l’oxyde de Zinc *ZnO*
et l'oxyde d'étain
SnO2

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].

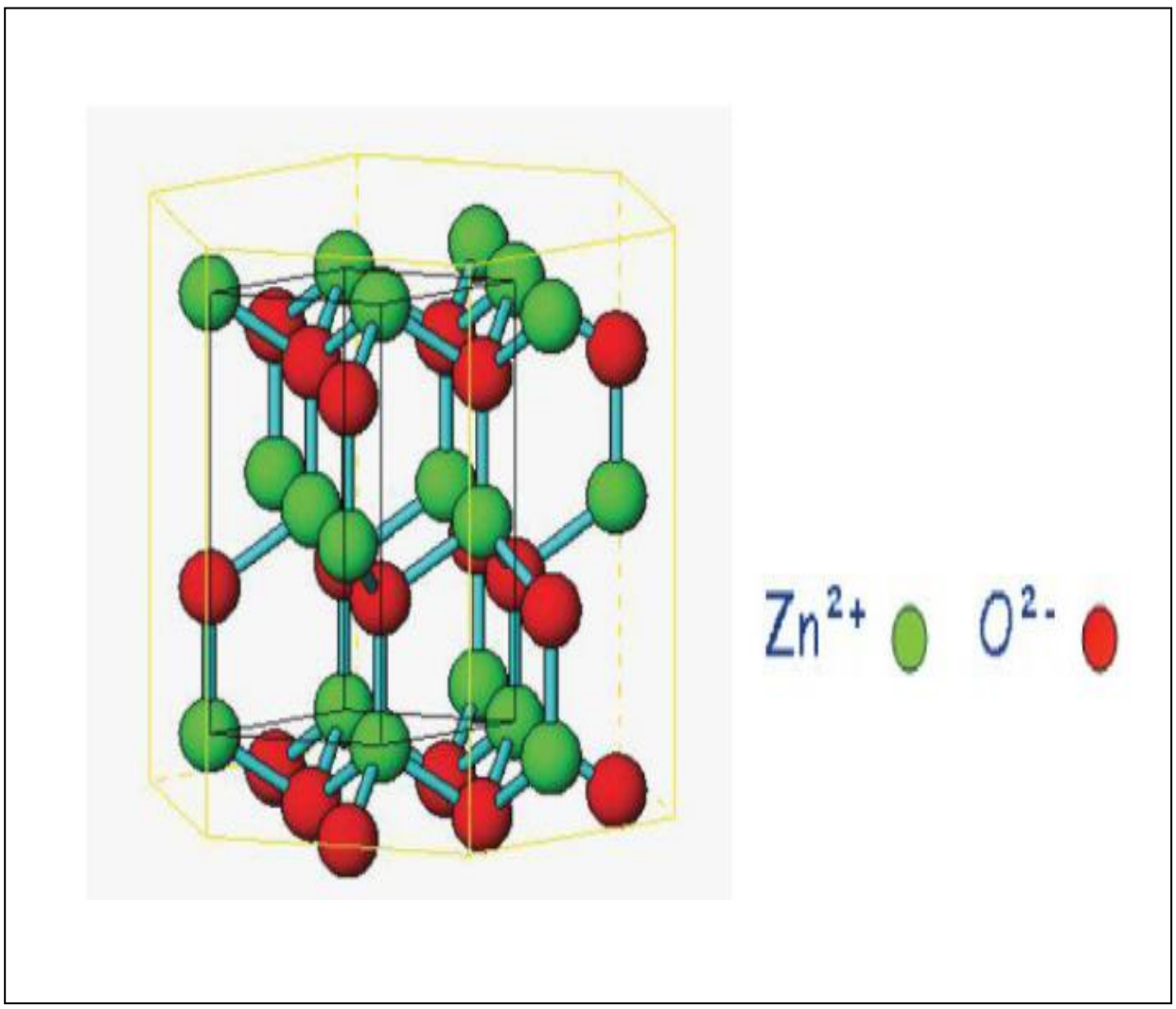


Figure 1.1: Structure cristalline du ZnO

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].

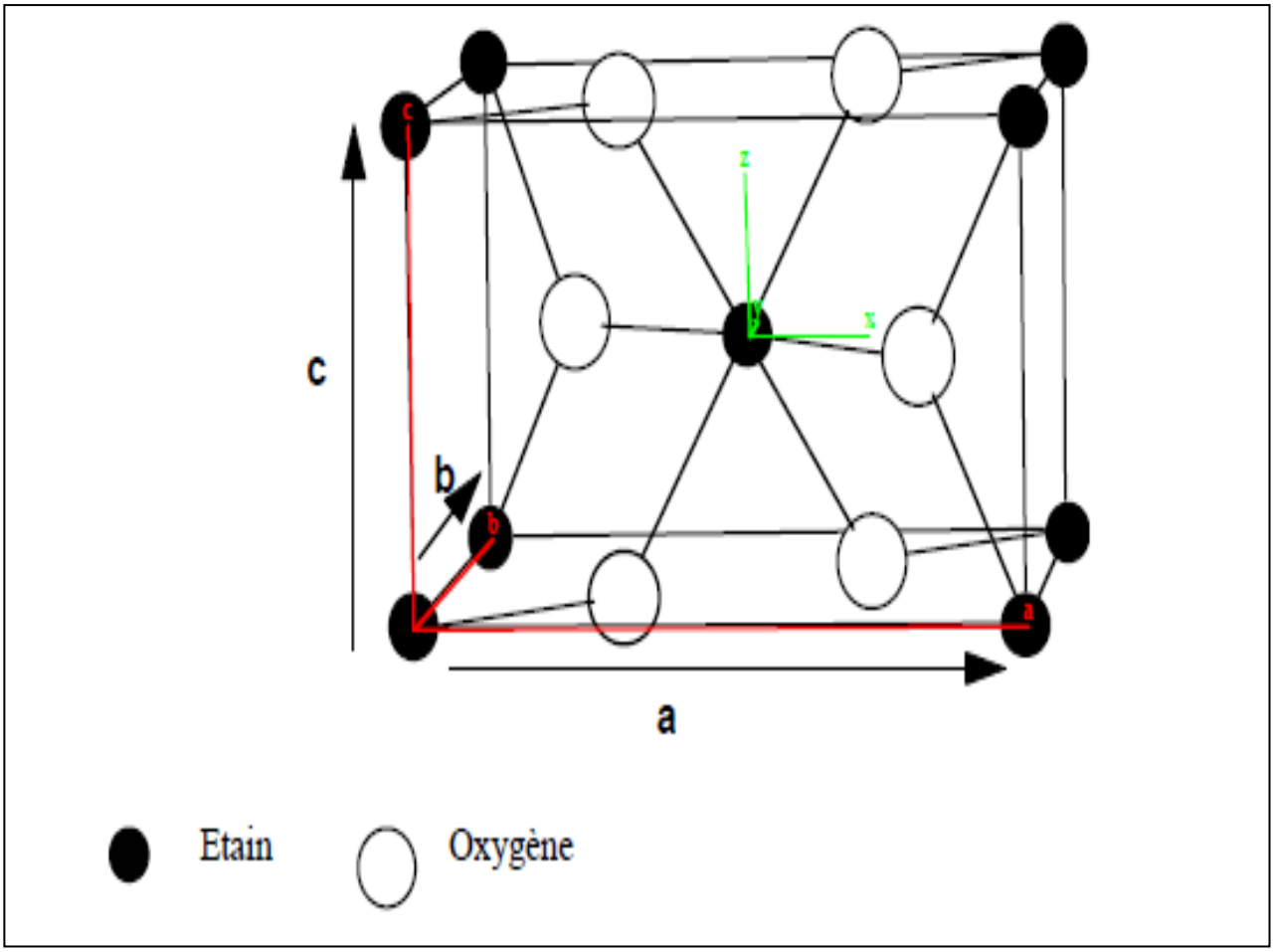


Figure 1.2 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

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

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].

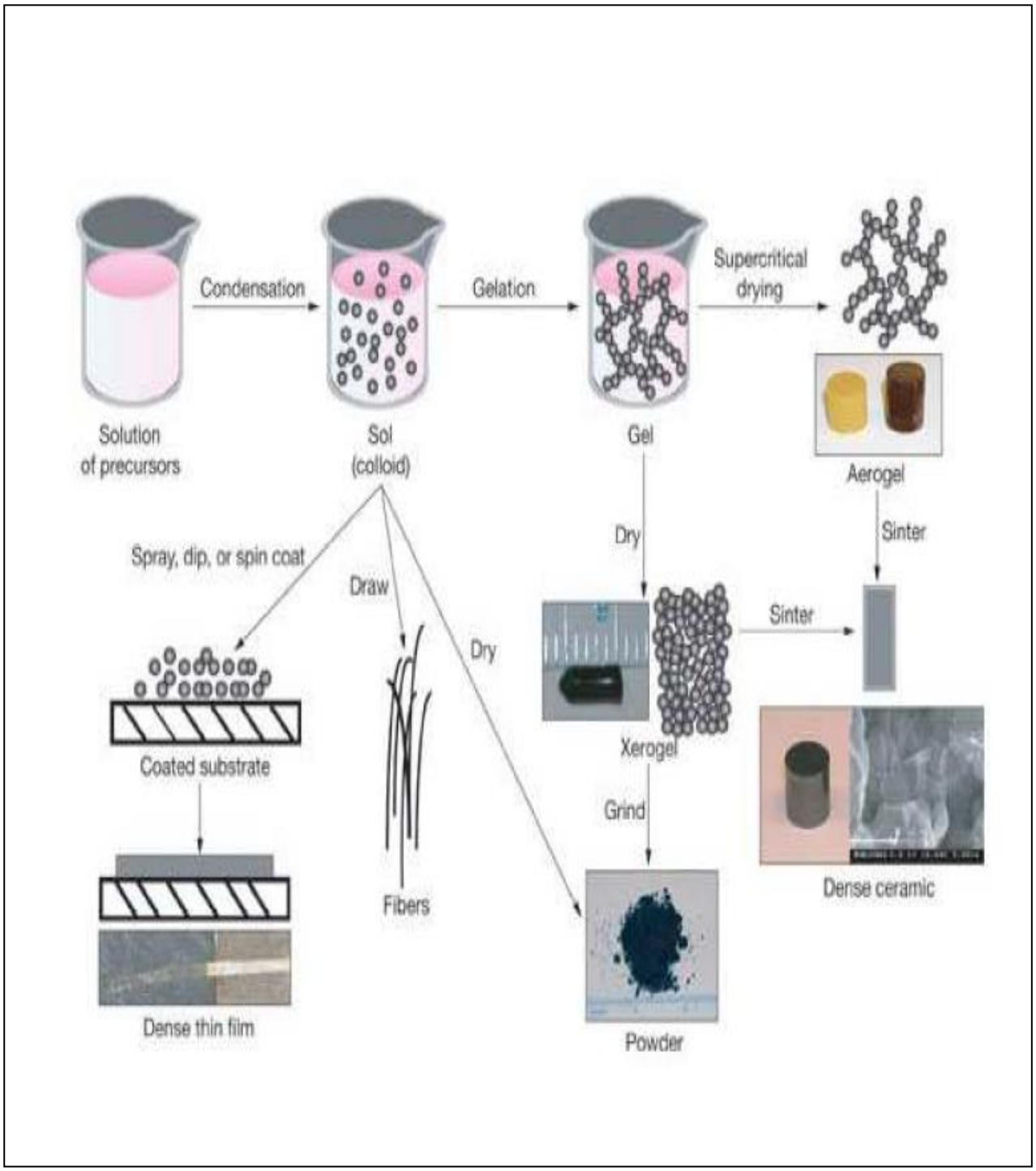
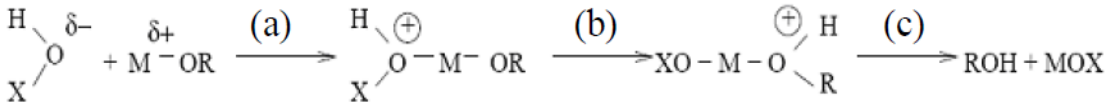


Figure 2.1 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel

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.

$$M(OR)z + x\ XOH = [M(OR)z\text{-}x\ ,\ (OX)x] + x\ ROH$$

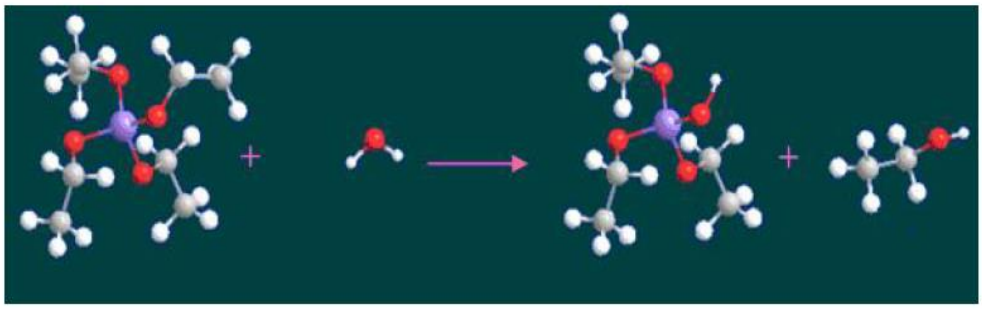
Le mécanisme réactionnel[29] de cette réaction SN2 (substitution nucléophile de type2) est décrit ci-dessous :



a. Réaction d'hydrolyse (cas où X=H):

$$M\text{-}OR + H2O \rightarrow M\text{-}OH + R\text{-}OH$$

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] .



: Matériau M, : oxygène , : carbone, : hydrogène

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].

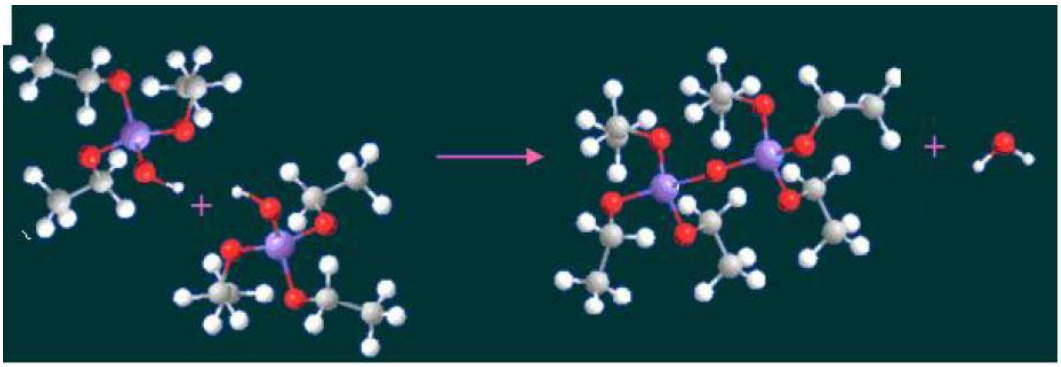


Figure 2.3: Illustrations de la réaction de condensation pour n=4

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].

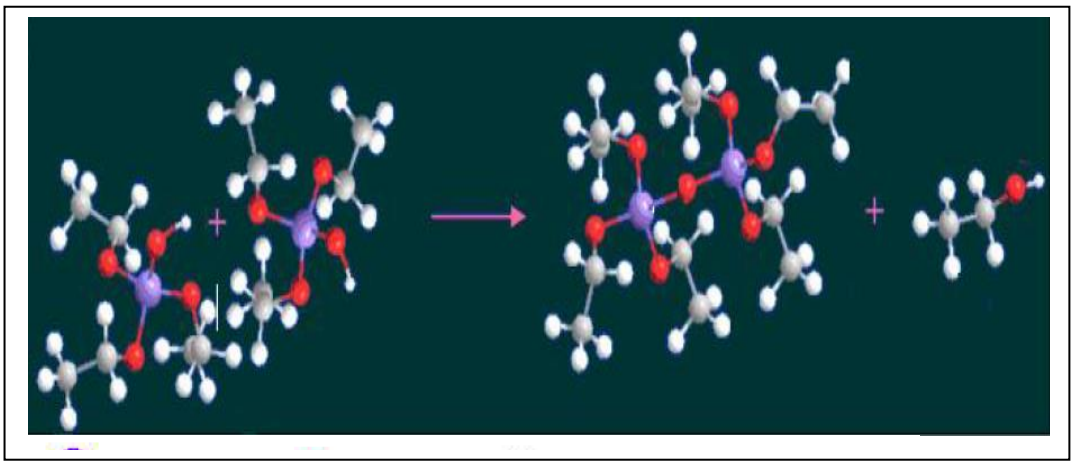


Figure 2.4: Illustration de la Réaction de condensation (cas où X=M).

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].

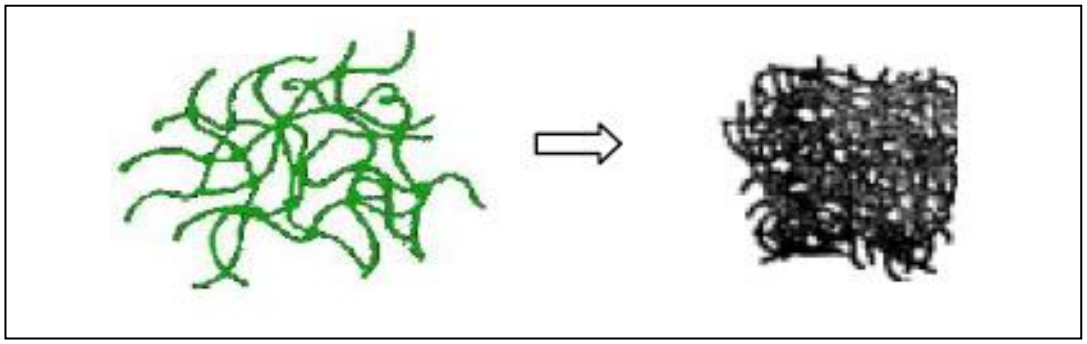


Figure 2.5: Une illustration du gel polymère formé.

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].

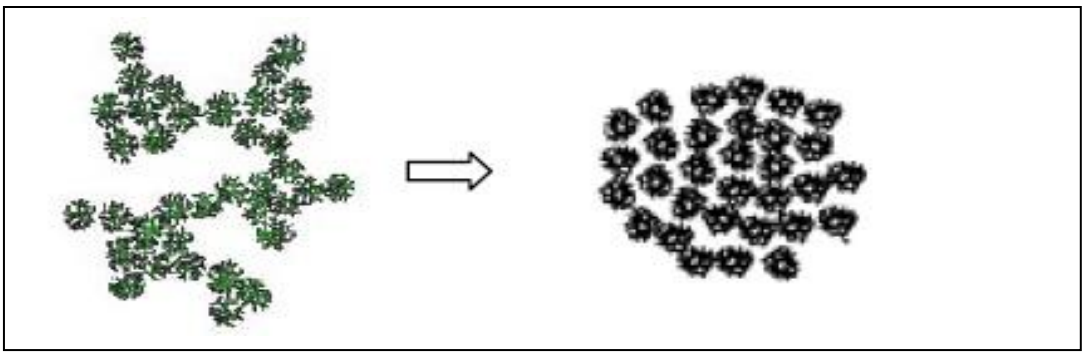


Figure 2.6: Une illustration de la solution colloïdale.

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].

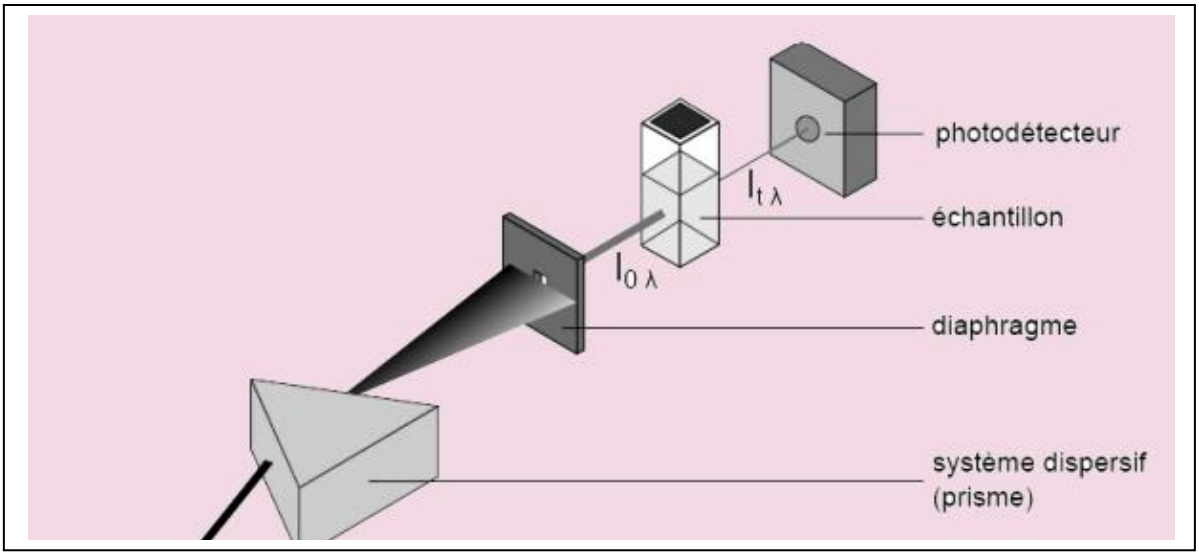


Figure 2.7: Schéma du principe Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.