République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de Recherche Scientifique

Université de Jijel Mohamed Saddik BEN YAHIA
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique

Série n°:……..…

Mémoire

présenté pour l'obtention de diplôme de

Master de Physique

Option **: physique des matériaux**

Thème

Elaboration des poudres à base d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain dopés et purs

présentée par:

BOUKECHOUR Sabiha

Soutenue le : …..../…....../……...

Devant le jury :

Président :	**F. Zehani**	Professeur	Université de Jijel
Rapporteur:	**Y. Beggah**	Professeur	Université de Jijel
co-rapporteur:	**A. Bouaine**	Professeur	Université de Jijel
Examinateur:	**N. Touitou**	M.C.B.	Université de Jijel
Examinateur:	**R. Hrrièche**	M.A.A.	Université de Jijel

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie énormément notre Professeur et Encadreur madame
Beggah Yamina qui m' a aidé avec gentillesse et un grand bravo pour sa patience et sa disponibilité.
Je remercie sa doctorante, Hamihem Amina, pour tout l'aide qu'elle a apporté pour la réalisation des échantillons.
Mes remerciements vont de même aux membres de jury qui ont accepté de lire le mémoire.

Mes remerciements au chef du département et mon co-encadreur pour ses encouragements et son soutien.

Mes remerciements sont également adressés aux enseignants qui ont contribués de prés ou de loin à ma formation durant mes années d'étude,

et à toute la promotion de Master 2019-2020, à qui je souhaite bonne chance dans leurs vies.

dédicace

J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils, mon amour et mon respect,

À ma très chère mère

Amon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études et pour les sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour réussir.

A mes très chères sœurs : Ahlem et son mari Rabah, et leur filles Nasrin,

Leila, el Mayar.

A mes très chers frères: Selaiman et sa femme Iman et leurs enfants Tasnim, Jiad et Sidra.

Walid et sa femme Hadjarer leur fils Iyad,

Ilyas, et Ayach.

A mon compagnon de vie Yasser

A ma très chère enseignante: Hadjira.

A tous mes amis et collègues ...

BOUKECHOUR SABIHA

الملخص:

في هذا العمل,قمنا بفحص بعض الخصائص البصرية لمساحيق أكسيد القصدير و أكسيد الزنك النقي والمطعم بالايتريومحيث تم تشكيلها بطريقة المحلول الهلامي وطريقة الترسيب المشترك, ثم قمنا بتحليل طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمساحيق أكسيد الزنك النقي والمطعم , كنتيجة لهذا التحليل سجلنا فجوة طاقية تقدر ب 3.22 eVو3.15eV بالنسبة لأكسيد الزنك النقي وهي نتائج قريبة مما هو مسجل نظريا , وفجوة طاقية تقدر ب 3.07eV بالنسبة لاكسيد الزنك المطعم بالايتريوم و تعتبر قيمة صغيرة بالنسبة إلى ماهو مسجل نظريا.

الكلمات المفتاحية: ZnO, SnO_2, Ytrium, محلول هلامي , الترسيب المشترك, الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons examiné certaines propriétés optiques des poudres d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc pur et dopé d'yttrium, telles qu'elles ont été formées par la méthode du sol-gel et la méthode de co-précipitation. Ensuite, nous avons analysé le spectre d'absorption UV et visible des poudres d'oxyde de zinc pures et dopé. A la suite de cette analyse, nous avons enregistré un gap estimé à 3,15eV et 3,22eV pour l'oxyde de zinc pur, (remarquons que ces deux valeurs sont proches des valeurs théoriques du gap), et, un gap de 3,07 eV pour l'oxyde de zinc dopé d'yttrium qui est une petite valeur par rapport à sa valeur théorique.

Mots-clés: *ZnO, SnO_2,Ytrium, Nanopoudres, Oxyde, Sol–gel, co-précipitatio , UV-visible.*

Abstract:

In this work, we have examined some optical properties of undoped andyttrium doped tin oxide and zinc oxide powders, as formed by the sol-gel method and the co -precipitation. Next, we analyzed the UV and visible absorption spectrum of pure and doped zinc oxide powders. Following this analysis, we recorded a gap estimated at 3.15eV and 3.22eV for pure zinc oxide, (note that these two values are close to the theoretical values of the gap), and, a gap of 3.07 eV for the zinc oxide doped wit yttrium which is a small value compared to its theoretical value.

Keywords: *ZnO, SnO_2, Ytrium, Nanopowders, Oxide, Sol – gel, co-precipitation, UV-visible.*

TABLE DES MATIERES

Numéro tations	Titre	page
Introduction Général		01
Chapithre1: Généralités sur l'oxyde de zinc *ZnO* et l'oxyde d'étain SnO_2		
1	L'oxyde de zinc ZnO	03
1.1	Généralités sur ZnO	03
1.2	Propriétés structurales de ZnO	03
1.3	Propriétés optiques	05
1.4	Propriétés électriques	05
2	L'oxyde d'étain SnO_2	06
2.1	Généralités sur dioxyde d'étain SnO_2	06
2.2	Propriétés structurales	06
2.3	Propriétés optiques	07
2.4	Propriétés électriques	08
3	Applications des oxydes métalliques	08
Chapitre 2: Description des Méthodes d'élaboration des poudres *ZnO* et SnO_2 : Sol-gel et co-précipitation et Spectroscopie UV-visible		
A	Méthodes d'élaboration	11
1	Aperçu sur les méthodes d'élaboration des nano poudres	11
1.1	Méthodes physiques	11
1.1.1	Evaporation/Condensation	11
1.1.2	Pyrolyse LASER	11
1.1.3	Irradiation ionique / Electronique	12
1.2	Méthodes chimiques	12
1.2.1	La technique sol-gel	12
1.2.2	La méthode de co-précipitation	12
1.3	Méthode mécanique	12
1.3.1	Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudre	12
1.3.2	Consolidation et dessification	12
2	Méthode de co-précipitation	12
2.1	Introduction	12
2.2	la réaction co-précipitation	12
2.3	Les grands paramètres de synthèse	13
2.4	Importance du Ph	13
2.5	Les avantages par rapport aux autres techniques	14
3	Description de la technique sol-gel	14
3.1	Introduction	14
3.2	La réaction sol-gel	14
3.3	Paramètres influençant la cinétique des réactions	18
3.4	Influence du Ph	19
3.5	Les avantages du procède sol-gel	19

B méthode de caractérisation 20
1 Quelques techniques de caractérisation des poudres ZnO 20
2 Spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-Visible 20
2.1 Introduction 20
2.2 Principe 20

Chapitre 3: Résultats et Interprétation

1 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopé par la réaction sol-gel 23
1.1 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO_2 non dopé par sol-gel 23
1.2 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de ZnO non dopés par la réaction sol-gel 24
2 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopé et dopés par la méthode co-précipitation 25
2.1 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopés par la méthode co-précipitation 25
2.1.1 Elaboration des poudres ZnO non dopés par la méthode co-préciitation 25
2.1.2 Elaboration des poudres SnO_2 non dopés par la méthode co-préciitation 27
2.2 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 dopés l'ytrium par la méthode co-précipitation 28
2.2.1 Elaboration des poudres ZnO dopés l'ytrium par la méthode co-précipitation 28
2.2.2 Elaboration des poudres SnO_2 dopés l'ytrium par la méthode co-précipitation 30
3 Spectres d'absorption UV-visible: Résultat et discutassions 32
3.1 Cas de la poudre ZnO non dopé 32
3.2 Cas de la poudre ZnO dopé Y 34
Conclusion **36**

Introduction générale:

Le but de la nanotechnologie est de produire des objets ou des matériaux d'une granulométrie inférieure à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont constitués de nanoparticules produites intentionnellement, par opposition à de très fines particules d'origine naturelle ou produites par combustion. Les nanomatériaux peuvent être des oxydes métalliques, des céramiques, du carbone, des polymères, voire des silicates et ils ont des propriétés spécifiques et uniques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique car en développant des matériaux à l'échelle nanométrique nous pouvons grandement modifier leurs propriétés et ainsi améliorer leurs performances. Par conséquent, l'acquisition de ces nouvelles propriétés physiques et chimiques ouvre un formidable champ de recherche fondamentale et appliquée regroupée sous le nom de "Nanoscience".

Les oxydes métalliques sont largement présents dans l'environnement. Ils ont des propriétés intéressantes, et ils sont utilisés séparément dans des domaines très divers tels que les industries pharmaceutique, électronique, cosmétique et médicale etc ... Pour notre étude nous avons opté pour deux semi-conducteurs nanostructurés qui sont l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde d'étain SnO_2 .

Le but de cette étude est de synthétiser des nanoparticules par des méthodes chimiques à partir de deux processus différents qui sont laco-précipitation et la technique du sol-gel. Pour la caractérisation de nos poudres, nous n'avons pu réaliser que de la spectroscopie UV-visible sur nos échantillons.

Ce manuscrit comporte trois chapitres qui sont organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre présente une brève étude bibliographique de certains propriétés physiques notamment optiques et électriques de ces oxydes de zinc et d'étain et de leurs principales applications.

Le second chapitre décrit les différentes conditions expérimentales et techniques utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre présente les résultats de la spectroscopie UV-visibles et leur discussion et interprétation.

Une introduction générale pour décrire le sujet de ce mémoire et une conclusion pour donner le bilan de ce travail sont nécessaires.

Chapitre1

Généralités sur l’oxyde de Zinc *ZnO* et l'oxyde d'étain SnO_2

L'oxydation dans la nature est la haute énergie électrique de l'oxygène, et comme l'oxygène est le gaz le plus abondant sur terre, nous le trouvons dans de nombreux composés. Le transfert total des frontières se fait par l'oxygène et le composant avec lui dans la composition, où la charge d'oxygène est 2e, alors l'oxydation de l'élément est la charge cationique obtenue pour atteindre cet état.

En laboratoire, le processus d'oxydation est la création de composés selon différentes méthodes de laboratoire, de sorte que ce composé contienne de l'oxygène et un autre élément métallique (MxOy), M est le symbole chimique de l'atome de métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" des entiers natureles, avec une présence équivalente dans les charges. Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes par exemple : Al_2O_3, CuO ,ZnO, SnO_2, Fe_2O_3 . Les transporteurs sont classés en deux types, type n et type p, selon les transporteurs de charges les plus denses dans le semi-conducteur.

Dans notre travail, nous nous intéressons à deux de ces oxydes les plus importants qui sont oxyde de Zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain SnO_2.

1. L'oxyde de zinc ZnO

1.1 Généralités sur le ZnO:

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à 300K)[1]. C'est un gap direct. Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications. Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, l'acousto-optique, les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques) [2,3,4,5]. Ce qui justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique [2].

Cet oxyde quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». L'oxyde de zinc est un composé pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou Rocksalt[6].

1.2 Propriétés structurales du ZnO:

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type würtzite (figure 1) appartenant au groupe d'espace *P*63*mc*. La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi-conducteur à

caractère ionique. La forme wurtzite est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression.

Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement.
Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont : a = 3.25 Å et c =5.2 Å. Le rapport c/a est d'environ 1.60 qui est proche de la valeur idéale pour une cellule hexagonale c.-à-d : c/a = 1.633. Les cristaux d'oxyde de zinc montrent plusieurs orientations préférentielles. Pour une meilleure transparence et une bonne conductivité, l'orientation des cristaux constituants le ZnO doit se faire suivant le plan (002)[7].

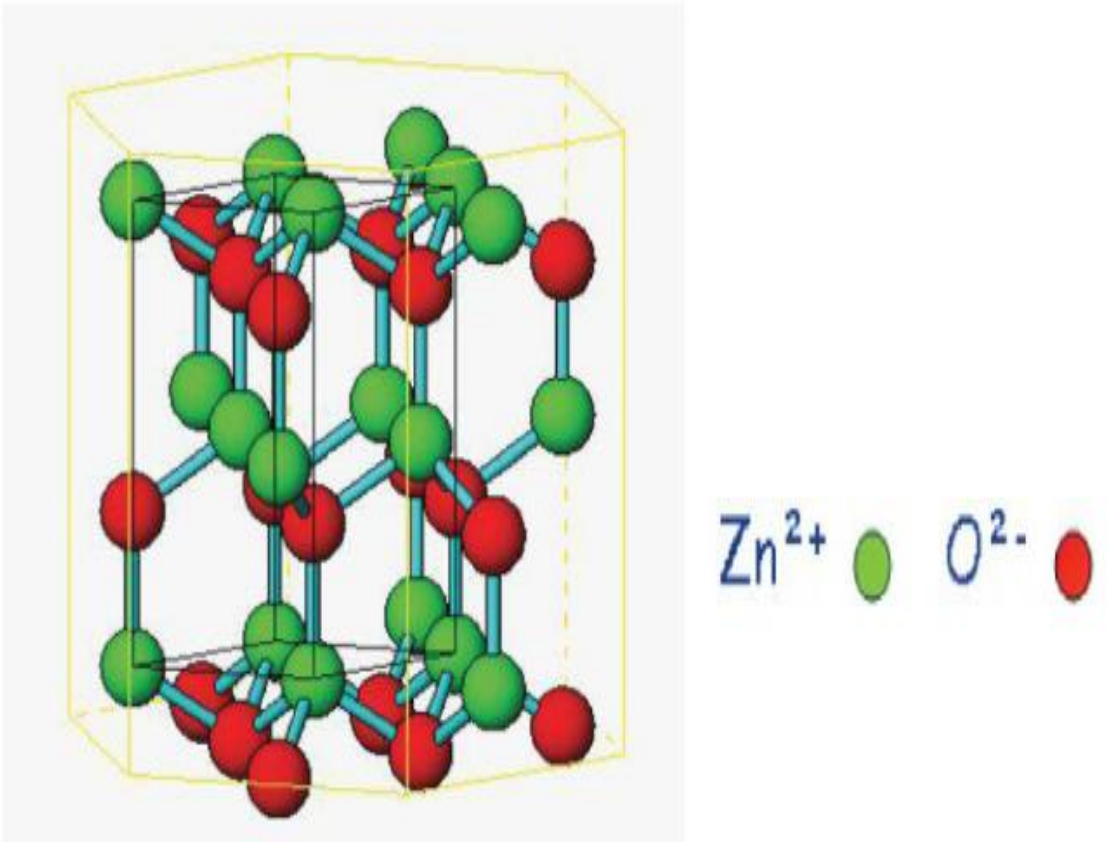


Figure 1.1: Structure cristalline du ZnO

1.3 Propriétés optiques:

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.
Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [8].

1.4 Propriétés électriques:

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'atomes d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont:

Zn: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$

O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la bande de conduction[7].

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielles, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène aussi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution dela résistivité électrique du matériau.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation on peut obtenir des mobilités différentes. ont montré que la mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la taille de cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160°C à 300°C, la mobilité du ZnO passe environ de 10 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ à 22 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm.
Audelà de 300°C, les auteurs montrent d'une part que la mobilité diminue de 22 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ à 19 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm[9].

2. l'oxyde d'étain SnO_2

2.1 Généralité sur dioxyde d'étain SnO_2 :

Le dioxyde d'étain, ou oxyde d'étain (IV), est un composé chimique de formule SnO_2. Sa forme minérale est la cassitérite, qui est le principal minerai d'étain. C'est un oxyde conducteur (TCO) de type n, chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable.Parmi ses applications, il est utilisé dans la fabrication de lustres opaques et de lustre à un taux de 5-15% en masse, est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats[10]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques[11].

2.2 Propriétés structurales :

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde [12].

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure 2). La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique (a = b = 0,475 nm et c = 0,318 nm) et contient six atomes: deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mmm) donnée par (u ; u ; 0), (1-u ; 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2) et (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2) avec u = 0.31. L'étain est situé : (1/2 ; 1/2 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0). Les rayons ioniques du cation Sn4+et de l'anion O2-ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [13]. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [14]. Notons que cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [15].

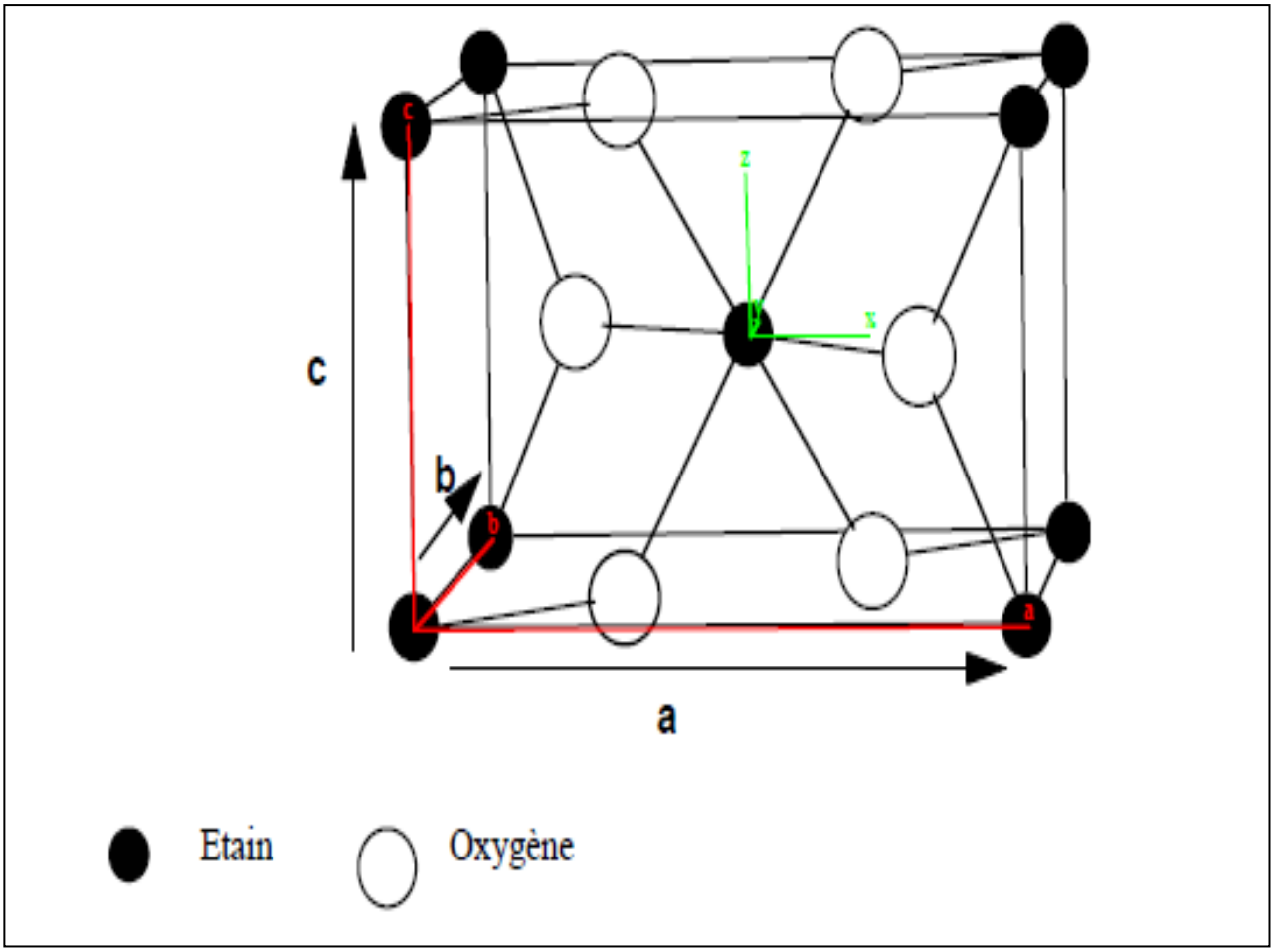


Figure 1.2 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

2.3 Propriétés optiques:

Les propriétés optiques du SnO_2 dépendent de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [16].

2.4 Propriétés électriques:

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite E_g = (3,6- 4,0 eV).

Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8 sont [17] :

Sn_4+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^4\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ (5s^0 5p^0 \ldots)$

O_2- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ (3s^0 ...)$

Sous sa forme stoechiométrique, SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser
le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stoechiométrie dans SnO_2 est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al. ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stoechiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10-3 et 10-2 % at. La concentration d'électrons dans SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène[18].

3. Applications des oxydes métalliques:

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en micro électronique ,industrie photovoltaïque ,capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie Dans cette dernière , les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participés à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes .Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maitrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maitrisées comme la taille, la forme la

composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée,les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux sont constitués de nanoobjets qui peuvent se présenter sous différentes configuration: monolithe s, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structuraux [19].

Chapitre 2

Description des Méthodes d'élaboration des poudres *ZnO* et SnO_2 : Sol-gel et co-précipitation et Spectroscopie UV-visible

A. Méthodes d'élaboration :

Les nano poudres - agglomérats de nanoparticules ou nano clusters ultrafins - sont d'un grand intérêt scientifique car ils sont un pont entre les matériaux volumiques et les structures atomiques ou moléculaires. Diverses techniques de préparation telles que la combustion métallique, la synthèse chimique en phase vapeur ou le procédé sol-gel sont utilisées dans notre laboratoire afin de fabriquer des échantillons de nanopoudres avec des propriétés relativement uniformes. Leur caractérisation est réalisée via des études spectroscopiques qui visent à l'identification des sites de surface en fonction de leur structure électronique et géométrique. Cela peut nous permettre d'élucider leur rôle dans divers processus allant de la chimie des surfaces hétérogènes aux applications optiques et électroniques.

Dans notre groupe, il y a trois grandes orientations en ce qui concerne les études sur les nano poudres :

- Les oxydes de métaux purs (tels que MgO, ZnO, SnO_2) : obtenir des nano-poudres à forte surface spécifique et maîtriser l'abondance et la nature des sites réactifs sous-coordonnés (marches, coins) au travers des conditions opératoires de synthèse.

- Oxydes de métaux mixtes ($Mg_xZn_{1-x}O$) : obtenir des nanomatériaux avec de nouvelles propriétés : optiques, catalytique, antibactériennes.

- Nanoparticules de métaux nobles supportées (Ag/MgO, Au/MgO) : afin d'étudier les relations epitaxiales et les formes d'équilibres des nanoparticules métalliques sur des surfaces complexes de MgO [20].

1. Aperçu sur les méthodes d'élaboration des nanopoudres:

Les procédés de production de poudres sont classifiés selon une grande variété de techniques, liées à la diversité des applications et à la maîtrise de certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres à leurs applications (contrôle de la réactivité, propriétés optiques,…). Ainsi, un nombre important de procédés a été développé. Les principales classes des méthodes d'élaboration des nanopoudres sont les suivantes :

1.1 Méthodes physiques:

1.1.1 Evaporation/Condensation:

Le principe de cette technique repose sur le chauffage du matériau étudié par bombardement à l'électro-canon ou par effet Joule, puis la vapeur est condensée à la surface d'un substrat où elle forme une couche mince composée de nanopoudres.

1.1.2 Pyrolyse LASER:

La pyrolyse laser est une méthode flexible et efficace pour produire des nanopoudres qui sont variéesen termes de composition chimique, de forme et de cristallisation.
Cela dépend de l'interaction via des jets croisés entre le faisceau laser au dioxyde de carbone

et le flux des réactifs, et le transfert d'énergie entraîne une augmentation de la température dans la zone de réaction, de sorte que les précurseurs sont séparés et une flamme apparaît dans laquelle se forment des nanoparticules, qui sont ensuite soumises à un refroidissement.

1.1.3 Irradiation ionique/Electronique:

C'est une méthode qui nous permet de fabriquer des nanostructures de manière originale.

1.2 Méthodes chimiques:

1.2.1 La techniquesol-gel

1.2.2 La méthode de co-précipitation.

Ces deux méthodes chimiques que nous avons utilisées pour la préparation des poudres seront décrites ultérieurement.

1. 3 Méthode mécanique:

1.3.1 Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres:

Mécanosynthèse est une technologie basée sur la pulvérisation de poudres constituées de poudres d'acier ou de céramique de résistance micrométrique très dure (de 1 à 50 µm), et permet la production de poudres nanostructurées, stables ou stables.

1.3.2 Consolidation et dessification:

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques)[21].

Dans ce qui suit, nous allons décrire le principe de base de chacune des deux méthodes adoptées pour l'élaboration de nos poudres ZnO et SnO_2 .

2. Méthode de co-précipitation:

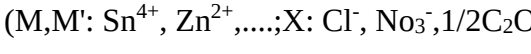
2.1 Introduction:

La méthode de co-précipitation consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

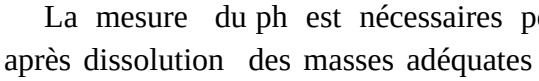
2.2 La réaction co-précipitation:

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs parprécipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux

et M 'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant lescations métalliques,la réaction peut être représentée selon:



$MX_n+M'X_m+(m+n)OH^- \rightarrow MM'(OH)_{m+n}yH_2O$



(M,M': Sn^{4+}, Zn^{2+},....;X: Cl^-, No_3^-,$1/2C_2O_4^{2-}$,...)

La mesure du ph est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un ph donné. Toutes les espèces ont été précipités à ph basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlevé les impuretés organiques. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporés les solvant, ensuite broyer pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement le précipite doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite[22].

Les précipitation sont très différentes au niveau morphologie que ainsi que texturale mais ils donnent lieu à deux cas extrêmes:

- précipité cristallisé qui est plus ou moins hydrophobe (qui n'aime pas l'eau;il repousse l'eau ou est repoussé par l'eau).ce précipité a souvent une stœchiométrie définie.

- Précipité amorphe avec caractère hydrophile (ayant une affinité pour l'eau et tendance à s'y dissoudre). Il a une composition variable et il est instable ou métastable selon les conditions de préparation.

2.3 Les grands paramètres de synthèse:

- La température ambiante égale à 25°C.
- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

2.4 Importance du ph:

Il faut se lacer à un ph auquel les hydroxydes métalliques coexistent, dans le cas du l'exemple précédent, le ph est de 9-10, sinon il n'y a pas précipitation.

La méthode de co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. En plus, cette méthode présente d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs. la bonne homogénéité... Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilités différentes des réactifs.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de ph, les réactifs sont toujours

à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.

2.5 Les avantages par rapport aux autres techniques:

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation
- Haute pureté du produit
- Contrôle de la morphologie des produits
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique
- Faible coût

3. Description de la technique sol-gel:

3.1 introduction:

Le sol-gel est une technologie de laboratoire qui permet de produire des nanomatériaux à partir de solutions aloxydes ou colloïdales, à travers une série de réactions chimiques simples et à une température proche de la température modérées de 20°C, et ces nanomatériaux se présentent sous forme de Pierres homogènes, nano pigments ou couches minces.

Sur la figure 2.1 [23], nous expliquons les étapes détaillées de la technique afin d'obtenir des poudres avec des granulés de taille uniforme, et elle permet également la production de pierres, films et fibres homogènes.

3.2 La réaction sol-gel:

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse condensation des précurseurs, principalement des alcoxydes M(OR)4 n où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple :Sn, Zn, Si, Ti, Zr, Al<) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné dans lesquels l'atome métallique est entouré des groupements alkyles simples (méthyle, éthyle)[24,25]. D'autres auteurs définissent le procédé sol-gel comme une méthode de production des matériaux dispersés par croissance d'oxopolymères dans une solution. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse: organique et inorganique[26,27].

- Voie inorganique:

Le précurseur utilisé est un sel métallique dissous dans une solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation.

- Voie organique:

La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction [26].

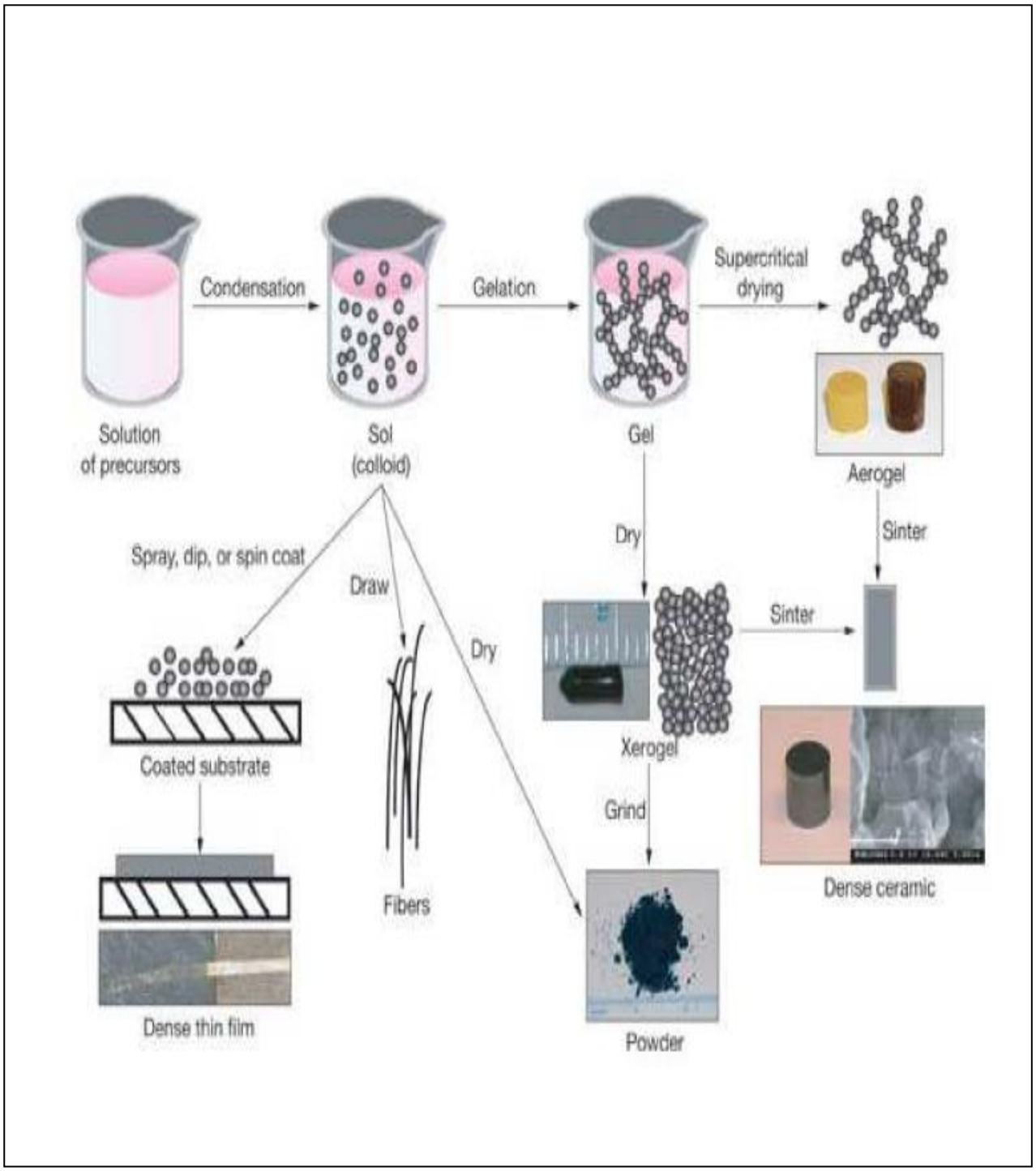
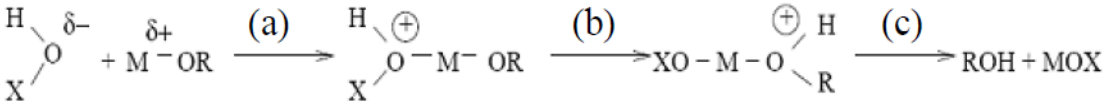


Figure 2.1 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel

La déstabilisation d'une solution colloïdale fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux : le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. Ces systèmes divisés sont obtenus par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et chimique de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou physiques peuvent être réversibles. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation.Lors de la polymérisation d'espèces moléculaires, les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alcoolates (ou alcoxydes) [28].Cette polymérisation se déroule en deux étapes: l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.

M(OR)z + x XOH = [M(OR)z-x , (OX)x] + x ROH

Le mécanisme réactionnel[29] de cette réaction SN2 (substitution nucléophile de type2) est décrit ci-dessous :



a. Réaction d'hydrolyse (cas où X=H):

M-OR + H2O →M-OH + R-OH

Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxyle. La solution ainsi obtenue est appelée sol, comme le montre la Figures 2.2 [30] .

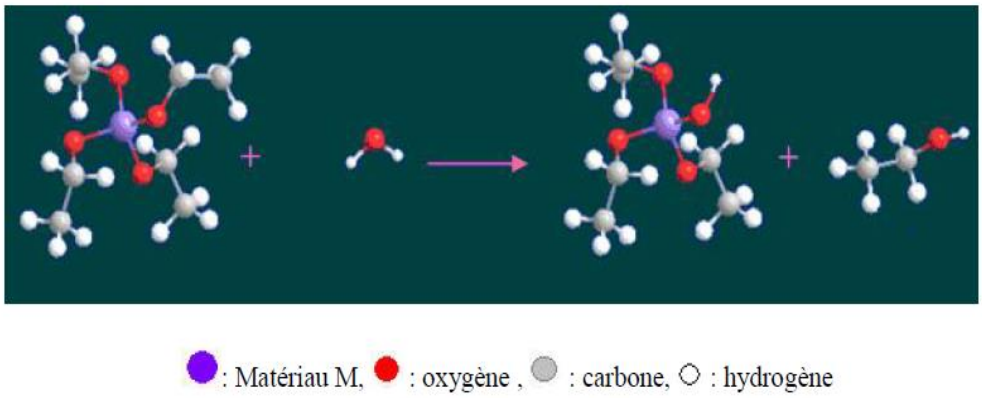


Figure 2.2: Illustration de la réaction de l'hydrolyse pour n=4

b. Réaction de condensation (cas où X=M):

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :

$$M\text{-}OH + YO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + Y\text{-}OH \ (Y=H \text{ ou } R)$$

Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-)comme le montre la Figure 2.3 [30].

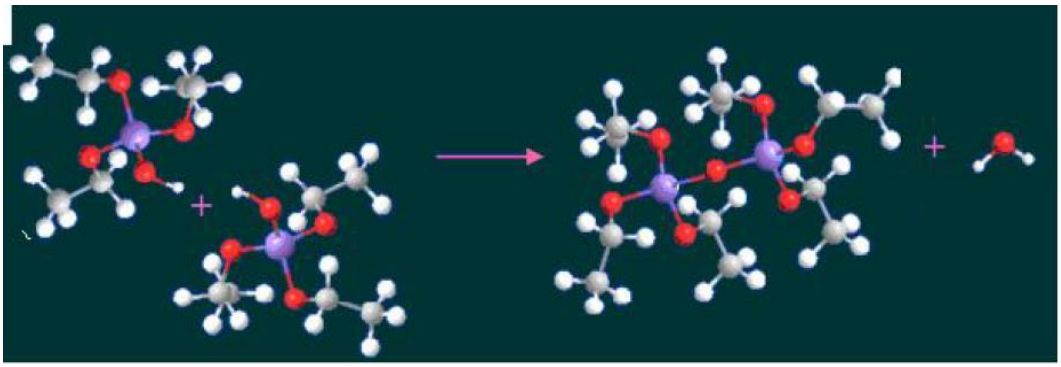


Figure 2.3: Illustrations de la réaction de condensation pour n=4

c. Cas des alcoxydes de silicium:

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy-et tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium Si-(OR)4.

→Hydrolyse: Si-OR + H2O => Si-OH + ROH
(par ex. Si(OC2H5)4 + 4 H2O →Si(OH)4 + 4 C2H5OH)

→Condensation: Si-OH + RO-Si => Si-O-Si + ROH ou Si-OH + HO-Si => Si-O-Si +H2O
comme le montre Figure 2.4 [30].

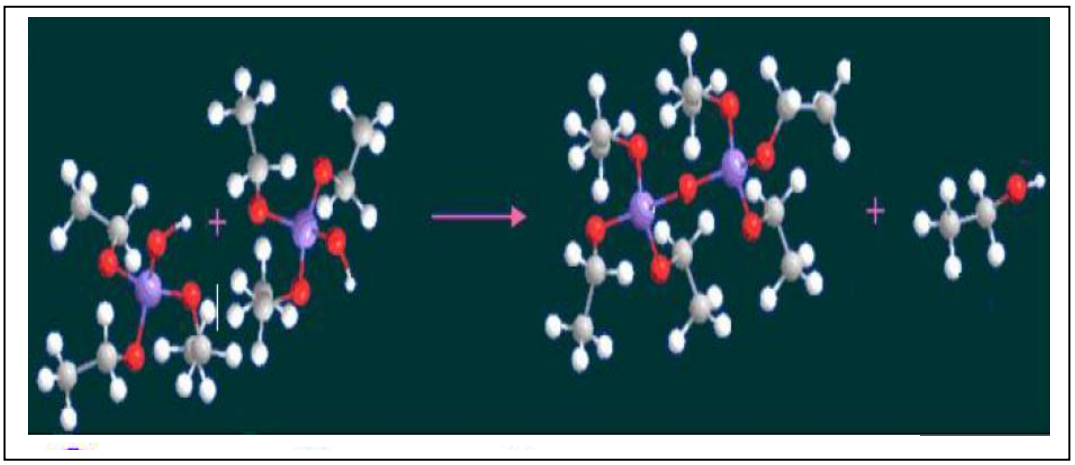


Figure 2.4: Illustration de la Réaction de condensation (cas où X=M).

3.3 Paramètres influençant la cinétique des réactions:

L'hydrolyse et la condensation vont imposer les caractéristiques du gel obtenu; les vitesses de réaction, et la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faut tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration:

- La température C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alkoxydes de métaux de transition avec lesquels ont peut aller jusqu' à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières[32].

- Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alkoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène.

Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- Le solvant: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entres les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [33].

3.4 influence du PH:

Le pH joue un rôle important dans la voie de la réaction, car le pH acide accélère le processus d'hydrolyse et ralentit la condensation des ions H_3O désoxygénés. Il facilite le remplacement des complexes OR par l'OH-, ce qui renforce le réseau et conduit à une gel polymérique[18].comme le montre Figure 2.5 [16].

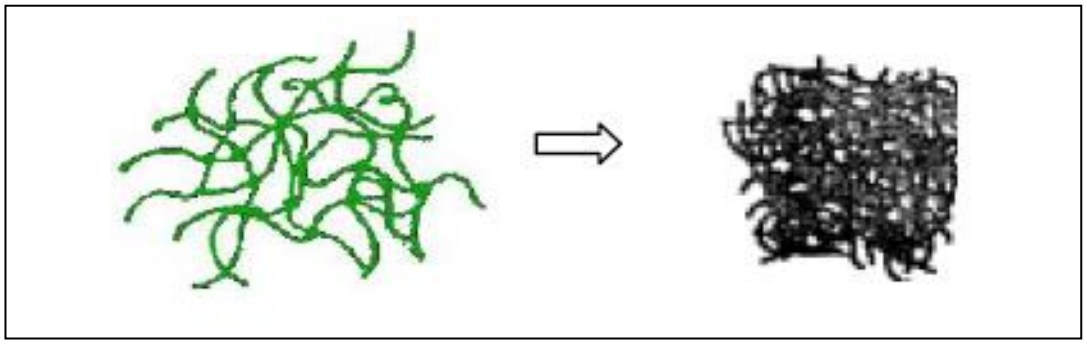


Figure 2.5: Une illustration du gel polymère formé.

Quant au pH basique, il améliore la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale, car l'oxygène réactive les ions OH- grâce à l'électrolyte M et la liaison M-O-M se forme, ce qui accélère la condensation et augmente la capacité à contrôler la taille des pores[16].comme le montre Figure 2.6 [16].

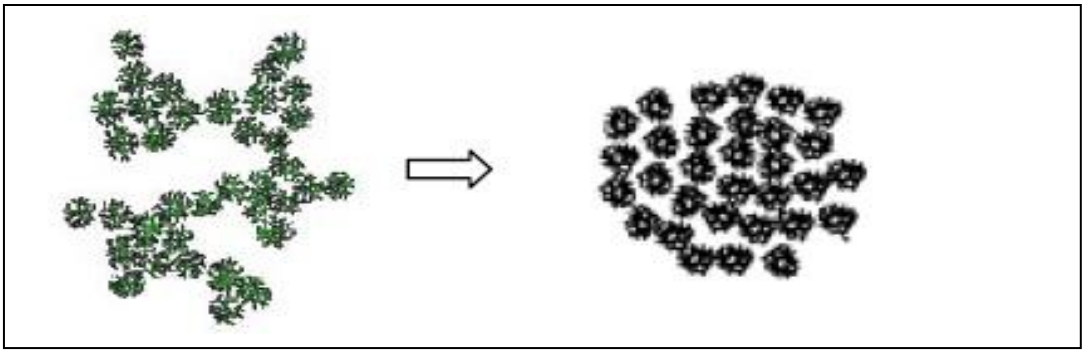


Figure 2.6: Une illustration de la solution colloïdale.

3.5 Les avantages du procède sol-gel:

- La possibilité d'obtenir des couches minces ou des nano-poudres d'oxydes métalliques homogènes aux propriétés spécifiques.
- Résultats de haute pureté.
- Température relativement basse par rapport aux autres méthodes.
- Diversité des substrats de sédimentation en fonction des travaux effectués.
- Obtention de dépôts multi-composants en une seule opération.

B. méthode de caractérisation

1. Quelques techniques de caractérisation des poudres ZnO:

Le ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation, et pour garantir l'obtention d'une substance aux bonnes propriétés électro-optiques, un réel travail d'amélioration est nécessaire pour déterminer les meilleures conditions de préparation, ce qui nécessite une analyse systématique des propriétés optiques et structurelles du matériau. Il existe plusieurs mécanismes pour analyser les poudres d'oxyde de zinc et déterminer ses propriétés et ses fonctions, dont les plus importantes sont:

- Diffraction des rayons X (DRX) pour les caractérisation des propriétés structurales.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractérisation basée sur l'interactionélectron-matière.
- Microscope à force atomique (AFM) pour cartographie de force à l'échelle atomique et révélatrice de la topographie de surface.
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques,d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.
- La photoluminescence (PL) pour caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants.

2. Spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-Visible:

2.1 Introduction:

La spectroscopie d'absorption optique dans la gamme spectrale UV-visible est une méthode largement utilisée pour déterminer l'écart optique des matériaux et mettre en évidence les longueurs d'onde (énergies) absorbées par les matériaux (présence de défauts dont l'écart physique peut être modifié),l'absorption peut alors être déduite de ces mesures.
Les informations optiques (transmittance, absorbance, réflexion, coefficient d'absorption) permettent alors de calculer l'entrefer optique du matériau. Lorsqu'un faisceau de lumière incidente touche le fil, une partie du faisceau est réfléchie, l'autre est transmise et l'autre est absorbée, il est basé sur la capacité des particules à absorber le rayonnement lumineux d'une longueur d'onde spécifique. Il permet de mettre en évidence l'influence de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau [34,35].

2.2 Principe:

La spectrophotométrie UV-Visible et proche IR (180-1100nm) repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique incident et la matière irradiée.
L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = Lc\varepsilon$$

Où ,
L : est l'épaisseur de la matière traversée,
c : est la concentration,
ε: le coefficient d'absorption et l'absorbance

$$A = -\log(I/I_0)$$

I et I_0les intensités transmise et incidente résoectivement.
La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.
Au cours du processus de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible, un électron absorbe de l'énergie et passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure.
Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'onde du domaine UV-Visible-Proche Infrarouge:

- Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur et le détecteur permet de comparer l'intensité à la sortie de l'échantillon par rapport à celle de l'émission[35]. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur (la figure 2.7)[36].

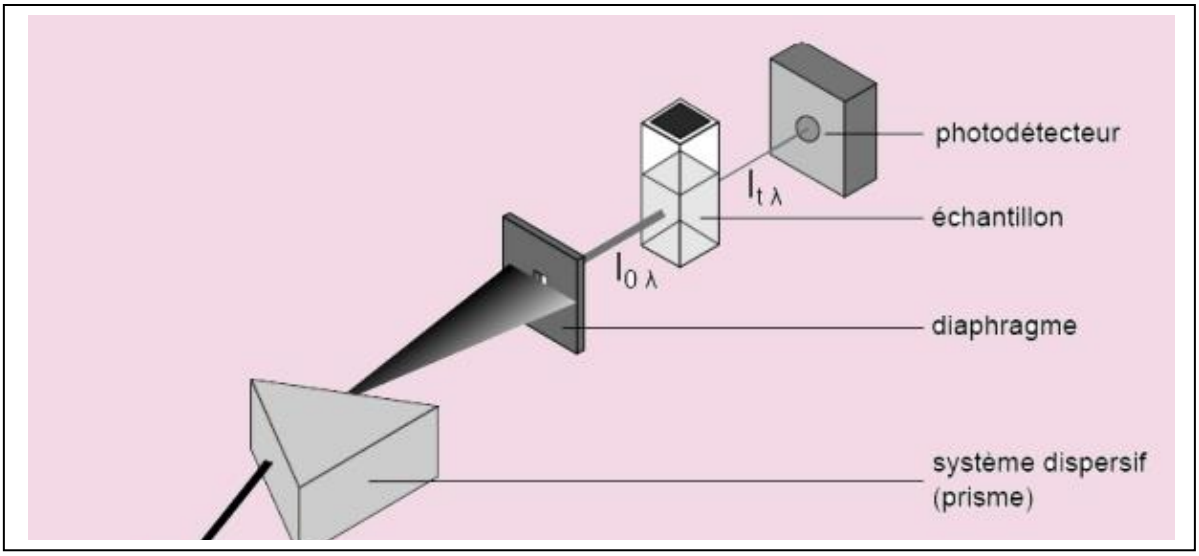


Figure 2.7: Schéma du principe Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.

Chapitre 3
Résultats et Interprétation

Comme nous l'avons déjà mentionné (chapitre 2), nous avons choisi la méthode du sol-gel et la méthode de co-précipitation pour élaborer des poudres d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain non dopé et dopé à l'Yttrium. Nous exposons les étapes expérimentales détaillées de cette préparation dan ce qui suit, et, nous terminons ce chapitre3 par l'exposition des résultats des mesures d'absorbé.

1. Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopé par la réaction sol-gel:

1.1 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO_2non dopé par la réaction sol-gel:

Pour préparer les oxydes métalliques avec des grains nanométriques de SnO_2, nous avons choisi la méthode de sol-gel et nous avons suivis les étapes suivantes:

1-préparation des solutions:

- Nous avons préparé une solution aqueuse d'une concentration fixe [0.1]mol/l, le chlorure d'étain $SnCl_2$ de mass 2.74g est dissous dans l'éthanol glycol de volume 184ml avec agitation magnétique à l'ambiante pendant 4 heur à 80°C.

- Parallèlement, nous dissolvons 0.1g d'acide acétique dans 1ml d'éthanol glycol ; la concentration de cette solution est estimée à [1.66]mol/l en présence d'agitation magnétique pendant 4 heures.

2-mélange:

On enlève les solutions et on vide la solution d'acide acétique sur la solution d'étain goutte à goutte avec une agitation magnétique à une température de 130 °C jusqu'à obtention d'un gel homogène.

3-séchage:

On sèche le gel à 130°C pendant 8h pour obtenir l'oxyde d'étain de SnO_2 en petits blocs.

4-calcination:

Après ça, nous écrasons le produit jusqu'à ce que les granulés soient ensuite homogènes puis nous traitons les échantillons par recuit avec une température de 500°C.

Enfin, nous obtenons de la poudre d'oxyde d'étain pure, comme indiqué dans le schéma 3.1 suivant:

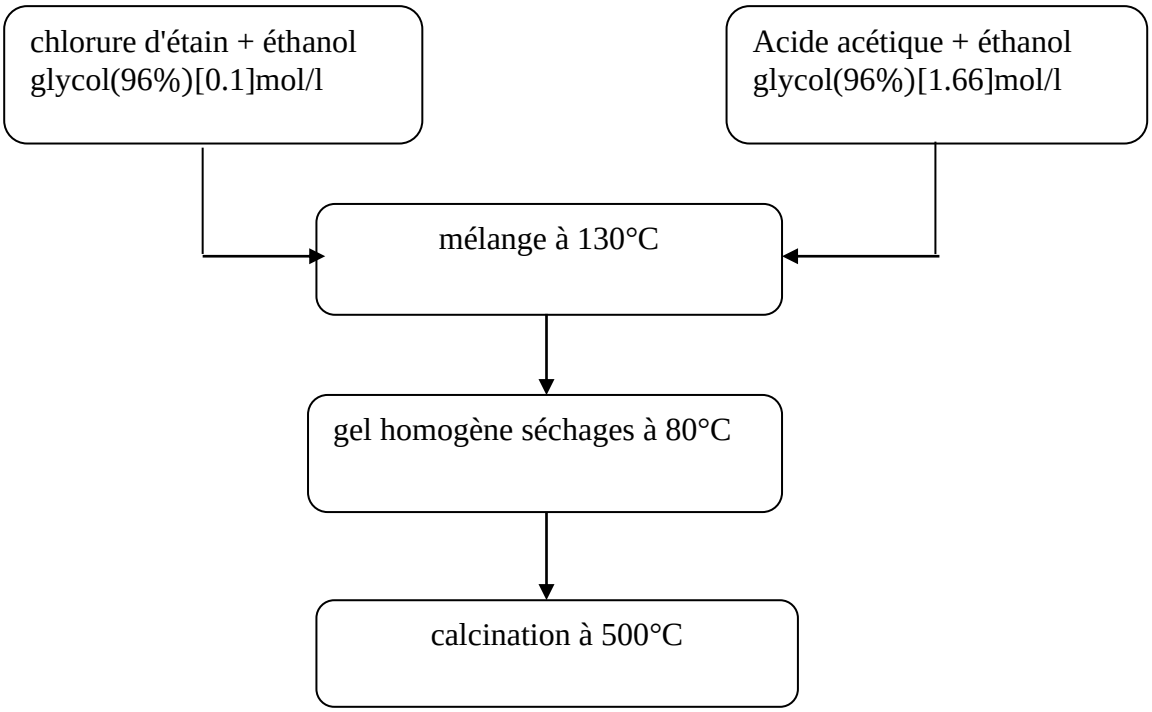


Schéma 3.1: Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO_2 pur par sol-gel.

1.2 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de ZnO non dopé par la réaction sol-gel:

Concernant les poudres de l'oxyde de zinc, premièrement, nous préparons les deux solutions suivantes:

- Dissoudre l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$) de mass 4.04g dans 184ml de l'éthanol glycol à une concentration de [0,1]mol/l, et on obtient la première solution.

- En même temps mélange de l'acétate de zinc dans l'éthanol glycol à une concentration de [1.66]mol/l.

- Après cela, nous suivons le processus d'élaboratoire dans les mêmes étapes avec les mêmes conditions suivies avec l'étain jusqu'à ce que nous ayons enfin une poudre d'oxyde de zinc ZnO pure, comme indiqué dans le schéma 3.2 suivant:

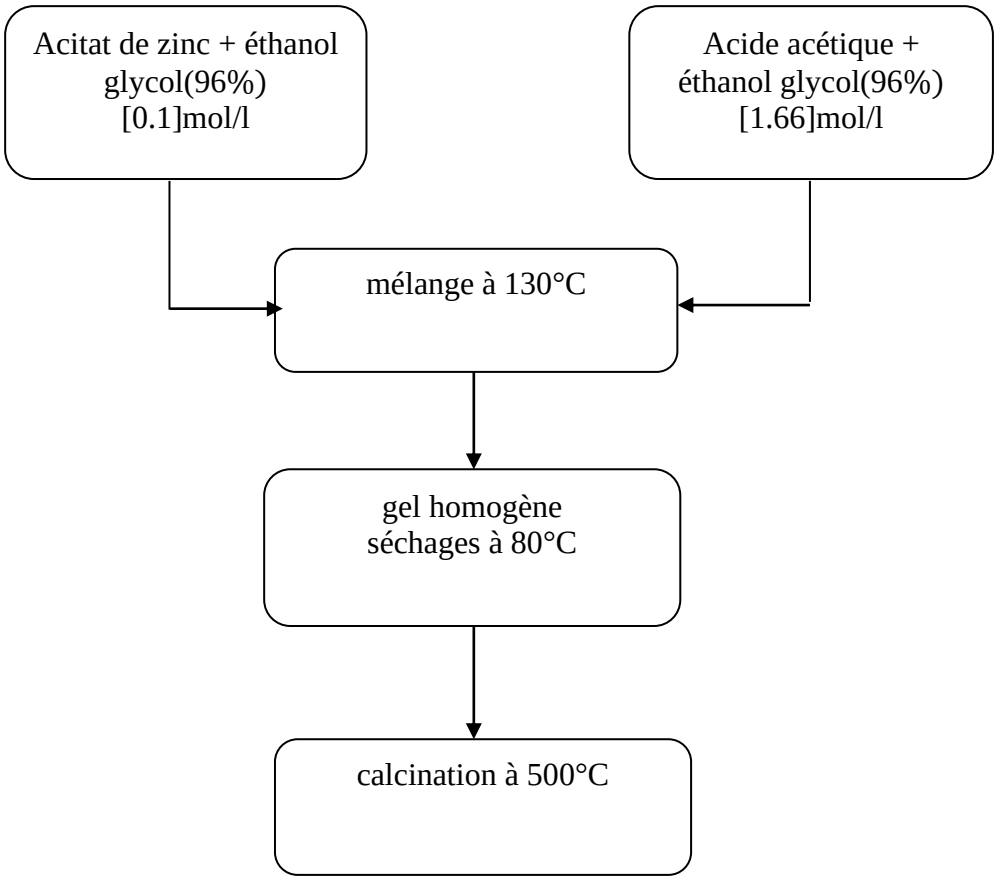


Schéma 3.2: Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de ZnO non dopé par sol-gel.

2. Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopé et dopé par la méthode co-précipitation:

2.1 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 non dopé par la méthode co-précipitation :

2.1.1 Elaboration des poudres ZnO non dopé par la méthode co-précitation :

1. préparation de la solution:

- solution 1(s1): nous dissolvons une mass de 2.2g d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$) dans 100ml de l'eau distillée avec une molarité de [0,1]mol/l et une température de 90°C pendant une période de 2 heures avec agitation magnétique.
- solution 2(s2): et dans les mêmes conditions, nous préparons la deuxième solution en dissolvant l'hydroxyde de sodium (NaOH) de mass 1.2g dans 100ml l'eau distillée avec un molarité de [0,4]mol/l.
- nous ajoutons , à la solution s1, la solution (s2) goutte à goutte, pendant 15 minutes sous agitation magnétique continue avec les proportions volumiques adéquates sous la température 90°C pendant deux heures du temps.

2. mélanger sans agitation:

La suspension obtenue, contenant les nanoparticules de ZnO a été séparé par centrifugation à 3500 rpm pendant 5 minutes, pour isoler le précipité des nanopoudres de ZnO à température ambiante, pendant 24 heures.

3. filtrage et lavage:

Nous filtrons les boues formées et ensuite nous lavons plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol(96%) ; le but de cette opération et d'enlever les ions résiduels dans notre produit.

4.séchage:

Introduction du mélange pour séchage dans une étuve à 80°C depuis plus de 6 heures.

5.calcination:

Dans l'étape de calcination, on insère la poudre obtenue au four à une température de500°C et on pétrit pour se débarrasser de toutes les impuretés, fluides et poussières qui peuvent encore être coincées dans notre matière de base, comme indiqué dans le schéma 3.3 suivant:

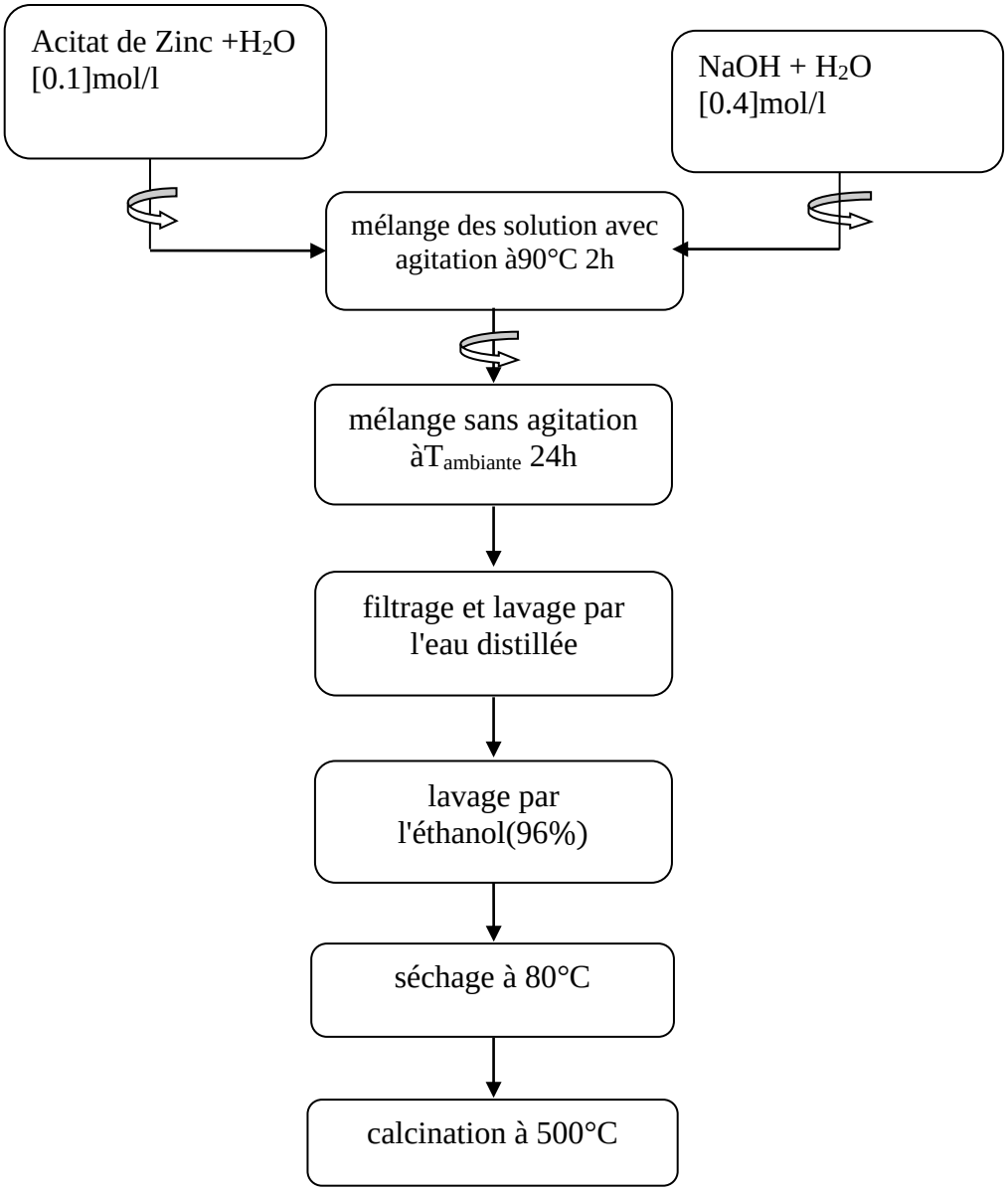


Schéma 3.3: protocole du protocole expérimental de production de nanoparticules d'oxyde de zinc pur par co-précipitation.

2.1.2 Elaboration des poudres SnO_2non dopé par la méthode co-précitation: préparation des solutions

- Pour préparer la poudre d'oxyde d'étain SnO_2 en laboratoire par vois co-précipitation, nous préparons une solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de [0,4]mol/l à partir de la dissolution de l'oxyde de sodium NaOH dans de l'eau distillée.
- En même temps nous préparons une solution d'étain à une concentration de [0,1]mol/l à partir de la dissolution du 2.46g de chlorure d'étain $SnCl_2$ dans 100ml l'éthanol(96%), et, afin d'assurer une solubilité complète du chlorure d'éthanol et de l'accélérer, nous avons ajouté 3 gouttes d'HCl.

- Ensuite, nous suivons les étapes mentionnées ci-dessus lors de la préparation de notre poudre d'oxyde de zinc jusqu'à ce que nous obtenions finalement une poudre d'oxyde d'étain pure, comme indiqué dans le schéma 3.4 suivant:

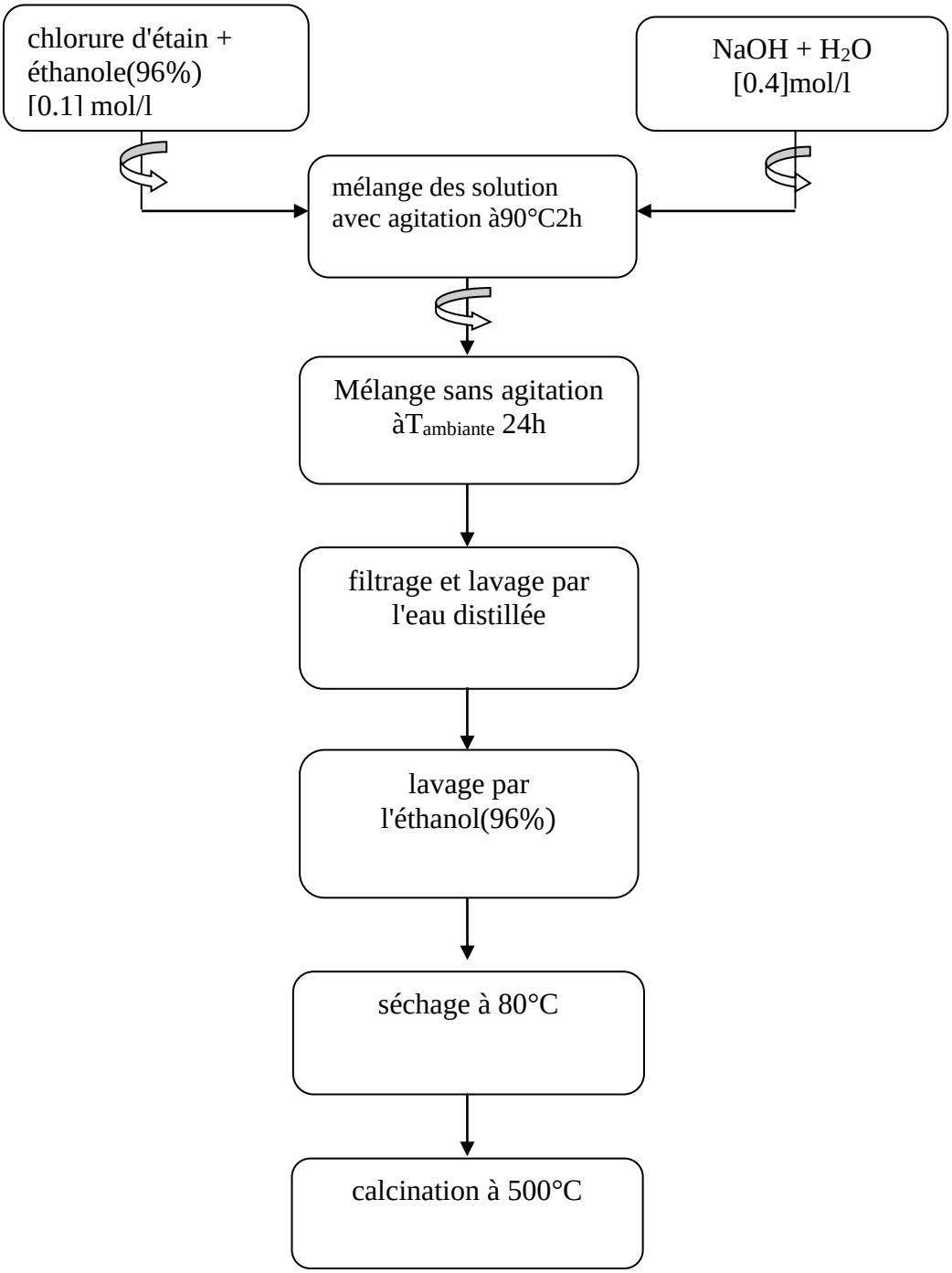


Schéma 3.4: Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO_2 pur par co-précipitation.

2.2 Elaboration des poudres ZnO et SnO_2 dopés à l'ytrium par la méthode co-précipitation :

2.2.1Elaboration des poudres ZnO dopés à l'ytrium par la méthode co-précipitation :

Comme nous le notons dans le schéma de préparation de l'oxyde de zinc avec de l'ytrium par vois co-précipitation, nous maintenons presque les mêmes étapes susmentionnées lorsque nous avons assisté à de l'oxyde de zinc pur, la seule différence réside dans la première étape de notre préparation de solutions, où nous avons la première solution, qui est de l'hydroxyde de sodium NaOH de mass 2.4g dissous dans 200ml de l'eau distillée à une concentration de[0,4]mol/l. En présence de rotation magnétique.

Par contre, la deuxième solution est une solution d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$ de mass 4.4g dissous dans 150ml de l'eau distillée, concentration de [0,1]mol/l mélangée à une solution d'ytrium dissous dans de l'eau distillée et une masse de 0.7g (10% bits de masse d'acétate de zinc) dan 50ml de l'eau distillée, toujours en présence d'agitation pendent 4 heur magnétique et à une température de 80 ° C pendent 4 heurs.

Quant au reste des étapes, elles restent fixes et dans les mêmes conditions. Comme indiqué dans le schéma5 suivant:

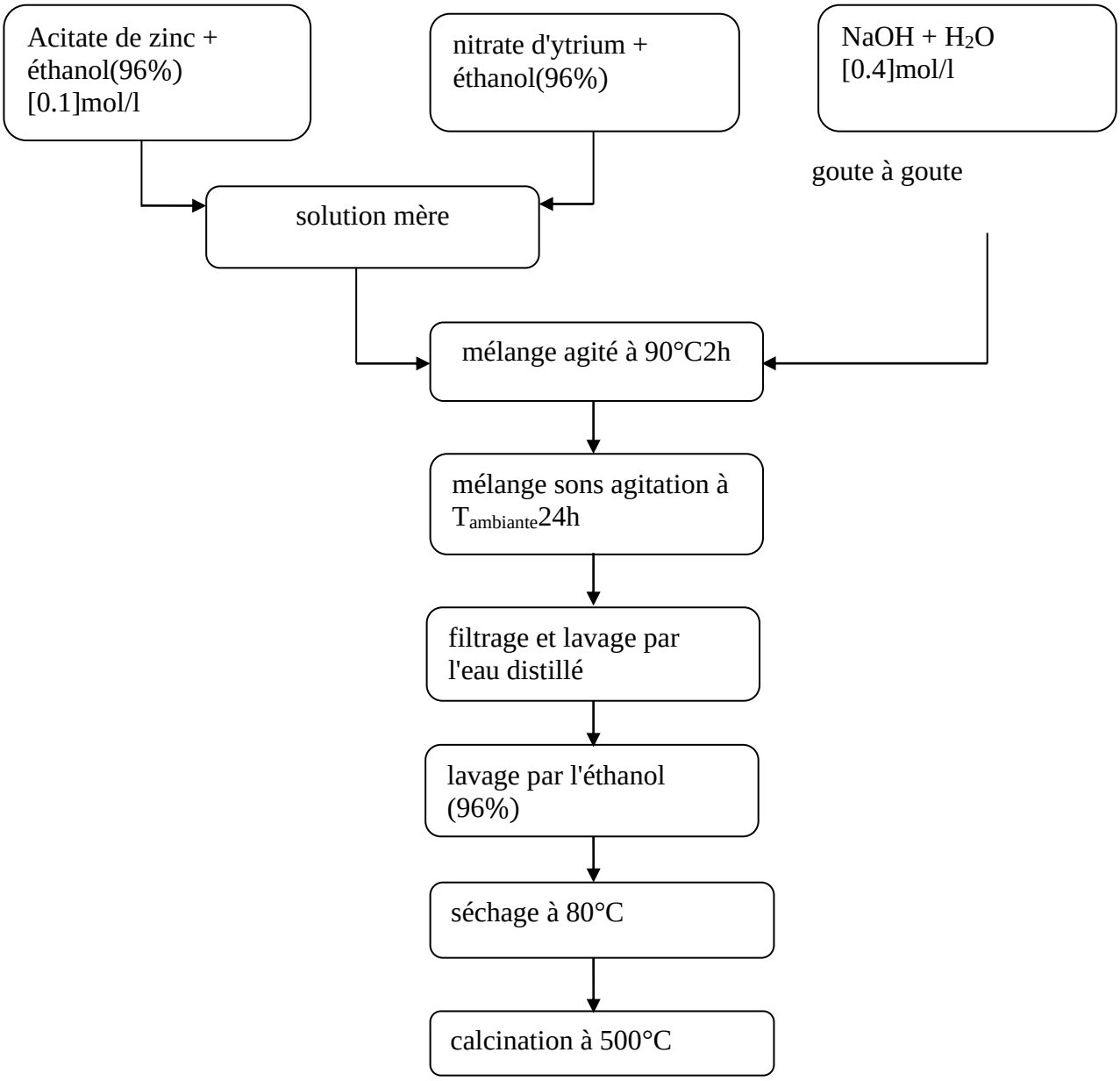


Schéma5: procédure d'élaboration des nano poudres d'oxyde de zinc ZnO dopé à l'ytrium.

2.2.2Elaboration des poudres SnO_2 dopés à l'ytrium par la méthode co-précipitation :

De la même manière et en suivant les mêmes étapes et dans les mêmes conditions, nous préparons la poudre d'oxyde d'étain inhalée dopé l'ytrium comme le montre le schéma6 suivant:

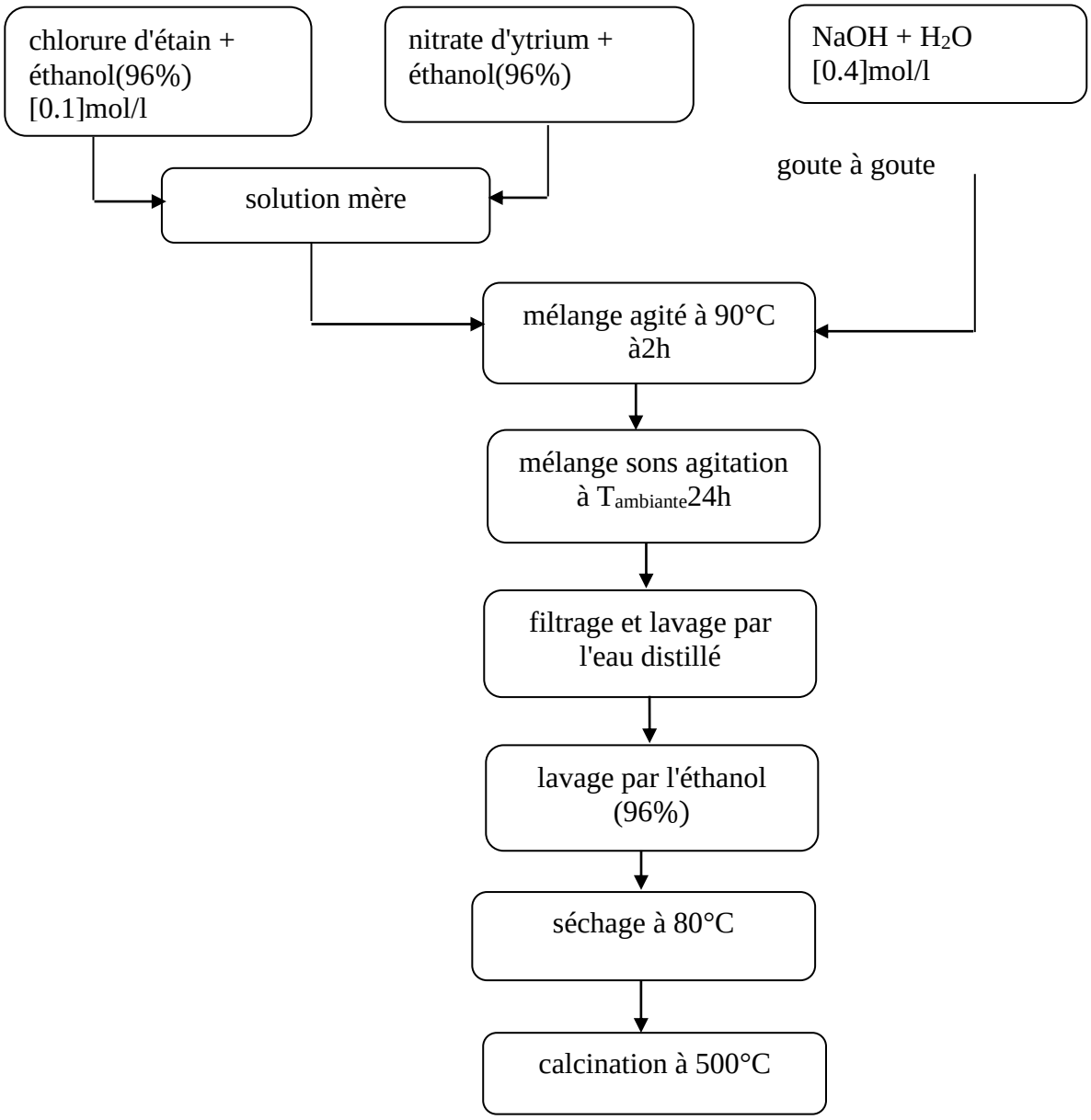


Schéma6: procédure d'élaboration des nano poudres d'oxyde d'étain SnO_2 dopé l'Ytrium.

Conclusion :

Grâce à l'étude que nous avons réalisée, nous avons conclu qu'il existe des points communs et différents entre les deux méthodes utilisées dans les travaux de laboratoire, que nous avons résumées dans le tableau suivant:

Méthode co-précipitation	Méthode sol-gel
-Cela prend moins de temps. -Les matériaux et solutions utilisés sont simples, peu coûteux et ne présentent pas un grand danger. - Les températures de travail sont relativement moyennes et peuvent être manipulées. -Les résultats obtenus sont bons, avec un taux de réussite assez fort -Ses étapes sont multiples.	- Cela prend plus de temps. - Les matériaux et solutions utilisés sont peu coûteux, mais certains d'entre eux sont dangereux lors de l'utilisation. - Les températures de travail sont relativement moyennes et parfois élevées. - Les résultats obtenus sont bons. - Ses étapes sont peu nombreuses et simples.

3. Spectres d'absorption UV-visible: Résultat et discutions

Les spectres d'absorption ont été obtenus sur une solution d'oxyde de zinc dissoute dans l'acide nitrique à une concentration de 0,5 g / L dans un cuve de 1 cm d'épaisseur. Ce cuve se caractérise par sa faible absorption sur une grande partie du domaine spectral étudié et son faible coût. Un premier spectre d'acide nitrique pur est produit pour déterminer la ligne de base, et il correspond à un «blanc» optique. Ensuite, un spectre est produit pour la solution préalablement préparée, et le spectre d'absorption de l'oxyde de zinc pur est enregistré puis mélangé dans un champ électromagnétique entre 200 et 1000 nm[36], et les résultats obtenus sont indiqués dans les Figures 3 (.1, .2, .3) suivantes:

3.1 Cas de la poudre ZnO non dopé par co-précipitation et par sol-gel:

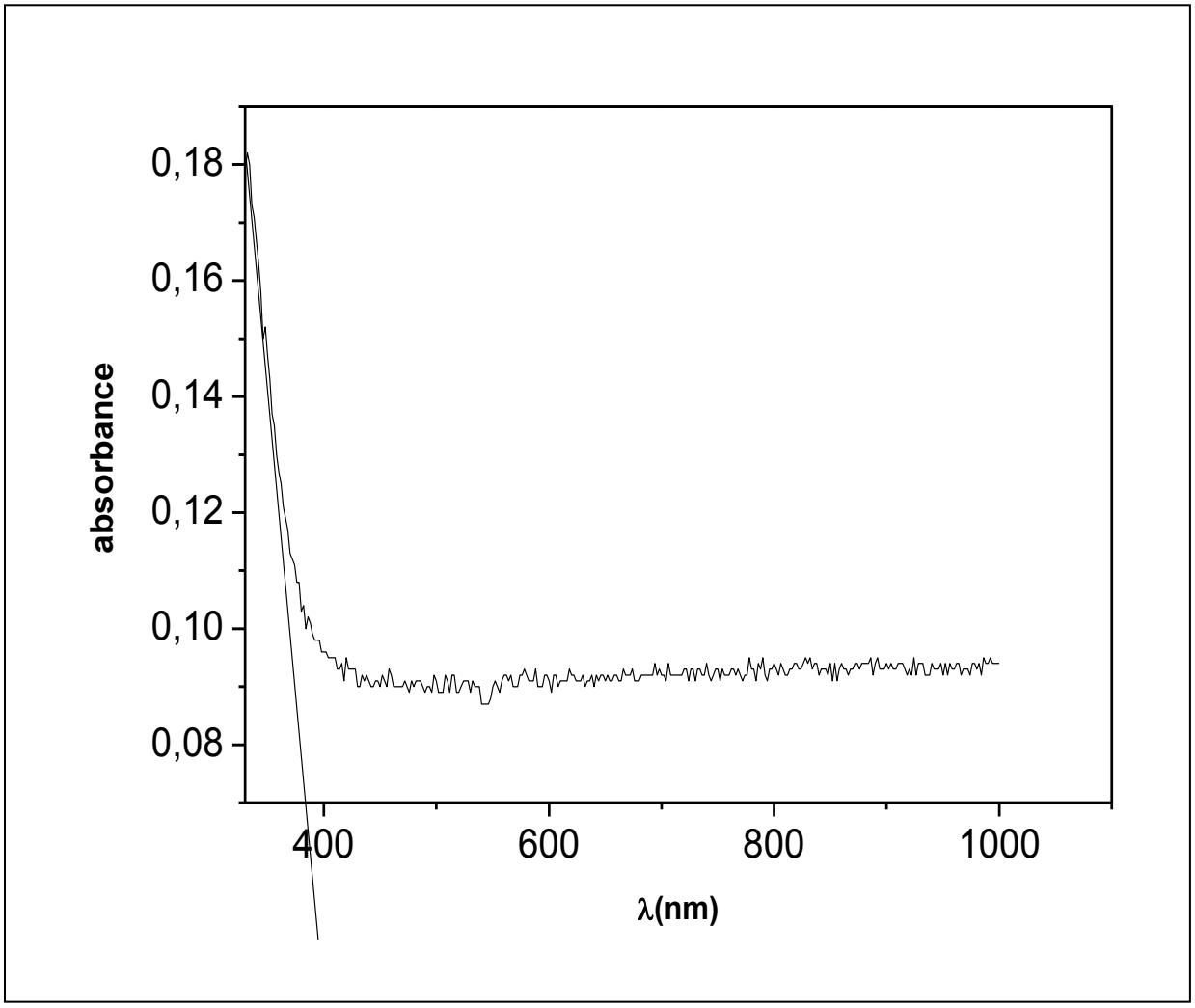


Figure 3.1: Spectre d'absorption de la poudre ZnO non dopé par co-précipitation.

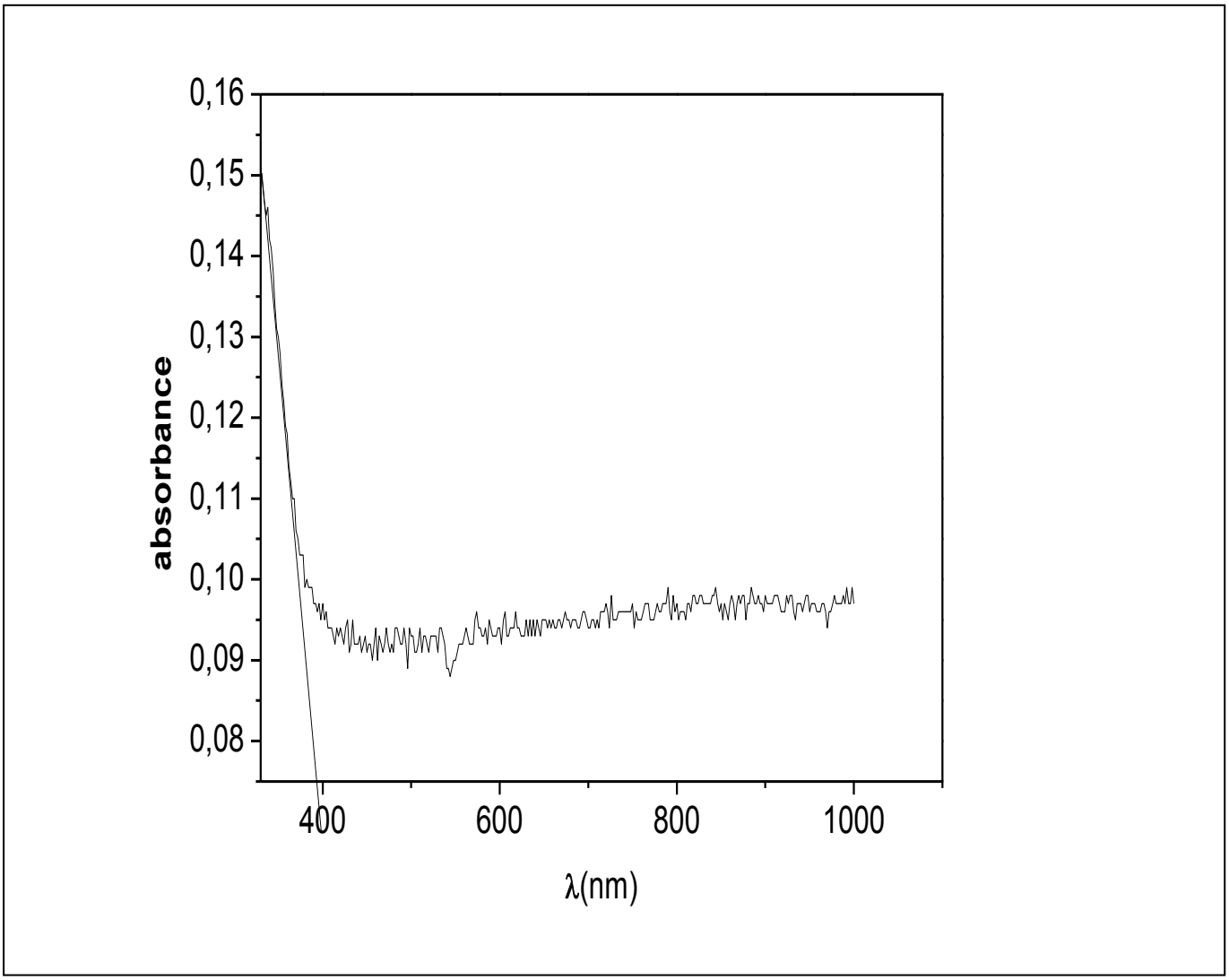


Figure 3.2:Spectre d'absorption de la poudre ZnO non dopé par la méthode sol-gel.

Les spectres d'absorption optique de granules d'oxyde de zinc non dopé synthétisés par la méthode co-précipitation et par la méthode sol-gel en solution colloïdale nous montrent:
une bande d'absorption concentrée autour de 350 nm pour le ZnO élaboré par les deux méthodes. Le gap énergétique a été estimé à la valeur de 3,22 eV et 3.15eV pour les méthodes de co-précipitation et de sol-gel respectivement, qui a été calculé par la méthode de la pente, le résultat obtenu est très proche de la valeur mesurées (Eg = 3,37 eV [37]) rapportée par la littérature pour les nanocristaux d'oxyde de zinc. Le gap énergétique de $\Delta E_{coprécipitation}$=4.45% et $\Delta E_{sol\text{-}gel}$=6.52% est principalement dû à des défauts structuraux impliquant ces échantillons pendant le processus de synthèse et de traitement thermique.

3.2 Cas de la poudre ZnOdopé Y:

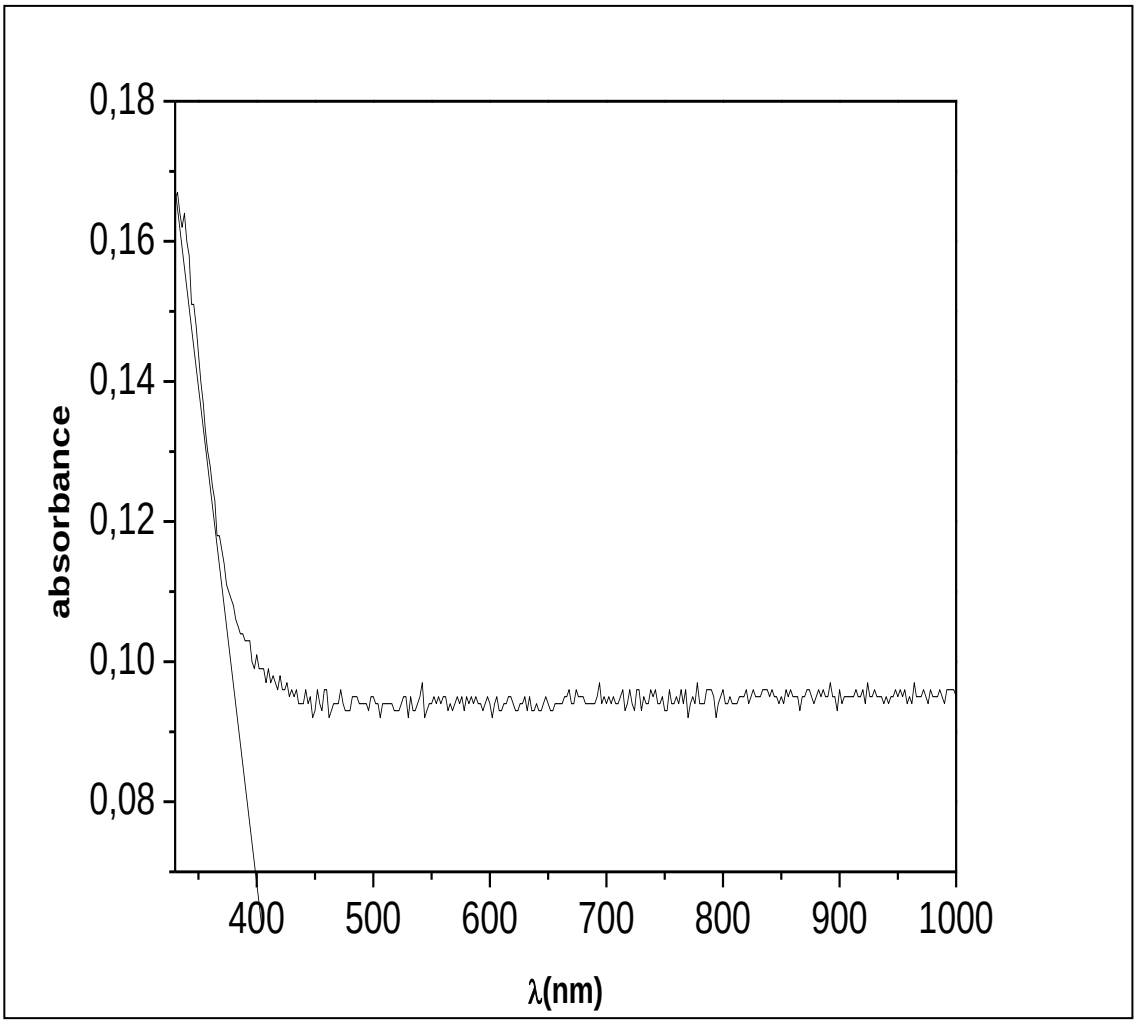


Figure 3.3: Spectre d'absorption de la poudre ZnO dopé Y par la méthode co-précipitation.

Les mêmes observations ont été enregistrées pour le spectre d'absorption de l'oxyde de zinc dopé en yttrium. La seule différence réside dans la valeur du gap d'énergie enregistré de 3,07 eV et qui est inférieur à la valeur théorique [37],et il a été calculé de la même manière que nous l'avons mentionné précédemment, cette déférence est peut être du à l'effet du dopage par l'yttrium dans la formation des grains d'oxyde de zinc,la diminution de l'énergie de bande interdite optique dans le cas du dopage par Y est peut être expliquée par:

- Premièrement, le déplacement de l'énergie de la bande interdite optique peut provenir de fortes interactions d'échange sp-d entre les électrons de domaine et les indices localisés des ions substitués.
- Deuxièmement, la diminution de la bande interdite optique est probablement attribuable à une augmentation de la concentration de porteurs de charge dans les nanopoudres de ZnO dopées en Y, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique des échantillons synthétisés .

De plus, une densité de défauts plus élevée peut contribue au changement des valeurs de l'énergie de la bande interdite optique.

Conclusion

Conclusion:

L'objectif de ce travail est de développer et d'étudier des propriétés des nanopoudres pour les oxydes tels que ZnO et SO_2, à commencer par le fait que la réduction de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques particulières.

Les échantillons ont été préparés en utilisant les deux méthodes à savoir la co-écipitation et le sol-gel, qui sont simples, peu coûteuses et faciles à mettre en œuvre.

En utilisant la méthode sol-gel, nous avons obtenu des poudres d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain non dopé. Par contre, en utilisant la méthode de co-précipitation, nous avons obtenu des poudres d'oxyde de zinc et des poudres d'oxydes d'étain non dopés et dopées à l'Ytrium.

Les poudres obtenues semblent de bonne qualité morphologique, à l'œil nu.

Pour une analyse plus détaillée des échantillons, nous avons tracé les spectres d'absorption UV-visible d'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Ytrium.

Grâce à cette analyse, nous avons pu mesurer le gap énergétique de l'oxyde de zinc non dopé et dopé l'Ytrium. Pour l'oxyde de zinc non dopé, nous avons enregistré une valeur de 3,15eV lorsque nous élaborons par la méthode co-précipitation et une valeur de 3,22eV lorsque nous élaborons par la méthode sol-gel. Ces valeurs sont assez proches de la valeur rapportée par la littérature

Quant à l'oxyde de zinc dopé à l'Ytrium, nous avons enregistré un gap énergétique de 3,07eV. Cette valeur, par contre, est sensiblement inférieure à la valeur rapportée par la littérature.

En conclusion, la méthode d'élaboration et l'introduction d'impuretés par dopage dans l'oxyde de zinc semblent influencer ses propriétés optiques que nous avons pu vérifier en mesurant le gap optique de ce matériau aussi bien dopé que non dopé.

Références

[1] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie(2012).

[2]A. Toumiat, Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie(2009).

[3] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).

[4] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse de doctorat, Universitéde Biskra, Algérie (2012).

[5]K.Bouzid, Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse pulvérisation par ultrasons et applications,thèse de doctorat, Université de Ouargla, Algérie (2012).

[6] S. Brochen,Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012).

[7] F. Boudjouan, Étude de l’effet du stabilisant et du dopage Argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université A.MIRA de Bejaïa, Algérie 2013.

[8] Khaled Zhour, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Mémoire de fin d’étude en Master, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.

[9] Alioune Aidara Diouf, étude des propriétés optiques de photoluminescence et de

réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous jets moléculaires et détermination á l’aide du modèle d’ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques, these de doctorat, Université Cheikh Antadiop de Dakar , 2017.

[10]M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut, Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn Targets, Vacuum 83,

292 (2009).

[11] K. Takahata, In chemical sensors technology, edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1,39 (1988).

[12]W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO2, these de Doctorat, Universite de Limoges, France 2009.

[13] M. Gaidi, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).

[14] M, FrédérieParret, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).

[15] Suito K., Kawai N. and Masuda Y., Mat. Res. Bull. 10, 677 (1975).

[16] K. TAWOUS, thèse de magister, Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.

[17]S. Semmari, diplôme de magister, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'etain (sno2) déposées par spray ultrasonique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

[18] ZhenguoJi, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst.Growth 259

(2003) 282-285.

[19]S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de CuOavec la méthode précipitation Sol-Gelen utilisant le précurseurCuSO4et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, di plôm e de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2015.

[20] http://www.insp.jussieu.fr/IMG/jpg/powders.jpg.

[21] https://www.memoireonline.com/11/12/6461/Methodes-de-synthese-des-nanomateriau .

[22].Y. Bouznit, Mémoire de fin d'étude, Université - Jijel (2007).

[23] René Guinebretière, Elaboration d'un matériau composite Cordierite-Zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel. Thèse de l'université de Limoges (1991).

[24] Livage, J.Revueverre, 6 (2000).

[25] Livage J, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry,R. Bruce King, 8(1994) 3836-3851.

[26] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, Chemistry of aerogels and their applications, Chem. ReV,102(2002) 4243.

[27] L. L.Hench, J. K. West,The sol-gel process, Chem. ReV,90(1990)33.

[28]A. Bahmani, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, diplôme de Doctorat, Universite d'ORAN Mohamed Boudiaf, 2012.

[29] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Sol-gel* chemistry of transition metal oxides, Progr.In

Sol. State Chem. 18, 259 (1988).

[30]L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Diplôme de Doctorat, Université Mentouri-Constantine.

[31] file:///C:/Users/sder/Documents/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf.

[32] J. P. Poilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. Images de laphysique, 44(1998).

[33] D. Gallagher and T. A. Ring: Sol-gel proccessing of ceramic films, Chimia 43, 298(1989).

[34]S. Guillaume, Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn3-xCoxO4 (0≤x≤3)et Cu2O, Déplombe de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.

[35]S. Addala, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy2O3dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl, Diplome de Doctorat, UniversiteMentouri-Constantine, 2015.

[36] https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectrosco

[37] H. Saadia,*, F.I.H. Rhoumab, Z. Benzartia, Z. Bougriouac, S. Guermazid, K. Khirounie, Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnOnanopowders, Contents lists available at Science Direct Materials Research Bulletinjournal homepage: www.elsevier.com/locate/matresbu.