



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la Matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

**Elaboration et Etude Structurale et
Microstructurale des Nanoparticules de
 ZnO , $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}$ [x= 2%, 5%, 10%]**

Réalisé par : **Rania ZEKLAL**

Bessma BESSAMI

Membres du jury :

Président : Maamria Leyla MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Promoteur : Roguai Sabrina MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Examineur: Takouachet Redwan MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Présenté le : 02/09/2020



REMERCIEMENT

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPIp2pA) de l'Université de Khenchela.

Mes remerciements vont premièrement à ALLAH le tout puissant pour la volonté, La santé et la patience qu'il nos a données durant toutes ces longues années.

Notre remerciement s'adresse à mes parentes pour son aide Pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur DR, ROGUAI SABRINA, pour son soutien, ses aides, ses conseils directifs, et sa disponibilité durant la réalisation de notre travail

Nous remerciement vivement le chef de laboratoire monsieur pr. DJELLOUL etmadame Saida HOGGAS, Qui ont biens aidés à réaliser ce Travail.

Notre remerciement présidente du jury Dr.MAAMRIA LEYLAet Dr.Takouachet Redwan d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les responsables les enseignants de notre département des Sciences de la Matière de l'université Abbes Laghrour Khenchela, qui ont contribué à notre formation.

En fin, nous remerciement Toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Dédicaces



Dédicace

Je dédie ce travail

*à mon chère père **Mohamed zeklal** et la
raison de mon existence, qui ne m'a jamais
coincé j'espère que dieu plongera sa vie*

*A mon vrai bonheur et source de
tendresse ma chère maman Dalila .f que me
donne toujours force, optimisme et
supplication dans ses prières, je pris dieu
pour la protéger*

*À mes très chers frères **Housseem ,charf
eddine** et mes belles sœurs **Mouna ,Sara**
Pour leur soutenu tout au long de ma vie*

*A mon chère fiancé **ismail** pour sa confiance
sa tendresse et sa compréhension*

*A tout ma famille et mes amis
Et à tous ceux qui m'ont soutenu*

Rania.Z



Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A mes chers parents ma mère Salima et
mon père BassamiBachir*

*Pourleurpatience, leur amour, Leur
soutien et leurencouragements.*

*À mes frères Ebd elbassat, Zakaria et Ebd
elwahab*

Et mes belles sœurs Leylaet Ahlam

*A mes amis Sans oublier tout les
professeurs que ce soit du primaire, du
moyen, du Secondaire ou de l'enseignement
supérieu.*

Bessma.B

Abréviations

ZnO : l'oxyde de zinc

Fe : fer

DRX: diffraction des rayons x

MEB: Microscopie électronique à balayage

EDS: Spectroscopie de rayons x dispersive en énergie

PLD: pulsed laser deposition

PVD: physical Vapor Deposition

CVD :Chemical Vapor Deposition

C₄H₆O₄Zn.2H₂O: Acétate de Zinc

C₂H₆O₂: Ethylène glycol

H₂O : EAU

FeCl₃ :chloride de fer

PH : Potentiel hydrogène

λ : est la longueur d'onde des rayons X

*Liste Des
Figures*

Liste Des Figures

Figures	Titre	n° de page
Figure .I.1	Classification des Nanomatériaux	8
Figure .I.2	Principe de l'ablation laser	10
Figure .I.3	Principe de la pulvérisation cathodique	12
Figure .I.4	Principe de l'évaporation thermique	16
Figure .I.5	Principe de techniques sol-gel	19
Figure .I.6	Différentes formes des nanoparticules	20
Figure .I.7	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	27
Figure .II.1	Méthode de préparation des nanoparticules de ZnO: Fe.	36
Figure .II.2	Montage utilisé dans notre travail.	37
Figure .II.3	Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des nano poudres de ZnO.	38
Figure .II.4	les étapes utilisées pour la préparation des poudres de ZnO dopé Fe.	40
Figure .II.5	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.	41
Figure .II.6	Image du diffractomètre de type Rigaku Mini Flex 600. (laboratoire universitaire Biskra.	42
Figure .II.7	Le microscope électronique à balayage(MEB) (Biskra).	43
Figure .III.1	Spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO, Zn _(1-x) Fe _x O [X=2, 5 et 10%].	47
Figure .III.2	Spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO, Zn _(1-x) Fe _x O [X=2, 5 et 10%].	47
Figure .III.3	Images MEB des nanoparticules ZnO, Zn _(1-x) Fe _x O (X=2, 5 et 10%).	48
Figure .III.4	Spectres EDX des nanoparticules ZnO, Zn _(1-x) Fe _x O [X=2, 5 et 10%]	49

Liste des Tableaux

Liste Des Tableaux

Tableaux	Titre	n° de page
Tableau .I.1	Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité.	24
Tableau .I.2	Les paramètres de la maille, 20 et la distance d, référence standard ZnO.	28
Tableau .II.1	Produits utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO	34

Sommaire

Table Des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralité sur les nanomatériaux.....	5
I.3. Classement desnanomatériaux.....	5
I.4. Procédés de synthèdeses nanomatériaux.....	9
I.4.1. Procédés parvoiephysique.....	9
I.4.1.a. Ablationlaser.....	9
I.4.1.b. Implantationionique	11
I.4.1.c. Pulvérisationcathodique.....	11
I.4.1.d. Élaboration parplasmachaud.....	12
I.4.1.e. PulvérisationLaser.....	12
I.4.1.f. Evaporationthermique.....	13
I.4.1.g. Méthode aérosol.....	13
I.4.1.h. Décharge électrique.....	14
I.4.1.i. Micro-ondes	14
I.4.2. Par voiechimique.....	15
I.4.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur	15
I.4.2.b. Réaction enmilieu liquide	16

I.4.2.c. Réaction en milieu Solide	17
I.4.2.d. Techniques Sol-gel.....	18
I.5. Les nanoparticules.....	20
I.6. Différentes formes des nanoparticules.....	20
I.7. Procédés d'élaboration des nanoparticules.....	21
I.8. Les applications des nanoparticules.....	24
I.9. Généralité sur le composé ZnO.....	26
I.10. les propriétés d'oxyde de Zinc.....	26
I.10.1. Les propriétés Générale.....	26
I.10.2. Les propriétés cristallographiques.....	26
I.10.3. Les propriétés électriques.....	29
I.9.4. Propriétés optiques et luminescence.....	30
I.10. Application de ZnO sous forme de poudre.....	31
I.11. Conclusion.....	31
 <i>Chapitre II : Elaboration et techniques des caractérisations</i> 	
II.1. Introduction.....	33
II.2. Synthèse des nanoparticules de ZnO : Fe par co-précipitation.....	33
II.2.1. Méthode de Co- précipitation.....	33
II.2.1.a. Les avantages.....	33
II.2.1.b. Les grands paramètres de synthèse.....	34
II.2.2. Etapes de préparation des nanoparticules.....	34
II.2.1.a. Matériels utilisés	34
II.2.1.b. Produits utilisés.....	35

II.2.2.c Cas de ZnO Pur.....	37
II.2.2.d. Cas de ZnO dopé Fe ($Zn_{(1-x)}Fe_xO$ [2%, 5%, 10%])	38
II.3. Techniques de caractérisation des nanoparticules.....	41
II.3.1. Diffraction de rayon X (DRX).....	41
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.3.3. Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX)	44
II.3. Conclusion.....	44

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	46
III.2. Analyses des nanoparticules de ZnO, $Zn_{(1-x)}Fe_xO$ [X=2, 5 et 10%] Par diffraction des rayons X.....	46
III.3. Analyse morphologique	46
III.4. Analyse du spectre de dispersion d'énergie (EDX).....	48
III.5. Conclusion	50
Conclusion générale.....	50
Références.....	52
Annexe	
Résumé	

*Introduction
générale*

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont focalisées sur les nanomatériaux. Elles ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine,... etc. [1,2,3]. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques et unique par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique.

Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. La possibilité d'élaborer des nanoparticules, avec différentes morphologies et tailles, a permis le développement de nouvelles propriétés, ainsi que l'amélioration de celles plus conventionnelles, qu'elles soient physique, chimique ou biologique, relativement à ce que l'on connaît de leur équivalent massifs[4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie à la famille des oxydes semi-conducteur retrouvés grandement dans l'environnement, présente des propriétés très intéressantes, et utilisé dans des domaines aussi divers et variés tels que les industries pharmaceutiques, électroniques, cosmétiques et médicales. Pour améliorer ces propriétés, nous avons dopé les nanoparticules de zno par Fe

Les nanoparticules de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, la technique utilisée dans ce travail est la Co précipitations vue sa simplicité de mise en œuvre, son faible cout et Faible traitement thermique. Cette technique est devenue la voie la plus délibérée.

L'objet de ce travail de mémoire consiste à l'élaboration et étude des propriétés structurales et microstructurales des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé au fer $\{Zn_{(1-x)}Fe_xO [2\%,5\%,10\%]$

par la méthode chimique de co-précipitation, suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage MEB, et Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX).

Notre mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties comme suit :

❖ Le premier chapitre est consacré à la présentation des nanomatériaux, les nanoparticules et leurs procédés d'élaboration. Nous rappellerons les principales propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO et en résumant ses principales applicationstechnologiques

❖ Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO. En premier lieu, nous avons détaillé la méthode de co_ précipitation de ZnO non dopé et dopé fer. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation desnanoparticules.

❖ Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues (caractérisation structurale, microstructurales, des nanoparticules élaborées).

✓ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultatsobtenus.

Chapitre I

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une recherche bibliographique sur les nanomatériaux et leur classification, parmi lesquelles nous avons choisi le type de nanoparticules à étudier dans nos recherches et clarifier leurs différentes formes, méthodes d'élaboration, et ces applications, ensuite on a parlé sur l'oxyde de zinc ZnO ces propriétés et ces applications.

I.1. Généralités sur les nanomatériaux

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [1].

I.2 Classification des nanomatériaux :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

A) Les nano-objets: qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nanoobjets, il est possible de distinguer trois catégories:

- **Les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique: nanoparticules de latex,

d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;

- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm;
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

B) Les matériaux nanostructurés qui possèdent une structure interne ou de

surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets** : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm.
- **Les nanocomposites** : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanoobjets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.

- **Les matériaux nanoporeux** : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des **matériaux nanoporeux** qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « nanomatériaux manufacturés ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultra-fines, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.

Enfin, des particules ultra-fines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus. [2]

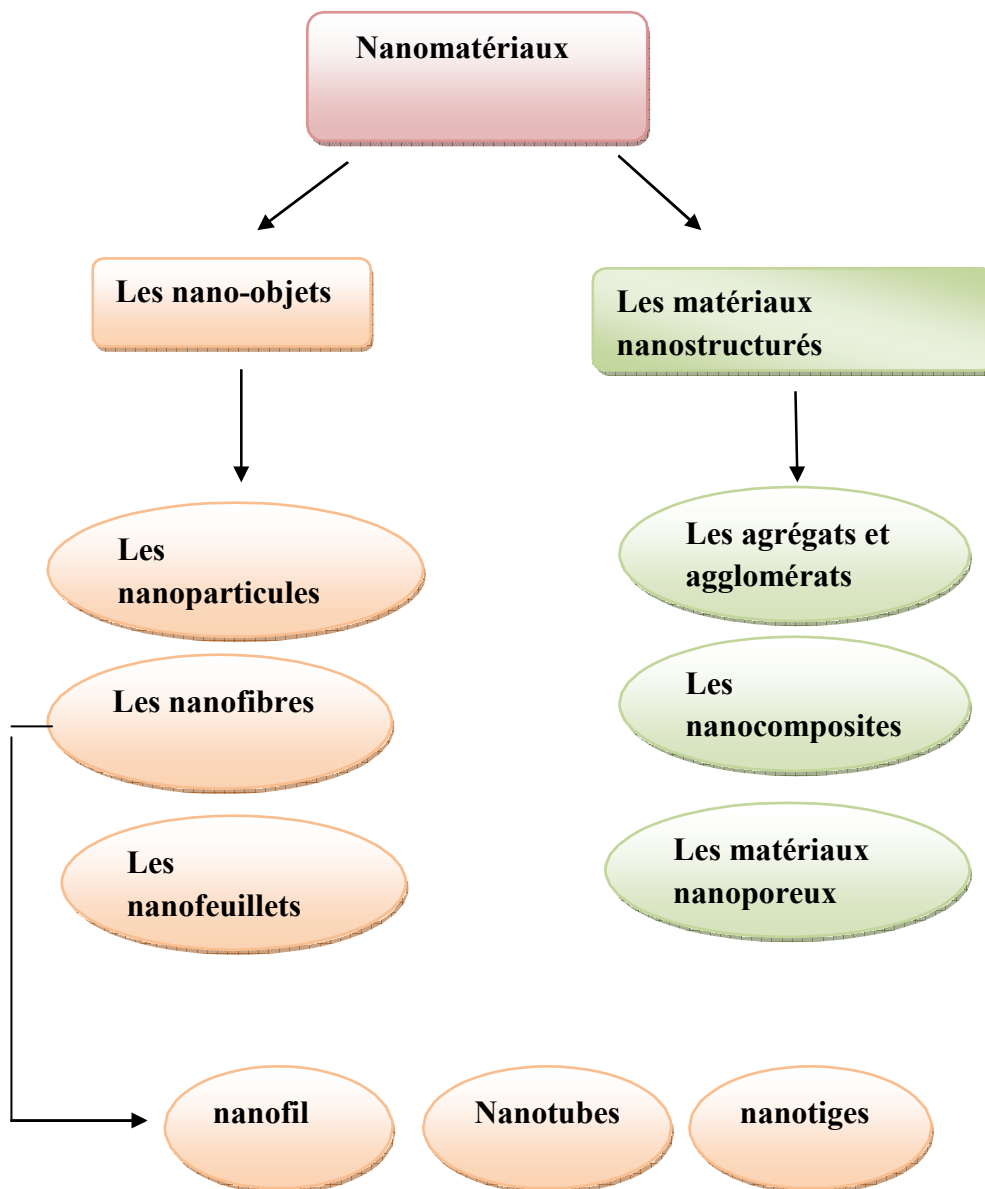


Figure I.1 : classification des Nanomatériaux.

I.4. Procédés de synthèse des nanomatériaux

I.4.1. par voie physique

I.4.1.a. Ablation laser

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser pulsée ou PLD (Pulsed Laser Deposition) ont été réalisés par H.M. Smith et A.F. Turner à l'aide d'un laser à impulsions à rubis ($\lambda = 694$ nm). Par la suite, la technique de l'ablation laser est faiblement développée à cause du manque de fiabilité des premiers lasers mais également de leur coût. C'est au milieu des années 70 que le premier élan de la PLD a lieu grâce au développement des lasers à « Q-switch » électroniques délivrant de fortes irradiances et permettant ainsi l'utilisation d'une plus large gamme de matériaux. Le véritable essor de l'ablation laser date cependant de la fin des années 80 avec la réalisation de films minces de supraconducteurs à haute température critique (Y-Ba-Cu-O).

Depuis, cette technique s'est considérablement développée (en parallèle avec le développement des lasers) avec la réalisation de films minces épitaxiés (d'oxyde, de nitrure, de métaux...), de multicouches... Ceci est dû aux caractéristiques particulières de la PLD qui présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôts de couches minces, comme:

- un procédé hors équilibre thermodynamique qui permet de déposer tous les types de matériaux,
- la conservation supposée de la stœchiométrie de la cible dans la couche mince,
- un contrôle de la stœchiométrie du film possible suivant la nature du gaz ambiant,
- faible contamination par des impuretés,

L'ablation laser consiste à focaliser le faisceau laser à impulsions brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis, et de placer ensemble dans une enceinte sous atmosphère contrôlée c'est-à-dire vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur le substrat.

Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de 10 km/s) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince.

La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser.

Les mécanismes mis en jeu au cours d'un dépôt par ablation laser sont très complexes, on peut les définir en quatre grandes étapes :

- l'interaction faisceaulaser-cible,
- la formation du panacheplasma,
- l'interaction panache plasma-substrat. [3 ,4, 5,6]

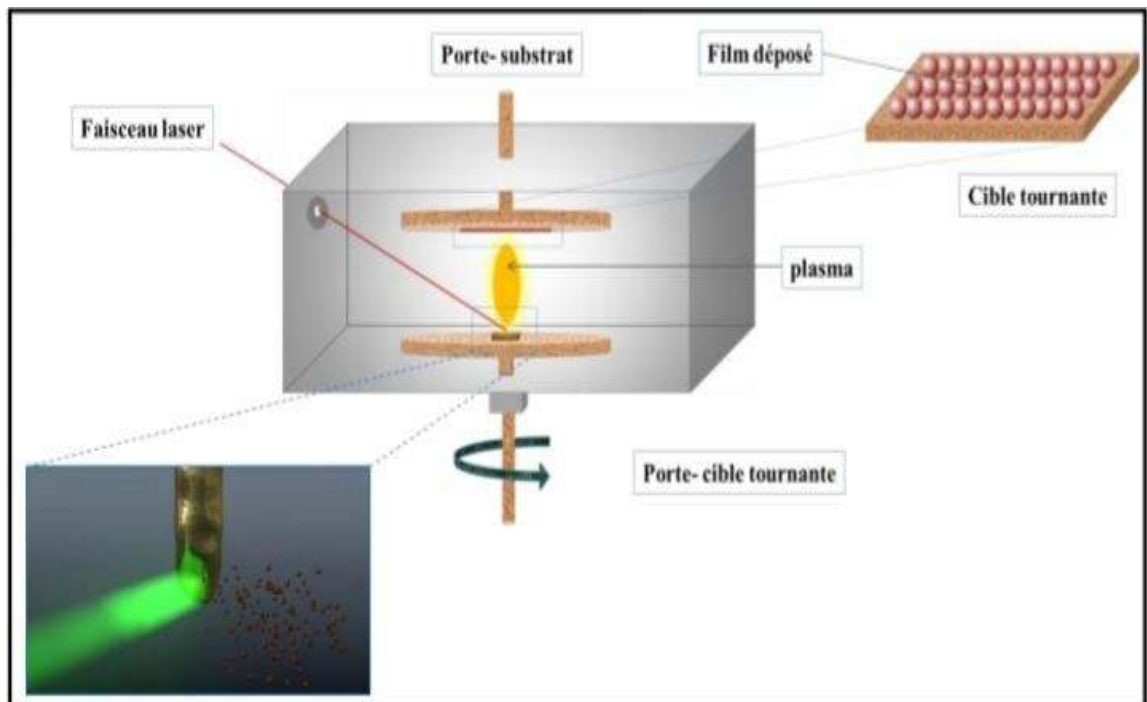


Figure I.2 : Principe de l'ablation laser.

I.4.1.b . Implantation ionique

L'implantation ionique a vu ses premières applications industrielles au début des années 70, dans le domaine des semi-conducteurs.

Cette opération est devenue une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice et est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs, pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Elle consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. [7]

I.4.1.c. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions de gaz rares c'est-à-dire (argon ou krypton) accélérés sous l'action d'un champ électrique c'est-à-dire à établir un plasma de gaz rare au voisinage de la cible d'un matériau à pulvériser par décharge. L'énergie des ions incidents doit être suffisamment élevée pour arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. [8, 9]

Le principe de pulvérisation peut se décrire en trois temps. En premier lieu, le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma.

Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Enfin, des atomes (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge. [10]

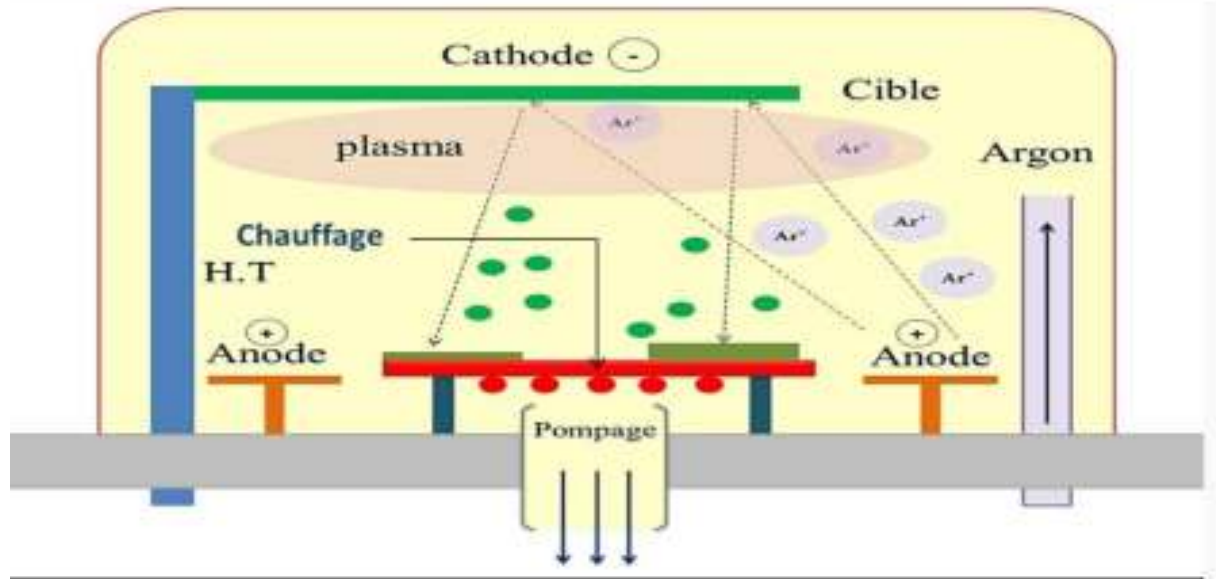


Figure I.3 : Principe de la pulvérisation cathodique.

I.4.1.d. Élaboration par plasmachaud

On établit entre deux électrodes un courant continu de forte intensité, sous faible tension. Pour des atmosphères raréfiées, il se forme un plasma, avec, au cœur, des températures très élevées, de l'ordre de 10 000 °C. Dans certaines conditions (pressions intermédiaires, supérieures à 10^2 Pa) il se forme sur l'anode un impact de l'arc suffisamment localisé pour en entraîner la vaporisation. Les atomes ainsi extraits se retrouvent sous forme d'ions dans le plasma, et forment les amas à la périphérie de ce dernier. La collecte s'effectue à la sortie de l'espace où se développe le plasma sur une paroi refroidie à l'azote liquide. [8]

I.4.1.e. Pyrolyselaser

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. C'est une méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50 nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Son principe repose sur l'interaction entre les jets croisés d'un faisceau laser infrarouge CO_2 et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans

le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le rendement chimique peut aller jusqu'à 90% dans le cas des précurseurs gazeux.

Parmi les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération. [11]

Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres a été synthétisée (Si, SiC, SiCN, SiCNAl_Y, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, etc.). [12]

I.4.1.f. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats c.-à-d. à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation). [13]

I.4.1.g. Méthode aéroso

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique donnée en suspension dans un milieu gazeux. La synthèse de nanoparticules peut être obtenue par oxydation dans des flammes à très haute température ou plasma thermique à partir de précurseurs gazeux ou liquides amenés sous forme d'aérosol. La formation d'un aérosol ne nécessite pas un grand volume de liquide. La durée de réaction est très courte et permet l'obtention de particules pures avec un débit et un rendement intéressants. Ce procédé permet notamment la

production de plusieurs tonnes par an de dioxyde de titane, silice ou noir de carbone.

[9]

I.4.1.h. Décharge électrique

Cette méthode consiste à créer un arc électrique par passage d'un courant de haute intensité entre deux électrodes dont l'anode est constituée du métal à évaporer. Un jet d'hélium sous haute pression, synchronisé avec la décharge électrique permet de thermaliser et de déposer les agrégats sur les parois internes de la chambre d'évaporation. La taille de ces agrégats peut être modifiée en contrôlant la vitesse du jet d'hélium. Il est possible de changer la composition chimique des nanoparticules en modifiant la nature de l'électrode à évaporer. Ainsi, il est possible d'embrober les nanoparticules par du carbone amorphe ou graphitique en utilisant une anode de graphite creuse contenant le métal à évaporer. Il y a alors co-évaporation du métal et du carbone sous l'influence de l'arc électrique, et cette méthode fait apparaître des nanotubes, ou des structures fullerènes.[8]

I.4.1.i. Micro-ondes

Les micro-ondes sont utilisées couplées aux voies de synthèse des nanoparticules, d'une part, pour permettre un chauffage plus rapide du milieu par le transfert de l'énergie micro-onde en énergie thermique dans les milieux polaires et, d'autre part, pour accéder à un chauffage à cœur et donc à une meilleure homogénéité en température du milieu réactionnel. Ce meilleur contrôle du procédé de synthèse permet d'accéder à des particules nanométriques. A titre d'exemple, des particules de nickel de 7 nm sont obtenues par réduction de l'hydroxyde de nickel dans l'éthylène (Yamamoto et coll., 2004) et des particules d'argent de 24 nm sont obtenues par réduction du nitrate d'argent en solution aqueuse avec du formaldéhyde comme réducteur et du trisodium citrate comme surfactant (Yin et coll., 2004). Sur ce même principe, les micro-ondes peuvent être couplées à différents procédés:

- de fabrication de nanotubes de carbone par ablation laser ou par décomposition catalytique;
- d'élaboration de couches minces d'épaisseur nanométrique par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. [12]

I.4.2. par voie chimique

I.4.2.a .Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Cette réaction peut être activée par un chauffage du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma).

Le procédé CVD est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semiconducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Ces techniques sont utilisées pour réaliser des dépôts denses mais aussi pour obtenir des organisations nanostructurées. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nanofils de Si, GeO₂, Ga₂O₃ et de bâtonnets de ZnO.[14]

À la vapeur produite à partir d'un matériau source, on substitue des gaz réactifs ou des produits réactifs pulvérulents qui sont mélangés au gaz neutre porteur avant d'être introduits dans la chambre de réaction. Ici encore, il convient d'ajuster les paramètres de l'élaboration de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées. L'augmentation de la température, conduisant dans des conditions extrêmes à un accroissement dit « explosif » du nombre de germes, permet par exemple de tarir la quantité de matériau disponible pour leur croissance. On peut soit chauffer le mélange réactif dans un four, soit développer un plasma, obtenu en faisant passer un courant fort entre deux électrodes ou en irradiant en hyperfréquence (méthode qui a l'avantage d'éviter la contamination par le métal des électrodes), soit encore l'irradier par laser. Cette dernière technique est la meilleure car elle permet un chauffage très localisé et des gradients de température très

importants autour de la zone irradiée, ce qui permet d'optimiser la taille des nanoparticules. Ces technologies ont été utilisées pour produire des poudres nanométriques de nitrures ou de carbures de silicium et des métaux du début des séries de transition (Ti, Zr, Hf...). [8]

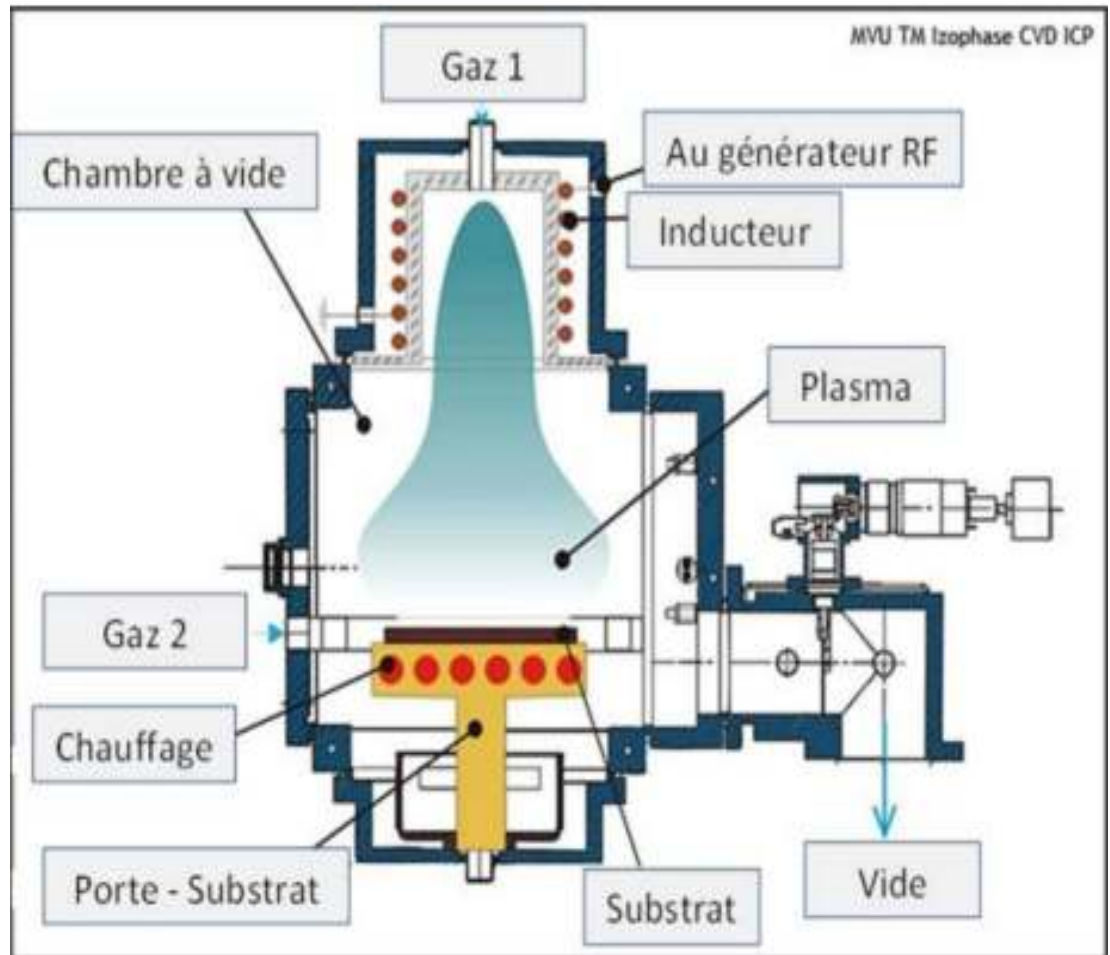


Figure I.4: Principe de l'évaporation thermique [15].

I.4.2.b. Réaction en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactifs c'est-à-dire réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.). C'est la voie la plus classique d'obtention de nanoparticules. Ainsi, la plupart des métaux peuvent être réduits à partir d'une solution aqueuse en augmentant le pH ou en

augmentant la concentration en ions du métal que l'on veut produire sous forme de nanomatériaux. L'un des moyens employés pour éviter la croissance des cristallites est l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nano-réacteurs. Ces deux voies sont présentées successivement. Les surfactants sont des produits dont les molécules comportent à la fois des sites qui attirent le solvant et d'autres sites qui le repoussent. De ce fait, le surfactant organise le solvant autour des cristallites qui se repoussent à cause d'effets électrostatiques d'une part et d'autre part d'effets entropiques (les mouvements des chaînes moléculaires de surfactant se trouvent limités spatialement).

Pour le nanoréacteur, cette voie consiste à effectuer la réaction chimique au sein de gouttelettes de microémulsions.

Elle consiste en deux étapes principales :

- préparation de deux microémulsions identiques contenant chacune un des deux réactifs ; mélange des deux microémulsions conduisant par diffusion des réactifs ou par réarrangement des microémulsions à la mise en contact des réactifs et à la formation des nanoparticules. [8 ;12]

I.4.2.c .Réactions en milieu solide

Dans cette rubrique se retrouvent des méthodes très diverses :

- la cristallisation d'alliages métalliques amorphes (cristallites de Nd-Fe-B);
- la synthèse par diffusion à l'état solide de nanoparticules au sein d'un verre puis cristallisation (par exemple amas de semi-conducteurs : CdS, CdTe, CuCl). Dans certains cas les amas sont séparés par dissolution de la matrice;
- la production de nano-amas de platine dans un film de carbone vitreux, à partir de la réaction d'un précurseur organométallique du platine sur un composé diacétylénique, qui conduit à une macromolécule portant des atomes de platine isolés, que l'on convertit par pyrolyse, les atomes de platine se réunissant en amas .
- la synthèse au sein de polymères (comme le Nafion) qui présentent des sites échangeurs d'ions (par exemple particules de Fe₂O₃) ; la réaction entre des corps qui se trouvent confinés par un environnement limitant (couloirs dans les NaSiCON₃, plans d'insertion dans les composés graphitiques, cages de zéolithes

échangeuses d'ions), avec dans ce dernier cas la possibilité d'avoir une organisation ordonnée entre amas, reproduisant la structure cristallographique de la zéolithe. [8]

I.4.2.d. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

Le principe de base du procédé sol-gel est la transformation permettant le passage du sol au gel c'est à dire : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire). [12,16]

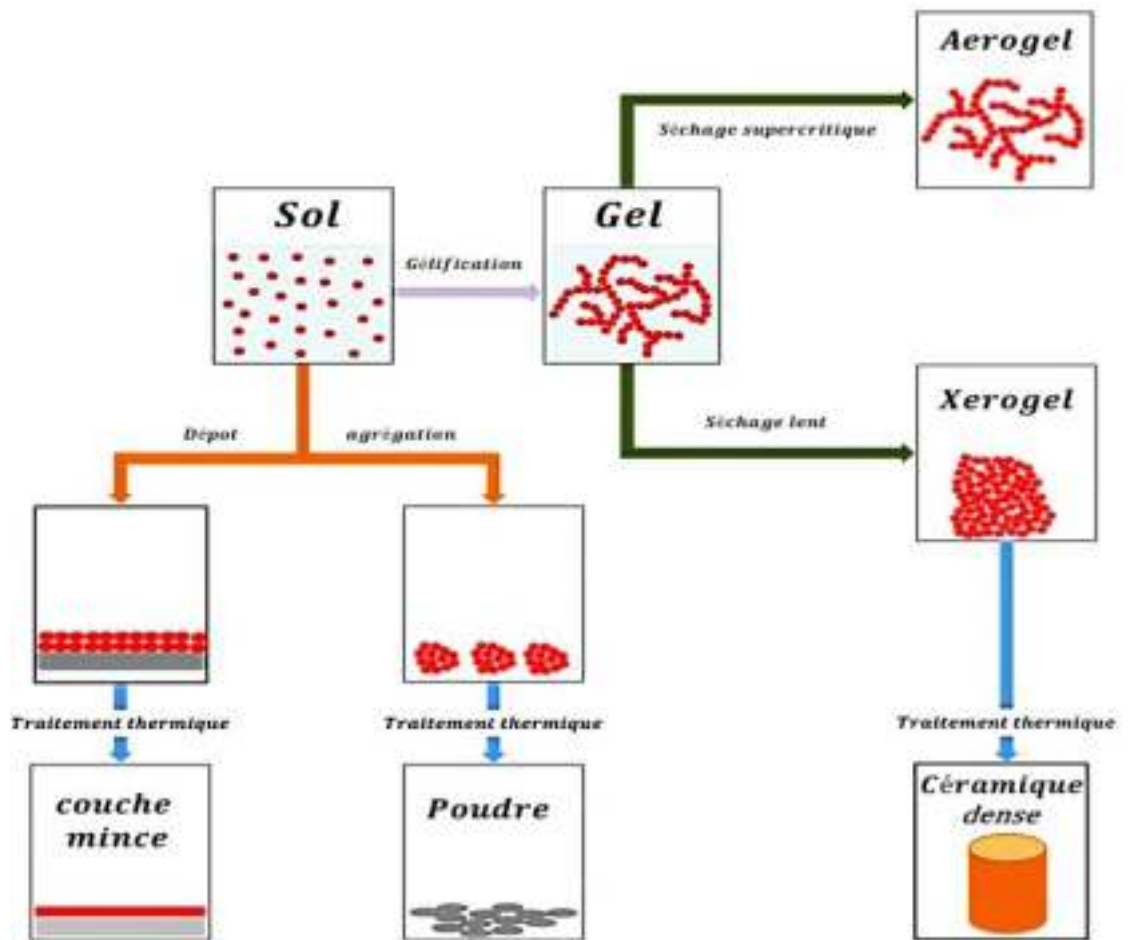


Figure I.5: Principe de Techniques sol-gel.

I.5. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline. Certains outils de synthèse (par exemple les torches à plasma) délivrent dans certains cas des nano-objets à l'état vitreux. On peut également citer les fullerènes, qui sont une forme cristalline particulière du carbone pur. Certains fullerènes, tels les « buckyballs » sont de formes sphériques et peuvent dès lors être qualifiés de nanoparticules. [17]

I.6 . Différentes formes des nanoparticules

Par définition les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres.

Ils peuvent se présenter sous la forme de nanosphère ; nanoprisme; nanofibres , nanotiges , nanofiles , Nanofeuil ou nanotubes...etc.

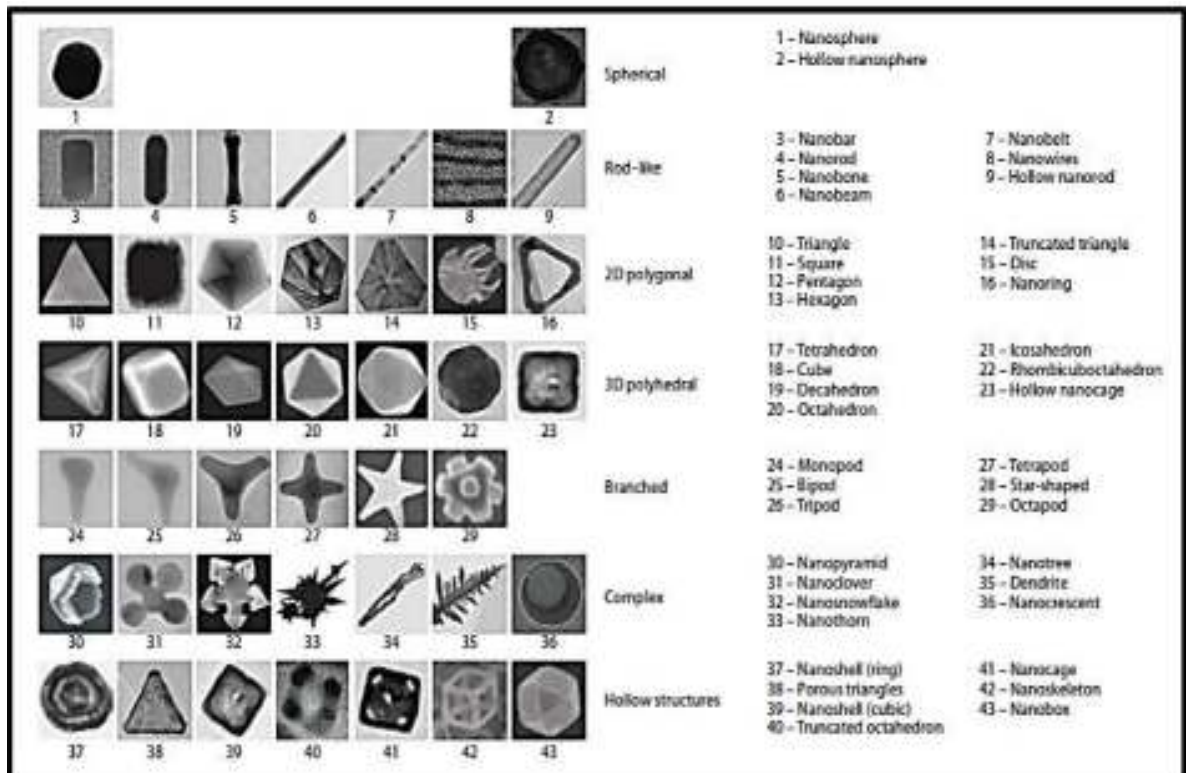


Figure I.6 : Différentes formes des nanoparticules[18].

I.7. Procédés d'élaboration des nanoparticules(poudre):

- **précipitation** est largement utilisée. Celle-ci a pour avantage d'être réalisée à température ambiante ou modérée ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Cette voie de synthèse consiste à précipiter un sel métallique (comme l'acétate, le nitrate, le sulfate ou le chlorure de zinc de formulation respective $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ ou ZnCl_2) en milieu basique (NaOH , KOH , LiOH , NH_4OH ...). Après dissolution du sel en milieu aqueux, l'incorporation de la base va précipiter les ions Zn^{2+} pour former de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [19] ou des précipités plus complexes en fonction du pH
- **co-précipitation** : Ce procédé est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de ZnO elle est consistée à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, La poudre préparée par la synthèse co-précipitation est de bonne qualité, elle a des particules très fines et la température de calcination très basse, mais cette méthode est plus coûteuse et la gamme de valeur du pH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de pH de la solution, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [20-23]
- **La synthèse sous pression par voie hydro- ou solvothermale** est également assez répandue [24,25]. Cette méthode de synthèse a pour avantage de permettre la synthèse de nanoparticules de différentes tailles et morphologies en fonction de la température, du temps de réaction, du pH... (nano-bâtonnets, feuillets, polyèdres ...). Ce procédé a pour objectif d'augmenter la réactivité entre un précurseur sous forme particulaire et un fluide qui sous l'effet de la température en milieu confiné va se dilater et donc générer une pression. Les réactions s'effectuent à des températures comprises entre 100 et 300°C dans un autoclave en utilisant encore $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ou ZnCl_2 comme précurseur et en ajoutant différentes bases inorganiques (NH_4OH , hydroxydes de métaux alcalins...).

- **La voie sol-gel en milieu alcoolique**, est quant à elle une méthode simple, reproductible et peu coûteuse qui permet l'obtention de suspensions colloïdales avec des particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 10 nm et de polydispersité faible. Cette suspension peut être ensuite précipitée, lavée et séchée afin d'obtenir le ZnO pulvérulent (à manipuler avec précaution). Par exemple, à partir des travaux pionniers de Koch *et al.* [26] et Bahnemann *et al.* [27], Spanhel et Anderson ont mis au point une méthode consistant à dissoudre à chaud du $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en milieu alcoolique puis à ajouter une solution d'hydroxyde de lithium (LiOH) [28]. En fonction du pH et de la température de synthèse, les particules présentent des tailles de cristallite légèrement différentes (3 à 6 nm). L'utilisation de soude et de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ est également référencée dans la littérature et permet la formation de nanoparticules présentant des tailles inférieures à 10 nm [29,30]. Des nanoparticules de ZnO sphériques ou sous forme de bâtonnets peuvent être obtenues par cette voie en milieu alcoolique à partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et d'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Cependant, une phase de séchage et de calcination à une température supérieure à 500 °C sous air est nécessaire afin d'éliminer la partie organique issue des précurseurs. Ceci limite la nanostructuration des matériaux obtenus (avec des tailles de cristallites comprises entre 20 et 55 nm)[31,32].
- **La méthode Pechini** [33], mise au point à la fin des années 60, permet également la préparation de l'oxyde de zinc. Contrairement à d'autres voies type sol-gel, la méthode Pechini s'effectue en milieu aqueux. Elle est basée sur la polyestérification entre un α -hydroxy-acide, le plus souvent l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), qui joue le rôle de complexant, et un polyalcool, ce dernier étant en général l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). La réaction met en jeu la chélation d'un cation métallique Zn^{2+} (issu généralement de la dissolution d'un sel métallique comme $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) par l'acide citrique. Intervient ensuite une réaction de polyestérification amorcée par l'ajout d'éthylène glycol (EG) à environ 150 °C qui forme un gel. Après une étape de calcination sous air, une poudre de ZnO nanométrique est obtenue. La morphologie du matériau est fortement dépendante du ratio EG/acidecitrique

utilisé (l'augmentation du ratio conduit à la formation de nano-bâtonnets au détriment de nanoparticules sphériques $\text{Ø} \approx 20 \text{ nm}$) [34].

L'oxyde de zinc peut également être synthétisé sous forme de nanoparticules par

- **voie organométallique.** Cette voie de synthèse mise en place par Monge et al. est basée sur l'hydrolyse d'un précurseur organométallique (le dicyclohexyl de zinc (II) de formule $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$) [35]. La décomposition du précurseur a lieu directement à l'air lors de l'évaporation du solvant. La stabilisation des nanoparticules sous formes de nano-disques ou de nanobâtonnets de taille inférieure à 10 nm est assurée par l'utilisation de ligands aminés à longues chaînes carbonées (hexadécylamine HDA, 1,8-diaminooctaneDAO...).
- **Voie physique Pyrolyselaser**

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. C'est une méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50 nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Son principe repose sur l'interaction entre les jets croisés d'un faisceau laser infrarouge CO_2 et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le rendement chimique peut aller jusqu'à 90% dans le cas des précurseurs gazeux.

Parmi les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération. [11]

I .8. Les applications des nanoparticules :

La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et les fonctions des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent leur donner une diversité d'applications dans de nombreux domaines : les matériaux, la médecine, la biotechnologie, l'environnement, la chimie, la physique, l'électronique, la photocatalyse, l'énergie, etc.

Tableau I.1: Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité [36].

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité, confort, matériaux autonettoyants; réduction de : la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures.
Électronique et communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition, polymères et composites nanostructurés qui permet le développement de composants électroniques souples et de papier électronique.
Industrie chimique et matériaux	Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion, couches fonctionnelles (isolation thermique, antiadhésif, antistatique), peintures, vitres et vêtements photoactifs et autonettoyants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse), catalyseurs structurés, recouvrements ultra résistants et outils de coupe extrêmement durs.
Santé et industries pharmaceutique,	Nouvelles approches pour : diagnostic médical plus précis (marqueurs fluorescents, contraste accru en imagerie, meilleure caractérisation de certains paramètres) et traitement

<p>biomédicale, biotechnologique et des cosmétiques</p>	<p>mieux ciblé et plus efficace, microlaboratoires à biopuces et minisenseurs sensibles En cosmétique, amélioration de propriétés optiques (protection contre l’UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l’eau), de la brillance et de la transparence des produits et développement de nouveaux produits antirides, antivieillessement et antibactériens.</p>
<p>Agriculture</p>	<p>Développement des modes de solubilisation sur demande, meilleure absorption de pesticides, fertilisants et autres substances chimiques agricoles. Optimisation de la production animale par libération d’hormones de croissance et de vaccins sur demande, détection de pathogènes chez les animaux ou les plantes.</p>
<p>Énergie</p>	<p>Amélioration des performances des systèmes de production et d’utilisation de l’énergie; stockage de l’hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion; optimisation de l’efficacité de l’énergie éolienne, fenêtres intelligentes, de barrières thermiques, matériaux isolants plus efficaces .</p>
<p>Secteur manufacturier</p>	<p>Conception d’équipements pour produire et incorporer les NP dans des produits à valeur ajoutée et assurer la caractérisation et la qualité; ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations d’instruments de mesure; nouveaux processus et nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique et développement d’appareils divers.</p>
<p>Environnement et écologie</p>	<p>Capteurs pour détection de multi-substances en temps réel; réduction des émissions de polluants, dépollution de sites contaminés, traitement des effluents, protection des organismes sensibles et diminution des émissions de CO₂; production d’eau ultra pure, récupération et recyclage des ressources existantes, amélioration de la décontamination et du recyclage des métaux, surveillance de l’environnement.</p>
<p>Sécurité des procédés et produits</p>	<p>Senseurs agissant en temps réel et de contrôle de qualité à l’échelle atomique; la protection contre les copies, papiers</p>

	sécurisés antifraude; procédés de marquage pour la traçabilité
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques, explosifs plus puissants, systèmes furtifs, textiles légers et performants se réparant d'eux-mêmes, systèmes desurveillance miniaturisés et de systèmes de guidage plus précis
Caoutchouc et matières plastiques	Réduction du poids et augmentation de la performance des pneumatiques, durée de vie accrue et recyclage, réduction des émissions sonores. Élimination d'électricité statique
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, et amélioration des performances d'usinage.

I.9. Les propriétés d'oxyde de zinc

I.9.1. Les propriétés Générale

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [37].

I.9.2. Les propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [38-39], représentée dans la figure I.7, avec les Paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63/mc [40].

$$\begin{aligned} \text{Zn} : & 0,0,0 ; & 1/3, 2/3, 1/2 \\ \text{O} : & 0, 0, \mu; & 1/3, 2/3, \mu+1/2 \\ & & \text{avec } \mu = 0,375 \\ \text{O}^{2-} : & (0,0, 0); & (2/3, 1/3, 1/2). \end{aligned}$$

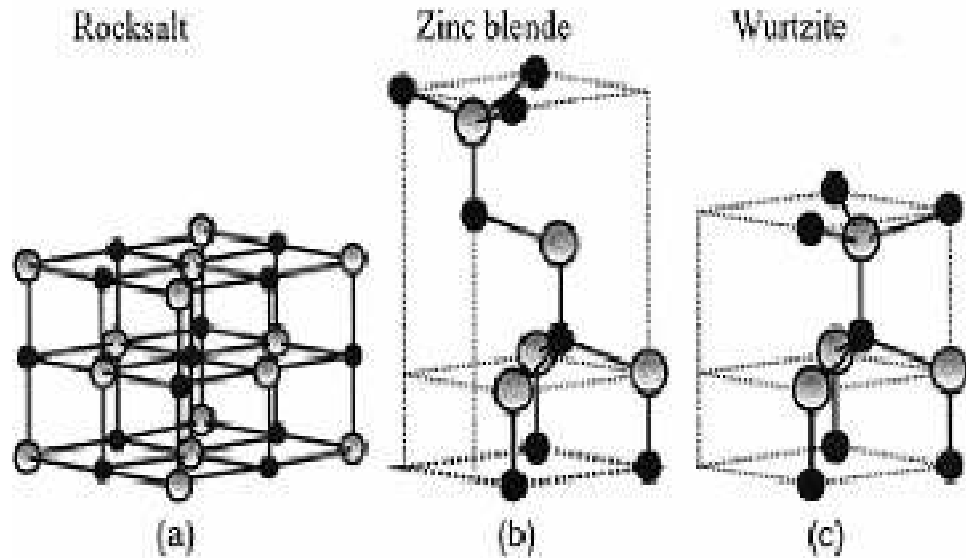


Figure. I.7 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c'est plus petit que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe z et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous -réseaux de l'anion O²⁻ et du cation Zn²⁺. La coordonnée u est définie par la relation suivante:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{C2}{3a^2}$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

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

Où h, k, et l sont les indices de Miller, et a, b = a et c sont les paramètres de la maille le long des directions x, y, et z. Puisque on est concerné par les directions (0 0 2) et (1 0 0) de ZnO, alors h = 0, k = 0 et l = 2 et h = 1, k = 0 et l = 0. De l'équation précédente on trouve C = 2 d(002) et a = 1.1547 d(100).

Tableau. I.2: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d, référence standard ZnO [41].

paramètre	Référence standard ZnO
a = b	3.24982 Å
c	5.20661 Å
2θ(002)	34.421°
d(002)	2.6033 Å
2θ(100)	31.769°
d(100)	2.8143 Å

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines

conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi Conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Les paramètres de la maille élémentaire à 300 K sont $a = (3.2498 \pm 0.0442) \text{ \AA}$, $c = (5.2066 \pm 0.031) \text{ \AA}$, $c/a = 1.6019$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623 \text{ \AA}^3$. La distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins, est de 1.96 \AA suivant l'axe c (1.98 \AA pour les trois autres). Le rayon cristallin pour une coordination tétraédrique est: $Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$. Sa masse moléculaire est de 81.38 g/mole alors que sa densité à 300 K est égale à 5.675 g cm^{-3} . L'oxyde de zinc à une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 62 %) [42, 43]. L'oxyde de zinc est de coloration jaune orangé à rouge sombre et se présente rarement en cristaux mais plutôt en masses compactes, souvent feuilletées. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes :

$O^{-1} s^2 2s^2 2p^4$, $Zn^{-1} 3d^{10} 4s^2 3p^6 3s^2 2p^6 2s^2$ les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I.9.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe IIIBIV qui présente une bande Interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [44]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [45,46]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage, soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [47] ; soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^- , Cl^-). Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la Concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [48]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de

limitation de L'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω. Cm) [49].

I.9.4. Propriétés optiques etluminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme Massive est égal à 2 [50]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son Coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de Réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [51-52]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [45,46]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la Classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un Bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, Différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans Les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui Sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes D'oxygène [53]. Fons et al. [54] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence Des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté Du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes Électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, L'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité Luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison D'excitation (60 MeV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 MeV) et de GaN (21MeV) [55] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autresMatériaux.

I.10. Application de ZnO sous forme depoudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite quantité d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation. [56].

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur les nanomatériaux, les nanoparticules et l'oxyde de zinc a été élaborée. Une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques a été développée. Quelques domaines d'applications des nanoparticules et d'oxyde de zinc.

Chapitre II

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous détaillons dans une première étape le dispositif de dépôt des nanoparticules monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI2A) de l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela .Nous évoquerons ensuite les Techniques de caractérisation des nanoparticules.

II.2 .Synthèse des nanoparticules de ZnO:Fe par la technique Co –précipitation**II.2.1. Méthode de Co –précipitation**

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation 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 les cations métalliques, 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 organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipite doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite[57].

II.2.1.a.Les avantages

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de laprécipitation;
- Haute pureté duproduit;
- Contrôle de la morphologie desproduits;
- Obtention d'une surface spécifique de produitsimportante;
- Nécessitant pas de solvantorganique;
- Faible traitementthermique;
- Faible coût [58 –60].

II.2.1.b. 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.

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constituent des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de co-précipitation car ils déterminent la nature et la stœchiométrie du précipité.

Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse. La méthode de co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

Le contrôle du pH est le point le plus important dans ce type de synthèse surtout les électrodes qui permettent une telle mesure.

II.2.2. Etapes de préparation des nanoparticules

Dans ce travail de mémoire nous expliquons les étapes de préparation des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées par le fer, qui sont basées sur la méthode de Co – précipitation.







II.2.2. a. Matériel utilisé

- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Barre magnétique
- ✓ Spatule et pincette
- ✓ Balance électrique
- ✓ pHmètre
- ✓ Burette
- ✓ Bécher
- ✓ Pissette
- ✓ Epprouvettes
- ✓ Fiole
- ✓ Papier filtre

- ✓ Entonnoir
- ✓ mortier

II.2.2.b.produits utilisées

Tableau II .1: produits utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc.

<p><i>l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$)</i></p>	
<p><i>l'hydroxyde de sodium (NaOH)</i></p>	
<p><i>chlorure de fer</i></p>	
<p><i>éthanol</i></p>	
<p><i>l'eau double distillée</i></p>	
<p><i>l'eau distillé</i></p>	

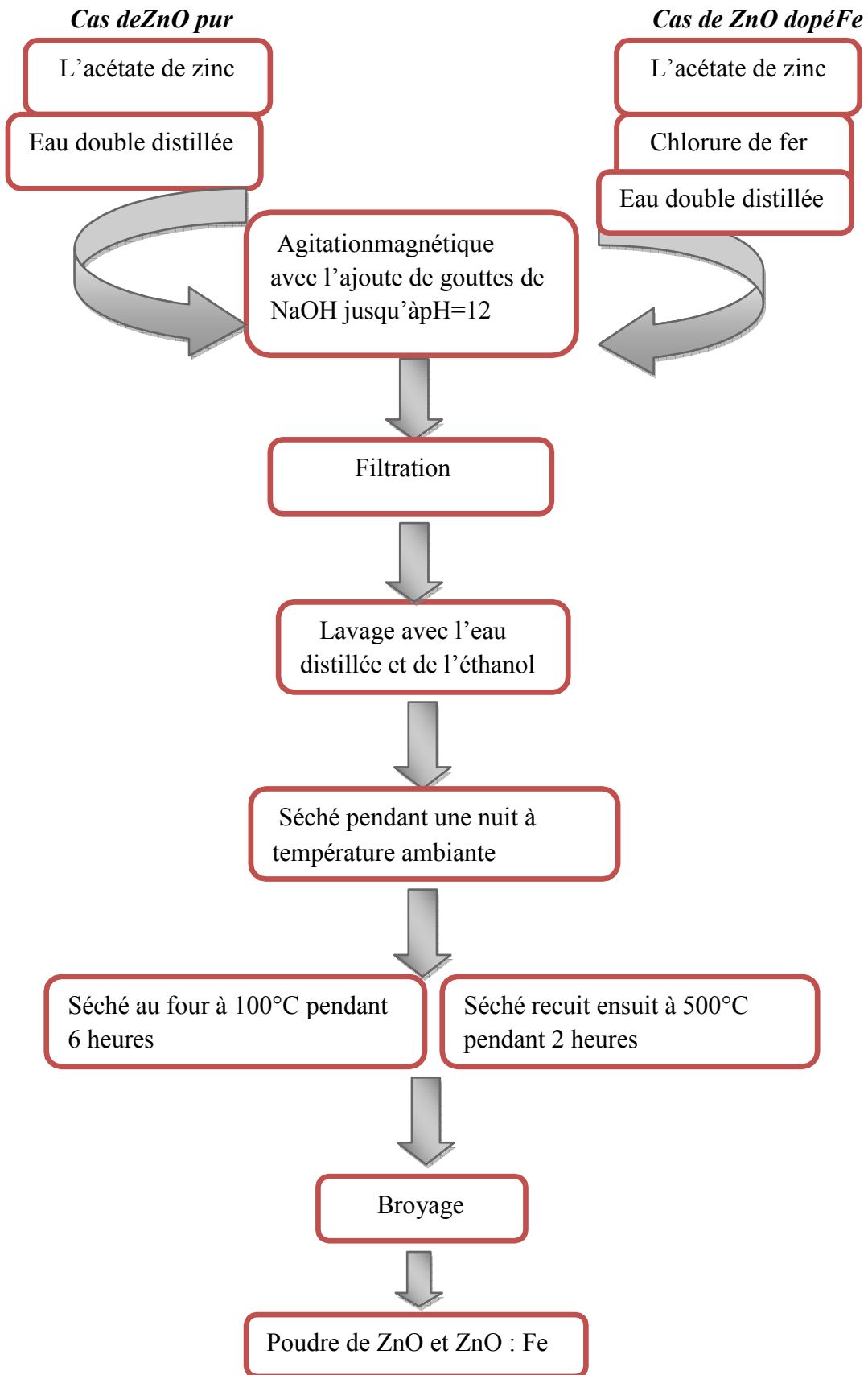


Figure II.1 : méthode de préparation des nanoparticules de ZnO et ZnO :Fe.

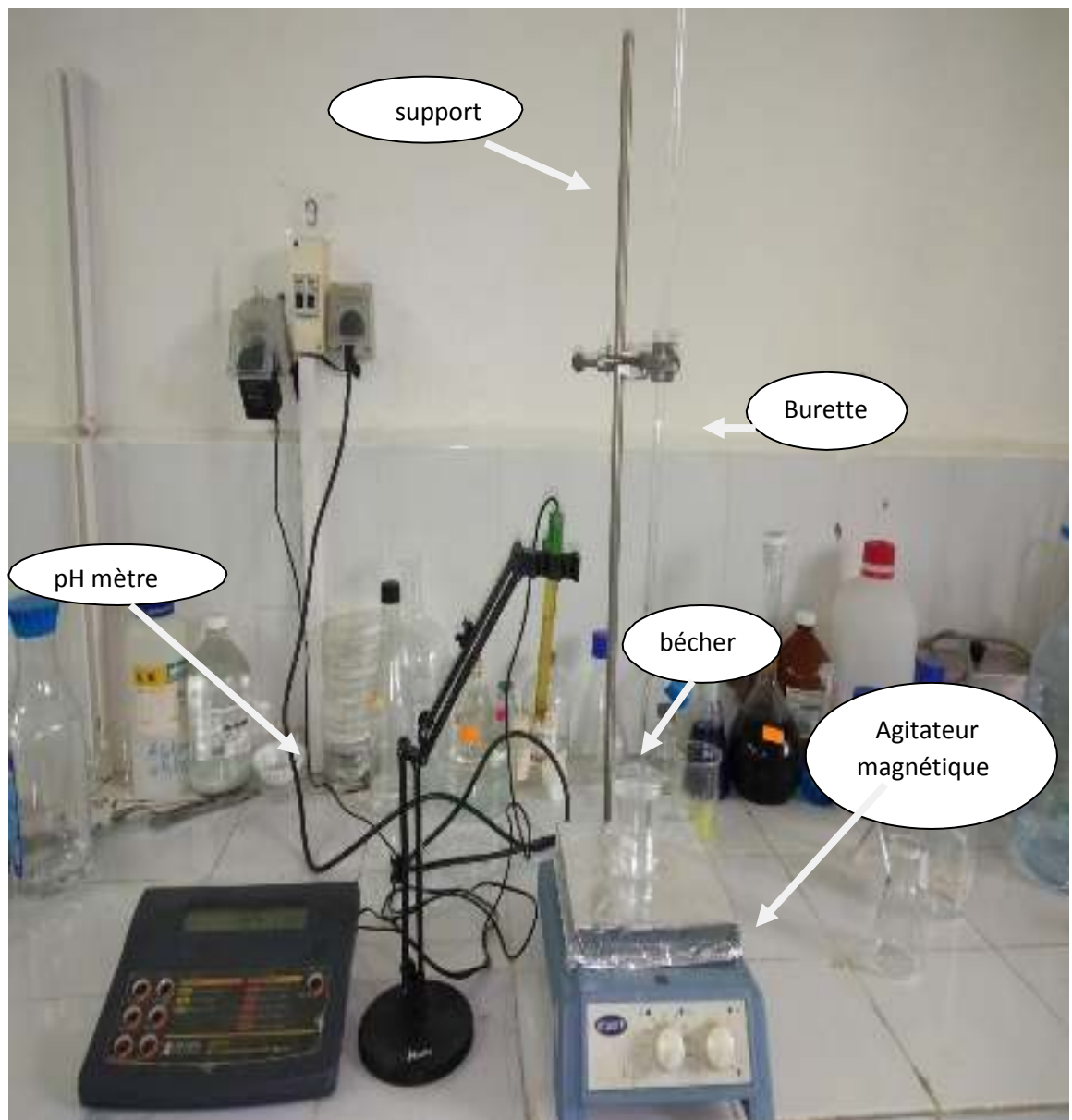


Figure II.2: Montage utilisé dans notre travail.

II.2.2.c. Cas de ZnO pur:

Le ZnO pur a été préparé par la méthode co-précipitation. Dans un bécher, une masse de 2,19 g d'acétate de zinc a été dissoute dans 100 ml de l'eau double distillée et maintenu dans un agitateur magnétique pendant 10 minutes puis nous ajoutons à cette solution une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte à goutte pendant 2 heures pour atteindre la valeur $\text{pH}=12$. Les précipités blancs gélatineux formés ont été filtrés et lavés avec l'eau distillée, de l'éthanol, séchés pendant une nuit à

température ambiante et séché au four à 100°C pendant 6 heures. Le précipité blanc séché recuit ensuite à 500°C pendant 2 heures suivi d'un broyage pour obtenir de fines particules.

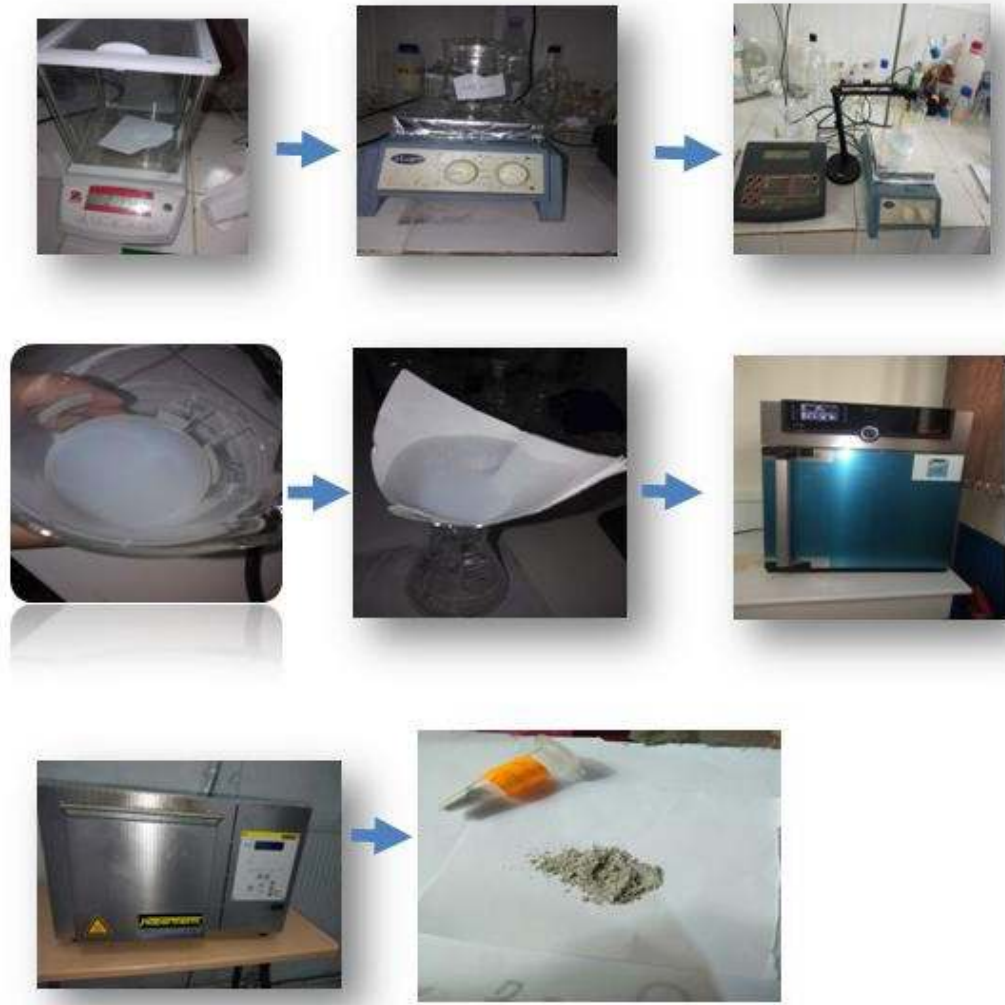


Figure II.3: Le protocole expérimental utilisé pour la préparation des nano poudres de ZnO

II.2.2.d. Cas de ZnO dopé Fe $\{Zn_{(1-x)}Fe_xO [2\%,5\%,10\%]$

Les mêmes étapes de préparation de ZnO non dopé ont été suivies pour la préparation de ZnO dopé Fe, par l'acétate de zinc (0,1M) et du chlorure de fer (0,1M) ont été dissous dans 100ml d'eau distillée (A) et 0,3M de NaOH a été préparé dans 100 ml d'eau double distillée puis ajouté goutte à goutte dans la solution aqueuse initiale (A) sous agitation constante pendant 2 heures pour atteindre la valeur de pH=12. Les précipités verts formés ont été filtrés et lavés avec l'eau distillée et l'éthanol, séchés pendant une nuit à température ambiante et séché au four à 100°C pendant 6 heures. Le précipité vert séché recuit ensuite à 500°C pendant 2 heures suivi d'un broyage pour obtenir de fines particules.

➤ Pour la solution de NaOH

- 1,2 g d'hydroxyde de sodium (NaOH)
- 100 ml d'eau distillée

➤ Pour ZnO dopée Fe [2%]

- 2,13594 g d'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (pureté 99,9%).
- 0,05406 g de chlorure de fer
- 100 ml d'eau double distillée
- 100 ml solution de NaOH

Dans cette expérience, nous avons obtenu $\text{pH}=12$ à un temps d'une heure et une précipitation de $V=69,4$ ml de solution d'hydroxyde de sodium NaOH

➤ Pour ZnO dopée Fe [5%]

- 2,05485 g d'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (pureté 99,9%).
- 0,13515 g de chlorure de fer
- 100 ml d'eau double distillée
- 100 ml solution de NaOH

Dans cette expérience, nous avons obtenu $\text{pH}=12$ à un temps d'une heure et une précipitation de $V=72,4$ ml de solution d'hydroxyde de sodium NaOH

➤ Pour ZnO dopée Fe [10%]

- 1,9197g d'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (pureté 99,9%).
- 0,2703 g chlorure de fer
- 100 ml d'eau double distillée
- 100 ml solution de NaOH

Dans cette expérience, nous avons obtenu $\text{pH}=12$ à un temps d'une heure et une précipitation de $V=82$ ml de solution d'hydroxyde de sodium NaOH



Figure II.4 : les étapes utilisé pour la préparation des poudres de ZnO dopé Fe.

II.3 .Techniques de caractérisation desnanoparticules

Les nanopoudres de ZnO non dopé et dopé Fe synthétisées par la technique Co – précipitation ont été caractérisées par: La difractions des rayons X, et Microscopie électronique à balayage (MEB) et La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie.

II.3.1. Diffraction de rayon X(DRX)

La technique des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance. Cette méthode non destructive permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données. La diffraction d'un rayonnement monochromatique, sur les différentes familles de plans. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre $0,1\text{\AA}$ et 10\AA . Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1\AA , ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté [62].

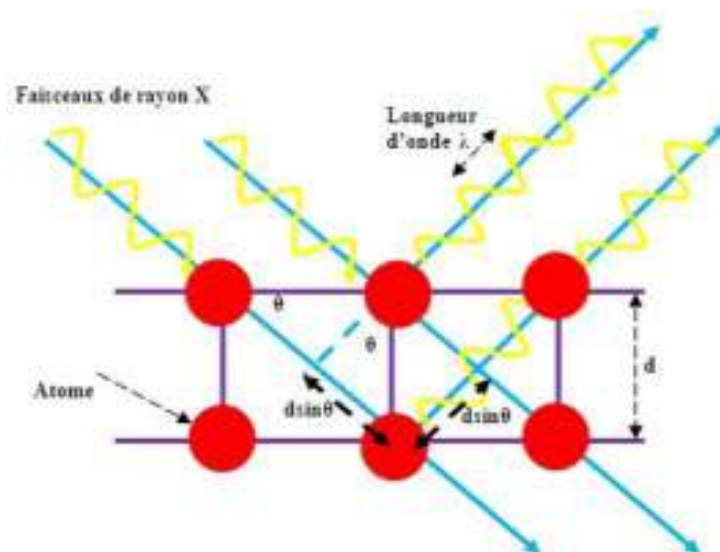


Figure II.5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de **Bragg** qui s'exprime sous la forme:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots \text{(Eq.1)}$$

Où d : est la distance entre deux plans cristallographiques,

θ : est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique,

n : est l'ordre de réflexion (nombre entier) et

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

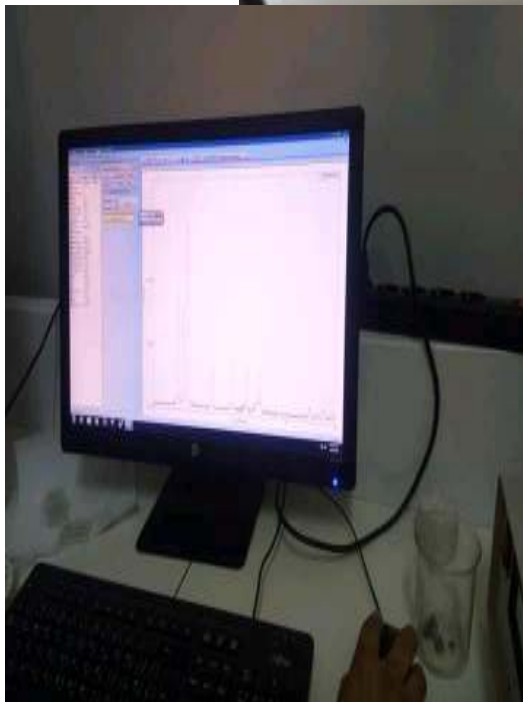
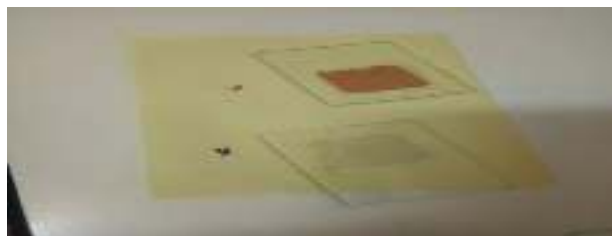


Figure II.6. Image du diffractomètre de type Rigaku Mini Flex 600. (laboratoire universitaire Biskra).

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation et d'analyse de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains et leurs agglomérations selon le grossissement choisi. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successive et à transmettre le signal de détecteur à un écran cathodique dont le balayage exactement synchronisé avec celui de faisceau incident. A partir du moment où le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, deux types d'électrons sont émis : secondaires et rétrodiffusés. Ce type d'électrons renseigne donc sur la topologie de l'échantillon analysé.[63]

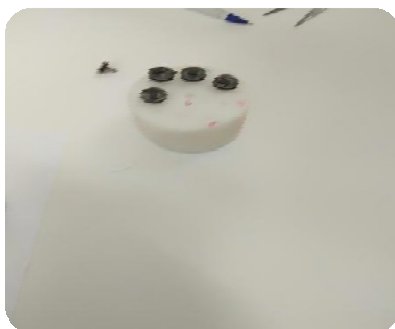


Figure II.7. Le microscope électronique à balayage (MEB). (Biskra)

II.3.3. Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS):

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie : est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDS. Les conditions d'utilisation sont en général une tension d'accélération de 0-20 KeV, avec une distance de travail fixé à 10 mm. Le logiciel de *Genése* est utilisé pour le traitement et l'analyse de spectres EDS.

II.4 .Conclusion

Nous avons élaboré des nanoparticules de ZnO, $Zn_{(1-x)}Fe_xO$ [2%,5%,10%] avec différents concentrations de dopants par la méthode de co-précipitation, Et ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisations: diffraction de rayon X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS).

Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des nanopoudres de ZnO, $Zn_{(1-X)}Fe_XO$ [X=2, 5 et 10%] par la méthode chimique de co-précipitation. Les analyses ont été réalisées par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et Analyse du spectre de dispersion d'énergie (EDX), dans le but d'étude structurale et microstructurales des échantillons.

III.2. Analyses des nanoparticules de ZnO, $Zn_{(1-X)}Fe_XO$ [X=2, 5 et 10%]

III.2.1. La diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) de ZnO pur et dopé au fer (2, 5 et 10%) sont illustrés sur les Figure III.1 et Figure III.2.

À partir de ces spectres, on observe que les pics présent [100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201] sont identifiés comme étant de la structure wurtzite de ZnO avec le groupe spatial P63/mc selon la carte (JCPDS n ° 36-1451) ($a = b = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$) [63].

Les spectres de la DRX montrent l'absence de la formation des phases secondaires de fer telles que Fe, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Ces résultats indiquent que les atomes de Fe ont été incorporés avec succès dans le réseau de ZnO, préservant la structure wurtzite de ZnO [64-66].

Nous constatons que l'intensité des pics de diffraction (101) diminuait avec l'augmentation de la concentration de dopage et que la position du pic se déplaçait vers un angle inférieur, indiquant que la structure wurtzite de ZnO commençait à se dégrader progressivement.

Ces résultats expliquent la modification des paramètres du réseau et du volume unitaire qui confirme le remplacement des ions Zn^{2+} par des ions Fe^{3+} , qui peut être dû à la différence de rayon ionique de Zn^{2+} (0,74 Å) par rapport à Fe^{3+} (0,64 Å) [64].

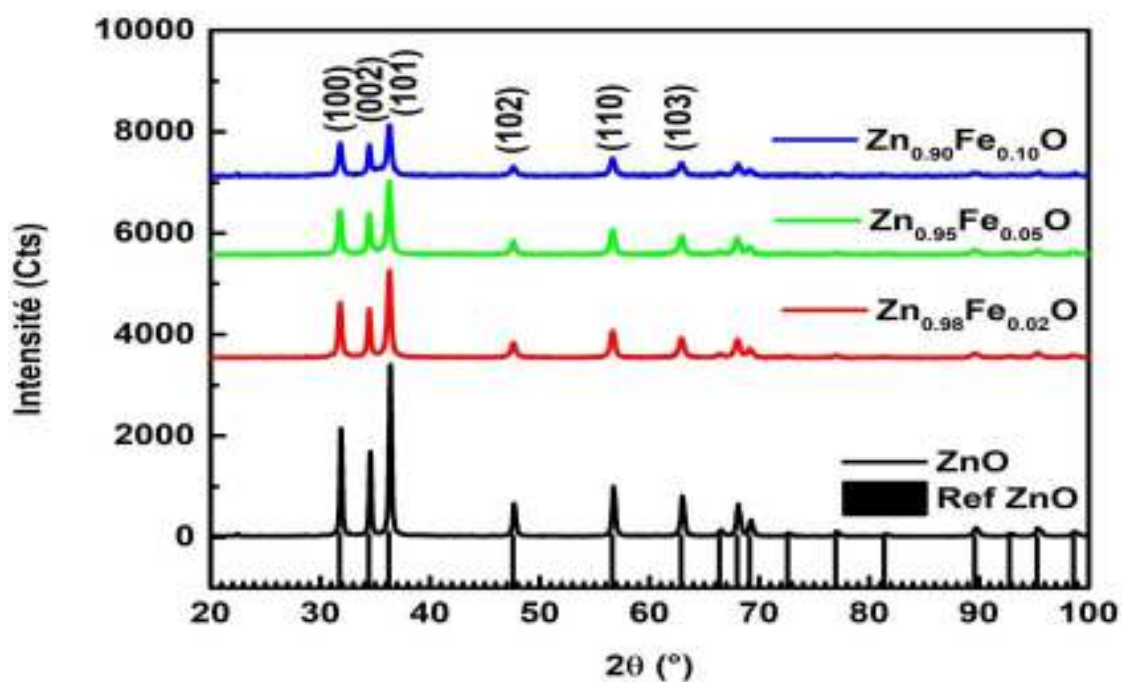


Figure III.1. spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO, $Zn_{1-x}Fe_xO$ [X=2, 5 et 10%]

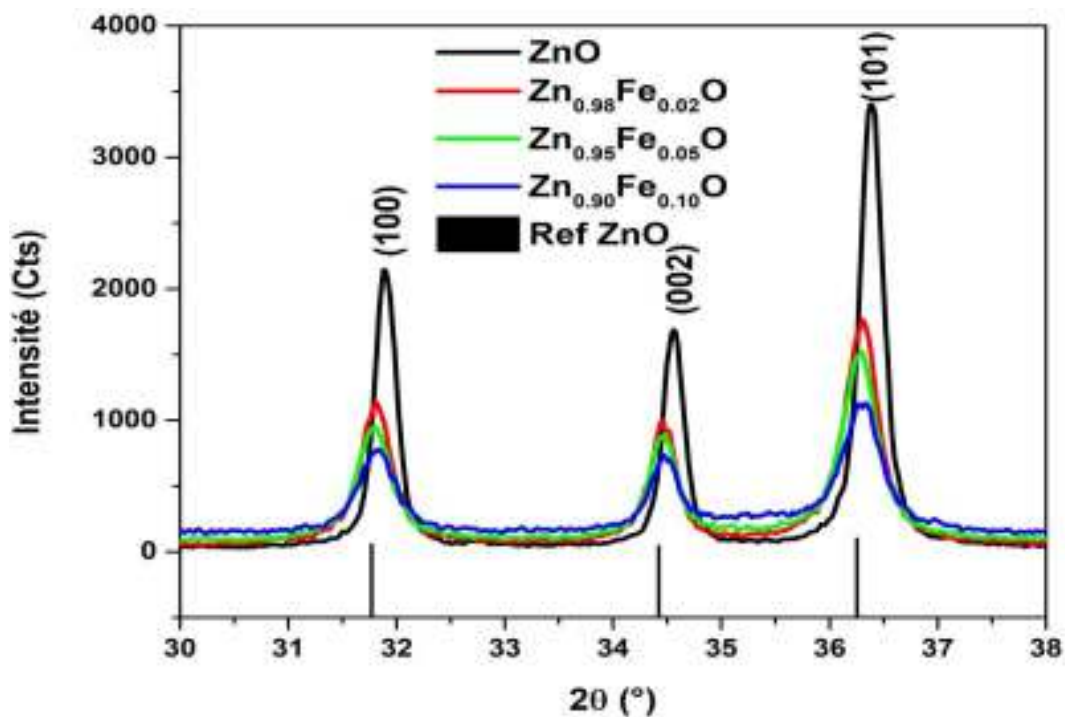


Figure III.2. spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO, $Zn_{1-x}Fe_xO$ [X=2, 5 et 10%]

III.2.2. Analyse morphologique

La morphologie des échantillons synthétisés a été étudiée par MEB et les images obtenues sont présentées sur la **Figure III.3.** (a – d) pour ZnO, Zn_(1-X)Fe_XO [X = 2, 5 et 10%]. Ces images montrent clairement la présence de grands agrégats sphériques de petites nanoparticules individuelles de différentes tailles. Les particules observées sont agglomérées pour tous les échantillons dopés au Fe et ce type d'agglomération provient de l'énergie de surface élevée des nanopoudres synthétisées. À partir de ces images, on voit clairement que la taille des grains a diminué avec l'augmentation de la concentration de dopage, confirmant que le dopage au fer a freiné la croissance du ZnO. Cette tendance est cohérente avec la variation de la taille des cristallites obtenue par analyse DRX.

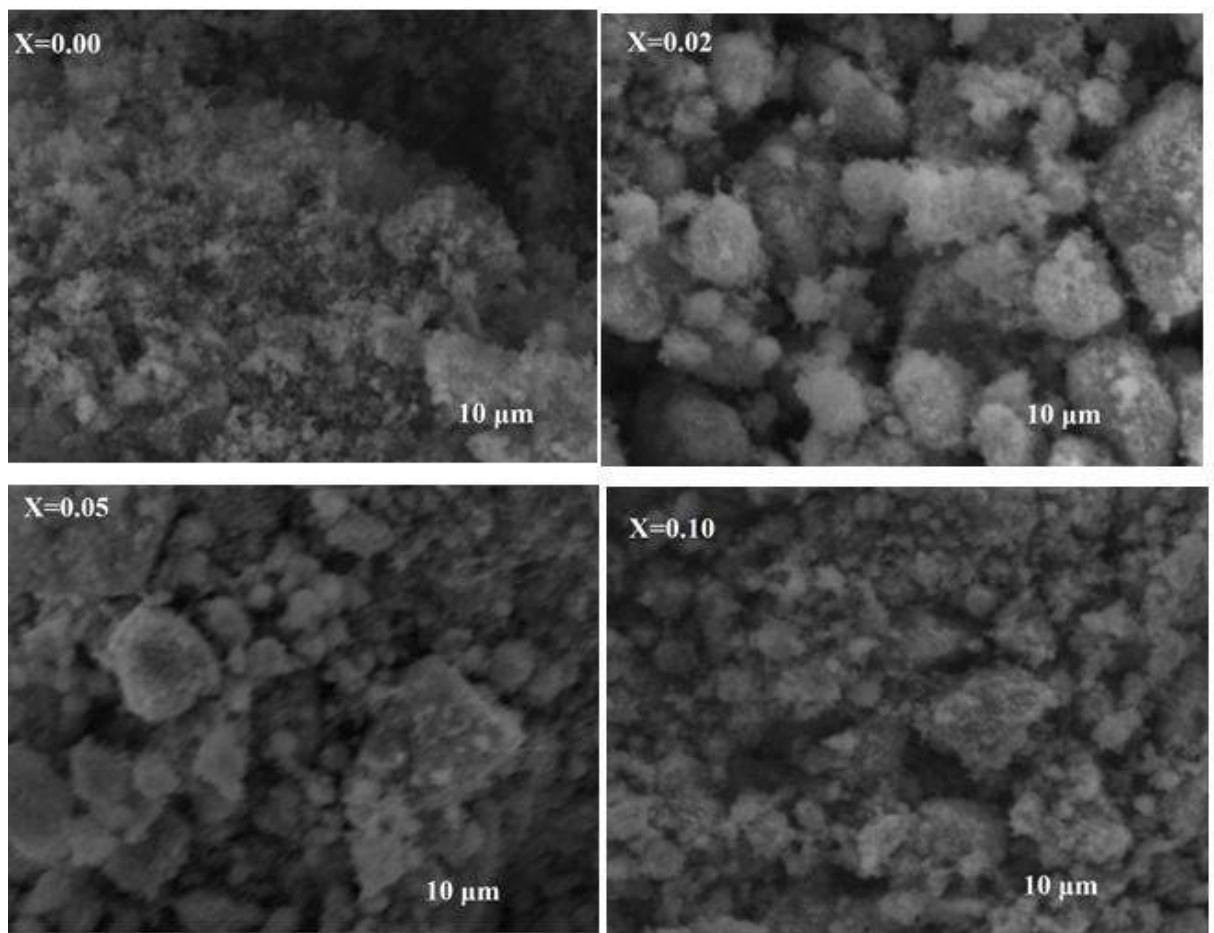


Figure. III.3: Images MEB des nanoparticules ZnO pur, Zn_(1-X)Fe_XO [X=2, 5 et 10%]

III.2.2.a. Analyse du spectre de dispersion d'énergie (EDS)

Les résultats obtenus à partir de la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie sont présentés sur la **Figure III.4**. Les spectres EDS du ZnO non dopé montrent la coexistence de Zn, Fe, O. Les pics des éléments Zn, O et Fe, observés dans l'EDS spectres sont la preuve de la formation de la phase ZnO et de l'augmentation du pic Fe, confirme la substitution Fe / Zn dans la structure hexagonale wurtzite.

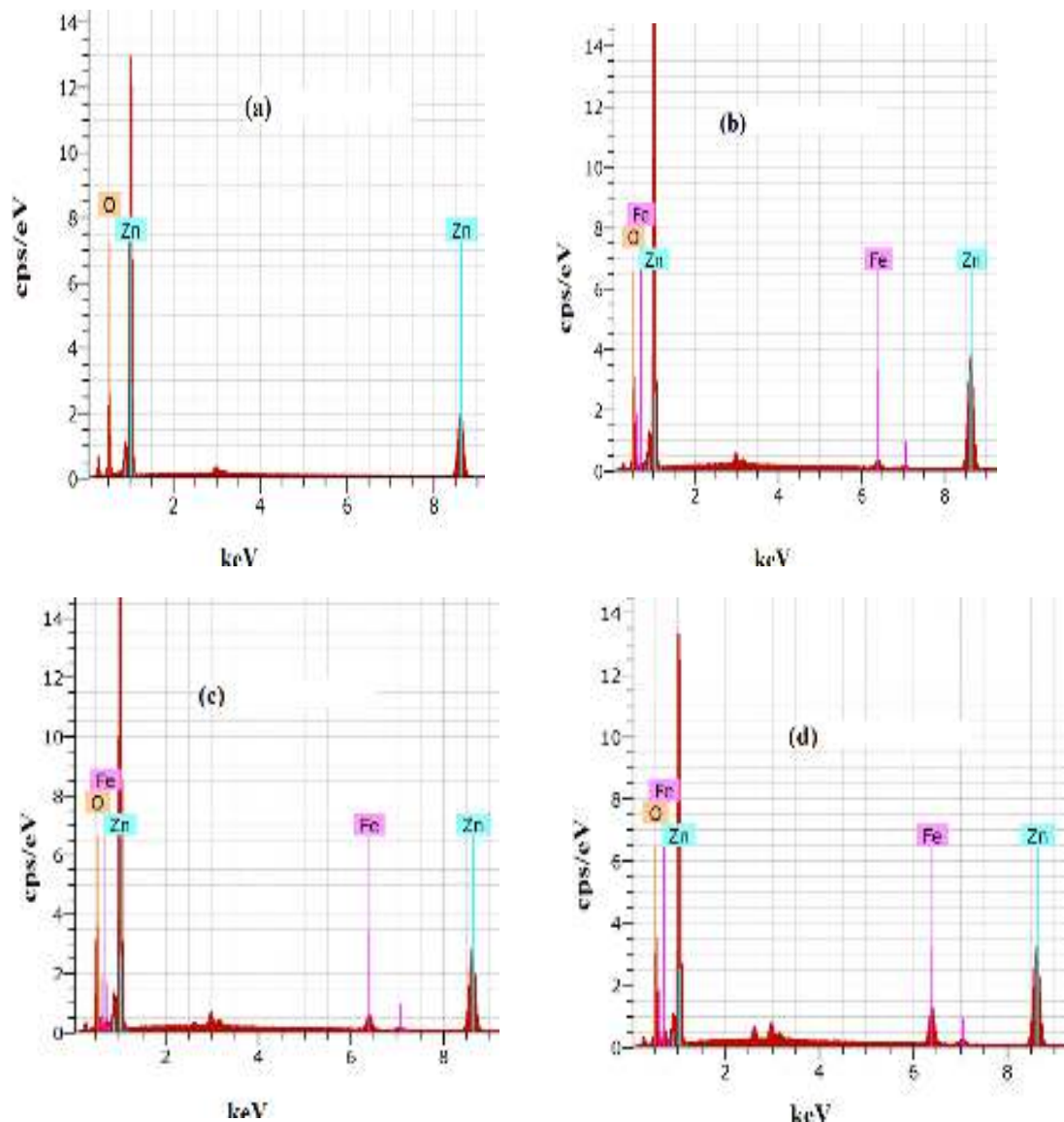


Figure .III.4: Spectres EDS des nanoparticules ZnO Zn_(1-x)Fe_xO [X=2, 5 et 10%]

III.1. Conclusion

Nous avons élaboré des nanoparticules de ZnO, Zn_(1-x)Fe_xO [2%,5%,10%] avec différents concentrations de dopants par la méthode de co-précipitation, Et ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisations : diffraction de rayon X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB) et Analyse du spectre de dispersion d'énergie (EDS).

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés non dopé et dopé (Fe) montre que les nanoparticules se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite.

La morphologie des échantillons synthétisés a été étudiée par MEB et les images obtenues. Pour ZnO, Zn_(1-x)Fe_xO [2%,5%,10%], montrent la présence de grands agrégats sphériques de petites nanoparticules individuelles de différentes tailles, et les spectres EDS du ZnO non dopé montrent la coexistence de Zn, Fe,O.

*Conclusión
Générale*

Conclusion générale

Les nanostructures de ZnO, $Zn_{(1-x)}Fe_xO$ [X= 2%,5%,10%], ont été élaborées par la méthode chimique de co-précipitation, une méthode simple, non couteuse et facile à mettre en œuvre. La caractérisation des poudres synthétisées de point de vue structural a été réalisée par la diffraction des rayons X, microstructurales par la microscopie électronique à balayage MEB et Analyse du spectre de dispersion d'énergie (EDS).

La caractérisation structural par DRX a montré que les nanoparticules de ZnO se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, Ces résultats indiquent que les atomes de Fe ont été incorporés avec succès dans le réseau de ZnO, préservant la structure wurtzite de ZnO.

Les microstructures de nanoparticules de ZnO, $Zn_{(1-x)}Fe_xO$ [2%,5%,10%] montrent la présence de grands agrégats sphériques de petites nanoparticules individuelles de différentes tailles.

Annexe

ANNEXE

1-Zinc acetate dihydrate

CAS:5970-45-6

C₄H₆O₄ Zn.2H₂O

d	1,840 g/cm³
M	219, 51 g/mole
m_p	237°c
Assay Spec	≥ 99.0 %(KT)
Form	Powder
total nitrogen (N)	≤ 0.002%
Chloride (cl)	≤ 5mg/kg
Sulphate (SO₄⁻)	≤ 50mg/kg
Contains	Zinc di (acetate)
As	≤ 0.1 mg/kg
Ca	≤ 10mg/kg
Cd	≤ 5mg/kg
Co	≤ 5mg/kg
Cr	≤ 5mg/kg
Cu	≤ 5mg/kg
Fe	≤ 5mg/kg
K	≤ 50mg/kg
Mg	≤ 5mg/kg
Mn	≤ 5mg/kg
Na	≤ 50mg/kg
Ni	≤ 5mg/kg
Pb	≤ 5mg/kg

2. Iron (III) Chloridehexahydrate

C.A.S:10025-77-1

FeCl₃.6H₂O

Assay%	Min98.0
Insolublematter%	Max 0.003
Acidity(HCl)%	Max 0.5
FreeChlorine(Cl)%	Max 0.001
Nitrogen Compounds(N)%	Max 0.002
Phosphate(PO₄)%	Max0.001
Sutfate(SO₄)%	Max 0.001
Arsenic(As)%	Max 0.0005
Calcium(Ca)%	Max 0.02

Copper(Cu)%	Max 0.003
Ferrousiron(Fe)%	Max 0.03
Lead(Pb)%	Max 0.005
Magnesium(Mg)%	Max 0.03
Managanese(Mn)%	Max 0.08
Potassium(K)%	Max 0.005
Sodium(Na)%	Max0.02
Zinc(Zn)%	Max 0.01

3. Sodium hydroxidepellets

C.A.S. :1310-/3-2

HNaO

WM	40
Assay%	Min97.0
Carbonate(NaCO)	Max 2.0
Chloride(Cl) %	Max 0.01
Phosphate(PO₄)%	Max 0.001
Potassium(K)	Max 0.1
Silicate(SiO₂)%	Max 0.02
Iron(Fe)%	Max 0.001
Heavy metals(Pb)%	Max 0.001
Arsenic(As)%	Max 0.0001
Sulfate(SO₄)%	Max 0.01
Zinc(Zn) %	Max 0.002

Ethanol Absolute C₂H₆O

Assay (on anhydroussubstance)	100%
Assay(v/v)	99.96%
IRspectrum	Passetest
Solubilityinwater	Passes test ACS
volatileImpurities	Passes testPh.Eur
Acidity	Max 0.0001meq/g
Alkalinity	Max 0.0001meq/g
Boilingpoint	78.2°c
Colouration	Max 10APHA

Density(20/20)	0.791
n 20/D	1.361
Substances discolouredbyH ₂ SO ₄	Max 20APHA
Aldehydes (asCH ₃ CHO)	Max 5 ppm
Aldehyde + ketones(as CH ₃ CHO)	Max 10 ppm
Iso-Amylalcohol	Max 0.05 %
Benzene	Max 2ppm
Evaporationresidue	<1 ppm
Formaldehyde	Max 1ppm
Furaldehyde	Max 1ppm
Higher alcohols (standardmixture)	Max 0.02%
kettones(asCH ₃ COCH ₃)	Max 10 ppm
Methanol	Max 100ppm
2-propanol	Max 30ppm
substances reducingKMnO ₄ (aso)	Max 3 ppm
Totalheavy alcohols	Max 100 ppm
Water	<0.1%
Al	Max0.1ppm
B	Max0.02ppm
Ba	Max0.02ppm
Ca	Max0.2ppm
Cd	Max0.02ppm
Co	Max 0.01ppm
Cr	Max0.01ppm
Cu	Max 0.1ppm
Fe	Max0.05ppm
K	Max0.1ppm
Mg	Max0.05ppm
Mn	Max0.01ppm
Na	Max0.5ppm
Ni	Max0.02ppm
Pb	Max0.05ppm
Sn	Max0.05ppm
Sr	Max0.02ppm
Zn	Max0.1ppm
Absorbance(240nm)(5cm)	Max 0.4
Absorbance(250-260nm)(5cm)	Max 0.3
Absorbance(270-340nm)(5cm)	Max 0.1
ConformstoACS	Passes test
Conform toReag.Ph.Eur	Passes test

Références

Référence de l'introduction générale

- [1] A. GLARIA, « Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de leurs propriétés optiques ou magnétiques », thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2007).
- [2] B. HANNANE, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [3] S. MENAKH, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [4] M. Ryma, mémoire de master en métallurgie de université badji mokhtar Annaba, (2018) .

Références de chapitre I

- [1] M. Ricaud and O. Witschger, “Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention,” Inst. Natl. Rech. sécurité, pp. 1–52, 2012.
- [2] M. Ryma, mémoire de master en métallurgie de université badji mokhtar Annaba, (2018) .
- [3] P. Dutheil, Thèse de doctorat, Films minces et multicouches de matériaux piézoélectriques synthèse par ablation laser ; caractérisation microstructurale et intégration dans des dispositifs SAW, Université de Limoges (2012) n° - 14 -2012
- [4] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. a. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, “Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material,” Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 8, pp. 619–621, 1987.
- [5] H. M. Smith and a. F. Turner, “Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser,” Appl. Opt., vol. 4, no. 1, p. 147, 1965.
- [6] Céline D'ORLEANS, “Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie,” Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003

- [7] Claude Chabrol, “implantation ionique,” Tech. L’ingénieur.
Pulvérisation cathodique
- [8] P. Costa, “Structure et élaboration,” Tech. L’ingénieur, pp. 1–11.
- [9] Laurent PUECH, “Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques,” Thèse de doctorat,” Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [10] Chapelle A, “Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂,” Thèse Dr. Sci. Génie des matériaux, p. Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [11] Djoumessi Lekeufack Diane Elodie, thèse de doctorat, synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d’or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse, université clude bernard lyon1(2010), n° 319-2010
- [12] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet 2006
- [13] Marie-Anne Guitou, “Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂,” thèse de doctorat,” UNIVERSIT DE BORDEAUX - U.F.R DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, N°27-2014
- [14] I. Mtimet, “Elaboration of antibacterial surfaces containing silver nanoparticles,” thèse de doctorat,” Institut National Des Sciences Appliquées De Rouen,”2012.
- [15] <http://www.made-in-zelenograd.com/products/mvu-tm-izophase-cvd-icp/>
Réaction en milieu liquide
- [16] M. Besbes, N. Fakhfakh, and M. Benzina, “Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process,” Phys. Procedia, vol. 2, no. 3, pp. 1087–1095, 2009.
- [17] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, “Caractérisation des nano-objets, Tech. L’ingénieur
- [18] S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo, and W. Cheng, “Building plasmonic nanostructures with DNA.,” Nat. Nanotechnol., vol. 6, no. 5, pp. 268–276, 2011.
- [19] G. J. Boer, I. N. Sokolik, and S. T. Martin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 108, 17 (2007).

- [20] Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, (1999), 2633- 2639.
- [21] L.B. Kong and J. Ma, PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, *Materials Letters* 51, (2001), 95–100
- [22] L. Cristiano, A. Guaranya, B. Araujo, Paulo R.J. Silvab and Henrique Saitovitch, Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited, *Science Direct Physica*, (2006).
- [23] Gang Xu, Wenjian Weng, Jianxi Yao, Piyi Du and Gaorong Han, Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. *Microelectronic Engineering* 66, (2003), 568–573.
- [24] S. Zhao, C.-Y. Wang, M.-M. Chen, and J.-H. Sun, *Carbon* 47, 331 (2009).
- [25] V. Srivastava, D. Gusain, and Y. C. Sharma, *Ceram. Int.* 39, 9803 (2013).
- [26] P. Patra, S. Mitra, N. Debnath, P. Pramanik, and A. Goswami, *Bull. Mater. Sci.* 37, 199 (2014).
- [27] N. Peys, P. Adriaensens, S. V. Doorslaer, S. Gielis, E. Peeters, C. D. Dobbelaere, S. D. Gendt, A. Hardy, and M. K. V. Bael, *Dalton Trans.* 43, 12614 (2014).
- [28] A. Nibret, O. P. Yadav, I. Diaz, and A. M. Taddesse, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 29, 247 (2015).
- [29] E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, and D. Majda, *J. Therm. Anal. Calorim.* 112, 1191 (2012).
- [30] M. Y. Ghotbi, *Particuology* 10, 492 (2012).
- [31] D. Japić, M. Bitenc, M. Marinšek, and Z. C. Orel, *Mater. Res. Bull.* 60, 738 (2014).
Chapitre 4 : Approches alternatives pour l'insertion de l'azote dans l'oxyde de zinc 200
- [32] V. Vacque, B. Sombret, J. P. Huvenne, P. Legrand, and S. Suc, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 53, 55 (1997).
- [33] S. Verma and S. L. Jain, *Inorg. Chem.* 1, 534 (2014).
- [34] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, and P. X. Yan, *J. Phys. Chem. C* 113, 13630 (2009).

- [35] M. Futsuhara, K. Yoshioka, and O. Takai, *Thin Solid Films* 317, 322 (1998).
- [36] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy, *Les nanoparticules de synthèse* Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, 2eme édition, Bibliothèque et Archives nationales, ISSN : 0820-8395. (2010).
- [37] T. Jacobsson, *Synthesis and characterization of ZnO nanoparticules*, 1,2009,58-60.
- [38] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin solid films*, 366 (2000) 107.
- [39] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [40] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349.
- [41] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1992.
- [42] P. Koidl, *Optical absorption of Co²⁺ in ZnO*. *Physical Review B* 15.5 (1977) 2493.
- [43] D.R. Lee, T.P.J. Han and B. Henderson, *Charge compensation and the luminescence of Cr³⁺ in KMgF₃*, *Appl. Phys. A*, 59 (1994) 365-372.
- [44] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [45] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [46] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* ; 31 (1998) L71.
- [47] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019
- [48] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [49] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [50] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [51] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [52] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [53] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods .Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [54] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627

[55] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.

[56] L. Selegard, V. Khranovskyy, F.S.oderlind, C.Vahlberg, M.Ahren, P.-Ok' all, R.Yakimova, K.Uvdal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2010, 2128.

Références de chapitre II

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

[58] M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, *J. Nanostruct. Chem.* 4, 99, (2014)

[59] L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, J. Brraz. *Chem. Soc* 11(1), 64, (2000)

[60] L.P. Rivas-Va`zqueza, J.C. Rendo´n-Angeles, J.L. Rodri`guez- Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, *J.Solid State Ionics* 172, 389, (2004)

[61] S.Fisher, S.Wong, Xiaouhui Peng, Shelagh Palma, Nicholas. Stanislaus, Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine alage, *Aquatic Toxicology*, 102,2011,186-196.

[62] L.lamia, memoire de master en chimie physique d'université mouloud Mammeri De TIZI-OUZOU, (2017).

Références de chapitre III

[63] A. Kaphle, P. Hari, Enhancement in power conversion efficiency of silicon solar cells With cobalt doped ZnO nanoparticle thin film layers, *Thin Solid Films* 657 (2018) 76–87, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.014>.

[64] X. Wu, Z. Wei, L. Zhang, X. Wang, H. Yang, J. Jiang, Optical and magnetic properties of Fe doped ZnO nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1155/2014/792102>.

[65] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Mod. Electron. Mater.* 3

(2017) 76–85, <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.

- [66] M.A. Ciciliati, M.F. Silva, D.M. Fernandes, M.A.C. de Melo, A.A.W. Hechenleitner, E.A.G. Pineda, Fe-doped ZnO nanoparticles: synthesis by a modified sol–gel method and characterization, *Mater. Lett.* 159 (2015) 84–86, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06>

Résumé

Résumé

Les nanoparticules d'oxydes de ZnO, Zn_(1-x)Fe_xO [2%,5%,10%] ont été synthétisées avec succès par la méthode de co-précipitation.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que tous les nanoparticules se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite. Il a été constaté que l'intensité des pics de diffraction (101) diminuait avec l'augmentation de taux de dopage. Les microstructures de nanoparticules ont été analysées en utilisant la microscopie électronique MEB à haute résolution. Les nanoparticules sont caractérisées par la présence de grands agrégats sphériques de petites nanoparticules individuelles de différentes tailles. La composition chimique et la stœchiométrie des nanoparticules sont-ont été caractérisé à l'aide de l'analyse EDX. L'analyse de spectre révèle la coexistence de Zn, Fe, O.

Mots clés: nanoparticules, co-précipitation, propriétés structurales, propriétés micro-structurales.

Abstract

ZnO, Zn_(1-x)Fe_xO [2%, 5%, 10%] oxide nanoparticles have been successfully synthesized by the co-precipitation method.

X-ray diffraction structural analysis shows that all the nanoparticles crystallize in the hexagonal Wurtzite-like structure. The intensity of the diffraction peaks (101) was found to decrease with increasing doping rate. The nanoparticle microstructures were analyzed using high resolution SEM electron microscopy. Nanoparticles are characterized by the presence of large spherical aggregates of small individual nanoparticles of different sizes. The chemical composition and the stoichiometry of the nanoparticles have been characterized using EDX analysis. Spectrum analysis reveals the coexistence of Zn, Fe, O.

Key Words: nanoparticles, co-precipitation method, structural properties. Micro-structural properties.

ملخص

تم تصنيع جزيئات أكسيد النانو ZnO ، Zn_(1-x) Fe_xO [2 ، %5 ، %10] بنجاح بطريقة الترسيب المشترك اثبتت تحاليل حيود الأشعة السينية DRX لهاته العينات أن جميع الجسيمات النانوية تتبلور في بنية سداسية تشبه wurtzite حيثما العثور على شدة قمم الحيود (101) تتناقص مع زيادة نسب تركيز التطعيم بالحديد. تم ايضا تحليل هاته الجسيمات النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني عالي الدقة MEB. الذي اثبت انها تتميز بوجود مجاميع كروية كبيرة من الجسيمات النانوية الفردية الصغيرة ذات الأحمال المختلفة. تم تمييز التركيب الكيميائي وقياس العناصر المتكافئة للجسيمات النانوية باستخدام تحليل EDX. حيث اظهر تحليل الطيف تعاش Zn و Fe و O

الكلمات المفتاحية: جسيمات نانوية , الترسيب المشترك , الخصائص المجهرية , خصائص بنيوية .

