

## **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 dans ce qui suit, et, nous terminons ce chapitre par l'exposition des résultats des mesures d'absorbé.

## **1. Elaboration des poudres ZnO et SnO<sub>2</sub> non dopé par la réaction sol-gel:**

### **1.1 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> non dopé par la réaction sol-gel:**

Pour préparer les oxydes métalliques avec des grains nanométriques de SnO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> de mass 2.74g est dissous dans l'éthanol glycol de volume 184ml avec agitation magnétique à l'ambiante pendant 4 heures 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.

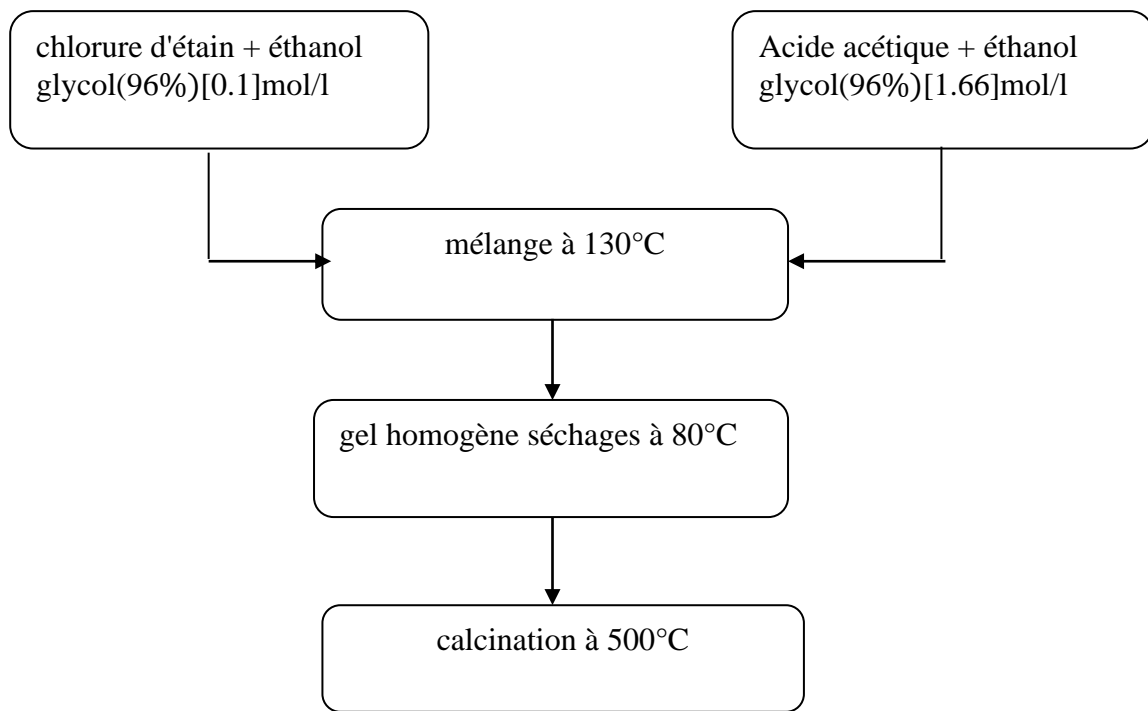
#### **3-séchage:**

On sèche le gel à 130°C pendant 8h pour obtenir l'oxyde d'étain de SnO<sub>2</sub> 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:

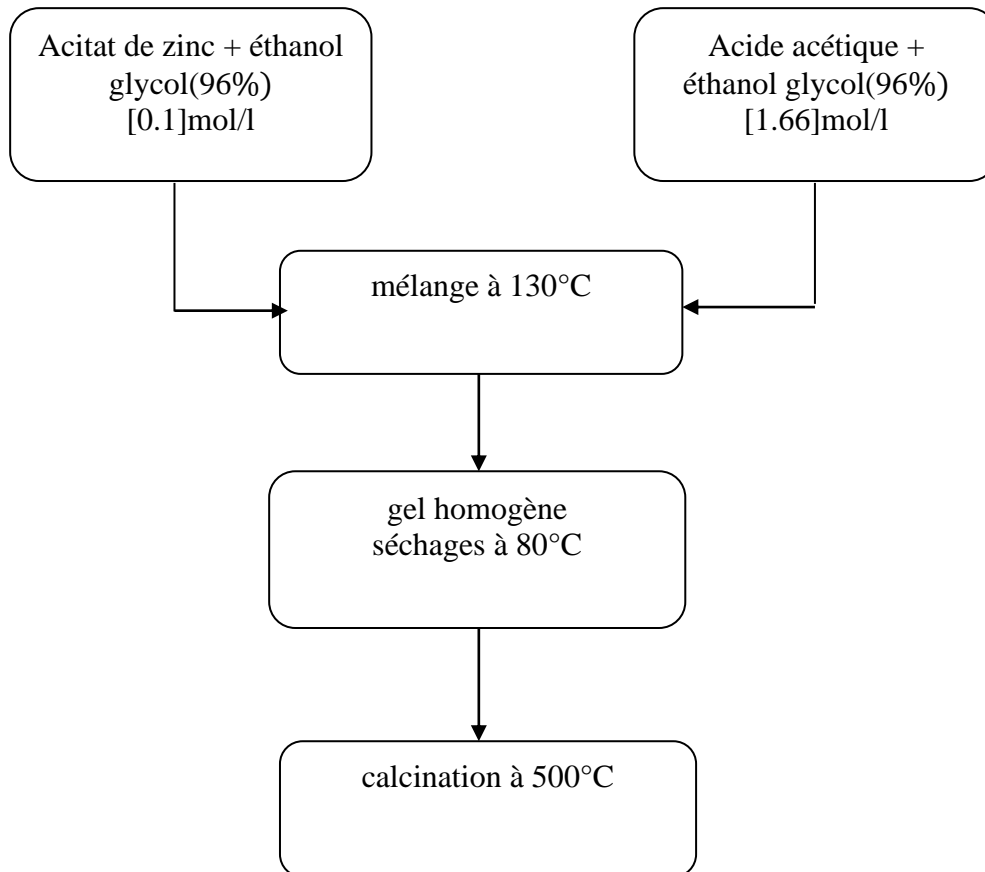


**Schéma 3.1:** Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> pur par sol-gel.

## 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 ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 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<sub>2</sub> non dopé et dopé par la méthode co-précipitation:

### 2.1 Elaboration des poudres ZnO et SnO<sub>2</sub> non dopé par la méthode co-précipitation :

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

##### 1. préparation de la solution:

- solution 1(s1): nous dissolvons une mass de 2.2g d'acétate de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 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:**

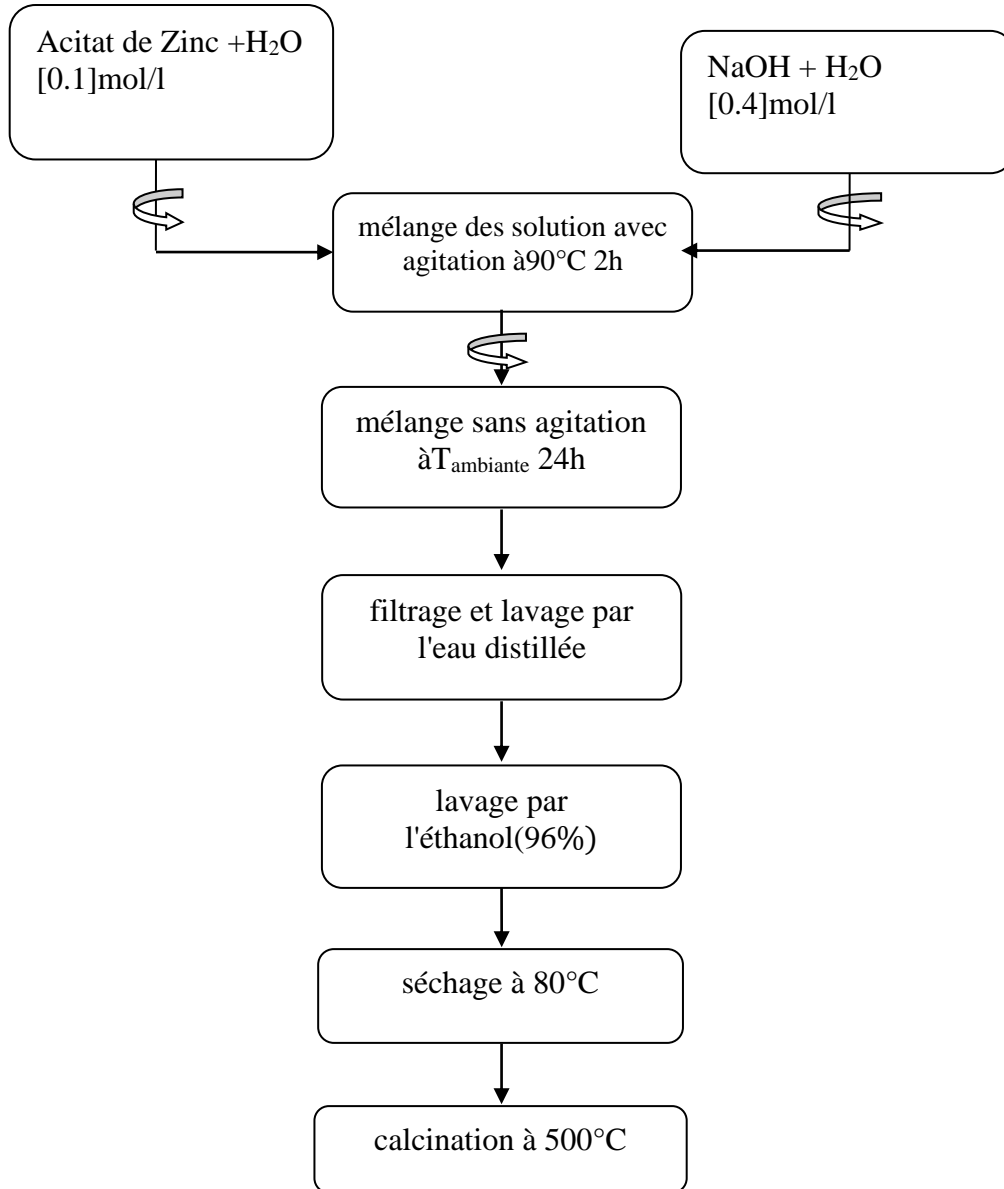
Nous filtrons les boues formées et ensuite nous lavons plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol(96%) ; le but de cette opération est d'enlever les ions résiduels dans notre produit.

## **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 de 500°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:

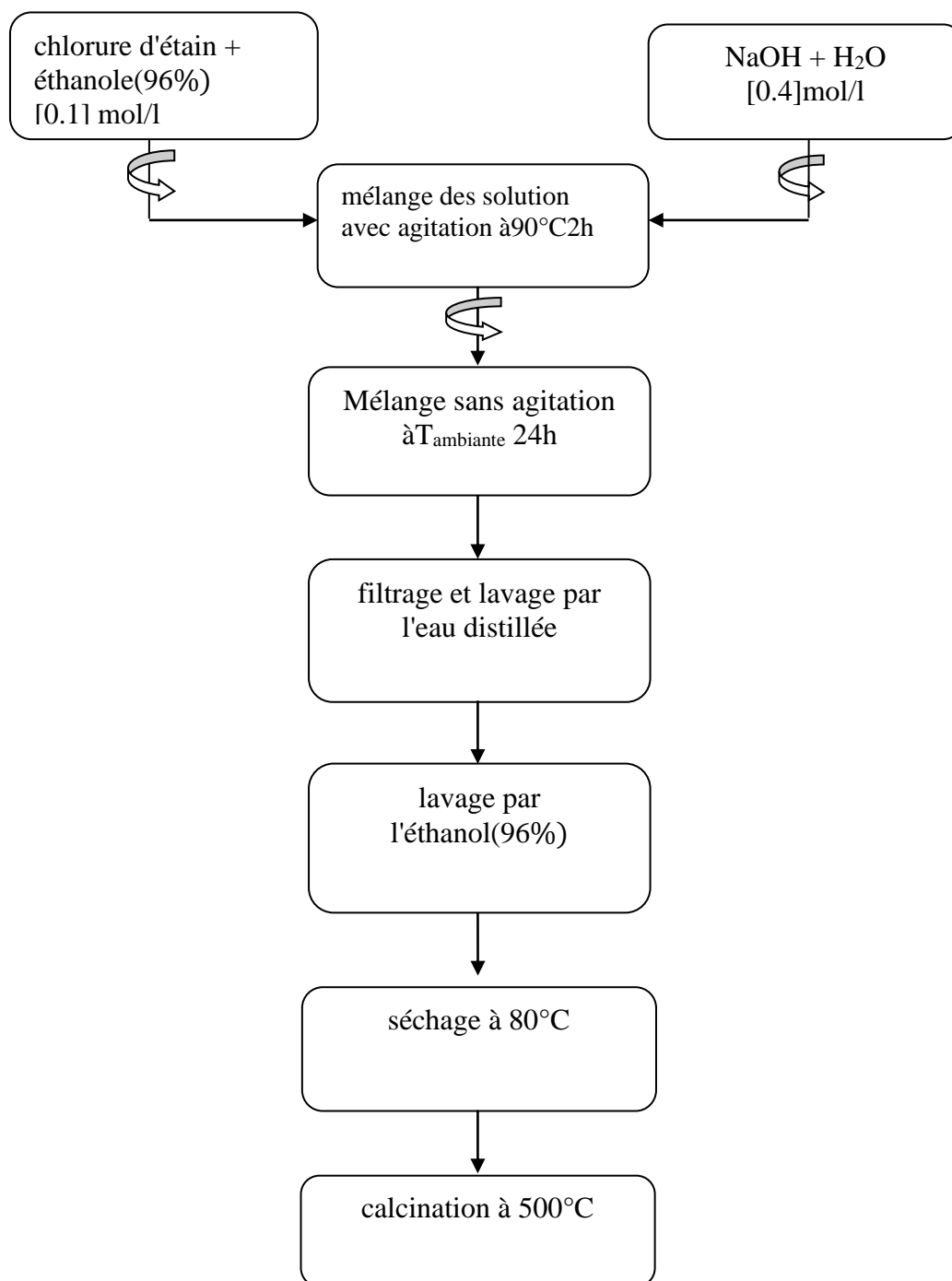


**Schéma 3.3:** protocole du protocole expérimental de production de nanoparticules d'oxyde de zinc pur par co-précipitation.

### 2.1.2 Elaboration des poudres SnO<sub>2</sub> non dopé par la méthode co-précipitation: préparation des solutions

- Pour préparer la poudre d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> en laboratoire par voie 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> pur par co-précipitation.

## **2.2 Elaboration des poudres ZnO et SnO<sub>2</sub> dopés à l'yttrium par la méthode co-précipitation :**

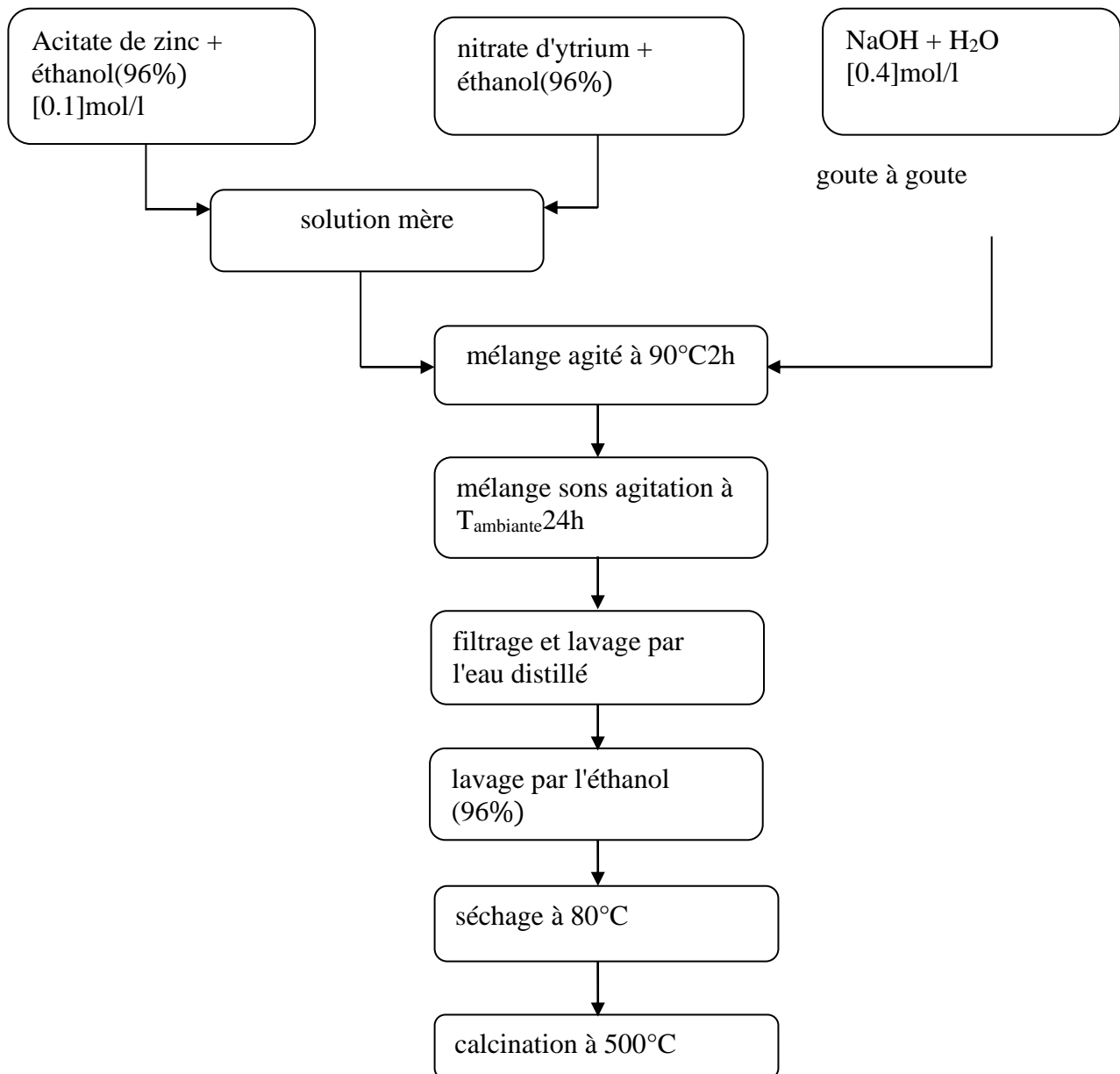
### **2.2.1 Elaboration des poudres ZnO dopés à l'yttrium par la méthode co-précipitation :**

Comme nous le notons dans le schéma de préparation de l'oxyde de zinc avec de l'yttrium par voie 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 masse 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 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) de masse 4.4g dissous dans 150ml de l'eau distillée, concentration de [0,1] mol/l mélangée à une solution d'yttrium dissous dans de l'eau distillée et une masse de 0.7g (10% bits de masse d'acétate de zinc) dans 50ml de l'eau distillée, toujours en présence d'agitation pendant 4 heures magnétique et à une température de 80 ° C pendant 4 heures.

Quant au reste des étapes, elles restent fixes et dans les mêmes conditions. Comme indiqué dans le schéma 5 suivant:

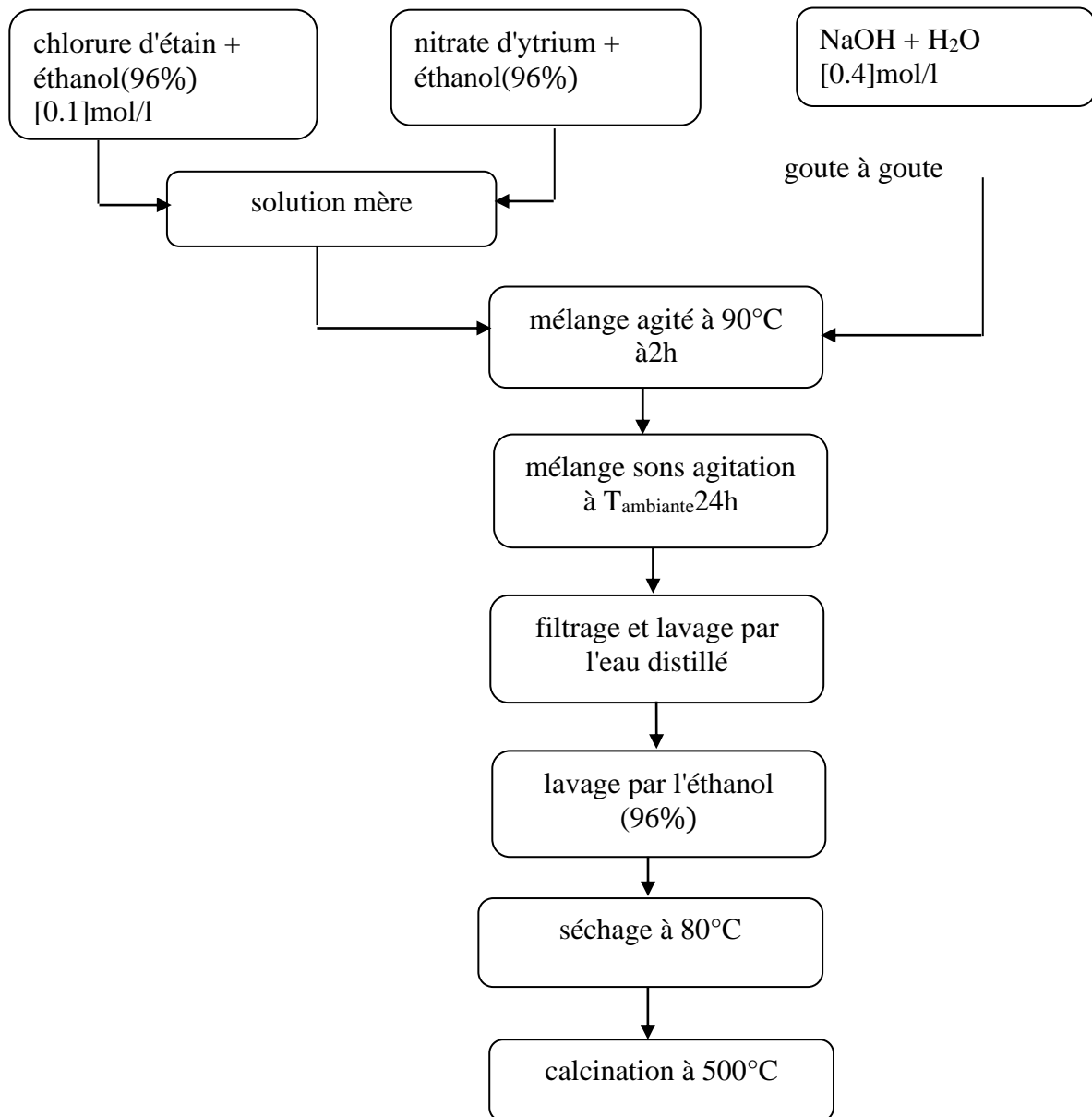




**Schéma5:** procédure d'élaboration des nano poudres d'oxyde de zinc ZnO dopé à l'yttrium.

## 2.2.2 Elaboration des poudres SnO<sub>2</sub> dopés à l'yttrium 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'yttrium comme le montre le schéma6 suivant:



**Schéma6:** procédure d'élaboration des nano poudres d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> dopé l'Yttrium.

## Conclusion :

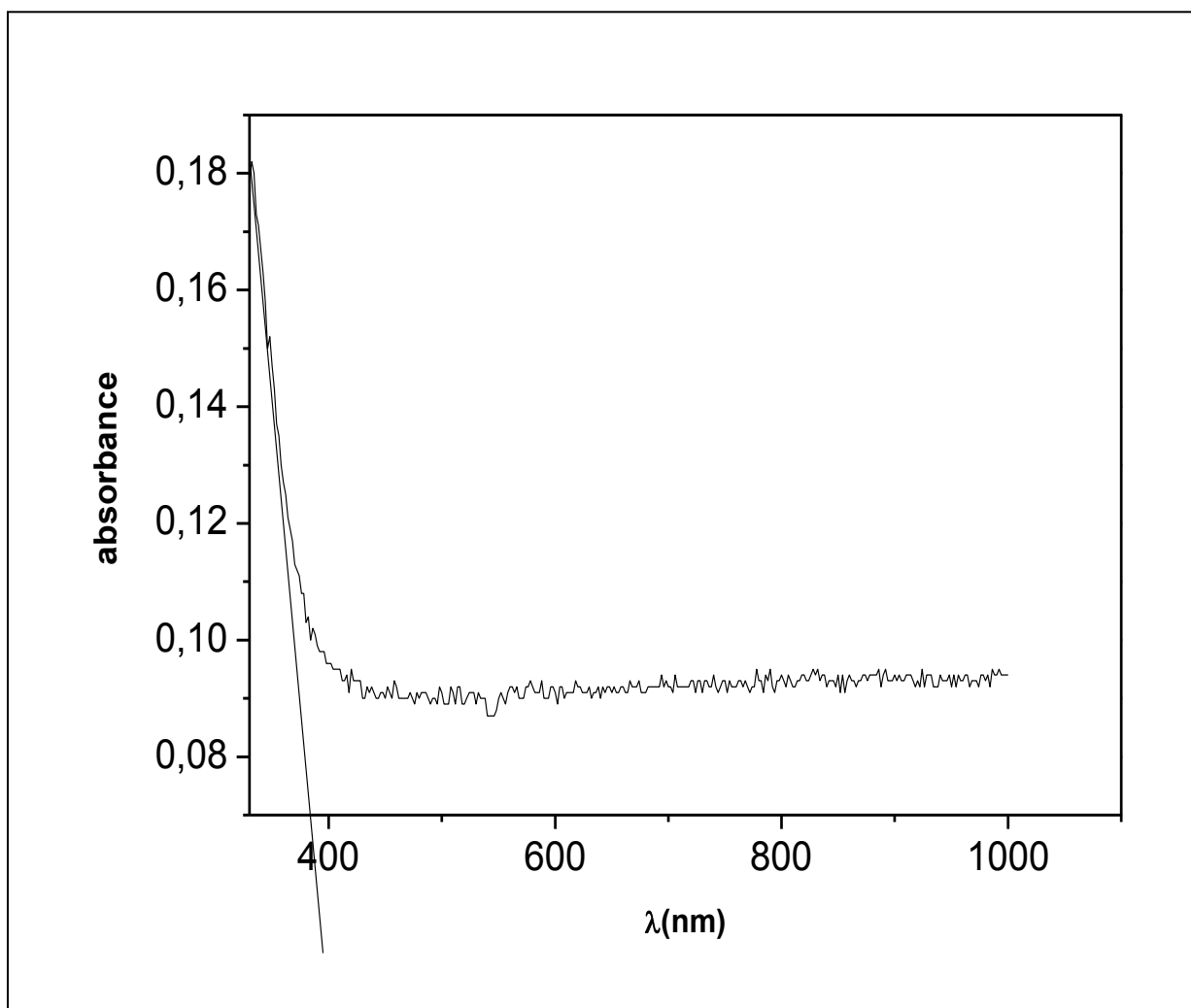
Grâce à l'étude que nous avons réalisée, nous avons conclu qu'il existe des points communs et différents entre les deux méthodes utilisées dans les travaux de laboratoire, que nous avons résumées dans le tableau suivant:

Méthode co-précipitation	Méthode sol-gel
<ul style="list-style-type: none"><li>-Cela prend moins de temps.</li><li>-Les matériaux et solutions utilisés sont simples, peu coûteux et ne présentent pas un grand danger.</li><li>- Les températures de travail sont relativement moyennes et peuvent être manipulées.</li><li>-Les résultats obtenus sont bons, avec un taux de réussite assez fort</li><li>-Ses étapes sont multiples.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Cela prend plus de temps.</li><li>- Les matériaux et solutions utilisés sont peu coûteux, mais certains d'entre eux sont dangereux lors de l'utilisation.</li><li>- Les températures de travail sont relativement moyennes et parfois élevées.</li><li>- Les résultats obtenus sont bons.</li><li>- Ses étapes sont peu nombreuses et simples.</li></ul>

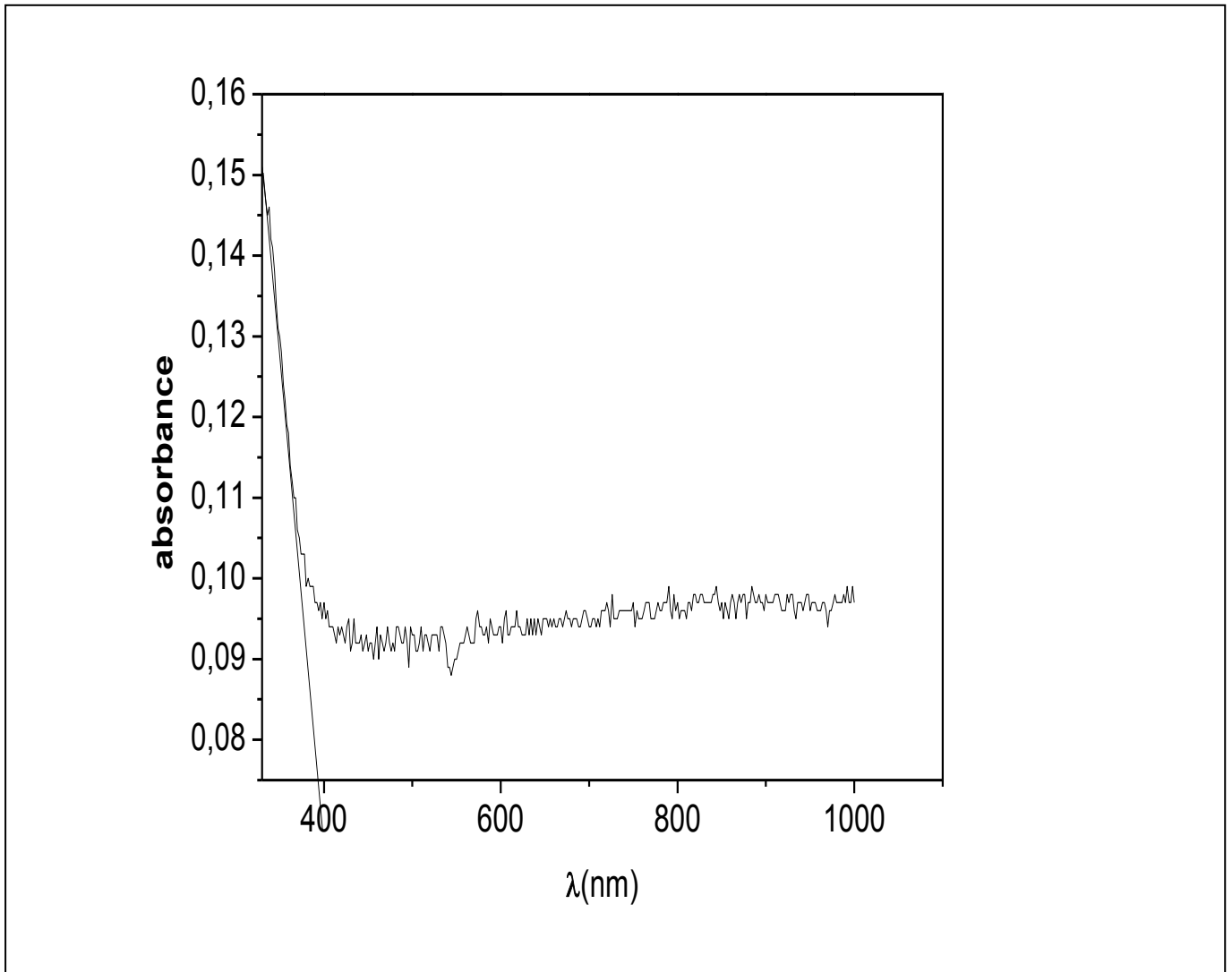
### 3. Spectres d'absorption UV-visible: Résultat et discussions

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:



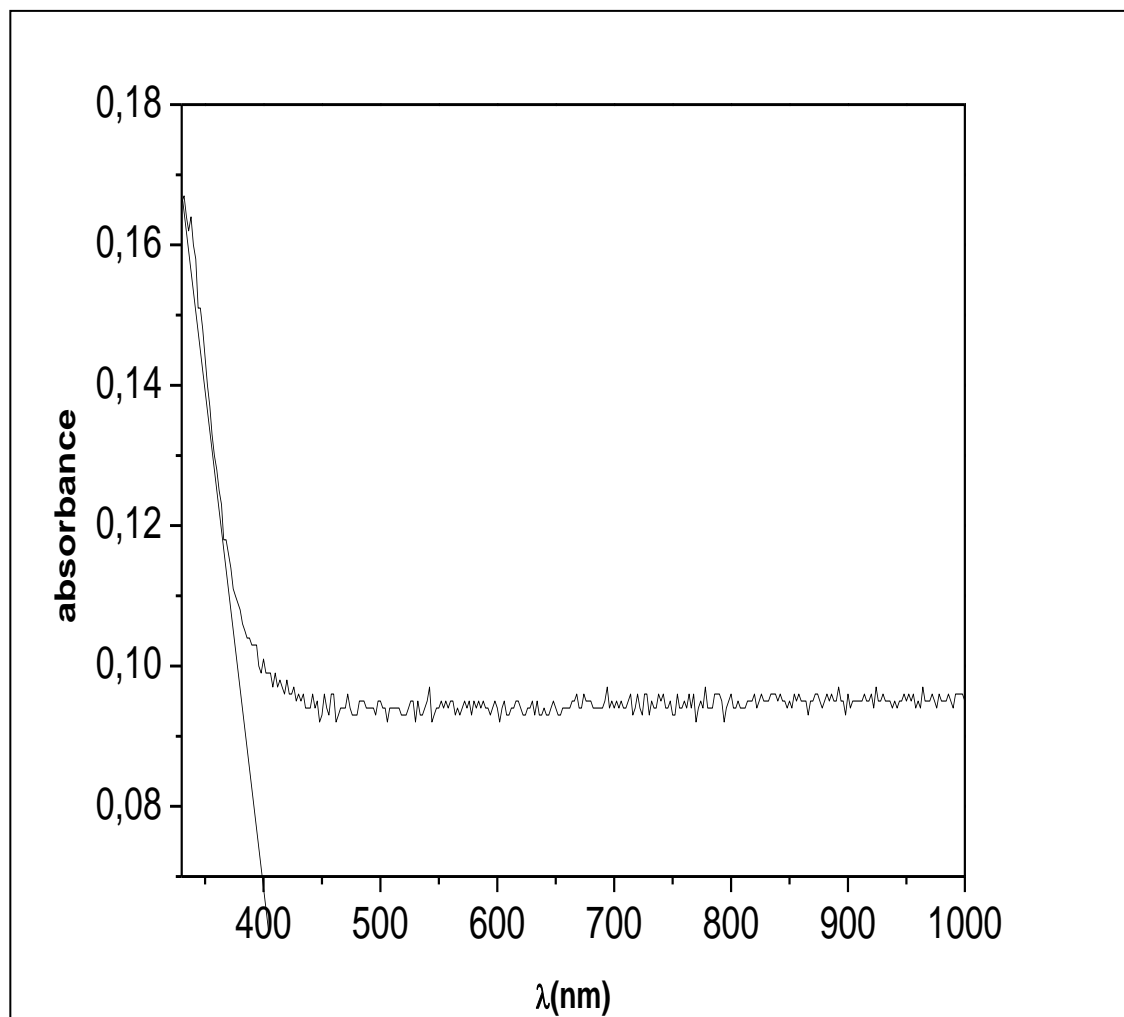
**Figure 3.1:** Spectre d'absorption de la poudre ZnO non dopé par co-précipitation.



**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 ( $E_g = 3,37$  eV [37]) rapportée par la littérature pour les nanocristaux d'oxyde de zinc. Le gap énergétique de  $\Delta E_{\text{coprécipitation}}=4.45\%$  et  $\Delta E_{\text{sol-gel}}=6.52\%$  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 ZnO dopé 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 différence est peut être due 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 contribuer 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  $\text{SnO}_2$ , 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 dopés à l'Yttrium.

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'Yttrium.

Grâce à cette analyse, nous avons pu mesurer le gap énergétique de l'oxyde de zinc non dopé et dopé l'Yttrium. 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'Yttrium, 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, Université de Biskra, Algérie (2012).

[5]K.Bouزيد, 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 à 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 SnO<sub>2</sub>, thèse de Doctorat, Université 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 SnO<sub>2</sub> 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'étain (SnO<sub>2</sub>) déposées par spray ultrasonique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

[18] Zhenguo Ji, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst. Growth 259 (2003) 282-285.

[19] S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO<sub>4</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, diplôme 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 Guinebrière, 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, Université 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 processing 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  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$* , 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  $Dy_2O_3$  dispersées dans les matrices diélectriques  $KBr$ ,  $KCl$  et  $NaCl$* , Diplome de Doctorat, Université Mentouri-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 ZnO nanoparticles, Contents lists available at Science Direct Materials Research Bulletin journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matresbu](http://www.elsevier.com/locate/matresbu).