudres:

### 1.2.1 : « nanoparticules »

#### 1.2.1.1 Norme ISO TS/27687 :

Une nanoparticule est définie par la norme ISO TS/27687 comme étant un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. Une autre définition, plus large, qualifie de « nanoparticule » un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique (ISO, 2008).

#### 1.2.1.2 Définition de l'Union Européenne 2011/696/UE :

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou

plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Dans des cas spécifiques, Lorsque cela se justifie pour des raisons tenant à la protection de l'environnement, à la santé publique, à la sécurité ou à la compétitivité, le seuil de 50 % fixé pour la répartition numérique par taille peut être remplacé par un seuil compris entre 1 % et 50 % (Union Européenne, 2011).

### **1.2.1.3 Définition du Règlement cosmétique européen**

Les nanoparticules sont des matériaux insolubles ou bio-persistants fabriqués intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm (Règlement européen, 2013). Il n'existe donc pas une seule définition réglementaire du terme «nanoparticule».

Les particules étudiées au cours de ces travaux possèdent une taille inférieure à 100 nm, elles sont qualifiées de particules nanométriques. Néanmoins, dans le domaine scientifique, ces particules sont également appelées « nanoparticules ».

## 1.2.2 Applications des nanoparticules :

TABLEAU 1.5 – Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules.

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

# Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al

Dans ce chapitre, nous présentons la technique de synthèse des nanoparticules, notre attention est portée à la technique sol-gel et le séchage supercritique, puis nous décrivons le protocole expérimental utilisé dans notre travail. Ensuite, nous décrivons les techniques et les instrumentations de caractérisations utilisées pour les poudres élaborés.

## 2.1 Synthèse des nanoparticules de ZnO:Al par la technique sol-gel

### 2.1.1 Le procédé Sol-Gel

La première polymérisation Sol-Gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrivit dès 1845. La méthode sol-gel était née mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois la méthode de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Actuellement, il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour produire les

oxydes de haute qualité, parmi ces méthodes, le procédé Sol-gel, correspondant à l'abréviation «solution-gélification». Elle a attiré l'attention de plusieurs chercheurs ces dernières années pour développer une grande variété d'oxydes sous différentes formes: matériaux denses ou massifs, poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et couches minces. Ce procédé présente de nombreux avantages parmi lesquels nous citons la simplicité de mise en œuvre, la rapidité, la possibilité d'avoir des matériaux de haute pureté, la synthèse des oxydes mixtes à faible coût et à des températures relativement basses par rapport aux procédés conventionnels. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir des précurseurs organométalliques ou des sels inorganiques et contrôler facilement la stoechiométrie. Notant aussi que le procédé sol-gel a un coût d'investissement relativement plus bas en le comparant avec les autres procédés physiques de synthèse.

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « Sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

► Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

► Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxyde métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans le domaine de la chimie sol-gel, il existe deux voies de synthèse des nanoparticules: La voie sol-gel aqueuse [45] où le précurseur est un sel métallique dissout dans une solution aqueuse et la voie sol-gel non aqueuse [46] où le précurseur est un alcoxyde

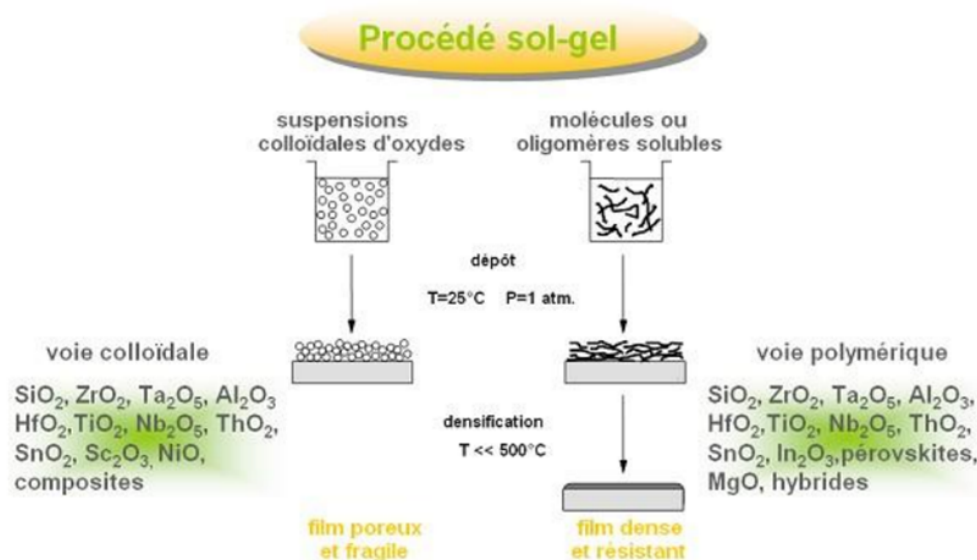


FIGURE 2.1 – Procédé Sol-Gel.

dissout dans un solvant organique. La différence entre ces deux voies est la vitesse de réaction des précurseurs. La voie sol-gel non aqueuse a une vitesse de réaction plus lente par rapport à la voie sol-gel aqueuse, Cela est dû à la coordination relativement forte des molécules de solvant organique pour un précurseur d'ions et la surface de nanoparticule, ce qui donne une certaine gêne et une cinétique plus lente par rapport aux solutions aqueuses. Elle conduit généralement à une meilleure dispersion et une bonne qualité cristalline des nanoparticules produites et peut également influencer sur la forme globale de la nanoparticule [46]. Généralement la coordination des molécules de solvant organique à la surface des particules améliore aussi la stabilité des nanoparticules en dispersion. Dans la voie aqueuse, une stabilisation par l'intermédiaire des molécules adsorbées doit généralement être atteinte par l'addition d'un surfactant [47]. La bonne cristallinité des nanoparticules, produites par la voie sol-gel non aqueuse, rend cette voie de synthèse préférée pour les nanoparticules d'oxyde [46], pour cette classe de matériaux, généralement les solvants utilisés sont les alcools, qui peuvent agir comme un apport d'oxygène pour les nanoparticules d'oxyde métallique.

Pour obtenir une bonne qualité cristalline avec la voie sol-gel aqueuse, une étape supplémentaire de calcination est nécessaire. Ce traitement thermique a un effet négatif sur la taille des nanoparticules, elles peuvent fusionner entre elles et former des par-

ticules plus grosses. Il existe des systèmes aqueux qui sont notamment utiles, lorsque leurs produits sont cristallins, c'est le cas par exemple des nanoparticules métalliques. L'exemple le plus célèbre est celui de Turkevich [48] pour la synthèse de nanoparticules d'or. Un deuxième exemple important, où la voie aqueuse est plus avantageuse, c'est le cas où les particules ne doivent pas être cristallines. Pour cela, les meilleurs exemples sont les nanoparticules de silice synthétisées par le procédé Stöber [49].

Au cours des dernières années, les techniques de traitement thermique pour la synthèse des nanoparticules ont obtenu un concurrent tels que : la chimie par voie humide, le bain d'huile et l'autoclave, le four à micro-ondes. Dans la chimie organique, les avantages sont le rendement plus élevé et le temps plus court de réaction [50]. La voie sol-gel non aqueuse offre la possibilité d'appliquer les principes de chauffage par micro-ondes pour la synthèse de nanoparticules [51]. Ces techniques offrent la possibilité d'accéder à un large domaine de nanoparticules différentes, qui peuvent être utilisées après dans un processus de gélification. En outre les nanoparticules dopées peuvent être facilement produites en haute qualité [52].

Dans le procédé sol-gel :

Les deux principaux groupes de précurseurs utilisés sont les sels métalliques dont la formule générale  $M_nX_n$ , et les composés alcoxydes métalliques de formule  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle de formule  $(C_nH_{2n+1})$ .

Un sol est une suspension stable de particules colloïdales dans un liquide. Les particules d'un sol sont suffisamment petites et animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.

Un gel est un réseau tridimensionnel solide poreux interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est appelé « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ». La gélification est le phénomène de transition du sol vers le gel, elle peut s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant, soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution.

Selon les conditions expérimentales associées au séchage des gels (évaporation des solvants) on obtient des aérogels (séchage hypercritique) ou des xérogels (séchage traditionnel à une température proche de la température ambiante).

Bien que la méthode sol-gel présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de synthèse de nanoparticules d'oxyde métalliques, elle nécessite plusieurs étapes dans son procédé de fabrication pour obtenir les nanoparticules finales (solution -condensation - gélification - séchage - recuit). Notons, qu'il est également possible d'obtenir des nanoparticules de ZnO par la méthode sol-gel à température ambiante, sans étape de recuit [53,54].

#### 2.1.1.1 Obtention des sols

Pour obtenir un sol, les précurseurs de métal sont en général dissout dans des solvants présentant une forte constante diélectrique (i.e. une courte chaîne). La dynamique du milieu réactionnel est alors influencée par plusieurs facteurs tels que la température, le pH, la nature et la concentration des espèces en solution. Le plus significatif reste toutefois le pH. Typiquement, un milieu basique ralentit les réactions d'hydrolyse et une solution colloïdale est obtenue, alors qu'un pH acide accélère ces mêmes réactions et mène à la gélification du milieu. On note que l'ajout d'un agent complexant est généralement nécessaire pour l'obtention d'un sol stable. En effet, cet agent va permettre de ralentir les réactions associées au milieu et éviter ainsi la précipitation. En outre, il aide à la solvatation du précurseur par le solvant.

#### 2.1.1.2 Obtention des gels

La synthèse sol-gel est un procédé dit de « chimie douce », qui peut s'effectuer en conditions ambiantes [55]. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être très versatile, avec un grand nombre de paramètres susceptibles de modifier significativement la morphologie des gels (par exemple, polarité et force ionique du solvant, pH de la solution, concentration des réactifs, ...). Il s'agit d'un processus de polycondensation qui fait apparaître au sein d'un milieu liquide une phase solide, qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel. Un tel processus n'est possible que si certains critères sont remplis, tels que la fonctionnalité des précurseurs qui doit être supérieure à 2 pour obtenir un gel tridimensionnel réticulé [56]. À la transition

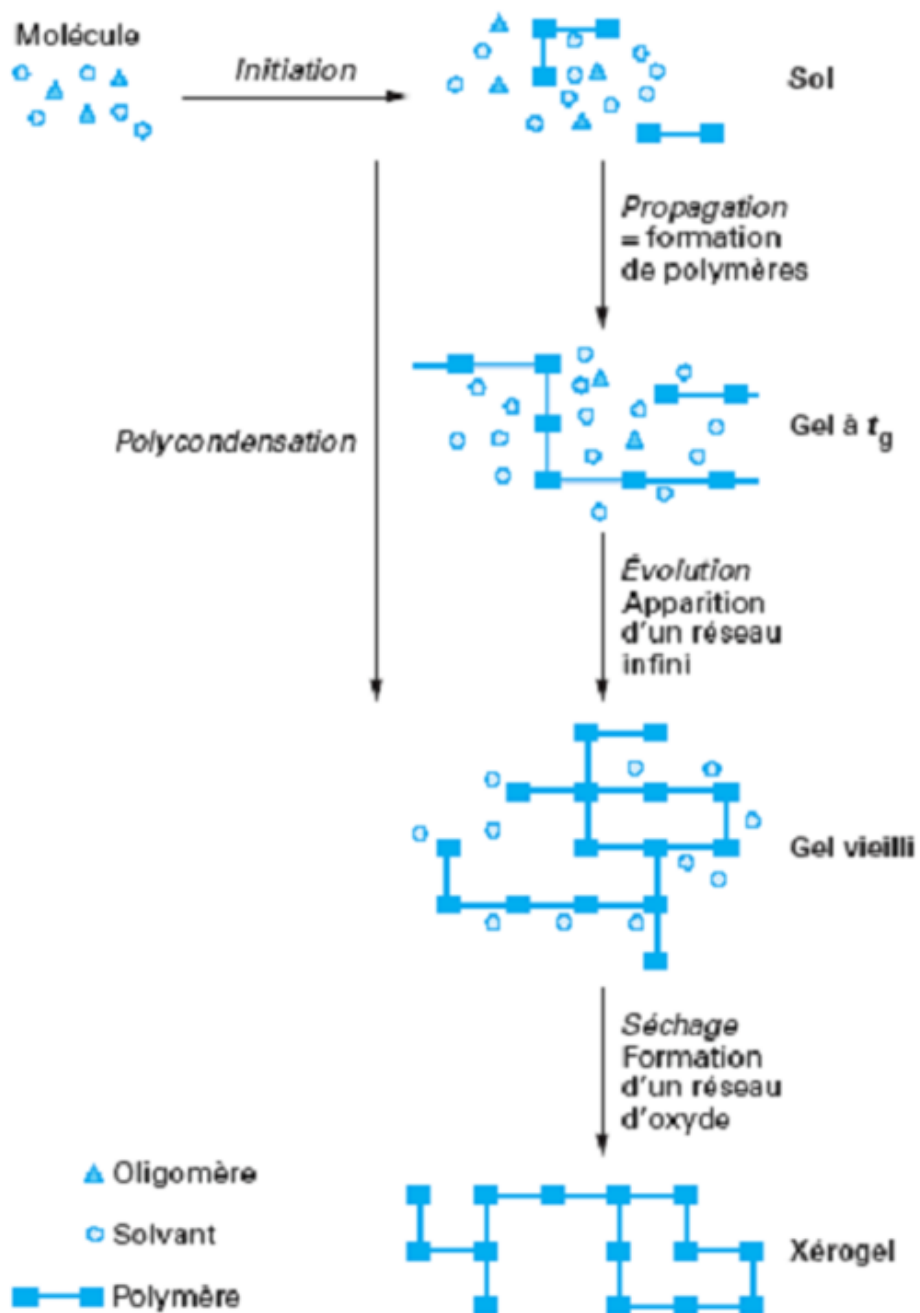


FIGURE 2.2 – Description schématique du processus de polymérisation Sol-Gel.

sol-gel, le milieu réactionnel passe d'une phase de sol à la phase de gel, rigide et non déformable. Cette transition intervient à la percolation de la phase solide, c'est-à-dire

lorsqu'au moins une macromolécule constitutive a atteint une taille suffisante pour former un chemin continu liant les extrémités du milieu. Le point de gélification est ainsi identifiable par une augmentation brusque de la viscosité du milieu [57]. Il est généralement associé au temps de gélification  $T_g$ . Après gélification, les réactions de polymérisation (polycondensation ou polyaddition) se poursuivent lors de l'étape dite de vieillissement, étape donnant lieu à un retrait du matériau, que l'on peut quantifier par la mesure d'un retrait volumique. Ce retrait est communément appelé *synérèse*. Il peut parfois être conséquent.

### 2.1.1.3 Le séchage des gels

Le gel obtenu juste après la transition sol-gel est appelé hydrogel ou aquagel lorsque l'eau est utilisée comme solvant, ou alcogel lorsqu'un alcool est employé à la place de l'eau [58]. Il se présente sous la forme d'un solide humide semi-élastique. Ses propriétés mécaniques sont très médiocres, car un tel amas géant n'existe qu'avec le nombre minimal de liaisons nécessaires à son observation, et coexiste avec des clusters de taille finie, plus ou moins liés par des liaisons faibles [59]. La maturation est donc indispensable, consistant simplement à donner le temps requis à ces amas et aux autres molécules qui n'ont pas encore réagi d'établir des liaisons covalentes avec l'amas infini. Faisant, ce dernier se densifie et ses propriétés mécaniques tendent vers un plateau. Les pores de gel sont saturés d'eau et/ou de solvant, de quelques produits résiduels n'ayant pu réagir, et éventuellement d'autres sous-produits de la polycondensation sol-gel.

Le séchage du gel humide est l'étape finale et la plus critique dans la production des matériaux. Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide de l'hydro/alco-gel sans effondrer la nanostructure et éviter ainsi le retrait ultérieur et la fissuration du gel après le séchage [60]. Pour éviter ce problème, les gels peuvent être synthétisés directement dans des solvants de tension superficielle inférieure à celle de l'eau, acétone ou éthanol par exemple. Néanmoins, l'eau est toujours produite pendant l'étape de polycondensation et les problèmes de tension capillaires ne peuvent pas être complètement exclus [59].

Une fois que la gélification du sol est atteinte, l'extraction du solvant par séchage est effectuée. Différents modes de séchage des gels sont possibles. Les deux principaux sont le séchage évaporatif et le séchage supercritique (l'extraction du solvant s'effectue

en contournant son point critique). Le séchage supercritique, développé initialement par Kistler [61], reste le mieux adapté notamment pour des applications d'isolation thermique transparente où les aérogels monolithiques de larges dimensions sont requis.

Nous parlerons uniquement du séchage supercritique que nous avons utilisé dans notre travail de thèse.

### *Le séchage supercritique des gels pour l'obtention d'aérogels:*

L'aérogel est produit à partir d'un gel lorsque le composant liquide est remplacé par l'air ou par un gaz. C'est un matériau très poreux et nanostructuré, constitué de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions. Grâce à cette structure spécifique, il présente des propriétés physiques très intéressantes. La synthèse de ce type de matériau est basée sur le procédé sol-gel suivi d'un séchage en conditions supercritiques du solvant. Cependant, dans la plupart des cas, les gels sont séchés par évaporation ambiante.

Les premiers aérogel ont été élaborés par S. S. Kistler [61] au début des années 1930, à partir de gel qui est un système biphasique solide-liquide thermodynamiquement stable constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et le second liquide, la partie solide est un assemblage de nanoparticules. Kistler a réussi de fabriquer un aérogel de silice par l'extraction de la phase liquide et la substituer par de l'air, sans densification du réseau solide et sans que ce fragile réseau ne s'effondre, tout en utilisant un séchage supercritique ou hypercritique: la phase liquide passe sous forme gazeuse sans changement d'état.

Les premiers aérogels ainsi élaborés furent les aérogels de silice. Par la suite, le procédé a été étendu à de très nombreux autres aérogels d'oxydes tels que l'alumine, la cellulose, le polyuréthane, des aérogels organiques et des aérogels de carbone. Les aérogels de silice présentent entre autres la spécificité d'être transparents. Par ailleurs, ils possèdent des propriétés très intéressantes pour l'isolation thermique puisque leur conductivité thermique peut atteindre des valeurs extrêmes.

Les nanoparticules formant l'aérogel sont sensiblement sphériques. Elles s'agglomèrent pour former une structure de type fractal avec des pores de taille inférieure à

100 nm.

Dans l'élaboration des matériaux de type aérogels, l'extraction du liquide contenu dans la porosité du gel est une étape clé du procédé global, car elle doit permettre de conserver la délicate texture du réseau solide, tridimensionnel et nanostructuré, constitutif du gel.

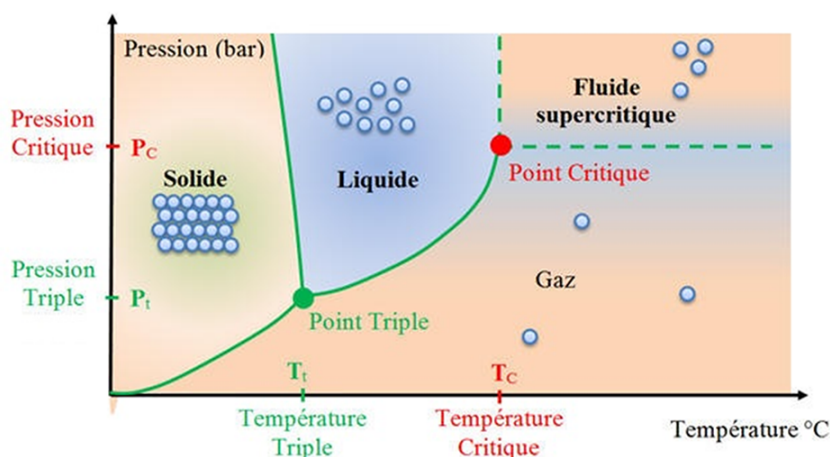


FIGURE 2.3 – Profil de température-pression utilisé pour le séchage supercritique et l'obtention de l'aérogel [28].

On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique ( $T_c$ ) et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique ( $P_c$ ). Comme le montre le diagramme de phase P-T dans la Figure 2.3, d'une substance pure, les lignes de séparation de phases divisent le diagramme en régions solides, liquides et gazeuses. Cependant, la limite entre le liquide et le gaz disparaît lorsque la pression est supérieure à la pression critique et la température est supérieure à la température critique.

## 2.2 Étapes de préparation des nanopoudres

Les étapes de préparation des nanopoudres utilisées dans ce travail de mémoire sont basées sur la voie sol-gel suivie d'un séchage supercritique, les nanoparticules de ZnO et de ZnO dopé aluminium, ont été préparées à l'aide d'un dispositif présenté dans la

Figure 2.5). Les différentes étapes sont résumées dans La Figure 2.5.

### 2.2.1 Cas de ZnO non dopé

Dans un premier temps, une solution homogène est préparée en dissolvant l'acétate de zinc hydraté  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans un volume  $V$  de méthanol, sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 *min*, la solution obtenue a été mise dans un autoclave de 1 litre, nous avons rajouté une quantité d'éthanol à la solution préparée. L'extraction du solvant a été réalisée dans les conditions supercritiques. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique circulaire commandé par un programmeur de température à vitesse variable. La pression dans l'autoclave augmente avec l'augmentation de la température. L'évacuation du gaz et les vapeurs de solvant est effectuée rapidement et dirigés vers une hotte aspirante.

Avant d'effectuer le séchage, on fait circuler un courant d'azote à l'intérieur de l'autoclave pour chasser l'air.

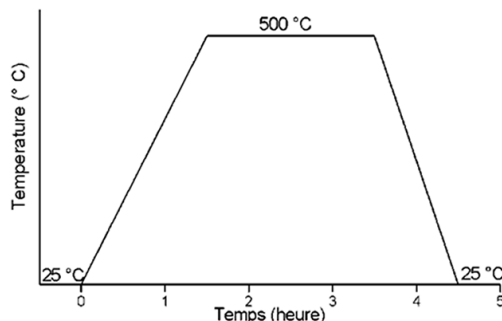


FIGURE 2.4 – Profil de température utilisé pour le recuit des nanoparticules.

A l'ouverture de l'autoclave, l'aérogel d'oxyde de zinc est trouvé collé sur les parois de l'autoclave, on fait gratter l'aérogel et le maintenir dans des creusets. Ensuite, les nanopoudres ont été recuites dans un four à 500°C pendant 2h dans une atmosphère d'air selon le protocole donné dans la Figure 2.4.

### 2.2.2 Cas de ZnO dopé Al

Les mêmes étapes de préparation de ZnO non dopé ont été suivies pour la préparation de ZnO dopé Al, nous avons dissout l'acétate de zinc dans le méthanol sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 *min*, après la dissolution totale de l'acétate de zinc, nous avons rajouté une quantité de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  correspondant à un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$  de 2.5 at%. Ensuite, nous avons mis le mélange dans l'autoclave pour faire le séchage supercritique.

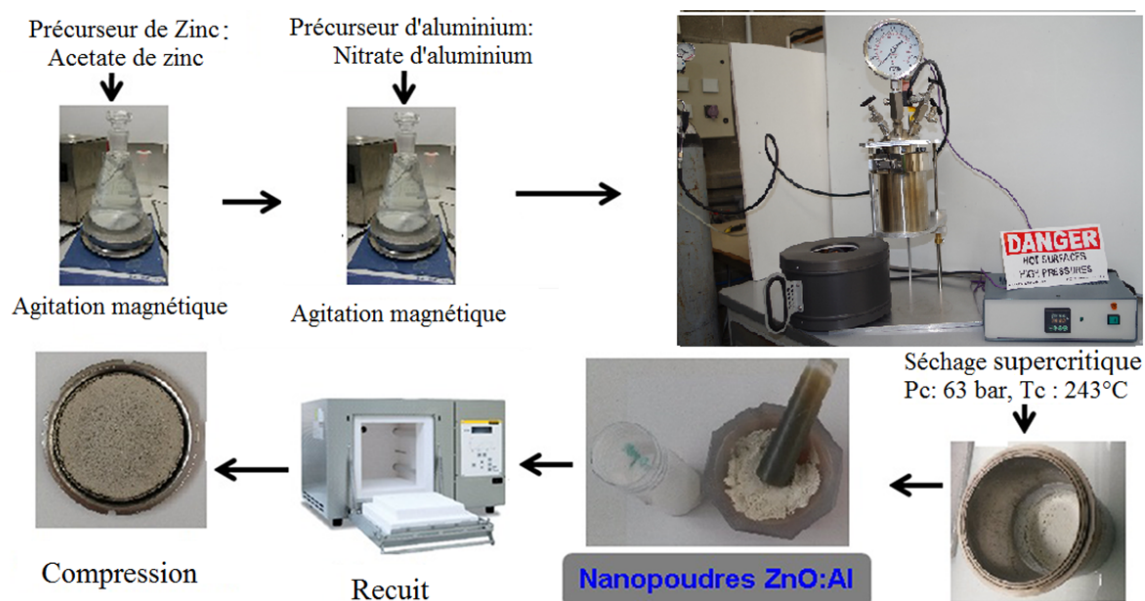


FIGURE 2.5 – Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des nanopoudres de ZnO dopé Al et le dispositif de séchage. [28]

## 2.3 Techniques de caractérisation des nanopoudres de ZnO:Al

Les nanopoudres de ZnO non dopé et dopé Al synthétisées par la technique sol-gel suivi d'un séchage supercritiques ont été caractérisées par: La diffraction des rayons X, la microanalyse X (EDS), la microscopie électronique à transmission.

### 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). 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.

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 2.6), 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.

Compte tenu du dessin de la Figure 2.6, la partie du faisceau réfléchi sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si  $\theta$  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

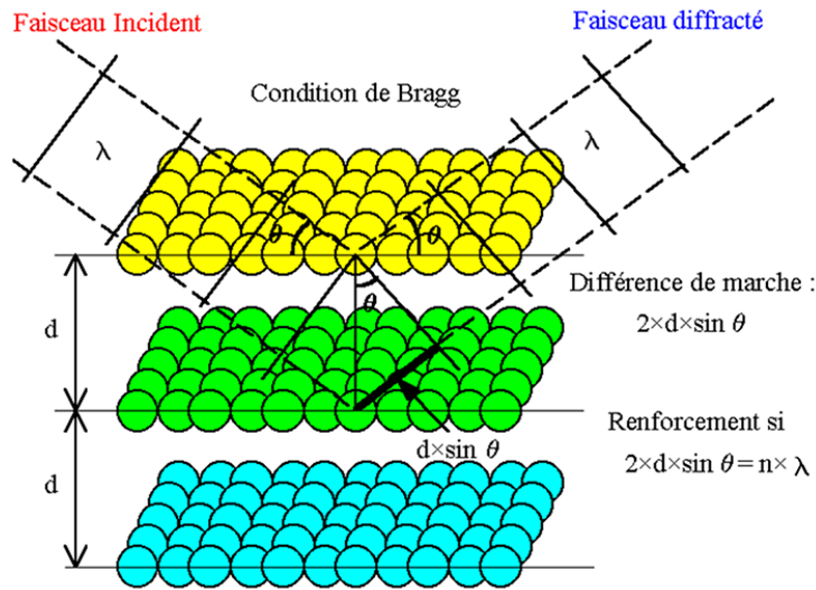


FIGURE 2.6 – Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement  $d$ .

somment constructivement. 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.
- $\theta$  est l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- $\lambda$  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  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\varphi$  et  $\chi$ . 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 2.7).

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  $K_{\alpha}$  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  $90^{\circ}$ .

L'image du diffractomètre utilisé et la configuration spatiale de ses différents éléments constitutifs sont représentés sur la Figure 2.7.

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  $2\theta$  lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ . Un balayage des angles  $\theta$  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  $\theta$  caractéristique du réseau cristallin.

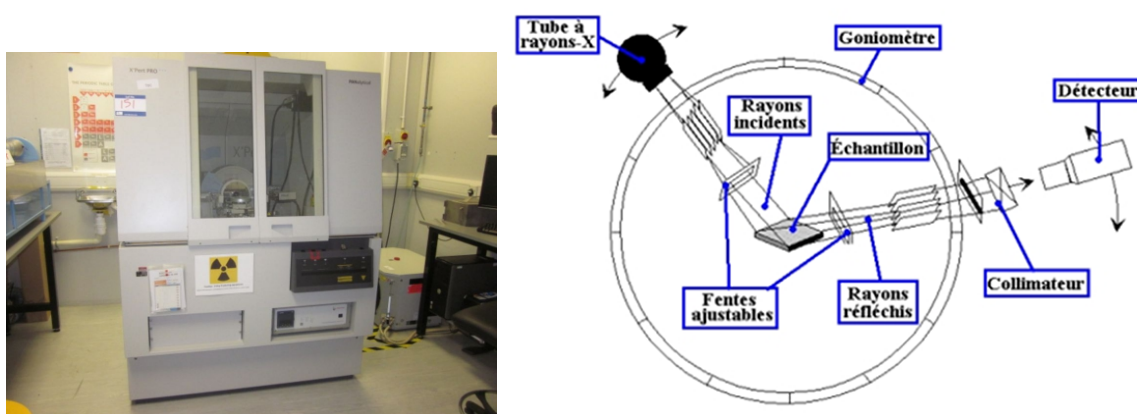


FIGURE 2.7 – Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université Mohamed Boudiaf M'sila) et illustration de la technique de mesure.

### 2.3.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

Dans un microscope électronique à transmission, un échantillon suffisamment mince est bombardé (éclairé) par un faisceau d'électrons générés par un canon, les électrons sont ensuite accélérés sous une très forte tension (centaines de kV) afin d'augmenter leurs vitesse. A l'aide des lentilles électromagnétiques, les électrons produits par le canon sont focalisés sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon et différents phénomènes physiques sont produits et mènent à différents signaux récupérables par un écran fluorescent ou par une caméra numérique qui transforme l'image électronique en une image optique.

Un microscope électronique à transmission est constitué de trois grandes parties : canon à électrons, lentilles électromagnétiques et diaphragmes.

L'échantillon : est placé dans un porte-objet situé sous les lentilles condenseurs. Il doit être suffisamment mince pour que les électrons y soient peu absorbés. Cela nécessite en général une préparation de l'échantillon : amincissement dans le cas de matériaux massifs ou dépôt sur des membranes transparentes aux électrons (ex : grille de cuivre recouvert d'un film de carbone amorphe de quelques nm d'épaisseur) dans le cas de particules de taille nanométrique.

Les principaux modes de fonctionnement du microscope électronique en transmission sont: le mode image, le mode diffraction et la haute résolution, comme le montre la Figure 2.8.

La morphologie et la taille des grains des nanoparticules de ZnO non dopé et ZnO:Al préparées dans ce travail de mémoire par voie sol-gel suivi d'un séchage supercritique ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) de type JEOL-200CX de l'INSA de Toulouse fonctionnant sous une tension d'accélération de 100 kV. Pour ce faire, les nanoparticules de ZnO dopé Al ont été dispersées dans l'éthanol dans un bain ultrasonique, puis à l'aide d'une micropipette, une goutte est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane en carbone. Ensuite, on fait sécher la grille avant de la monter dans le porte échantillon du MET.

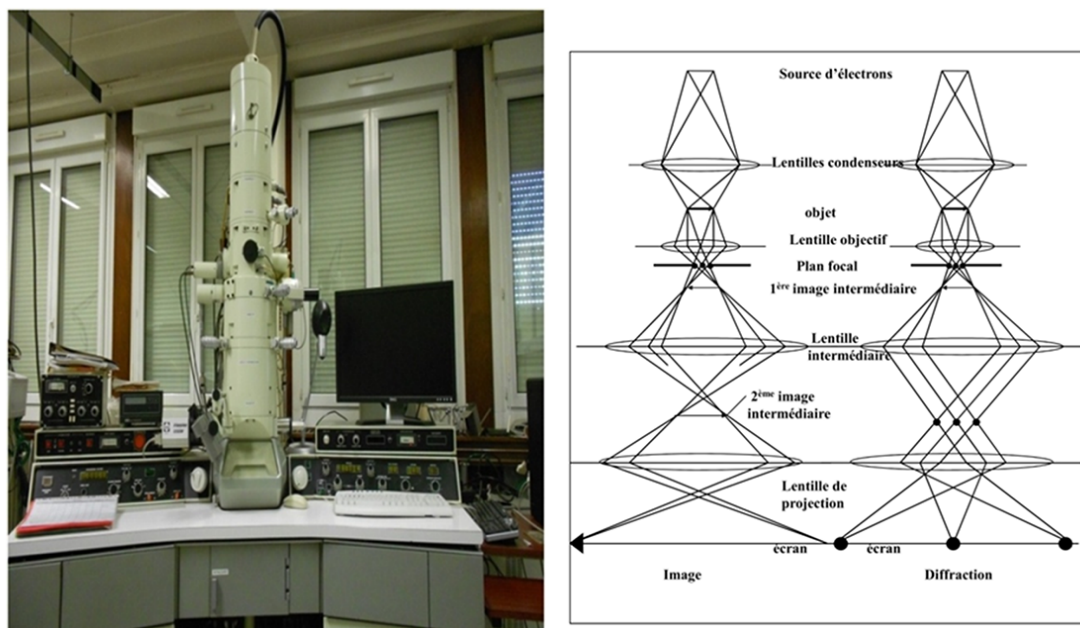


FIGURE 2.8 – Photographie du microscope électronique à transmission INSA de Toulouse et son principe de fonctionnement [28]

### 2.3.3 Microanalyse X (EDS)

La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments présents dans l'échantillon. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de  $1 \mu m^3$ . Elle est qualitative et quantitative. Son principe est : Lorsque le faisceau d'électrons primaires pénètre dans l'échantillon à analyser, les électrons des niveaux du cœur des atomes sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par la transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément chimique. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée ( $\text{\AA}$  ou nm). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X. L'émission X émergente provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon dont la dimension est de l'ordre du  $\mu m^3$  et sa forme dépend de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon. La collection des photons X se fait à l'aide d'un spectromètre associé à un ordinateur qui permet de traiter les données [28].

La microanalyse élémentaire de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive Spectrometry) attaché au microscope électronique à balayage (MEB) Figure (2.9), qui fait le classement des photons X en fonction de leur énergie. Il nous renseigne sur les éléments chimiques présents dans les poudres et les couches minces élaborées. Cette technique complémentaire permet la détermination et la quantification des éléments de Zn, O et Al présents dans nos échantillons.



FIGURE 2.9 – Image du MEB Hitachi S4500 du laboratoire PROMES CNRS Perpignan.

## Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons et nous discutons les résultats obtenus des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al, qui ont été préparées par la technique Sol-gel suivi d'un séchage supercritique du solvant et recuites à 500°C dans un four électrique à l'air atmosphérique pendant 2 heures.

### 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  $2\theta$ . 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:Al ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque X-Pert PHILIPS, la radiation utilisée est la raie  $K_\alpha$  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 ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque Panalytical X-Pert Pro, 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 qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques (JCPDS) pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

### 3.1.1 Cas de ZnO non dopé

La Figure 3.1 montre le diagramme de diffraction des rayons X, obtenus en géométrie  $\theta - 2\theta$ , de nanoparticules de ZnO non dopé. Le diffractogramme obtenu présentent uniquement les pics de diffraction caractéristiques d'une structure ZnO de type wurtzite. Les positions de pics coïncident bien avec la référence N° 01-070-2551 pour la poudre de ZnO (Figure 3.2). La faible largeur à mihauteur des pics des diagrammes laisse penser que nos poudres présentent des tailles de cristallites relativement grandes. Les résultats obtenus indiquent que les nanopoudres de ZnO non dopé synthétisées par la technique sol-gel ont la structure wurtzite de ZnO sans aucune phase secondaire. Les pics de diffraction pointus indiquent la bonne cristallinité des nanoparticules préparées.

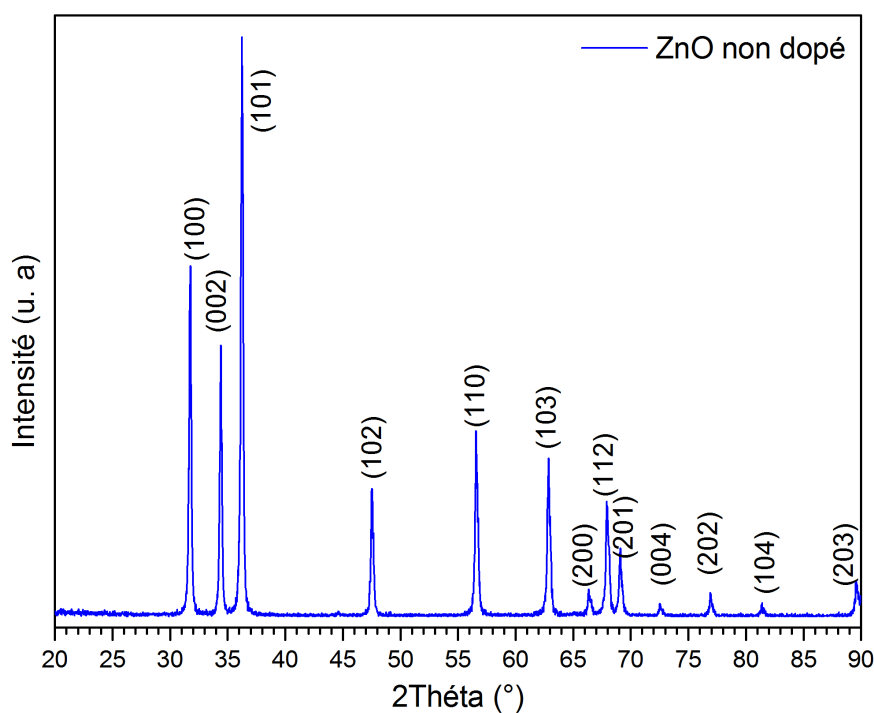


FIGURE 3.1 – Le diffractogramme de rayons-X de nanoparticules de ZnO non dopé, synthétisées par la méthode Sol-gel.

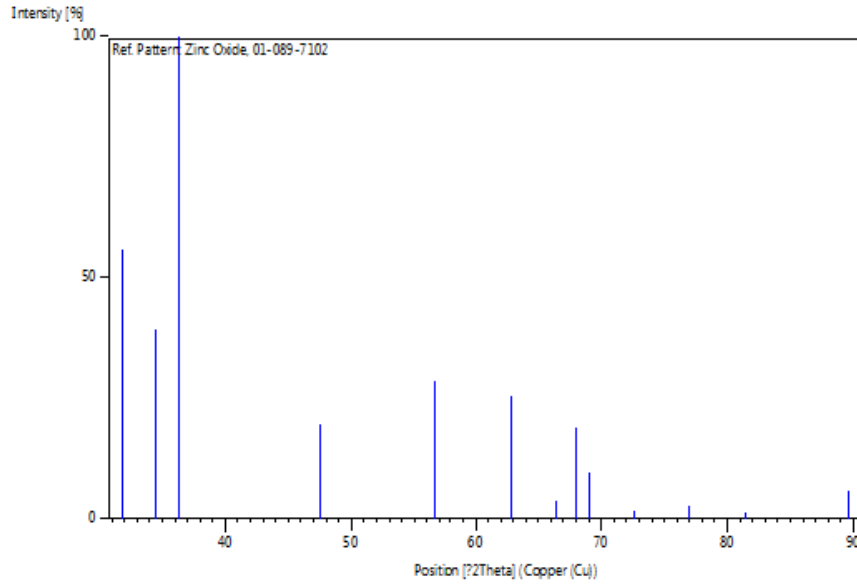


FIGURE 3.2 – Diffractogramme de diffraction de rayons-X de ZnO [01-070-2551].

### 3.1.2 Cas de ZnO:Al

La Figure 3.3 montre le diagramme de diffraction des rayons X, obtenus en géométrie  $\theta-2\theta$ , de nanoparticules de ZnO dopé avec 2.5 at% aluminium. Le diffractogramme est similaire au diagramme de diffraction du ZnO non dopé, il présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques de la structure ZnO de type wurtzite. Les positions de pics coïncident bien avec la référence N° 01-070-2551 pour la poudre de ZnO (Figure 3.2). La faible largeur à mihauteur (FWHM) des pics du diagramme laisse penser que nos poudres de ZnO:Al présentent aussi des tailles de cristallites relativement grandes. De plus, aucun pic supplémentaire lié à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou autre phase secondaire n'est visible (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). Cela a indiqué que les ions d'aluminium n'ont pas changé la structure wurtzite. Cela peut être attribué à la faible proportion d'aluminium dans la poudre (2.5@

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 [63]:

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

Où  $n$  est l'ordre de diffraction (généralement  $n=1$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde de

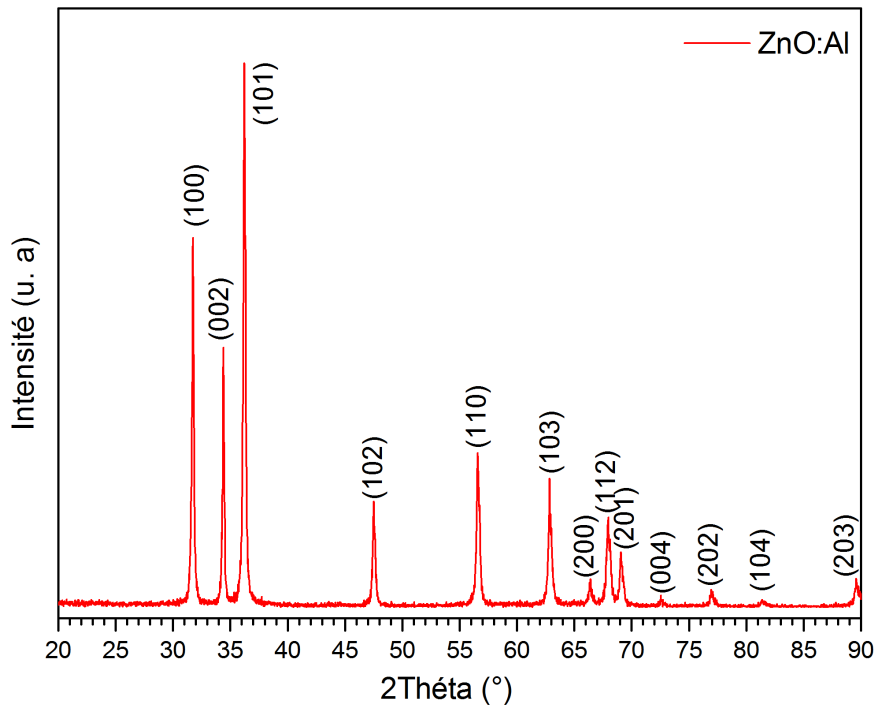


FIGURE 3.3 – Le diffractogramme de rayons X de nanoparticules de ZnO:Al synthétisée par la méthode Sol-gel.

rayons X et  $d$  est l'espace entre les plans atomiques des indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

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 [64]:

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

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

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

Le paramètre de maille «  $a$  » peut être calculé à partir du pic (100) selon la relation

3.4 [63]:

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

À partir du pic de diffraction (002), le paramètre de maille « c » est estimé en utilisant la formule 3.5 [63] :

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

Avec  $\lambda$  est la longueur d'onde de la raie  $k_\alpha$  de cuivre,  $\theta$  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 [65].

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 [66].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.6)$$

Où D est la taille du cristallite, K est le facteur de forme des particules qui dépend de la forme des particules,  $\lambda$  est la longueur d'onde (0.154 nm),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction correspondant au plan (hkl), la valeur de  $\beta$  a été estimée par le fit Gaussien du pic le plus intense (101) comme montre les figures 3.4 et 3.5, et  $\theta$  est l'angle de Bragg obtenu à partir de la valeur correspondant à  $2\theta$  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 non dopé et de ZnO:Al sont résumés dans le Tableau 3.1. Les résultats sont en bon accord avec les données de la référence N° 01-070-2551 de ZnO.

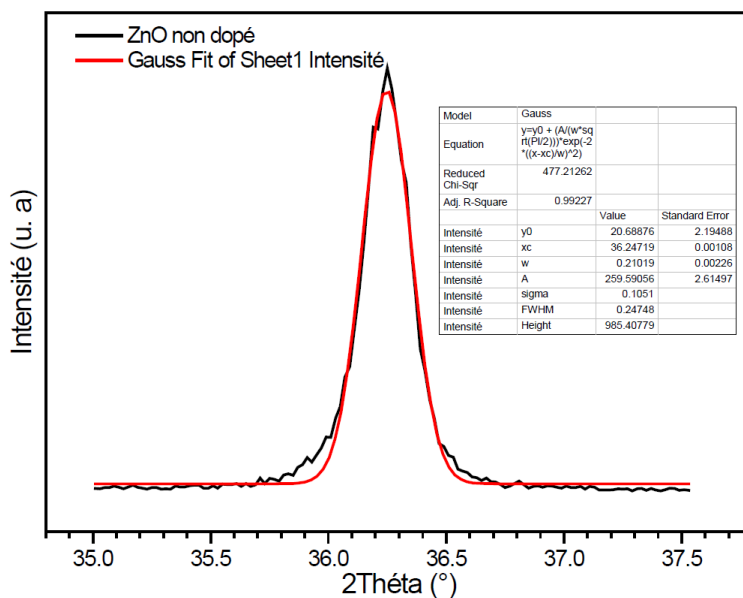


FIGURE 3.4 – Pic de diffraction (101) et son fit Gaussien pour la nanopoudre de ZnO non dopé.

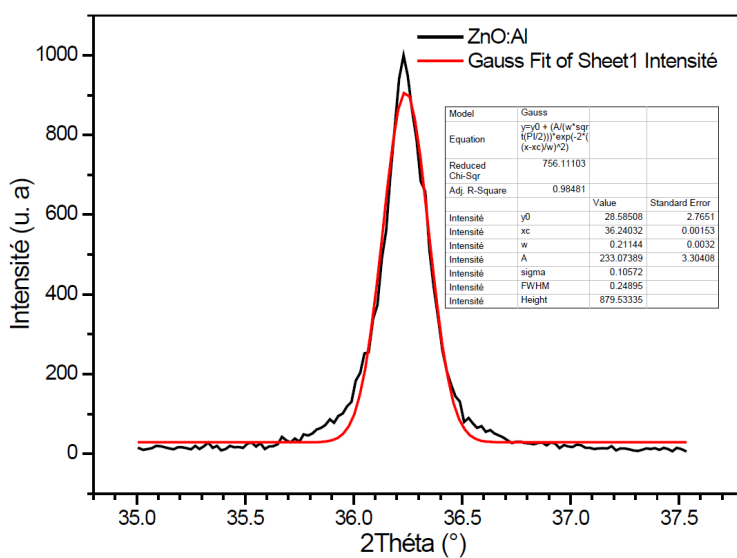


FIGURE 3.5 – Pic de diffraction (101) et son fit Gaussien pour la nanopoudre de ZnO:Al.

TABLEAU 3.1 – Position des pics et les paramètres cristallins des nanopoudres de ZnO:Al.

		$2\theta$ du pic (100)(°)	$2\theta$ du pic (002)(°)	$2\theta$ du pic (101)(°)	$\beta$ (101)	a (Å)	c (Å)	$d_{101}$ (Å)	D (nm)
ZnO non dopé		31.7512	34.4116	36.2471	0.24748	3.2515	5.2081	2.477	37.52
ZnO:Al		31.7486	34.4106	36.2403	0.24895	3.2518	5.2083	2.480	37.30

D'après les résultats du tableau 3.1, nous remarquons qu'il ya une très faible augmentation des paramètres cristallins a et c pour la poudre de ZnO:Al. 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 le même arrangement que les ions d'oxygène. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [62], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å, il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès et les atomes d'aluminium puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle augmentant la tailles des cristallites.

### 3.1.3 Morphologie des nanopoudres de ZnO:Al

La morphologie des particules de poudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al synthétisées par la voie sol-gel ainsi que leurs tailles ont été observées par le microscope électronique à transmission (MET) .

La Figure 3.6 présente les images MET obtenues de ZnO non dopé et de ZnO dopé aluminium avec le rapport [Al]/[Zn] 2.5 at%. Les images montrent bien des particules de forme hexagonal. La taille moyenne des particules de chaque composé est nanométrique. La taille moyenne des nanoparticules est entre 30 et 40 nm. Les résultats relatifs à la taille des particules sont en bon accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

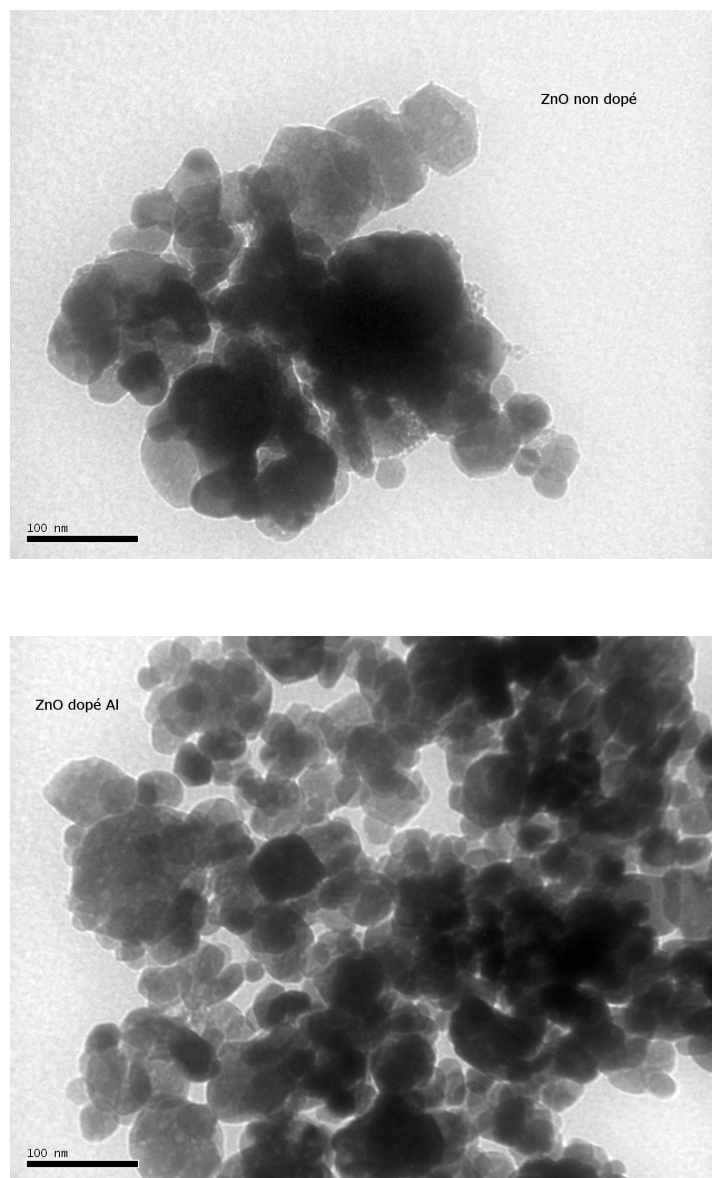


FIGURE 3.6 – Images MET des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO:Al.

### 3.1.4 La composition chimique

Pour déterminer la composition chimique et la concentration des éléments dans les poudres synthétisées de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al, des analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS) ont été effectuées, la Figure 3.7 présente les résultats obtenus.

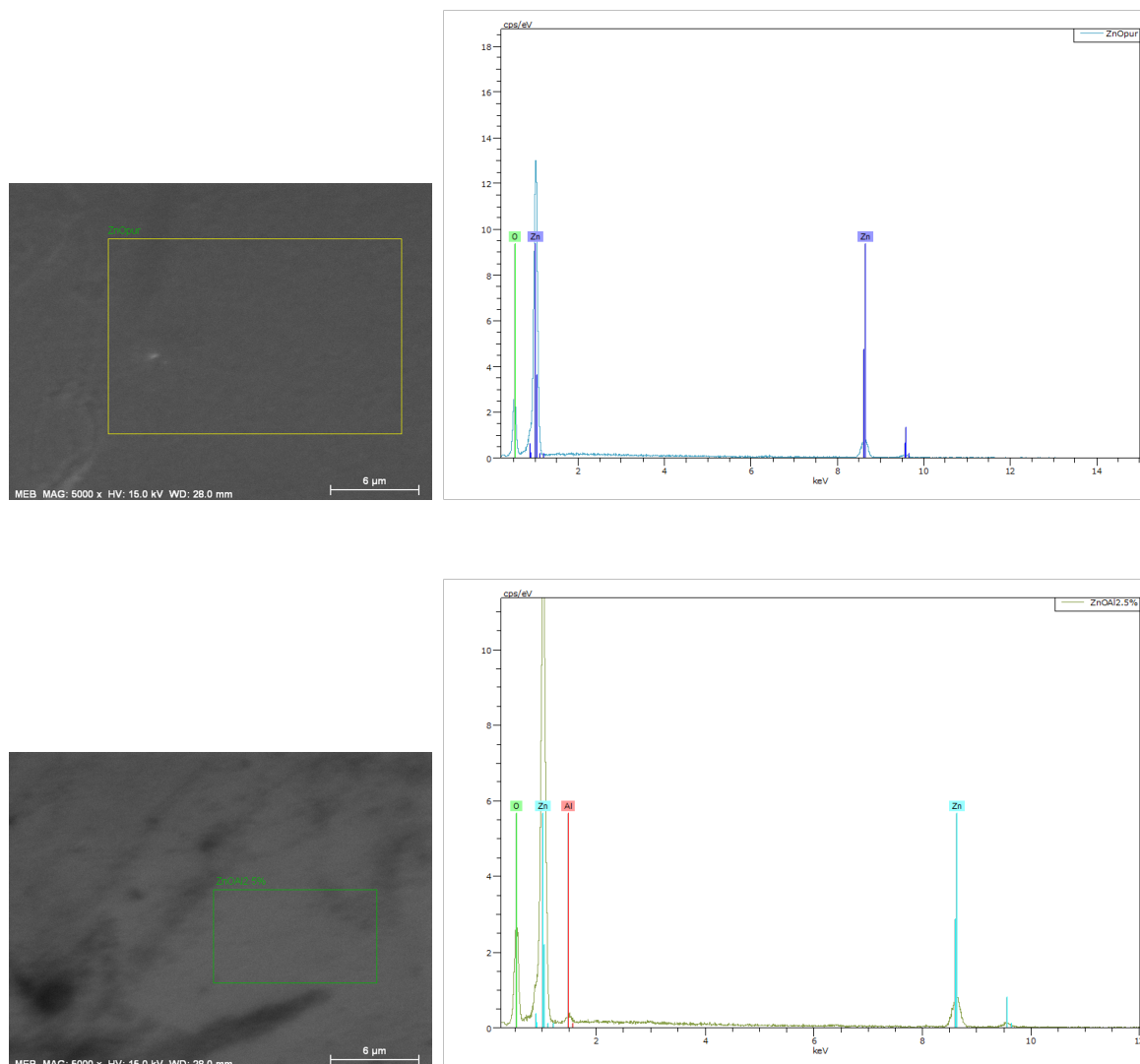


FIGURE 3.7 – Analyse EDS des nanoparticules de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al.

Les spectres EDS représentent des pics bien définis confirment la présence de zinc (Zn) et d'oxygène (O) dans la poudre de ZnO non dopé et la présence d'aluminium (Al) dans la poudre de ZnO:Al, de plus aucun pic lié à d'autres éléments n'est observé,

ce qui confirme la haute pureté des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO:Al.

Les pourcentages atomiques des éléments de Zn, O et Al, sont résumés dans les Tableaux 3.2 et 3.3, les résultats montrent clairement que les nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO:Al ont une bonne stœchiométrie en tenant compte de l'ordre de l'erreur instrumentale.

TABLEAU 3.2 – Les pourcentages atomiques et massiques des éléments de Zn, O et Al dans la poudre de ZnO non dopé.

Element	Series	norm. C [wt.%]	norm. C [at.%]
Oxygène	K-series	23.71	55.94
Zinc	K-series	76.29	44.06

TABLEAU 3.3 – Les pourcentages atomiques et massiques des éléments de Zn, O et Al dans la poudre de ZnO non dopé.

Element	Series	norm. C [wt.%]	norm. C [at.%]
Oxygène	K-series	24.93	56.97
Zinc	K-series	73.74	41.23
Aluminium	K-series	1.33	1.80

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de Master décrit l'élaboration et la caractérisation des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé aluminium par la technique sol-gel suivi d'un séchage supercritique.

Les nanopoudres synthétisées ont été caractérisées par la diffraction des rayons-X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à transmission pour la morphologie et la taille des cristallites, la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons-X (EDS) pour la composition chimique.

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

- Les résultats de DRX ont montré que les deux poudres de ZnO non dopé et de ZnO:Al ont une structure hexagonale de type wurtzite sans aucune phase secondaire.
- Les résultats de MET ont montré que les poudres ont taille nanométrique avec une forme hexagonale.
- Les résultats EDS ont montré la haute pureté et la quasi stoechiométrie des poudres.
- La synthèse des particules par voie sol-gel suivi d'un séchage supercritique permet l'élaboration des particules de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al de taille nanométrique avec une bonne qualité cristalline, de haute pureté et d'une composition chimique quasi stoechiométrique.

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

# Bibliographie

- [1] 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. **1**
- [2] N. Boulares, these de doctorate, Algeria, 2005. **1**
- [3] 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. **1**
- [4] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, S.T. Lee, *Applied Physics Letters* 78, pp.3304–3306, 2001. **1**
- [5] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. Lee, *Applied Physics Letters* 81, pp. 3648–3650,2002. **1**
- [6] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, *Journal of Applied Physics* 93, pp. 8995–9000, 2003. **1**
- [7] 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. **1**
- [8] 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. **1**
- [9] V.E. Wood, A.E. Austin, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Gordon and Breach, London, 1975. **1**
- [10] M. Shim, C. Wang, D.J. Norris, P. Guyot-Sionnest, *MRS Bulletin* 26, pp.1005–1008, 2001. **1**
- [11] W.F. Miao, J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, *Journal of Applied Physics* 79,pp. 2079–2083, 1996. **1**

- [12] M.R.Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, *Materials and Design* 28, pp. 515–519, 2007. 1
- [13] J. Ma, F. Ji, H.-L. Ma, S.-Y. Li, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60, pp. 341–348, 2000. 1
- [14] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, 890 (1941). 3
- [15] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». *physica status solidi (b)* 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27). 4
- [16] C. Klingshirn. « ZnO : From basics towards applications ». *physica status solidi (b)*244.9 (sept. 2007), p. 3027–3073 (cf. p. 22–23). 4
- [17] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2, 3<sup>ème</sup> edition JCPOS (1973). 4
- [18] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349. 6
- [19] C. Morhain, M. Teisseire, S. Végué, F. Raymond, P. Lorenziani, J. Guion, G. Neu, *phys. Stat. Sol. (b)* 100, 2 (2002) 881-885. 6
- [20] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, 201 (2002) 123. 6
- [21] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73(1994) 140. 8
- [22] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66(1987) 1329. 8
- [23] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50(1994), 10715. 8
- [24] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F.Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17(1997) 339. 8
- [25] C.R. Gorla, N.W.Emanetoglu,S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback *J.App.Phys.*, 85(1999) 2595. 9
- [26] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481 (2001) 249. 9
- [27] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349(1994) 380. 9
- [28] S. Hamrit, *Optimisation des dépôts sur des substrats flexibles d'oxydes transparents conducteurs nanostructurés à base de ZnO*, université Mohamed Seddik Ben yahia Jijel, 2017. v, 7, 8, 21, 23, 28

- [29] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529. [9](#)
- [30] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App.Phys., 94 (2003) 7768. [9](#)
- [31] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S.Massaccesi, J. Vedel, D.Lincot, Advanced Material, 6(1994) 379. [9](#)
- [32] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2(1999) 418. [6](#)
- [33] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75(2000) 190. [9](#)
- [34] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452(2004) 212. [9](#)
- [35] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., B79 (2001) [9](#)
- [36] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, 43(2002) 6397. [9](#)
- [37] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys., 40 (2001) 6099. [9](#)
- [38] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, Vacuum, 64 (2002) 233. [9](#)
- [39] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, Thin Solid Films, 442(2003) 121. [9](#)
- [40] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61, 1239 – 1244, 2010. [9](#)
- [41] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials et Solar Cells 92, 1639–1645, 2008. [10](#)
- [42] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, J. L. Gauffier, K. Djessas and S. Alaya, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013. [10](#)
- [43] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Thin Solid Films 517 6305–6309, 2009. [10](#)
- [44] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, Vacuum 83, 540–543, 2009. [10](#)

- [45] LARRY L. HENCH, JON K. WEST, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. [14](#)
- [46] NIEDERBERGER. MARKUS, PINNA. NICOLA, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application, *Springer*. (2009). [14](#), [15](#)
- [47] JI X, SONG X, LI J, BAI Y, YANG W, PENG X, Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13939–13948. [15](#)
- [48] JOHN TURKEVICH, PETER COOPER STEVENSON, JAMES HILLIER, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11(1951) 55–75. [16](#)
- [49] WERNER STOBER, ARTHUR FINK, ERNST BOHN, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. [16](#)
- [50] C. O. KAPPE, Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6250–6284. [16](#)
- [51] I. BILECKA , M. NIEDERBERGER, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale.* 2 (2010) 1358–1374. [16](#)
- [52] S.K. AND M.N. I. BILECKA, L. LUO, I. DJERDJ, M. D. ROSSELL, M. JAGODIC, Z. JAGLICIC, Y. MASUBUCHI, Microwave Assisted Nonaqueous Sol-Gel Chemistry for Highly Concentrated ZnO-Based Magnetic Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1484– 1495. [16](#)
- [53] GEORG GARNWEITNER , MARKUS NIEDERBERGER, Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1171–1182. [17](#)
- [54] JI X, SONG X, LI J, BAI Y, YANG W, PENG X, Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13939–13948. [17](#)
- [55] *Hiromitsu Kozuka*, Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes III: Applications of sol-gel technology, *Kluwer Academic Publishers: Springer* (2005). [17](#)
- [56] *C. Brinker, G. Scherer*, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Adv. Mater.* 3 (1990) 912. [17](#)

- [57] *Sumio Sakka* , Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes II: Characterization of Sol-Gel Materials and Products, *Kluwer Academic Publishers: Springer* (2004). 19
- [58] R.J. AL-MUHTASEB SA, Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–114. 19
- [59] NATHALIE JOB , FABIAN PANARIELLO, JOSÉ MARIEN, MICHEL CRINE, JEAN-PAUL PIRARD, ANGÉLIQUE LÉONARD, Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 24–34. 19
- [60] C.A. GARCÍA-GONZÁLEZ, M.C. CAMINO-REY, M. ALNAIEF, C. ZETZL, I. SMIRNOVA Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties, *J. Supercrit. Fluids.* 66 (2012) 297–306. 19
- [61] S.S. KISTLER, Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature* 127 (1931) 741. 20
- [62] 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
- [63] P. BINDU, S. THOMAS, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J. Theor. Appl. Phys.* 8 (2014) 123–134. 32, 34
- [64] 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. 33
- [65] 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. 34
- [66] 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. 34

## الملخص:

في هذا العمل ، قنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمساحيق الزنك غير المطعمة و المطعمة بالألمنيوم (ZnO:Al) التي تم تشكيلها بطريقة المحلول الهلامي (Gel-Sol) متبوعة بتجفيف تحت شروط فوق الحرجة. المساحيق المتحصل عليها تم تحليلها بواسطة تقنيات بنيوية ومورفولوجية مختلفة، نتائج انعراج الأشعة السينية المتحصل عليها أظهرت أن المساحيق ذات نقاوة عالية لها بنية بلورية سداسية. نتائج المجهر الإلكتروني النافذ بينت أن حجم الحبيبات البلورية هو نانومتري ، نتائج مشتت الطاقة للأشعة السينية (EDS) بينت أن المساحيق ذات نقاوة عالية.

الكلمات المفتاحية: ZnO:Al ، الأشعة السينية، المحلول الهلامي، التجفيف فوق الحرج ، مساحيق نانومترية ، المجهر الإلكتروني النافذ

## Abstract

In this work, we have studied the physico-chemical properties of undoped ZnO and Al doped ZnO (ZnO:Al) nanopowders synthesized by the sol-gel process combined by supercritical drying. The synthesized powders were analyzed by various structural and morphological techniques. The obtained XRD results showed that the powders are polycrystalline with würtzite hexagonal structure type without any secondary phase, the transmission electron microscopy (MET) results showed that the particle size is nanometric, the X-ray energy dispersion (EDS) results showed the good stoichiometry and the high purity of the synthesized nanopowders.

**Keywords:** ZnO:Al, Nanopowders, Sol-gel, supercritical drying, XRD, TEM.

## Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO non dopé et de ZnO dopé Al (ZnO:Al) synthétisées par le procédé sol-gel suivi d'un séchage supercritique. Les poudres synthétisées ont été analysées par diverses techniques structurales et morphologiques. Les résultats de DRX obtenus ont montré que les poudres sont polycristallines avec une structure hexagonale de type würtzite sans aucune phase secondaire, les résultats de microscopie électronique à transmission ont montré que de taille des particules est nanométrique, la dispersion d'énergie de rayons-X (EDS) montré la bonne stœchiométrie et la haute pureté des nanopoudres synthétisées .

**Mots-clés:** ZnO:Al, Nanopoudres, Sol-gel, séchage supercritique, DRX, MET.