



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De

L'Université ORAN I Ahmed Ben Bella

En co-tutelle avec L'Université Claude Bernard LYON I

Spécialité : Sciences des Matériaux

Widad BEKHTI

Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc

Soutenue le 02 Février 2015
Publiquement devant le jury composé de :

M.DRISS KHODJA Kouider, Professeur, Université Oran I

M. BOURSON Patrice, Professeur, Université de Lorraine

M. KHELIL Abdelbasset, Professeur, Université Oran I

Mme. GOUTAUDIER Christelle, Professeur, Université Lyon I

M. GUERBOUS Lakhder, M.R.A, CRNA Alger

Mme.TOURY Bérangère, M.C, Université Lyon I

M. COUNIOUX Jean-Jacques , Professeur, Université Lyon I

M. GHAMNIA Mostefa, Professeur, Université Oran I

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) à l'Université Claude Bernard Lyon I en collaboration avec le Laboratoire des Sciences et de la Matière Condensée (LSMC) de l'Université Ahmed Ben Bella Oran I. Je remercie sincèrement les Directeurs Monsieur Philippe Miel et Christian Brylinski de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Mostefa Ghamnia directeur du laboratoire LSMC qui m'a accueillie dans son équipe et qui a dirigé l'ensemble de ce travail. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de la préparation de cette thèse. Sa disponibilité, son attention, ses conseils et son soutien m'ont toujours été précieux.

Je remercie vivement Feu Monsieur Yves Monteil, Professeur à l'université de Lyon I de m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant. Ma grande reconnaissance va également à Monsieur Jean-Jacques Counieux qui m'a fait l'honneur de reprendre la co-direction de cette thèse suite au décès de Monsieur le Professeur Yves Monteil et ceci malgré toutes les difficultés rencontrées pour l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Driss-Khodja, Professeur au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) à l'université Ahmed Ben Bella Oran I qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Patrice Bourson, Professeur au Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques, Systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur scientifique de ce travail. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses commentaires si utiles sur le manuscrit. Je désire témoigner toute ma gratitude à Monsieur Lakhdar Guerbous, Maître de Recherches A au Centre de Recherches Nucléaires d'Alger (CRNA), d'avoir accepté d'être aussi rapporteur scientifique de ce travail et pour ses conseils et ses compétences, qui m'ont permis d'avancer. Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Madame Christelle Gautoudier, Professeur au laboratoire LMI de l'université Claude Bernard Lyon I en acceptant de faire partie de mon jury. Je la remercie vivement pour son investissement et l'aide précieuse qu'elle m'a procurée.

Je remercie Monsieur Abdelbacet Khelil, Professeur au laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) à l'Université Ahmed Ben Bella Oran I et Madame Bérangère Toury, Maître de Conférences au laboratoire LMI à l'Université Claude Bernard Lyon 1 d'avoir accepté de participer au jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur Abdelhamid Mellah Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) et à Monsieur Mohamed Belamri Directeur de la division des techniques nucléaires au CRNA qui m'ont accueillie au sein du centre de recherche et qui m'ont permis de compléter des caractérisations nécessaires à l'aboutissement de ce travail. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Alloua Boukerika, pour son aide et le partage de son expérience.

Je remercie également Monsieur David Cornu, Professeur à l'institut Européen des Membranes à Montpellier qui a été la source d'inspiration de ce sujet ainsi que Monsieur Arnaud Brioude, Professeur au laboratoire LMI à l'université Claude Bernard Lyon 1 pour l'aide qu'il m'a apportée pour effectuer les observations en microscopie électronique ainsi que les analyses vibrationnelles par spectroscopie Raman.

Il m'est aussi très agréable de remercier Madame Nedjima Kacidem, ancienne gestionnaire au laboratoire LMI à l'Université Claude Bernard Lyon I pour son inestimable aide et son grand soutien qu'elle m'a témoigné tout au long de mon séjour au laboratoire LMI et toujours dans une ambiance très conviviale. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

J'ai le plaisir de remercier Madame Naziha Kesri, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène d'Alger (laboratoire de Matériaux Semi-Conducteurs et Oxydes Métalliques (LMSOM)) pour son soutien et sa disponibilité lors des nombreuses discussions concernant le sujet traité dans cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Ben Amar Mohamed Amine, Professeur à l'Université Saad-Dahleb de Blida, pour son aide et son soutien apporté à l'avancement de ce travail.

Et qu'auraient été ces années sans le soutien de mes amis ?...

Je souhaiterais remercier l'ensemble des mes amis : Noura, Nazim, Soumia, Yassine, Nadir, Tayeb, Mohamed, Nadia, Khalida, Souad, Pascal, Dalal, Monsieur Bekhtaoui, Amina Ouis et

Madame Kheira Ouis qui m'ont beaucoup aidée et soutenue dans les moments difficiles et qui m'ont apporté la joie et la gaieté pour progresser à Oran, Lyon, Blida et Alger.

Un énorme merci à mes proches: Amel, Sihem, Réda, Mustapha, Hamid, Zokha, Mme Bekhti Farida, Mme et Monsieur Belkaid Ismahen et Samir Mounir, Mme Kesri Rafika qui croient en moi et qui m'ont aidée à avancer et à être celle que je suis. Pour cela, je souhaite vous exprimer mon affection la plus profonde.

Et pour finir, ces dernières lignes vont me permettre de témoigner ma plus profonde gratitude et mon amour à mon défunt père qui m'a toujours encouragée à aller de l'avant et de persister dans le chemin du savoir, à ma mère pour son dévouement, conseils et son soutien permanents et à mon mari Fares Jawad qui m'a appuyée et soutenue afin que ce travail de thèse puisse être accompli. A vous tous merci.....

A mon père, à ma mère

Et tous ceux qui me sont chères

*« C'est par l'expérience que la science et l'art font leur progrès chez les
hommes. »*

Aristote philosophe grec (384 av. J.-C. - 322 av. J.-C)

*« Dis à celui qui croit maîtriser les sciences et la philosophie:
Tu as appris une chose et tu en ignores beaucoup d'autres. »*

Abou Nawas poète arabe (757-815)

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I: GENERALITES	14
I-1-INTRODUCTION	14
I-2- LES NANOMATERIAUX.....	15
I-3- LES DIFFERENTES APPROCHES POUR OBTENIR LES NANOMATERIAUX.....	15
I-4- CLASSEMENT DES NANOMATERIAUX	17
I-5- NANOMATERIAUX DE DIMENSION 1 : NANOFILS, NANOTUBES	18
I-5-1-Les nanofils.....	19
I-5-2-Cas particulier des nanofils : les nanotubes de carbone	22
I-6- L'OXYDE DE ZINC	24
I-6-1-Propriétés structurales.....	26
I-6-2-Structure électronique de la bande.....	30
I-6-3-Propriétés électroniques.....	32
I-6-4-Propriétés optiques	35
I-6-5-Propriétés acoustiques	41
I-6-6-Propriétés de polarisation	42
I-6-7-Propriétés chimiques et catalytiques.....	45
I-7- METHODES DE CROISSANCE DE NANOSTRUCTURES (1D) DE ZnO	45
I-7-1-Dépôt physique en phase vapeur	47
I-7-2-Dépôt chimique en phase vapeur	50
I-7-3-Croissance chimique en solution (SBC)	56
I-8- INTERETS D'ETUDE & APPLICATIONS DES NANOSTRUCTURES 1D DE ZnO	61
I-9- CONCLUSION	65
I-10-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	79
II-1-INTRODUCTION.....	79
II-2- SYNTHESE HYDROTHERMALE	80
II-3- GENESE DE LA SYNTHESE DES NANOMATERIAUX PAR VOIE HYDROTHERMALE	83
II-4-LA PHYSICO-CHIMIE DU PROCESSUS HYDROTHERMAL	86
II-5- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE DANS LA SYNTHESE HYDROTHERMALE.....	87
II-6- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DE L'EXPERIENCE DE REFERENCE	94
II-6-1- Dispositif expérimental	94
II-6-2- Croissance des nanorods de ZnO par synthèse hydrothermale (expérience de référence)	95
II-7- CONCLUSION	98
II-8- REFERENCES.....	99
CHAPITRE III: INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA CROISSANCE DES NANORODS DE ZNO	101
III-1-INTRODUCTION	101
III-2- INFLUENCE DE LA QUANTITE DE L'AGENT MINERALISANT ET DU TEMPS DE CROISSANCE... ..	102
III-3-INFLUENCE DE LA QUANTITE DU PRECURSEUR :	112
III-4- EFFET DE LA FORCE IONIQUE ET DE LA TEMPERATURE DE CROISSANCE	114
III-5- INFLUENCE DU TYPE DE PRECURSEUR.....	117
III-6-CONCLUSION.....	118
III-7-REFERENCES	119

CHAPITRE IV: ETUDE DE L'EFFET DU TYPE DE BASE SUR LA CROISSANCE DES NANOSTRUCTURES DE ZNO	121
IV-1-INTRODUCTION	121
IV-2- INFLUENCE DE LA BASE SUR LA CROISSANCE DES NANORODS DE ZnO	122
IV-2-1-Carbonates	122
IV-2-1-1- Etude morphologique	123
IV-2-1-2- Etude structurale	129
IV-2-1-3- Etude vibrationnelle	133
IV-2-2-Hydroxydes	134
IV-2-2-1- Etude morphologique	135
IV-2-2-2- Etude Structurale	142
IV-2-2-3- Etude optique	151
IV-2-2-4- Etude vibrationnelle	155
IV-2-3-AMINES	157
IV-2-3-1- Etude morphologique	158
IV-2-3-2- Etude structurale	163
IV-2-3-3- Etude vibrationnelle	165
IV-2-4-HYDROXYDES + AMINES:	167
V-2-4-1- Etude morphologique	168
IV-2-4-2- Etude structurale	170
IV-2-4-3- Etude vibrationnelle	172
IV-2-5-CROISSANCE A PARTIR DE GERMES (SEED-GROWTH)	174
V-2-5-1- Etude morphologique	176
IV-2-5-2- Etude structurale	179
IV-2-4-3- Etude vibrationnelle	185
IV-3-CONCLUSION	186
IV-4-REFERENCES	187
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	191
ANNEXE A: CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES	195
A-1- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB):	195
A-1-1- Principe:	195
A-1-2- Appareillage et préparation des échantillons	196
A-2- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)	197
A-2-1- Principe	198
ANNEXE B: CARACTERISATIONS STRUCTURALES	200
B- DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	200
B-1- Principe : Loi de Bragg	200
B-2- Mesure et appareillage	200
B-3-L'identification structurale	201
B-4-Taille moyenne des cristallites	203
B-5-Méthode de Scherrer	205
B-6-Méthode de Williamson-Hall	205
ANNEXE C: CARACTERISATIONS VIBRATIONNELLES	206
C-1- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	206
C-1-1- Principe	206
C-1-2- Préparation des pastilles et appareillage de mesure	206
C-2- SPECTROSCOPIE RAMAN	207
C-2-1- Principe	208
C-2-2- Mesure et appareillage	212

ANNEXE D: CARACTERISATIONS OPTIQUES	214
D- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE :	214
D-1- Principe.....	214
D-3- Mesure et appareillage.....	215
REFERENCES ANNEXES	217

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les progrès récents obtenus dans la synthèse et la caractérisation des nanostructures ont été motivés par la nécessité d'élaborer des stratégies de croissance afin d'adapter les propriétés de ces matériaux pour des applications spécifiques. Les études liées aux domaines de contrôle de la morphologie et de la dimensionnalité ont suscité un intérêt particulier ces dernières années en raison de leurs rôles croissant dans les domaines du transport électronique et thermique, cela en plus de l'amélioration des propriétés optique et mécanique à l'échelle nanométrique [1]. Ceci est particulièrement important dans le cas de structures unidimensionnelles (1D). En effet, le rapport de surface au volume est très grand et leur dimensionnalité les rend ainsi particulièrement sensibles aux interactions de surfaces, ce qui aura un impact sur les propriétés et les performances de ces matériaux. Il est donc d'une importance cruciale d'élaborer des procédures de synthèse qui contrôlent à la fois la taille et la forme permettant l'obtention de matériaux avec des compositions et des morphologies structurales bien définies [2].

L'utilisation de l'oxyde de zinc comme matériau semi-conducteur permet des applications allant de l'électronique, à l'opto-électronique, aux capteurs ainsi qu'aux dispositifs optiques. Ce matériau possède une large bande interdite (3,37 eV), une grande énergie de liaison d'exciton à température ambiante (60 meV) qui est très supérieure à celle des matériaux couramment utilisés tels que : ZnSe (20 meV) ou GaN (25 meV). Par ailleurs, il possède une excellente stabilité chimique et thermique. Par conséquent, la conception des nanostructures de ZnO avec différentes morphologies et tailles, est d'une grande importance tant pour la recherche fondamentale de base que pour le développement de nouveaux dispositifs à l'échelle industrielle [3].

À ce jour, différentes procédures de synthèse ont été développées pour l'élaboration des nanostructures de ZnO. Ces dernières, peuvent être classées en deux catégories : croissance en phase vapeur et en solution.

Les processus en phase vapeur tels que la croissance en mode vapeur-liquide-solide (VLS), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'évaporation thermique, sont favorisés pour leur simplicité et leurs produits de haute qualité.

Cependant, ces procédés nécessitent généralement des températures élevées et un équipement coûteux, ce qui peut limiter les applications potentielles sur le plan industriel, notamment celles nécessitant une production à grande échelle.

En outre, même un faible gradient de température dans la région de dépôt CVD peut souvent entraîner un changement remarquable à la fois dans la forme et la taille des matériaux élaborés [4].

Pour ces raisons, il y a un besoin de développer une méthode de croissance contrôlée, à basse température et à faible coût pour la synthèse des micro/nanostructures d'oxyde de zinc.

Les croissances en solution présentent une bonne alternative. Parmi ces procédés il y a la voie hydrothermale qui consiste en un traitement sous basse pression et basse température ($<250^{\circ}\text{C}$) de solutions ne contenant pas de solvants organiques. Ceci permet de réaliser des croissances suivant la démarche d'éco-conception ou « green chemistry » et l'obtention ainsi d'une grande densité de nanostructures.

Cependant, la plupart de ces méthodes produisent des cristaux de ZnO avec des morphologies unidimensionnelles. De plus, elles ne parviennent pas à produire des nanofils de ZnO à faible diamètre ($\sim 50\text{ nm}$) avec une distribution de taille étroite. Ainsi, il est nécessaire de développer une méthode de croissance fiable et contrôlable pour produire des nanostructures de ZnO avec différentes morphologies, y compris les nanofils de petit diamètre.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse des micro/nanostructures de ZnO à différentes dimensionnalités par voie hydrothermale, et à l'étude des paramètres expérimentaux afin de contrôler les morphologies, le diamètre et la distribution de la taille des particules obtenues. Il s'agit donc de :

- L'élaboration des nanorods-nanofils de ZnO par la méthode de référence établie par Hanmei Hu [5] et ainsi que D.Ehrentraut [6] et la caractérisation morphologique des nanostructures 1D d'oxyde de zinc obtenues.
- L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux (la quantité de l'agent minéralisant et du temps de croissance, le type et la quantité du précurseur, la force ionique et la température) sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO.
- L'étude de l'effet du PH sur la morphologie ainsi que l'effet induit des cations obtenus suite à l'hydratation de différents types de bases utilisés, sur la croissance des nanostructures 1D de ZnO, ceci afin de contrôler leurs morphologies et ainsi leurs caractéristiques.

Les structures obtenues ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : DRX, microscopie à balayage et à transmission, spectroscopie UV-Visible, spectroscopie infra-rouge et spectroscopie Raman.

Notre travail est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite des généralités relatives à l'oxyde de zinc, aux méthodes de croissance ainsi que les applications potentielles en particulier les nanotechnologies.
- Le deuxième chapitre est consacré à la mise au point du dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale en vue de l'élaboration des nanorods-nanofils de ZnO de référence.
- Le troisième chapitre présente l'étude de l'effet des paramètres expérimentaux relatifs au mécanisme de croissance des nanorods de ZnO.
- Le dernier chapitre porte sur l'influence induite des cations présents dans les solutions suite à l'hydrolyse des bases sur la morphologie des micro/nanostructures de ZnO.

Références :

- [1] B. Wen, Y. Huang and J. J. Boland, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 106.
- [2] O. Lupana, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, O. Lopatiuk-Tirpak, L. Chernyak, H. Heinrich, *Superlattices and Microstruct.*, **2008**, 43, 292.
- [3] Z. L. Wang, *Mater. Sci. and Engineering R*, **2009**, 64, 33.
- [4] L. D. R. Zhang and L. Fan, *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, 8, 78.
- [5] H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, 106, 58.
- [6] D. Ehtraut, Hideto Sato, Y. Kagamitani, Hiroki Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **2006**, 52, 280.

CHAPITRE I

GENERALITES

CHAPITRE I

Généralités

I-1-Introduction :

Depuis la mise en évidence des nanotubes de carbone et des matériaux inorganiques nanostructurés, l'intérêt porté à ce type de matériaux ne cesse de s'accroître parallèlement à la recherche de nouveaux dispositifs de plus en plus performants et miniaturisés.

Ce chapitre comporte une présentation succincte des fondements théoriques et une étude bibliographique des matériaux nanostructurés.

Tout d'abord, une description des différentes approches concernant les matériaux nanostructurés est exposée, suivie par la présentation des familles de nanostructures à différentes dimensions. Nous nous intéresserons en particulier aux nanostructures inorganiques 1D.

Après la description des caractéristiques et propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO), nous nous focaliserons sur les réseaux de nanostructures unidimensionnelles (nanofils et nanorods) de ZnO étudiés dans ce travail et les différentes techniques utilisées pour leur synthèse. Nous présenterons enfin, les nombreuses applications de nanostructures 1D ZnO qui en découlent.

I-2- Les Nanomatériaux :

Les nanomatériaux [1] constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un atout majeur dans le développement industriel du XXI^{ème} siècle.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par unité de masse croît considérablement. Ce nombre est multiplié par 1000000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm³). La surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100. Par ailleurs, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion présente en surface (5% des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20% pour une particule de 10 nm et 50% pour une particule de 3 nm).

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente.

I-3- Les différentes approches pour obtenir les nanomatériaux :

Pour pouvoir créer ces petits objets, il y a deux approches philosophiques distinctes : *le top-down* et *le bottom-up*. Dans ces approches, des méthodes de croissance sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. On trouve dans ces transformations des principes chimiques et/ou physiques : réaction chimique, transformation de phase, phénomènes diffusionnels, sollicitation mécanique, force d'adhésion et phénomène d'encombrement stérique (auto-organisation) et le couplage de plusieurs phénomènes comme les transformations chimiques et l'auto arrangement (matériaux hybrides organique-inorganique) (Fig. I-1).

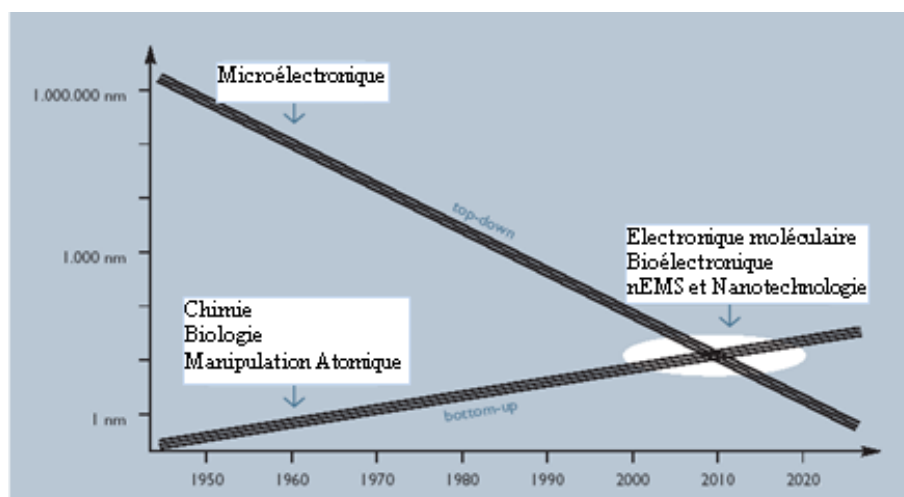


Figure1-1 : développement des processus top-down et bottom-up [1]

L'approche top-down vise à produire des nanomatériaux à partir de fractionnements successifs d'un matériau « classique » microstructuré, ainsi que la fabrication de nano-objets ou de séries de nano-plots utilisant les techniques de la microélectronique : électrolithographie puis dépôt de matière par jet moléculaire. Des petits traits sont imprimés dans le bulk des matériaux par l'association de la lithographie à la gravure et au dépôt afin de former des systèmes intégrés dans des dispositifs fonctionnels [2]. L'approche top-down a pu obtenir beaucoup de succès dans plusieurs cas, tel que la microélectronique qui est devenue aujourd'hui peut-être le meilleur exemple. Elle permet d'acquérir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibre). Tandis que le développement continue de pousser les limites de l'approche top-down, cette évolution est néanmoins associée à une croissance exponentielle en terme de coût qui est liée à la production industrielle. Cette limitation économique ainsi que les différents défis comme la réalisation des nano-objets avec une perfection à l'échelle atomique et l'incorporation de matériaux avec des propriétés chimiques et fonctionnelles distinctes, ont suscité de grands efforts fournis par une large communauté scientifique afin de développer de nouvelles stratégies pour satisfaire la demande concernant les structures à l'échelle nanométrique [3-5]. L'approche bottom-up, illustre la vision du professeur Richard Feynman, Prix Nobel de Physique en 1965 dans son célèbre discours daté du 29 décembre 1959 et prononcé devant l'American Physical Society¹, elle consiste en la construction de structures atome par atome ou molécule par molécule

¹ - Texte complet de Richard Feynman disponible sur le site : "<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>"

avec des propriétés chimiques et/ou physiques bien définies, qui sont assemblées pour former des architectures nanostructurées de complexité variable, de la même façon que les protéines et les autres macromolécules qui s'assemblent pour former un système biologique complexe. Cette approche présente une puissante alternative aux méthodes conventionnelles du top-down [4-6].

L'approche *bottom-up* paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules, des phases) ; elle possède le potentiel d'aller plus loin, au-delà des limites de la technologie *top-down* en définissant un meilleur assemblage à l'échelle nanométrique par synthèse et non par lithographie.

Par ailleurs, l'approche *bottom-up* permet la conception de nouveaux dispositifs ainsi que des systèmes fonctionnels conduisant à la création de nouvelles technologies, par exemple la possibilité de combiner des espèces chimiques différentes à l'échelle nanométrique alors qu'ils n'auraient pas pu être intégrés ensemble par processus *top-down* et obtenir ainsi une fonction unique ou une combinaison de fonctions dans un nano système intégré.

Pour permettre une bonne utilisation de l'approche *bottom-up* dans la nanotechnologie, il est nécessaire de mettre au point trois points clés qui sont d'une grande importance lors de création de dispositifs et la réalisation d'intégrations. Premièrement, l'approche nécessite une connaissance accrue des nano-objets avec un contrôle précis de leur composition chimique, structure, taille et morphologie, car ces caractéristiques influencent considérablement les propriétés physiques qui leurs sont associées. Atteindre ce but, exige des méthodes développées qui permettent la formation de nanostructures avec des morphologies précises et qui peuvent être prédites.

Deuxièmement, il est important d'explorer les limites des dispositifs fonctionnels basés sur ces nano-objets. Le dernier point - et le plus important pour le concept *bottom-up* - est de développer des architectures pouvant intégrer des grandes densités d'unités nanostructurées avec des fonctions qui peuvent être prédites ainsi que l'amélioration des méthodes d'assemblage qui permettent l'organisation de ces unités à l'intérieur de ces architectures.

I-4- Classement des nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisations (Fig. I-2):

- Matériaux de dimension 0: matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (nanoparticules) comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques, ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.

- Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes... dont la dimension nanométrique concerne le diamètre.
- Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince déposée sur un matériau massif (substrat), comme dans le dépôt d'agrégats ou le revêtement épais obtenu par projection plasma ou voie électrochimique.
- Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

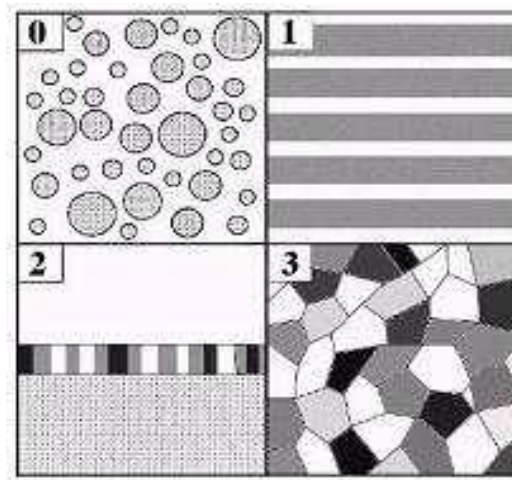


Figure I-2 : Les quatre grandes familles de nanomatériaux : les particules ultrafines (0D), les multicouches (1D), les revêtements épais (2D) et les nanomatériaux massifs (3D : poudres microniques nanostructurées et matériaux massifs nanostructurés denses ou poreux)

Parmi ces structures à base dimensionnalité citées ci-dessus, nous ne nous intéressons dans ce travail qu'aux nano objets à 1D. De ce fait il est important de définir les différentes nanostructures appartenant à cette famille.

I-5- Nanomatériaux de dimension 1 : nanofils, nanotubes :

A l'heure actuelle, dans de nombreux axes de recherches, les nanostructures 1D suscitent un intérêt particulier du fait de leurs propriétés physiques, optiques et électriques uniques résultant de leurs dimensions nanométriques. Par comparaison aux couches compactes, une caractéristique spécifique des nanostructures 1D est que leur rapport surface/volume est relativement élevé. Dans le domaine des nanomatériaux à 1 dimension, il convient de considérer les nanofils et les nanotubes.

I-5-1-Les nanofils :

Le terme de nanofil est généralement utilisé pour les nano-objets longilignes avec des morphologies cylindriques pleines dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section, et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Si le nanofil possède un grand diamètre et une petite longueur, d'où une forme de bâtonnet, il est qualifié de nanorod.

Dans la littérature, ce type de nanostructures, présente de nombreuses dénominations différentes, comme par exemple : les nanotiges, les nanofibres, les nanoaiguilles, les nanofils... Ces dénominations étaient choisies normalement en fonction de leurs dimensions, mais sans un critère totalement établi. Pour plus de simplicité nous allons considérer les nanofils et plus spécialement les nanorods comme une dénomination unique dans tout ce manuscrit et leurs dimensions seront indiquées dans le cas où cela est nécessaire.

Les nanofils sont typiquement des structures cristallines avec une grande anisotropie [7] et peuvent être de type semi-conducteur, isolant ou métallique. Ces nanostructures résultent d'une croissance rapide le long d'une direction. Les nanofils peuvent être de forme cylindrique, hexagonale, carrée ou triangulaire et peuvent être synthétisés sous une forme prédéterminée, en appliquant un contrôle sur les paramètres de croissance tels que la composition chimique, le diamètre, la longueur, le dopage, la direction de croissance [8-9]. Ces structures à 1 dimension (Fig. I-3), sont d'un grand intérêt pour différents champs d'applications, allant de l'électronique par la conception de transistor à effet de champ (FET) [10-12], à l'optique et l'optoélectronique, par exemple les diodes luminescentes et lasers [13-16], ainsi que la biotechnologie en développant des nanocapteurs capables de détecter des espèces chimiques et biologiques [17].

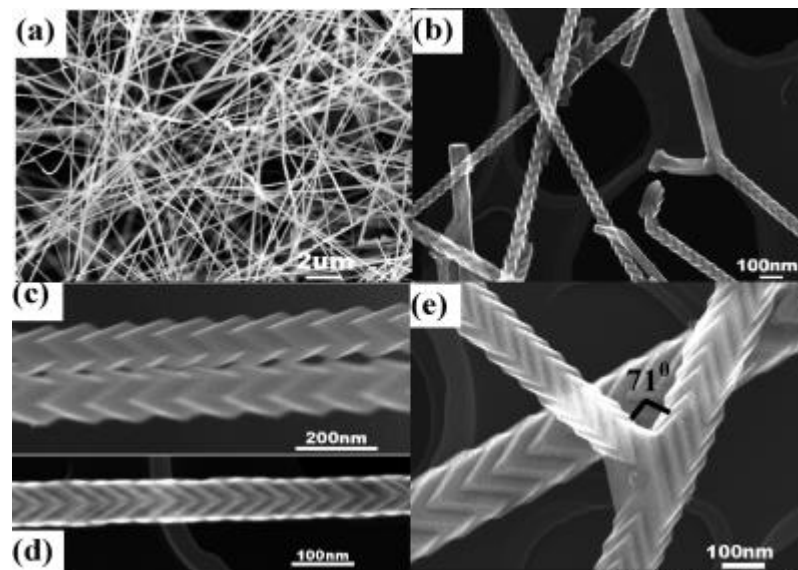


Figure I-3 : Quelques formes de Nanofils (Zn_2SnO_4) [18]

Des matériaux de type biomimétiques, c'est-à-dire imitant l'aspect ou les caractéristiques des produits naturels (coraux, nacre, etc.) ont été synthétisés à partir de nanomatériaux. Parmi les applications : L'imitation de la structure extrêmement ramifiée des pattes de lézard Gecko (Fig. I-4) permet de développer des adhésifs sans colle et à multi-repose sans modification de la capacité d'accrochage. Des tenues de combat s'appuyant sur de tels dispositifs permettraient d'escalader des façades sans aucun autre dispositif lourd et encombrant par exemple.

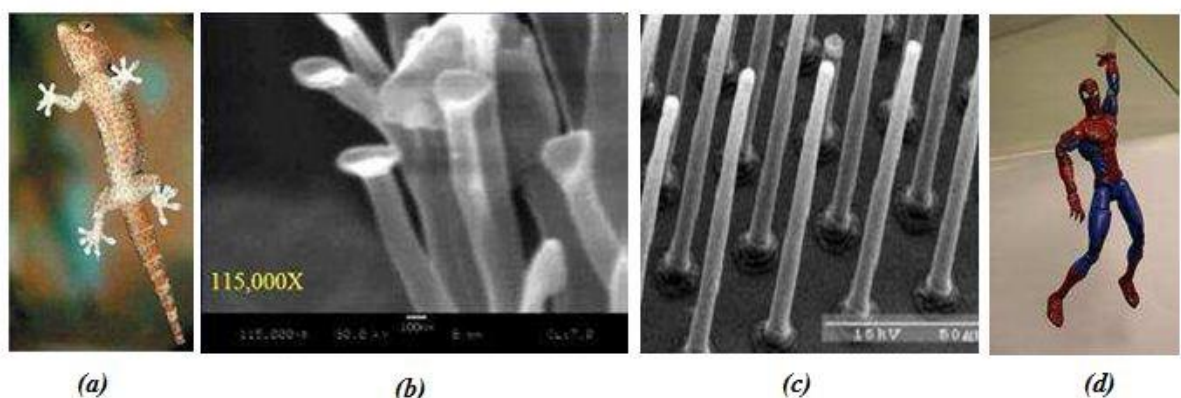


Figure I-4 : Les pattes du lézard Gecko (figure a) comportent 2 millions de filaments d'un diamètre de 5 micromètres, eux-mêmes constitués de 100 à 1000 nanofibres (figure b) d'un diamètre de 0,2 micromètres, soit 100 millions à un milliard de tels objets par animal. La figure c présente la structure artificielle biomimétique et la figure d, présente un jouet commercialisé aux Etats-Unis (masse 100g, 15 cm haut) – (Carnegie Mellon University) [1].

Toujours dans le domaine du biomimétisme, l'« effet lotus » (un voile de cire à la surface des feuilles de lotus forme un microrelief hydrophobe sur lequel rien n'adhère), notamment, est un effet que l'on cherche à reproduire pour empêcher la fixation de dépôts sur certaines surfaces (Fig. I-5-7). On peut obtenir cette propriété par des alignements très réguliers de plots, obtenus par nanolithographie et microgravure. Ces traitements de surface peuvent conférer au matériau d'autres propriétés que la super hydrophobie: ces solides sont irisés, possédant une « couleur structurelle » sans le moindre pigment, à l'instar de certains papillons.

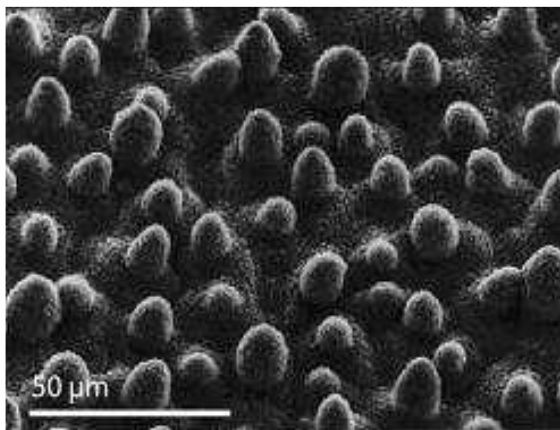


Figure I-5: Surface d'une feuille de lotus, vue au microscope électronique (© Wilhelm Barthlott) [1].

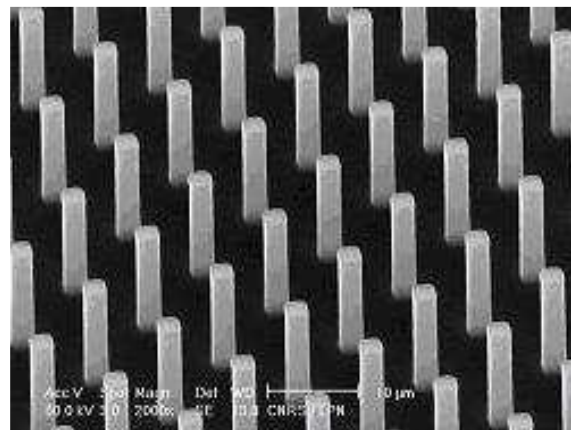


Figure I-6: Matériau texturé par un motif en plots vu au microscope électronique (© Mathilde Callies et Yong Chen) [1].



Figure I-7 : Goutte d'eau millimétrique sur un substrat texturé hydrophobe : la goutte garde la forme d'une perle (© Mathilde Callies, David Quéré) [1].

I-5-2-Cas particulier des nanofils : les nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou de plusieurs tubes creux concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité (Fig. I-8). Les nanotubes peuvent avoir une longueur de plus de 5 μm pour un diamètre de 0,7 à 1,5 nm (nanotube simple) ou de 2 à 50 nm (nanotubes multiples) (Fig. I-9). Il est possible actuellement de fabriquer des nanotubes dont la longueur n'est pratiquement plus limitée (Fig. I-10).

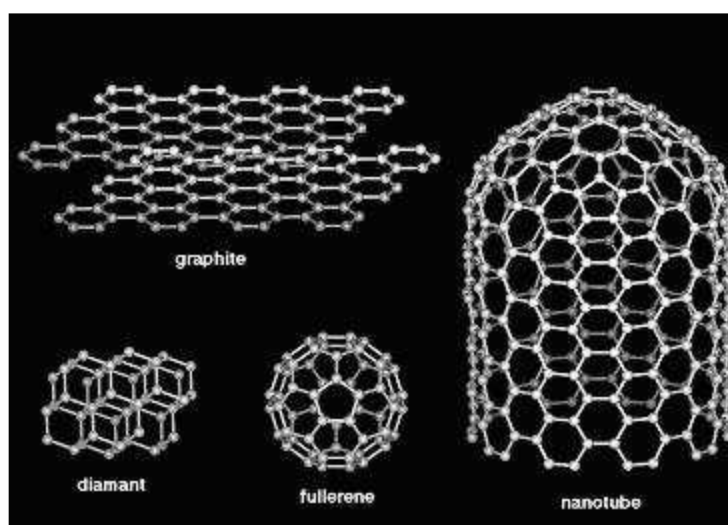


Figure I-8 : Formes allotropiques du carbone (CNRS).

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés intéressantes :

- Ils sont flexibles et leur structure est cent fois plus résistante et six fois plus légère que l'acier. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux composites de haute performance (ils sont déjà utilisés pour renforcer certains clubs de golf et raquettes de tennis en remplacement des fibres de carbone) ;
- une très grande force de tension et de compression ;
- une « poudre » de nanotubes offre une grande surface de contact avec l'air (250 m^2/g). Cette propriété est importante pour les processus de catalyse chimique, de stockage de gaz et de filtrage de polluants ;
- une très grande densité de courant par section ;
- à température ambiante, les nanotubes de carbone conduisent mieux l'électricité que le cuivre ;

- en fonction de l'angle d'enroulement du feuillet de graphite, le nanotube de carbone est soit un excellent conducteur d'électricité (conductivité électrique comprise entre 1 et 100 S/cm), soit un semi-conducteur ;
- une superconductivité sous certaines conditions ;
- une très bonne conductivité thermique, proche de celle du diamant (3000 J/K), meilleur conducteur thermique connu ;
- matériau accepté naturellement par le corps humain.

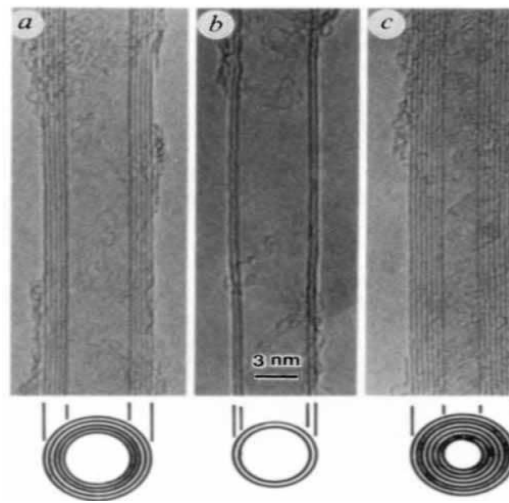


Figure I-9 : Mise en évidence des nanotubes de carbone multi feuillets par microscopie électronique [19].

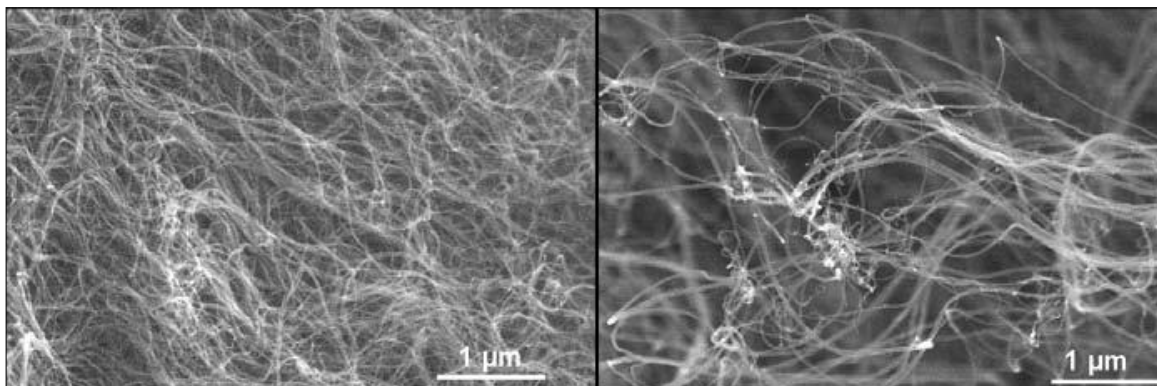


Figure I-10 : Images MEB de nanotubes de carbone [20].

Les nanotubes de carbone peuvent être utilisés dans plusieurs applications potentielles actuelles et futures telles que :

- pour les polymères et céramiques : protection électromagnétique, polymères avancés, résistance des céramiques à la fracture.

- pour les textiles : les fils constitués de nanotubes de carbone multi parois sont à la fois solides et flexibles, ce qui permet de les nouer en gardant leurs propriétés mécaniques. Une application potentielle est la fabrication de textiles ultra-résistants.

Ces dernières années, après la découverte des nanotubes de carbone par Ijima [19], de nombreuses études ont été effectuées sur la synthèse et la caractérisation des nanotubes inorganiques, on rencontre notamment des nanotubes composés de disulfure de tungstène (WS_2) [21] et de disulfure de molybdène (MoS_2) [22-23], mais le composé le plus proche structurellement et électroniquement du carbone reste le nitrure de bore (BN) [24]. En fonction de leur composition chimique, ces nanostructures inorganiques 1D peuvent posséder des propriétés physico-chimiques plus adaptées à certaines applications que celles des nanotubes de carbone.

Parmi les nanostructures 1D, les semi-conducteurs à morphologie de type nanofils ont suscité beaucoup d'intérêt du fait de leurs propriétés physiques intéressantes. Les nanofils présentent une morphologie idéale pour étudier les mécanismes de transport électrique dans les systèmes 1D ce qui les rend aptes à être utilisés dans de nombreuses applications comme par exemple la fabrication des nano-lasers, des transistors à effet de champ, des nano-résonateurs, des actuateurs et des émetteurs de champs [25-28]. Plusieurs matériaux semi-conducteurs ont été synthétisés sous forme de nanofils comme par exemple le silicium (Si) [29], le phosphore d'indium (InP) [30], l'arséniure de gallium (GaAs) [30], l'oxyde de zinc (ZnO) [31]. Ce dernier est considéré comme étant le matériau qui présente les plus fortes potentialités pour l'émission UV, en raison de son grand gap (3,35 eV) et de sa forte énergie de liaison excitonique (60 meV). L'intérêt pour les nanofils semiconducteurs a constitué l'objet de notre étude qui a été menée spécifiquement sur la synthèse de nanorods d'oxyde de zinc. La partie suivante regroupe une présentation du ZnO ainsi qu'un récapitulatif des méthodes de croissance utilisées ainsi que les applications réalisées ces dernières années par l'intégration de nanorods d'oxyde de zinc dans différents dispositifs fonctionnels.

I-6- L'Oxyde de Zinc :

L'activité "oxyde semi-conducteur" est centrée sur le ZnO et ses alliages [32-33]. Un grand intérêt lui a été porté ces dernières années, comme le témoigne le nombre de publications qui lui sont dédiées [34].

La recherche sur le ZnO a commencé graduellement dans les années 30 par l'étude de ses paramètres de maille en 1935 par Bunn [35] ; l'étude détaillée des propriétés optiques survient en 1954 par Mollwo [36] et, en 1966, Damen et *al.* rapportent une étude sur ses propriétés vibrationnelles mises en évidence à l'aide de la diffusion Raman [37].

Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), l'étude du ZnO a été reprise dans les années 70 [38-43] avant d'être délaissée par la microélectronique au milieu des années 80, en partie à cause de l'impossibilité de réaliser un dopage simultané de type n et p sur le ZnO qui est une condition indispensable pour les applications de ce matériau dans l'optoélectronique, ainsi que, l'apparition de structures à dimensionnalité réduite telles que les puits quantiques qui étaient exclusivement basés sur les systèmes de type III-V : GaAs/Al_{1-y}Ga_yAs. Pendant cette période, la recherche sur le ZnO était plus accentuée sur le matériau massif couvrant différents thèmes comme la croissance, le dopage, le transport, les centres profonds, la structure de bande, les excitons, les polaritons en volume et en surface et la luminescence [44-48].

L'étude de ce matériau a réapparu au milieu des années 90 en raison des propriétés fondamentales attractives telles que l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à température ambiante [49] et aussi, à cause des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, puits quantiques, nanorods ou les quantum dots.

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap ($\sim 3,35$ eV) ; il est transparent dans le visible et dans le proche infra-rouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les diodes luminescentes ou même les diodes laser au lieu des structures basées sur les nitrures de gallium (GaN). Ceci est dû à la disponibilité d'une technologie de synthèse assez simple des matériaux d'oxyde de zinc produits avec une bonne qualité cristalline favorisant ainsi la fabrication de dispositifs, potentiellement à faible coût en comparaison avec ceux basés sur le GaN.

Les principaux avantages du ZnO [50] sont :

- un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2$ C/m²) qui le situe parmi les plus élevés de tous les semi-conducteurs,
- une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0,54$ W.cm⁻¹.K⁻¹),
- la plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs $E_l = 60$ meV à 550K,
- une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence),
- un module de cisaillement très élevé (~ 44 GPa) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18,35 GPa pour ZnSe, 32,6 GPa pour GaAs, 51,37 GPa pour Si),

- la plus splendide et la plus abondante des configurations de nanostructures qu'un seul matériau peut former.
- un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

I-6-1-Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc est un composé binaire semi-conducteur de type II-VI, connu sous le nom de zincite à l'état naturel ; le minerai contient habituellement une certaine quantité de manganèse (Mn) et d'autres éléments, et sa couleur se situe entre le jaune et le rouge ; tandis que le ZnO utilisé dans le domaine de la recherche et ses applications est exclusivement un matériau synthétique de couleur blanche qui est due à son large gap.

Le ZnO cristallise de préférence selon la structure hexagonale compacte de type Würtzite [51-53] et appartient à la classe cristalline $6mm$; cependant en lui modifiant les conditions de croissance, il peut adopter d'autres types de structures tels que la structure cubique Zinc-Blende ou la structure cubique (NaCl) Rocksalt, comme indiqué dans la figure I-11.

Dans des conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est la Würtzite, alors que la structure Zinc-Blende du ZnO peut être stabilisée uniquement par une croissance sur des substrats cubiques et la structure rocksalt (NaCl) peut être obtenue à des pressions relativement élevées [54-55].

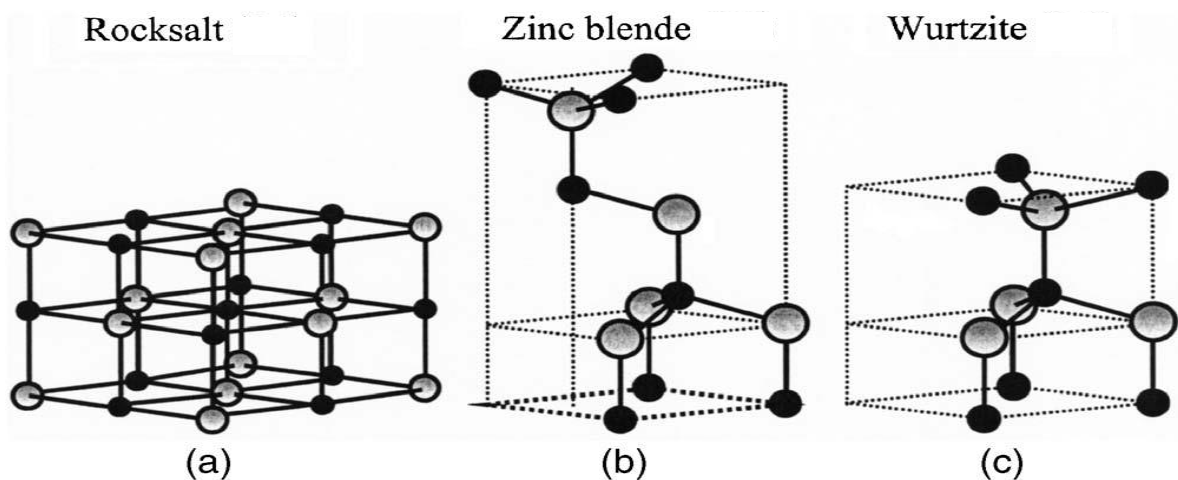


Figure I-11 : Représentation des structures cristallines de l'oxyde de zinc : (a) la phase cubique Rocksalt (NaCl), (b) la phase cubique Zinc-Blende (c) la phase hexagonale Würtzite. Les sphères grises et noires représentent les atomes de zinc et d'oxygène respectivement.

La structure Würtzite présente des empilements compacts enchevêtrés de deux sous-structures hexagonales composées chacune par un type d'atome de zinc et d'oxygène (Fig. I-12), décalées l'une par rapport à l'autre d'une longueur égale à la liaison Zn-O le long de l'axe c de $3/8 = 0,375$ dans la Würtzite idéale). Chaque sous réseau est constitué de quatre atomes par maille, avec les paramètres de maille suivants [56] :

$$a = b \approx 3,2497 \text{ \AA}, \quad c = 5,206 \text{ \AA}.$$

Le rapport des paramètres de maille a et c de la structure hexagonale compact idéale sont tels que $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ [47].

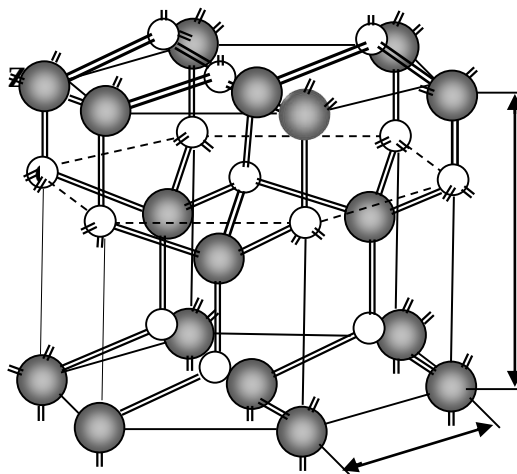


Figure I-12 : Structure cristalline du ZnO.

Puisque le ZnO est composé de deux éléments de différents rayons ioniques, le rapport réel c/a pour la structure hexagonale est légèrement inférieur à la valeur idéale. Le nombre de proches voisins dans la würtzite est 4, chaque cation de zinc ($\text{Zn}^{+2}\text{-II}$) se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les anions d'oxygène ($\text{O}^{2-}\text{-VI}$), il se trouve donc en coordinence 4. En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance O-Zn entre les proches voisins est de $1,992 \text{ \AA}$ dans la direction parallèle à l'axe c et de $1,973 \text{ \AA}$ dans les trois autres directions des tétraèdres [57]. L'arrangement tétraédrique des premiers proches voisins indique un caractère covalent de la liaison entre l'atome Zn et O. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû au caractère homopolaire des liaisons Zn-O [58-59].

Ainsi, les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes :

$$\text{Zn} : (0,0,0); (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{O} : (0,0,u); (1/3, 2/3, 1/2+u) \quad \text{avec } u = 0,375$$

Ces positions appartiennent au groupe d'espace $P6_3mc$. La distance séparant les plans réticulaires d'indice (h,k,l) est donnée par la relation :

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

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_c}{R_a} \leq 0,414$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

➤ Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c$$

Avec $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ et $2R_a < a$

➤ Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau I-1, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [59], laissant des espaces vides de rayons 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 photoluminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [60].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å ; O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn^{+2} : 0,70 Å ; O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [61] Zn^{+2} : 0,78 Å ; O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith) [62] Zn^{+2} : 0,60 Å ; O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [63]

Tableau I-1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans le ZnO.

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en paillettes ; ces structures résultent de la distribution de cations et d'anions suivant une configuration spécifique déterminée par les lois de la cristallographie. Ainsi, des cristaux peuvent être terminés par des surfaces entièrement occupées par des cations (Zn^{+2}) ou des anions (O^{2-}) créant ainsi des surfaces chargées positivement ou négativement, nommées surfaces polaires. Puisque le cristal ne présente pas de symétrie d'inversion (non centrosymétrique), il fait apparaître une polarité cristallographique qui indique la direction de la liaison. Par convention on prend la direction positive z selon l'axe [0001] dirigé de la face plan O vers le plan contenant Zn. Lorsque la liaison selon la direction c est dirigée de l'anion O^{2-} vers le cation Zn^{+2} , la polarité est dite par référence polarité O [32].

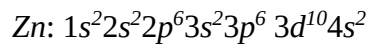
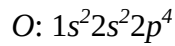
Les plans (0001) sont formés de deux plans secondaires (sous plans, A et a) qui sont constitués des espèces cationiques (Zn) et anioniques (O), respectivement, comme indiqué dans la figure (I-12). Le cristal est donc formé d'empilement de séquence.....AaBbAaBb....., ce qui conduit à une différence entre les propriétés des plans (0001) et (000 $\bar{1}$) ; le premier étant formé avec des terminaisons Zn et le dernier avec des atomes O. Cette structure ne possédant pas de centre de symétrie elle mène à un moment dipolaire entre ces deux plans. Etant donné que l'énergie de surface de ces plans (0001) est plus élevée que celle des plans $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$, la vitesse de croissance selon l'axe c est plus élevée.

Les liaisons tétraédriques induisent une symétrie polaire le long de l'axe hexagonal ; cette polarité est à l'origine de plusieurs propriétés de ZnO comme la piézo-électricité, la polarisation spontanée, et constitue aussi un facteur clé dans la croissance du cristal, l'etching et la génération de défauts. En conséquence la structure de ZnO favorise la croissance anisotropique selon l'axe c. Ceci constitue un avantage pour l'obtention de nanostructures unidimensionnelles de ZnO.

I-6-2-Structure électronique de la bande :

ZnO est un semiconducteur possédant un large gap direct (3,34 eV) situé dans la gamme d'onde UV et une liaison excitonique largement supérieure à ceux des II-Séléénides et aux III-Nitrides estimée à 60 meV. L'avantage est que les excitons dans ZnO peuvent être excités à température ambiante et sous des conditions de haute densité, donc, ce matériau peut être candidat aux composants optoélectroniques opérant dans le bleu et l'UV [64].

Pour rappel, les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La détermination de la structure de bande est essentielle pour optimiser le potentiel d'utilisation du matériau pour des composants en applications. Plusieurs groupes de recherche ont étudié sa structure de bande électronique dans les diverses phases et plus particulièrement la phase Würtzite.

Parmi les calculs théoriques en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, on cite la méthode de la densité locale LDA, utilisée avec l'approximation SIC-PP (Self Interaction Corrected - Pseudo-Potentiel) [65] qui donne des valeurs théoriques du gap à environ 3,77 eV très proche des valeurs mesurées 3,4 eV.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent en Γ (Fig. I-13) à $k = 0$ (indiquant que ZnO est à gap direct). Les dix lignes de bande qui apparaissent aux limites de -9 eV correspondent aux niveaux Zn (3d), les six bandes suivantes entre -5 eV et 0 eV correspondent aux niveaux liés O (2p). Les deux niveaux de la bande de conduction sont fortement localisés Zn et correspondent aux niveaux vides Zn (4s) [32].

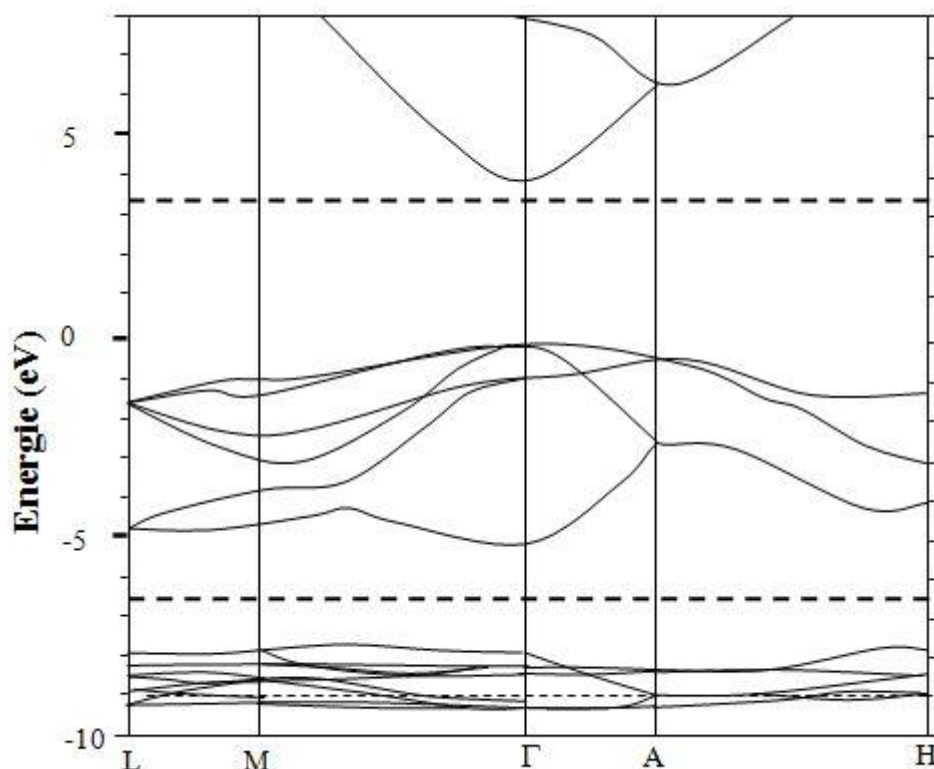


Figure 1-13 : Structure de bande d'énergie de ZnO massif, en LDA par SIC-PP dans la phase Würtzite [65].

De plus, les six niveaux relatifs aux anions O^{2-} dans la bande de valence sont éclatés principalement en trois sous bandes notées A, B et C ; ceci est dû au champ cristallin uniaxial de la structure Würtzite et au couplage spin-orbite (Fig. 1-14), telle que A et C possèdent une symétrie Γ_7 et la sous-bande B possède une symétrie Γ_9 , cependant l'organisation de l'éclatement des sous bandes est objet de controverse [32].

Les transitions entre la bande A de la Bande de Valence et la Bande de Conduction est permise pour les photons polarisés perpendiculairement à l'axe c (polarisation s), alors que les transitions entre les bandes B et C et la bande de conduction sont permises pour toutes polarisations (s et p), les transitions associées sont dites A, B et C. Il faut noter que leurs énergies sont fortement dépendantes de la contrainte résiduelle [66]

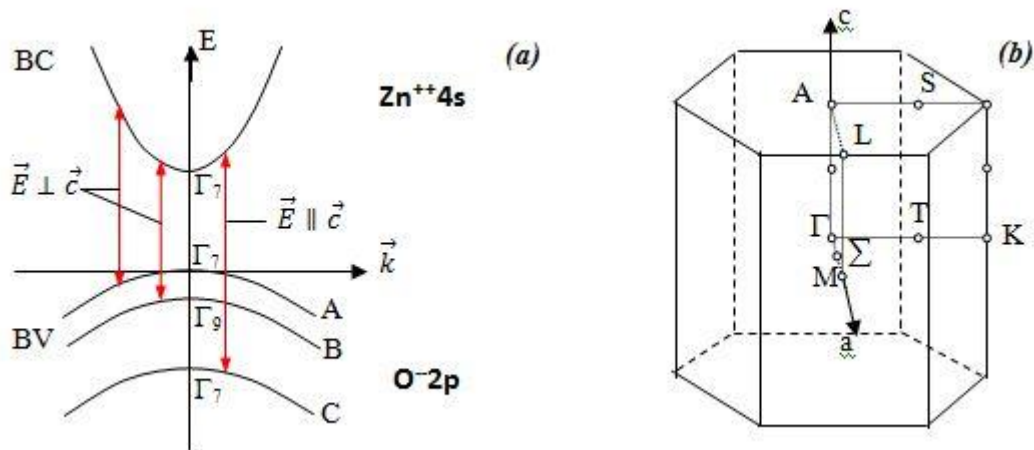


Figure 1-14 : a) Représentation de l'éclatement de la bande de valence en trois sous bandes A, B et C dû au champ cristallin et l'interaction spin-orbite. **b)** Représentation schématique de la 1^{ère} zone de Brillouin.

I-6-3-Propriétés électroniques :

Comme le ZnO est un semi-conducteur à grand gap, son champ de claquage est élevé, ce qui lui permet de fonctionner à des températures élevées. Aussi, c'est un semi-conducteur dégénéré de type *n* où la forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure), 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) [67] avec des énergies d'ionisation de l'ordre de 30-50 meV. L'existence de défauts ou d'éléments dopants dans la structure cristalline du ZnO peut modifier la largeur de la bande interdite entre 3,30 eV et 3,39 eV [68,69] suivant le mode de préparation ou le taux de dopage.

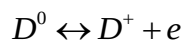
La mobilité des porteurs de charges à basse température est limitée par la diffusion avec les impuretés ionisées, pour $T \leq 10$ K, des processus de sauts d'électron dans les états énergétiques introduits par les impuretés sont même possibles. Néanmoins, quand la température augmente la mobilité atteint son maximum avec des valeurs autour de $2000 \text{ cm}^2/\text{V s}$; cependant aux très grandes températures, la mobilité diminue à cause de la diffusion avec les phonons acoustiques et optiques via la déformation du potentiel de couplage, le champ piézoélectrique ou par l'interaction de Froelich pour atteindre des valeurs entre 200 et $400 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [70-72]. Dans les structures à couches minces, des valeurs basses de mobilité à température ambiante sont souvent trouvées autour ou même clairement au-dessous de $100 \text{ cm}^2/\text{V s}$ dus aux phénomènes de diffusion au niveau des extrémités des grains ou la rugosité de la surface/interface [70, 73].

Dans les structures nanorods, des valeurs de mobilité supérieures à $3100 \text{ cm}^2/\text{V s}$ à température ambiante ont été rapportées par Park *et al.* [74], cependant cette valeur est peut être imprécise ou elle implique un gel de quelques processus de diffusion intrinsèque due aux petites dimensions latérales dans les nanostructures. Puisque la mesure d'une mobilité μ_H sur un seul nanorod n'est pas facilement réalisable, l'auteur tend plutôt vers le premier cas.

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage type *n* ou *p* :

a) *Dopage type n* :

On obtient le dopage type *n* en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente possédant un électron en plus dans la dernière couche que les atomes qu'ils remplacent. Par conséquent, les éléments du groupe *III*, *aluminium (Al)*, *gallium (Ga)* et *indium (In)* sont des donneurs efficaces et peu profonds qui peuvent se positionner sur les sites de zinc d'après :



Où D^0 et D^+ sont respectivement les atomes neutre et ionisé. En effet, des concentrations d'électrons au-dessus de 10^{20} cm^{-3} sont obtenues dans le ZnO : Ga [75-77] ou le ZnO : Al [78-81]. 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 [82]. 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.

L'autre possibilité pour obtenir un dopage type *n* est la substitution des sites anioniques par les éléments du groupe *VII* tel que le *Cl*. Elle a été testée avec succès sur des composés comme le ZnS et le CdS [83], mais a été moins étudiée pour le cas du ZnO. De plus, il a été démontré que l'hydrogène est toujours de type donneur dans le ZnO car sa présence dans toutes les méthodes de croissance lors de la formation de l'oxyde de zinc ainsi que sa grande mobilité permettent sa diffusion en grande quantité à l'intérieur du ZnO [84-86] avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Etant donné que l'hydrogène constitue un cas de dopage involontaire, il entraîne une mobilité intrinsèque de type *n* tout comme les défauts intrinsèques.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une bonne semi conductivité de type *n*. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de $10^{20} \text{ atomes/cm}^3$), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega.\text{cm}$) [87].

a) *Dopage type p :*

Les éléments du groupe I : Li, Na ou K sont de bons accepteurs qui peuvent se positionner sur les sites du Zn. En effet, le Li, Na, K ainsi que des éléments du groupe I^b tel que Cu et Ag sont connus pour former des niveaux accepteurs dans la bande interdite. Cependant ils forment habituellement des niveaux accepteurs profonds avec des énergies d'ionisation de l'ordre de quelques centaines de meV [88-91], plus grande que $k_B T$ à température ambiante. Comme conséquence, l'équilibre à température ambiante est donné par l'équation :

$$A^0 \leftrightarrow A^- + h$$

Cependant, ZnO : Li représente un matériau à grande résistivité mais ne montre pas une bonne conductivité de type n à température ambiante. Quelques échantillons de ZnO ont été fortement dopés avec le lithium, néanmoins ils présentent des cas de fissures et de précipitations. En revanche, ils gardent un comportement hautement résistif [92-94]. De plus, depuis ces quatre dernières décennies, il est si bien connu que le lithium Li (ou l'argent Ag) interstitiel produit lors de dopage très élevé peut agir comme donneur, d'où la compensation avec les niveaux accepteurs [88-94]. Les échantillons produits par voie hydrothermale à partir de solutions contenant des bases telles que LiOH/KOH possèdent forcément un grand taux d'incorporation de ces cations, par conséquent ces matériaux présentent un comportement hautement résistif rendant ainsi l'obtention d'un bon comportement de dopage type n très difficile car dans ce cas-là, les donneurs et les accepteurs se compensent.

Afin de solutionner le problème du dopage type p dans le ZnO, plusieurs études ont été menées et focalisées sur l'utilisation d'éléments du groupe V comme *l'azote (N)*, *le phosphore (P)*, *l'arsenic (As)* ainsi que *l'antimoine (Sb)* qui se positionnent sur les sites d'oxygène. Après plusieurs résultats peu reproductibles, Aoki *et al* en 2001[95] ont pu obtenir de premiers résultats prometteurs en réalisant un dopage type p sur le ZnO par l'introduction de l'élément dopant Sb, la concentration en accepteur obtenue ainsi que la résistivité était de l'ordre de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ respectivement. D'autres travaux fiables sur le dopage type p dans le ZnO en utilisant l'azote (N) [96-99], l'arsenic (As) [10-102] ou le phosphore (P) [103-106] ont été réalisés. L'accepteur azote possède une énergie d'ionisation de l'ordre de 100 meV qui est inférieure à celle du magnésium considéré comme l'élément accepteur standard dans le GaN avec une énergie de 160 meV. Le taux de dopage est généralement bien au-dessus ou autour de

10^{18} cm^{-3} , limité en partie par la solubilité des éléments du groupe V sur les sites d'oxygène. L'introduction du codopage par l'utilisation de deux accepteurs simultanément tel que le ZnO : N, As [107] ou ZnO : Li, N [108-109] ou par la combinaison d'une concentration modérée de donneurs avec une grande concentration d'accepteurs comme dans le ZnO : Ga, N [110-111], représente un espoir pour la progression du dopage type p dans le ZnO. Néanmoins, les atomes dopants incorporés ne forment pas tous des centres accepteurs superficiels, par conséquent la concentration en trous est généralement plus petite que la concentration des atomes dopants.

I-6-4-Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de la dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est de qualité diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite, étant ainsi capable de transférer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce transfert d'électrons correspond à la création de paires électron-trou, liées par interaction électrostatique.

Ces couples électrons-trou sont électriquement neutres et sont appelés *excitons*. Un exciton peut se déplacer dans le cristal, comme une onde, ou être piégé sur un défaut ; on parle alors d'exciton lié.

Les porteurs excités (polaritons) restent au niveau d'énergie qu'ils ont atteint pendant un certain temps avant de se recombiner, radiativement par l'émission d'un photon ou par d'autres processus physiques non radiatifs qui peuvent intervenir tels que la désexcitation phononique, l'effet Auger, la recombinaison de surface ou la recombinaison sur des pièges, encore appelés centres profonds [112].

L'état fondamental d'un semi-conducteur est représenté par une bande de valence complètement pleine et une bande de conduction vide. Etant donné que l'électron et le trou

s'attirent suivant un potentiel coulombien, le problème est analogue à celui de l'atome d'hydrogène, l'excitation se caractérisant par une suite d'états discrets (Fig. I-15). Les niveaux d'énergie repérés par rapport au bas de la bande de conduction, sont donnés par l'équation de Rydberg modifiée :

$$E_{exc} = -\frac{m_r}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{E_1}{n^2}$$

où $E_1 = 13,6 \text{ eV}$, m_r est la masse réduite : $m_r = m_e m_l / (m_e + m_l)$, ϵ_r la constante diélectrique du milieu.

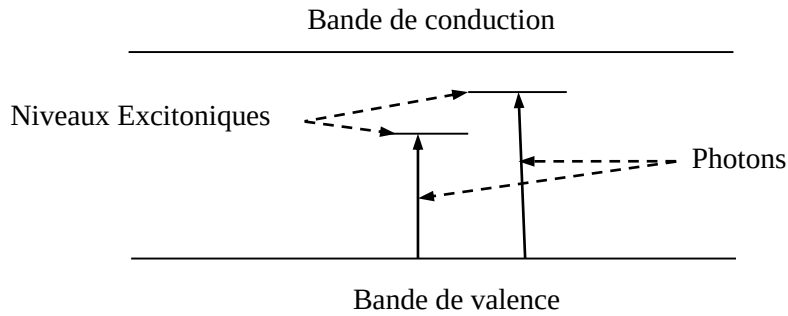


Figure I-15 : Niveau fondamental et premiers niveaux excités d'un exciton. Les flèches représentent les transitions optiques depuis le sommet de la bande de valence.

Le niveau fondamental de l'exciton, encore appelé énergie de liaison de l'exciton, est définie en prenant $n=1$ correspondant à E_g . Dans le cas du ZnO, l'énergie de liaison pour toutes les trois séries d'excitons résultant des transitions de A, B et C de la bande de valence (Fig. I-14 (a)) vers la bande de conduction est approximativement égale à 60 meV [113-116], Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [117].

De plus, les spectres d'absorption résultant de la génération d'une série d'excitons à basses températures consistent en une série de bandes d'absorption décrite par des pics relativement fins correspondant aux états ionisés $n= 1, 2, 3...$, elles sont suivies par une absorption dans le continuum d'ionisation qui débute à partir de l'énergie correspondant à celle du gap E_g . A hautes températures, les processus de diffusion avec les phonons sont décrits par des pics plus larges donnant lieu à une variation exponentielle de l'absorption sous forme de queue qui, suite à l'augmentation de la température, s'étendra de plus en plus vers les basses énergies, suivant les lois de Urbach-Martienssen [48]. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 selon les auteurs [118-119]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [120-121]. 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 spectres de luminescence, à basses températures on note la présence de pic peu large autour de 3,37 eV correspondant aux excitons intrinsèques A et B. La contribution des phonons optiques longitudinaux est observée entre 3,30 eV et 3,225 eV [122]. Avec l'augmentation de la température, la largeur des pics augmente aussi, atteignant à température ambiante (et au-dessus), des émissions de bandes larges et non structurées (Fig. I-16 [122]). Cette évolution de la luminescence est observée dans les matériaux massifs, les couches minces et les nanorods. Il est noté que le pic correspondant à l'exciton à température ambiante n'est pas cohérent avec l'énergie d'émission prévue. Ce désaccord entre le spectre mesuré et le modèle d'émissions à hautes températures est dû aux réabsorptions [33].

Les mesures de spectres de luminescence effectuées à températures variables fournissent des informations très utiles concernant les propriétés optiques et structurales du ZnO dans le cas de présence de défauts de structure ou de dopage. Cependant, l'affectation de pics correspondant aux excitons liés aux centres de défauts, ou aux états introduits par les impuretés dans la bande interdite du ZnO, est en général sujet à controverse dans toutes les formes d'échantillons, qu'elle soit sous forme de matériau massif, de couches minces ou de nanostructures.

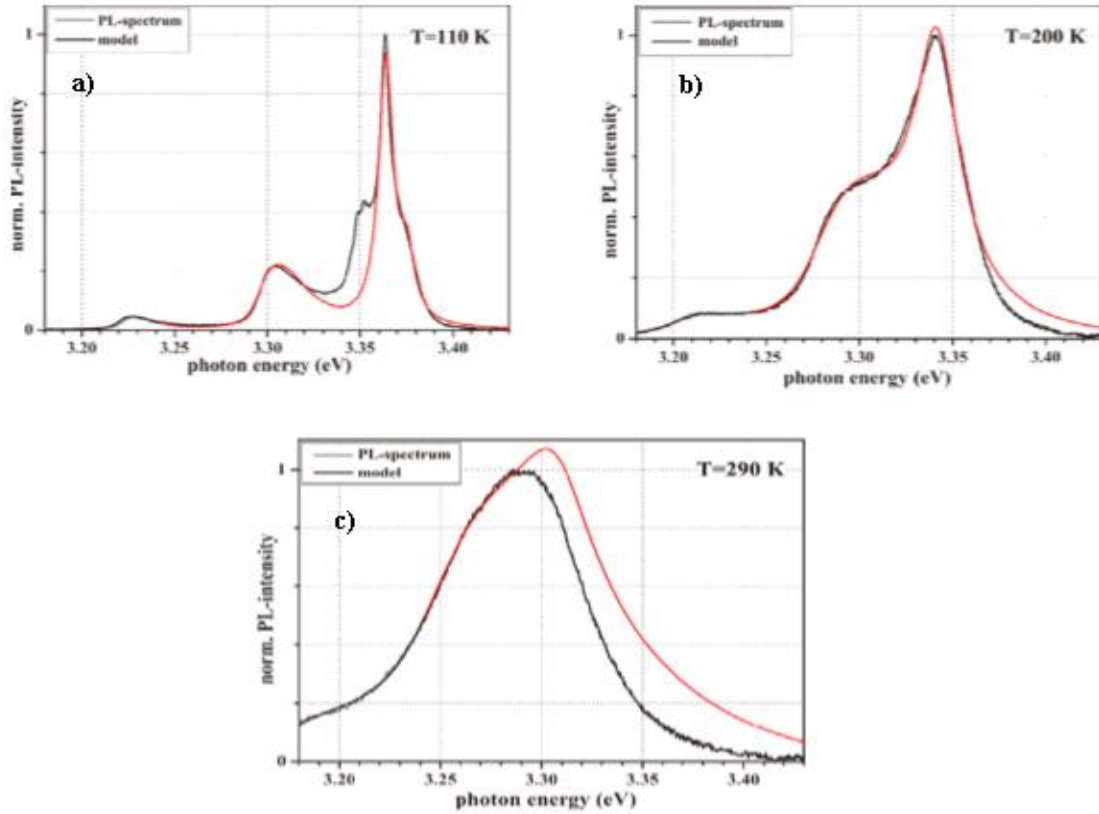


Figure I-16 : Spectres de luminescence de ZnO à des températures variées (a)-(c) [123].

Les excitons dus à la présence de défauts peuvent être liés à des centres donneurs ionisés ou neutres (D^+ , D^0) ou à des centres accepteurs (A^0), formant ainsi des excitons liés complexes (BEC) D^+X , D^0X , A^0X [123-126]. La présence de complexes A^-X n'est pas observée car énergétiquement il est plus favorable d'obtenir des accepteurs neutres A^0 ou des électrons libres. Néanmoins, les centres (BEC) ne possèdent pas de degré de liberté concernant leurs déplacements, de ce fait en présence d'un taux bas de défauts, ces centres sont à l'origine d'émissions correspondant à des pics très fins au niveau des spectres de luminescence mesurés à basses températures. Dans les échantillons de bonne qualité, la largeur des pics est inférieure à 1 meV [127]. Les excitons liés complexes sont situés dans l'intervalle allant de 3,37 à 3,35 eV. Les centres D^+X possède la plus petite énergie de liaison au complexe avec 5 meV, tandis que l'énergie de liaison pour les centres D^0X varie entre 10 et 20 meV, par contre des états énergétiques plus profonds correspondant à 3,354 eV peuvent être dus aux complexes A^0X . Généralement pour les semi-conducteurs de bonne qualité, les spectres de luminescence mesurés à basses températures présentent au voisinage du seuil d'absorption intrinsèque, une domination des excitons liés complexes ainsi que les répliques des phonons longitudinaux optiques qui leur sont associés (autour de 3,29 eV). D'autres émissions peuvent être observées sur les spectres, tel que les transitions à deux électrons situés vers 3,32 eV.

Ces transitions extrinsèques se produisent au niveau des centres complexes D^0X , où des excitons qui sont liés à ces niveaux vont se recombiner de façon radiative. Toutefois ils cèdent une partie de leurs énergies à des électrons qui vont être ionisés de l'état donneur neutre vers un état excité généralement avec $n = 2$ [128-139]. La mesure de la distance énergétique séparant l'émission BEC à celle correspondant aux transitions à deux électrons permet de fournir des informations sur l'énergie de liaison des électrons au niveau donneur E_D [130].

Lorsque la température croît, les excitons sont de plus en plus thermiquement détachés de leurs centres et tendent à disparaître à partir de 50 K jusqu'à 150 K. Ce comportement est observé sur toutes les formes du ZnO (cristal massif, couches minces et les nanostructures) [120].

Les excitons peuvent être liés aussi aux défauts proches ou sur la surface [131-132]. Ces états sont parfois nommés excitons de surface à ne pas confondre avec les excitons de surface intrinsèques (polaritons). Leur importance augmente avec l'augmentation du rapport surface au volume. Par conséquent, leurs contributions peuvent dominer le spectre d'émission dans les poudres de ZnO [131-132].

Dans les spectres de photoluminescence mesurée à température ambiante sur des structures nanométriques de ZnO, une luminescence visible peut être observée. Elle est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [133]. Fons et *al.* [134] ont rapporté que l'étude de propriétés de photoluminescence des structures ZnO dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

L'émission verte est parmi les émissions liées aux défauts les plus observés dans les nanostructures [135-138]. Différentes origines lui sont attribuées, comme les lacunes d'oxygène ionisé [136-138], les antisites d'oxygène proposés par Lin et *al.* [139] basés sur des calculs de structures de bandes. Aussi elle a été attribuée aux lacunes d'oxygène et aux interstitiels de zinc. Par conséquent l'origine de l'émission verte reste une question controversée et l'identification de l'origine exacte de cette émission nécessite d'avantage d'investigations.

Malgré la difficulté de définir l'origine responsable de l'émission verte, il a été démontré qu'elle est localisée en surface, car le revêtement des nanostructures de ZnO par un surfactant supprime l'émission verte [135]. La couche de recombinaison en surface responsable de l'émission visible dans les nanofils de ZnO est estimée autour de 30 nm en épaisseur [140]. Aussi, la possible présence de $Zn(OH)_2$ en surface, spécialement pour les nanostructures obtenues à partir des croissances en solution, peut affecter le spectre d'émission à partir des nanostructures de ZnO [141].

L'émission jaune a été aussi observée dans les nanostructures de ZnO [142-144] ; elle représente la caractéristique commune des échantillons préparés à partir des solutions aqueuses de nitrate de zinc et de hexaméthylènetétramine [142, 144]. Cette émission est particulièrement attribuée aux interstitiels d'oxygène [144-145]. Contrairement aux défauts responsables des émissions vertes, les défauts à l'origine des émissions jaunes ne sont pas localisés en surface [146].

En plus des émissions vertes et jaunes, les émissions orange-rouge sont souvent observées [137, 146]. Fan et *al.* [137, 146-149] ont rapporté que l'émission visible observée dans les nanofils dendritiques et les structures nanofeuillets de ZnO était constituée de deux composants centrés à ≈ 540 et ≈ 610 nm. L'émission visible intense dans les nanofeuillets de ZnO a été provisoirement attribuée aux dislocations au niveau de la surface [149]. L'émission orange-rouge située à ≈ 626 nm dans les structures nanorods de ZnO a été attribuée aux interstitiels d'oxygène [147]. De plus, il a été proposé que l'émission orange située à ≈ 640 -650 nm dans les formes aiguilles [149] et nanofils [148] est due à un excès d'oxygène, en accord avec les précédentes études menées sur les couches minces [150]. Cette émission peut être réduite par un recuit sous vide ou dans un mélange de H_2/Ar [148].

Concernant les émissions bleu et violette, Zhao et *al.* [151] les ont attribuées pour l'émission bleue (3 eV, 413 nm) aux vacances de zinc, tandis que l'émission violette observée à ≈ 421 nm dans les nanogaines (nanobelts) a été attribuée aux interstitiels de zinc [152]. Dans les nanocristaux sous forme de tétrapode, une émission bleue a été observée à ≈ 440 nm [153]. Par contre, d'autres rapports ont indiqué la présence des deux émissions bleue (438 nm) et violette (419 nm) dans les structures tétrapodes de ZnO. L'émission bleue a été attribuée aux vacances d'oxygène, tandis que l'émission violette serait due aux pièges d'interfaces [154]. Les émissions violette et bleue (≈ 420 nm et 444 nm) dans les nanofils de ZnO [155] ainsi que dans les nanocristaux (≈ 442 nm) [138] ont été aussi attribuées aux vacances d'oxygène.

Par conséquent, malgré le fait que l'origine de certaines émissions (comme l'émission jaune par exemple) soit moins douteuse, il n'en demeure pas moins que l'origine des émissions visibles liées aux défauts dans le ZnO reste encore une question non résolue en dépit des nombreux travaux qui lui sont associés.

I-6-5-Propriétés acoustiques :

La maille primitive d'un cristal de structure Würtzite possède 4 atomes, 2 pour chaque type d'atome, d'où l'existence de 12 branches phononiques, 3 branches acoustiques dont une acoustique longitudinale (LA) et deux acoustiques transversales (TA) et 9 branches optiques dont trois optiques longitudinales (LO) et six optiques transversales (TO).

Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation irréductible suivante:

$$\Gamma^{opt} = 1A_1 + 1B_1 + 2E_1 + 2E_2$$

Les branches à symétrie E_1 et E_2 sont deux fois dégénérées. Les modes A_1 et E_1 sont polaires et éclatés en (TO) et en (LO), avec différentes fréquences ω_{TO} et ω_{LO} à cause du champ électrique macroscopique associé aux phonons (LO). Comme les forces électrostatiques dominent l'anisotropie pour les forces à courtes portées, l'éclatement (LO)-(TO) est plus grand que l'éclatement A_1 - E_1 [32]. Par ailleurs, le mode B_1 est non polaire et silencieux ce qui le rend inactif pour le Raman et l'infrarouge.

Pour les vibrations du réseau associées aux symétries A_1 et E_1 , les atomes sont respectivement en mouvements parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Le mode E_2 à basse fréquence est associé au sous-réseau lourd Zn, tandis que le mode E_2 à haute fréquence ne concerne que les atomes d'oxygène [156] (tableau I-2).

Représentation irréductible		Fréquences et Energie propres		Dégénérescence
E_2 (basse fréquence)	Γ_6	100 cm^{-1}	12,3 meV	2
B_1 (basse fréquence)	Γ_3	240 cm^{-1}	29,7 meV	1
E_2 (haute fréquence)	Γ_6	440 cm^{-1}	54,5 meV	2
B_1 (haute fréquence)	Γ_3	540 cm^{-1}	66,9 meV	1
A_1	Γ_1	TO 380 cm^{-1}	47,1 meV	1
		LO 577 cm^{-1}	71,5 meV	
E_1	Γ_5	TO 410 cm^{-1}	50,8 meV	2
		LO 590 cm^{-1}	72,5 meV	

Tableau I-2 : Symétrie et énergie propre des phonons optiques de ZnO au point Γ . La précision de la dispersion des énergies est de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ou $\pm 1 \text{ meV}$. [44,47].

La série complète des fréquences des phonons modes a été mesurée par le biais de la spectroscopie Infra Rouge (IR) ainsi que la spectroscopie Raman (SR). L'observation de quelques phonons modes simultanément dans les spectres infra rouges comme bandes-stop et dans les spectres Raman est due au fait que la structure Wurtzite ne possède pas un centre d'inversion.

I-6-6-Propriétés de polarisation :

Le ZnO exhibe deux types de polarisations: une polarisation spontanée due à la basse symétrie, non centro-symétrique, le long de l'axe c de la structure Würtzite, (différente de celle des ferroélectriques) et une polarisation piézoélectrique associée à la structure tétraédrique non relaxée.

a) Polarisation spontanée :

Dans la structure cristalline Würtzite naturellement stable de ZnO il existe 4 types de terminaison de face; deux faces polaires dont une face Zn polaire (0001) et une face O polaire ($000\bar{1}$), toutes les deux orientées selon l'axe c (Fig. I-17) et deux faces non polaires, une face ($11\bar{2}0$) orientée selon l'axe a et une face de type ($10\bar{1}0$) [63], toutes les deux contenant un nombre égal d'atomes Zn et O (Fig. I-18).

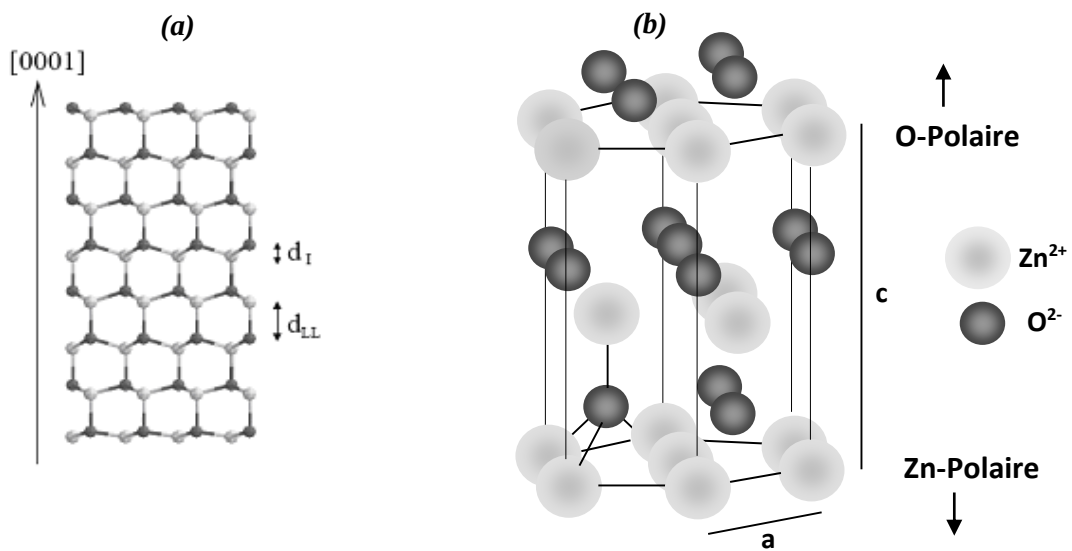


Figure I-17: Représentation schématique de (a) l'alternance des plans d'ions suivant l'axe c et (b) des axes et surfaces polaires de ZnO dans la phase Würtzite.

Selon l'axe c , la structure Wurtzite de ZnO peut être décrite schématiquement par l'alternance de plans composés de 4 coordinations d'ions O^{2-} et Zn^{2+} (figure I-17 (a)) [14]. Ces ions de charges opposées sont à l'origine des surfaces polaires, positives $(0001)\text{-Zn}$ et négatives $(000\bar{1})\text{-O}$.

Ceci induit des moments dipolaires normaux et donc une polarisation spontanée P_{sp} , d'où l'existence de champs électriques internes intenses.

Il faut noter qu'à partir de la polarité cristallographique on peut déterminer la direction de la liaison. Conventionnellement l'axe $[0001]$ pointant de la face du plan O vers la face Zn est la direction positive z . En d'autres termes lorsque les liaisons sont parallèles à l'axe c dirigées du cation Zn^{2+} vers l'anion O^{2-} , la polarité est par référence dite polarité Zn et inversement pour la polarité de type O [32].

Dans les semi-conducteurs, la polarisation spontanée peut être déduite à partir du gaz bidimensionnel d'électrons et du redshift (décalage dans le rouge) des transitions dans le puits quantique. Les différentes valeurs trouvées (tableau I-3) sont en bonne concordance avec les valeurs expérimentales indirectes obtenues sur la base d'optique non linéaire.

Polarisation spontanée C/m^2	
Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
-0,047 [157]	-0,07±0,02 [32]
-0,057 [158]	
-0,048 [159]	

Tableau I-3: Quelques valeurs expérimentales et théoriques de la polarisation spontanée de ZnO.

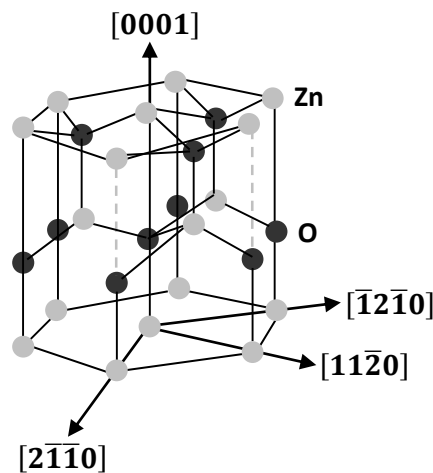


Figure I-18: Représentation des surfaces polaires et non polaires de ZnO dans la phase Wurtzite.

b) Polarisation piézoélectrique :

L'origine de la polarisation piézoélectrique de ZnO est liée aussi à sa structure cristalline où les atomes d'oxygène et de zinc sont liés tétraédriquement ; dans de telles structures non-centrosymétriques, le centre de gravité des charges positives et négatives peut être déplacé grâce à une déformation du réseau; de ce déplacement il en résulte des moments dipolaires locaux (élémentaires) orientés selon la direction de la contrainte (Fig. I-19), d'où l'apparition de la polarisation piézoélectrique $\mathbf{P}_{pz}$. Ceci explique bien l'importance de la croissance dans la direction (0001) pour les applications qui requièrent ce type de propriétés piézoélectriques.

c) Polarisation résultante:

La polarisation totale dans les structures Würtzite est obtenue à partir de la contribution des deux précédents types de polarisation, spontanée et piézoélectrique:

$$\vec{P} = \vec{P}^{sp} + \vec{P}^{pz}$$

Il faut noter que les polarisations sont plus importantes dans les matériaux Oxydes que leurs matériaux analogues Nitrures.

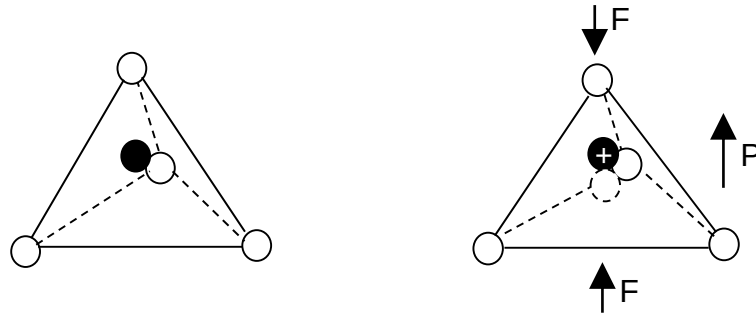


Figure I-19: représentation de la liaison tétraédrique et du déplacement du barycentre suite à une contrainte.

d) Propriétés piézo-électriques :

Cette propriété est l'effet direct de la polarisation piézoélectrique. Parmi les semiconducteurs à liaison tétraédrique, le ZnO possède des coefficients piézoélectriques supérieurs ou comparables à ceux de GaN et de AlN [32]. Comme pour tous les composés à structure Würtzite son tenseur piézoélectrique comporte trois coefficients indépendants d_{31} , d_{33} et d_{15} :

$$d_{im} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le tableau I-4 indique différentes valeurs des coefficients piézoélectriques calculées par la théorie LDA pour des paramètres de maille à l'équilibre.

Constantes piézoélectriques	Théoriques	Expérimentales
e_{31} (Cm ² -)	-0,55 [160]	-0,62 [161]
e_{33} (Cm ² -)	1,19 [157]	0,96 [161]
e_{15} (Cm ² -)	-0,46 [160]	-0,37 [161]

Tableau I-4: Valeurs des coefficients piézoélectriques de la structure Würtzite ZnO.

I-6-7-Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [162].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄) [163, 164]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [165], ou encore l'oxydation des phénols [166]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [167].

Des travaux plus récents indiquent de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de l'hydroxyde de zinc. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn(OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [168].

I-7- Méthodes de croissance de nanostructures (1D) de ZnO :

Afin de réaliser la croissance cristalline des nanostructures à 1 dimension, deux étapes sont nécessaires correspondant à la nucléation et la croissance [169-170]. La nucléation doit être maîtrisée afin de générer des germes nanométriques monocristallins à partir d'une phase fluide (vapeur ou solide).

Dans la phase fluide, si la concentration en briques élémentaires (building blocks) du matériau envisagé est suffisamment élevée (sursaturation), ces briques s'agencent spontanément formant ainsi des nuclei. Si le système est approvisionné de façon continue en briques, les nuclei servent de germes pour réaliser des structures plus grandes et passer ainsi vers l'étape croissance qui va s'interrompre lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint entre la phase fluide et la phase solide.

Pour la fabrication de nanostructures 1D, le challenge est de contrôler simultanément les dimensions et la morphologie des cristaux lors de la croissance. A défaut de structure cristalline anisotrope, il est donc nécessaire de s'appuyer sur une direction de croissance privilégiée d'un point de vue thermodynamique.

Les nanostructures d'oxyde de zinc à 1 dimension sont obtenues en utilisant une grande variété de techniques due à la diversité des applications de ce matériau. Ces méthodes se divisent en deux groupes : la croissance spontanée et la croissance assistée en utilisant des matrices (template) (par exemple, l'utilisation de matrice en aluminium). Le premier groupe est constitué de méthodes qui peuvent être réalisées en opérant en phase liquide (synthèse chimique en solution) ou en phase vapeur (mécanisme vapeur-solide), et par des procédés physiques (PVD) et chimiques (CVD). Chaque méthode respective peut être subdivisée en techniques individuelles, le tout résumé dans le tableau suivant I-5 [171].

Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	Evaporation thermique L'Ablation Laser Pulsée (PLD) Pulvérisation Cathodique (sputtering)
Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	CVD thermique CVD à basse pression (LPCVD) Organo- Métallique CVD (MOCVD) CVD assisté par plasma (PECVD) Epitaxie par Jet Moléculaire (MBE) Dépôt par couche atomique (ALD) Vapeur- Liquide- Solide (VLS)
Croissance chimique en solutions (SBC)	Hydrothermale Solvothermale Sol-Gel
Dépôt électrochimique en solution	ECD

Tableau I-5: Méthodes de croissances et de dépôts pour le ZnO.

I-7-1-Dépôt physique en phase vapeur :

Le processus de croissance vapeur-solide est une méthode simple et efficace pour la croissance de nanostructures oxydes sans l'utilisation de particules catalytiques [172]. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) se produit lorsque le matériau se détache physiquement de la source pour venir ensuite se déposer sur le substrat et se condenser sous forme d'agrégats. Les méthodes technologiques les plus importantes nécessaires aux dépôts des structures 1D de ZnO sont : l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Chacune d'elle va être décrite dans ce qui suit.

I-7-1.1 Evaporation thermique :

Durant l'évaporation thermique, le matériau à évaporer est soit sous forme d'un filament, soit placé dans un creuset réfractaire. Cette technique nécessite un vide situé entre 10^{-2} et 10^{-9} torr (ultra vide) tel que la pression de la vapeur du matériau à évaporer soit largement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Lorsque le vide dans l'enceinte est stabilisé à une pression appropriée, une source de chaleur est utilisée afin de chauffer le matériau dans son creuset à une température élevée (500-600°C) jusqu'à son point d'évaporation. Une fois évaporé, le matériau se redépose sur la surface plus froide du substrat. L'oxygène est introduit dans l'enceinte sous forme gazeuse, les gouttelettes liquides du zinc se solidifient rapidement par oxydation et la formation de fils de ZnO peut éventuellement être observée. Ce procédé s'apparente à la croissance de couches minces par épitaxie en phase vapeur sauf que dans le cas de nanostructures 1D la croissance est réalisée à partir de germes monocristallins nanométriques générés in situ. La morphologie et la phase de structure du produit synthétisé dépend de certains paramètres tels que : la source du matériau, la température de croissance, le gradient de température, le type de substrat, la vitesse de flux du gaz et sa pression. Quelques nanostructures obtenues par la méthode d'évaporation thermique sont représentées sur la figure I-20.

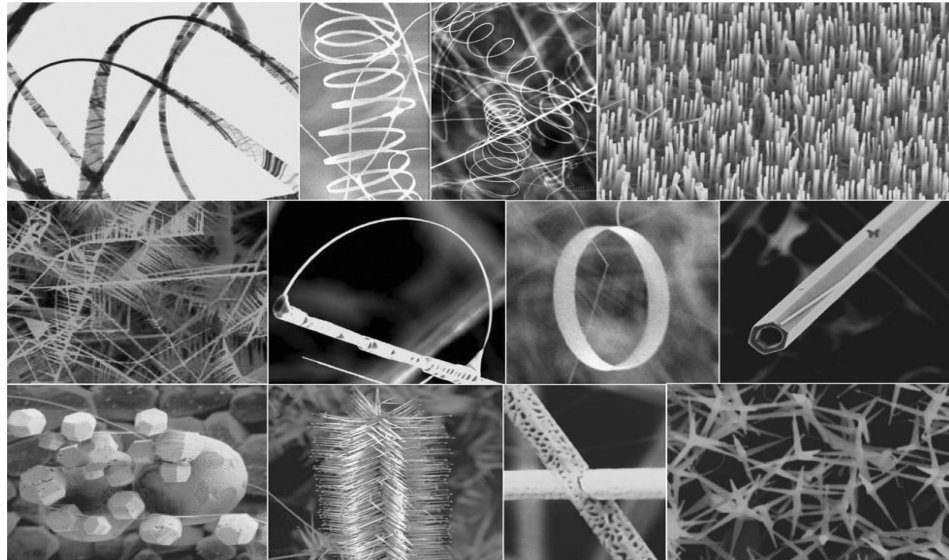


Figure I-20: Collection de nanostructures de ZnO synthétisées par évaporation thermique sous conditions contrôlées [173].

Les substrats appropriés pour l'épitaxie des nanostructures ZnO sont les substrats saphir (Al_2O_3) et les substrats nitrures qui présentent un petit écart entre les réseaux cristallins des substrats et du ZnO [174]. Dans le cas du Al_2O_3 , l'écart entre la direction $[01\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ ($4 \times 3,249 = 12,996 \text{ \AA}$) et $[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($12,99 \text{ \AA}$) est presque nul, ce qui confine l'orientation de la croissance des nanofils de ZnO. Néanmoins, puisque l' Al_2O_3 possède une structure rectangulaire suivant l'axe $[11\bar{2}0]$ et le ZnO cristallise dans une structure hexagonale suivant l'axe $[0001]$, cette relation épitaxiale ne peut permettre qu'une seule direction de croissance.

Les substrats nitrures tels que le GaN, AlN et AlGaIn possèdent la même structure Würtzite que le ZnO. Les nanofils de ZnO déposés sur ce type de substrats croissent uniquement le long de l'axe $[0001]$ suivant ainsi l'orientation cristalline du substrat. Par conséquent, même si l'écart entre le réseau du ZnO et du substrat devient plus grand que celui du GaN (1,8%) ou AlN (4,3%), la croissance en ligne des nanorods de ZnO peut être maintenue aussi, bien que la possibilité d'une croissance latérale soit rare. D'autres types de substrats ont été utilisés pour la croissance de ZnO tels que le Silicium [175], le Carbure de Silicium [176] et l'Arséniure de Gallium [177], ainsi que le ZnO dans le cas de l'homoépitaxie [178].

Bien que l'évaporation thermique soit simple expérimentalement, son mécanisme détaillé peut entraîner la formation d'intermédiaires ou de précurseurs du fait de l'utilisation de températures relativement grandes. Dans plusieurs cas, la dissociation d'oxydes et d'autres types de réactions doivent être prise en considération [58, 179].

I-7-1.2 Ablation Laser (PLD) :

Pendant le dépôt par ablation laser (PLD), le faisceau laser pulsé à haute énergie est focalisé sous vide sur la surface du matériau cible. Il y a formation d'un plasma qui se propage dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible. Les espèces vaporisées, de grande énergie cinétique, viennent se déposer à la surface du substrat placé vis-à-vis. Contrairement à l'évaporation thermique, où la composition de la vapeur est dépendante des pressions de vapeur des éléments à l'intérieur du matériau source, l'ablation laser produit un plasma de matériau avec une stœchiométrie similaire du matériau cible. Cette technique permet de déposer des oxydes tout en conservant une bonne stœchiométrie. De plus, Morales et Lieber ont démontré son efficacité pour la synthèse de nanofils [180].

Bien que le mécanisme exact soit encore sujet à une discussion ouverte, les techniques assistées par laser ont été largement utilisées pour la fabrication de nanostructures anisotropiques. Tandis que dans certains cas, le faisceau laser a été utilisé pour évaporer des précurseurs solides, d'autres l'ont utilisé pour déformer (ou faire fondre) les particules précurseurs afin de produire des nanostructures non sphériques [181]. La température, la formation d'espèces excitées, les transformations de phase et les réactions chimiques rendent le processus de l'ablation laser complexe; ce qui affecte les propriétés thermiques et optiques du matériau considéré. Aussi, la longueur d'onde et la durée de la pulsation représentent les paramètres importants à contrôler afin d'obtenir le produit final désiré. En effet, il a été rapporté que l'utilisation de pulsations laser intenses, ultra-courtes et polarisées linéairement permettait une plus grande formation de nanofils à partir de nanoparticules métalliques [182] ainsi que la synthèse de nanofils de ZnO avec une meilleure qualité optique et une distribution de taille réduite [183]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers et à son coût élevé. La figure I-21 présente Image MEB de nanofils de ZnO synthétisés par la méthode PLD femtoseconde.

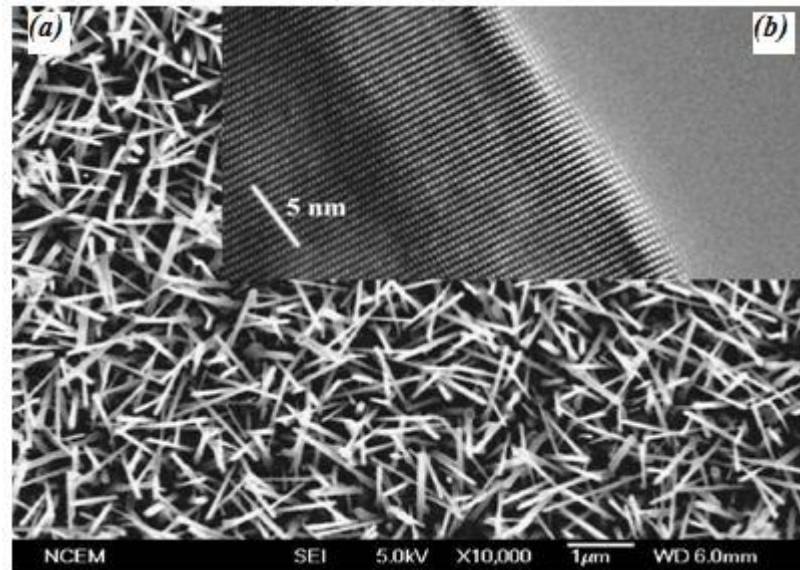


Figure I-21: (a) Image MEB de nanofils de ZnO synthétisés par la méthode PLD femtoseconde, (b) Image TEM montrant les plans atomiques du nanofil [184].

I-7-1.3 Pulvérisation Cathodique (Sputtering) :

Le principe est le suivant : un plasma est créé à partir d'un gaz ambiant, dont la pression est de l'ordre du dixième de Pa (10^{-3} mbar), par application d'un champ électrique continu ou alternatif. Les ions (généralement des ions Ar^+) viennent bombarder la surface de la cible du matériau qu'on cherche à évaporer. Des atomes sont alors éjectés de la cible par transfert d'énergie cinétique et se condensent sur le substrat placé en vis-à-vis. Cette technique permet de déposer en même temps [184] ou successivement le métal et un oxyde [185]. Cependant, les impacts répétés des ions à la surface de la cible d'oxyde provoquent sa dégradation et peuvent conduire à une modification de sa stœchiométrie. La pulvérisation cathodique a été limitée à la production des couches minces d'oxyde de zinc polycristallines [186]. Néanmoins, Chiou et *al.* ont rapporté son utilisation pour faire croître des nanofils de ZnO [187].

I-7-2-Dépôt chimique en phase vapeur :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de hautes performances et de grandes puretés. Durant le dépôt, le substrat est placé à l'intérieur d'un réacteur où la pression et le flux du gaz sont contrôlés. Fondamentalement, le processus est une réaction chimique entre les précurseurs gazeux qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré.

Les techniques CVD les plus utilisées dans la croissance du ZnO sont le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), le dépôt assisté par plasma (PECVD), le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD), l'épitaixie par jet moléculaire (MBE) et le dépôt par couche atomique (ALD). Pour chacune de ces méthodes, il est nécessaire de maintenir l'enceinte sous vide et de contrôler les flux de gaz à l'intérieur.

I-7-2.1 Dépôt chimique en phase vapeur thermique et à basse pression (LPCVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur thermique ou à basse pression (LPCVD) fait intervenir des pressions comprises entre 10^{-3} Torr (CVD thermique) et 0,1 Torr (LPCVD). Les réactions entre le précurseur de zinc à l'état gazeux et l'oxygène bien approvisionnés se produisent à des températures supérieures à 900°C. L'utilisation de pressions réduites tend à limiter les réactions parasites en phase gazeuse. Le processus du dépôt est exécuté simultanément sur les deux côtés du substrat et produit des couches avec une excellente uniformité et de bonnes caractéristiques pour le matériau réalisé. Bien que le dépôt LPCVD soit souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs afin de déposer des oxydes, des limites ont été constatées en raison de l'utilisation de températures élevées nécessaires à la croissance et aux vitesses de dépôt qui sont relativement lentes. Néanmoins, cette méthode a été relancée à travers la synthèse de nanotubes de carbone [188], de nanofils de silicium [189] et de nanorods de ZnO bien alignés [190].

I-7-2.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :

En comparaison au dépôt LPCVD, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est réalisé à des températures inférieures à 300°C. Afin de compenser les basses températures à l'intérieur du réacteur, un plasma est généré pour augmenter l'énergie nécessaire à la réaction chimique. Cette technique évite donc l'utilisation de hautes températures qui peuvent entraîner une redistribution des dopants par exemple. L'utilisation de la PECVD a permis de produire des couches épaisses ainsi que des nanorods de ZnO [191-192]. Cependant, l'augmentation du nombre de paramètres à contrôler ainsi que l'usage d'un appareillage encombrant et coûteux constituent les principaux inconvénients de la méthode.

I-7.2.3 Dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) est quasiment identique aux méthodes CVD citées ci-dessus. Toutefois des composés organométalliques (exemple : le diethyl zinc DEZn) peuvent être aussi utilisés comme précurseurs afin de catalyser la réaction chimique.

La méthode a été fortement employée pour produire des couches minces de ZnO [193], des nanopointes [194], des nanofils [195] (Fig. I-22) et des nanotubes [196].

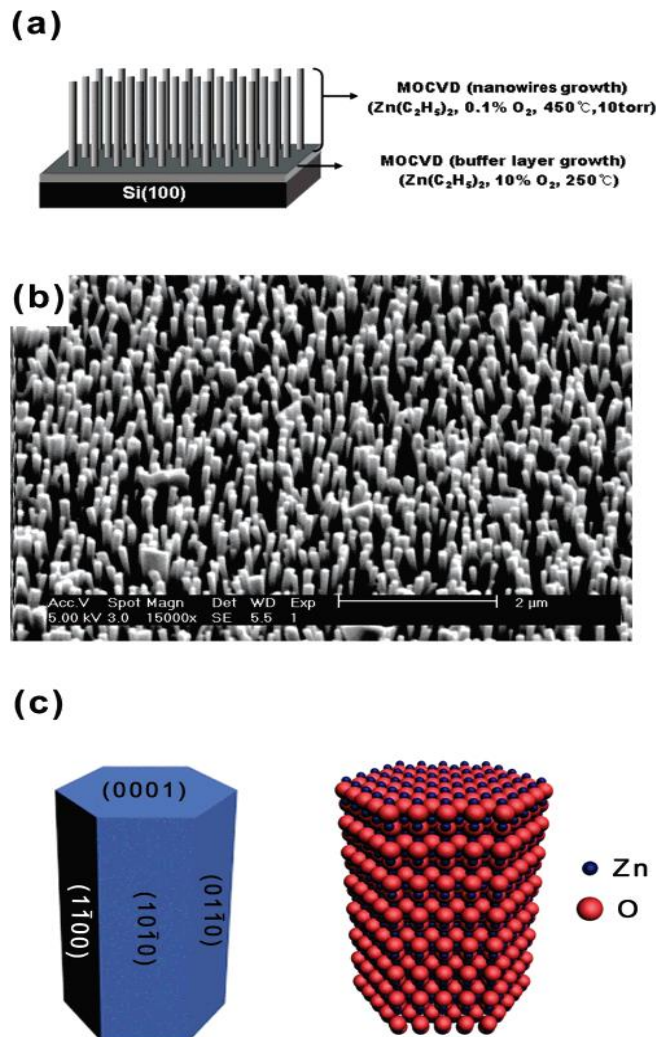


Figure I-22 : (a) Représentation schématique de la croissance MOCVD des nanofils de ZnO, (b) Image MEB des nanofils de ZnO obtenus par MOCVD, (c) Représentation de l'orientation cristalline et de la structure atomique des nanofils de ZnO [196].

I-7-2.4 Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE) :

Durant l'épitaxie par jets moléculaires, des éléments purs sont chauffés lentement dans des creusets placés individuellement dans des cellules de Knudsen. Dès que les matériaux s'évaporent individuellement, le contrôle par ordinateur des obturateurs des cellules permet l'introduction alternée des vapeurs (jets) à l'intérieur de l'enceinte où règne un ultra vide $\sim 10^{-12}$ Torr. Le terme "jet" est utilisé car le libre parcours moyen des molécules évaporées est suffisamment grand pour prévenir contre toute interaction entre les atomes avant d'atteindre le substrat. Dès que la condensation se produit sur ce dernier, la croissance épitaxiale d'une monocouche atomique est réalisée par seconde.

L'évolution dimensionnelle et cristalline de la croissance peut être analysée en temps réel par l'utilisation du RHEED (Reflective High Energy Electron Diffraction). Le bon contrôle de croissance dans la MBE a favorisé le développement de structures où les électrons sont confinés spatialement dans des puits quantiques ou des quantum dots. La MBE offre la possibilité de réaliser des croissances de structures d'oxyde de zinc de dimensions variables tels que les cristaux massifs [197], les quantum dots [198] ainsi que les nanorods [199].

I-7-2.5 Dépôt par couche atomique (ALD) :

Le dépôt par couche atomique (ALD) est une technique chimique de surface, séquentielle et auto-limitante. Elle est utilisée pour réaliser un dépôt conforme de couches minces sur des substrats de compositions différentes. Bien qu'elle soit similaire au dépôt CVD, le dépôt ALD divise la réaction chimique en deux demi-réactions afin d'empêcher les précurseurs d'interagir à l'intérieur de l'enceinte à réaction. Scharrer et *al.* [200] ont obtenu par dépôt ALD des cristaux (3D) de ZnO pour des applications photoniques, en utilisant des templates en polystyrène sous forme d'opales. Des couches minces de ZnO ont été aussi réalisées [201] pour des applications RF MEMS. Néanmoins, l'utilisation de l'ALD dans la croissance des nanostructures 1D de ZnO [202] a été limitée au dépôt d'une couche mince servant comme couche de germes pour faire croître des nanorods NR_s et des nanotubes.NT_s.

L'avantage majeur des techniques vapeur-solide citées ci-dessus est l'obtention de nanofils avec un rendement important et une grande pureté chimique. Néanmoins, elles présentent des inconvénients: il est en effet nécessaire d'opérer un contrôle très rigoureux des paramètres expérimentaux (reproductibilité...) et il est difficile de localiser la croissance des nanostructures en vue d'une intégration dans des dispositifs.

I-7-2.6 Dépôt par mécanisme Vapeur-Solide-Liquide (VLS) :

La croissance de nanostructures à 1D telles que les "whiskers", les nanorods NR_s et nanofils NW_s par la technique Vapeur-Liquide-Solide (VLS) a été largement étudiée et découle des premières études réalisées dans les années 60 pour la synthèse de "whiskers" de Si par Wagner et *al.* [203]. Le processus VLS peut être divisé en deux étapes principales [204] (Fig. I-23 a et b) :

- 1- La formation de petites gouttes de liquide catalytique
- 2- La formation d'alliage, nucléation et croissance de nanofils.

La croissance des nanofils par VLS [205] nécessite l'usage d'un catalyseur métallique. L'élément souhaité doit être bien évidemment soluble dans le catalyseur et, idéalement, former un eutectique.

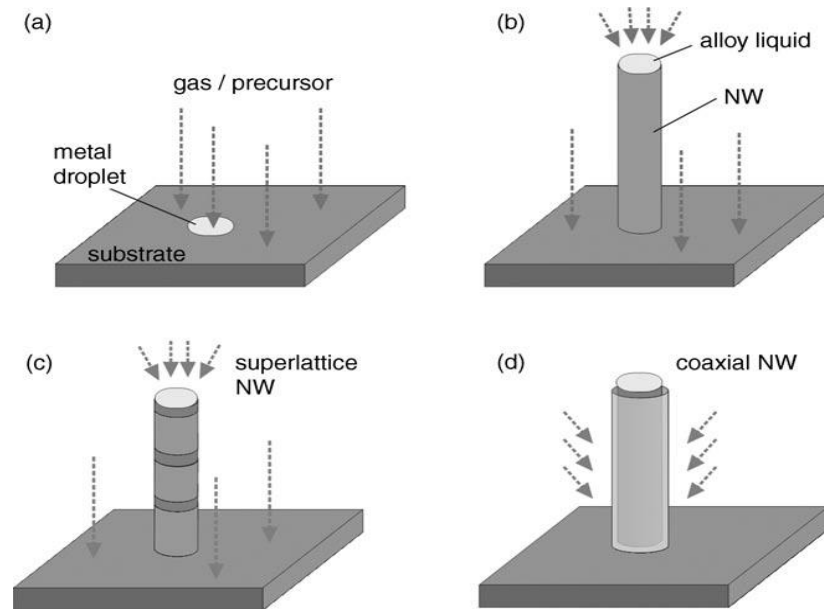


Figure I-23 : Schéma descriptif de la croissance d'un nanofil NF suivant le mécanisme VLS. **(a)** L'exposition de la particule catalytique déposée sur substrat au gaz précurseur ; **(b)** Croissance de nanofils monophasique vers l'extérieur suivant la particule catalytique de type métallique ; **(c)** Croissance de nanofils sous forme de super réseaux en alternant les gaz précurseurs ; **(d)** Nanofil coaxial obtenu par le revêtement avec un matériau différent du nanofil réalisé en (b) [204].

Lors de la croissance de nanofils par un mécanisme VLS, de petits clusters du métal catalyseur (diamètre inférieur à 100 nm) sont en premier lieu déposés sur un substrat ou générés in situ. Sous l'effet de la température ces clusters vont fondre et former ainsi des gouttelettes de liquide. Ensuite, ils vont être mis en présence d'une phase gazeuse contenant un précurseur du matériau souhaité, tout en diminuant la température de fusion comparée à celle du catalyseur métallique pur utilisé. Une température appropriée comprise entre 300°C et 1100°C est choisie en fonction du diagramme de phase polythermique binaire formé par le catalyseur et le matériau déposé. Dans un deuxième temps, il y a dissolution de l'élément désiré dans le catalyseur et formation d'un alliage liquide. Au point de sursaturation de l'élément dans le liquide, un solide commence à précipiter et la croissance se poursuit à l'interface solide – liquide par des étapes de sursaturation-précipitation successives jusqu'à épuisement de la phase liquide. Le diamètre des nanofils est déterminé par la taille de la particule catalytique.

Cependant, la vitesse de croissance dépend énormément de la sursaturation qui peut être influencée par la concentration en vapeur du précurseur et par la température du substrat. Dans la plupart des cas, la particule catalytique se maintient à l'extrémité du nanofil au cours de processus de croissance subséquent (Fig. I-23).

En 2001, l'observation directe du mécanisme VLS des nanofils de Ge rapportée par Wu et Yang [206], a permis l'identification des différentes étapes de croissance en corrélation avec le diagramme de phase binaire du couple Au-Ge (Fig. I-24). Ross et *al.* [207] ont réalisé en 2006 une observation similaire d'une croissance VLS de nanofils de Si en utilisant un microscope électronique en mode transmission à ultra vide (UHV TEM).

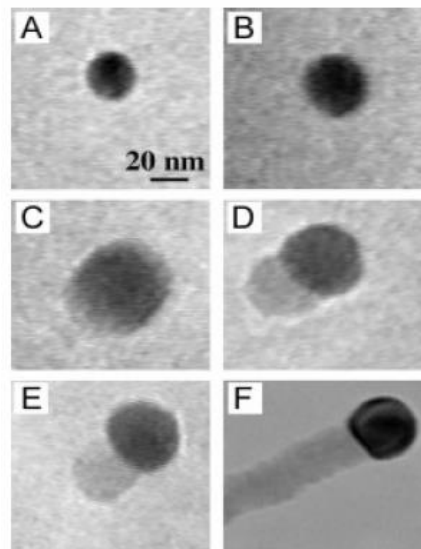


Figure I-24 : Formation d'un nanofil de Ge par VLS à partir d'une nanoparticule d'or [207].

Le mécanisme VLS a été utilisé pour réaliser la croissance de nanofils de type III-V (GaAs, InGaAs)) [208] ainsi que ceux de type II-VI tel que le ZnO. A cet effet, le groupe Yang [209] a étudié la formation de microstructures de nanofils de ZnO suivant des motifs préalablement établi par la distribution de particules catalytiques d'or. Par ailleurs, Yang et ses collaborateurs ont réussi à démontrer pour la première fois l'effet laser dans les nanofils de ZnO créant ainsi un intérêt considérable pour la fabrication de nanofils NF_s ou nanrods NR_s de ZnO bien alignés et extrêmement ordonnés.

Les principaux avantages de ce mécanisme sont la vitesse de croissance élevée, la possibilité de contrôler finement les caractéristiques géométriques des NFs (diamètre et longueur), la possibilité de localiser leur croissance et, à priori, de les doper sélectivement.

Par contre, les deux inconvénients majeurs de ce mécanisme sont la présence de particules résiduelles à l'extrémité des NFs, qui sont susceptibles de modifier leurs propriétés physiques, et la nécessité d'une étape préliminaire pour la fabrication ou la dispersion des nanoparticules catalytiques.

I-7-3-Croissance chimique en solution (SBC) :

La croissance chimique en solution est définie par une réaction chimique qui requiert un liquide. Considérée comme une méthode générique pour la synthèse, l'utilisation de la SBC a été vitale pour la production de matériaux divers qui sont souvent difficiles à obtenir par PVD ou CVD. Les méthodes basées sur la croissance en solution fournissent habituellement des matériaux avec un rendement élevé et une grande uniformité. Cependant, elles possèdent un inconvénient commun : l'augmentation du nombre de défauts cristallins.

Toutefois, les techniques de dépôt des nanofils de ZnO en solution apparaissent comme des alternatives de basse température (<200°C), bien adaptées à la production à grande échelle avec des faibles coûts. De plus, le fait de travailler à faible température ouvre la possibilité de former des dépôts sur des substrats (verre, plastique, textile...) instables à des températures plus élevées. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanofils de ZnO en solution, il y a celles qui sont faites par des dépôts chimiques et électrochimiques en solutions aqueuses et par le processus sol-gel.

I-7-3.1 Les synthèses hydrothermale et solvothermale :

La synthèse hydrothermale est définie comme une méthode dérivée de la synthèse solvothermale qui, contrairement à cette dernière requiert la mise en œuvre à hautes températures de phase aqueuse à la place de solvants organiques. Le principe de base est la nucléation homogène de petits cristaux qui vont croître lorsqu'ils sont soumis à de fortes températures et pressions. Pendant la nucléation et le processus de croissance, l'eau est à la fois un agent catalytique et occasionnellement un composant de la phase de l'état solide. Sous conditions extrêmes à l'intérieur du réacteur (autoclave), l'eau atteint souvent un état supercritique favorisant ainsi l'augmentation de la force de dissolution, la diffusion et le transport de masse du liquide en réduisant sa viscosité. De plus, la possibilité de réglage de la pression à l'intérieur du réacteur permet l'ajustement de la densité du produit final. Par rapport aux autres méthodes, la synthèse hydrothermale offre une meilleure alternative, pour la production de nanostructures à bas coût et par une méthode plus écologique. Elle permet aussi la réduction des énergies libres pour différents équilibres.

Les matériaux obtenus par la synthèse hydrothermale sont généralement de bonne qualité cristalline, avec une grande variété de formes et de tailles. Bien que cette méthode soit bien établie dans l'industrie des céramiques, son utilisation dans la croissance des nanostructures à 1D (nanotubes de carbone, nanofils d'oxydes) n'a suscité l'intérêt de la communauté scientifique que récemment. La synthèse hydrothermale a permis l'obtention de nanorods de ZnO soit par l'usage ou non de substrats tels que le GaN [210, 211].

Ayant été retenue pour mener à bien les objectifs de cette thèse pour la croissance de nanorods de ZnO, cette méthode sera présentée en détail dans le chapitre II.

I-7-3.2 Le dépôt Sol-Gel :

Le processus sol-gel, comme son nom l'indique, implique l'évolution de réseaux inorganiques à travers la formation de suspensions colloïdales (sol) et la gélification de ces sol afin de former un réseau dans une phase liquide continue (gel). Les précurseurs utilisés dans la synthèse de ces colloïdes sont constitués de métal/métalloïde entourés par différents ligands réactifs. Les formes alkoxydes de métaux sont les plus utilisées car elles s'hydrolysent facilement. Afin de décrire le processus sol-gel, deux réactions sont généralement utilisées : l'hydrolyse, et la condensation du produit hydrolysé afin de libérer des molécules d'eau et d'alcool. Cependant, les propriétés et caractéristiques des réseaux particuliers inorganiques formés par sol-gel sont liées à un nombre de paramètres qui affectent la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation, telles que le pH, la température et le temps de réaction, la concentration des réactifs, la concentration et la nature du catalyseur, la température et le temps de séchage. Appliqué au ZnO, des nanocristaux [212], des films minces [213] et des nanorods [214] ont été synthétisés suivant des orientations cristallographiques privilégiées en utilisant la méthode sol-gel.

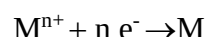
I-7-3.3 Dépôt par voie électrochimique (ECD) :

L'électrodépôt (ECD) est une méthode à faible coût faisant intervenir des réactions électrochimiques qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) immergés dans une solution lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés [215].

Lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charges à l'interface métal-solution, celles-ci conduisent à la formation d'une zone de charges appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux milieux appelée tension absolue de l'électrode.

Cette différence de potentiel n'est pas directement mesurable : on la détermine en la comparant à la tension absolue d'une électrode de référence. Le potentiel ainsi mesuré est appelé potentiel libre ou potentiel de circuit ouvert.

Les équilibres des espèces en solution sont décrits par les équations de Nernst. On peut alors déterminer les conditions nécessaires à appliquer au système pour réaliser l'électrodéposition du matériau choisi. Par exemple, pour un équilibre entre un métal (M) et son ion métallique (M^{n+}), on a :



Le potentiel d'équilibre est :
$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{n_F} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right]$$

Avec :

$E_{\text{équilibre}}$: potentiel électrochimique du système.

E_0 : potentiel standard du couple M^{n+}/M dans les conditions standard, c'est-à-dire à $pH = 0$, $T = 25^\circ C$ et pression 1 atmosphère.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T : température du système (K).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

a_i : activité de l'espèce i . En règle générale, on définit l'activité des solides égale à 1, l'activité d'une espèce ionique égale à sa concentration dans le milieu, et celle d'un gaz égale à la pression partielle de ce gaz.

Grâce à ces équations, il est possible de déterminer les domaines de stabilité des espèces métalliques en solution. On obtient ainsi des diagrammes pH-potentiel, un exemple est montré sur la figure I-25 dans le cas du zinc.

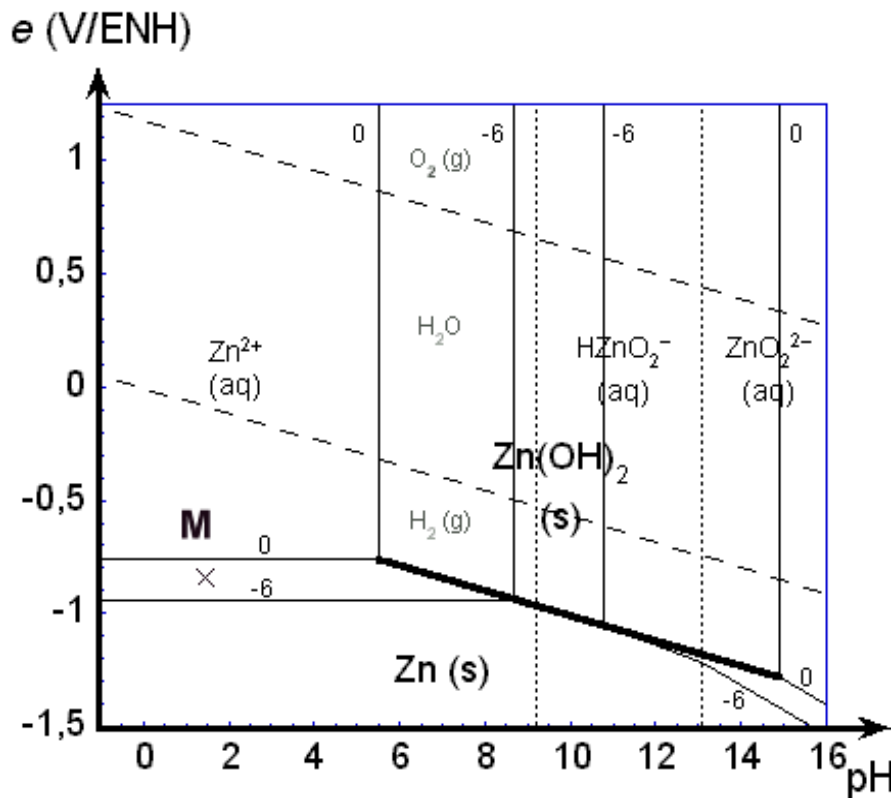


Figure I-25 : Diagramme d'équilibre pH-potentiel du Zinc [216].

Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique :

- *L'oxydation directe d'une électrode métallique* : le métal constituant l'électrode est alors oxydé, l'oxyde se formant à la surface. Cette technique est surtout utilisée dans le traitement des surfaces, par exemple pour la synthèse de couches anti-corrosion sur les aciers.
- *L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH* : cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques suivant les conditions d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes (TiO_2 [216], PbO_2 [217]).
- *L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés* : pour cela, d'une part les ions métalliques solubles dans le milieu doivent posséder au moins deux états d'oxydation différents (par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+}) et d'autre part le matériau que l'on désire former doit être insoluble dans le milieu de synthèse. Dans ces conditions on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et ainsi déposer une couche d'oxyde correspondant.

L'électrodépôt (ECD) a permis en fonction des conditions de synthèse d'obtenir des réseaux de nanofils de ZnO [218] (Fig. I-26).

Jusqu'à maintenant, les nanofils déposés par cette méthode ont montré qu'ils sont de bons candidats potentiels dans plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques nanostructurées [219], dans les diodes électroluminescentes hybrides [220] et dans les systèmes micro-fluidiques [221].

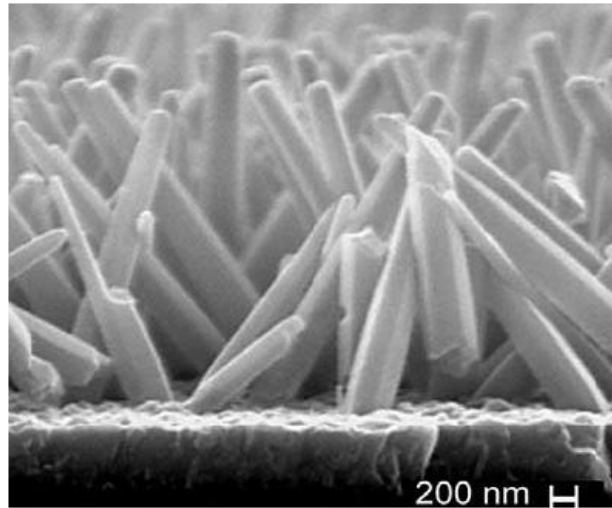
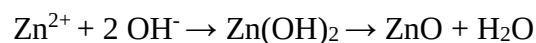


Figure I-26 : Image MEB de la coupe transverse d'un réseau de nanofils de ZnO obtenu par la méthode ECD [218].

Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées pour déposer le ZnO [222]. En fait, toutes ces méthodes ont un point commun qui est la production des ions OH^- par réduction cathodique de différents précurseurs, sauf dans le cas étudié par le groupe de Switzer [223] où ils ont obtenus les nanofils de ZnO par oxydation anodique de l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Une fois produits, les ions OH^- s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local. Ensuite, les ions Zn^{2+} présents dans la solution réagissent avec les anions hydroxyde OH^- sur la cathode pour précipiter sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final suivant la réaction suivante [224]:



L'électrodépôt des nanofils de ZnO, peut se faire avec ou sans l'utilisation de matrices cylindriques possédant des pores de diamètres nanométriques. Les matrices poreuses d'alumine AAM (Anodic Alumina Membrane) ou de polycarbonate ont été généralement utilisées. Tout d'abord, une couche métallique (d'or en général) est déposée par évaporation sur un des côtés poreux de la matrice. Cette dernière est attachée à la cathode qui est par la suite mise en contact avec la solution de dépôt.

L'anode est placée parallèlement dans la solution de dépôt à la cathode. Quand le champ électrique est appliqué, les cations diffusent à travers la solution et se réduisent au niveau de la cathode, créant ainsi une croissance de nanofils à l'intérieur des pores de la matrice. Après le remplissage des pores, des nanofils permanents peuvent être obtenus par la dissolution de la matrice. La longueur des pores qui peut être réglée par un processus de gravure (etching), détermine la longueur des nanofils.

L'inconvénient majeur du dépôt électrochimique est la qualité cristalline des nanofils déposés. Dans la majorité des cas, les nanofils ne sont pas obtenus par une croissance épitaxiale, ainsi leurs structures peuvent être amorphes ou polycristallines. L'abondance des défauts limite leurs applications notamment dans le domaine optique.

I-8- Intérêts d'étude & applications des nanostructures 1D de ZnO :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines des industries chimique et pharmaceutique comme la catalyse ou les crèmes de protection solaires. Actuellement de nouvelles voies de recherche suscitent un vif intérêt pour ce matériau telles que l'électronique, l'optique et la mécanique où les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

- LED/nanoLED/Laser :

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 374 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser.

La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que le magnésium permet de moduler la valeur du band-gap [225-226] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

- TCO (transparent conducting oxide) :

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques.

Comme nous l'avons vu précédemment, ZnO possède un gap aux environs de 374 nm qui est donc situé dans le proche UV, ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de fortes concentrations et on peut obtenir des conductivités électriques importantes avec des résistivités très faibles de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ [87]. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes [227].

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [218].

- Transistor à effet de champ(FET) :

Lorsque la dimension critique d'un dispositif individuel devient de plus en plus petite, les propriétés du transport électronique de ces composants suscitent un vif intérêt pour leur étude. Les résultats de Harnack et *al.* indiquent que les caractéristiques de l'intensité-voltage (*I-V*) des nanorods de ZnO sont fortement non linéaires et asymétriques, montrant un redressement et un facteur d'asymétrie supérieur à 25 lors d'un voltage bias de 3V [228]. Lee et *al.* ont rapporté que la résistivité moyenne des nanofils de ZnO des membranes (AAM) était à un ordre de magnitude élevé par rapport à un seul nanofil de ZnO nu [229].

Les FETs sont l'un des composants électroniques fondamentaux, Arnold et *al.* ont fabriqué des FET [230] en déposant des nanobelts de ZnO sur un réseau d'électrodes d'or prédéfinies et sur une couche de SiO₂ de 120 nm de largeur qui représente le canal diélectrique, le tout sur un substrat de Si de type p. Le transistor à effet de champ utilisant des nanobelts de ZnO a montré des performances analogues aux dispositifs formés de nanotubes de carbone déposés au sommet d'électrodes d'or ou recouverts d'électrodes de Ti [231]. De plus, la mobilité électronique estimée à partir de la transconductance présente une valeur maximum entre 1000-1200 cm² V⁻¹s⁻¹. La grande performance des dispositifs FET à l'échelle nano confirme la faisabilité de l'introduction des nanorods ZnO dans les applications électroniques à l'échelle nano.

- Détecteurs de gaz :

Les nanostructures de ZnO sont l'objet d'un grand intérêt dans le domaine de détection de gaz car ils possèdent un potentiel capable de surmonter les limitations fondamentales de ce domaine grâce à leur grand rapport surface/volume. Wang et *al.* ont étudié avec précaution les caractéristiques de détection de gaz des nanofils de ZnO [232-234]. Ils ont trouvé que le courant augmente rapidement avec une magnitude multipliée par trois lors de l'utilisation de nanofils de ZnO dopés avec du cadmium Cd lors de leur exposition à de l'air humide avec un taux de 95% d'humidité.

Les détecteurs de gaz basés sur les nanofils de ZnO fabriqués avec un système microélectromécanique présentent une grande sensibilité aux vapeurs d'éthanol et un temps de réponse rapide (inférieure à 10s), ouvrant la voie ainsi à des applications prometteuses dans la détection d'humidité.

Un autre domaine d'application peut être celui de la biologie. Yi et *al.* ont démontré l'utilisation des nanorods de ZnO pour la détection des molécules biologiques [235]. Ils ont fonctionnalisé des nanorods de ZnO en surface avec de la biotine développant ainsi des nanodétecteurs en temps réel pour la détection de molécules biologiques en utilisant la surface modifiée des nanorods de ZnO comme canal conducteur. La conductance des biodétecteurs électroniques à base de nanorods de ZnO fonctionnalisés avec la biotine a été sévèrement augmentée sous l'exposition au streptavidine, indiquant ainsi la candidature intéressante des biodétecteurs à base nanorods de ZnO dans la détection électrique des espèces biologiques avec une grande sensibilité.

- Nanogénérateurs d'électricité :

L'exploration d'énergies renouvelables et durables constitue un grand challenge pour le développement de la civilisation humaine.

Cependant, la clé de ce challenge est de trouver une source d'énergie auto régénératrice pour des dispositifs sans fils et ne nécessitant pas de rechargement de batterie tel que par exemple les dispositifs biomédicaux implantés. Partant de ce concept et en utilisant les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO [236] (Fig. I-27).

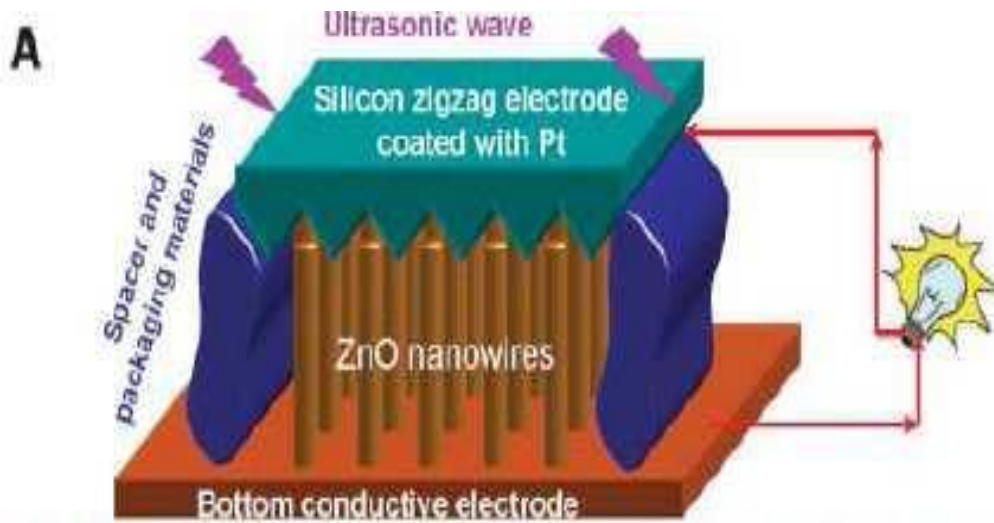


Figure I-27 : Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [44].

- Ferro-magnétisme à température ambiante :

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (Fig. I-28) [237]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique.

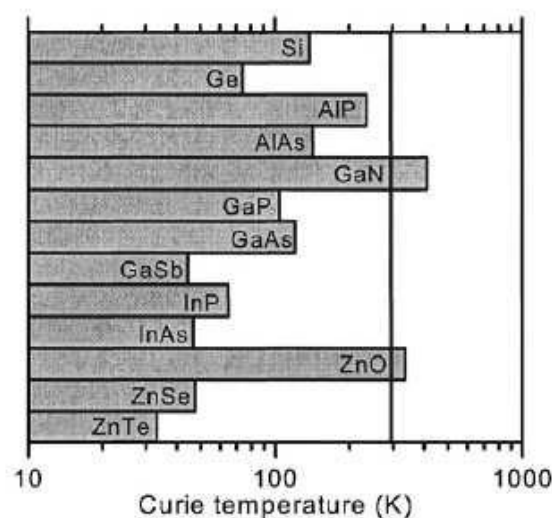


Figure I-28 : Calcul théorique des températures de Curie T_c en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% [45].

I-9- Conclusion:

Au cours de ce chapitre, une étude bibliographique a été présentée. En premier lieu, les différentes approches utilisées dans la conception de structures nanométriques ont été exposées suivies par le classement des nanomatériaux suivant leurs dimensions respectives. Une attention particulière a été portée sur les nanomatériaux à 1D, objet de notre étude.

Aussi, nous nous sommes intéressés aux différentes caractéristiques : structurales, électroniques, optiques, acoustiques, piézoélectriques et catalytiques de l'oxyde de zinc. Nous avons montré que les principaux procédés de croissance des nanostructures de ZnO à 1D pouvaient être regroupés essentiellement en trois classes.

En dernière partie, nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées et remarquables permettait d'envisager des applications multiples à l'échelle nanométrique. L'élaboration de ce matériau sous forme de nanostructure 1D dans des conditions de chimie verte et l'étude de ses propriétés (physico-chimiques) constitue notre contribution dans l'étude de ce matériau à travers ce travail de thèse.

I-10-Références bibliographiques:

- [1] Les nanomatériaux, Rapport de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, Juillet **2006**.
- [2] H. Matsuda, F. Fukuda, *Science*, **1995**, 268, 1466.
- [3] J. D. Meidl, Q. Chen and J. A. Davis, *Science*, **2001**, 293, 2044.
- [4] C. M. Lieber, *Sci. Am.*, **2001**, 285, 58.
- [5] International Technology Road map for Semi Conductors 2005 editors, Emerging Research Devices, www.itrs.net/links/2005 ITRS/ERD 2005 PDF (Accessed January **2007**).
- [6] J. R. Heath, J. P. Kuekes, G. S. Snider and R. S. Williams, *Science*, **1998**, 280, 1716.
- [7] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui and C. M. Lieber, *Science*, **2001**, 293, 1455.
- [8] X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, **2001**, 12, 298. [9] Y. Cui, X. Duan, J. Hu and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 5213.
- [10] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen and M. Meyyappan, *Nanolett.*, **2004**, 4, 1247.
- [11] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, *Small*, **2006**, 2, 85.

- [12] Q. Tang, T. L. Kamins, X. Liu, D. E. Grupp, J. S. Harris, *Electrochem. Solid- State Lett.*, **2005**, 8, G204.
- [13] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schalar, P. Ynag, R. G. Saykally, *Nature Mater.*, **2002**, 1, 106.
- [14] *J.C. Johnson, H. Yan, P. Yang, and R.J. Saykally, J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8816.
- [15] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal and C. M. Lieber, *Nature*, **2003**, 421, 241.
- [16] J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee and X. M. Meng, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 2361.
- [17] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber, *Science*, **2001**, 293, 1289.
- [18] J. Wang, X-W. Sun, S. Xie, W. Zhou and Y. Yang, *Cryst. Growth. Des.*, **2008**, 8, 707.
- [19] S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
- [20] M. Castignolles, A. Loiseau, S. Enouz, P. Bernier and M. Glerup, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, **2003**, M 3.8.1.
- [21] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and G. Hodes, *Nature*, **1992**, 360, 444.
- [22] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz and R. Tenne, *Science*, **1995**, 222.
- [23] M. Nath, C. N. M. Rao, *Chem. Commun*, **2001**, 2236.
- [24] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science*, **1995**, 269, 966.
- [25] K. Taretto, U. Rau and J. H. Werner, *Thin Sol. Films*, **2005**, 480, 8.
- [26] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, G. Aponsu, K. Wijayantha, *Sol. En. Mat & Sol. Cells*, **1998**, 55, 283.
- [27] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, G. Aponsu, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **1998**, 31, 2326. [28] B. R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, M. C. Lux-Steiner, *Thin Sol. Films*, **2004**, 451, 128.
- [29] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele and T. Y. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4968.
- [30] X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 298.
- [31] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **2001**, 292, 1897.

- [32] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 041301(1).
- [33] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2007**, 3027.
- [34] Z. L. Wang, *ACS Nano*, **2008**, 2, 1987.
- [35] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London*, **1935**, 47, 835.
- [36] E. Mollwo, *Z. Angew. Phys.*, **1954**, 6, 257.
- [37] T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell, *Phys. Rev.*, **1966**, 142, 570.
- [38] G. Galli and J. E. Coker, *Appl. Phys. Lett.*, **1970**, 16, 439.
- [39] C. A. Mead, *Phys. Lett.*, **1965**, 18, 218.
- [40] I. T. Drapak, *Semiconductors*, **1968**, 2, 624.
- [41] T. Minami, M. Tanigawa, M. Yamanishi and T. Kawamura, *Jap. J. Appl. Phys.*, **1974**, 13, 1475.
- [42] A. E. Tsurkan, N. D. Fedotova, L. V. Kicherman and P. G. Pasko, *Semiconductors*, **1975**, 6, 1183.
- [43] L. J. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1978**, 15, 1378.
- [44] W. Hirschwald & al, *Curr. Top. Mater. Sci.*, **1981**, 7, 143.
- [45] C. Klingshirn and H. Haug, *Phys. Rep.*, **1981**, 70, 315.
- [46] B. Hönerlag, R. Lévy, J. B. Grun, C. Klingshirn and K. Bhnert, *Phys. Rep.*, **1985**, 124, 161.
- [47] Landolt- Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17B, 22, 41B. Edited by U. Rössler (*Springer, Heidelberg, Berlin 1999*).
- [48] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 3rd edn. (*Springer, Heidelberg, Berlin, 2007*).
- [49] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 782.
- [50] Z. Sofiani, *thèse de Doctorat*, Université d'Angers et Université d'Ibn Tofail, **2007**.
- [49] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 782.
- [50] Z. Sofiani, *thèse de Doctorat*, Université d'Angers et Université d'Ibn Tofail, **2007**.
- [51] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, vol 1, Inter Science Publishers, INC, New York **1960**, 19.

- [52] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting transparent thin films*, Bristol and Philadelphia Institute of Physics publishing, **1995**.
- [53] N. Ho Kim, H. Woo Kim, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 938.
- [54] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 14102.
- [55] H. Bouchama, *mémoire de Magister*, Université d'Oran Es-Sénia, **2007**.
- [56] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys*, **1970**, 41, 5063.
- [57] C. Jin, *PHD thesis*, Faculty of North California State University, **2003**.
- [58] A. Moustaghfir, *thèse de Doctorat*, Université Blaise-Pascal, **2004**.
- [59] J. Jousot-Dubien, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Vol V, Masson & Cie, Paris, **1962**.
- [60] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 15019.
- [61] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 765.
- [62] V. M. Goldsmith., *Chem. Ber.*, **1927**, 60, 1263.
- [63] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751.
- [64] V. A. Coleman, *thesis submitted for the degree of doctor of philosophy* of the Australian National University, **2006**.
- [65] D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, R14316.
- [66] Ana Helman, *thèse de Doctorat d'état*, Université Paris XI, UFR scientifique d'Orsay **2004**.
- [67] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 15019.
- [68] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, CH.-H. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3518.
- [69] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu and T. Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, 31, L71.
- [70] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. V. Wenckstern, A. Rahm, H-C. Semmelhack, K-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 3901.
- [71] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, *Semicond. Sci. & Technol.*, **2005**, 20, S1.
- [72] T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawazaki, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2006**, 3, 956.
- [73] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **2001**, 34, 3097.

- [74] W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, M. H. Bae and H-J. Lee, *Appl. Phys. Lett*, **2004**, 85, 5052.
- [75] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **2002**, 237-239, 538.
- [76] T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawazaki, *Appl. Phys. Lett*, **2004**, 85, 759.
- [77] G. D. Yuan, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. Fan, J. X. Tang, I. Shafik, Z. Z. Ye, C. S. Lee and S. T. Lee, *Adv. Mater*, **2008**, 20, 168.
- [78] S. W. Xue, X. T. Zu, W. G. Zheng, H. X. Deng and X. Xiang, *Physica B*, **2006**, 209, 381.
- [79] H. Tang, L. Zhu, H. He, Z. Ye, Y. Zhang, M. Zhi, Z. Yang, B. Zhao and T. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, 39, 2696.
- [80] S. N. Bai, H. H. Tsai, T. Y. Tseng. *Thin. Sol. Films*, **2007**, 516, 155.
- [81] Y. Z. Zhang, H. Pe. He, Y. Z. Jin, B. H. Zhao, Z. Z. Ye and H. P. Tang, *J. Appl. Phys*, **2008**, 104, 103529.
- [82] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin. Sol. Films*, **2001**, 386, 267.
- [83] M. Grün, A. Storzum, M. Hetterich, A. Kamili, W. Send, Th. Walter and C. Klingshirn, *J. Cryst. Growth*, **1999**, 201/2002, 457.
- [84] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett*, **2000**, 85, 1012.
- [85] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Nature*, **2003**, 423, 626.
- [86] E. V. Lavrov, F. Börnert and J. Weber, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 085212.
- [87] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid State electronics*, **1995**, 83, 533.
- [88] H. J. Ko, F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 3761.
- [89] J. J. Lander, *J. Phys. Chem. Solids*, **1960**, 15, 324.
- [90] D. Zwingel and F. Gärtner, *Solid State Commun.*, **1974**, 14, 45.
- [[91] S. V. Orlinskii, J. Schmidt, P. G. Baranov and D. H. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, 047603-1.
- [92] T. V. Butkhuzi, B. E. Tsekvava, N. P. Kekelidze, E. G. Chikoidze, T. G. Khulordava and M. M. Sharvashidze, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **1999**, 32, 2683.

- [93] C. H. Park, S. B. Zhang and S H. Wei, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 073202.
- [94] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu and X. Gao, *Solid State Commun.*, **2004**, 75, 132.
- [95] E. C. Lee, and K. J. Chang, *Physica b*, **2006**, 376-377, 707.
- [96] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, N. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Physica Status Solidi B*, **2002**, 229, 911.
- [97] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawazaki, *Nature Materials*, **2005**, 4, 42.
- [98] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 1830.
- [99] E. Dynowska, E. Przezdziecka, M. Aleskiewicz, P. Wojnar and E. Kowalczyk, *Phys. Stat. Sol (c)*, **2005**, 2, 1119.
- [100] Y. Cao, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Kuno and Y. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 251116.
- [101] D. C. Look, G. M. Renlund, R. H. Burgener, II and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5269.
- [102] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S-H. Wei and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 155504.
- [103] H. S. Kang, G. H. Kim, D. L. Kim, H. W. Chang, B. D. Ahn and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 181103.
- [104] D. K. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lim, J. Y. Oh, J. H. Yang, S. J. Park, K. K. Kim, D. C. Look and Y. S. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 151917.
- [105] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu and D. Wang, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 323.
- [106] X. H. Pan, J. Jiang, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, Z. Z. Ye, B. H. Zao and X. Q. Pan, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 103, 023708.
- [107] D. S. Kim, J. Fallert, A. Lotnyk, R. Scholz, E. Pippel, S. Senz, H. Kalt, U. Gösele and M. Zacharias, *Sol. Stat. Commun*, **2007**, 143, 507.
- [108] A. Krtschil, A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Diez and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 262105.

- [109] J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Z.Z.Ye, L. P. Zhu, L. Wang, B. H. Zhao and Q. L. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 222114.
- [110] X. H. Wang, B. Yao, Z. P. Wei, D. Z. Sheng, Z. Z. Zhang, B. H. Li, Y. M. Lu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, X. W. Fan, L. X. Guan and C. X. Cong, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **2006**, 39, 4568.
- [111] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger and S. Niki, *J. Cryst. Growth*, **2002**, 503, 237.
- [112] H. Wang, H. P. Ho, K. C. Lo and K. W. Cheah, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **2007**, 40, 4682.
- [113] B. Mombelli, *Processus optique dans les solides*, Edition Masson, **1995**.
- [114] T. Skettrup, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1982**, 109, 663.
- [115] K. Hümmer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1973**, 56, 249.
- [116] R. Kuhnert, R. Helbig and K. Hümmer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1981**, 107, 83.
- [117] J. Lagois, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5511.
- [118] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 943.
- [119] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin. Sol. Films.*, **1999**, 348, 165.
- [120] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthana, *Cryst. Res. Technol.*, **2000**, 35, 1193.
- [121] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär and Ch-H. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3518.
- [122] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z-H. Gu, T. Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, 31, L71.
- [123] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert and H. Kalt, *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 115203.
- [124] D.C. Reynolds and T. C. Collins, *Phys. Rev.*, **1969**, 185, 1099.
- [125] E. Tomzig and R. Helbig, *J. Lumin.*, **1976**, 14, 403.
- [126] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffman, M. Strassburg, M. Dworzak, H. Haboeck and A.V Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2004**, 241, 231.
- [127] B. K. Meyer, J. Sann, L. Lautenschläger, M. R. Wagner and A. Hoffmann, *Phys. Rev B*, **2007**, 76, 184120.
- [128] E. Tomzig and R. Helbig, *Solide State Commun.*, **1974**, 15, 1513.

- [129] A. B. Djuricic and Y. H. Leung, *Small*, **2006**, 2, 944.
- [130] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H. O. Everitt, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 195207.
- [131] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann and B. K. Meyer, *Opt. Mater.*, **2003**, 23, 33.
- [132] J. Grabowska, A. Meaney, K. K. Nauda, J. P. Mosnier, M. O. Henry, J-R. Duclere and E. McGlynn, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 115439.
- [133] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn and H. Kalt, *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 073506.
- [134] A. B. Djuricic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. Fei. Lui and C. Surya, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 856.
- [135] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth.*, **1999**, 201-202, 627.
- [136] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **2001**, 292, 1897.
- [137] R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 053103.
- [138] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, U. Gösele, F. Heyroth, C. Eisenschmidt, T. Hempl and J. Christen, *Appl. Phys. A*, **2004**, 79, 1895.
- [139] Z. Chen, N. Wu, Z. Shan, M. Zhao, S. Li, C. B. Jiang, M. K. Chu, S. X. Mao, *Scr. Mater.*, **2005**, 52, 63.
- [140] B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 943.
- [141] I. Shalish, H. Temkin and V. Narayanamuti, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 245401.
- [142] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk and A. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 210.
- [143] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 3030, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, 42, 3031.
- [144] F. Wen, W. Li, J-H. Moon, J-H.Kim, *Solid State Commun.*, **2005**, 135, 34.
- [145] D. Lin, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1601.

- [146] Y. W. Heo, D. P. Norton and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 073502.
- [147] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb and M. Zacharias, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 4142.
- [148] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 3141.
- [149] R. B. M. Cross, M. M. De Souza and E. M. Sankara Narayanan, *Nanotechnology*, **2005**, 16, 2188.
- [150] W. M. Kwok, A. B. Djurisic, Y. H. Leung, W. K. Chan and D. L. Philips, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 093108.
- [151] S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, **1998**, 84, 2287.
- [152] D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu and D. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 339, 522.
- [153] Q. Yang, K. Tang, J. Zuo, Y. Qian, *Appl. Phys. A*, **2004**, 79, 1847.
- [154] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 151.
- [155] R. Wu, Y. Yang, S. Cong, Z. Wu, C. Xie, H. Usui, K. Kawaguchi, N. Koshisaki, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 406, 457.
- [156] L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou and J. Qi, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 024108.
- [157] C. Bundesmann, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann and M. Schubert, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 99, 113504.
- [158] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, PH. D'Arco and R. Dovesi, *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, 041111.
- [159] S. Massida, R. Resta, M. Posternak and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, R 16977.
- [160] P. Gopoi and N. A. Spaldin, *arxiv: cond-mat/V2*, **2005**, 0507217.
- [161] M. Catti, Y. Noel and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, 2183.
- [162] I. B. Kobiakov, *Sol. Stat. Commun.*, **1980**, 35, 305.
- [163] G. C. Bond, « Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications », *Oxford Chemistry Series*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [164] J. M. Davidson, C. H. Laurie and K. Sohail, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 2981.
- [165] G. Gordillo and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci. and Tech.*, **1997**, 70, 2230.

- [166] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, **1953**, 57, 2850.
- [167] M. C. Markham, M. C. Hannan, S. W. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 820.
- [168] H. Yoshiki, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 428.
- [169] Yasuo Iida, *AIST Today*, **2003**, 3, 14.
- [170] R. S. Wagner, *Whisker Technology*, Ed. A.P. Levitt, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [171] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, 4, 89.
- [172] P. Gao, “Piezoelectric Nanostructures of Zinc Oxide: Synthesis, Characterisation and Devices. In *School of Materials Science and Engineering, Vol. Ph. D. Atlanta: Georgia Institute of Technology*, **2005**, p 269.
- [173] Z. L. Wang, Z. W. Pan, Z. R. Dai, *Microsc. Microanal.*, **2002**, 8, 467.
- [174] Z. L. Wang, *Mater. Today*, **2004**, 7, 26.
- [175] Z. L. Wang. *Mater. Sci. Eng. R- ReP.*, **2009**, 64, 33.
- [176] H. Tang, Z. Ye, L. Zhu, H. He, B. Zhao, Y. Zhang, M. Zhi, Z. Yang, *Physica E*, **2008**, 4, 507.
- [177] W. Mai, P-X. Gao, C. S. Lao, Z. L. Wang, A. K. Sood, D. L. Polla and M. B . Soprano, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 460, 253.
- [178] L. Woong, M-C. Jeong, J-M. Myoung, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 254.
- [179] X. Zhang, L. Wang and G. Zhou, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2005**, 10, 69.
- [180] G-C. Yi, C. Wang and W.II. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, **2005**, 22, S22.
- [181] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, **1998**, 279, 208.
- [182] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera and S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, **2007**, 52, 699.
- [183] M. Kaempfe, M. Graener, H. Kiesow, A. Heilmann, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 1876.
- [184] Y. Zhang, R. E. Russo and S. S. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 133115.
- [185] M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, H. Mitani and H.Fujimori, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, 5646.
- [186] J. L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L. F. Schelp and A. Vaurès, *Phil. Mag. A*, **1999**, 79, 2921.

- [187] W. Tjhen, T. Tamagawa, C. P. Ye, C. C. Hsueh, P. Schiller and D. L. Polla, *MEMS'91 proceeding*, IEEE, New Jersey, **1991**, p114.
- [188] W. T. Chiou, W. Y. Wu, J. M. Ting, *Diamond. Rel. Mater.*, **2003**, 12, 1841.
- [189] B. Zheng, C. Lu, G. Gu, A. Makarovski, G. Finkelstein and J. Liu, *Nano letters*, **2002**, 2, 895.
- [190] C. M. Lieber and X. F. Duan, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 298.
- [191] J. J. Wu and S. C. Liu, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 215.
- [192] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekigushi and H. Watanabe, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 214/215, 77.
- [193] X. Liu, X. Wu, H. Cao and R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 3141.
- [194] S. Jain, T. T. Kodas and M. Hampden-Smith, *Chem. Vap. Deposition*, **1998**, 4, 51.
- [195] S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, N. M. Emanetoglu and Y. Lu, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **2003**, 2, 50.
- [196] G. Kwak and K. Yong, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 3036.
- [197] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4098.
- [198] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger and S. Niki, *J. Cryst. Growth*, **2001**, 227/228, 923.
- [199] V. A. Fonoberov and A. A. Baladin., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5971.
- [200] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren and P. H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 3046.
- [201] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 151113.
- [202] N. Hoivik, J. W. Elam, S. M. George, K. C. Gupta, V. M. Bright and Y. C. Lee, *Microwave Symposium Digest, 2002 IEEE MIT-S International*, **2002**, 1129.
- [203] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks and R. P. H. Chang, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1001.
- [204] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **1965**, 223, 1053.
- [205] H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small*, **2006**, 2, 700.

- [206] M. Bechalany, *Thèse de Doctorat d'état*, Université Lyon I, UFR de Chimie-Biochimie, **2006**.
- [207] Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3165.
- [208] F. M. Ross, J. Tersoff and M. C. Reuters, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 95, 146104.
- [209] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma and K. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 745.
- [210] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **2001**, 292, 1897.
- [211] H. Q. Lee, S. J. Chua, K. P. Loh, E. A. Fitzgerald and Y. W. Koh, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 483.
- [212] H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen and Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, 106, 58.
- [213] H. J. Chang, C. Z. Lu, Y. Wang, C. S. Son, S-I. Kim, Y-H. Kim and I-H. Choi, *J. Korean Phys. Soc.*, **2004**, 45, 959.
- [214] D. Bao, A. Kuang and H. Gu, *Thin Solid Film*, **1998**, 312, 37.
- [215] S. E. Ahn, J.S. Lee, H. Kim, S. Kim, B. H. Kang, K. H. Kim and G.T. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 5022.
- [216] K. Laurent, *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Est, Spécialité : Science des Matériaux, **2008**.
- [217] I. G. Casella, M. Gatta, *J. Electroana. Chem.*, **2000**, 494, 12.
- [218] A. B. Velichenko, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, A. N. Gnatenko, R. Amadelli, F. I. Danilov, *J. Electroana. Chem.*, **1998**, 454, 203.
- [219] R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide and C. Lévi-Clément, *C. R. Chimie*, **2006**, 6, 717.
- [220] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty and G. Hodes, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1512.
- [221] R. Könenkamp, R. C. Word and M. Godinez, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 2005.
- [222] C. Brade, T. Pauporté, M. Turmine, D. Lincot, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 365705.
- [223] J. Elias, *Thèse de Doctorat*, Université Paris XII, Spécialité : Chimie et Science des Matériaux. **2008**.
- [224] S. J. Limmer, E. A. Kulp, J. A. Switzer, *Langmuir*, **2006**, 22, 10535.

- [225] S. Peulon and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 864.
- [226] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2466.
- [227] A. Tsukasaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, L643.
- [228] I. Gonzales-Valls and M. Lira-Cantu, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 19.
- [229] O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda and J. M. Wessels, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1097.
- [230] C. H. Liu, W. C. Yiu, F. C. K. Au, J. X. Ding, C. S. Lee and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3168.
- [231] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 659.
- [232] P. Avouris, *Chem. Phys.*, **2002**, 281, 429.
- [233] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, X. G. Gao and J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3085.
- [234] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He and J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3654.
- [235] Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4556.
- [236] G-C. Yi, C. Wang and W. H. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, **2005**, 20, S22.
- [237] X. Wang, J. Song, J. Liu and Z. L. Wang, *Science*, **2007**, 316, 102.
- [238] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukara, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*, **2000**, 287, 1019.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

II-1-Introduction :

Suite à l'intérêt porté à la croissance des nanorods et nanofils, des efforts importants ont été fournis afin d'améliorer les processus de croissance, décrits dans le premier chapitre.

Parmi les techniques d'élaboration, la synthèse hydrothermale a suscité pour nous un intérêt particulier car c'est une méthode simple qui ne requiert pas de conditions expérimentales spécifiques et qui permet la production de grandes quantités de nanostructures à 1D de bonne qualité chimique. Par ailleurs, l'un de ces plus grands avantages réside dans l'absence de solvants organiques, ce qui permet un faible impact sur l'environnement.

La première partie de ce chapitre, est consacrée à un complément bibliographique sur la synthèse hydrothermale. Dans la deuxième partie, nous présentons le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale. La troisième partie décrit la méthode d'élaboration de référence des nanorods-nanofils de ZnO. Les caractérisations chimiques et morphologiques des nanostructures 1D d'oxyde de zinc obtenues seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

II-2- Synthèse hydrothermale :

La croissance des nanostructures d'oxyde de zinc peut être réalisée par voie physique ou chimique comme nous l'avons vu au 1er chapitre. Au cours de notre étude, nous nous sommes focalisés sur les processus de croissance chimique en solution et en particulier sur la synthèse par voie hydrothermale. Cette technique permet la croissance de nanostructures très homogènes et mono disperses.

Le terme hydrothermal est d'origine purement géologique. Il a été utilisé pour la première fois par le géologue anglais, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) [1] afin de décrire l'action de l'eau sur la croûte terrestre dans des conditions de hautes température et pression, entraînant ainsi la formation de différentes variétés minérales. Les monocristaux formés naturellement par voie hydrothermale peuvent avoir différentes tailles dont le maximum est atteint par le beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) (> 1000 g).

Le processus hydrothermal peut être défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé en présence de solvant aqueux ou d'agents minéralisants dans des conditions de haute pression et de température servant à dissoudre et à recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires.

La synthèse des matériaux par voie hydrothermale possède de nombreux avantages dont la simplicité des étapes du processus. Elle peut être utilisée pour obtenir des produits très homogènes tels que des poudres fines, de grande pureté, de bonne qualité cristalline, avec une stœchiométrie et une morphologie contrôlées, peu de défauts et une faible distribution en taille de particules. Aussi, la reproductibilité est excellente, la réactivité est grande avec un frittage facilité. Par ailleurs, elle permet l'obtention d'une grande variété de compositions chimiques ainsi que des structures micrométriques et nanométriques avec une faible distribution de tailles et la réalisation de poudres compactes frittées.

Depuis le début du XXI^{ème} siècle, la technologie hydrothermale a offert de nouvelles perspectives (Figure II-1) reliant ainsi les technologies importantes telles que la géotechnologie, la biotechnologie, la nanotechnologie et la technologie des matériaux avancés (de pointe). Donc il est clair que le processus hydrothermal est un sujet interdisciplinaire et la technique est utilisée communément par les physiciens, chimistes, céramistes, hydrométallurgistes, ingénieurs, biologistes, géologues et en général en sciences des matériaux.

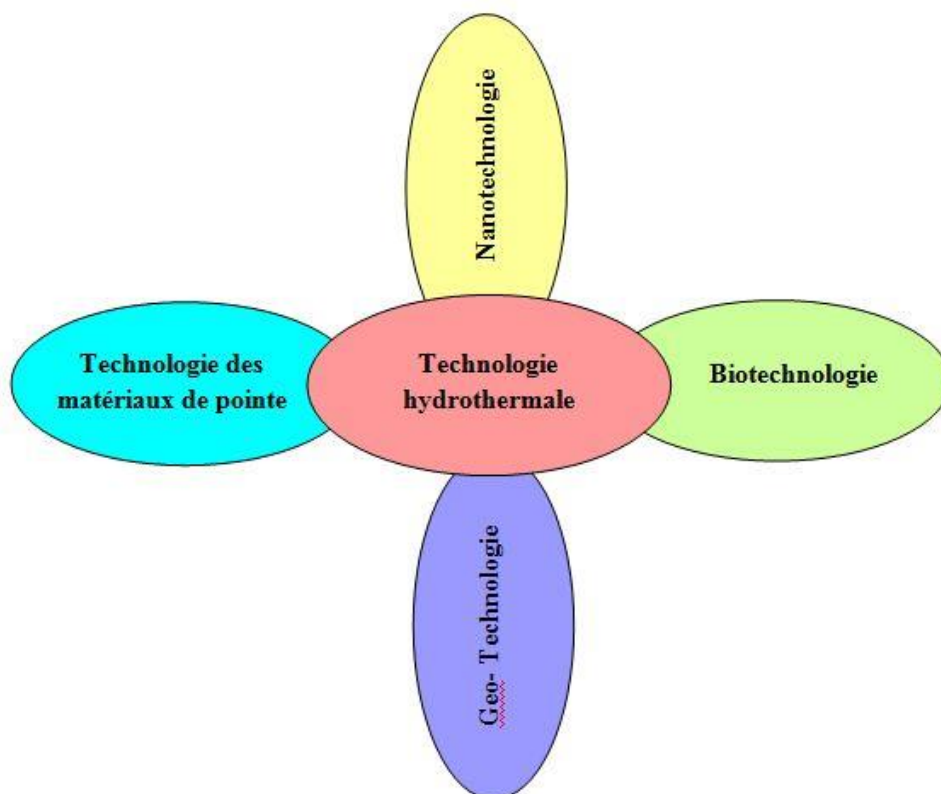


Figure II-1 : La technologie hydrothermale dans le XXI siècle.

La voie hydrothermale fait partie des techniques de synthèses chimiques en solution (comme cité dans le 1^{er} chapitre), elle est décrite comme étant un processus de croissance en phase aqueuse chauffée à haute température. La figure II-2 représente le diagramme Pression-Température des différents processus de croissance des matériaux [2]. Selon ce dernier, la croissance des matériaux par voie hydrothermale est sans conséquences néfastes pour l'environnement. Par ailleurs, l'utilisation de la technique hydrothermale dans l'élaboration des nanomatériaux offre des avantages spécifiques car la diffusion est bien contrôlée en milieu aqueux placé dans un système fermé.

La technologie hydrothermale englobe aussi la technologie d'eau supercritique et des fluides supercritiques dont l'utilisation a augmenté dans la dernière décennie grâce à leurs nombreux avantages tels que le rendement et la vitesse de production des nanoparticules ainsi que la désintégration, la transformation, le recyclage et le traitement de différentes substances incluant notamment les solvants ou déchets organiques toxiques, etc.

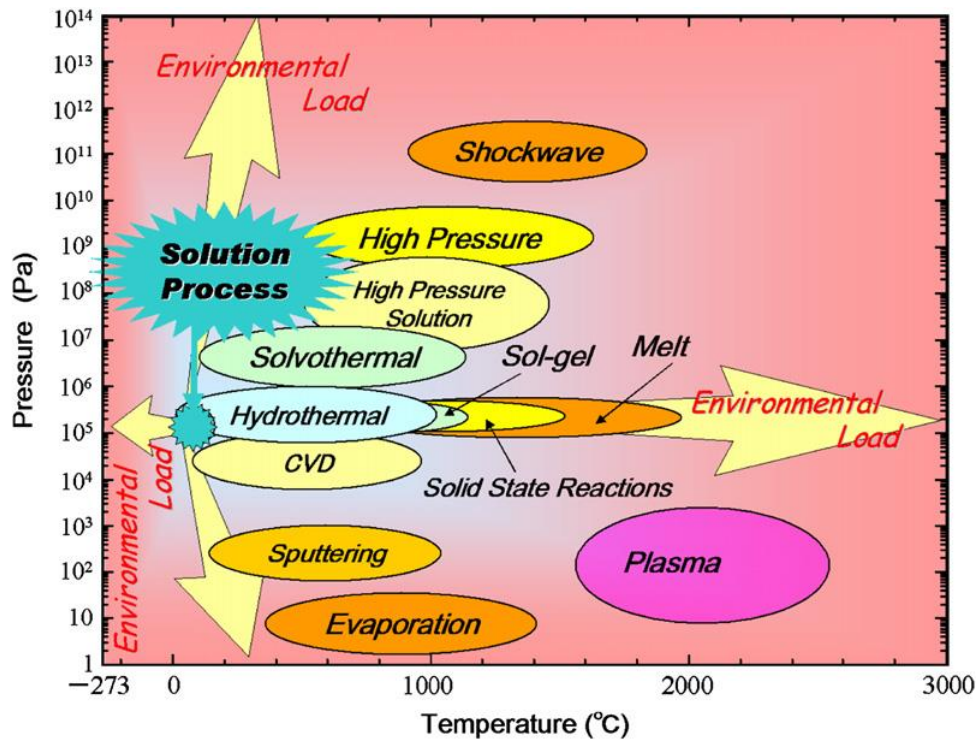


Figure II-2 : diagramme Pression-Température des différents processus de croissance des matériaux [1].

Cette technique apporte ainsi des réponses aux problèmes de réduction de consommation d'énergie, d'équipements de grands volumes, du contrôle de la nucléation, de pollution, de trop grande dispersion, des grandes vitesses de réaction, un meilleur contrôle de la forme et des croissances effectuées à basses températures en présence du solvant. D'après K. Byrappa et T. Adschiri [1], la technique hydrothermale possède un avantage sur les autres méthodes de croissance des matériaux, puisqu'elle est idéale pour la conception des particules « *designer particulates* » qui se réfère aux particules possédant une grande pureté, une très bonne qualité cristalline, mono disperses et avec des caractéristiques physico-chimiques contrôlées. Actuellement, ce type de particules est fortement demandé dans le domaine industriel. La figure II-3 présente les différences majeures dans des produits obtenus par un broyeur à boulet, par frittage ou par cuisson et par synthèse hydrothermale [3]. Par conséquent, la technologie hydrothermale a significativement contribué pendant la dernière décennie, au développement d'une grande variété de nanomatériaux allant des microélectroniques aux micro-céramiques et composites.

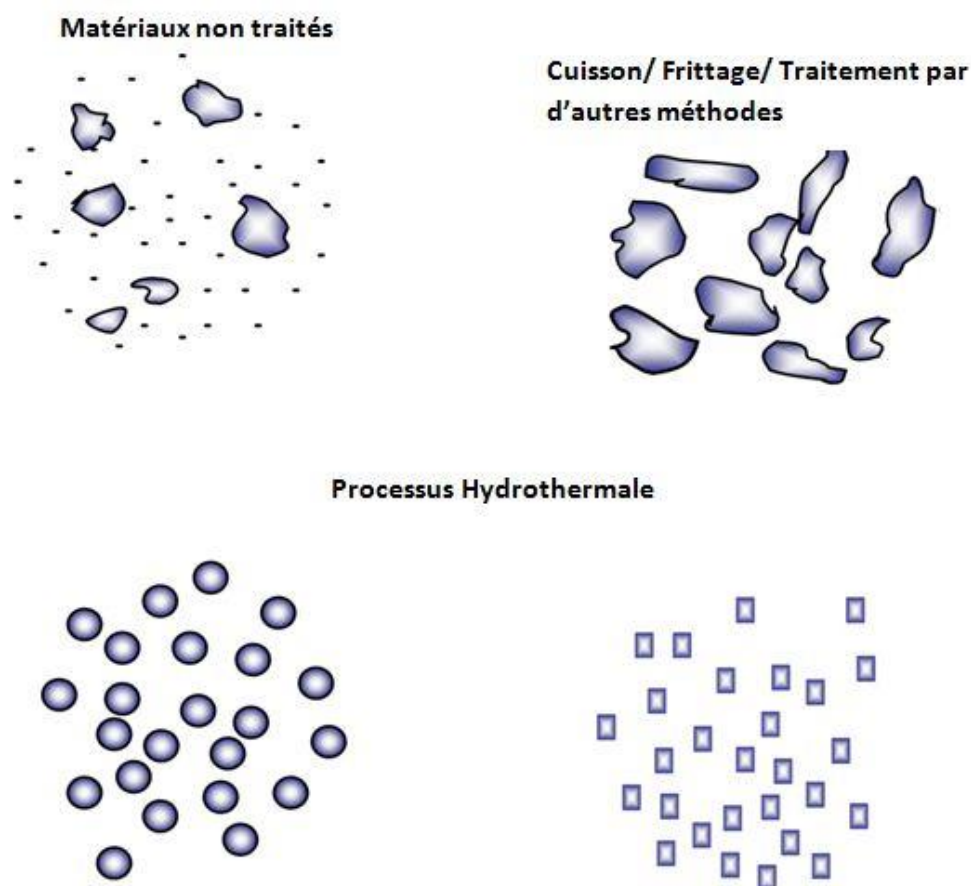


Figure II-3 : Différences observées dans le traitement des particules par voie hydrothermale et les techniques conventionnelles [3].

En conclusion, la synthèse hydrothermale présente plusieurs avantages pour la croissance de nanomatériaux. Cela nous a conduits à choisir cette technique afin de réaliser des croissances de nanostructures à 1D d'oxyde de zinc (ZnO).

II-3- Genèse de la synthèse des nanomatériaux par voie hydrothermale :

Les nanoparticules d'or ont existé depuis l'époque romaine, conformément aux données de la littérature, Michael Faraday a été le premier scientifique qui expérimenta sérieusement les nanoparticules d'or dès le début de 1850. Récemment, elles sont devenues le centre d'intérêt de nombreux chercheurs qui s'intéressent à leurs propriétés électriques et optiques. De la même façon, l'histoire de la synthèse des nanomatériaux par voie hydrothermale est très intéressante. Elle a débuté en 1845, quand Schafthaul a préparé des fines poudres de quartz constituées de particules allant du sub-microscopique à la taille nanométrique à l'aide d'un digesteur de Papin contenant des précipités frais d'acide siliceux [4].

La majorité des premières expériences par voie hydrothermale a été effectuées entre 1840 et 1900. Elles produisaient principalement des poudres nanocristallines et ont été abandonnées car elles étaient considérées comme un échec en l'absence de techniques suffisamment performantes comme la microscopie électronique pour observer les produits de petites tailles.

Tout l'intérêt était donc porté sur la croissance des cristaux massifs. Les cristaux qui n'avaient pas atteint des tailles de plusieurs millimètres étaient éliminés au lavage. Avant l'avènement de la technique des rayons X, les techniques chimiques étaient essentiellement employées afin d'identifier les produits. Après l'introduction des rayons X dans le domaine d'étude des cristaux, les chercheurs ont commencé progressivement à étudier la diffraction des échantillons en poudre. Autour des années 1920 débute une caractérisation systématique des produits obtenus. Une solubilité inappropriée était supposée responsable de la mauvaise qualité des cristaux. Avant les travaux de Giorgio Spezia en 1900, la technologie hydrothermale n'a pas gagné une grande importance dans la croissance des cristaux en volume, puisque le produit se résumait, dans la majorité des cas, à des grains très fins sans raies de diffraction des rayons X [5]. A cette époque, la croissance par germes fut initiée par Spezia. Morey [6] qui cite dans ses travaux, qu'au début, les chercheurs habitués à utiliser la voie hydrothermale, avaient des expériences *horribles* puisque ces dernières pouvaient durer entre 3 et 6 mois, sans aucun rapport avec la pétrogenèse et l'équilibre de phases, et se terminaient par l'obtention d'une poudre dont le statut n'était pas très clair. Les expériences étaient tout simplement écartées [6]. Graduellement, à la fin des années vingt jusqu'à la fin des années cinquante, les produits ont commencé à être analysés comme étant de matériaux cristallins fins. Durant cette période une grande variété de phosphates, silicates, sulfates, carbonates, oxydes, etc., a été préparée. Cependant aucune importance n'a été accordée à de tels matériaux excepté pour l'étude de l'équilibre de phases. En fait, chaque fois que c'était possible, la durée expérimentale était augmentée afin de transformer ces produits cristallins fins en petits monocristaux. Ainsi, l'intérêt porté à la croissance des matériaux massifs était intense durant les années soixante et il a continué jusqu'aux années quatre-vingt-dix. Cependant, de pareilles tentatives ont échoué encore par manque de connaissance sur la chimie des solutions en milieu hydrothermal. Depuis 1950 et jusqu'aux années soixante, quelques tentatives ont été faites afin de comprendre la chimie des solutions hydrothermales ainsi que la cinétique des réactions. Durant les années soixante-dix, des essais ont été réalisés afin d'observer les réactions hydrothermales en aménageant des hublots en saphir dans les autoclaves. Cependant, en raison des conditions extrêmes de température et pression, ces travaux n'ont pas été encouragés et les observations *in situ* des processus de croissance ont été abandonnées.

Cependant aujourd'hui, la recherche technologique en synthèse hydrothermale est devenue l'un des aspects les plus attractifs. L'association de réacteurs hydrothermaux perfectionnés avec les nouvelles techniques de caractérisation telles que le Raman, FTIR, synchrotron, MEB à haute résolution (HR-SEM), etc. a fortement aidé l'observation de la nucléation et la croissance des matériaux *in situ*. Avec la disponibilité du microscope à balayage à haute résolution à partir des années quatre-vingts, les chercheurs ont commencé à observer ces produits fins qui jadis étaient considérés comme un échec. Dans les années quatre-vingt-dix, les recherches sur la voie hydrothermale marquèrent le début des travaux sur la croissance des particules fines et ultra fines avec une taille et une morphologie contrôlées. Des matériaux tels que les céramiques perfectionnées préparées pendant cette période justifient cette affirmation.

Durant les deux dernières décennies, ces produits cristallins, dont les dimensions vont du submicronique au nanométrique, ont créé une révolution dans la science et la technologie sous une nouvelle terminologie, « *La Nanotechnologie* ».

Les récentes avancées dans la chimie des solutions par voie hydrothermale à travers les principes thermodynamiques, la cinétique et l'énergie chimique, ont créé une nouvelle orientation pour la croissance des matériaux. Par exemple, les matériaux synthétisés par le passé sous des conditions extrêmes de pression-température peuvent à présent être bien cristallisés sous des conditions moins contraignantes de pression et de température. Le tableau II-1 présente les dernières tendances dans la recherche hydrothermale. Ce type d'amélioration a fortement aidé le développement de la croissance des matériaux avancés sous des conditions pression-température relativement douces et avec des vitesses de croissance plus élevées, acquérant ainsi une position importante dans la nanotechnologie du 21ème siècle.

<i>Composé</i>	<i>Travaux précédents</i>	<i>Travaux K. Byrappa [3]</i>
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	T=500-700°C	T=240°C
	P= 500-1500 bar	P=<100 bar
$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$	T= 450°C	T= 240°C
	P= 1000 bar	P= 80 bar
$\text{NaR}(\text{WO}_4)_2$, R= La, Ce, Nd	T= 700-900	T= 200°C
	P= 2000-3000 bar	P= <100 bar
R : MVO_4 , R=Nd, Eu, Tm ; M= Y, Gd	point de fusion > 1800°C	T= 100°C
		P < 30 bar
LaPO_4	synthétisé à T > 1200°C	T < 120°C
		P < 40 bar

Tableau II-1 : Les tendances courantes dans la technologie hydrothermale [3].

Par ailleurs, les améliorations présentées dans le tableau II-1 placent la technologie hydrothermale parmi les technologies propres. Elle consomme peu d'énergie, avec peu ou pas de déchets solides ou de déchets liquides/gaz, et ne nécessite pas de traitement de recouvrement. Elle présente aussi de grandes sélectivités, et un processus de croissance dans un système clos, etc.

Les sujets importants de la technologie du 21ème siècle sont prévus pour être en équilibre entre les ressources et l'environnement et/ou les problèmes énergétiques. Ceci a amené au développement de nouveaux concepts reliés aux processus de croissance des matériaux de pointe de cette ère [7]. Depuis la dernière décennie, plusieurs chercheurs ont déjà rajouté l'adjectif *vert* aux termes : processus hydrothermal, technologie hydrothermale, etc. [8, 9].

II-4-La physico-chimie du processus hydrothermal :

La physico-chimie de la synthèse des matériaux par voie hydrothermale est peut-être l'aspect le moins connu dans la littérature. Néanmoins, le comportement du solvant sous conditions hydrothermales dépend de nombreux facteurs tels que la formation de la structure dans des conditions critiques, supercritiques et sous critiques, la constante diélectrique, la variation du PH, la viscosité, le coefficient d'expansion, la densité, etc.. est définie par rapport à la pression et la température.

Par ailleurs les études thermodynamiques ont fourni des informations très riches sur le comportement en solution avec la variation des conditions pression-température. Quelques aspects sont communément étudiés sous conditions hydrothermales comme la solubilité, la stabilité, la production, les réactions dissolution-précipitation....

La cristallisation est l'étape de la synthèse hydrothermale la moins connue en raison de l'absence de données sur le processus de formation des phases intermédiaires en solution. Bien que l'importance de l'étude de la cinétique de cristallisation ait été perçue avec la commercialisation des zéolithes synthétiques durant les années cinquante et soixante, la compréhension fondamentale de la cinétique de cristallisation dans la voie hydrothermale est à ses débuts. En l'absence de modèles prédictifs, les rôles fondamentaux de la température, de la pression, du précurseur et du temps nécessaire à la cinétique de croissance des différents composés doivent être définis empiriquement. Observer le phénomène de l'intérieur permettra de comprendre comment contrôler la formation des espèces en solution, les phases solides et la vitesse de leur formation.

II-5- Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale :

Le processus de croissance de matériaux sous conditions hydrothermales requiert l'utilisation d'un cylindre à parois épaisses et à fermeture hermétique capable de contenir des solvants très corrosifs à hautes température et pression. Les recherches expérimentales par voie hydrothermale nécessitent la possibilité de réaliser des réactions de façons régulières et fiables sous conditions extrêmes de pression et température. Souvent elles sont soumises à une variété de difficultés ainsi qu'à des problèmes particuliers qui incombent à la conception, la procédure et l'analyse.

La conception d'un appareil idéal et approprié, fonctionnant sous conditions hydrothermales appelé *autoclave*, ou *réacteur*, ou *bombe à hautes pressions* est une tâche difficile et qui peut être impossible à définir, car chaque projet renferme ses propres objectifs et tolérances. Cependant, un autoclave idéal doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Inerte aux acides, bases et agents oxydants.
- La facilité de l'assemblage et du démontage.
- Une hauteur adaptée afin d'obtenir le gradient de température désiré.
- Absence de fuite avec une capacité illimitée à tolérer les différentes températures et pressions exigées.

- Assez résistant pour supporter sans dommage des expériences à hautes températures et pressions, se déroulant sur de longues périodes, afin d'éviter tout traitement post-expérimental.

Les autoclaves hautes pressions sont exclusivement réalisés dans des matériaux métalliques permettant d'offrir une résistance à la pression. La matière de fabrication la plus couramment utilisée pour les autoclaves est l'inox en nuance 316 SS. D'autres alliages tels que l'Hastelloy C276 ou l'Inconel 600 sont utilisés pour des applications corrosives ou à très haute température (Ex: 900 °C) [10].

Tout d'abord, les paramètres expérimentaux considérés dans le choix du réacteur adéquat sont les conditions de température, pression et la capacité de résistance à la corrosion dans un fluide donné. Si la réaction s'effectue directement dans le récipient, la résistance à la corrosion est le premier facteur dans le choix du matériau du réacteur. Dans certains types d'expériences, le réacteur ne nécessite pas d'être chemisé. Par exemple, la croissance du quartz peut être réalisée dans des réacteurs en acier à faible teneur en carbone, car ils sont résistants à la corrosion dans des systèmes contenant de la silice et de la soude. En effet un silicate de sodium et de fer relativement insoluble se forme et recouvre de façon protectrice la base du récipient.

En revanche, les matériaux formés dans des milieux contenant de l'acide phosphorique aqueux ou d'autres milieux hautement corrosifs (conditions extrêmes de pH) nécessitent l'utilisation d'un réacteur équipé d'une gaine Teflon ou chemisé par un tube en platine, en or ou argent. Dans certains cas, des réacteurs en Hastelloy sont utilisés pour des milieux particulièrement corrosifs. La résistance à la corrosion sous conditions hydrothermales est toujours un critère important dans le choix du type du métal composant l'autoclave.

Les réacteurs répandus dans l'usage hydrothermal pour la croissance des nanomatériaux sont répertoriés ci-dessous:

- Autoclaves à usage général.
- Autoclave type Morey- plaque de joint plate.
- Autoclaves équipés d'un système d'agitation.
- Autoclave Type Roy- joint sous forme de cône froid.
- Autoclave TZM.
- Réacteur à traitement séquentiel.
- Réacteurs micro-ondes sous conditions hydrothermales.
- Réacteurs mécano-chimiques sous conditions hydrothermales.

- Appareillage comprenant un piston-cylindre : utilisé en pétrologie.

Les figures II-4 et II-5 présentent les modèles de différents autoclaves tels que les autoclaves à usage général, autoclaves Morey, autoclaves Bridgman modifié et autoclaves Tuttle-Roy.



Figure II-4 : Autoclaves universels, les plus fréquemment utilisés en synthèse hydrothermale [7].

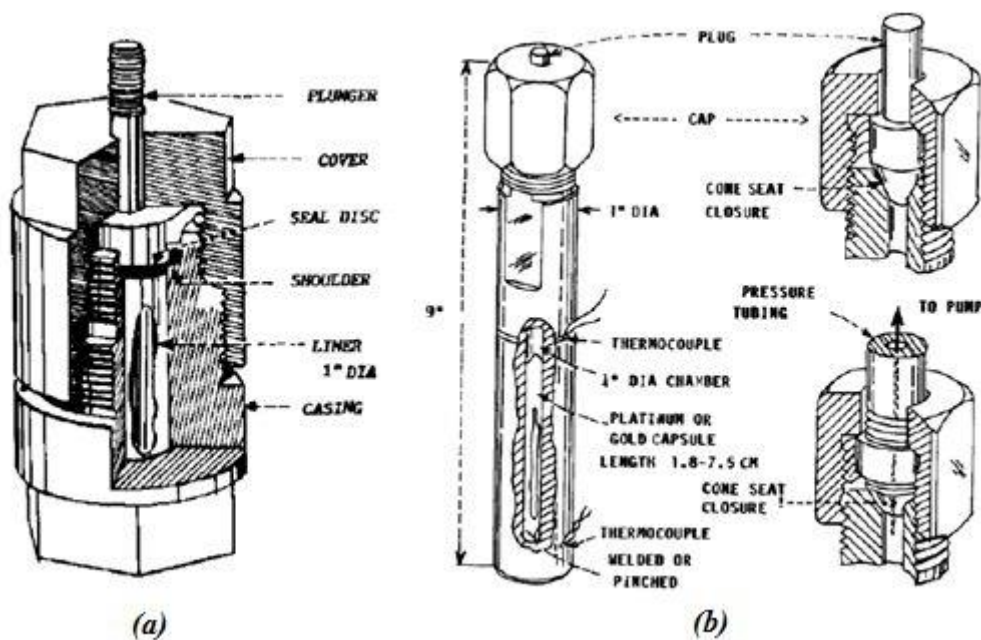


Figure II-5 : Les réacteurs les plus répandus dans l'élaboration par voie hydrothermale des matériaux : (a) autoclave Morey et (b) autoclave Tuttle-Roy.

Dans la plupart de ces autoclaves, la pression peut être mesurée soit directement par l'utilisation de la jauge Bourdon fixée à l'autoclave, soit par calcul en utilisant les relations PVT dans le cas de l'eau proposé par Kennedy [12]. Les relations PVT dans le système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sont présentées dans la figure II-6.

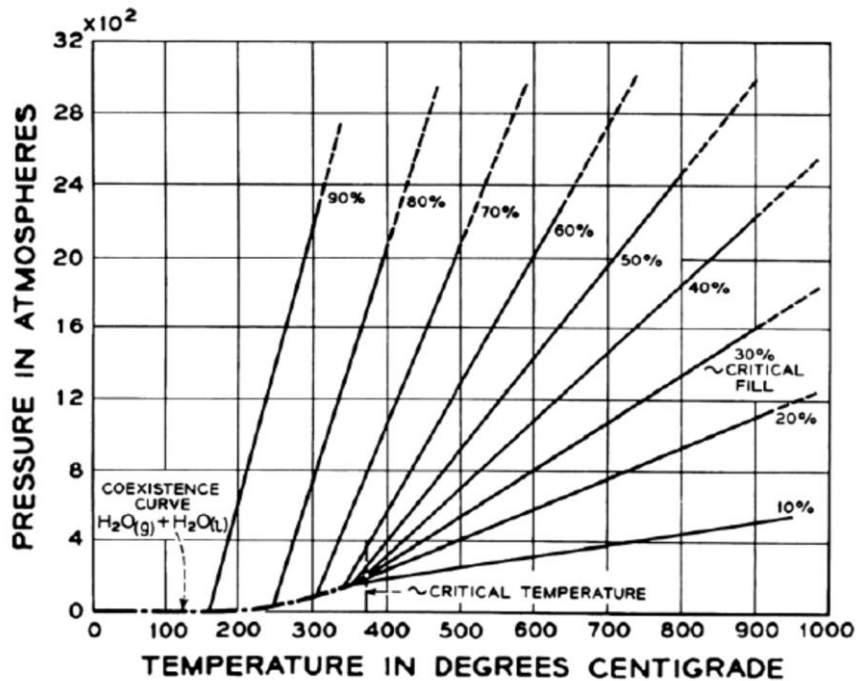


Figure II-6 : Le diagramme PVT de Kennedy pour un système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [12].

Ces réacteurs à usage hydrothermal peuvent être utilisés dans différentes applications telles que la synthèse des matériaux, la croissance des cristaux, l'étude des équilibres des phases, la modification hydrothermale, la réduction, la stabilisation de la structure, ect.... Plusieurs nouveaux modèles de réacteurs sont disponibles au niveau commercial, munis d'un système d'agitation. La figure II-7 représente les réacteurs avec systèmes d'agitation les plus utilisés dans la synthèse des matériaux par voie hydrothermale. Ces réacteurs possèdent des caractéristiques spécifiques telles que le contenu du réacteur peut être soumis à une agitation continue à différentes vitesses, le fluide peut être prélevé pendant le déroulement de la phase expérimentale, aussi des gaz nécessaires peuvent être injectés dans le réacteur. De telles caractéristiques permettent facilement le prélèvement de quantités du fluide de temps à autres et les soumettre à des techniques analytiques différentes dans le but de déterminer les phases intermédiaires, qui peuvent faciliter la compréhension du mécanisme des réactions hydrothermales pour la préparation d'un matériau donné.



Figure II-7 : Les réacteurs avec système d'agitation commercialement disponibles : **(a)** munis des possibilités suivantes : le prélèvement du fluide pendant l'expérience ainsi que l'injection du gaz désiré à l'intérieur de l'autoclave couplé à un assemblage d'agitation magnétique. **(b)** possibilité de réaliser des trempes grâce à la circulation d'eau froide à travers des bobines de refroidissement fonctionnant à l'intérieur de l'autoclave [11].

D'autres types de réacteurs sont largement utilisés dans la synthèse des matériaux sous conditions hydrothermale avec des orientations spécifiques pour les énergies utilisées, notamment de type micro-ondes, mécano-chimiques, électrochimiques ou sonochimiques, des réacteurs à flux, autoclaves à bascule, etc..., qui aident considérablement à améliorer la cinétique des réactions hydrothermales. Les figures II-8 à II-11 présentent ces quatre réacteurs spéciaux, à l'échelle du laboratoire aussi bien qu'à l'échelle pilote de production des nanomatériaux. Cependant, les réacteurs à usage général sont les plus utilisés : ce sont les réacteurs de grands volumes munis de système d'agitation, les réacteurs à flux, les réacteurs à bascule, les réacteurs micro-ondes et les réacteurs hydrothermaux mécano-chimiques... Les autres réacteurs sont utilisés uniquement à petite échelle ou à l'échelle de traitement du laboratoire.

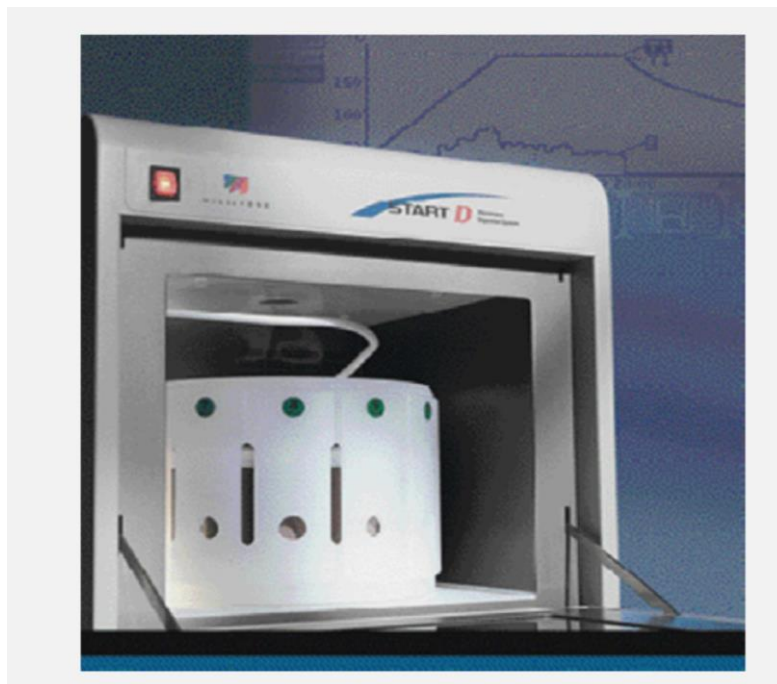


Figure II-8 : Réacteur à micro-ondes.



Figure II-9 : Réacteur hydrothermal mécano-chimique (MICROS : MIC-0, JAPON).



Figure II-10 : Réacteur à flux disponible au niveau du laboratoire du professeur Tadafumi Adschiri (JAPON).



Figure II-11 : Réacteur à bascule disponible au niveau du laboratoire du professeur Tadafumi Adschiri (JAPON).

Dans la recherche hydrothermale, on ne peut s'intéresser uniquement qu'au type de réacteur/équipement car les paramètres les plus importants sont *la sécurité et la maintenance*, selon qu'on synthétise des matériaux massifs ou des nanomatériaux. Il est estimé qu'un réacteur de 100 cm³ subissant une pression de 1380 bar, stocke une énergie autour de 20 kJ. Par ailleurs, les solutions hydrothermales de type acides ou alcalines portées à hautes températures présentent des risques en cas d'explosion. Les réacteurs doivent donc être munis de disques de rupture calibrés qui puissent se rompre à une pression donnée. Ce type de disques de rupture est disponible dans le commerce pour plusieurs séries de pression d'éclatement (rupture). Des dispositions doivent être entreprises afin de ventiler les volatiles actifs (énergétiques) à l'extérieur en cas de rupture. Aussi, une protection nécessaire du réacteur doit être fournie afin de dévier les volatiles corrosifs loin du personnel travaillant à proximité.

II-6- Description du dispositif expérimental et de l'expérience de référence :

II-6-1- Dispositif expérimental :

La croissance des nanorods de ZnO a été réalisée dans un autoclave PARR model 4560 (figure II-12-a) en inox (316 SS) de volume de 300 ml, assez petit pour être manipulé avec facilité par tous les opérateurs. La température maximale qui peut être atteinte est de 300°C et la pression maximale est de l'ordre de 3000 PSI (200 bar). Ce type d'autoclave est muni d'une tête mobile. Par ailleurs, le dispositif de fermeture hermétique comprend un joint en téflon (PTFE) pouvant supporter des températures allant jusqu'à 350°C, ainsi qu'un anneau divisé en deux et muni de six boulons à vis couvrant le serre-joint (figure II-12-b). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple type J en Hastelloy C276, connecté directement à un régulateur WEST (en mode de réglage automatique pour les paramètres PID) qui sert à contrôler la rampe de montée de température ainsi que la pression à l'intérieur de l'autoclave.

Pour réaliser le chauffage de l'autoclave, le réacteur PARR est muni d'un four malléable sous forme de couverture robuste en aluminium qui entoure la partie inférieure de l'autoclave et s'ajuste par une pince à vis qui serre l'ensemble four-réacteur (figure II-12-a). La conception de ce four permet de fournir une distribution uniforme de chaleur aux parois ainsi qu'au fond de l'autoclave.

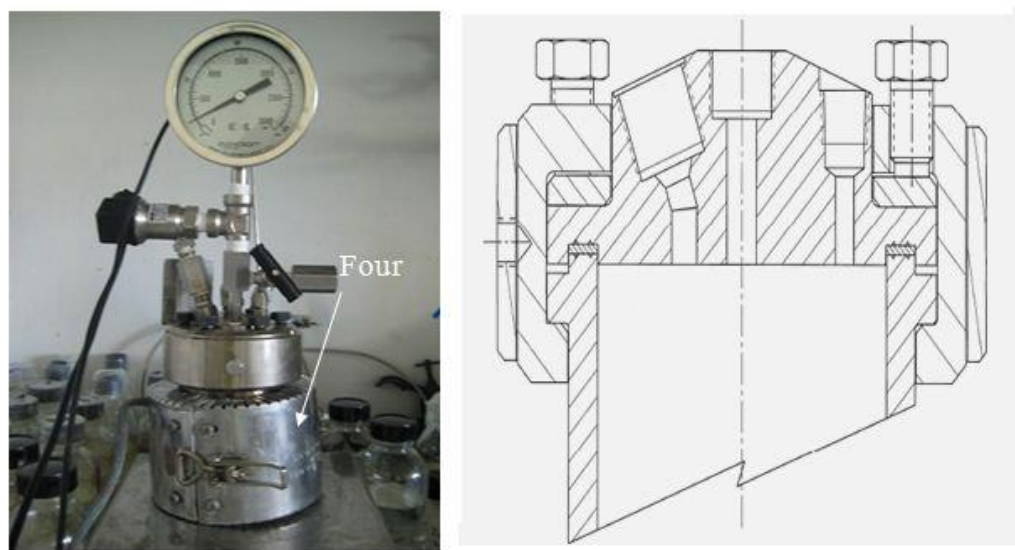


Figure II-12 : Autoclave utilisé dans le dispositif expérimental : **(a)** autoclave PARR modèle 4560. **(b)** coupe graphique de la tête amovible de l'autoclave PARR 4560 [13].

II-6-2- Croissance des nanorods de ZnO par synthèse hydrothermale (expérience de référence) :

Cette expérience de référence est basée sur les travaux de Hanmei Hu et al [14], D.Ehrentraut [15]. L'expérience n°1 consiste à faire croître des nanorods de ZnO dans les conditions expérimentales suivantes: 1,075 g d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99.5\%$, Aldrich) est dissous dans 150 ml d'eau dé-ionisée (résistivité= 18.2 M Ω) et 23,025 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , 99,999%, Aldrich) sont ajoutés à la solution. La solution finale obtenue a été soumise à une agitation magnétique de 30 min et transférée ensuite dans un récipient en téflon (PTFE), qui a été placé à son tour à l'intérieur de l'autoclave (Figure II-13). Ensuite, l'autoclave a été convenablement fermé et chauffé à 140°C. Cette température est maintenue pendant 5h avant refroidissement. Le réacteur revient ensuite à température ambiante en 2 heures.

Des précipités blancs baignant dans une solution de couleur blanche ont été obtenus. Ces précipités une fois séparés du surnageant, ont subi plusieurs cycles de lavages par centrifugation à l'aide d'eau dé-ionisée et d'éthanol pur. Ils sont ensuite séchés à l'air à température ambiante pendant 14 heures. Le séchage a été complété par un étuvage à 120°C pendant 1h30 afin d'extraire l'humidité de la poudre. En fin de procédure, une masse d'environ 100 mg de poudre blanche est ainsi obtenue. La même procédure de récupération a été appliquée à toutes les séries d'expériences réalisées ensuite et citées dans les chapitres suivants.

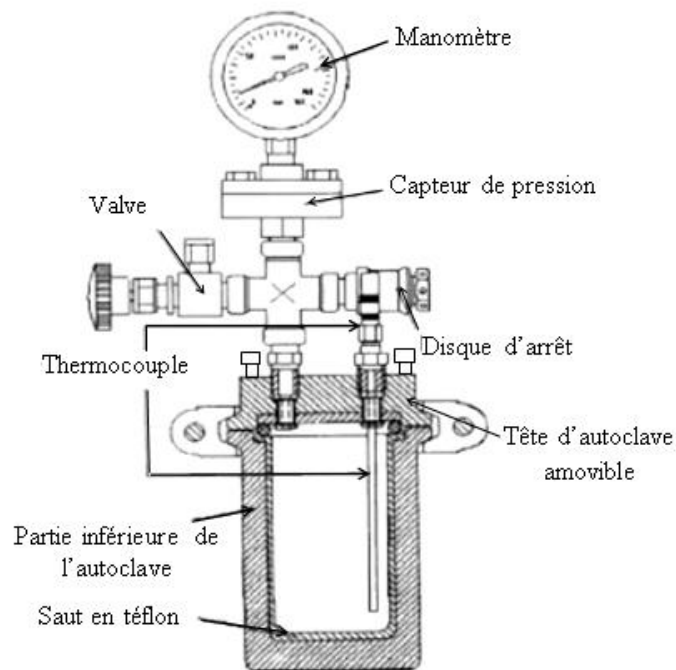


Figure II-13 : Coupe graphique du dispositif expérimental.

La morphologie de l'échantillon obtenu a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure II-14 montre trois images MEB du même échantillon n°1 prises à trois grossissements différents. La poudre obtenue est constituée essentiellement de nanorods sous forme de prismes hexagonaux avec un sommet qui devient de plus en plus conique. Les faces hexagonales du ZnO sont bien observées ainsi qu'une croissance latérale sur plusieurs rods. Aussi, une distribution de diamètres et de longueurs ainsi que la présence de quelques amas est remarquée.

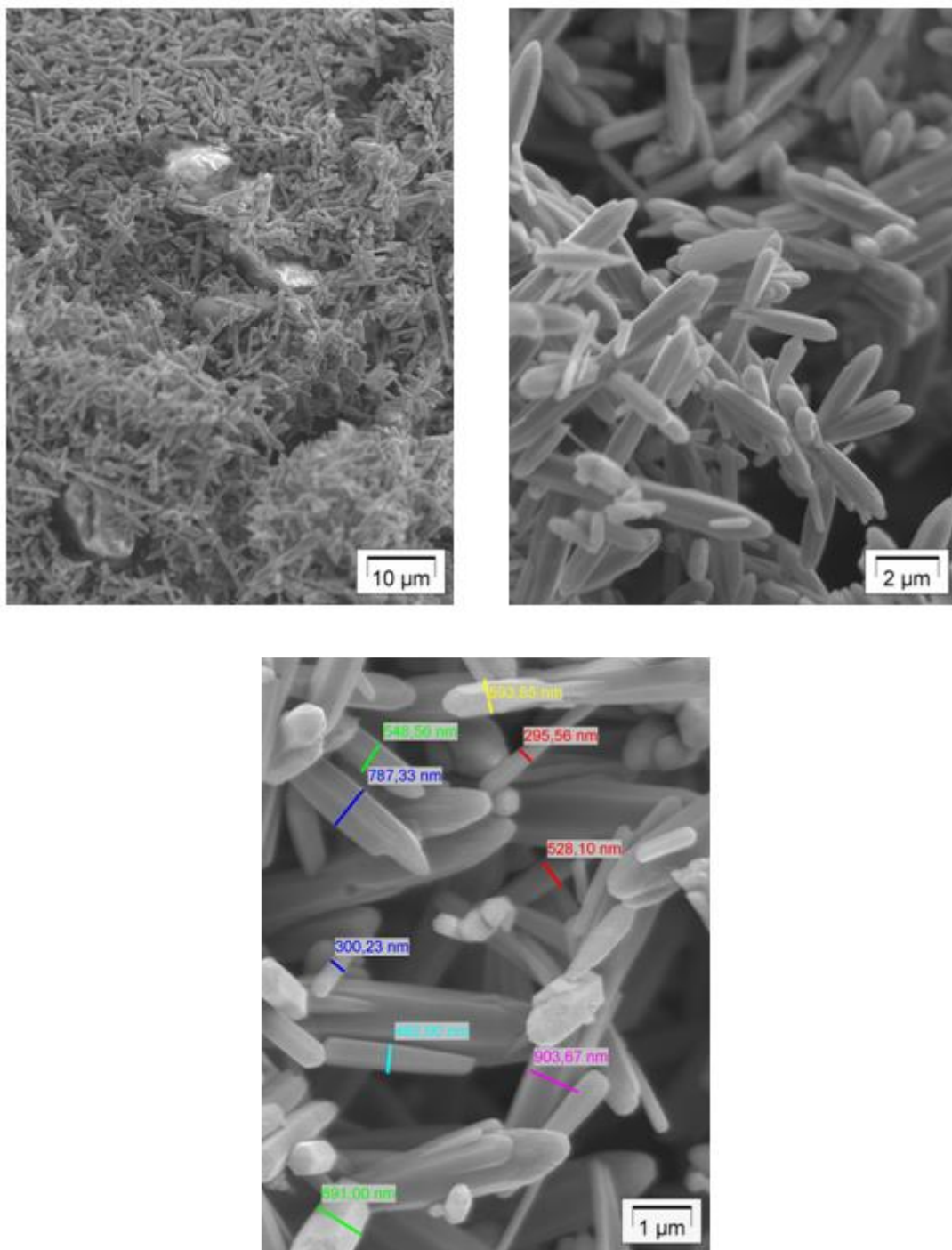


Figure II-14 : Trois images MEB caractérisant l'échantillon obtenu par l'expérience de référence à trois grossissements différents.

Une analyse qualitative effectuée par spectrométrie en énergie (Energy Dispersive Spectrometry (EDS)) couplée au MEB (figure II-15), montre la présence des deux éléments Zn et O confirmant la formation de structures d'oxyde de zinc (la présence de Au est due au processus de métallisation, celle de C est due au scotch carbone nécessaire à l'observation MEB).

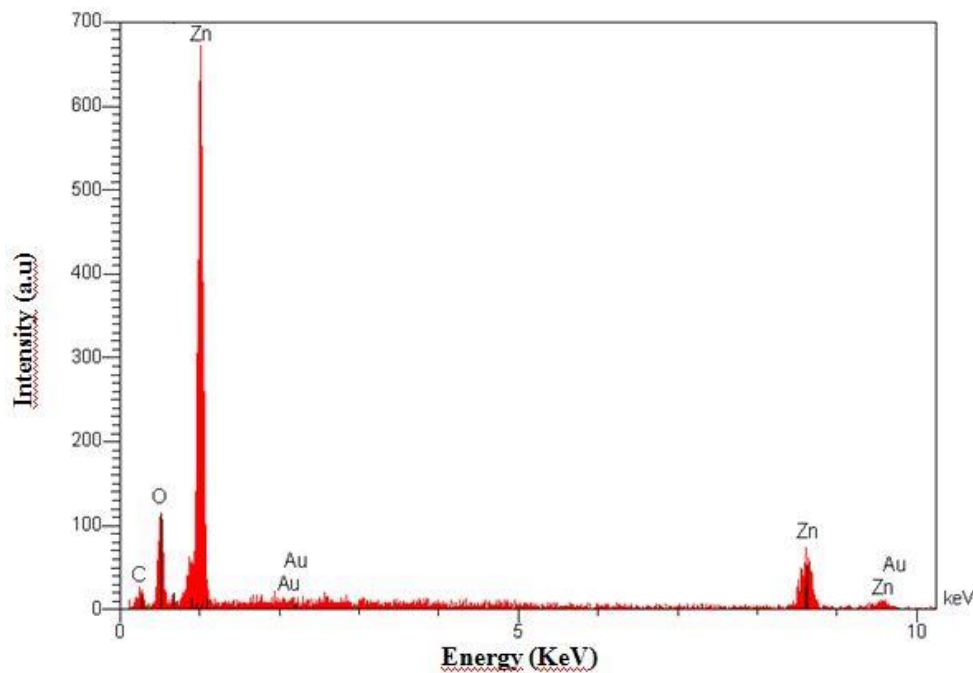


Figure II-15 : spectre EDS des nanostructures de ZnO obtenues à partir de l'expérience de référence.

Le principe technique des méthodes de caractérisations morphologiques, structurales, vibrationnelles et optiques utilisées dans ce travail, est détaillé dans les annexes : description technique des appareils de caractérisation.

II-7- Conclusion :

Un complément bibliographique concernant la synthèse hydrothermale ainsi que le descriptif physico-chimique de la méthode a été présenté dans ce chapitre. Le dispositif expérimental nécessaire à l'élaboration de croissance de cristaux via la voie hydrothermale a été détaillé.

Enfin, nous avons décrit les conditions de l'expérience de référence qui a abouti à la production reproductible de nanorods de ZnO bien facettés via un équipement expérimental simple et des conditions non polluantes. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie de ces nanostructures fera l'objet des prochains chapitres.

II-8- Références :

- [1] K.Byrappa, T.Adschiri, *Progress in cryst.Grow.and charac.Of.Mater.* **2007**, 53,117.
- [2] M.Yoshimura , W.Suchanek, K. Byrappa, *Mater. Res. Soc. Bull*, **2000**, 25,17.
- [3] K.Byrappa, in : Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technoogy.* John Wiley and sons, London, **2005**.
- [4] K.E.E.Shafthanl. *Gelehrte Anzeigen Bayer, Akal.*, **1845**, 20,557.
- [5] Giorgio Spezia. *Atti Accad.sci.Torino.*,**1900**,35,279.
- [6] G.W.Morey , J.Arnor.Ceram. Soc., **1953**, 36,279.
- [7] L.W.Jelinski , T.E Graelal, R.A. Landise, D.W.Mc call. C.K.N Patel, *Proc.Natl. Acad.Sci*, **1992**,89,793.
- [8] A.J Perrota, *Mater.Res. Innovat.* **1998**, 2,33.
- [9] Y.C.Zhang, R. Xing, X.Y.Hu.J. *Cryst.growth.* **2004**, 273,280.
- [10] B. Foltzer, *Autoclave, France.*
- [11] K.Byrappa, M.Yoshimura, *Handbook Of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA,**2001**.
- [12] G.C.Kennedy, *Amer, J.Sci.*, **1950**, 248,540.
- [13] *Operating Instruction Manual for 4560 Mini Bench Top Reactors. Parr Instrument company* 2008.
- [14] H.Hu, X.Huang, C.Deng, X.Chen, Y.Qian, *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, 106 , 58.
- [15] D.Ehtraut, Hideto Sato, Y.Kagamitani, Hiroki Sato, A.Yoshikawa, T.Fukuda, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **2006**, 52, 280.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA CROISSANCE DES NANORODS DE ZnO

CHAPITRE III

Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la croissance des nanorods de ZnO

III-1-Introduction:

Compte tenu des différents avantages présentés par la voie hydrothermale et citées dans le chapitre II, nous avons choisi dans cette thèse, d'étudier l'influence des différents paramètres sur la croissance des nanostructures d'oxyde de zinc par synthèse hydrothermale. Nous avons réalisé ainsi des croissances à de basses températures afin de contrôler la morphologie du nanofil produit (diamètre-longueurs) qui est un paramètre important pour les applications industrielles.

Dans ce chapitre, nous présentons la première partie de notre étude où nous nous sommes intéressés, à l'étude des dimensions des nanorods et nanofils de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale à basse température $\leq 200^{\circ}\text{C}$ en fonction de différents paramètres. Nous présenterons les caractérisations morphologiques des cristaux obtenus ainsi que les discussions sur l'influence du paramètre étudié sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO.

Après nous être assurés de la bonne reproductibilité de l'expérience de référence décrite précédemment, nous avons choisi d'étudier dans ce chapitre l'influence des paramètres suivants sur la croissance et la morphologie des nanorods de ZnO synthétisés par voie hydrothermale:

- 1) Quantité de l'agent minéralisant et du temps de croissance ;
- 2) Quantité du précurseur ;
- 3) Effet de la force ionique et de la température de croissance ;
- 4) Type de précurseur.

III-2- Influence de la quantité de l'agent minéralisant et du temps de croissance :

Dans un premier temps, nous avons centré notre étude sur l'influence de la quantité de l'agent minéralisant et du temps de croissance. Nous avons donc repris les conditions expérimentales de l'expérience de référence, tout en variant la quantité de carbonate de sodium d'une expérience à une autre ainsi que le temps de réaction. Le tableau (III-1) indique les conditions expérimentales de l'ensemble des échantillons de la première série.

Numéro d'échantillon	Quantité de carbonate de sodium en grammes (g)	Température de croissance en °C	Temps de croissance en heures
#1	23,025	140	5
#2	23,025	140	14
#3	23,025	140	24
#4	23,025	140	48
#5	23,025	140	72
#6	46,05	140	5
#7	46,05	140	14
#8	46,05	140	48
#9	66,65	140	5

Tableau III-1

Des précipités blancs baignant dans des solutions de couleur blanche correspondant à l'ensemble des expériences effectuées ont été obtenus. Ces précipités ont subi la même procédure de récupération décrite dans le chapitre II. Le tableau III-2 indique la quantité des échantillons obtenus ainsi que la couleur de la poudre.

Numéro d'échantillon	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#1	150	Blanche
#2	130	Blanche
#3	140	Blanche
#4	250	Blanche
#5	180	Blanche
#6	115	Blanche
#7	110	Blanche
#8	200	Blanche
#9	90	Blanche

Tableau III-2

La morphologie des échantillons obtenus a été caractérisée par MEB qui révèle une morphologie de nanorods (nano-bâtonnets) allant vers les nanofils (Fig. III-1(a-c)). On remarque avec la première série d'expériences qu'avec l'augmentation de la quantité de carbonate de sodium tout en maintenant la température et le temps de réaction (140°C, 5 heures) constants, les nanorods obtenus dans l'expérience n°1 (Fig. III-1a) deviennent plus fins et plus longs se transformant ainsi en nanofils (III-1c). Leurs dimensions sont présentées dans le tableau (III-3). Cependant, la durée du temps de croissance correspondant à 5 heures présente l'inconvénient, de la persistance des amas de carbonate de zinc formés lors de l'étape de l'agitation magnétique. Ce phénomène est plus marqué dans l'échantillon n°9 car la quantité de carbonate utilisé (66,65 g) est supérieure à la limite de solubilité, soit 46,05 g pour 150 g d'eau (Fig. III-1c).

L'augmentation du temps de synthèse variant de 14 heures à 72 heures en maintenant la quantité de carbonate de sodium correspondant à 23,025 g (Fig. III-2 (a-d)) constante, favorise une élimination partielle, voire totale, de ces amas de carbonate de zinc. Néanmoins, au fur et à mesure que le temps de réaction augmente, une présence de croissance auto-assemblée de plus en plus en 3D est observée.

Dans la dernière série d'expériences, la quantité de carbonate a été maintenue à 46,05g ainsi que la température à 140°C tout en variant le temps de réaction de 5 heures à 48 heures. L'influence du temps de réaction a été aussi observée sur la taille des nanorods qui deviennent plus fins au fur et à mesure que le temps de synthèse augmente (Fig. III-3 (a-c)) entraînant une augmentation de densité de formation de nanorods ainsi qu'une distribution en tailles. Le tableau III-4 résume la variation de leurs tailles en fonction du temps de réaction. On remarque que ces nanorods sont bien facettés suivant une croissance hexagonale type würtzite.

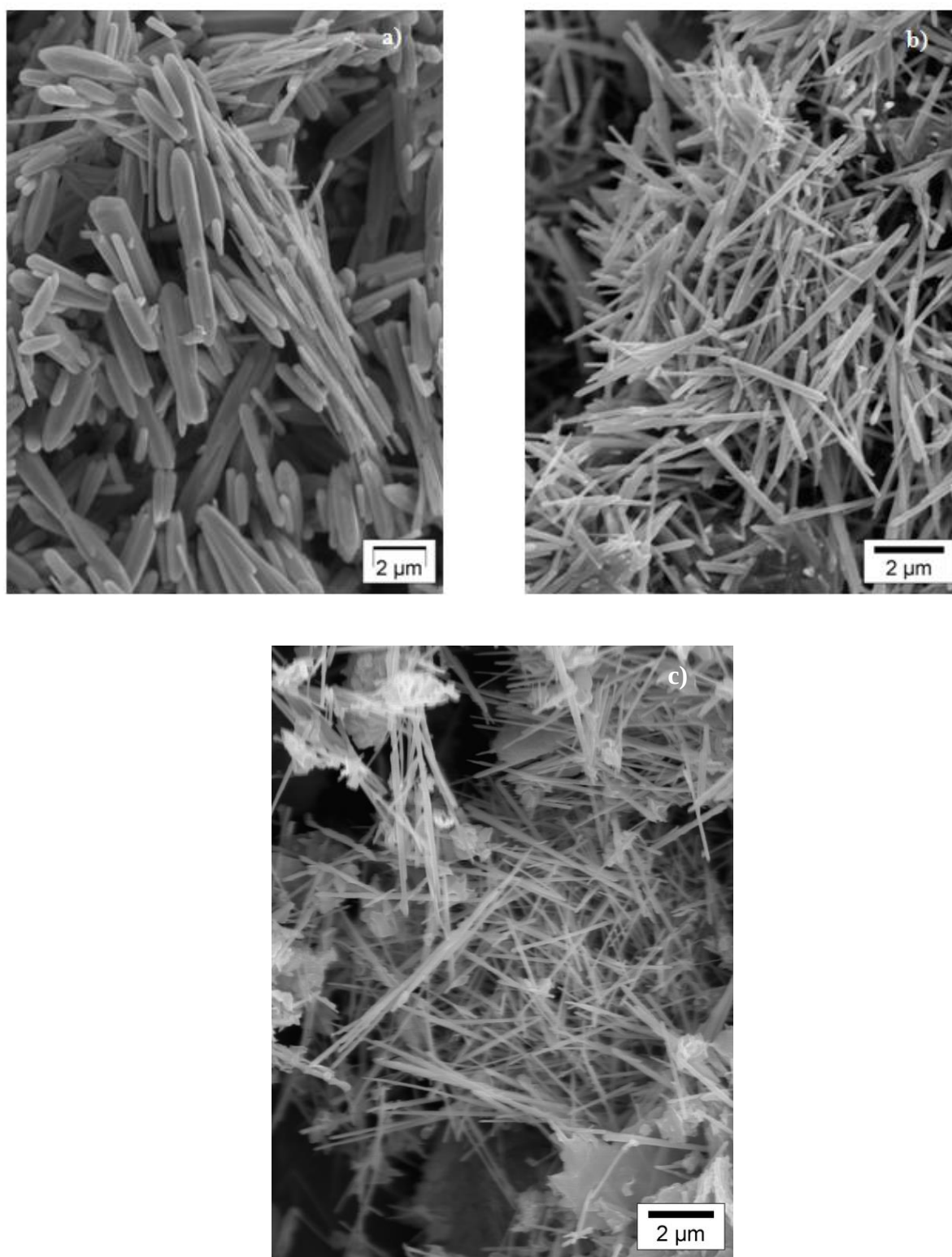


Figure III-1 : Images MEB des morphologies résultantes du ZnO avec différentes quantités de Na_2CO_3 avec $t=5\text{h}$: **a)** 23,025g ; **b)** 46,05 g ; **c)** 66,05g

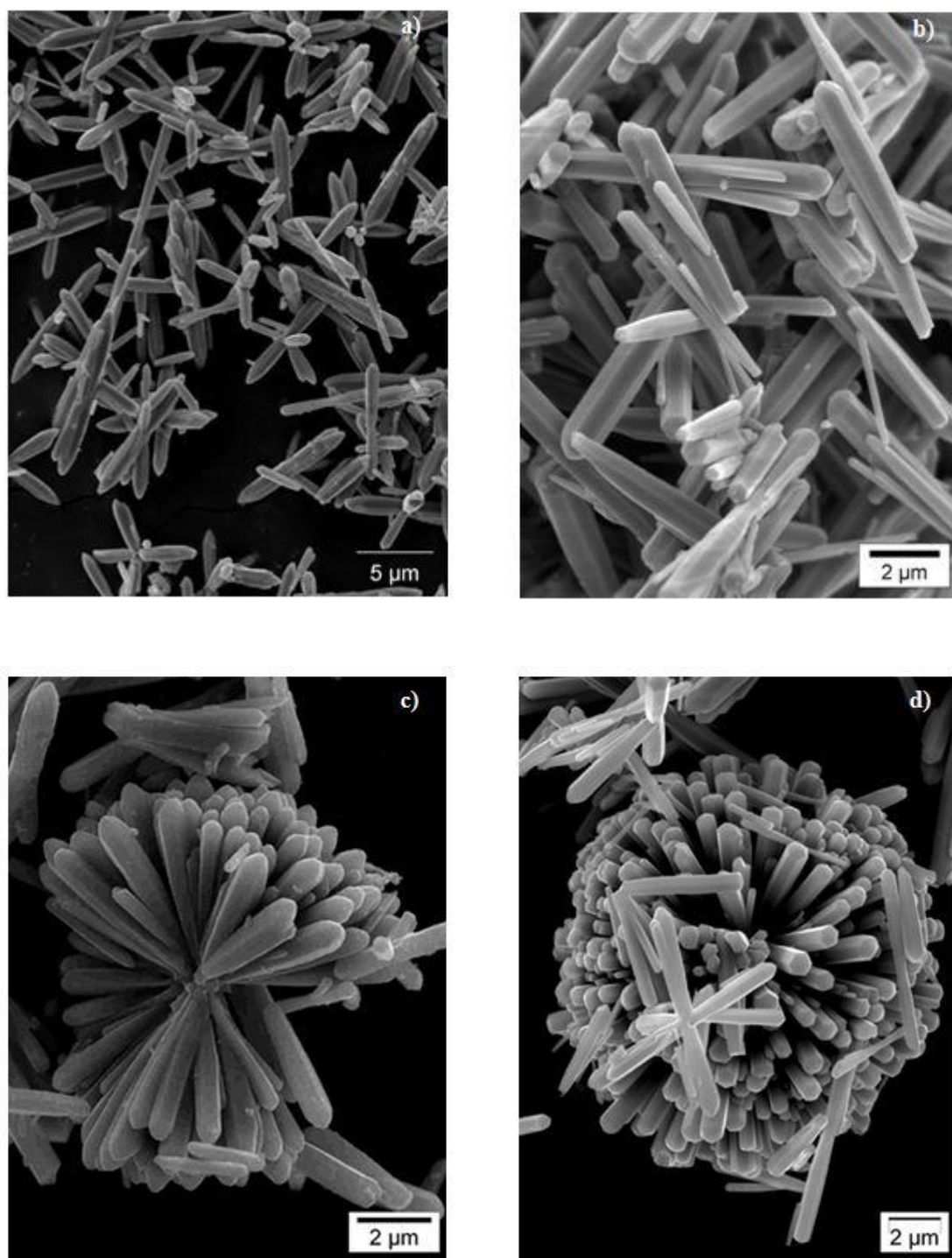


Figure III-2: Images MEB des morphologies correspondant à la quantité de Na_2CO_3 : 23,05 g pour: **a)** 14h ; **b)** 24h ; **c)** 48h ; **d)** 72h

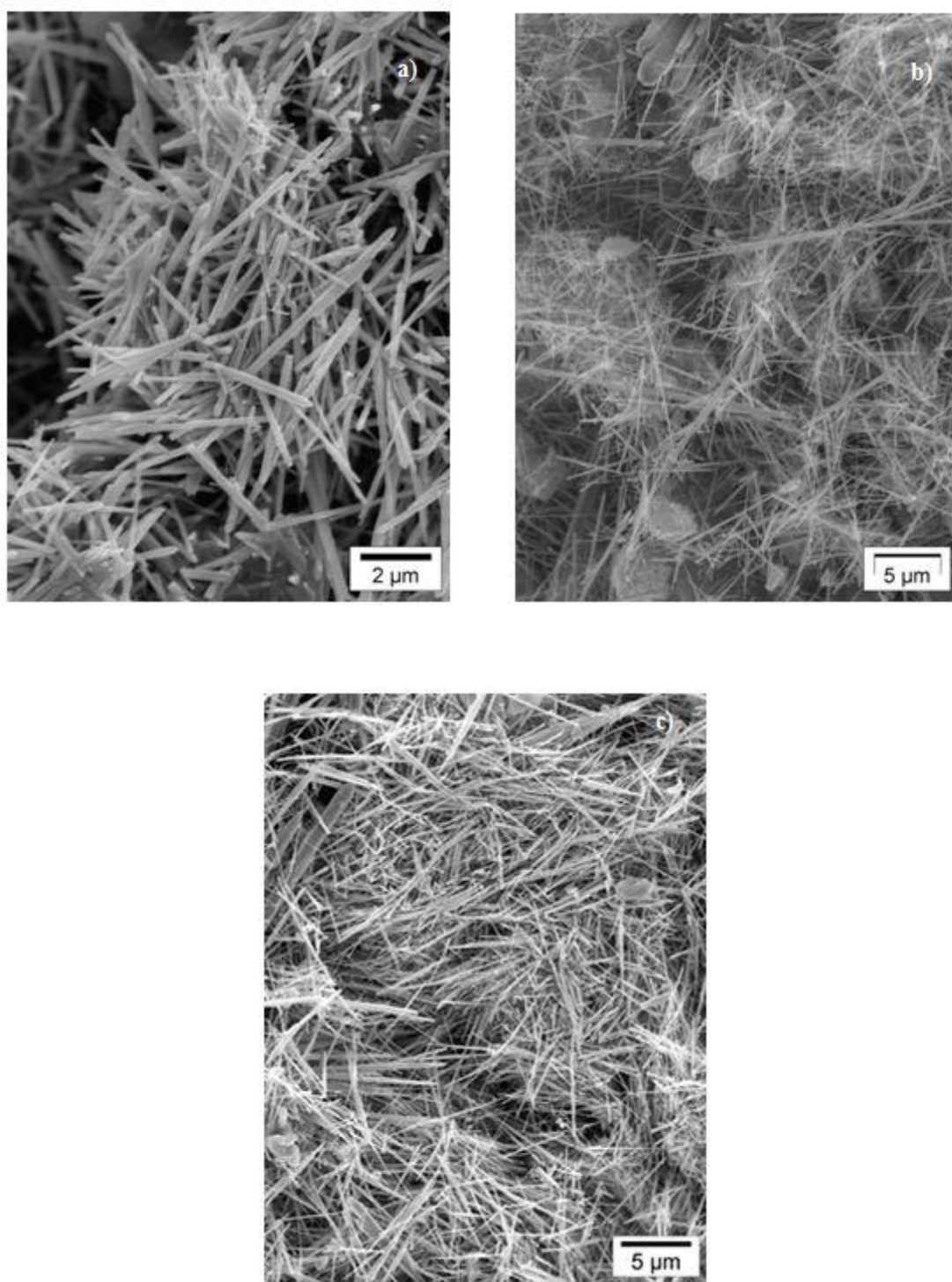


Figure III-3 : Images MEB des morphologies correspondant à la quantité de Na_2CO_3 : 46,05 g pour: **a)** 5h ; **b)** 14h ; **c)** 48h

Temps de croissance	Quantité de carbonate de sodium	Diamètres	Longueurs
5 heures	23,025 g	300nm-1µm	2- 10µm
5 heures	46,05 g	100-400nm	2-> 10µm
5 heures	66,05 g	50-300nm	2-> 10µm

Tableau III-3 : Variation des dimensions des nanorods de ZnO obtenus en fonction de la quantité de carbonate de sodium utilisé.

Temps de croissance	Diamètres	Longueurs
5 heures	100-400nm	2-10µm
14 heures	70-400nm	> 15µm
48 heures	50-400nm	> 20µm

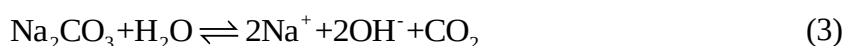
Tableau III-4 : Variation des dimensions des nanorods de ZnO obtenus correspondant à la quantité de carbonate de sodium : 46,05g en fonction du temps de croissance.

D'après J.P.Jolivet [1] le contrôle morphologique des particules d'oxydes précipitées en solution aqueuse dépend de la cinétique de formation du précurseur de charge nulle, c'est-à-dire des étapes d'hydrolyse et de condensation. Il dépend aussi de la nature et de la quantité des anions complexants dans le milieu de préparation. Les étapes de formation du solide se résument en quatre étapes cinétiques [2-4]:

➤ Etape 1 : La génération du précurseur de charge nulle $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$, (dans le cas du ZnO, M=Zn ; z=2 ; N=4) apte à se condenser et à former une phase solide. L'hydroxylation du cation qui consiste à ajouter un groupement hydroxyle (OH) est une réaction acido-basique très rapide, mais la vitesse de formation du précurseur de charge nulle en solution peut être très variable selon que la réaction est effectuée, à partir de complexes cationiques par exemple, par addition de base, par thermohydrolyse ou par décomposition thermique d'une base retard telle que l'urée. Ainsi la transformation du précurseur utilisé dans notre expérience, en l'occurrence l'acétate de zinc, en hydroxyde se produit suivant les réactions suivantes :

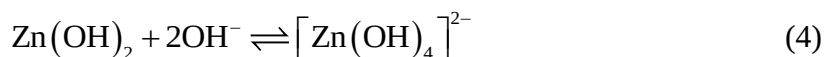


De plus, les conditions basiques sont cruciales pour l'hydrolyse des ions métalliques divalents car la réaction ne s'effectue pas facilement dans un milieu acide [5-7]. Le contrôle cinétique de la réaction comme cité ci-dessus peut alors être effectué par la génération de quantités régulées de base dans le milieu ou par le relâchement lent d'ions métalliques en solution basique. Ceci peut être réalisé par décomposition thermique de composés tels que l'urée ou la formamide [8]. Dans notre expérience, le relâchement des cations Zn^{2+} est obtenu dans une solution basique qui contient des carbonates de sodium se décomposant dans l'eau suivant la réaction :



Néanmoins, les carbonates ne sont pas des bases fortes en raison du caractère acide du dioxyde de carbone (anhydride de l'acide carbonique) qui est un oxyde acide et qui diminue ainsi la basicité du milieu. Ceci entraîne un relâchement lent du cation métallique Zn^{2+} . En augmentant la quantité de carbonate de 23,025 g à 66,05g, la basicité du milieu a aussi augmenté ce qui permet une plus grande génération de précurseur de charge nulle.

➤ Etape 2 : *La naissance de germes ou nuclei*, par condensation (olation ou oxolation) des précurseurs de charge nulle. Il s'agit d'une réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordonnés par des ligands aqua (H_2O) ou par des ligands hydroxo (HO^-). L'oxolation du précurseur de charge nulle de Zinc se produit suivant la réaction :



La vitesse de condensation dépend de la concentration du précurseur et, tant que celle-ci est très faible au début de l'étape d'hydroxylation du cation, la vitesse est quasiment nulle (figure III-4 et III-5, Zone I). A partir d'un seuil critique $C_{\min}$, la vitesse de condensation augmente brutalement et des entités polynucléaires, les germes, sont alors formées de façon « explosives » au sein de la solution (figure III-4 et III-5, Zone II). La nucléation est en effet un phénomène cinétique brutal car, d'ordre apparent élevé par rapport à la concentration du précurseur, il est extrêmement rapide ou au contraire inexistant dans un étroit domaine de concentration (Fig. III-5). Si la génération du précurseur est nettement plus lente que la vitesse de condensation, la germination abaisse brutalement la concentration du précurseur et sa vitesse de condensation ralentit donc tout aussi brutalement. Lorsque la concentration du précurseur revient au voisinage du $C_{\min}$, la formation de nouveaux germes n'a plus lieu.

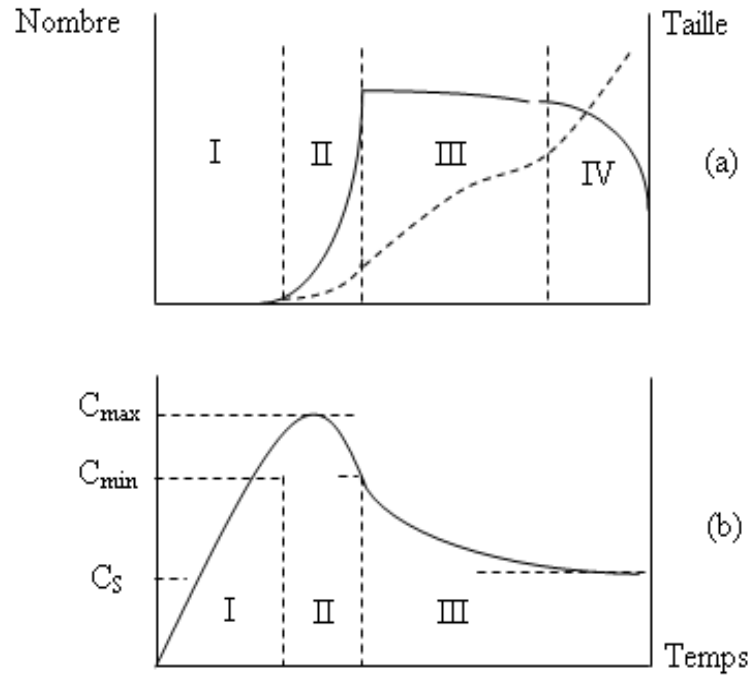


Figure III-4: Evolution schématique (a) du nombre et de la taille de particules formées en solution, et (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide (diagramme de La Mer [3]) au cours de la précipitation. La vitesse de condensation, nulle à $C < C_{\min}$, devient infinie à $C \geq C_{\max}$. C_s est la solubilité de la phase solide.

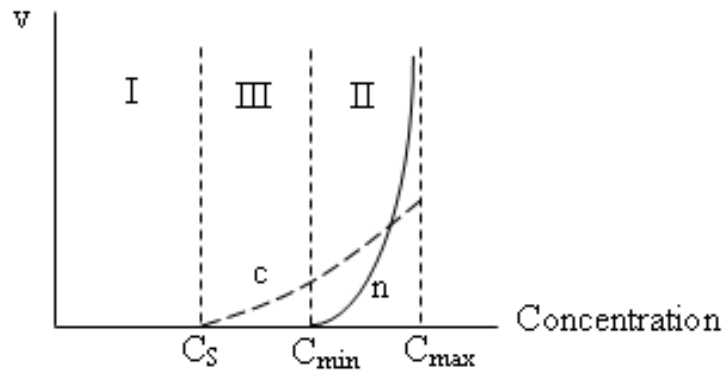
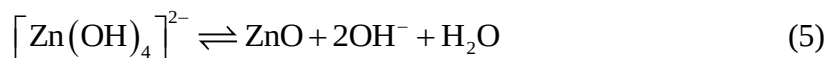


Figure III-5: Vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution. Les régions notées I, II et III correspondent à celles de la figure III-4.

- Etape 3: La croissance des germes par apport de matière, jusqu'au stade de particules primaires. Cette étape s'effectue selon le même processus chimique de condensation, olation et/ou oxolation, que la germination. Par conséquent, la précipitation du ZnO se fait suivant la réaction :



Cependant, à une concentration de l'ordre de $C_{\min}$, la vitesse de nucléation est très faible et les précurseurs se condensent préférentiellement sur les germes existants, ce qui entraîne leur croissance jusqu'à ce que la concentration du précurseur atteigne la saturation de la solution, c'est-à-dire la solubilité de la phase solide (Fig. III-4, zone III). La croissance, dont la cinétique est de l'ordre 1 ou 2, est un processus comparativement plus progressif que la nucléation. La concentration du précurseur pendant la précipitation dépend des vitesses relatives de la génération du précurseur et de la nucléation. Les phases de nucléation et de croissance pourront alors être successives ou au contraire se chevaucher et se dérouler simultanément si la concentration du précurseur reste supérieure à $C_{\min}$.

Le nombre et donc la taille des particules primaires formées à partir d'une quantité donnée de matière sont liés aux vitesses relatives de nucléation et de croissance. Pour obtenir des particules de taille homogène, il est nécessaire que les phases de nucléation et de croissance soient nettement séparées afin qu'une seule étape de formation de germes ait lieu et que leur croissance, par accumulation de tout le reste de matière disponible, soit régulière. Ceci implique que la vitesse de nucléation soit très supérieure à celle de génération du précurseur. La nucléation est, dans ces conditions, très brève et nettement découplée de la phase de croissance (Fig. III-1-b-c). Si la vitesse de nucléation n'est pas assez grande par rapport à la vitesse de génération du précurseur, sa concentration demeure supérieure à la concentration critique $C_{\min}$ tout au long de la réaction, de sorte que nucléation et croissance sont simultanées. La croissance des premiers germes est alors beaucoup plus importante que celles des plus jeunes, ce qui entraîne une large distribution de taille des particules (Fig. III-1-a).

La taille moyenne des particules finales dépend du nombre de germes et de la quantité de matière disponible au cours de la synthèse, mais la largeur de la distribution de taille est reliée au mécanisme de la croissance des germes. Ainsi les résultats de la première série d'expériences ont montré que lorsque la quantité de carbonate de sodium a augmenté, la génération de précurseurs a également augmenté favorisant une disponibilité de la quantité de matière et conduisant ainsi à une étape de nucléation très rapide suivi d'une étape de croissance plus régulière ce qui permet, en définitive, une diminution en distribution de taille des nanorods (Fig. III-1-b-c).

- Etape 4 : *Le vieillissement des particules en suspension* entraîne différentes modifications des particules primaires après leur croissance. Le « mûrissement d'Ostwald » provoque l'augmentation de la taille moyenne des particules qui peuvent aussi s'agréger (Fig. III-4, zone IV).

Le vieillissement peut entraîner le changement de morphologie et de structure cristalline des particules ou encore la cristallisation de particules amorphes. Le vieillissement est ainsi l'un des phénomènes les plus importants à considérer car c'est lui qui détermine, en fait, les caractéristiques des particules obtenues au terme de la précipitation.

Les étapes de nucléation et de croissance forment des particules sous contrôle cinétique selon un chemin réactionnel correspondant à l'énergie d'activation minimum dans les conditions imposées au système (basicité, concentration, température....) sachant que les produits formés ne sont pas nécessairement dans l'état de stabilité thermodynamique. Le vieillissement des suspensions, qui s'effectue sur une échelle de temps pouvant être très grande (heures, jours ou mois), permet au système de tendre ou d'accéder à l'état stable. L'augmentation de la taille des particules est, parmi les effets, le plus couramment observé : elle se manifeste par un décalage de la distribution dû à la disparition des plus petites particules et la formation de plus grosses (figure III-2-c-d). Cette évolution spontanée est due au fait que, dans le cas où la tension interfaciale solide-liquide est positive, le véritable état de stabilité thermodynamique est atteint lorsque toute la matière précipitée est rassemblée dans une seule particule. L'aire de la surface du solide est alors minimum. D'un point de vue thermodynamique, pour la concentration correspondant à la saturation, seules des particules d'une seule taille r sont en équilibre avec la solution. Pour des particules telles que $r < r$, la solution n'apparaît pas saturée et elles doivent se redissoudre. Celles pour lesquelles $r > r$ trouvent au contraire une solution sursaturée et doivent grossir. Le processus met en jeu un transfert de matière via la solution par des équilibres de « dissolution-cristallisation ». Il peut être très lent, dans la mesure où il intervient dans des conditions de concentration très faibles.

Lorsque les solutions contenant une quantité de carbonate de sodium de 23,025g ont subi un traitement hydrothermal pour une durée de synthèse allant de 5 heures à 72 heures, la caractérisation MEB a révélé la diminution des amas menant à une plus grande croissance de rods et l'augmentation de la taille des particules au fur et à mesure que le temps augmentait subissant ainsi un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Cependant dans le cas du traitement hydrothermal des solutions contenant des quantités de 46,05g de carbonate de sodium avec une durée de synthèse allant de 5 heures à 48 heures, les images MEB ont montré aussi la disparition de plus en plus d'amas et la présence de particules plus fines, avec moins d'organisation en 3D par rapport au cas précédent. Ceci peut être expliqué par la différence entre les quantités de carbonate de sodium utilisées qui entraînent aussi une différence dans la quantité de matière générant le précurseur dans la solution.

Ainsi dans le premier cas (23,025g) la vitesse de nucléation n'est pas assez grande par rapport à la vitesse de génération du précurseur ce qui entraîne une large distribution de taille des particules. Avec l'augmentation du temps de synthèse les petites particules disparaissent consommées par les grosses particules qui s'organisent en 3D pour une meilleure stabilité thermodynamique par un processus de vieillissement. Par contre dans le deuxième cas (46,05g) l'apport de la matière est plus grand ce qui permet une nucléation plus rapide et une étape de croissance différée conduisant à une croissance plus homogène au départ. L'augmentation du temps de synthèse permet la disparition des amas par le processus de dissolution-recristallisation qui entraîne la formation de rods avec une distribution en taille plus marquée.

III-3-Influence de la quantité du précurseur :

Afin d'obtenir des particules homogènes en taille, la maîtrise des vitesses relatives aux étapes de nucléation et croissance est importante. Ceci est rendu possible par un contrôle des paramètres essentiels dont elles dépendent et qui sont, à température fixée, la concentration du précurseur en solution et la tension interfaciale solide-solution.

La concentration du précurseur (taux de saturation) doit être maintenue à un niveau aussi faible que possible, après la nucléation, de façon à restreindre au maximum la coexistence des phases de nucléation et de croissance.

La deuxième partie de l'étude consiste à étudier l'influence de la quantité de précurseur utilisé sur la morphologie des nanostructures d'oxyde de zinc. Afin de réaliser cette investigation, nous avons repris les conditions expérimentales de la synthèse n°4 tout en modifiant la quantité du précurseur utilisé (l'acétate de zinc), dans le but de diminuer la taille des particules. Ainsi, nous avons obtenu une solution composée de 150 ml d'eau dé-ionisée, de 0.329g d'Acétate de Zinc et de 23,025g de carbonate de sodium. Cette solution a subi un traitement hydrothermal avec une durée de synthèse de 48 heures et une température de 140°C, le tableau suivant III-5 suivant résume les conditions expérimentales de cette série.

Numéro de l'échantillon	Quantité du précurseur	Quantité de Carbonate de Sodium	Température de croissance	Temps de croissance
4	1,075g	23,025g	140°C	48heures
10	0,320g	23,025g	140°C	48heures

Tableau III-5

Des précipités blancs dans une solution de couleur blanche ont été collectés. La quantité de la poudre récupérée après l'étape de récupération est indiquée dans le tableau III-6.

Numéro de l'échantillon	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
4	250	Blanche
10	50	Blanche

Tableau III-6

La diminution de la quantité du précurseur à 0,320g correspondant à M/3 a influencé la morphologie représentée sur l'image MEB (figure III-6b). Ainsi, une rugosité de surface a été remarquée sur l'échantillon n° 10 en comparaison avec l'échantillon n°4 (Fig. III-6a). Ceci peut-être dû à un défaut d'alimentation en zinc vu la diminution de sa concentration lors de la croissance des nanorods. Le zinc en petite quantité, sera consommé essentiellement au cours de l'étape de nucléation créant ainsi à la fin de la croissance, des défauts en surface des rods qui peuvent être à l'origine de la rugosité observée. Par ailleurs on a observé la présence de croissance latérale dans les deux échantillons en raison d'une durée de croissance qui été de 48 heures.

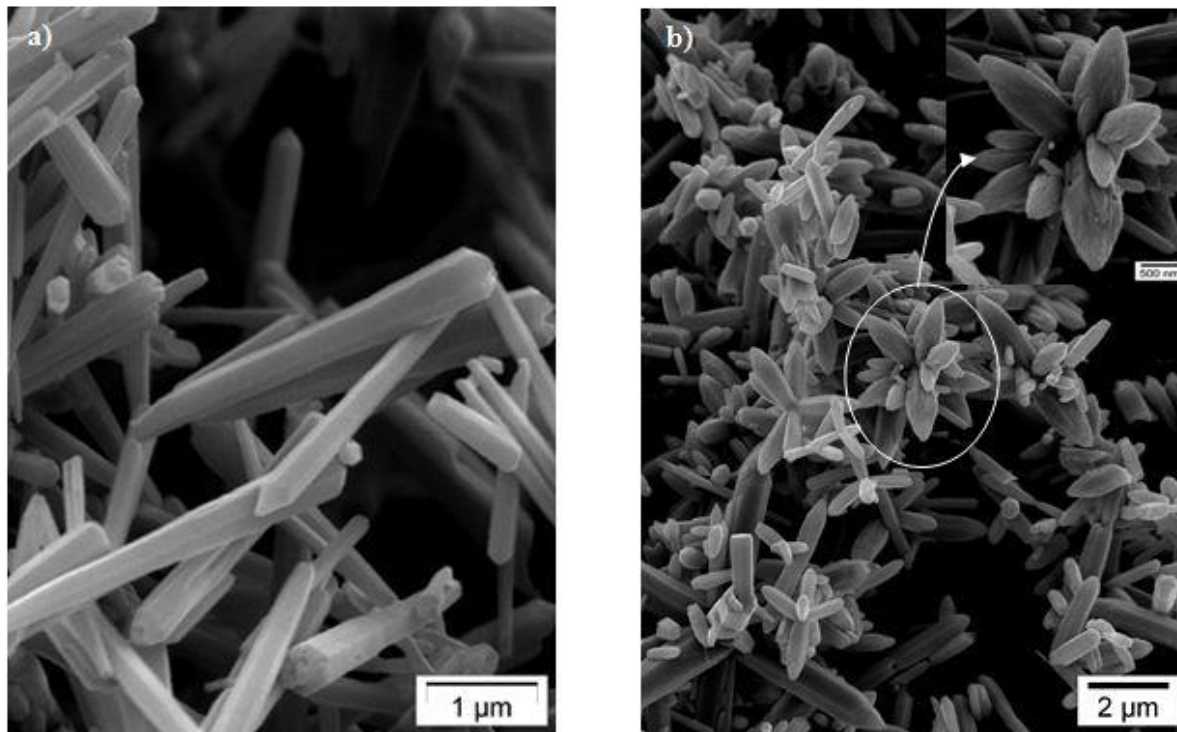


Figure III-6: Images MEB de la morphologie des nanorods ZnO correspondant aux quantités d'acétate de zinc suivantes: **a)** 1,075g ;**b)** 0,23g. **c)** agrandissement différent représentant la rugosité de surface observée sur les rods de l'échantillon n°10.

III-4- Effet de la force ionique et de la température de croissance :

Comme cité ci-dessus, la tension interfaciale oxyde cristallisé-solution est un facteur important à considérer. Il s'agit d'une grandeur qui varie considérablement pour un même solide, selon la composition chimique et la charge électrique de la surface. Ces caractéristiques sont gouvernées par le pH et la force ionique du milieu. L'ajustement de ces grandeurs permet, pour une concentration donnée de l'élément métallique à précipiter, de jouer sur les taux relatifs de nucléation et de croissance et de contrôler les phénomènes d'agrégation et de vieillissement [9]. Aussi, l'augmentation de la température de croissance permet une dissociation totale des électrolytes qui forment préférentiellement des paires d'ions ou des complexes de faible charge électrostatique ce qui permet une meilleure agrégation. Par ailleurs, suite à la diminution de la viscosité de l'eau, la mobilité des espèces dissoutes est plus grande ce qui permet une meilleure diffusion des particules.

Dans cette troisième partie, nous nous intéressons à l'étude de la morphologie en fonction de la température et la force ionique par l'introduction d'un sel afin d'augmenter l'ionité du milieu combinée à l'effet de l'agent de minéralisation.

La quantité d'acétate de zinc a été fixée à 1,075g pour toutes les solutions préparées dans cette étude et la durée de synthèse a été de 24 heures pour toute la série. Les paramètres tels que la température, la quantité introduite de chlorure de sodium ($\text{NaCl} \geq 99,5\%$, Aldrich) et celle des carbonate de sodium, ont été variés. Le tableau III-7 suivant indique les conditions expérimentales des expériences citées ci-dessus.

Numéro d'échantillon	Quantité de NaCl en grammes	Quantité de carbonate de sodium en grammes	Température de croissance en °C
#11	12,711	23,025	140
#12	12,711	23,025	200
#13	11,425	46,05	140
#14	15	34,538	200
#15	25	62,29	140
#16	50	23,025	140

Tableau III-7

Des précipités dans une solution de couleur blanche ont été collectés. La quantité de poudre collectée après l'étape de lavage ainsi que sa couleur est indiquée dans le tableau III-8 suivant.

Numéro d'échantillon	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#11	234	Blanche
#12	317	Blanche
#13	111	Blanche
#14	204	Blanche
#15	141	Blanche
#16	309	Blanche

L'introduction d'une certaine quantité de sel (NaCl) afin d'augmenter la force ionique du milieu a modifié la structure des nanorods en les rendant plus homogènes et en réduisant la croissance latérale. Cependant une grande quantité de NaCl ajoutée diminue considérablement la croissance des nanorods et tend plutôt à la formation de petits cristaux de sel (Fig.- III-7). Par contre, l'augmentation de la température favorise une croissance de nanorods plus homogène et une plus petite distribution radiale (Fig. III-7-a-b).

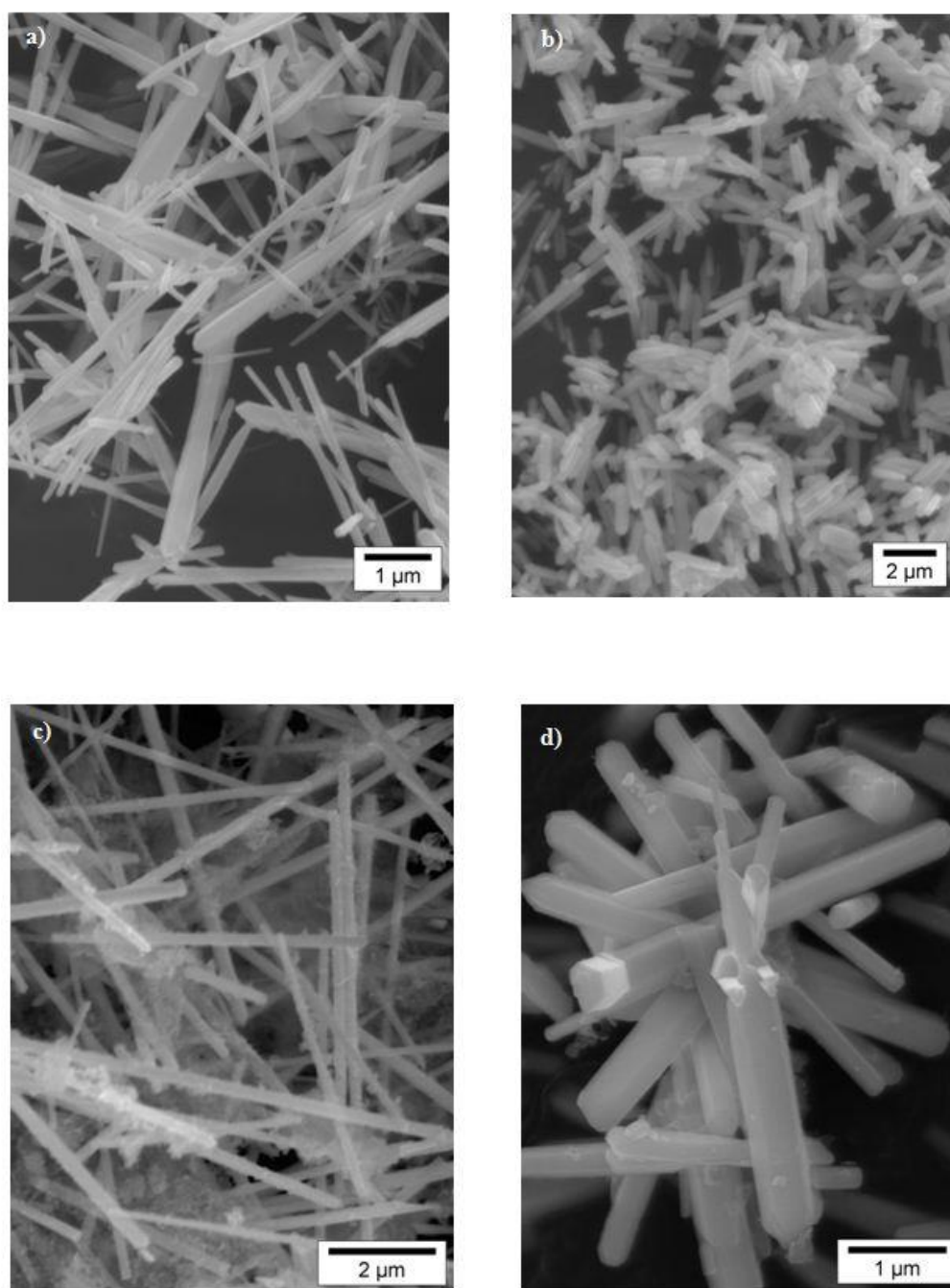


Figure III-7: Images MEB de la morphologie des nanorods de ZnO obtenus avec des quantités données de NaCl, de carbonate de zinc et à des températures fixées : **a)** 12,711g-23,025g (140°C); **b)** 12,711g-23,025g (200°C); **c)** 11,425-46,05g (140°C); **d)** 15g-34,538g (200°C)

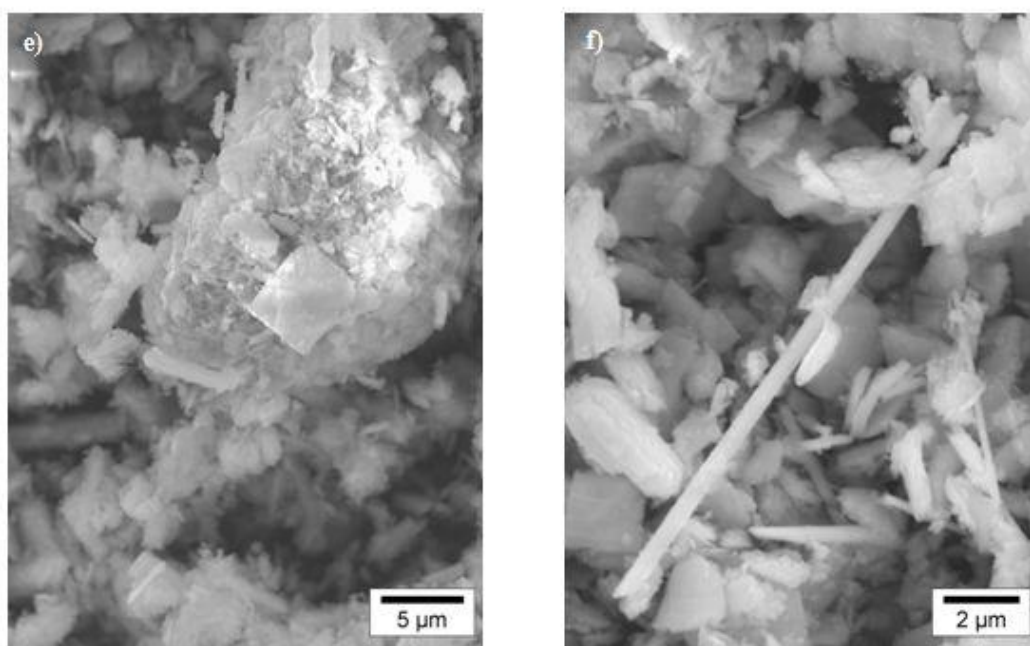


Figure III-7: Images MEB de la morphologie des nanorods de ZnO obtenus avec des quantités données de NaCl, de carbonate de zinc et des températures fixées : **e)** 25g-62,29g (140°C); **f)** 50g-23,025g (140°C).

III-5- Influence du type de précurseur :

La dernière expérience (échantillon #17) a consisté à étudier l'influence du précurseur sur la morphologie. A cet effet, on a procédé à la substitution du précurseur utilisé dans l'expérience n°11 en l'occurrence l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par le chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 \geq 99,999\%$, Aldrich). La solution était composée de 150 ml d'eau dé-ionisé, 0,667g de chlorure de zinc, 23,025g de carbonate de sodium et de 12,71g de NaCl. La température et le temps de réaction ont été les mêmes que lors de l'expérience n°11 et correspondent respectivement à 140°C et 24 heures.

Les précipités collectés étaient de couleur blanche. Après l'étape de lavage, la quantité de poudre obtenue était de 54g.

D'après les observations par MEB (Fig. III-8), il apparaît que le changement du précurseur modifie aussi la morphologie des nanorods. Ainsi, la substitution de l'acétate de zinc par le chlorure de zinc a montré un changement dans la structure. L'utilisation de ce dernier favorise plutôt des croissances de nanorods plus courts et plus gros que ceux développés lors de l'utilisation de l'acétate de zinc ce qui permet de conclure que l'acétate est à préconiser pour obtenir des structures plus fines et longues.

Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée par J.Elias & *al.* [9] qui ont montré l'influence de la nature de l'anion (Cl^- , CH_3COO^-) dans la solution utilisée pour la croissance sur la morphologie des nanorods de ZnO obtenus. Ils ont ainsi rapporté que la production d'ions hydroxydes OH^- est plus rapide avec l'acétate qu'avec le chlore. Ceci permet une étape de nucléation plus rapide suivie de l'étape de croissance plus homogène qui conduit à des rods plus fins.

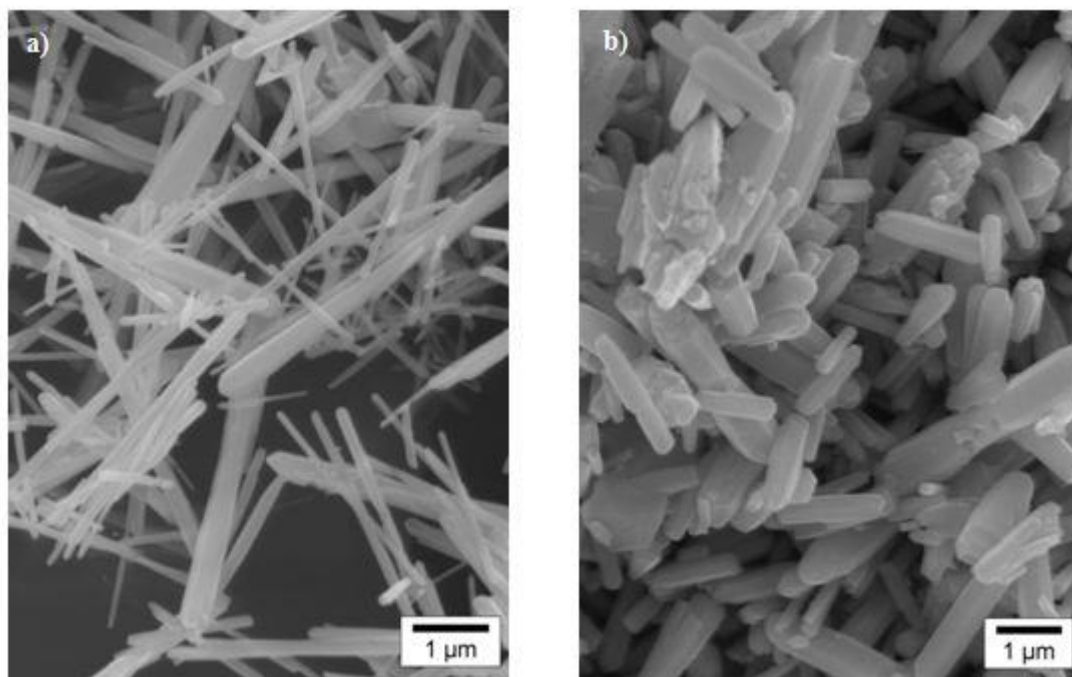


Figure III-8 : Image MEB des nanorods de ZnO montrant l'influence du précurseur sur la morphologie : **a)** acétate de zinc; **b)** ZnCl_2 .

III-6-Conclusion :

Nous avons étudié la synthèse des nanorods et nanofils de ZnO par voie hydrothermale, en particulier leur morphologie en faisant varier le temps de croissance, la quantité de l'agent de minéralisation, la température, la force ionique et la concentration et le type de précurseur. L'objectif recherché était d'étudier et favoriser la croissance de nanorods qui se rapprochent le plus possible d'une taille de l'ordre de 70 à 50 nm. Le mécanisme de formation des nanofils depuis l'étape de nucléation jusqu'à l'étape de croissance a été décrit. Nous avons remarqué que ces paramètres influencent significativement la croissance des nanofils.

Les principales conclusions qui ressortent à partir des différents paramètres étudiés sont les suivantes:

- **La quantité de l'agent minéralisant et du temps de croissance** agissent sur la taille et la croissance en latérales (3D) des nanorods de ZnO.

- **La diminution de la quantité du précurseur** favorise une rugosité de surface ce qui implique la présence de défauts de croissance.

- **L'augmentation de la force ionique** par l'utilisation de petites quantités de sel, permet la diminution de la taille des particules

- **L'augmentation de la température** agit sur la diffusion des ions, favorisant ainsi la diminution de la taille des particules obtenues.

- **Le type du précurseur** : en le modifiant, la morphologie varie, ce qui permet de contrôler la croissance et la variation des morphologies en ajustant ce paramètre.

Le but de cette étude était de contrôler les dimensions des nanofils de ZnO en fonction de différents paramètres. A partir des résultats obtenus, nous avons fixé certains paramètres dans le but de mener une étude sur l'effet du pH par l'utilisation de différents agents de minéralisation sur la morphologie des nanofils de ZnO. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre IV.

III-7-Références :

- [1] J.P.Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. Inter Editions / CNRS Editions, **1994**.
- [2] A.E.Nielsen, *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press. Oxford **1964**.
- [3] U.K. La Mer. R. H. Dinegar , *J Amer. Chem. Soc.*,**1950**, 72, 4847.
- [4] T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.*,**1987**,28,65.
- [5] K. Yu, Z , Jin, X, Lin, J. Zhao, J. Feng , *Appl. Surf.Sci.* ,**2007**, 253,4072.
- [6] M.A. Verges, A. Mifsud, C.J. Serna , *J. Chem. Soc, Faraday. Trans.*,**1990**, 86, 956.
- [7] M.L. kahn, M. Mong. U. Collière, F.Senocq, A. Maisonnat and B. chaudret. *Adv. Funct. Mater.*,**2005**, 15, 458.
- [8] E.Matijevic. *Langmuir*, **1986**,2,12.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EFFET DU TYPE DE BASE SUR LA CROISSANCE DES NANOSTRUCTURES DE ZnO

CHAPITRE IV

Etude de l'effet du type de base sur la croissance des nanostructures de ZnO

IV-1-Introduction :

Les nanostructures 1D de ZnO se forment dans des milieux basiques, De ce fait, la valeur du pH est un paramètre important pour contrôler la croissance et la morphologie des nanofils de ZnO par voie hydrothermale.

Des travaux ont déjà été menés afin d'étudier l'effet du pH sur la croissance et la morphologie des nanostructures 1D de ZnO [1-5]. Cependant aucune étude systématique n'a été entreprise concernant l'influence des cations, mis en jeu par la dissolution des bases dans les milieux aqueux sur la morphologie des nanofils et nanorods de ZnO obtenus. Sur la base des résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous avons complété dans ce chapitre l'étude de l'effet induit par les cations issus de l'hydratation de différents types de bases, sur la croissance des nanostructures 1D de ZnO, afin de contrôler leurs morphologies ainsi que leurs caractéristiques.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats de l'étude menée sur l'influence de certains paramètres expérimentaux tels que la quantité de l'agent minéralisant, le temps de croissance, la température, le rôle de la force ionique en introduisant un sel dans la solution, la quantité ainsi que le type du précurseur utilisé. Ces séries d'expériences nous ont permis de mener l'étude suivante en fixant le paramètre température à 200°C et le temps de croissance à 24h et en choisissant l'Acétate de Zinc comme précurseur.

IV-2- Influence de la base sur la croissance des nanorods de ZnO :

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence que peut avoir le type de base sur la morphologie des nanorods et nanofils. A cet effet, trois types de familles ont été utilisés : les carbonates (*bases moyennes*), les hydroxydes (*bases fortes*) et les amines (*bases faibles*). Le choix de ce type de base nous permet une étude dans une large gamme de pH (6-14).

Dans toutes les synthèses, le type de précurseur utilisé est de l'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le volume d'eau dé-ionisée (18,2 M Ω) nécessaire à la préparation des solutions est de 150 ml. Toutes ces solutions vont subir une agitation magnétique de 30 minutes combinée à un chauffage à une température de 45°C. L'évolution de leurs pH est suivie pendant tout le processus. Ensuite, ces solutions vont être transférées dans l'autoclave afin de subir un traitement hydrothermal pendant 24 heures et à une température de 200°C. Les mélanges obtenus sont composés de surnageant et de précipités. Ces derniers ont été soumis à la procédure de récupération décrite dans le chapitre III.

IV-2-1-Carbonates:

Dans l'expérience de référence ainsi que dans la première partie expérimentale présentée dans le chapitre III, nous avons utilisé le carbonate de sodium comme base. Dans cette nouvelle série expérimentale, nous avons remplacé cette base par d'autres carbonates tel que le carbonate de lithium ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \geq 99 \%$, Aldrich), afin d'étudier en premier lieu l'effet que peut engendrer ce changement sur la croissance hydrothermale des micro/nanorods de ZnO. Par la suite nous étudierons l'influence des cations obtenus lors de la l'hydrolyse de la base (Na^+ , Li^+) présents en solution sur la morphologie des rods de ZnO obtenus. Le tableau (IV-1) suivant indique les conditions expérimentales de l'ensemble des échantillons de cette série.

Numéro de l'échantillon	base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) de la base	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	pH
#12	Na ₂ CO ₃	1,075/0,033	23,025/1,447	NaCl/12,711	10,54
#18	Li ₂ CO ₃	1,075/0,033	16,034/1,447	LiCl/9,241	8,39
#19		1,075/0,033	$0,975/\frac{M_{LS}}{2}=0,088$	X	9,73
#20		1,075/0,033	0,487/0,044	X	8,65
#21		1,075/0,033	1,463/0,132	X	9,68
#22		1,075/0,033	0,975/0,088	LiCl/9,241	9,42

Tableau IV-1

Le tableau IV-2 indique la quantité des échantillons ainsi que la couleur du surnageant/poudre obtenue.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#12	Transparente	317	Blanche
#18	Transparente	2956	Blanche
#19	Transparente	337	Blanche
#20	Transparente	410	Blanche
#21	Transparente	423	Blanche
#22	Transparente	360	Blanche

Tableau IV-2

IV-2-1-1- Etude morphologique :

La morphologie des échantillons obtenus a été caractérisée par MEB. La figure IV-1(a-b) présente les images MEB des échantillons 18-21 synthétisés à partir de solutions contenant comme base le Li₂CO₃ avec des quantités variables.

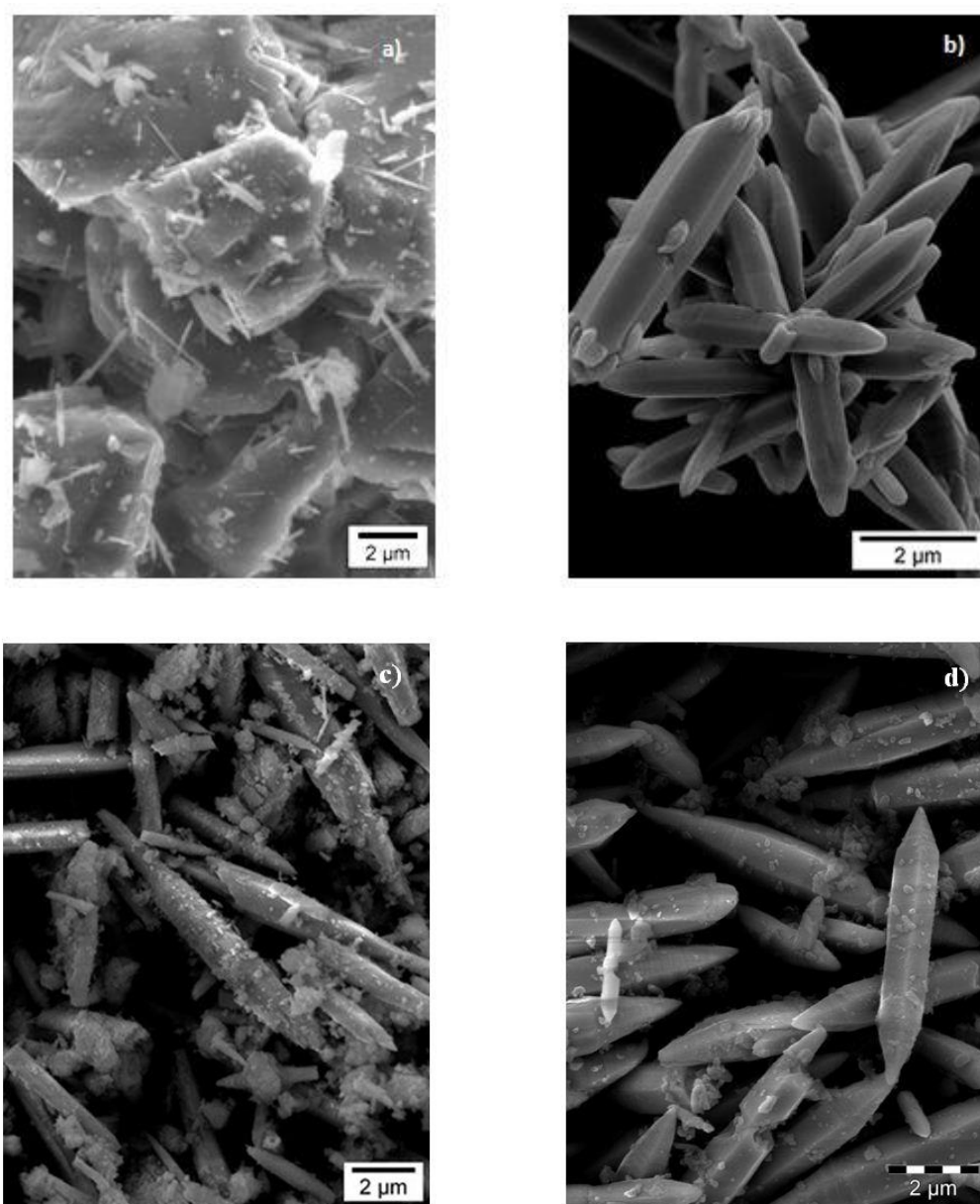
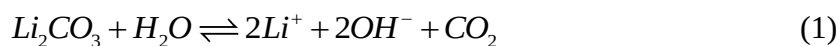


Figure IV-1 : Images MEB des morphologies résultantes du ZnO obtenus avec différentes quantités de Li_2CO_3 : **a)** 16,034g ; **b)** 0,975 g ; **c)** 0,487g ; **d)** 1,463g.

La décomposition de Li_2CO_3 en milieu aqueux est similaire au Na_2CO_3 suivant la réaction:



Cependant, le remplacement des carbonates de sodium par les carbonates de lithium avec une molarité similaire égale à 1,447, correspondant à une quantité de Li_2CO_3 de 16,034 g, ne permet pas la formation d'une grande densité de nanorods (Fig. IV-1 (a)), car la masse de carbonate de lithium utilisée est supérieure à sa limite de solubilité qui est de l'ordre de 1,95g.

De ce fait, la dissolution complète de la base ne peut pas se produire, ce qui est confirmé par le pH mesuré de la solution égale à 8,39. Par conséquent, peu de nanorods de ZnO peuvent se former. En effet, peu de ligands hydroxo (OH^-) sont libérés ce qui ne favorise pas la formation d'un grand nombre de germes et donc de nanostructures 1D suivant le processus de formation des solides ZnO cité dans le chapitre III.

En diminuant la masse de Li_2CO_3 à 0,975 g (échantillon 19) correspondant à la masse « limite de solubilité » divisée par 2, une augmentation du taux de pH de la solution à 9.73 est observée permettant la formation d'une grande densité de nanorods bien facettés avec des extrémités coniques de grande pureté (pas de présence d'amas) et présentant des surfaces lisses (Fig. IV-1 (b)). Aussi, on note la présence de croissances latérales sur quelques rods ainsi qu'une distribution en taille avec des diamètres allant de 330 nm à 1,5 μm et des longueurs entre 2 μm et 9 μm .

En baissant encore la masse des carbonates introduite dans la solution à 0.487 g et correspondant à la masse (limite de solubilité) divisée par 4, la valeur du pH mesurée diminue à 8.65 et la densité ainsi que la pureté des nanorods formés diminue, car on note une présence importante d'amas (Fig. IV-1 (c)). En la ré-augmentant à 1,463 g et en s'approchant ainsi de la masse « limite de solubilité » la valeur du pH atteint 9,78. Cependant, malgré la formation d'une grande densité de nanorods, la présence de petits amas est observée (Fig. IV-1 (d)) diminuant donc la pureté des rods par rapport à ceux obtenus dans l'échantillon #19. Par conséquent, suite à cette série expérimentale, on remarque que l'utilisation d'une quantité de Li_2CO_3 correspondant à 0,975g permet l'obtention de rods biens facettés et plus purs par rapport aux autres quantités testées.

L'introduction du chlorure de lithium (LiCl), dans la solution préparée suivant les conditions expérimentales de l'échantillon 19, permet d'augmenter la force ionique du milieu lors des réactions chimiques. Après le traitement hydrothermal suivi du processus de récupération, il a été constaté que le diamètre des nanorods a sensiblement diminué dans l'échantillon 22 (Fig. IV-2(b)) par rapport à ceux obtenus dans l'échantillon 19 (Fig. IV-1(b)). Cependant la distribution en taille est toujours observée, les diamètres variant entre 310 nm-1,30 μm et les longueurs entre 2 μm et 5 μm . Par ailleurs, la croissance latérale a aussi diminué ce qui permet aux rods d'être plus homogènes.

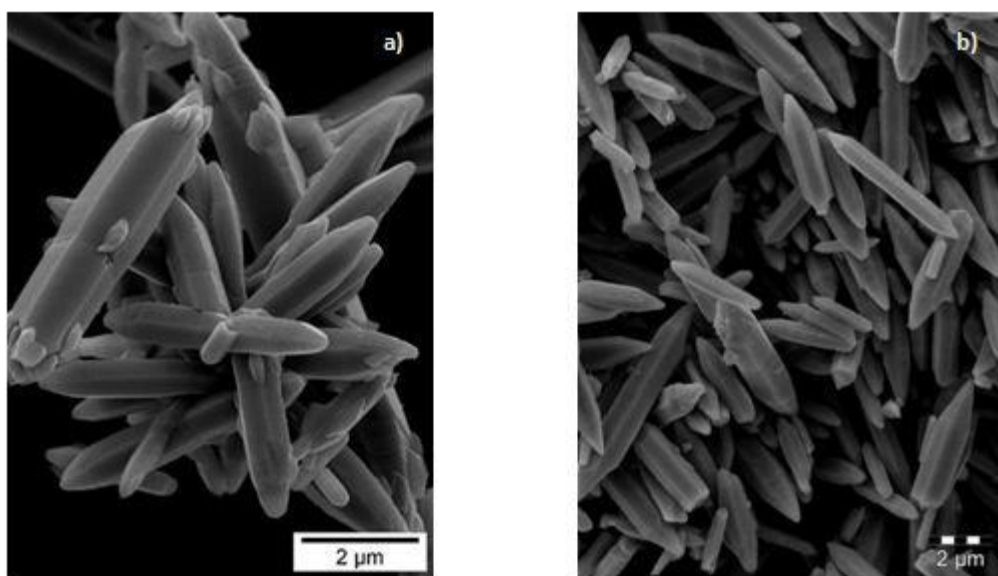


Figure IV-2 : Images MEB de nanorods de ZnO synthétisés avec 0,975g de Li_2CO_3 : **a)** sans LiCL ; **b)** introduction de LiCL.

Afin d'étudier l'effet des cations Na^+ et Li^+ sur la morphologie des rods de ZnO, nous allons comparer les deux échantillons 12 et 22. D'après la figure IV-3 (a-b), l'utilisation du Li_2CO_3 comme agent de minéralisation au lieu de Na_2CO_3 , donne lieu à une morphologie de rods différente.

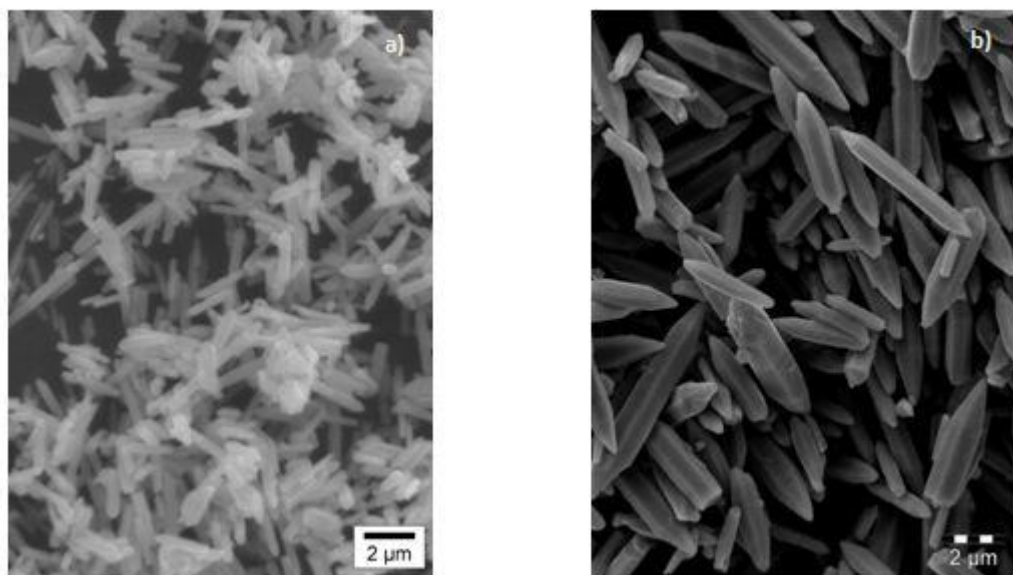


Figure IV-3: Images MEB de nanorods de ZnO obtenus en utilisant comme agent de minéralisation: **a)** Na_2CO_3 ; **b)** Li_2CO_3 .

La croissance des nanorods de ZnO dans les milieux alcalins se produit avec la formation des faces suivantes : (0001) et $(000\bar{1})$ correspondant aux faces C^+ et C^- respectivement (suivant l'axe C), les deux faces $(10\bar{1}0)$ et les quatre faces $(11\bar{2}0)$ formant le prisme (plans M) et les six faces pyramides $(10\bar{1}1)$ (plans P) qui peuvent se former sous certaines conditions [6] (Fig. IV-4).

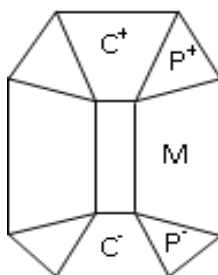


Figure IV-4: Structure ZnO obtenue par voie hydrothermale.

L'anisotropie des vitesses de croissance pour les différentes faces du cristal est liée à la distribution des charges sur les faces et la charge des ions dans la solution.

D'après les images MEB de la figure IV-3, en utilisant le Na_2CO_3 on obtient des rods de formes cylindrique facettés avec une extrémité plate et l'autre pointue. Ceci dénote, la présence de la face polaire C^- ($000\bar{1}$) au niveau de la base et les faces pyramidales $(10\bar{1}1)$ à l'autre extrémité. Par ailleurs, l'utilisation du carbonate de lithium Li_2CO_3 favorise plutôt des objets plus larges en diamètre parfaitement facettés avec des surfaces plus lisses et des extrémités plutôt coniques (faces pyramidales P). Ceci est dû au rôle joué par les cations Na^+ et Li^+ lors de la synthèse des rods et l'influence qu'ils peuvent avoir sur la croissance d'une face ou d'une autre est due à plusieurs facteurs:

- Les cations monovalents tels que les ions alcalins (Li^+ , Na^+) lors de leur solvation dans les milieux aqueux s'entourent d'une première couche d'hydratation [7-8]. L'ion Li^+ , plus petit (taille= $0,6 \text{ \AA}$) et plus polarisant, s'entoure de quatre molécules d'eau en symétrie tétraédrique. L'ion Na^+ (taille= $0,95 \text{ \AA}$) plus gros et moins polarisant possède une première sphère de solvation constituée de cinq à six molécules d'eau. La symétrie de la sphère de solvation de ce dernier cation ne peut être clairement précisée car les interactions électrostatiques avec les molécules d'eau sont relativement faibles. Par ailleurs, le rayon ionique de $\text{Li}^+ \approx 0,76 \text{ \AA}$ est proche de celui du $\text{Zn}^{2+} \approx 0,74 \text{ \AA}$ par rapport au sodium qui est de l'ordre $1,02 \text{ \AA}$, ce qui permet aux ions Li^+ de remplacer facilement les ions Zn^{2+} dans leurs propres sites ou dans les sites interstitiels.

Dem'yanets et *al.* [9] ont suggéré que: l'introduction du Li^+ sous forme d'hydroxyde ou de carbonate dans la synthèse par voie hydrothermale de monocristaux de ZnO, améliore la qualité des cristaux en volume en se positionnant sur les sites Zn et interstitiels Zn, ce qui va provoquer moins d'attachement de Zn^{+2} , diminuant ainsi la charge positive sur la face polaire (0001) et par conséquent le ralentissement de la vitesse de croissance sur cette face. Tandis que l'introduction du cation Li^+ sur les faces $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ non polaires à l'origine, impliquera une augmentation de la charge positive et accélérera l'attachement des ions $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ sur ces faces les rendant ainsi plus larges et plus lisses car contenant moins de défauts.

En revanche, l'effet du cation Na^+ sur la croissance de rods de ZnO dans les solutions alcalines a été peu discuté dans la littérature. Cependant, Viswanatha et *al.* [10] ont suggéré que Na^+ ayant un rayon ionique supérieur à Zn^{2+} , remplacera moins les sites Zn, et étant attiré par les OH^- aux alentours des nano-cristaux, formera une couche virtuelle qui couvrira les cristaux et entravera l'attachement du Zn^{2+} nécessaire à la croissance des nano-cristaux. Ce qui favorisera plus la croissance de rods de plus petits diamètres.

Dans notre expérience, les rods synthétisés en présence de carbonates de lithium montrent une diminution de vitesse de croissance des faces (0001) et $(10\bar{1}0)$ contrairement à la vitesse de croissance des faces pyramidales $(10\bar{1}1)$ qui sont bien développées sur la surface des rods (Fig. IV-3 (b)). Néanmoins, Dem'yanets et *al.* [9] ont rapporté l'observation de ce phénomène de cristallisation sur les cristaux de ZnO dopé au fer : Fe^{2+} et non sur les cristaux de ZnO dopé au Li^+ dont les bords présentent des surfaces (0001) apparentes. Par conséquent, les rods de ZnO obtenus à partir de solution contenant les carbonates de lithium suivant notre protocole expérimental, présentent des morphologies différentes par rapport à ceux rapportés par la littérature et synthétisés en présence de Li^+ . Ce résultat montre que les morphologies obtenues ne dépendent pas uniquement du type de cations présents dans les solutions mais aussi des conditions expérimentales de croissance (Fig. IV-5 (b)). De même, d'après les observations effectuées à partir de la figure IV-3 (a), on remarque une diminution de taille des rods synthétisés en présence de Na^+ par rapport aux rods synthétisés en présence de Li^+ . Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de l'apport des anions hydroxydes OH^- à la croissance des rods de ZnO, qui est plus important lors de l'utilisation de Na_2CO_3 comparé à celui de Li_2CO_3 . Ce qui est confirmé par les rapports entre la molarité de la base et celle du précurseur égale à 43,849 (Na_2CO_3) et 2,667 (Li_2CO_3) ainsi que par la mesure des pH.

De plus, la distribution de taille pour les rods de ZnO synthétisés en présence de carbonates de sodium est plus faible et les extrémités présentent moins de faces pyramidales $(10\bar{1}1)$. Ces résultats, nous laisse suggérer que le cation Na^+ , contrairement à Li^+ exerce moins d'effet sur les densités de charge des plans (0001) et $(10\bar{1}0)$ et modifie peu les vitesses de croissance de ces faces. Par contre, il entravera l'attachement du Zn^{2+} ce qui altérera la qualité cristalline mais permettra une meilleure distribution radiale.

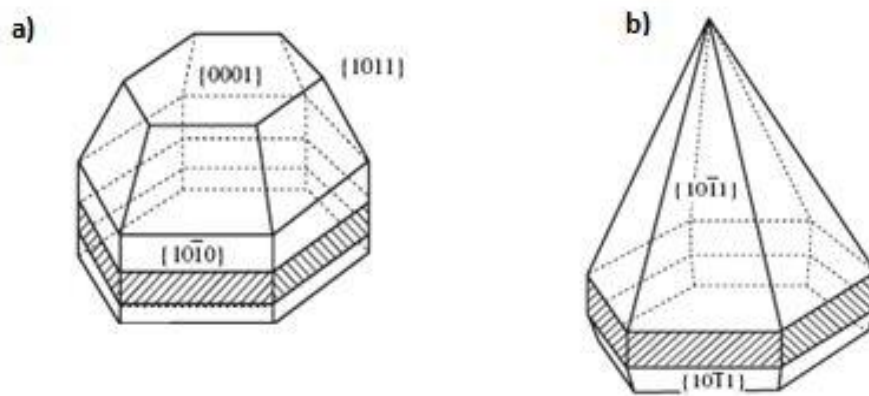


Figure IV-5: morphologie des rods obtenus dans les solutions contenant du Li_2CO_3 : **a)** suivant la référence[9], **b)** suivant notre protocole expérimental.

IV-2-1-2- Etude structurale :

Afin d'identifier les propriétés structurales des micro/nanostructures obtenues, nous avons effectué des mesures de diffraction de rayons X. La figure IV-6 présente les diffractogrammes obtenus des échantillons 12 ($\text{ZnO} : \text{Na}_2\text{CO}_3$) et 22 ($\text{ZnO} : \text{Li}_2\text{CO}_3$). Une identification de phases a été réalisée sur la base de la banque de données JCPDS. Les pics observés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale de l'oxyde de zinc de type würtzite conformément au fichier standard JCPDS (79-2205).

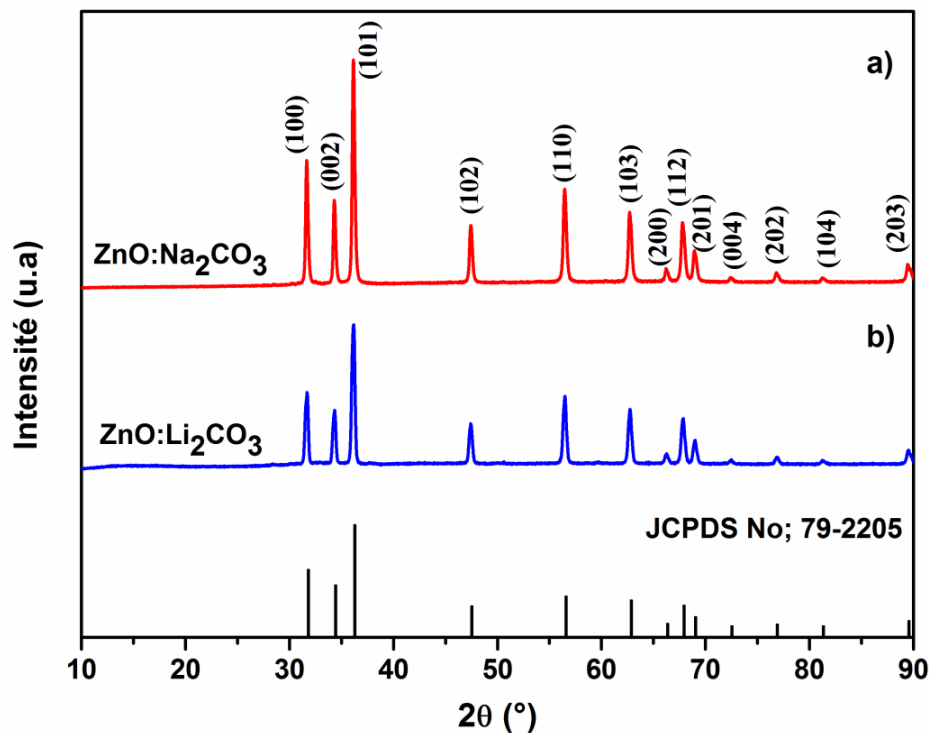


Figure IV-6 : Diffractogrammes des rayons X des micro/nanostructures de ZnO obtenus à partir de solutions contenant **a)** Na_2CO_3 ; **b)** Li_2CO_3 .

Tous les pics contenus dans les deux diffractogrammes sont fins et intenses indiquant une bonne qualité cristalline des rods de ZnO obtenus.

Dans les deux diffractogrammes, les pics les plus intenses sont indexés (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Aussi, on constate une petite variation de la largeur à mi- hauteur des raies de diffraction entre les deux échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les déformations ε du réseau cristallin dues à d'éventuelles contraintes. La taille moyenne des cristallites (correspondant à la taille des grains formant la particule : figure IV-7) ainsi que les microdéformations ont été estimées à partir:

- de la formule de Scherrer qui permet de calculer l'effet de taille seulement.
- des diagrammes de Williamson-Hall qui permettent la séparation des contributions des tailles de grains ainsi que les microcontraintes à l'élargissement des pics. En effet, les microcontraintes ε dues aux pressions appliquées entre les joints de grains, produiront des distorsions cristallines non uniformes et modifieront ainsi les distances inter-réticulaires $d = d_{hkl}$ du réseau cristallin en engendrant des variations locales entre $d - \Delta d$ et $d + \Delta d$.

Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de compositions (solutions solides) [11].

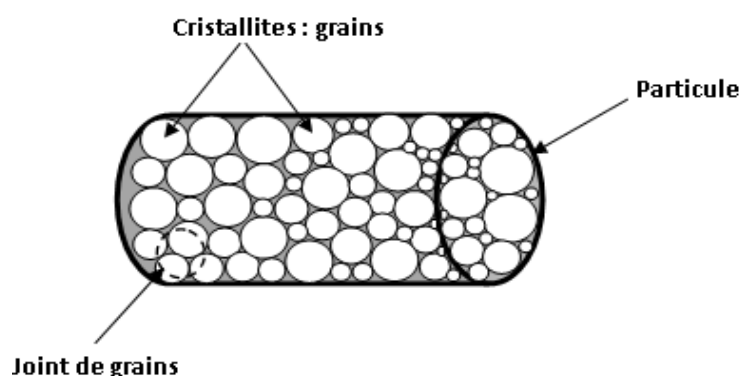


Figure IV-7 : Représentation schématique de la texture d'une particule.

Le tableau IV-3 indique les paramètres de maille du réseau cristallin calculés à l'aide du logiciel X'Pert High Score plus, les tailles des grains obtenus par les deux méthodes citées ci-dessus et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir des diagrammes Williamson-Hall (Fig. IV-8).

Paramètres	Na ₂ CO ₃ (éch# 12)	Li ₂ CO ₃ (éch# 22)	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	3,2522 ± 0,0002	3,2506 ± 0,0004	3,2501
c (Å)	5,2098 ± 0,0003	5,2078 ± 0,0006	5,2071
d_{hkl} (Å)	2,6049 ± 0,00015	2,6039 ± 0,0003	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	35,4269	29,1743	
D (nm) par la Méthode W-H	38,6220 ± 1,1904	25,3017 ± 0,7007	
Microcontrainte ε (no unit) × 10 ⁻⁴	1,5253 ± 0,0680	(-)5,7535 ± 0,0833	

Tableau IV-3

Les paramètres de maille des rods de ZnO (Na₂CO₃) sont supérieurs aux rods de ZnO (Li₂CO₃) ainsi qu'aux paramètres de maille du fichier standard JCPDS (079-2205) ce qui peut indiquer une possible expansion du réseau cristallin de cet échantillon.

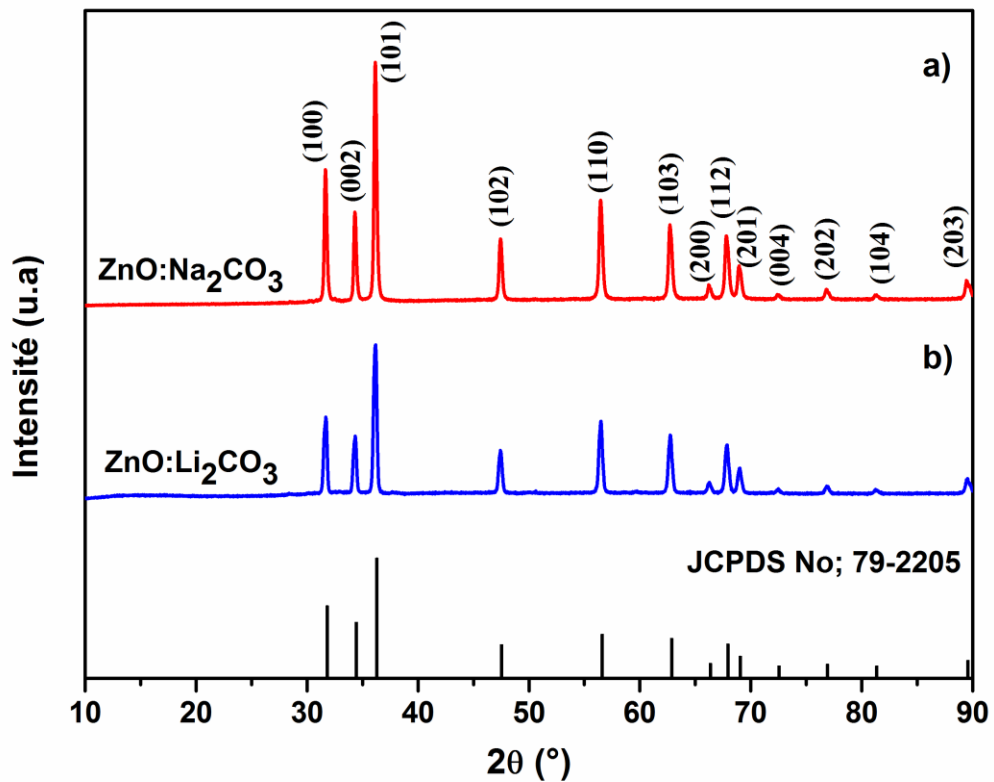


Figure IV-8: Diagrammes Williamson-Hall des mico/nanorods de ZnO obtenus : **a)** synthétisés en présence de Na_2CO_3 ; **b)** synthétisés en présence de Li_2CO_3 .

Les tailles moyennes des cristallites dans l'échantillon 22 sont inférieures à celles de l'échantillon 12. De plus, la taille moyenne des cristallites obtenues par l'équation de Scherrer pour l'échantillon 22 est supérieure à celle obtenue à partir des diagrammes W-H, ce qui dénote une contribution moins importante des microcontraintes dans les pics, contrairement à l'échantillon 12.

Les microcontraintes dans l'échantillon 22 sont négatives (Fig. IV-8-b) désignant ainsi une compression du réseau cristallin, contrairement aux microcontraintes dans l'échantillon 12, qui sont positives (Fig. IV-8-a), et indique plutôt, une expansion du réseau en accord avec les paramètres de maille. En comparant les valeurs des distances interréticulaires d pour les deux échantillons, on constate que la distance du réseau cristallin des rods de ZnO synthétisés en présence de Li_2CO_3 est plus petite que celle des rods synthétisés en présence de Na_2CO_3 . On conclut ainsi, que la présence d'anions Li^+ dans la solution permet la formation de grains de petites tailles ce qui va augmenter le taux de joints de grain dans la particule et accroître les microcontraintes. De plus, le placement de Li^+ sur les sites de Zn et sur les sites interstitiels, va entraîner une diminution de la distance d_{hkl} du réseau cristallin correspondant à une densification des cristaux et donner lieu à une meilleure qualité cristalline.

Cependant, comme cité ci-dessus, la présence du cation Na^+ va entraver l'attachement de Zn^{2+} et par conséquent accroître les lacunes qui peuvent induire des microcontraintes dans le réseau cristallin [12] moins important que dans le cas précédent, ce qui modifiera la distance d_{hkl} du réseau cristallin et donnera lieu à une expansion du réseau.

IV-2-1-3- Etude vibrationnelle :

L'étude de la diffusion Raman sur les échantillons 12 et 22 fournit des informations qui viennent en complément de celles données par la diffraction des rayons X sur la structure des micro/nanorods de ZnO synthétisés en présence de Na_2CO_3 et Li_2CO_3 respectivement. Les spectres de diffusion Raman des échantillons 12 et 22 sont présentés sur la figure IV-9 (a).

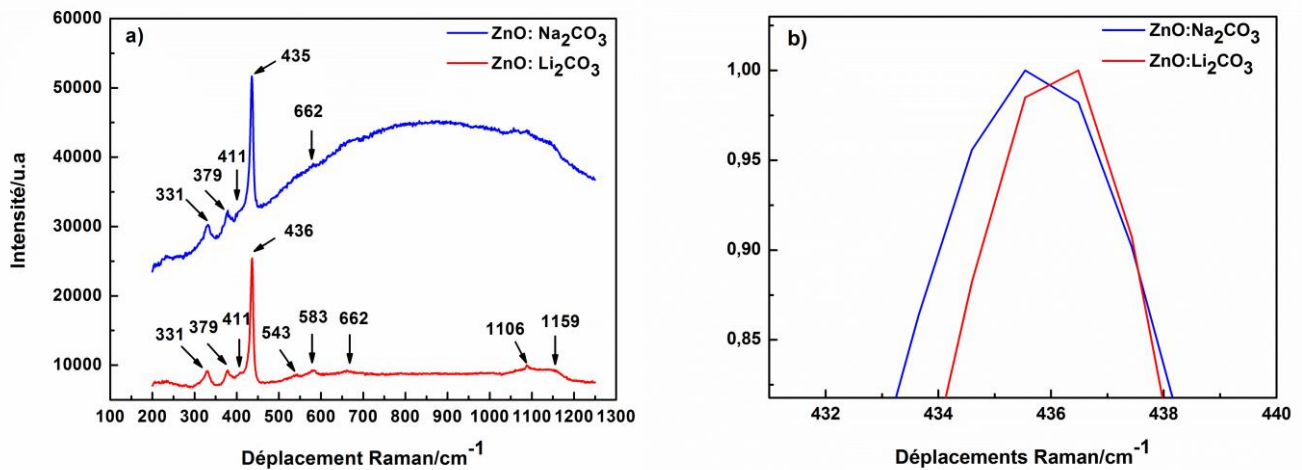


Figure IV-9: a) Spectres de diffusion Raman des micro/nanorods de ZnO synthétisés en présence de Na_2CO_3 et Li_2CO_3 ; b) Intensités normalisées du pic le plus intense.

Les spectres obtenus présentent plusieurs pics correspondant aux modes de vibrations Raman actifs de la structure wurtzite du ZnO avec une symétrie C_{6v} [13-14]. D'après l'allure des deux spectres, on remarque que les rods synthétisés dans la solution contenant le Li_2CO_3 présentent une meilleure qualité cristalline. Les pics dominant à 435 cm^{-1} et 436 cm^{-1} pour les échantillons 12 et 22 respectivement, sont attribués au phonon optique E_2 à haute fréquence (E_2 high) associé uniquement aux atomes d'oxygène. Ces vibrations présentent un shift de 4 à 5 cm^{-1} par rapport au ZnO massif (440 cm^{-1}) [156]. Un léger red shift (déplacement vers les basses énergies) est observé pour le mode vibrationnel E_2 lié à la structure des rods synthétisés en présence de Na_2CO_3 par rapport au mode lié à celle des rods synthétisés en présence de Li_2CO_3 (Fig. IV-9 (b)). D'après Ozugur et al. [15], ces déplacements vers les basses énergies sont dus à l'existence de vacances dans la structure cristalline des nanomatériaux.

Ainsi, les rods synthétisés en présence de Na^+ présentent plus de vacances, ceci est en accord avec notre étude morphologique et structurale. Le pic situé à 331 cm^{-1} est attribué aux processus de diffusion multiple E_{2H-2L} ($E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$). Le pic situé à 379 cm^{-1} est attribué au mode vibratoire A_1 transversale optique ($A_1(\text{TO})$). D'après Alim et al. [16] et Sieber et al. [13], l'observation de tels pics peut indiquer la présence de défauts structuraux ou le désordre induit par dopage dans la structure des nanorods de ZnO. Dans les échantillons 12 et 22, l'activation de ce mode vibrationnel peut être due à l'incorporation de Li^+ et Na^+ dans la structure cristalline des rods de ZnO. Le pic situé à 411 cm^{-1} est attribué au phonon optique E_1 en vibration transverse ($E_1(\text{TO})$). Cependant la vibration longitudinale du phonon optique E_1 ($E_1(\text{LO})$), située à 581 cm^{-1} et relative aux impuretés et défauts dans le ZnO tels que les vacances en oxygène et les positions interstitielles de zinc, n'a été observée que dans le spectre Raman de l'échantillon 22. Ce qui confirme le positionnement du Li^+ dans les sites interstitiels de zinc. Aussi, on note la présence sur le spectre Raman de l'échantillon 22 les modes vibratoires situés à 543 cm^{-1} et 662 cm^{-1} , attribués au mode A_1 longitudinale optique ($A_1(\text{LO})$) et au processus de diffusion multiple $2(E_{2H-2L})$ respectivement. Par ailleurs, d'autres modes vibratoires apparaissent à la fin du même spectre, situés à 1106 cm^{-1} et 1159 cm^{-1} et sont attribués aux phonons longitudinaux optiques (LO) et au mode de vibration $2 A_1(\text{LO})$. Ainsi, il ressort de cette étude que le Li^+ favorise une meilleure qualité cristalline des micro/nanorods de ZnO en s'incorporant dans le réseau cristallin avec une plus grande quantité par rapport à Na^+ . Par conséquent, le Li^+ peut introduire un dopage induit plus conséquent que le Na^+ dans la structure cristalline des rods de ZnO.

IV-2-2-Hydroxydes :

Dans cette série expérimentale, l'utilisation des carbonates comme base a été remplacée par des bases plus fortes que sont les hydroxydes ($\text{NaOH} \geq 99,99\%$, $\text{LiOH.H}_2\text{O} \geq 99\%$, $\text{KOH} \geq 99,99\%$, Aldrich) afin d'étudier leur influence sur le changement de morphologie des rods de ZnO en comparaison à ceux de la 1^{ère} série. L'hydrolyse de ces bases dans un milieu aqueux correspond aux équations suivantes :



Le tableau IV-4 indique les conditions expérimentales de l'ensemble des échantillons de cette deuxième série.

Numéro de l'échantillon	Base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) de la base	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	PH
#23	NaOH	4,347/0,132	4,47/0,745	X	11,35
#24		2,1731/0,066	4,47/0,745	NaCl/0,2893	11,25
#25		1,075/0,033	4,47/0,745	X	11,25
#26	LiOH, H ₂ O	4,347/0,132	$9,379/\frac{M_{LS}}{2}=1,49$	X	11,70
#27		2,1731/0,066	9,379/1,49	X	11,08
#28		1,075/0,033	9,379/1,49	X	11,07
#29		4,347/0,132	4,689/0,745	X	10,49
#30	KOH	1,075/0,033	45,389/5,392	X	13,36

Tableau IV-4

Le tableau IV-5 indique la quantité des échantillons ainsi que la couleur du surnageant et celle de la poudre obtenus.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#23	Transparente	1496	Blanche
#24	Transparente	761	Blanche
#25	Transparente	270,8	Blanche
#26	Jaune pâle	774	Blanche
#27	Transparente	Petite quantité pour MEB	/
#28	Jaune très clair (solution colloïdale)	1,8	Rose
#29	Transparente	1381	Blanche
#30	Jaune orangé (solution colloïdale)	2	Orange

Tableau IV-5

IV-2-2-1- Etude morphologique :

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par MEB afin d'étudier les morphologies résultantes :

a) NaOH :

La figure IV-10 (a-c) présente les images MEB des échantillons 23-25 synthétisés à partir de solutions contenant des quantités variables du précurseur et une quantité fixée de NaOH.

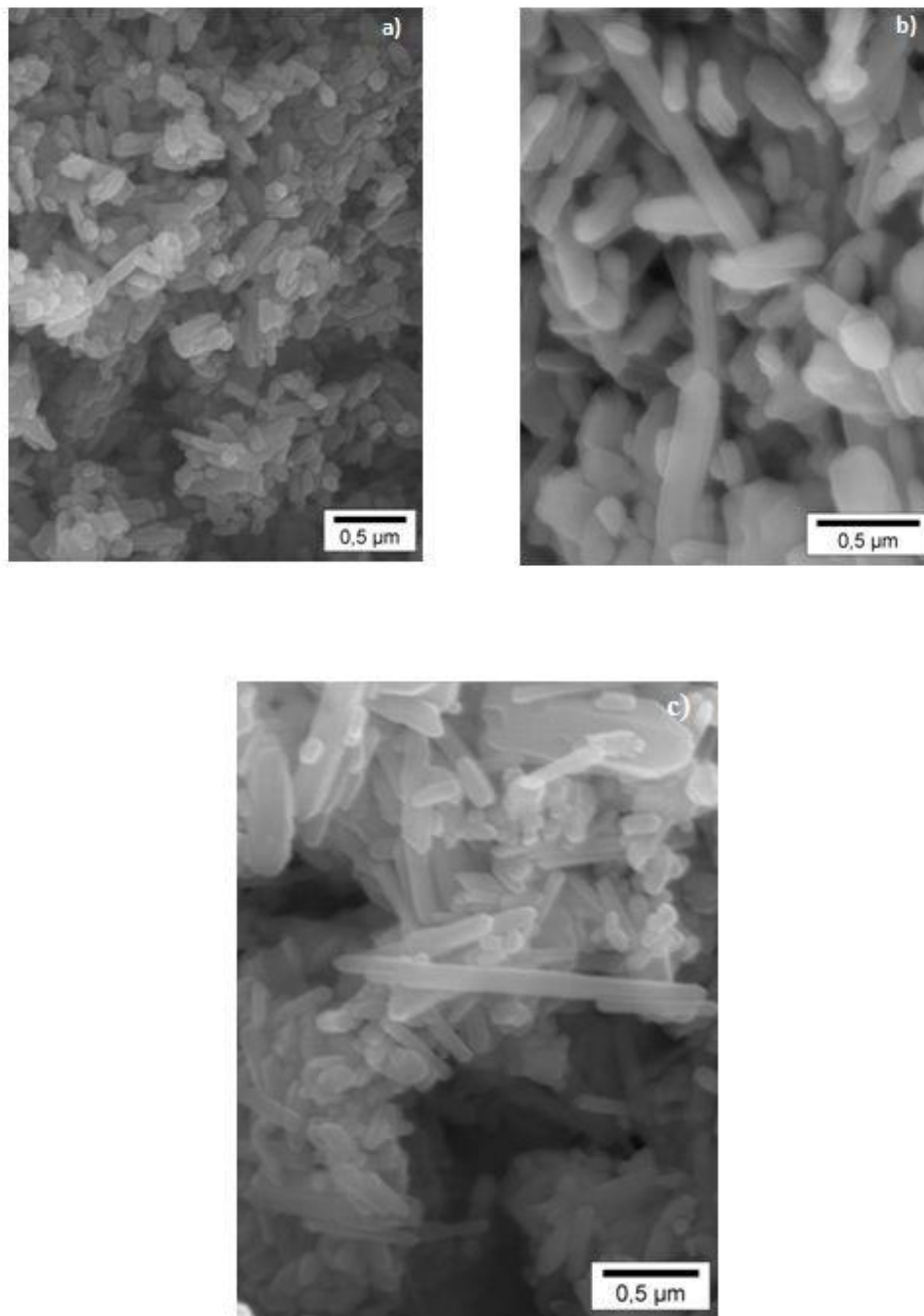


Figure IV-10 : Images MEB des morphologies résultantes des nanostructures de ZnO obtenues avec 4.47g de NaOH et différentes quantités d'acétate de zinc: **a)** 4.347g; **b)** 2.1731g ; **c)** 1.075g.

A partir des images MEB, on observe une évolution dans la morphologie des particules, lorsque la quantité du précurseur utilisée varie. Ainsi avec l'utilisation de 4.347 g d'acétate de zinc (Fig. IV-10 (a)), la poudre obtenue est un mélange de taille nanométrique entre particules anisotropiques (petits rods) et autres plutôt sphériques. La diminution de cette quantité à une valeur de 2.1731g correspondant à la moitié de la précédente masse (Fig. IV-10 (b)), favorise une plus grande densité de particules (rods). Cependant la présence de particules de forme sphérique est toujours constatée et cela malgré l'utilisation du sel NaCl afin d'augmenter l'ionité du milieu. On constate aussi une augmentation de la taille par rapport à la figure IV-10 (a). La division de la masse d'acétate de zinc 2.1731 encore par deux, augmente plus la possibilité de formation de rods par rapport aux particules sphériques (Fig. IV-10 (c)). Une meilleure distribution de taille ainsi qu'un allongement des longueurs de rods sont également observés. On peut donc conclure à partir de ces observations que lorsque le rapport entre la molarité de la base et celle du précurseur augmente, l'apport en OH^- augmente aussi et on constate la formation de plus de particules anisotropiques (rods) ainsi que l'amélioration de la distribution en taille.

b) LiOH :

La figure IV-13 (a-b) présente les images MEB des échantillons 26-27 et l'image TEM de l'échantillon 28 (Fig. IV-13 (c)), obtenus à partir de solutions contenant des quantités variables de précurseur (l'acétate de zinc) et une quantité fixée de LiOH, avec des rapports entre la molarité de la base et la molarité du précurseur : 11.288, 22.576 et 45.152 respectivement.

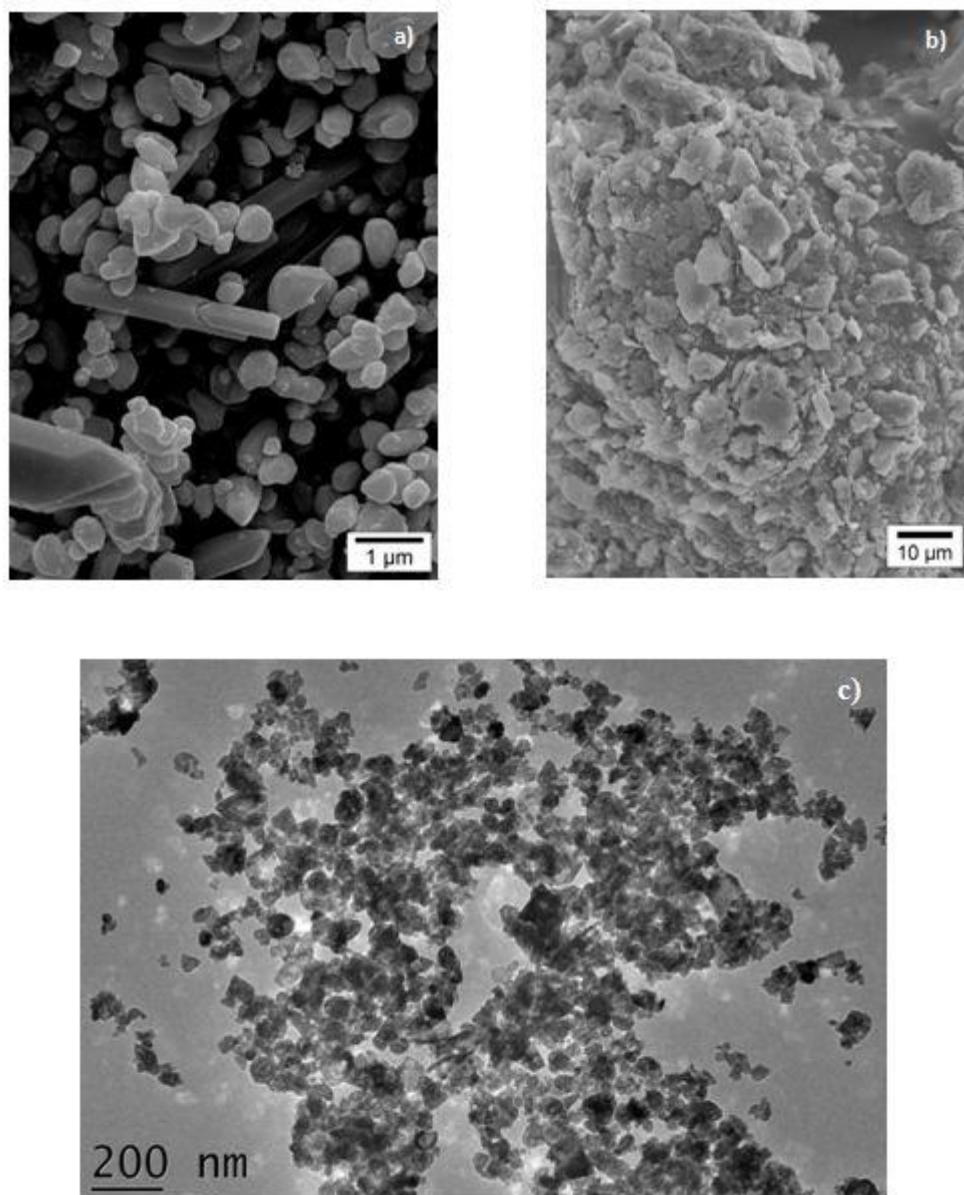


Figure IV-11: Images MEB et TEM des morphologies résultantes de ZnO obtenus avec 9,379g de LiOH et différentes quantités d'acétate de zinc: **a)** 4,347g; **b)** 2,1731g ; **c)** 1,075g.

La figure IV-12 représente l'image MEB de l'échantillon 29, obtenu à partir de la solution contenant comme base l'hydroxyde de lithium et dont le rapport entre la molarité de la base et celle du précurseur est égale à 5.644.

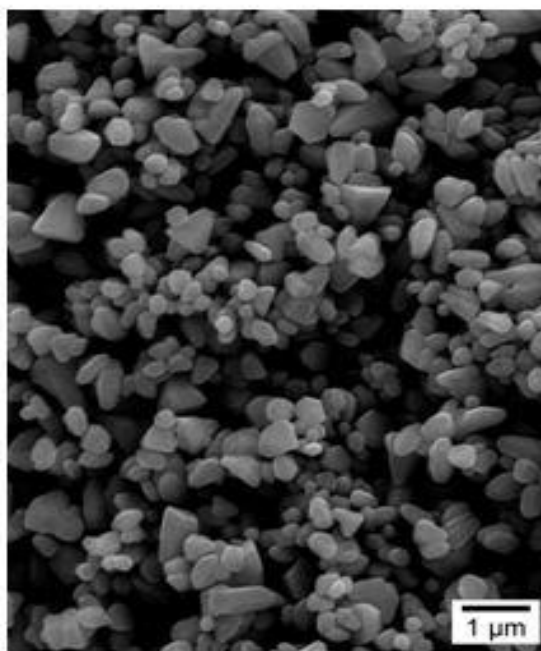


Figure IV-12: Image MEB avec 4.689g de LiOH et 4.347g d'acétate de zinc.

A partir des images MEB et TEM, on constate que les morphologies des structures obtenues se modifient en fonction de la quantité de précurseur utilisée et des rapports entre la molarité de LiOH et celle de l'acétate de zinc. L'utilisation de 4,347 g d'acétate de zinc avec deux quantités différentes de LiOH : 9.379g et 4.689g (Fig. IV-11 (a) et Fig. IV-12), a donné lieu à une variation de la morphologie des particules obtenues. Dans le premier cas, les structures sont plutôt de taille nanométrique avec une grande distribution de taille et plusieurs formes : sphériques, coniques avec des bases hexagonales et d'autres pas très bien facettées. En revanche, dans le deuxième cas, on constate la présence de quelques rods formés et bien facettés avec et sans extrémités coniques. Ceci est dû à l'augmentation du rapport entre les molarités de la base et celle du précurseur, passant de 5.644 à 11.288 et favorisant ainsi l'augmentation de l'apport OH^- ce qui a permis la croissance de micro/nanorods de longueur micrométrique. Par ailleurs, lorsque ce rapport est passé à 22.576, aucune formation de particule n'a été constatée (Fig. IV-11 (b)). Néanmoins, l'augmentation du rapport à 45.152, a favorisé la croissance d'une grande densité de nanoparticules (Fig. IV-11 (c)). Cependant, on n'a pas constaté la croissance de structures 1D, malgré le grand apport des OH^- . Ce résultat montre que les phases de nucléation et celle de croissance n'ont pas été séparées. Par conséquent, la formation des rods n'est pas uniquement liée à l'apport des OH^- mais aussi au nombre et à la distribution de taille des germes formés dans un premier lieu.

Sur les images MEB, on constate aussi que la vitesse de croissance des plans (0001) et (10 $\bar{1}$ 1) n'est pas la même pour tous les rods. On remarque en effet la présence de faces pyramidales sur certaines extrémités (bords coniques), ainsi que des faces polaires sur d'autres. De ce fait, la modification de la densité de charge apportée par le cation Li⁺ sur les faces polaires (0001) des rods de ZnO n'est pas semblable à ceux synthétisés à partir de solutions contenant du carbonate de lithium. Ce résultat confirme que la modification de la densité des charges sur les faces polaires des rods de ZnO n'est pas uniquement due à l'incorporation du cation Li⁺ dans la structure cristalline, mais aussi à la présence des anions hydroxydes OH⁻ qui vont augmenter le taux de concentration du précurseur $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Celui-ci va modifier la vitesse de condensation et par conséquent la taille et la morphologie de la particule finale.

c) KOH :

La figure IV-13 représente l'image MEB à effet de champ (FE-SEM) ainsi que l'image TEM de l'échantillon 30, obtenu à partir de la solution contenant comme base l'hydroxyde de potassium et dont le rapport entre la molarité de la base et celle du précurseur est égale à : 163.39.

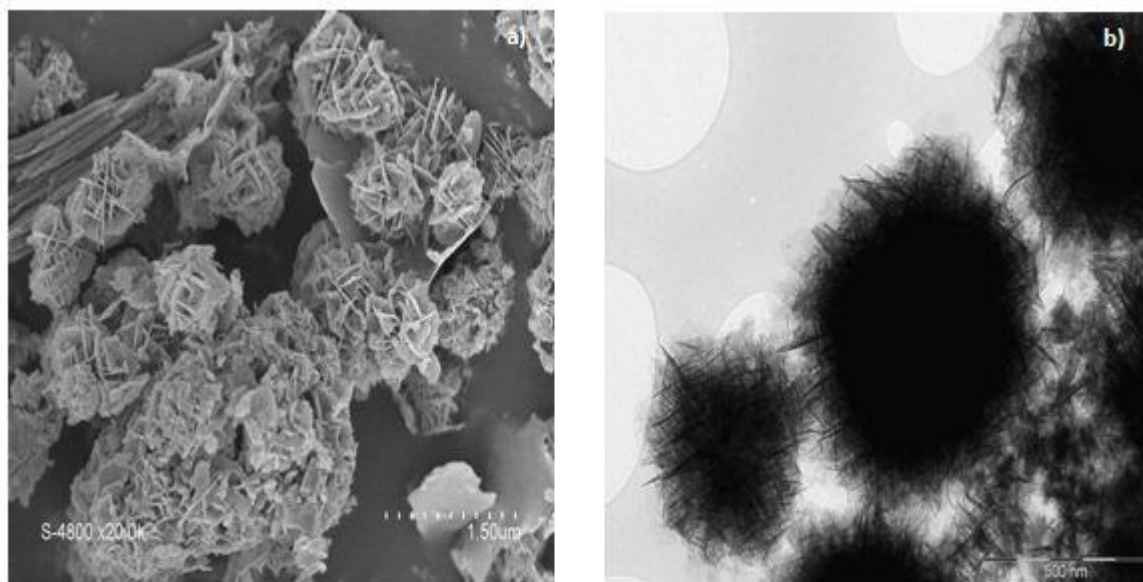


Figure IV-13: Images FE-SEM (a) et TEM (b) de la morphologie résultante des microstructures 3D de ZnO obtenues avec 45,389 g de KOH et 1,075 g d'acétate de zinc et représentant l'échantillon 30.

Les images FE-SEM et TEM montrent des microstructures 3D sous formes de « Roses des Sables ». Ces microstructures sont composées de nano feuillets (2D) dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm (Fig. IV-14) auto-assemblés aléatoirement dans plusieurs directions et formant ainsi des structures 3D.

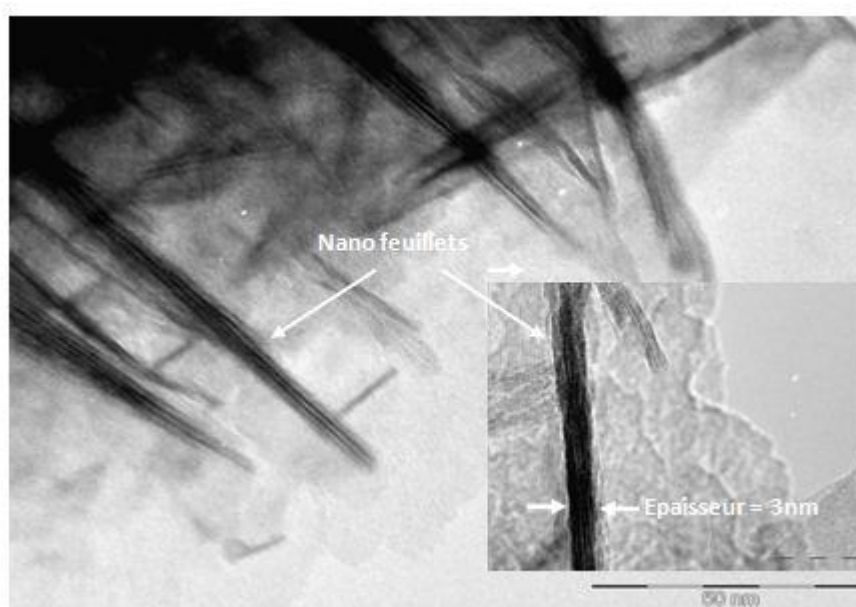


Figure IV-14: Image TEM des nano feuillets (nanosheets) formant les microstructures 3D. L'insert montrant l'épaisseur des nano feuillets.

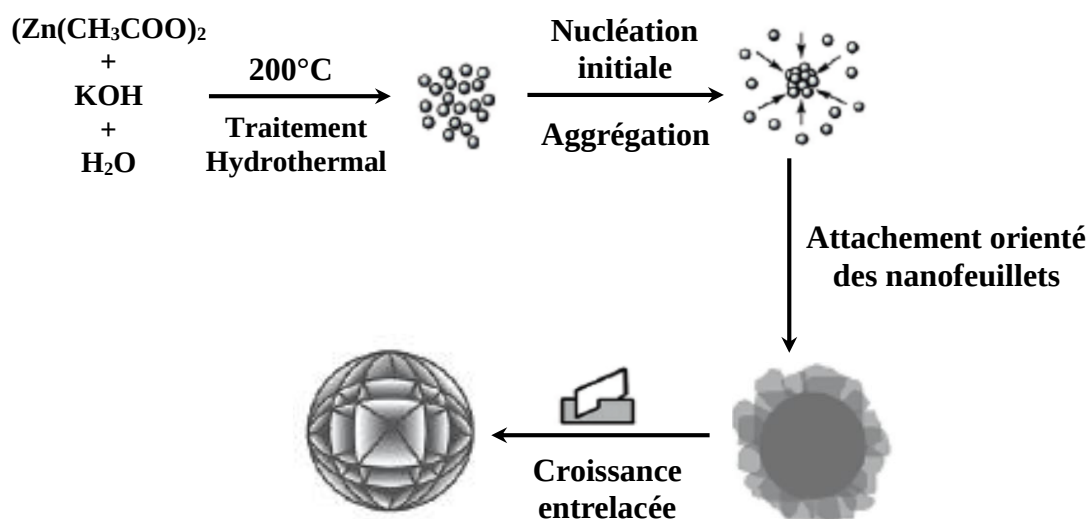


Figure IV-15: Représentation schématique du mécanisme de croissance des microstructures de ZnO en présence de KOH.

De nombreux rapports sur l'auto assemblage de nano feuillets de ZnO en structures 3D dites « hiérarchiques » sont disponibles dans la littérature vu l'intérêt croissant qui leur est accordé. Elles possèdent en effet des structures uniques et de grande surface, ce qui va accroître leurs propriétés chimiques et leur permettre de devenir de bons candidats à des applications potentielles telles que: les détecteurs à gaz ou la photocatalyse. Cependant, développer une méthode de croissance facile, rentable et efficace reste un vrai défi pour ce type de structures.

Wang et *al.* ont préparé des superstructures hiérarchiques de ZnO creuses par une approche simple et ont étudié leurs propriétés optiques [17]. Le groupe de Zhou a synthétisé des nanofeuillets ZnO assemblés en structures hiérarchiques poreuses à partir d'une approche hydrothermale [18]. Wang et ses collaborateurs ont synthétisé des structures hiérarchiques poreuses de ZnO, avec l'aide de la glycine, de Na_2SO_4 et du polyvinylpyrrolidone (PVP) [19]. Mais les méthodes mentionnées ci-dessus nécessitent soit un mode opératoire compliqué soit l'utilisation d'additifs ou surfactants organiques qui peuvent altérer les surfaces finales des structures hiérarchiques et par conséquent diminuer leurs propriétés d'absorption et photo-dégradation [20].

Les structures hiérarchiques obtenues par notre mode opératoire simple n'ont pas nécessité l'utilisation d'additifs ou de surfactants organiques.

IV-2-2-2- Etude Structurale :

a) NaOH :

Les propriétés structurales des nanostructures obtenues, ont été étudiées à partir des mesures de diffraction de rayons X effectuées sur les échantillons 23, 24 et 25. La figure IV-16 présente les diffractogrammes des échantillons obtenus. L'identification des phases a été réalisée sur la base de la banque de données JCPDS. Les pics observés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale würtzite de l'oxyde de zinc conformément au fichier standard JCPDS (79-2205). L'ensemble des pics contenus dans les trois diffractogrammes est fin et intense indiquant une bonne qualité cristalline des nanostructures de ZnO obtenues. Néanmoins, les pics appartenant aux diffractogrammes des échantillons 23 et 25 (Fig. IV-16 (a) et (c)) sont plus intenses que ceux de l'échantillon 24 (Fig. IV-16 (b)).

Dans les trois diffractogrammes, les pics les plus intenses sont indexés (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, une variation de la largeur à mi-hauteur des raies est observée sur les spectres de diffraction.

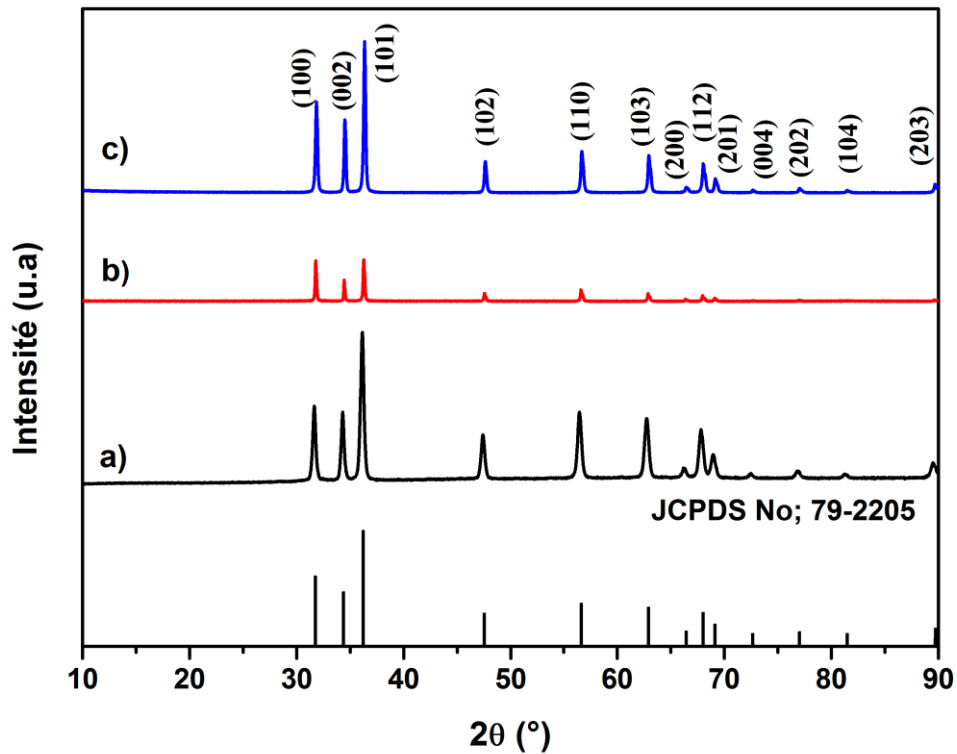


Figure IV-16 : Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO obtenus avec 4,47g de NaOH et différentes quantités d'acétate de zinc: **a)** 4,347g; **b)** 2,1731g ; **c)** 1,075g.

Le tableau IV-6 indique les paramètres de maille du réseau cristallin calculés à l'aide du logiciel X'Pert High Score plus, les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Scherrer et des diagrammes de Williamson-Hall (Fig. IV-16) sont reportées également.

Paramètres	Ech #23	Ech #24	Ech #25	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,2522 \pm 0,0004$	$3,2506 \pm 0,0007$	$3,2495 \pm 0,0008$	3,2501
c (Å)	$5,2094 \pm 0,0006$	$5,2060 \pm 0,0001$	$5,2060 \pm 0,0001$	5,2071
d_{hkl} (Å)	$2,6047 \pm 0,0003$	$2,603 \pm 0,00005$	$2,603 \pm 0,00005$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	26,4784	68,2065	48,5193	
D (nm) par la Méthode W-H	$33,1706 \pm 1,2089$	$77,0295 \pm 3,3111$	$60,5472 \pm 1,8732$	
Contrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$4,6019 \pm 0,0303$	$1,7226 \pm 0,0132$	$2,7035 \pm 0,0149$	

Tableau IV-6

Les paramètres de maille des nanostructures de ZnO pour l'échantillon 23 qui correspond à un rapport de $\frac{M_{NaOH}}{M_{ac\acute{e}tate\ zinc}} = 5,644$ sont supérieurs aux paramètres de maille du fichier standard JCPDS (079-2205). Ce qui peut s'expliquer par une expansion du réseau cristallin de cet échantillon et qui est confirmé par la distance réticulaire où on remarque que d_{hkl} (éch 23) $>$ d_{hkl} (JCPDS (079-2205)). Tandis que, les paramètres de maille pour les échantillons 24 et 25 correspondant à un rapport de $\frac{M_{NaOH}}{M_{ac\acute{e}tate\ zinc}} = 11,288$ et 22,576 respectivement, sont inférieurs aux paramètres de maille du fichier standard JCPDS (079-2205) traduisant ainsi une proximité des plans du réseau cristallin qui implique une augmentation de la densité des matériaux 24 et 25. La comparaison entre les distances d_{hkl} des échantillons 24 et 25 et le fichier JCPDS (079-2205) confirme ce résultat.

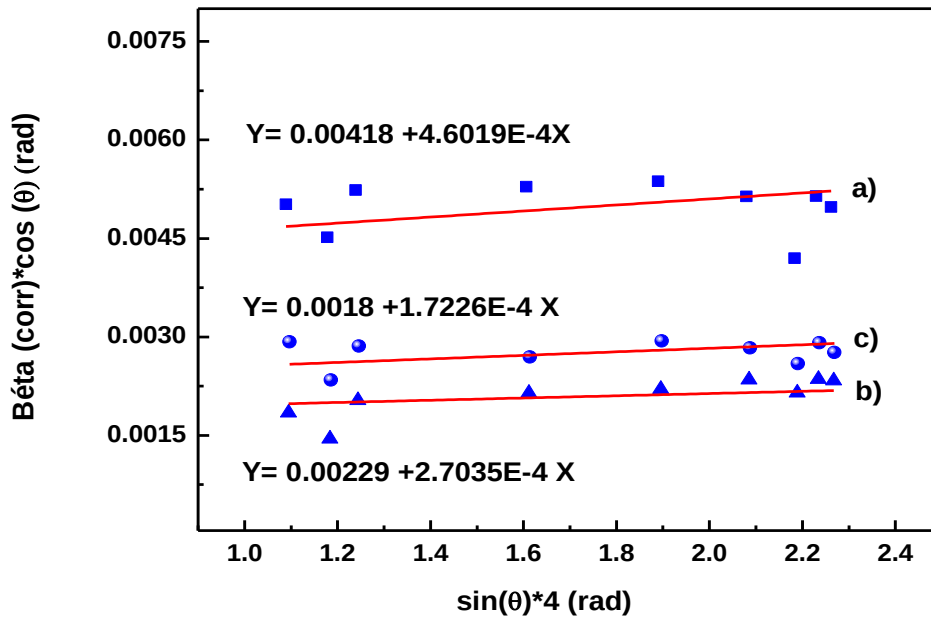


Figure IV-17: Diagrammes Williamson-Hall des nanostructures de ZnO obtenues avec 4,47g de NaOH et pour des quantités d'acétate de zinc: **a)** 4,347g (# 23); **b)** 2,1731g (# 24); **c)** 1,075g (# 25).

Les tailles de cristallites de l'échantillon 23 sont inférieures à celles des échantillons 24 et 25. Aussi, d'après les diagrammes de Williamson-Hall, on constate que le nombre de points appartenant à la droite pour l'échantillon 23 est inférieur aux nombres de points des échantillons 24 et 25, ce qui indique une dispersion de tailles de cristallites et de microcontraintes pour cet échantillon (Fig. IV-17-a). L'ensemble des microcontraintes des diagrammes est positif (Fig. IV-17) désignant une expansion du réseau.

Cependant, en comparant les valeurs de ces dernières, on constate que les microcontraintes # 23 > microcontraintes #25 > microcontraintes #24. Ce qui est en bon accord avec la variation des tailles de cristallites. En effet, la diminution des tailles des cristallites conduit à l'accroissement des joints de grains. Aussi, d'après Biju et *al.* [12], l'association des vacances présentes dans le réseau cristallin aux joints de grains augmente les microcontraintes. Par conséquent, les contraintes dans l'échantillon 23 peuvent être également dues à la présence d'un plus grand taux de vacances dans la structure des nanoparticules de ZnO.

En outre, les tailles moyennes des cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer pour les échantillons 23 et 24 sont plus proches des tailles obtenues à partir des diagrammes W-H. Contrairement à l'échantillon 25, où on constate une plus grande différence entre la taille des cristallites calculée à partir de la formule de Scherrer et celle obtenue à partir des diagrammes W-H ($D_{Scherrer} < D_{W-H}$). Ceci indique que la contribution des contraintes dans la largeur des pics du diffractogramme de l'échantillon 25 est plus importante que celles des échantillons 23 et 24. L'augmentation de la taille des cristallites de # 25 constatée dans les diagrammes W-H, peut désigner un rapprochement des plans du réseau ce qui réduit les paramètres cristallins et donne lieu à une augmentation de la densité du matériau. Par conséquent, l'augmentation du taux des ions OH^- dans la solution dû à l'augmentation du rapport entre la molarité de la base et celle du précurseur favorise la croissance de matériaux plus denses et contenant moins de vacances, ce qui améliore leur cristallinité.

b) LiOH :

Des mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées sur les échantillons 26 et 29 afin d'étudier les propriétés structurales des nanostructures obtenues. Par ailleurs, suite à l'obtention d'une solution colloïdale après le traitement hydrothermal de l'échantillon 28, une très faible quantité de poudre a été récupérée, ce qui n'a pas permis d'effectuer des mesures de DRX sur cet échantillon. La figure IV-18 présente les diffractogrammes des échantillons 26 et 29. Les pics observés sur ces diffractogrammes ont été indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale wurtzite de l'oxyde de zinc conformément au fichier standard JCPDS (79-2205). Tous les pics contenus dans les diffractogrammes sont fins et intenses indiquant une bonne qualité cristalline des nanostructures de ZnO obtenues.

Les pics les plus intenses dans les deux diffractogrammes, sont indexés (101), en accord avec l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, une variation de la largeur à mi-hauteur des raies est observée sur les spectres de diffraction.

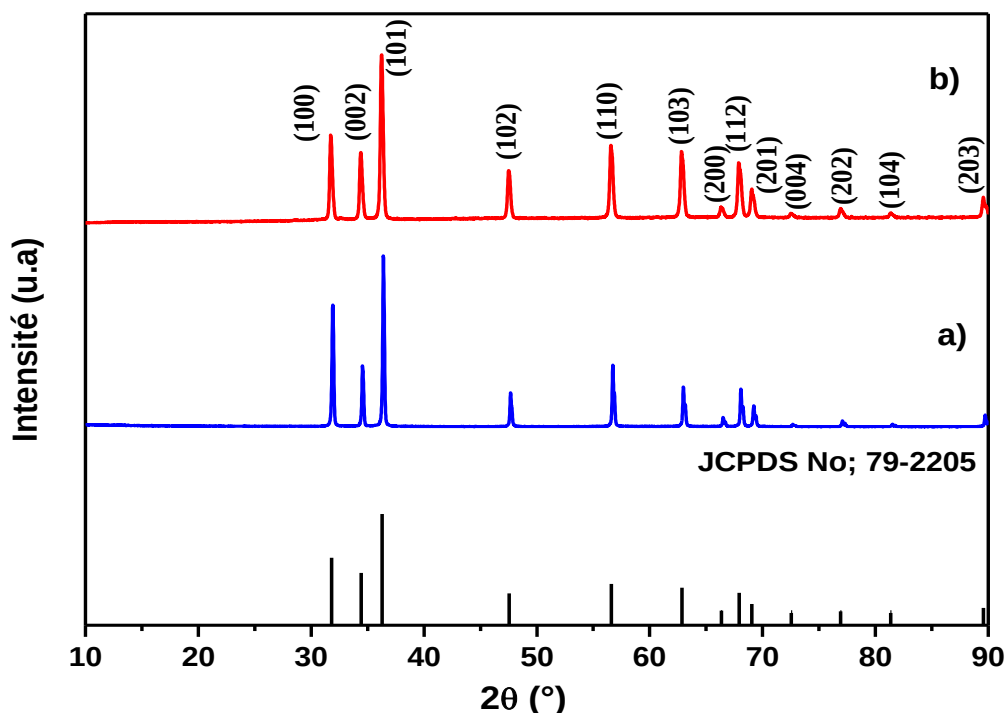


Figure IV-18 : Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO obtenus avec 4,347g d'acétate de zinc et différentes quantités de LiOH: **a)** 9.379g; **b)** 4.689g.

Le tableau IV-7 indique les paramètres de maille du réseau cristallin calculés en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus, ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Scherrer et des diagrammes de Williamson-Hall (Fig. IV-19).

Paramètres	Ech #26	Ech #29	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,2502 \pm 0,0009$	$3,2509 \pm 0,0005$	3,2501
c (Å)	$5,207 \pm 0,0001$	$5,2085 \pm 0,0007$	5,2071
d_{hkl} (Å)	$2,6035 \pm 0,00005$	$2,6043 \pm 0,00035$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	69,6578	42,9532	
D (nm) par la Méthode W-H	$66,0253 \pm 2,2809$	$33,9005 \pm 2,6064$	
Contrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$(-),0958 \pm 0,0399$	$(-),4596 \pm 0,0174$	

Tableau IV-7

Les paramètres de maille des nanostructures de ZnO de l'échantillon 26 sont en accord avec les paramètres de maille du fichier standard JCPDS (079-2205). Tandis que les paramètres de maille des nanostructures obtenues dans l'échantillon 29 sont légèrement supérieures à ceux du fichier (079-2205).

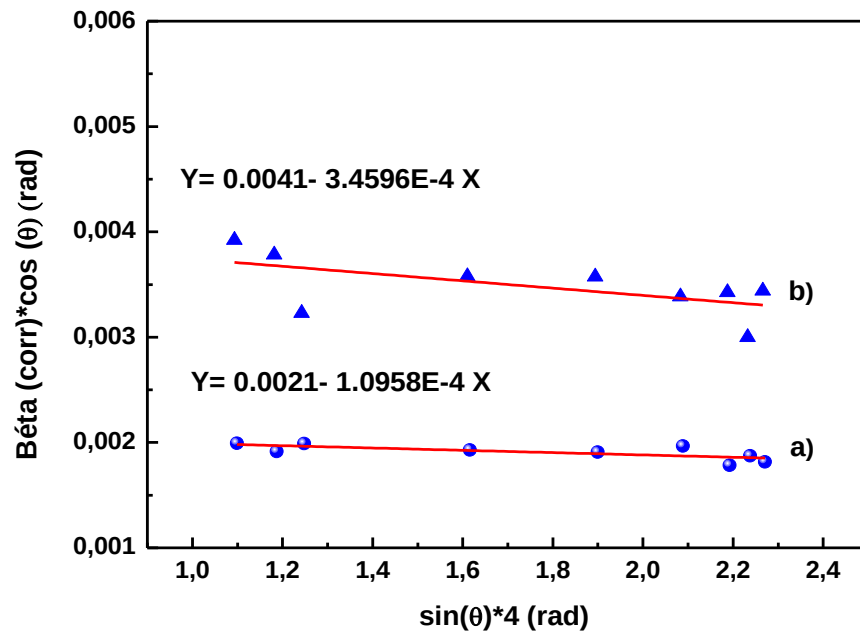


Figure IV-19: Diagrammes Williamson-Hall des nanostructures de ZnO obtenues avec 4,347g d'acétate de zinc et différentes quantités de LiOH: **a)** 9,379g; **b)** 4,689g.

Les tailles moyennes des cristallites dans l'échantillon 26 sont supérieures à celles de l'échantillon 29. En outre, on constate que le nombre de points appartenant à la droite représentant le fit de l'échantillon 29 sur les diagrammes de Williamson-Hall, est inférieur au nombre de points par rapport à l'échantillon 26. Ceci traduit une plus grande dispersion de tailles de cristallites et de microcontraintes lorsque le rapport de la molarité de la base et celle du précurseur diminue (Fig. IV-19-b). Ce résultat confirme la dispersion des tailles des cristallites et des contraintes observées lors de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium comme base et avec un rapport de

$$\frac{M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{acétate zinc}}} = 5,644.$$

Les microcontraintes obtenues à partir des deux diagrammes sont négatifs (Fig. IV-19) indiquant une compression du réseau liée à une diminution de vacances. En comparant les valeurs absolues de ces dernières, on constate que les microcontraintes # 29 > microcontraintes # 26. Ce qui est en bon accord avec la variation des tailles de cristallites.

Ainsi la croissance des nanostructures d'oxyde de zinc en présence du Li^+ quelque soit le type de base, favorisera la formation de réseaux cristallins compressés, contenant un faible taux de vacances, ce qui confirme l'influence du Li^+ dans l'obtention de cristaux de ZnO de bonne qualité cristalline. Par ailleurs, les cristallites de ZnO formées en présence de Li^+ sont globalement plus petites que celles obtenues en présence de Na^+ .

Bases	Mol de la base/Mol du précurseur	Tailles moyennes des cristallites (nm)
Na_2CO_3	43,849	$38,6220 \pm 1,1904$
Li_2CO_3	2,667	$25,3017 \pm 0,7007$
NaOH	5,644	$33,1706 \pm 1,2089$
	11,288	$77,0295 \pm 3,3111$
LiOH	5,644	$33,9005 \pm 2,6064$
	11,288	$66,0253 \pm 2,2809$

Tableau IV-8

c) KOH :

Suite au traitement hydrothermal de l'échantillon 30, une solution colloïdale de couleur orange a été obtenue ; la procédure de récupération de la poudre n'a pas permis l'obtention d'une grande masse. Afin d'effectuer les mesures de diffraction de rayons X, un support en quartz a été utilisé pour contenir la faible quantité de poudre. La figure IV-20 présente le diffractogramme de l'échantillon obtenu. L'identification de phase a été réalisée sur la base de la banque de donnée JCPDS.

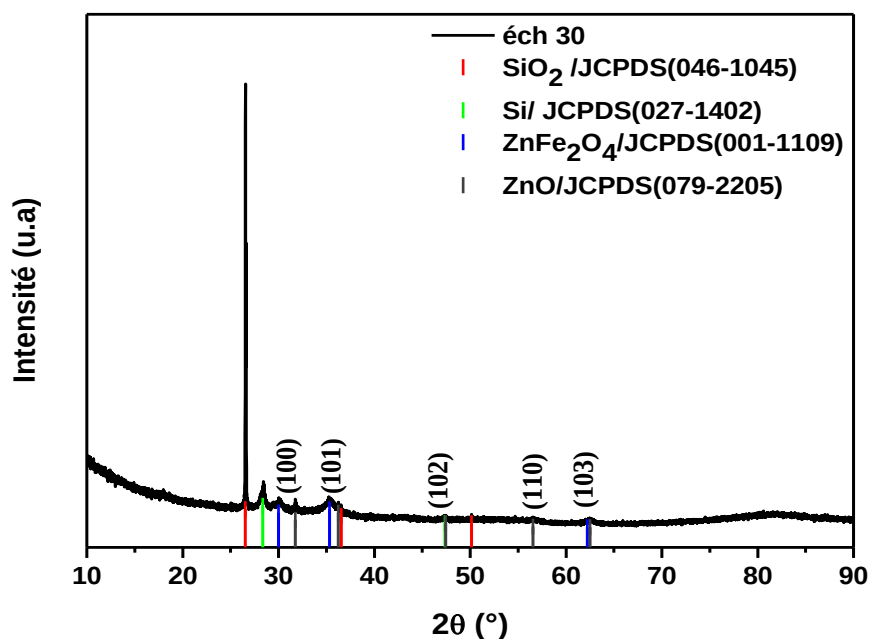


Figure IV-20 : Diffractogramme des rayons X des nanostructures de ZnO obtenues avec 4.347g d'acétate de zinc et 45.389g de KOH.

L'indexation des pics contenus dans le diffractogramme de l'échantillon 30 a montré la présence de SiO_2 et de Si qui est due au porte échantillon en quartz, suivant les plans correspondant : (101), (110), (112) et (111), (220) respectivement, conformément aux fichiers JCPDS : SiO_2 (046-1045) et Si (027-1402). Par ailleurs, l'indexation a montré aussi la présence de fer dans l'échantillon 30 sous la forme du composé ZnFe_2O_4 suivant les plans (220), (311) et (440) conformément au fichier JCPDS: ZnFe_2O_4 (001-1109). Ce phénomène est probablement dû à la faible corrosion du thermocouple de l'autoclave en contact avec la solution contenant l'acétate de zinc et l'hydroxyde de potassium, ce qui a provoqué un dopage induit des nanostructures obtenues.

La formation de nanostructures de ZnO de type hexagonal würtzite a été démontrée par la présence de pics suivant les plans (100), (101), (102), (110) et (103) conformément au fichier JCPDS : ZnO (079-2205). Les pics correspondant à ZnO ne sont pas très intenses en raison de la difficulté des mesures de diffraction des rayons X avec une très faible quantité de poudre présente dans le porte échantillon.

Le tableau IV-9 regroupe les paramètres de maille calculés à partir des équations (IV-1) et (IV-2), ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Scherrer et des diagrammes de Williamson-Hall (Fig. IV-21).

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{IV-1})$$

Paramètres	Ech. 30	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	3,2515	3,2501
c (Å)	5,2183	5,2071
d_{hkl} (Å)	2 ,60915	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	73,8258	
D (nm) par la Méthode W-H	$74,5446 \pm 1,4387$	
Contrainte ε (no unit) $\times 10^{-3}$	$1,73 \pm 0,5942$	

Tableau IV-9

Les paramètres de maille des nanostructures de ZnO de l'échantillon 30 sont supérieurs à ceux de la maille du fichier standard JCPDS (079-2205). Par ailleurs, d_{hkl} (éch 30)> d_{hkl} (JCPDS (079-2205)) ce qui peut indiquer une expansion du réseau.

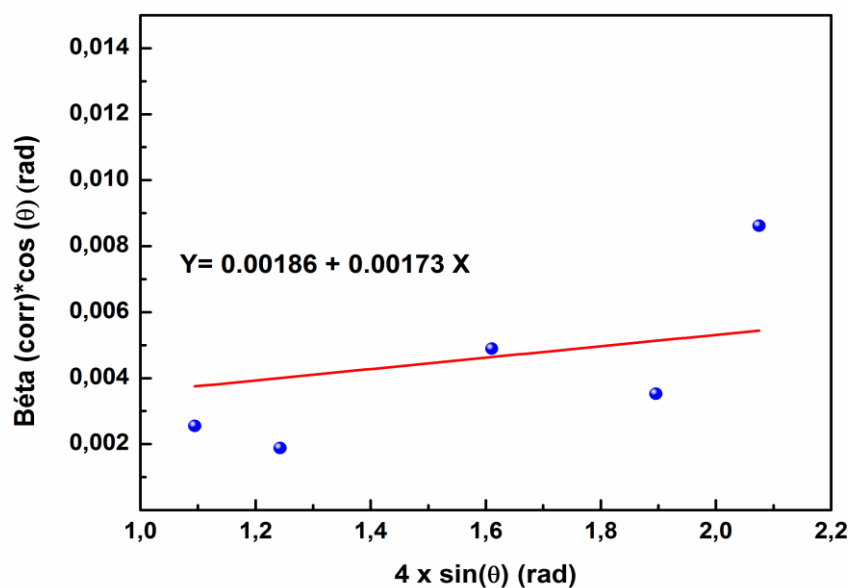


Figure IV-21: Diagrammes Williamson-Hall des nanostructures de ZnO obtenues avec 4.347g d'acétate de zinc et 45.389g de KOH.

Les tailles moyennes des cristallites dans l'échantillon 30 calculées à partir de la formule de Scherrer sont proches de celles obtenues à partir du diagramme W-H. En outre, on constate qu'un faible nombre de points appartient à la droite représentant le fit sur le diagramme W-H. Ceci dénote une plus grande dispersion de tailles de cristallites et de microcontraintes. Ces dernières, obtenues à partir du diagramme sont positives (Fig. IV-21) indiquant ainsi une expansion du réseau cristallin. En comparant les valeurs des microcontraintes de l'échantillon 30 avec celles des échantillons 23, 24, 25, 26 et 29, on remarque qu'elles sont bien supérieures. L'accroissement des microcontraintes dans l'échantillon 30, pourrait être expliqué par un auto-assemblage des nanofeuillets. Ce phénomène va induire une augmentation des vacances à l'intérieur du réseau consécutive à la diffusion des réactifs à la surface et au lissage du contour de l'accolement des nanofeuillets et ainsi diminuer l'énergie finale des surfaces [21]. Ce résultat est en accord avec le mécanisme de croissance cité ci-dessus.

IV-2-2-3- Etude optique:

a) NaOH :

Les spectres d'absorption des échantillons 23, 24 et 25 sont représentés sur la figure IV-22.

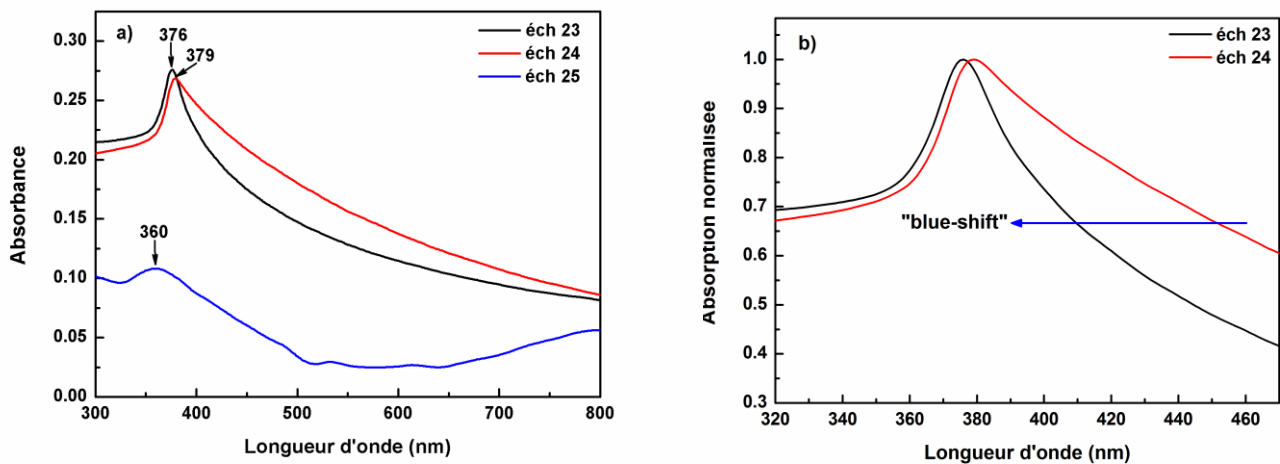


Figure IV-22: a) Spectres d'absorption des nanostructures de ZnO obtenues avec 4,47g de NaOH et pour des quantités d'acétate de zinc: 4,347g (# 23) ; 2,1731g (# 24); 1,075g (# 25) ; **b)** Absorption normalisée des échantillons 23 et 24.

D'après la figure IV-22 (a), on constate la présence de maximums d'absorption situés à 376 nm, 379 nm, 360 nm pour les échantillons 23, 24 et 25 respectivement. Aussi, on remarque que l'absorption dans le cas des échantillons 23 et 24 est moins diffuse que dans le cas de l'échantillon 25. En outre, les propriétés optiques des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de leurs tailles et formes qui déterminent leur dispersion dans le milieu [22]. Par conséquent la dispersion des particules appartenant aux échantillons 23 et 24 dans le milieu de mesure est meilleure par rapport aux particules de l'échantillon 25. Par ailleurs d'après les images MEB, nous constatons une variation de morphologie plus importante pour l'échantillon 23 où le mélange de rods et de particules sphériques est plus distinct. Ce qui a dû modifier aussi l'absorption de cet échantillon. Dans la figure IV-22 (b), on constate un « blue shift » représentant un déplacement du maximum d'absorption vers les petites longueurs d'onde, ce qui indique une diminution de la taille des cristallites. Le tableau IV-10 rassemble les valeurs des gaps optiques obtenues à partir de la figure IV-23.

Numéro de l'échantillon	Valeurs du gap optique (eV)
23	3,05998
24	3,01269
25	3,02083

Tableau IV-10

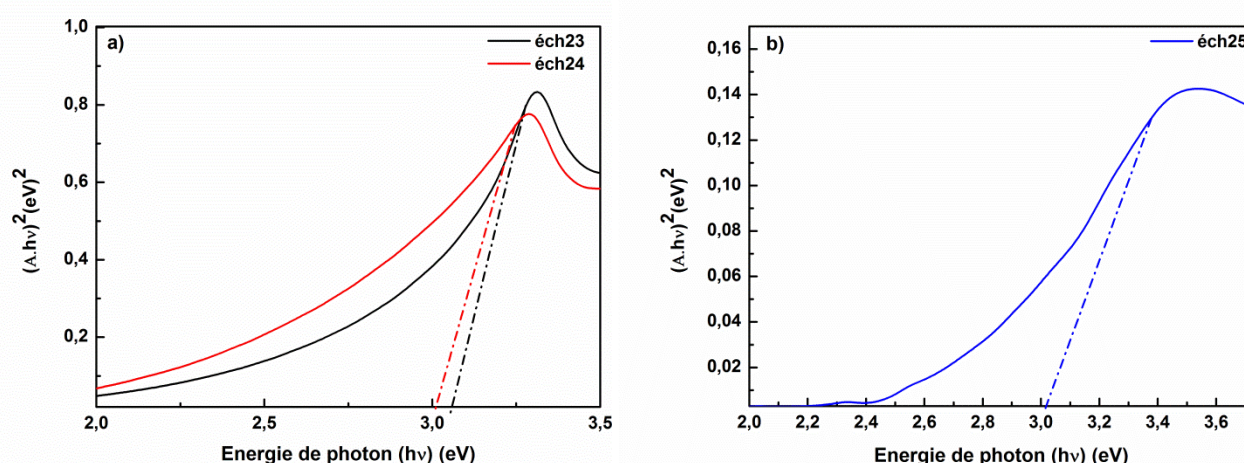


Figure IV-23: Détermination du gap optique par extrapolation des nanostructures de ZnO pour les échantillons: **a)** 23- 24; **b)** 25.

D'après le tableau IV-10, on constate que les valeurs obtenues des gaps optiques sont en accord avec les tailles de cristallites obtenues à partir de l'étude structurale (tableau IV-6).

b) LiOH :

La figure IV-24 représente les spectres d'absorption des échantillons 26, 28 et 29.

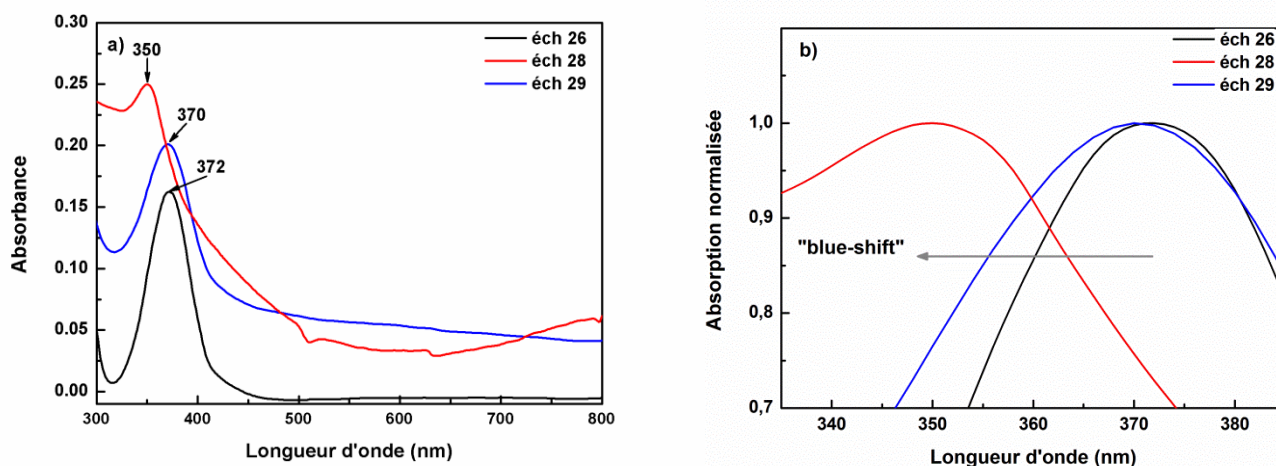


Figure IV-24: **a)** Spectres d'absorption des nanostructures de ZnO obtenues pour des quantités d'acétate de zinc et LiOH: 4.347g- 9.379g (# 26) ; 1.075g- 9.379g (# 28); 4.347g- 4.689g (# 29) respectivement ; **b)** Absorption normalisée des échantillons 26 et 28 et 29.

La figure IV-24, montre que le seuil d'absorption dans les échantillons 28 et 29 est plus étendu que celui de l'échantillon 26. Néanmoins, l'absorption dans l'échantillon 28 est légèrement plus diffuse par rapport à l'échantillon 29. Ce qui traduit une plus grande dispersion de taille. Des maximums d'absorptions ont été enregistrés à 372 nm, 350 nm, 370 nm pour les échantillons 26,28 et 29 respectivement.

Par ailleurs, l'absorption normalisée révèle un blue shift allant de l'échantillon 26 vers l'échantillon 28 indiquant une diminution de tailles des cristallites et correspondant aux gaps optiques rapportés sur le tableau IV-11 et obtenus à partir de la figure IV-25.

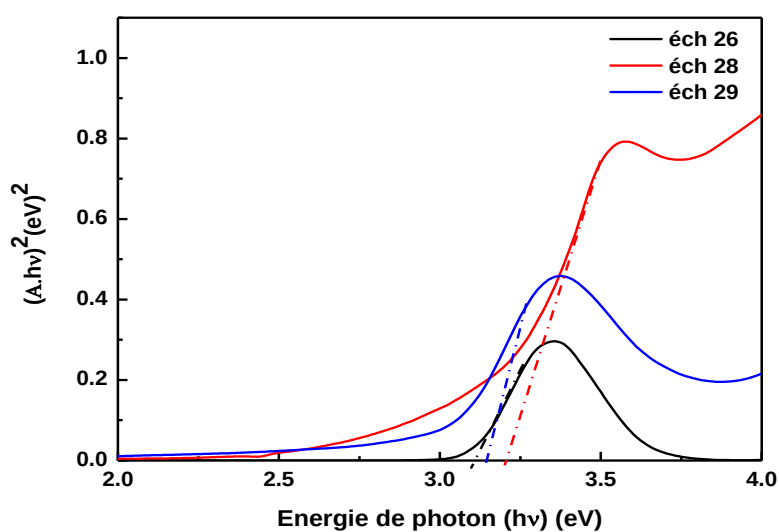


Figure IV-25: Détermination du gap optique par extrapolation des nanostructures de ZnO pour les échantillons: **a)** 26- 28; **b)** 29.

Numéro de l'échantillon	Valeurs du gap optique (eV)
26	3,11033
28	3,2058
29	3,1488

Tableau IV-11

D'après le tableau IV-11, on remarque que la valeur du gap optique de l'échantillon 28 est supérieure à celles des échantillons 26 et 29. Ce qui indique une diminution de la taille des cristallites dans cet échantillon comparée aux deux autres. Ceci est en accord avec l'étude morphologique. Aussi, la valeur du gap optique dans # 26 est inférieure à celle du gap optique dans # 29 confirmant ainsi les résultats obtenus dans l'étude structurale (tableau IV-7).

c) KOH :

Le spectre d'absorption de l'échantillon 30 ainsi que l'extrapolation du gap optique sont représentés sur la figure IV-26.

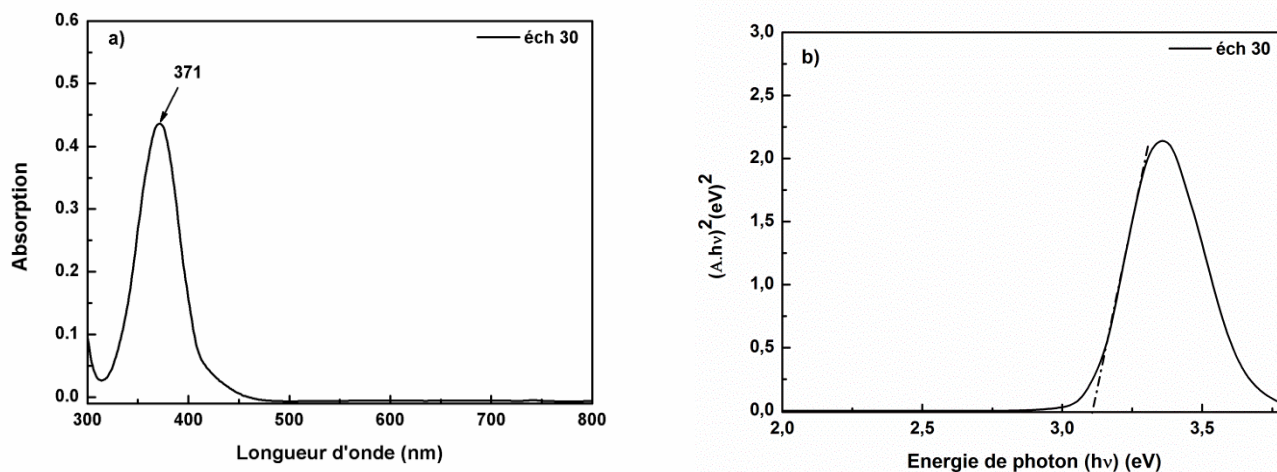


Figure IV-26: a) Spectres de d'absorption des nanostructures de ZnO obtenues avec 4.347g d'acétate de zinc et 45.389g de KOH ; **b)** Détermination du gap optique par extrapolation de l'échantillon 30.

L'absorption dans l'échantillon 30 est plus importante que dans les échantillons 23-29, conformément à la morphologie finale obtenue, étant donné que l'auto-assemblage des nanofeuillets en structure 3D va augmenter la surface d'absorption. Aussi, on ne constate pas d'absorption diffuse pour l'échantillon 30 ce qui indique une bonne dispersion de taille et de forme. La figure IV-26 montre un maximum d'absorption situé à 371 nm. Par ailleurs, le gap optique obtenu après extrapolation est égal à 3,1073 eV (Fig. IV-26-b).

En conclusion, la croissance des nanostructures de ZnO dans les solutions contenant les hydroxydes, favorisent la formation de particules de tailles nanométriques. Cependant la morphologie et la distribution de taille est influencée conjointement par la teneur en OH^- dans la solution et par le type de cation dû à l'hydrolyse de la base. Aussi, les nanostructures de ZnO synthétisées dans les solutions contenant des hydroxydes présentent des propriétés optiques leur permettant d'être de bons candidats pour les matériaux absorbeurs d'UV, avec un seuil d'absorption autour de 3,1 eV.

IV-2-2-4- Etude vibrationnelle:

L'étude de la diffusion Raman sur les échantillons 25 et 26 a fourni un complément d'informations sur la structure des rods synthétisés en présence du NaOH et du mélange micro/nanorods et nanoparticules de ZnO synthétisés en présence de LiOH. Les spectres de diffusion Raman des échantillons 25 et 26 sont présentés sur la figure IV-26 (a).

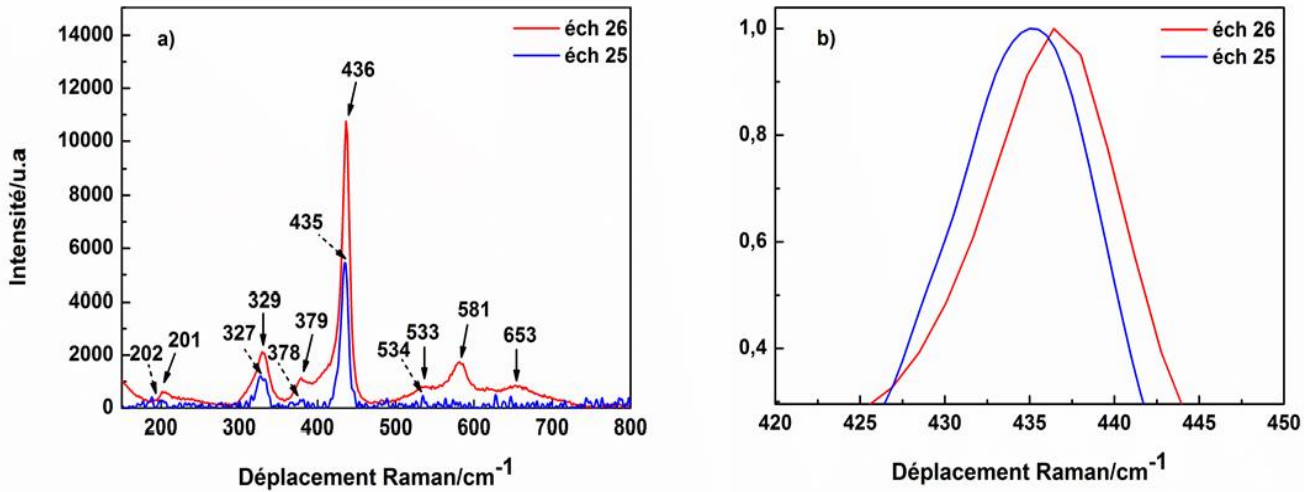


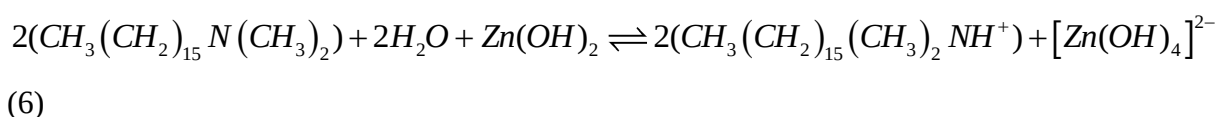
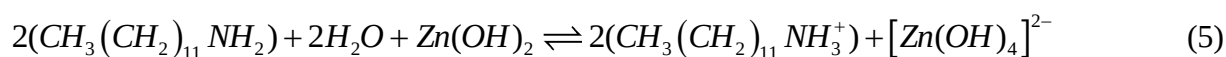
Figure IV-26: a) Spectres de diffusion Raman des micro/nanorods de ZnO synthétisés en présence de NaOH et LiOH; **b)** Intensités normalisées du pic le plus intense.

Les spectres obtenus présentent plusieurs pics correspondant aux modes de vibrations Raman actifs de la structure wurtzite du ZnO avec une symétrie C_{6v} [13-14]. D'après l'allure du spectre, on remarque que les rods de ZnO synthétisés dans la solution contenant le LiOH présentent une meilleure qualité cristalline que ceux obtenus dans les solutions contenant le NaOH, ce qui confirme le résultat obtenu avec l'échantillon 22 synthétisé en présence du Li_2CO_3 . Les pics dominant à 435 cm^{-1} et 436 cm^{-1} pour les échantillons 25 et 26 respectivement, sont attribués au phonon optique E_2 à haute fréquence ($E_2\text{ high}$) associé uniquement aux atomes d'oxygène. Les positionnements de ces pics sont les mêmes que dans les échantillons 12 et 22, confirmant ainsi l'influence des cations Na^+ et Li^+ sur la structure cristalline des nanostructures de ZnO. Ces vibrations présentent un shift de 4 à 5 cm^{-1} par rapport au ZnO massif (440 cm^{-1}) [156]. Sur la figure IV-26 (b), un léger red shift (déplacement vers les basses énergies) est observé pour le mode vibrationnel E_2 lié à la structure des rods synthétisés dans les solutions contenant du NaOH par rapport au mode lié à celle des rods synthétisés en présence de LiOH. Les déplacements vers les basses énergies peuvent être liés à l'existence de vacances dans la structure cristalline des nanomatériaux [15]. Par conséquent, les rods synthétisés en présence de Na^+ présentent plus de vacances, ceci est accord avec notre étude morphologique et structurale. Les pics situés à 202 cm^{-1} , 327 cm^{-1} (# 25) et 201 cm^{-1} , 329 cm^{-1} (#26), sont attribués aux processus de diffusion multiples : $2E_{2L}$, attribué au phonon optique E_2 à basse fréquence ($E_2\text{ low}$) associé uniquement aux atomes de zinc et ($E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$) respectivement. Les pics situés à 378 cm^{-1} (# 25) et 379 cm^{-1} (#26) sont attribués au mode vibratoire A_1 transversale optique ($A_1(TO)$).

L'activation de ces modes vibrationnels dans les échantillons 25 et 26 peut être due à l'incorporation de Li^+ et Na^+ dans la structure cristalline des rods de ZnO et qui peut induire des défauts structuraux ou un désordre par dopage dans la structure des nanorods de ZnO [13,16]. Les pics situés à 534 cm^{-1} (#25), 533 cm^{-1} (#26) et 653 cm^{-1} (#26) sont attribués respectivement aux phonons longitudinaux acoustiques $2(\text{LA})$ et transversaux acoustiques + longitudinaux optiques ($\text{TA}+\text{LO}$). Cependant la vibration longitudinale du phonon optique $\text{E}_1 (\text{E}_1(\text{LO}))$, située à 581 cm^{-1} et relative aux impuretés et défauts dans le ZnO tels que les vacances en oxygène et les positions interstitielles de zinc, n'a été observée que dans le spectre Raman de l'échantillon 26. Ce qui confirme le positionnement du Li^+ dans les sites interstitiels de zinc. Donc, le Li^+ favorise une meilleure qualité cristalline des micro/nanorods de ZnO en s'incorporant dans le réseau cristallin avec une plus grande quantité par rapport à Na^+ et ceci quel que soit le type de base carbonate ou hydroxyde.

IV-2-3-Amines:

Dans cette série expérimentale, les amines ont été utilisées comme base faible: dodécylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ (DDA), +99%, Aldrich) et hexadécyldiméthylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (DMHA)) afin d'étudier leur influence sur le changement de morphologie des rods de ZnO en comparaison avec la 1^{ère} et 2^{ème} série. L'hydrolyse de ces bases dans un milieu aqueux correspond aux équations suivantes:



Le tableau IV-12 indique les conditions expérimentales de synthèse des échantillons de cette deuxième série.

Numéro de l'échantillon	Base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) de la base	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	pH
31	DDA	1,075/0,033	0,917/0,033	x	6,68
32	DMHA	1,075/0,033	1,334/0,033	x	6,22

Tableau IV-12

Le tableau IV-13 indique la quantité des échantillons ainsi que la couleur du surnageant/poudre obtenue.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#31	Jaune-aspect savonneux	91	Blanche
#32	orange-aspect savonneux	71	Blanche

Tableau IV-13

IV-2-3-1- Etude morphologique :

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par MEB afin d'étudier les morphologies résultantes :

a) DDA :

La figure IV-27 (a-b) présente les images MEB de l'échantillon 31 synthétisé à partir de la solution contenant la même molarité du précurseur et de la DDA.

La figure MEB IV-27 (a), dévoile la formation de particules unités sous formes de microrod anisotropiques facettés d'un diamètre $\geq 1 \mu\text{m}$ et d'une longueur de $1-2 \mu\text{m}$, et qui ont été obtenus avec une distribution de taille uniforme. Selon ces images (Fig. IV-27 (a)), les microrods s'auto-assemblent par attachement orienté afin de former une structure micrométrique de longueur supérieure. Chacune de ces structures pourrait atteindre plus de $10 \mu\text{m}$, ce qui augmente la surface latérale.

Les facettes cristallographiques de l'échantillon 31 sont bien définies et les rods présentent des sections hexagonales. Les rods s'assemblent par attachement orienté en raison de l'interaction dipôle-dipôle induit à l'issue de l'étape de croissance (Fig. IV-27 (b)). Par ailleurs, on a observé la présence de nombreux défauts irréguliers tels que des pores distribués aléatoirement sur la surface des rods. L'origine de ces pores peut être attribuée à deux phénomènes possibles. Le premier est la décomposition possible de gaz volatile dû à la matière organique n'ayant pas réagi au niveau de la surface, le second est la désorption du zinc et de l'oxygène sur les sites de défauts [23].

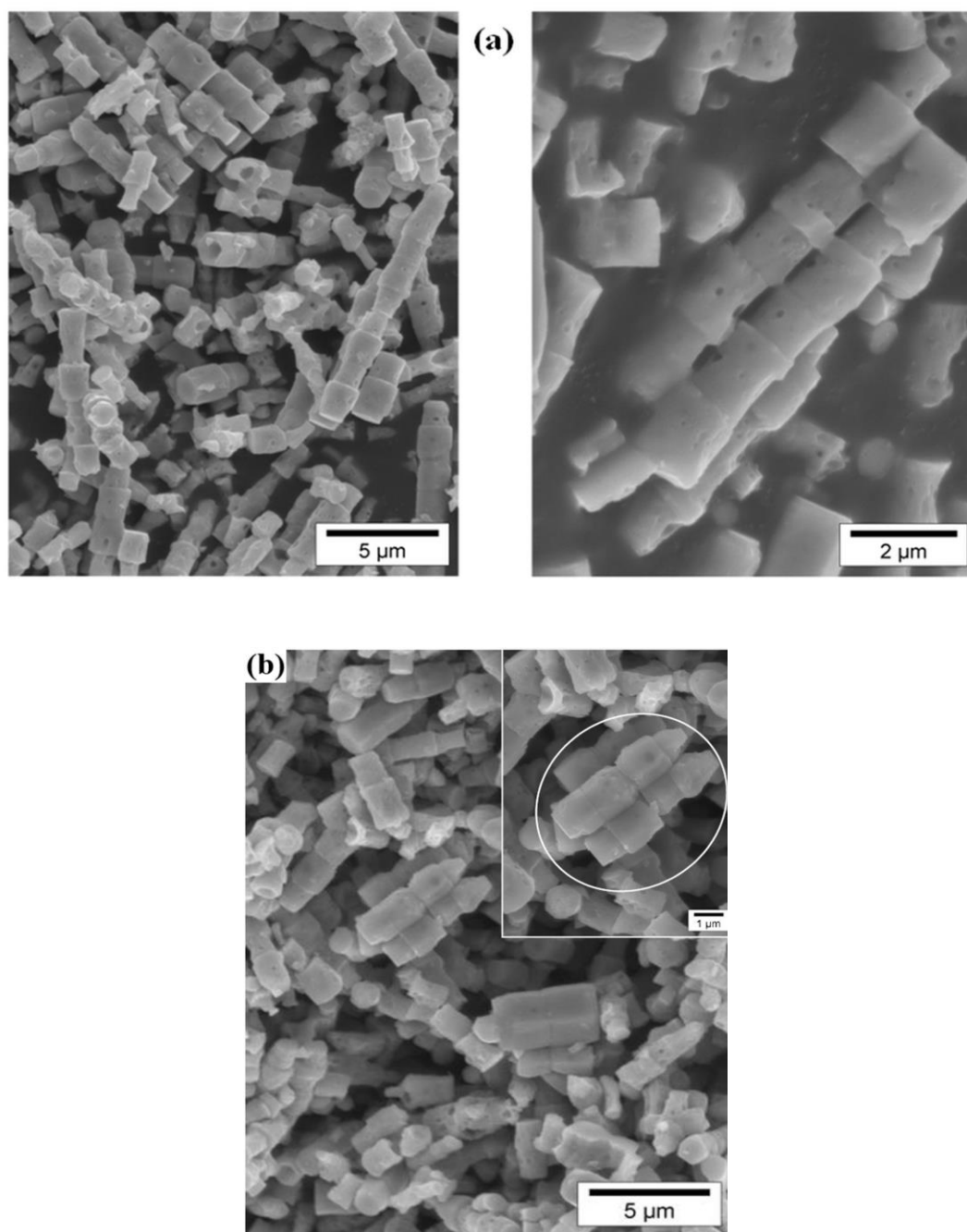


Figure IV-27 : *a) Images MEB de microrods de ZnO synthétisés en présence de DDA ; b) Image MEB présentant le début de l'auto assemblage orienté entre deux microrods.*

Il a été rapporté [24-27] que les amines jouent un rôle important dans la forme de nanostructures de ZnO. De plus, les ligands de type amine peuvent préférentiellement s'adsorber sur des faces cristallines différentes, en modifiant l'énergie de surface et le taux de croissance d'une face cristallographique plutôt qu'un autre. En outre, Baranov et *al.* [28] ont rapporté que la composition chimique et la taille des ligands peuvent influencer les moments dipolaires des particules, leur solubilité et leur réactivité et provoquer ainsi leur auto-assemblage par des interactions électrostatiques ou de Van der Waals [28-30]. Comme exprimé par la réaction (5), la dodécylamine (DDA) est une amine primaire cationique, qui sera préférentiellement adsorbée sur la surface $(000\bar{1})$ des rods de ZnO contenant les ions O^{2-} , ce qui va entraver la croissance suivant l'axe $[0001]$ et favoriser la croissance latérale suivant la direction $[1000]$. Par ailleurs, la DDA peut fournir des liaisons hydrogène consécutivement à son hydrolyse, par l'intermédiaire du cation $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+$ et modifier ainsi la densité de charge sur la surface $(000\bar{1})$. Ce processus conduit ainsi à une interaction dipôle-dipôle entre les faces polaires chargées des particules, ce qui les amène à s'assembler par un mécanisme d'attachement orienté dans la direction du moment dipolaire. Ce phénomène diminue la surface des faces polaires et minimise ainsi leur énergie, et se traduit par la formation de structures thermodynamiquement plus stables. Ce résultat permet la réalisation d'auto-assemblages orientés des microrods et l'obtention de grandes surfaces, alors que la littérature a d'avantage rapporté les auto-assemblages des nanoparticules de ZnO [31].

La figure IV-28 présente une illustration schématique du mécanisme d'auto-assemblage.

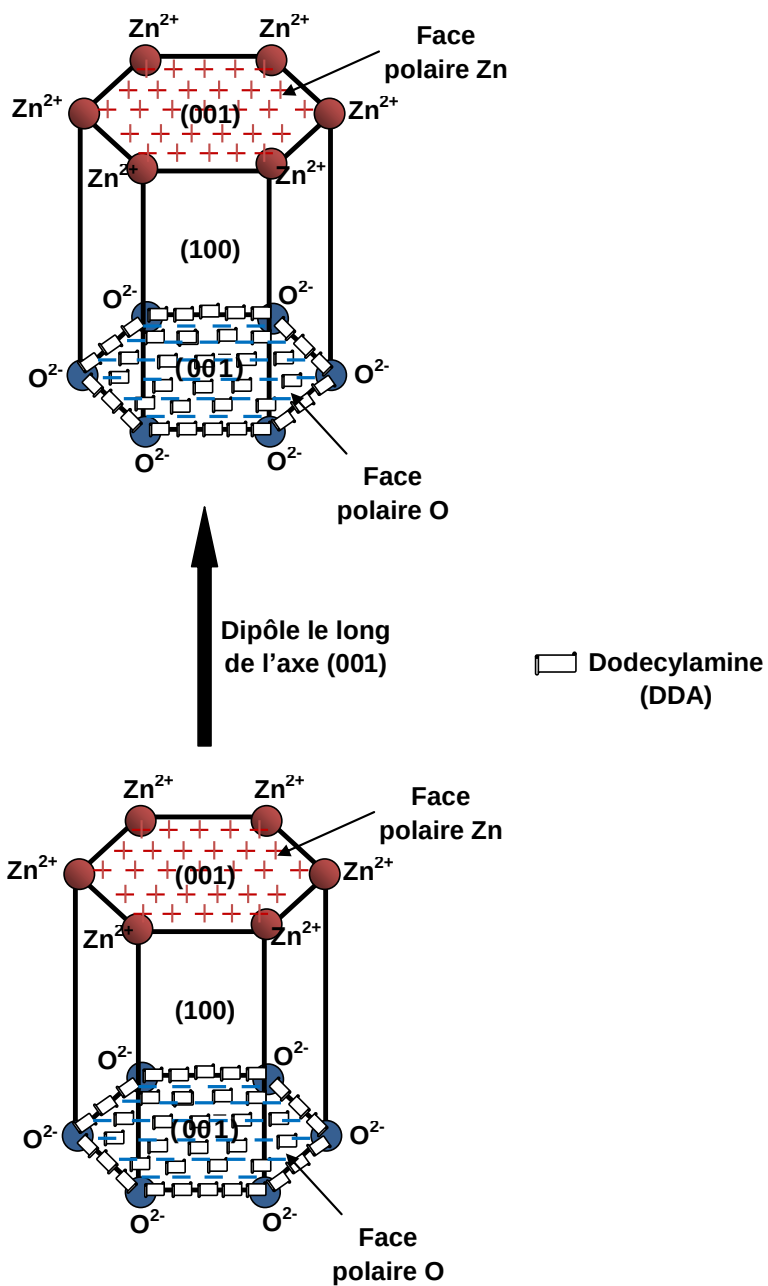


Figure IV-28 : Représentation schématique du mécanisme d'auto assemblage dans l'échantillon 31.

b) DMHA :

Les images MEB ont montré que la croissance des nanostructures de ZnO dans la solution contenant l'hexadécyl-diéthylamine (DMHA, # 32), a donné lieu à des micro/nanorods de ZnO (Fig. IV-29). En effet, on observe une large distribution de taille de rods hexagonaux d'un diamètre allant de 100 nm à 1 μm et d'une longueur entre 1-5 μm . Leur forme et leur surface sont nettement différentes de celles des cristaux synthétisés avec la dodécylamine (# 31). Ils sont plus uniformes et leur surface est lisse. Il est clair que la morphologie des micro/nanorods de ZnO obtenus dans les échantillons 31 et 32 est directement liée à l'amine utilisée initialement dans la solution.

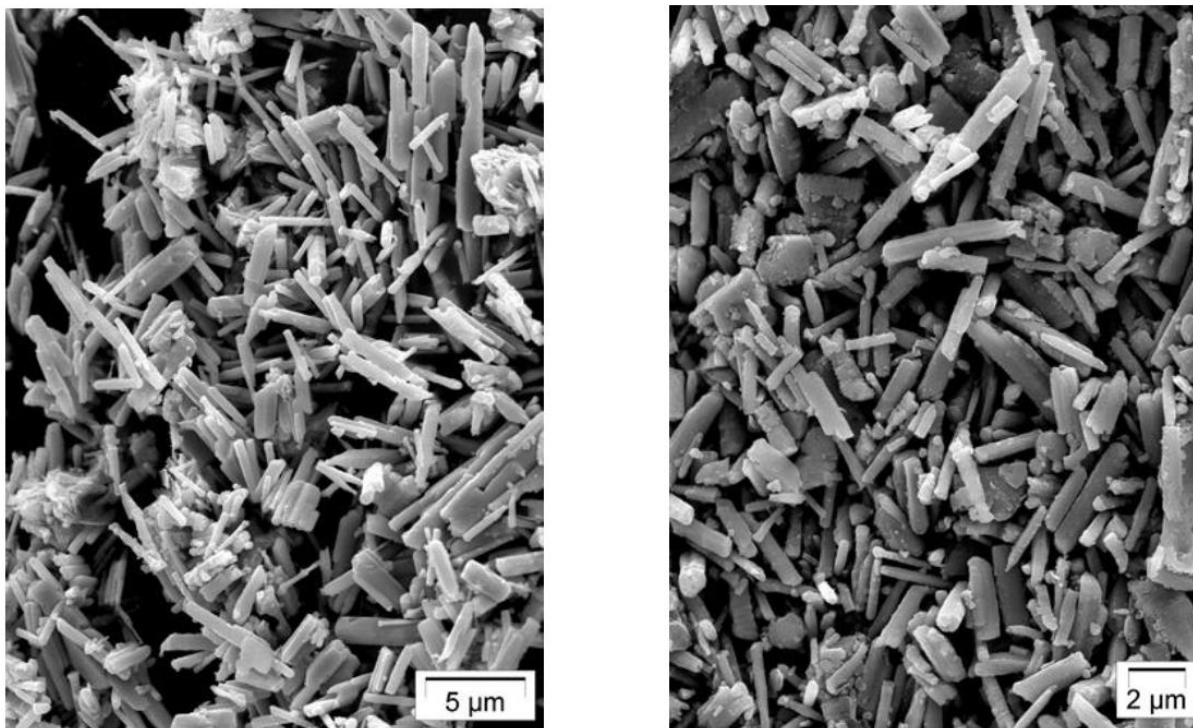


Figure IV-29: Images MEB de micro/nanorods de ZnO synthétisés en présence de DMHA.

L'hexadécyl-diméthylamine (DMHA) est une amine tertiaire non-ionique qui, suite à son hydrolyse, adsorbe préférentiellement par le biais de son cation $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ sur les facettes non polaires (1000) suite aux interactions avec le dipôle induit créé par la molécule H_2O autour des faces apolaires. Ce phénomène entravera l'attachement des Zn^{2+} , ralentira la croissance des faces (1000) et améliorera la croissance verticale le long de la direction [0001] sans modification de la densité de charges des faces polaires (0001).

Ceci explique la non formation d'auto-assemblages de microstructures de ZnO, et l'augmentation de longueur avec la réduction du diamètre des rods par rapport aux rods unités de l'échantillon 31. Par conséquent, la nature non ionique de DMHA ne permet pas un mécanisme d'attachement orienté des micro/nanorods de ZnO. La figure IV-30 présente une description schématique de la formation des rods dans l'échantillon 32. Ainsi, nous pouvons conclure que la nature ionique des additifs organiques joue un rôle important dans la croissance et la formation de structures auto-assemblées suivant le mécanisme de l'attachement orienté des micro/nanorods de ZnO.

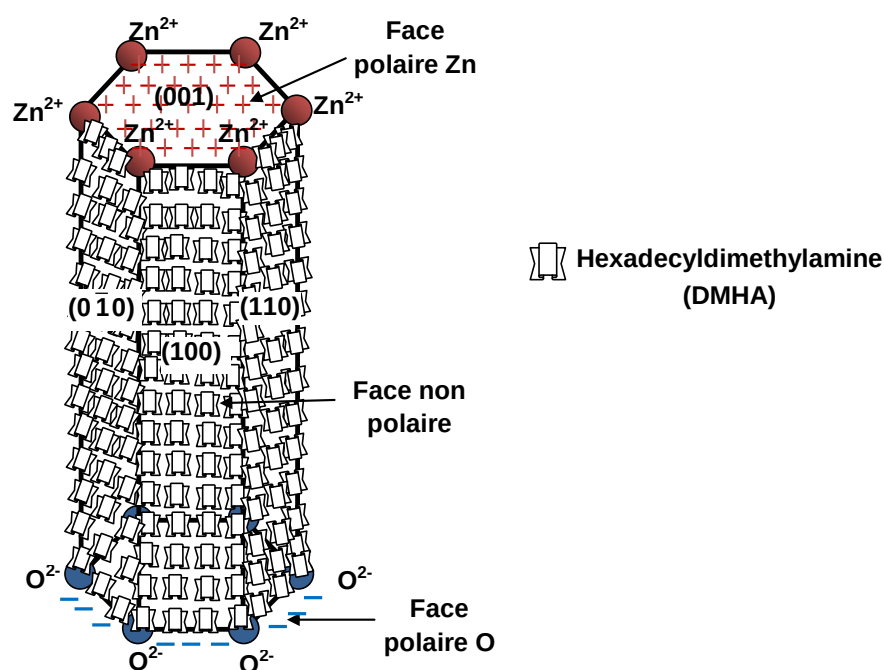


Figure IV-30 : Représentation schématique du mécanisme de croissance des rods assemblage dans l'échantillon 31.

IV-2-3-2- Etude structurale :

La figure IV-31 présente les diffractogrammes des échantillons 31 et 32 obtenus à partir des mesures de diffractions des rayons X. Les pics observés ont été facilement indexés et indiquent une phase hexagonale wurtzite de ZnO conformément au fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, aucun pic de diffraction correspondant à d'autres phases de ZnO n'a été détecté. Tous les pics sont intenses, indiquant une bonne cristallisation des micro/nanorods de ZnO. Dans l'échantillon 31, le spectre est dominé en intensité par le pic (101), tandis que l'échantillon 32 est dominé par le pic (100), contrairement au fichier JCPDS (079-2205), ce qui indique un changement dans l'orientation préférentielle.

Les paramètres de maille du réseau cristallin calculés à partir du logiciel High Score Plus, ont été répertoriés dans le tableau IV-14. Les paramètres de maille dans l'échantillon 32 sont inférieurs à ceux de l'échantillon 31 et du fichier JCPDS (079-2205), ce qui indique une possible compression dans le réseau cristallin.

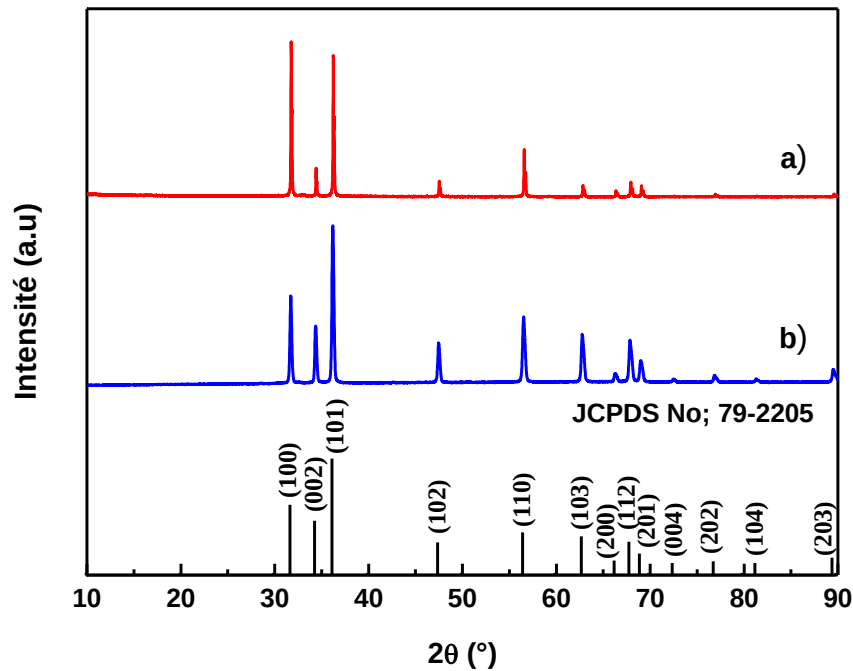


Figure IV-31: Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO obtenues à partir de solution contenant comme amine : **a)** DDA; **b)** DMHA.

Paramètres	éch #31	éch #32	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,2510 \pm 0,0010$	$3,2400 \pm 0,0060$	3,501
c (Å)	$5,2100 \pm 0,0010$	$5,1950 \pm 0,0090$	5,2071
d_{hkl} (Å)	$2,605 \pm 0,0005$	$2,5975 \pm 0,0045$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	44,3948	111,8573	
D (nm) par la Méthode W-H	$46,5280 \pm 1,4920$	$151,5600 \pm 19,9500$	
Microcontrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$1,2100 \pm 0,4500$	$0,4300 \pm 0,0800$	

Tableau IV-14

A partir du tableau IV-14, on constate que les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir des deux méthodes Scherrer et des diagrammes W-H (Fig. IV-32) pour l'échantillon 31 sont inférieures à celle de l'échantillon 32. La valeur des microcontraintes dans #31 est supérieure à celle dans #32, ce qui est en bon accord avec la taille des grains obtenus. Cela pourrait indiquer la présence de vacances dans la structure cristalline [12].

En outre, la taille moyenne des cristallites dans #31, calculée à partir de la formule Scherrer est proche de celle obtenue à partir des diagrammes W-H. Par contre, la taille moyenne des cristallites dans #32 calculée à partir de la formule de Scherrer est inférieure à celle obtenue par les diagrammes W-H. Cela indique que la contribution des microcontraintes dans # 32 qui conduit à l'élargissement du pic est plus importante que dans # 31. L'augmentation de la taille des grains dans # 32 peut signifier la proximité des plans du réseau, ce qui peut conduire à augmenter la densité du matériau et à expliquer la réduction du paramètre de maille dans l'échantillon 32. Ceci est en accord avec la valeur obtenue de la distance réticulaire (tableau IV-14).

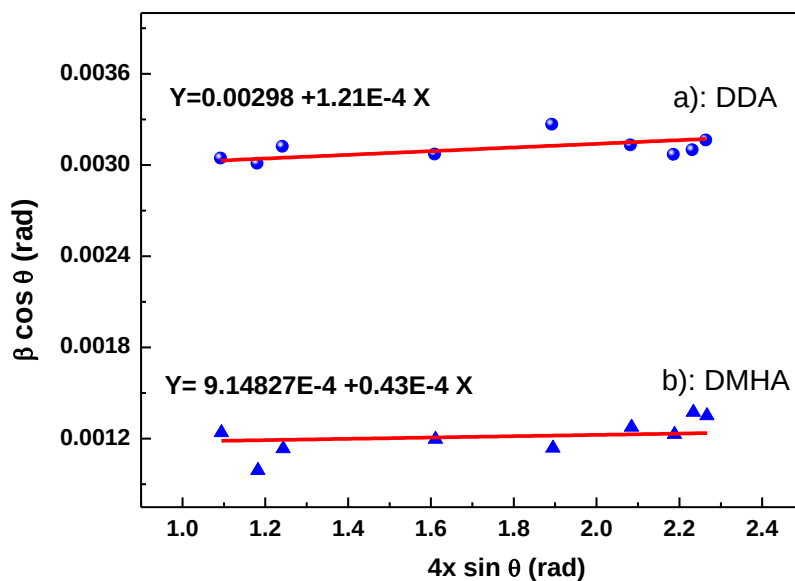


Figure IV-32: Diagrammes Williamson-Hall des micro/nanorods de ZnO obtenues : **a)** synthétisés en présence de DDA ; **b)** synthétisés en présence de DMHA.

IV-2-3-3- Etude vibrationnelle:

La figure IV-33-a présente les spectres Raman obtenus sur des micro/nanorods synthétisés à partir des solutions aqueuses contenant: (#31) de la dodécylamine [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$], (#32) de l'hexadécyltriméthylamine [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3$]. Ils sont composés de plusieurs bandes et la plupart d'entre elles correspondent à des modes de vibrations Raman des phonons actifs dans la structure würtzite du ZnO avec une symétrie C_{6v} [13-14]. Dans les deux échantillons 31 et 32, on observe un déplacement des fréquences Raman vers les hautes énergies (red shift) par rapport au ZnO massif. Le red shift des fréquences des modes phonons optiques longitudinaux dans les nanostructures de ZnO comparés au solide massif, a été provisoirement attribué à l'existence de vacances et défauts ponctuels dans les nanostructures [15].

En outre, dans les deux échantillons 31 et 32, le pic dominant se trouve à 434 et 431 cm^{-1} (Fig. IV-33 (a)) respectivement, et correspond au mode de vibration E_{2H} . Dans l'insert de la figure IV-33 (a), nous présentons le déplacement vers le bleu (déplacement vers des énergies élevées correspondant aux faibles longueurs d'onde) du pic dominant dans #31 par rapport à 32. Malgré la taille des cristallites qui est plus petite, ce qui induit une plus grande déformation et un effet de confinement des phonons dans l'échantillon 31 par rapport à 32, le pic dominant dans #32 est décalé vers les basses énergies (red Shift) par rapport à #31. En outre, selon Jie et al. [32], le décalage vers le rouge du pic Raman dans les nano-matériaux est généralement dû à trois facteurs : le confinement des phonons causé par la taille nanométrique des matériaux, les défauts et les microcontraintes. En outre, selon Ozugur et al. [15], le décalage vers le rouge est dû à la présence de vacances et de défauts ponctuels dans le nanomatériau. Nous pensons que l'observation de ce déplacement dans nos spectres Raman est liée au type d'amine utilisée lors de la synthèse des rods de ZnO.

Le pic de Raman situé à 201 cm^{-1} pour #31 et 32, correspond au mode de vibration des phonons $2 E_{2L}$. Les pics situés à 329 cm^{-1} et 326 cm^{-1} pour #31 et #32 respectivement, pourraient être attribués au mode de vibration des multiphonons $3(E_{2H} - E_{2L})$ respectivement. Le mode de vibration situé à 374 cm^{-1} qui peut être attribué au mode $A_1 (TO)$ n'a été observé que dans l'échantillon 31, contenant les microrods auto-assemblés et synthétisés à partir de solution contenant la dodécylamine. Ces pics peuvent être attribués à la présence d'un désordre structural et/ou induit par dopage au sein des nanorods de ZnO [13, 16]. Dans l'échantillon 31, ce mode peut être dû aux pores irréguliers et aléatoirement distribués évoqués ci-dessus (étude morphologique). Le mode $E_1(LO)$ situé à 588 cm^{-1} attribué aux vacances d'oxygène, n'est pas observé dans les deux spectres Raman des échantillons 31 et 32. Cela indique la bonne qualité des micro/nanorods de ZnO obtenus avec un faible taux de lacunes d'oxygène [33].

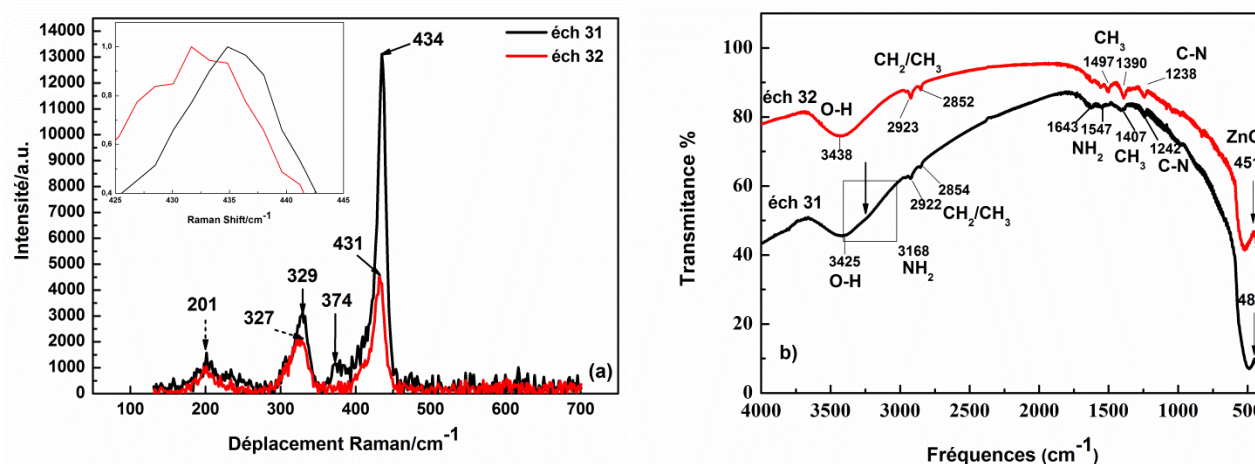


Figure IV-33: a) Spectres de diffusion Raman des micro/nanorods de ZnO synthétisés en présence de DDA (éch 31) et DMHA (éch 32) ; **b)** Spectres d'absorption Infra-rouge des échantillons 31 et 32.

Nous présentons sur la Fig. IV-33 (b) du spectre FT-IR des échantillons 31 et 32. Les deux échantillons présentent des spectres FT- IR similaires. Néanmoins, nous notons quelques petites différences. En effet, les bandes comprises entre 2850 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation C-H [34]. Les pics d'absorption situés à 488 cm^{-1} et 451 cm^{-1} sont attribués aux vibrations ZnO dans les échantillons 31 et 32 respectivement. Ce décalage vers le rouge est le même que celui qui est observé dans les spectres Raman pour les liaisons ZnO. La vibration O-H de l'eau est située à 3424 cm^{-1} pour # 31 et 3438 cm^{-1} pour # 32. Par ailleurs, pour l'échantillon 31, en plus de la bande O-H, un épaulement situé entre 3200 et 3400 cm^{-1} est observé, qui est affecté à la vibration de la liaison N-H caractérisant la présence de groupes amino NH_2 à la surface des rods du ZnO. Une autre bande d'absorption située à 1547 et 1643 cm^{-1} est également attribuée aux groupes amino. Cette présence confirme notre hypothèse quant à l'explication de l'auto-assemblage des microrods à travers le mécanisme d'attachement orienté dans l'échantillon 31 discuté ci-dessus.

IV-2-4-Hydroxydes + Amines:

La quatrième série d'expériences a été menée afin d'étudier l'effet de l'ajout de deux bases (un hydroxyde et une amine) à des temps différés sur la morphologie des rods. A cet effet, nous avons utilisé comme hydroxyde: le NaOH ($\text{NaOH} \geq 99,99\%$, Aldrich) et comme amine : hexadécyldiméthylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (DMHA)). La température et le temps de croissance ont été maintenus respectivement à $T = 200^\circ\text{C}$ et $t = 24$ heures. La procédure expérimentale est comme suit : une solution est préparée contenant 150 ml d'eau dé-ionisée, de

l'acétate de zinc à une molarité de 0,033, du NaOH à une molarité de 0,745 et 2,6035g de NaCl. Cette solution est ensuite soumise à une agitation magnétique. Après 20 min, on rajoute à la solution l'hexadécyltriméthylamine ainsi que l'acétate de Zinc avec des molarités égales et on laisse encore la solution sous agitation pendant 10 min. Le pH a été mesuré pendant toute la durée de l'agitation. Le tableau IV-15 indique les conditions expérimentales des expériences citées dessus. L'hydrolyse des deux bases hydroxyde et amine est citée dans les séries expérimentales 2 et 3.

Numéro de l'échantillon	Base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) du NaOH	Masse (g) / Molarité (mol/l) du DMHA	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	pH
33	NaOH + DMHA	1,075/0,033 suivie de 0,3622/0,011	4,47/0,745	0,445/0,011	NaCl/2,6035	11,22
34	NaOH + DMHA	1,075/0,033 suivie de 0,7244/0,022	4,47/0,745	0,889/0,022	NaCl/2,6035	11,07

Tableau IV-15

Le tableau IV-16 indique la quantité des échantillons ainsi que la couleur du surnageant/poudre obtenue.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#33	Transparente	368,6	Ocre
#34	Jaune pâle	483,5	Blanche

Tableau IV-16

V-2-4-1- Etude morphologique :

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par MEB afin d'étudier les morphologies résultantes :

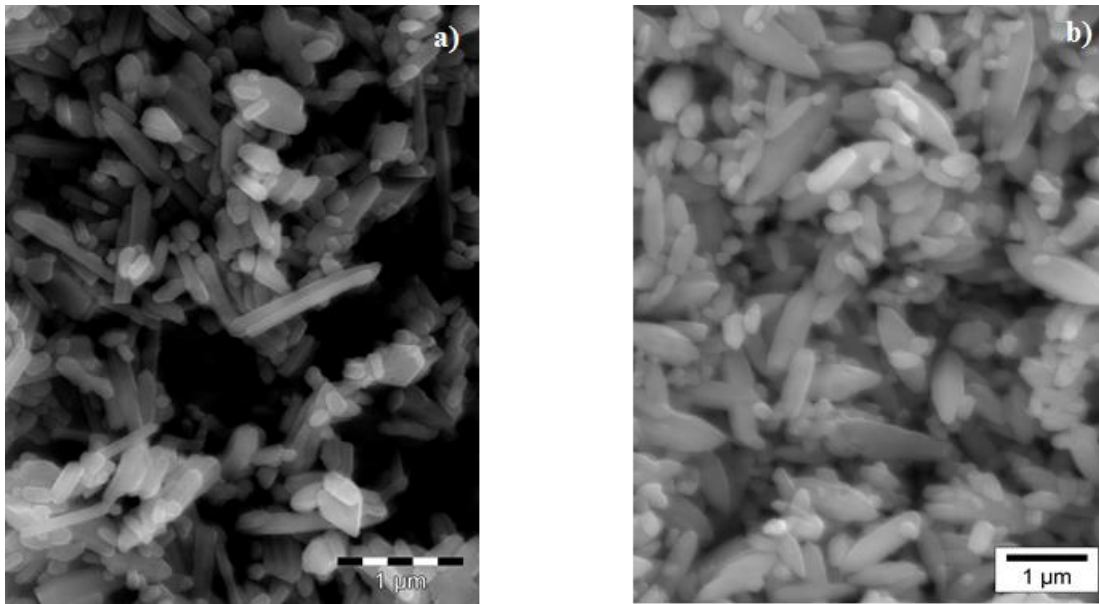


Figure IV-34 : Images MEB de microrods de ZnO synthétisés dans des solutions contenant du NaOH et du DMHA de molarité :**a)** 0,011 mol/l ;**b)** 0,022.

Dans les figures MEB IV-34 (a) et (b), on constate la croissance majoritaire de nano/microrod anisotropiques ainsi que la présence de particules de forme presque sphérique. Sur l'image (Fig. IV-34 (a)), on remarque une distribution radiale de rods ainsi que l'allongement de la longueur avec des faces (0001) et $(000\bar{1})$ bien définies, n'ayant pas subi des modifications de charge ce qui indique une vitesse de croissance de plans $(0001) > (10\bar{1}0) > (10\bar{1}1)$. Néanmoins, l'augmentation de la quantité du précurseur (l'acétate de zinc) et de l'amine ajoutée (éch # 34) a permis une plus grande densité de rods formés, accompagnée d'un accroissement de la taille et un abaissement de la distribution radiale tel qu'il est montré dans la figure IV-34 (b). Ceci indique que l'augmentation de la quantité du précurseur a provoqué l'augmentation de la formation des ions $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ce qui a induit une diminution du taux des ions hydroxydes OH^- et a favorisé la simultanéité des étapes de nucléation et de croissance. Ceci a donné lieu à la formation d'un plus grand nombre de germes et par conséquent la croissance d'un plus grand nombre de rods, qui plus est, plus larges et munis de faces pyramidales $(10\bar{1}1)$ à leurs extrémités. Par ailleurs, comme cité précédemment, l'apparition des faces pyramidales $(10\bar{1}1)$ est due à une réduction de la densité de charge sur les faces (0001) qui va diminuer leurs vitesses de croissance par rapport aux faces $(10\bar{1}1)$. Ce qui suggère une augmentation de densité de charge positive sur ces faces due à une plus grande adsorption d'ions Na^+ par rapport à l'échantillon 33.

Aussi l'adsorption préférentielle du DMHA via le cation $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_2NH^+$ sur les faces apolaires $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$, va diminuer la densité de charges sur ces faces et ralentir leur croissance tout en réduisant la formation de défauts sur elles.

IV-2-4-2- Etude structurale :

Les diffractogrammes des échantillons 33 et 34 obtenus à partir des mesures de diffractions des rayons X sont représentés sur la figure IV-35. Les pics observés ont été facilement indexés et indiquent une phase hexagonale wurtzite de ZnO conformément au fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, aucun pic de diffraction correspondant à d'autres phases de ZnO n'a été détecté. Tous les pics sont intenses, indiquant une bonne cristallisation des micro/nanorods de ZnO. Les spectres des deux échantillons 33 et 34 sont dominés en intensité par le pic (101) correspondant à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, une variation de la largeur à mi-hauteur des raies est observée sur les spectres de diffraction.

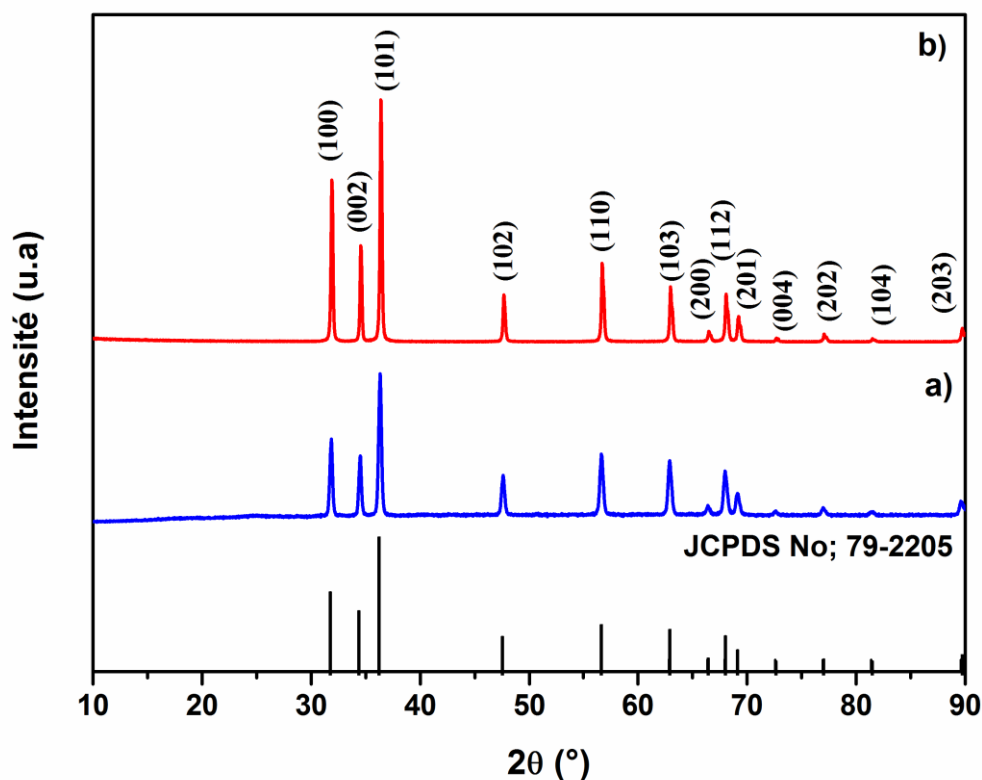


Figure IV-35: Diffractogrammes des rayons X des micro/nanostructures de ZnO obtenues dans des solutions contenant du NaOH et du DMHA de molarité :**a)** 0,011 mol/l ;**b)** 0,022.

Les paramètres de maille du réseau cristallin calculés à partir du logiciel High Score Plus, ont été reportés dans le tableau IV-17. Les paramètres de maille correspondant à l'échantillon 34 sont inférieurs à ceux de l'échantillon 33 et du fichier JCPDS (079-2205), ce qui indique une possible compression dans le réseau cristallin.

Paramètres	éch #33	éch #34	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,251 \pm 0.001$	$3,2490 \pm 0.0020$	3,2501
c (Å)	$5,2100 \pm 0.002$	$5,2049 \pm 0.0003$	5,2071
d_{hkl} (Å)	$2,605 \pm 0,001$	$2,60245 \pm 0,00015$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	33,6415	53,8443	
D (nm) par la Méthode W-H	$36,2019 \pm 0,7657$	$51,5439 \pm 0,9591$	
Microcontrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$0,5044 \pm 0,0153$	$-1,0336 \pm 0,0938$	

Tableau IV-17

Le tableau IV-17 montre que les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir des deux méthodes Scherrer et des diagrammes W-H (Fig. IV-36) pour l'échantillon 33 sont inférieures à celles de l'échantillon 34.

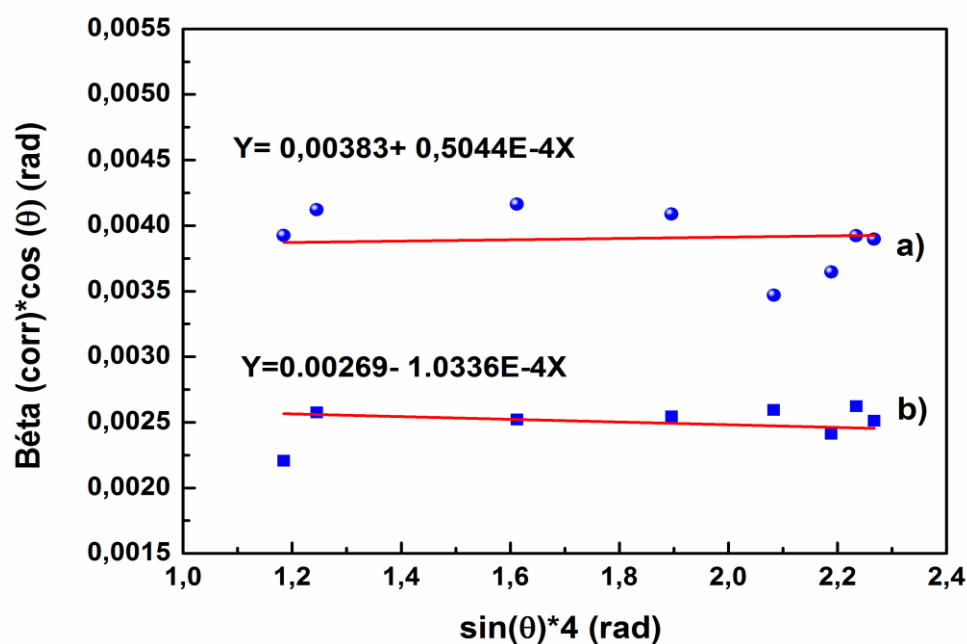


Figure IV-36: Diagrammes Williamson-Hall des micro/nanorods de ZnO obtenues obtenus dans des solutions contenant du NaOH et du DMHA de molarité :a) 0,011 mol/l ;b) 0,022.

En outre, on constate que le nombre de points appartenant à la droite représentant le fit de l'échantillon 33 sur les diagrammes de Williamson-Hall, est inférieur au nombre de points par rapport à l'échantillon 34. Ceci traduit une plus grande dispersion de tailles de cristallites et de microcontraintes (Fig. IV-36-a). Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites obtenues par l'équation de Scherrer pour l'échantillon 34 est supérieure à celle obtenue à partir des diagrammes W-H, ce qui dénote une contribution moins importante des microcontraintes dans les pics, contrairement à l'échantillon 33. Aussi, le faible taux de microcontraintes obtenues à partir des diagrammes W-H comparés aux autres échantillons cités précédemment, indique que l'association du NaOH avec le DMHA améliore la qualité cristalline des rods de ZnO en diminuant le taux de vacances.

Les microcontraintes dans l'échantillon 33, sont positives (Fig. IV-36-a) et révèlent une expansion du réseau, contrairement aux microcontraintes dans l'échantillon 34 qui sont négatives (Fig. IV-36-b) et indiquent une compression du réseau cristallin en accord avec les paramètres de maille. En comparant les valeurs des distances interréticulaires d pour les deux échantillons, on constate que la distance du réseau cristallin des rods de ZnO obtenus dans l'échantillon 34 est plus petite que celle des rods obtenus dans l'échantillon 33. On conclut que l'augmentation du taux de précurseur et de l'amine, va entraîner une diminution de la distance d_{hkl} du réseau cristallin correspondant à une densification des cristaux et donner lieu à une meilleure qualité cristalline.

IV-2-4-3- Etude vibrationnelle:

La figure IV-37 présente le spectre Raman obtenu sur les nanorods appartenant à l'échantillon 33 ainsi que le spectre FT-IR des échantillons 33 et 34. Le spectre Raman (Fig. IV-37 (a)) est composé de plusieurs bandes et la plupart d'entre elles correspondent à des modes de vibrations Raman des phonons actifs dans la structure würtzite du ZnO avec une symétrie C_{6v} [13-14]. Un déplacement des fréquences Raman vers les hautes énergies (red shift) par rapport au ZnO massif (400 cm^{-1}) [156], est observé. Le red shift des fréquences des modes phonons optiques longitudinaux dans les nanostructures de ZnO comparés au solide massif, a été provisoirement attribué à l'existence de vacances et défauts ponctuels dans les nanostructures [15]. Dans le cas de l'échantillon 33, le faible décalage des fréquences Raman par rapport au ZnO massif indique un faible taux de vacances et défauts ponctuels. Donc, il présente une meilleure qualité cristalline comparé aux rods obtenus dans les solutions contenant du Li^+ .

Le spectre Raman de l'échantillon 33, présente un pic dominant situé à 438 cm^{-1} (Fig. IV-37 (a)), et correspondant au mode de vibration E_{2H} . Les pics situés à 331 cm^{-1} 378 cm^{-1} , pourraient être attribués au mode de vibration des multiphonons $3(E_{2H} - E_{2L})$ et au mode A_1 (TO) respectivement, qui peuvent indiquer la présence de dopage au sein des rods de ZnO [13, 16]. Un pic avec une faible intensité situé à 586 cm^{-1} et correspondant au mode $E_1(LO)$ attribué aux vacances d'oxygène, est observé. Cela révèle la présence d'un faible taux de lacunes d'oxygène dans la structure cristalline des rods de ZnO obtenus dans l'échantillon 33 et démontre en même temps la bonne qualité cristalline des nanorods obtenus [33] en accord avec l'étude structurale.

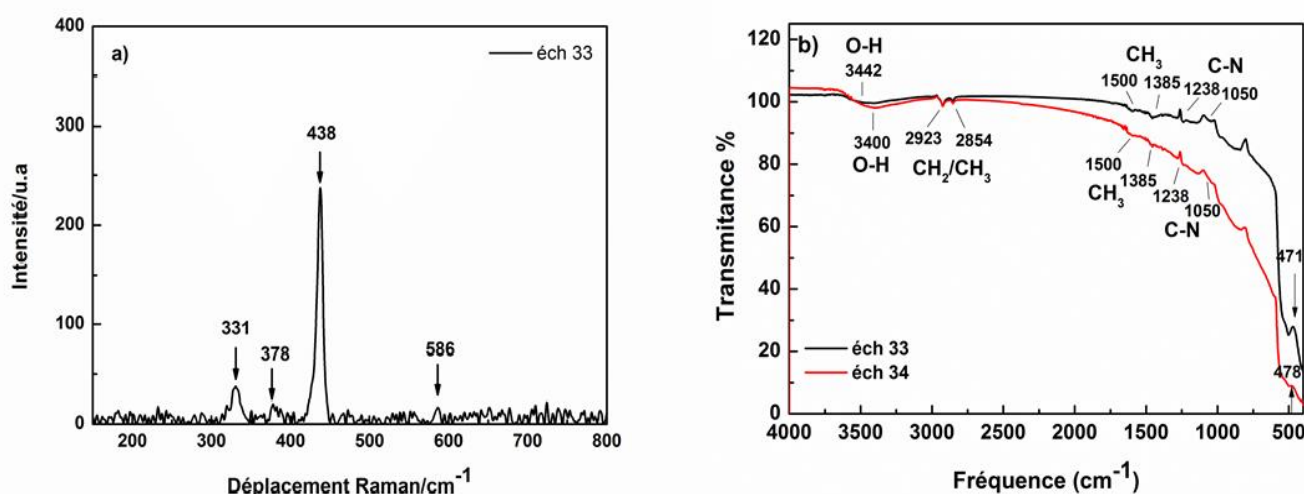


Figure IV-37: a) Spectre de diffusion Raman des rods de ZnO synthétisés en présence de NaOH et DMHA (éch # 33); **b)** Spectres d'absorption Infra-rouge des échantillons 33 et 34.

La Figure IV-37 (b) présente le spectre FT-IR des échantillons 33 et 34. Les deux échantillons présentent des spectres FT- IR similaires. Les bandes d'absorption comprises entre 2854 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation C-H [34]. Les bandes comprises entre 1385 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de déformation dans le plan de symétrie pour le groupement alkyle CH₃. Les pics d'absorption situés à 471 cm^{-1} et 478 cm^{-1} sont attribués aux vibrations ZnO dans les échantillons 33 et 34 respectivement. La vibration O-H de l'eau est située à 3442 cm^{-1} pour # 33 et 3400 cm^{-1} pour # 34 et la vibration d'élongation de la liaison C-N de l'amine est située à 1238 cm^{-1} pour les deux échantillons 33 et 34.

IV-2-5-Croissance à partir de germes (seed-growth):

La cinquième série d'expériences a consisté à faire croître des rods dans des solutions contenant des carbonates comme agent de minéralisation. Cette croissance est assistée par des germes de ZnO préalablement synthétisés à partir de solutions colloïdales contenant des hydroxydes comme agents de minéralisation [35]. Nous nous sommes intéressés à l'étude de germes synthétisés dans des solutions à partir de deux types d'hydroxydes : le LiOH et le KOH. Néanmoins, la procédure de synthèse de ces deux solutions colloïdales est différente car si la première, préparée avec le LiOH consiste à reproduire la manipulation 28 et ainsi réaliser la synthèse dans l'autoclave à $T = 200^{\circ}\text{C}$ et $t = 24$ heures, pour la deuxième dont les germes sont produits avec l'aide du KOH comme agent de minéralisation, la procédure expérimentale est comme suit : la solution préparée est composée de 150 ml d'eau dé-ionisé, d'acétate de Zinc avec une molarité de 0.033 mol/l et d'hydroxyde de potassium ($\text{KOH} \geq 99,99\%$, Aldrich) avec une molarité de 5.392 mol/l. La solution chauffée à 45°C est soumise à une agitation magnétique pendant 30 min, son pH indique une valeur de 13,42. Ainsi la solution colloïdale 2 est obtenue.

a) Synthèse des nanorods à partir de germes de ZnO formés en présence du LiOH :

Pour l'ensemble des expériences, la solution préparée a été la même. Cette dernière contient un volume de 150 ml d'eau déionisée et de l'acétate de zinc avec une molarité de 0.033 mol/l ainsi que des carbonates de lithium avec une molarité de 0.088 mol/l. Nous avons ajouté du LiCl afin de rehausser la force ionique dans la solution. Cette solution a été chauffée à une température de 45°C et maintenue sous agitation magnétique pendant 30 minutes. A la fin de cette étape, on lui a rajouté des volumes variables de la solution colloïdale préparée préalablement et contenant les germes d'oxyde de zinc synthétisés en présence du LiOH. Le tableau (IV-18) résume les conditions expérimentales citées ci-dessus.

Numéro de l'échantillon	Base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) du Li_2CO_3	Volume de la solution colloïdale # 28 ajouté (ml)	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	pH
35	Li_2CO_3	1,075/0,033	0,975/0,088	2	LiCl/0,2797	9,15
36	Li_2CO_3	1,075/0,033	0,975/0,088	3,5	LiCl/0,2797	9,79
37	Li_2CO_3	1,075/0,033	0,975/0,088	5	LiCl/0,2797	10,38
38	Li_2CO_3	1,075/0,033	0,975/0,088	10	LiCl/0,2797	10,62

Tableau IV-18

La quantité de poudre obtenue à la fin de l'étape lavage ainsi que sa couleur est indiquée dans le tableau IV-19.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#35	Jaune clair	354	Blanche
#36	Jaune clair	338,3	Blanche
#37	transparente	268,9	Ocre pâle
#38	transparente	364,6	Blanche

Tableau IV-18

b) Synthèse des nanorods à partir de germes de ZnO formés en présence du KOH :

Dans cette série, le carbonate de lithium est remplacé par le carbonate de potassium (K_2CO_3 : 99,995%, Aldrich) La procédure de préparation des solutions est pareille à celle décrite dans la section (a). La solution contient toujours un volume de 150 ml d'eau déionisée et de l'acétate de zinc avec une molarité de 0.033 mol/l, cependant la quantité des carbonates de potassium ajoutée est modifiée afin de ne pas trop augmenter le taux du PH lors du rajout de la solution colloïdale contenant les germes de l'oxyde de zinc obtenus en présence du KOH. Aussi, aucun sel type KCl n'est introduit dans la solution. Le tableau IV-19 résume les conditions expérimentales citées ci-dessus.

Numéro de l'échantillon	Base	Masse (g)/ Molarité de l'acétate de zinc (mol/l)	Masse (g) / Molarité (mol/l) du K_2CO_3	Volume de la solution colloïdale # 28 ajouté (ml)	Utilisation de sel (Force ionique)/ Masse (g)	pH
39	K_2CO_3	1,075/0,033	27,7483/1,3385	5	×	11,90
40	K_2CO_3	1,075/0,033	13,8742/0,6693	1	×	11,44

Tableau IV-18

La quantité de poudre obtenue à la fin de l'étape lavage ainsi que sa couleur est indiquée dans le tableau IV-19.

Numéro d'échantillon	Couleur du surnageant	Quantité obtenue en mg	Couleur de la poudre
#39	Jaune clair	361,4	Blanche
#40	Jaune	358,4	Blanche

Tableau IV-19

V-2-5-1- Etude morphologique :

a) Nanorods obtenus à partir de germes de ZnO formés en présence du LiOH :

La figure IV-38 (a-d) présente les images MEB des morphologies résultantes correspondant aux échantillons 35, 36, 37 et 38 obtenus:

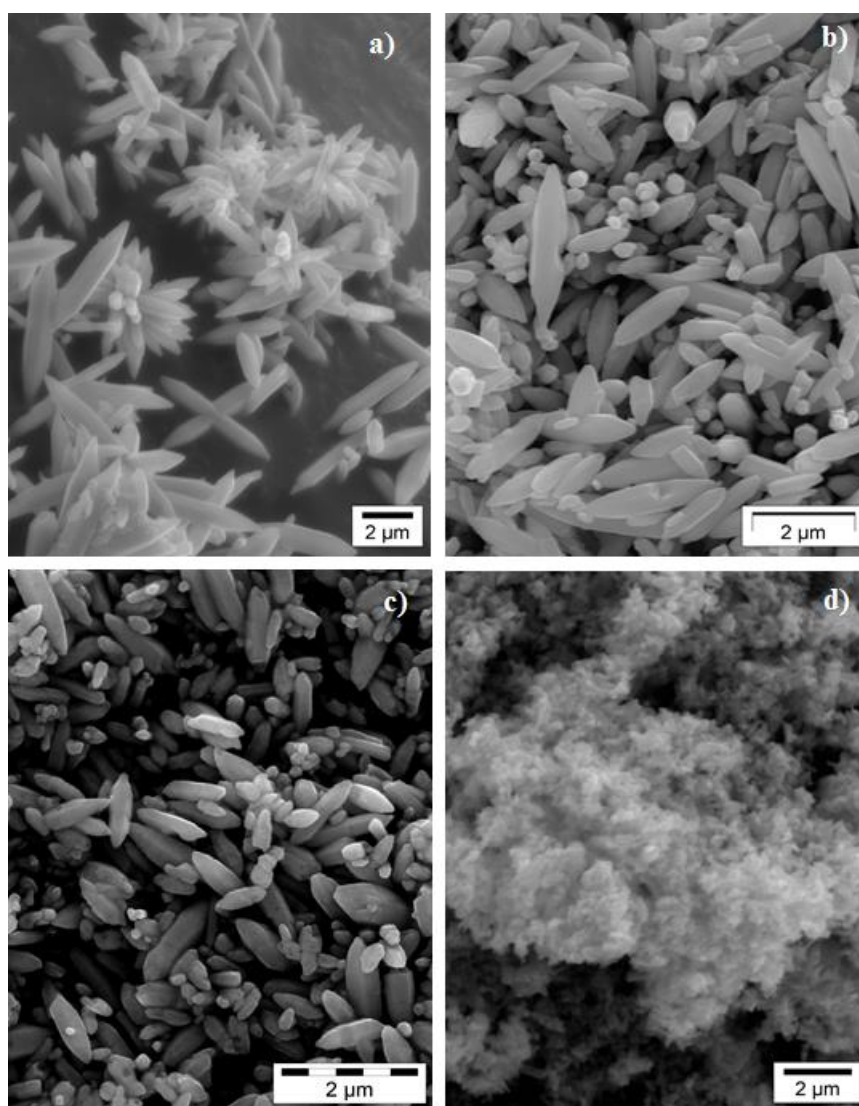


Figure IV-38: Images MEB de la morphologie des nanorods de ZnO correspondant au volume ajouté à la synthèse de la solution colloïdale obtenue en présence du LiOH : **a)** V=2 ml ; **b)** V= 3,5 ml ; **c)** V= 5 ml ; **d)** V= 10 ml.

A partir des images MEB, on constate que les morphologies des structures obtenues se modifient en fonction du volume rajouté de la solution colloïdale. L'ajout d'un volume de 10 ml a favorisé la formation de particules anisotropiques (rods) ainsi que d'autres de formes plutôt sphérique de tailles nanométriques (≤ 150 nm) (Fig. IV-38 (d)), avec une distribution de taille et de longueur. En revanche, lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale est diminué à 5, 3.5 et 2 ml favorisant ainsi une diminution de l'apport OH^- , une plus grande densité de rods bien facettés avec des tailles supérieures à 300 nm et de longueurs micrométriques sont obtenus (Fig. IV-38 (a-c)). Néanmoins, lorsque le volume rajouté diminue de 5 à 2 ml, une diminution de taille ainsi qu'une meilleure distribution radiale ont été constatée, en plus de la formation de quelques structures 3D par auto-assemblage non ordonné de rods (Fig. IV-38 (a)). Il en ressort de cette étude que la formation des rods est liée aussi au nombre et à la distribution de la taille des germes formés dans un premier lieu. Car en augmentant le taux de germes, une consommation plus rapide du taux de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ présent dans la solution se produit lors de la croissance, et par conséquent, le nombre et la longueur des particules anisotropiques (rods) formées vont être diminués (Fig. IV-38 (d)). Ces résultats nous permettent de confirmer les conclusions obtenues précédemment sur la synthèse des rods dans les milieux aqueux en présence du LiOH comme base.

Sur les images MEB, on constate aussi que lorsque le volume de la solution rajouté diminue, un grand nombre de rods avec des faces pyramidales sur leurs extrémités (bords conique) est formé. Ainsi, la présence du cation Li^+ et la diminution du taux de OH^- modifiera la densité de charges sur les faces polaires des particules de ZnO ce qui augmentera la vitesse de croissance des plans $(10\bar{1}1)$ par rapport à celle des plans (0001) . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la synthèse de rods de ZnO à partir de solutions contenant du carbonate de lithium.

b) Synthèse des nanorods à partir de germes de ZnO formés en présence du KOH :

Les images MEB correspondant aux morphologies résultantes des échantillons obtenus 39 et 40, sont représentées sur la figure IV-39 (a-b).

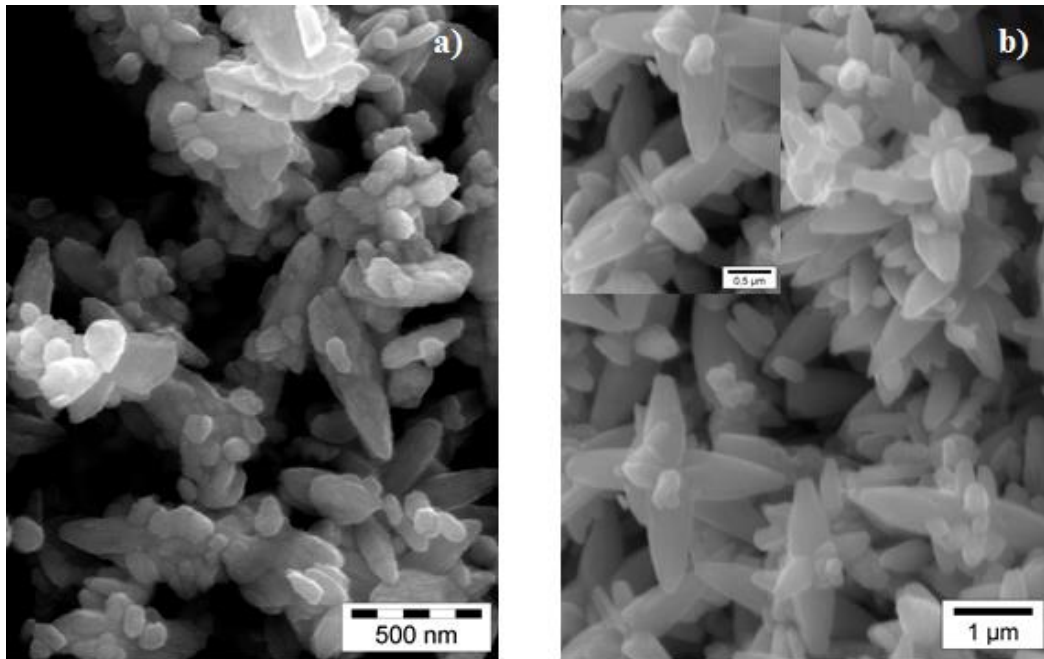


Figure IV-39: Images MEB de la morphologie des nanorods de ZnO correspondant au volume ajouté à la synthèse de la solution colloïdale obtenue en présence du KOH: **a)** $V=5$ ml; **b)** $V=1$ ml.

Les images MEB montrent des morphologies différentes des structures obtenues en fonction du volume rajouté de la solution colloïdale. L'ajout d'un volume de 5 ml a favorisé la formation d'un ensemble de particules avec une large distribution de taille et de longueur, également, de formes différentes en majorité anisotropiques et quelques-unes de forme presque sphérique, (Fig. IV-39 (a)). En revanche, lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale est diminué à 1 ml, l'apport OH^- est aussi diminué et ceci va favoriser la formation d'une plus grande densité de rods facettés mais avec des faces rugueuses et possédant des extrémités coniques (Fig. IV-39 (b) avec insert). Néanmoins, une meilleure distribution radiale a été constatée, en plus de la formation de quelques structures 3D par auto-assemblage non orienté de rods. Cet auto-assemblage, a été constaté aussi dans des échantillons obtenus dans des solutions contenant après dissociation des cations Li^+ ou des cations Na^+ . Il en ressort que la formation de ces structures 3D est essentiellement liée à une grande modification de la densité de charge sur les plans apolaires ($10\bar{1}0$) qui est due à la présence des cations Li^+ , Na^+ et K^+ en surface et qui va favoriser un auto-assemblage non orienté. Cette augmentation de densité de charge positive est aussi constatée sur les faces apolaires ($10\bar{1}1$) ce qui accroîtra leur vitesse de croissance par rapport aux faces (0001) et permettre ainsi la croissance d'extrémités coniques.

Par ailleurs la rugosité de surface peut être due à la consommation rapide lors de la croissance du précurseur $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ce qui a empêché la formation de surfaces plus lisses.

IV-2-5-2- Etude structurale :

a) Nanorods obtenus à partir de germes de ZnO formés en présence du LiOH :

Les propriétés structurales des nanostructures obtenues, ont été étudiées à partir des mesures de diffraction de rayons X effectuées sur les échantillons 35, 36, 37 et 38. Les diffractogrammes des échantillons obtenus sont présentés sur la figure IV-40. L'identification des phases a été réalisée sur la base de la banque de données JCPDS. Les pics observés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale würtzite de l'oxyde de zinc conformément au fichier standard JCPDS (79-2205).

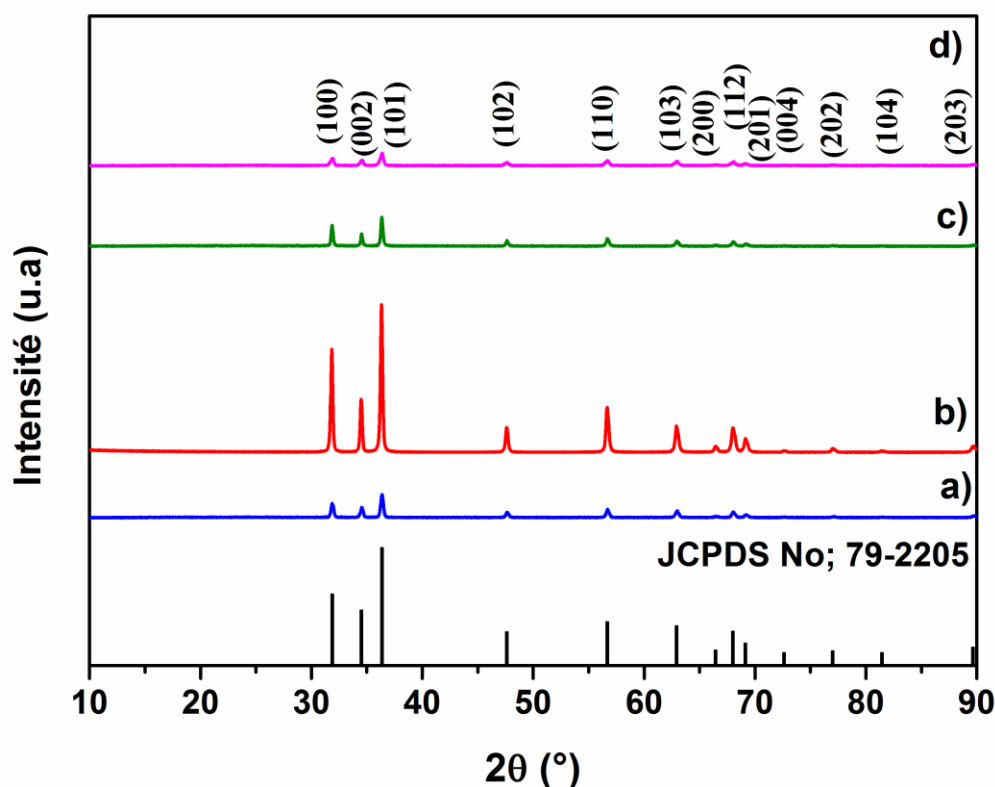


Figure IV-40 : Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO obtenus à partir de solution colloïdale de ZnO synthétisées en présence du LiOH avec les volumes suivants : **a)** $V=2\text{ ml}$; **b)** $V= 3,5\text{ ml}$; **c)** $V= 5\text{ ml}$; **d)** $V= 10\text{ ml}$.

L'ensemble des pics contenus dans les quatre diffractogrammes est fin et intense indiquant une bonne qualité cristalline des nanostructures de ZnO obtenues. Néanmoins, les pics appartenant au diffractogramme de l'échantillon 36 (Fig. IV-40 (b)) est plus intense que ceux des échantillons 35, 37 et 38 (Fig. IV-40 (a)-(c)-(d)). Dans les quatre diffractogrammes, les pics les plus intenses sont indexés (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, une variation de la largeur à mi-hauteur des raies est observée sur les spectres de diffraction.

Le tableau IV-20-(a)-(b) indique les paramètres de maille du réseau cristallin calculés en utilisant le logiciel X'Pert High Score plus, ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Scherrer et des diagrammes de Williamson-Hall (Fig. IV-41).

Paramètres	éch #35	éch #36	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,249 \pm 0.002$	3.2500 ± 0.0007	3.2501
c (Å)	$5,207 \pm 0.003$	$5,206 \pm 0.001$	5.2071
d_{hkl} (Å)	$2,6035 \pm 0,0015$	$2,603 \pm 0,0005$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	35,9865	46,4179	
D (nm) par la Méthode W-H	$47,1609 \pm 1,8829$	$58,0139 \pm 1,5453$	
Microcontrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$4,18335 \pm 0,0208$	$4,05023 \pm 0,03508$	

Tableau IV-20-a

Paramètres	éch #37	éch #38	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,2512 \pm 0.0005$	$3,251 \pm 0.003$	3,2501
c (Å)	$5,2064 \pm 0.0008$	$5,211 \pm 0.004$	5,2071
d_{hkl} (Å)	$2,6032 \pm 0,0004$	$2,6055 \pm 0,002$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	46,9495	26,8280	
D (nm) par la Méthode W-H	$52,1252 \pm 2,1211$	$24,3251 \pm 0,7830$	
Microcontrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$3,97721 \pm 0,0131$	$-2,8001 \pm 0,0411$	

Tableau IV-20-b

A partir du tableau IV-20, on constate que les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir des deux méthodes Scherrer et des diagrammes W-H (Fig. IV-41) pour les échantillons 35, 36 et 37 sont supérieures à celles de l'échantillon 38.

En outre, la taille moyenne des cristallites dans #38, calculée à partir de la formule Scherrer est proche de celle obtenue à partir des diagrammes W-H. Par contre, la taille moyenne des cristallites dans les #35 et #36 calculée à partir de la formule de Scherrer est inférieure à celle obtenue par les diagrammes W-H. Alors que la taille moyenne des cristallites dans l'échantillon 37 calculée à partir de la formule de Scherrer est inférieure aussi mais plus proche de celle obtenue par les diagrammes W-H. Cela indique que la contribution des microcontraintes qui conduit à l'élargissement du pic dans les # 35 et # 36 est plus importante que dans # 37.

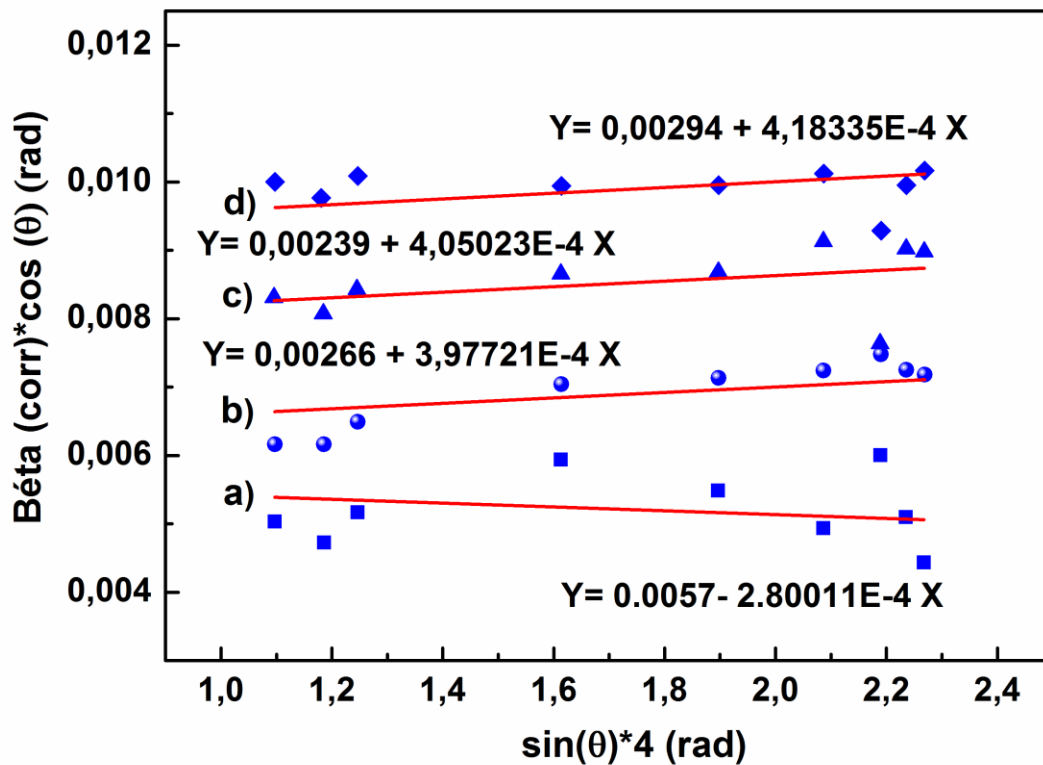


Figure IV-41 : Diagrammes Williamson-Hall des nanostructures de ZnO obtenus à partir de solution colloïdale de ZnO synthétisées en présence du LiOH avec les volumes suivants : **a)** V=10 ml ; **b)** V= 5 ml ; **c)** V= 3,5 ml ; **d)** V=2 ml.

Sur la figure IV-41, on constate que lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale diminue, le nombre de points appartenant à la droite représentant le fit sur les diagrammes de Williamson-Hall augmente. Ceci traduit une diminution de la dispersion de tailles de cristallites et de microcontraintes lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale diminue aussi. Ce résultat est en accord avec l'étude structurale.

La valeur des microcontraintes dans l'échantillon 38 est négative, indiquant ainsi une possible compression du réseau cristallin. Cependant, les valeurs des microcontraintes dans les échantillons 35, 36 et 37 sont positives et désignent une expansion du réseau.

On remarque aussi que lorsque le volume de la solution colloïdale rajoutée augmente de 2 à 5 ml (éch # 35-37), la valeur des microcontraintes diminue, ce qui est en bon accord avec la taille des grains obtenus. Cette diminution de microcontraintes traduit une diminution des joints de grains due à l'accroissement de leurs tailles.

b) Synthèse des nanorods à partir de germes de ZnO formés en présence du KOH :

Les propriétés structurales des nano/microstructures obtenues, ont été étudiées à partir des mesures de diffraction de rayons X effectuées sur les échantillons 39 et 40. La figure IV-42 présente les diffractogrammes des échantillons obtenus. L'identification de phase a été réalisée sur la base de la banque de données JCPDS. Les pics observés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale würtzite de l'oxyde de zinc conformément au fichier standard JCPDS (79-2205).

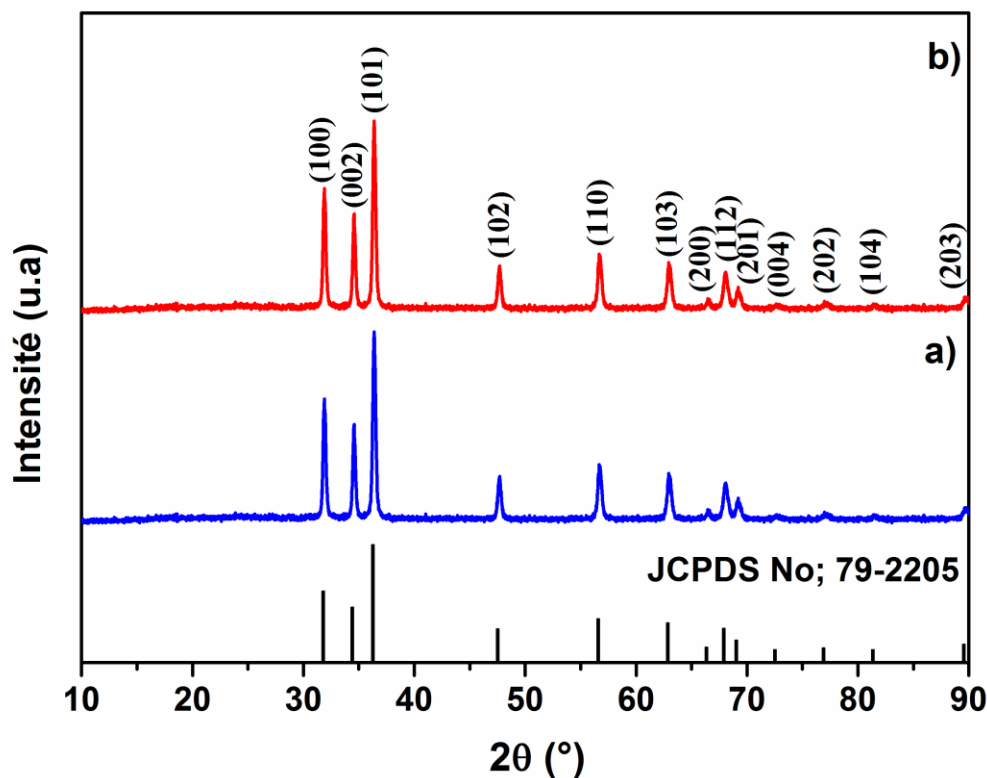


Figure IV-42 : Diffractogrammes des rayons X des nanostructures de ZnO obtenus à partir de solution colloïdale de ZnO synthétisées en présence du KOH avec les volumes suivants : **a)** V=5 ml ; **b)** V= 1 ml.

L'ensemble des pics contenus dans les deux diffractogrammes est fin et intense indiquant une bonne qualité cristalline des nanostructures de ZnO obtenues. Dans les deux diffractogrammes, les pics les plus intenses sont indexés (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observée aussi sur le fichier JCPDS (079-2205). Par ailleurs, une variation de la largeur à mi-hauteur des raies est observée sur les deux spectres de diffraction.

Les paramètres de maille calculés à partir du logiciel X'Pert High Score plus, sont présentés dans le tableau IV-21, ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Scherrer et des diagrammes de Williamson-Hall (Fig. IV-43).

Paramètres	éch #39	éch #40	ZnO (JCPDS No 79-2205)
a (Å)	$3,251 \pm 0.001$	3.2504 ± 0.0006	3.2501
c (Å)	$5,207 \pm 0.002$	$5,207 \pm 0.001$	5.2071
d_{hkl} (Å)	$2,6035 \pm 0,001$	$2,6035 \pm 0,0005$	2,60355
D (nm) par la Méthode Scherrer	29,3641	36,4296	
D (nm) par la Méthode W-H	$47,0011 \pm 15,4666$	$52,3219 \pm 12,2916$	
Microcontrainte ε (no unit) $\times 10^{-4}$	$8,9326 \pm 0,0535$	$7,8168 \pm 0,03428$	

Tableau IV-21

A partir du tableau IV-21, on constate que les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir des deux méthodes Scherrer et des diagrammes W-H (Fig. IV-43) pour l'échantillon 39 sont inférieures à celles de l'échantillon 40. Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites calculée à partir de la formule de Scherrer pour les échantillons 39 et 40 est inférieure à celle obtenue par les diagrammes W-H. Cependant, la différence est plus importante dans le cas de l'échantillon 39 par rapport à l'échantillon 40, ceci indique que la contribution des microcontraintes qui conduit à l'élargissement du pic dans # 39 est plus importante que celle dans # 40.

Aussi, les paramètres de maille des échantillons 39 et 40 sont presque identiques à ceux appartenant au fichier JCPDS (079-2205), ce qui révèle l'absence de compression dans le réseau cristallin. Néanmoins, les microcontraintes des deux échantillons obtenues à partir des diagrammes W-H sont positives et indiquent une expansion du réseau. Les valeurs obtenues de ces microcontraintes sont supérieures à celles obtenues précédemment pour les autres échantillons, ceci pourrait être associé à la présence d'un plus grand taux de vacances dans la structure cristalline des échantillons 39 et 40 [12].

La valeur des microcontraintes obtenue à partir des diagrammes W-H pour l'échantillon 39 est supérieure à celle obtenue pour l'échantillon 40, ce qui est en bon accord avec la taille moyenne des grains obtenus et qui suggère une augmentation des taux de joints de grains dans # 40 comparé à #39, suite à la diminution des tailles moyennes des grains.

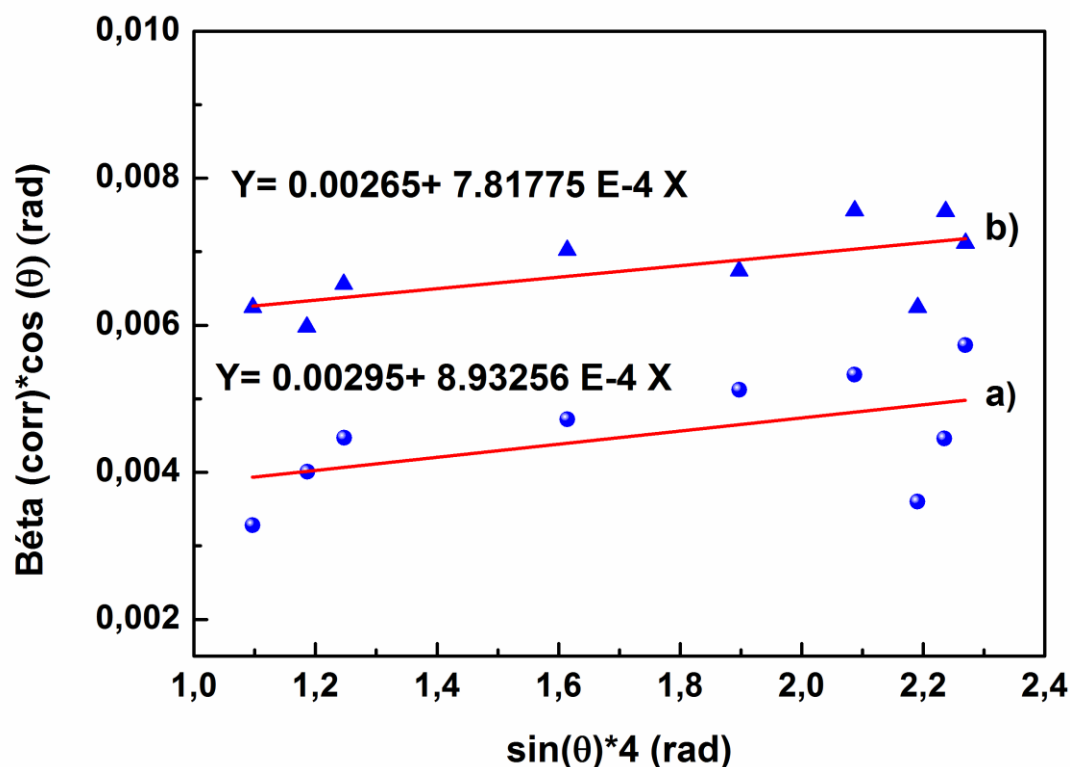


Figure IV-43 : Diagrammes Williamson-Hall des nanostructures de ZnO obtenus à partir de solution colloïdale de ZnO synthétisées en présence du KOH avec les volumes suivants : **a)** V=5 ml ; **b)** V= 1 ml.

La figure IV-43 montre que, lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale diminue, le nombre de points appartenant à la droite représentant le fit sur les diagrammes de Williamson-Hall augmente et traduit une diminution de la dispersion de tailles de cristallites ainsi que des microcontraintes lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale diminue aussi. Ceci est en accord avec l'étude structurale et confirme le résultat obtenu dans le précédent cas lors de l'utilisation de solution colloïdale synthétisée en présence du LiOH. Par conséquent, lorsque le volume rajouté de la solution colloïdale diminue, une meilleure distribution de tailles et de contraintes est obtenue.

IV-2-4-3- Etude vibrationnelle:

L'étude de la diffusion Raman sur les échantillons 35 et 40 a fourni un complément d'informations sur la structure des rods synthétisés suite au rajout de solutions colloïdales obtenues en présence du LiOH et du KOH respectivement. Les spectres de diffusion Raman des échantillons 35 et 40 sont présentés sur la figure IV-44 (a).

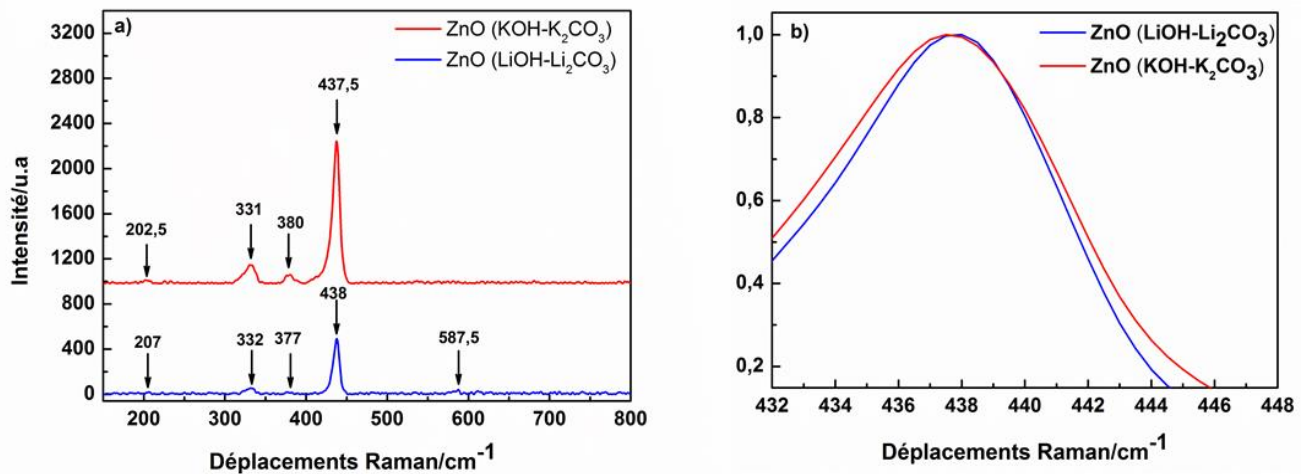


Figure IV-44: a) Spectres de diffusion Raman des micro/nanorods de ZnO obtenus à partir de solution colloïdale de ZnO synthétisées en présence du LiOH et du KOH; **b)** Intensités normalisées du pic le plus intense.

Les spectres obtenus présentent plusieurs pics correspondant aux modes de vibrations Raman actifs de la structure wurtzite du ZnO avec une symétrie C_{6v} [13-14]. L'allure des spectres obtenus est presque identique (Fig. IV-44 (a)). Les pics dominant à 438 cm^{-1} et $437,5\text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons 35 et 40 respectivement, sont attribués au phonon optique E_2 à haute fréquence ($E_2\text{ high}$) associé uniquement aux atomes d'oxygène. Ces vibrations présentent un shift de 2 à $2,5\text{ cm}^{-1}$ par rapport au ZnO massif (440 cm^{-1}) [156]. Sur la figure IV- 44 (b), un léger red shift (déplacement vers les basses énergies) est observé pour le mode vibrationnel E_2 lié à la structure des rods obtenus à partir de la solution colloïdale synthétisée en présence du KOH par rapport au mode lié à celle des rods synthétisés obtenus à partir de la solution colloïdale synthétisée en présence du LiOH. Les déplacements vers les basses énergies peuvent être liés à l'existence de vacances dans la structure cristalline des nanomatériaux [15]. Par conséquent, les rods de ZnO obtenus à partir de la solution colloïdale synthétisée en présence du LiOH présentent une meilleure qualité cristalline que ceux obtenus à partir de la solution colloïdale synthétisée en présence du KOH.

Ainsi, les rods synthétisés en présence de K^+ présentent plus de vacances, ceci est accord avec notre étude morphologique et structurale, où nous avons obtenu pour # 35, des tailles de grains et des microcontraintes inférieures, en plus d'une distribution plus homogène de tailles et de microcontraintes par rapport à ceux de # 40.

Les pics situés à 207 cm^{-1} , 332 cm^{-1} (# 35) et $202,5\text{ cm}^{-1}$, 331 cm^{-1} (#40), sont attribués aux processus de diffusion multiples : $2E_{2L}$, attribué au phonon optique E_2 à basse fréquence ($E_2\text{ low}$) associé uniquement aux atomes de zinc et ($E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$) respectivement. Les pics situés à 377 cm^{-1} (# 35) et 380 cm^{-1} (#40) sont attribués au mode vibratoire A_1 transversale optique ($A_1(TO)$). L'incorporation de Li^+ et K^+ dans la structure cristalline des rods de ZnO est peut être à l'origine de l'activation de ces modes vibrationnels dans les échantillons 35 et 40 en induisant des défauts structuraux ou un désordre par dopage dans la structure des rods de ZnO [13,16]. Par ailleurs, une faible intensité de la vibration longitudinale du phonon optique E_1 ($E_1(LO)$), située à $587,5\text{ cm}^{-1}$ et relative aux impuretés et défauts dans le ZnO tels que les vacances en oxygène et les positions interstitielles de zinc, n'a été observée que dans le spectre Raman de l'échantillon 35. Ce qui peut confirmer le positionnement du Li^+ dans les sites interstitiels de zinc et favoriser une meilleure qualité cristalline des rods de ZnO en s'incorporant dans le réseau cristallin avec une plus grande quantité par rapport à K^+ . Ce résultat a été observé aussi pour les rods de ZnO synthétisés en présence des cations Na^+ et confirme que la qualité cristalline des rods de ZnO synthétisés en présence des cations alcalins dépend fortement de leur rayons ioniques.

IV-3-Conclusion:

Nous avons étudié la synthèse des micro/nanostructures de ZnO par voie hydrothermale ainsi que leur morphologie en faisant varier le pH à travers le choix des bases hydrolysées dans les solutions. Nous avons pu obtenir, suivant le protocole expérimental, des micros et nanostructures 1D, 2D et 3D. De plus, des micro/nanorods homogènes et avec des faibles distributions de tailles ont été synthétisés. Les principales conclusions qui ressortent à partir de l'étude relative à l'influence de la base sur la croissance des micro/nanostructures d'oxyde de zinc sont:

➤ **Les cations contenus dans la solution et issus de l'hydrolyse des bases** influencent, suivant leurs rayons ioniques, la qualité cristalline et la morphologie finale. Ils peuvent induire des auto-assemblages aléatoires en 3D de nanofeuillets ou de nano/micro rods par augmentation de densité de charge positives sur les faces $(10\bar{1}0)$ lors de l'utilisation de bases contenant des

cations alcalins ou des auto-assemblage orientés en 1D par augmentation de densité de charges positives sur les faces ((0001) lors de l'utilisation d'amines primaires ioniques. De plus, les cations obtenus après l'hydrolyse d'une amine tertiaire améliore la qualité cristalline et auront le comportement d'un surfactant qui s'adsorbera essentiellement sur les faces apolaires ($10\bar{1}0$) et ($11\bar{2}0$) ce qui réduira la densité de charge sur ces faces et bloquera par la suite, la formation de structure 3D.

- **L'augmentation de la valeur du pH** favorise une grande étape de nucléation couplée à la phase de croissance, ce qui implique une large distribution de taille et de forme.

- **La diminution du rapport de molarité entre la base et le précurseur** permet de **séparer les étapes de nucléation et de croissance et l'obtention de structures plus** homogènes en forme avec une faible distribution de taille.

Le but de cette étude était de contrôler les tailles ainsi que les formes des nanorods/nanofils de ZnO et d'obtenir différentes morphologies par la synthèse hydrothermale. A partir des résultats obtenus, nous avons pu déterminer un ensemble de conditions expérimentales qui permettent de gouverner la croissance des micros et nanostructures de ZnO.

IV-4-Références :

- [1] S. Baruah, J. Dutta, *J. Cryst. Growth.*, **2009**, 311, 2549.
- [2] U. Pal and P. Santiago, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 15317.
- [3] K. Yu, Z. Jin, X. Liu, J. Zhao, J. Feng, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 4072.
- [4] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, *Thin. Sol. Film*, **2007**, 515, 8767
- [5] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu and D. Que, *Nanotech.*, **2004**, 15, 622.
- [6] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley, *Springer Handbook of crystal growth*. Eds, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [7] J. P. Jolivet, *de la Solution à l'Oxyde*. Inter Editions / CNRS Editions **1994**.
- [8] C. L. Friedli, *Chimie Générale pour l'Ingénieur*, Presses polytechniques et universitaires romandes.

- [9] L. N. Demianets, D. V. Kostomarov, I. P. Kuz'mina, S. V. Pushko, *Cryst. Rep.*, **2002**, 47, S86.
- [10] R. Viswanatha, H. Amenitsch and D. D. Sarma, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2007**, 129, 4471.
- [11] P Gravereaux, *Introduction à la Pratique des Rayons X sur les Poudres*, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, **2012**, p 185.
- [12] V. Biju, S. Neena, V. Vrinda, S. L. Salini, *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 1175.
- [13] B. Sieber, H. Liu, G. Piret, J. Laureyns, P. Roussel, B. Gelloz, S. Szunerits and R. Boukharoub, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 13643.
- [14] M. Schumm, *Thèse de Doctorat*, Université de Würzburg, **2008**.
- [15] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 041301.
- [16] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa and A. B. Baladin, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 124313.
- [17] A. J. Wang, Q. C. Liao, J. J. Feng, P. P. Zhang, A. Q. Lia and J. J. Wang, *CrystEngComm.*, **2012**, 14, 256.
- [18] X. F. Zhou, Z. H. Hu, Y. Q. Fan, S. Chen, W. P. Ding and N. P. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 11722.
- [19] X. Z. Wang, W. Liu, J. R. Liu, F. L. Wang, J. Kong, S. Qiu, C. Z. He and L. Q. Luan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 817.
- [20] B. Li and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 890–896.
- [21] C. Coudun, *Thèse de Doctorat* de l'école des mines de Paris, spécialité : Génie des procédés, **2006**.
- [22] D. Segets, J. Gradl, R. Klupp Taylor, V. Vassilev and W. Peukert, *ACS Nano*, **2009**, 3, 1703.
- [23] S. M. Jeon, M. S. Kim, M. Y. Cho, H. Y. Choi, K. G. Yim, G. S. Kim and J. Y. Leem, D. Y. Lee, Jin S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, **2010**, 57, 1477.

- [24] L.E. Green, B.D. Yuahas, M. Law, D. Zitoun and P. Yang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7535-7543.
- [25] M.L.Kahn, M.Mong, V.Collière, F.Senocq, A.Maisonnat and B.Chaudret, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 458-468.
- [26] S. Xu and Z. L. Wang, *Nano Res.*, **2011**, 4, 1013.
- [27] S. Baruah and J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 013001.
- [28] D. Baranov, L. Manna and A-G. Kanaras, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, 16694.
- [29] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien and C. B. Murray, *Nature*, **2006**, 439, 55.
- [30] Z. Sun, Z. Luo and J. Fang, *ACS Nano.*, **2010**, 4, 1821.
- [31] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1188.
- [32] J. Jie, G. Wang, Y. Chen, X. Han, Q. Wang, B. Xu, J. G. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 031909.
- [33] U. Pal, J. Garcia Serranoa, P. Santiago, G. Xiong , K.B. Ucerd, R.T. Williams, *Opt. Mater.*, **2006**, 29, 65–69.
- [34] Y. Zhang, H. Wu, X. Huang, J. Zhang and S. Guo, *Nanoscale Res. Lett.*, **2011**, 6, 450.
- [35] Y.Tong, L.Dong, Y.Liu, D.Zhao, J.Zhang, Y.Lu, D.Shen, X.Fan, *Materials Lett.*, **2007**, 61, 3578.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'élaborer des nano/microstructures de ZnO à 1D par voie de synthèse hydrothermale et d'optimiser les paramètres de synthèse afin de contrôler les morphologies et les distributions de tailles en vue de contribuer à une production à l'échelle industrielle. Nous avons, d'une part, élaboré des nanorods-nanofils d'oxyde de zinc par synthèse hydrothermale sur la base des travaux de Hanmei Hu et ceux de Ehrentraut et, d'autre part, étudié de façon systématique l'influence des paramètres physico-chimiques prépondérants (*quantité d'agent minéralisant, type de précurseur, temps de croissance, la force ionique du milieu et température*) sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO. De plus, nous avons étudié l'influence du pH ainsi que celui de l'effet cationique induit sur la morphologie par la mise en œuvre de différents types de bases.

La morphologie des échantillons obtenus a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, il a été montré que les poudres obtenues sont constituées en grande partie de micro/nanorods sous forme de prismes hexagonaux ainsi que de structures 2D et 3D. De plus, une distribution homogène de taille est obtenue sous certaines conditions expérimentales.

Une optimisation des paramètres de synthèse des nanorods et nanofils de ZnO par voie hydrothermale a été effectuée et a permis de définir les conditions idéales dans le but d'obtenir des nanostructures 1D avec des diamètres inférieurs à 70 nm. Cette étude a montré que ;

- La quantité de l'agent minéralisant et le temps de croissance agissent sur la taille et la croissance en latérale (3D) des nanorods de ZnO.
- La diminution de la quantité de précurseur entraîne la présence de défauts sur les des rods ce qui impliquera une rugosité de surface.
- L'augmentation de la force ionique, par l'utilisation de petites quantités de sel, entraîne une diminution de la taille des particules ; ainsi la réduction des auto- assemblages des rods en structures 3D peut être obtenue.
- L'augmentation de la température agit sur la diffusion des ions, favorisant ainsi l'homogénéisation de la taille des particules obtenues.
- La modification du type du précurseur influence la morphologie, ce qui a orienté notre choix vers l'utilisation de l'acétate de zinc.

Sous des conditions opératoires affinées, de température (200°C) et de temps de croissance (24h), nous avons effectué une étude sur l'influence du type de base sur la morphologie des nanorods et nanofils. A cet effet, trois familles de composés chimiques ont été utilisées : les carbonates (bases moyennes), les hydroxydes (bases fortes) et les amines (bases faibles) ainsi que l'association de bases (hydroxyde+amine). Aussi une étude sur la croissance à partir de germes synthétisés dans des solutions contenant des hydroxydes a été menée.

Suivant le protocole expérimental établi, des micro-nanostructures 1D, 2D et 3D ont non seulement pu être synthétisées, mais des morphologies différentes des structures 1D ont été obtenues. En outre, des micro/nanorods homogènes et avec de faibles distributions de tailles ont pu être élaborés par voie hydrothermale. Cette étude nous a permis de souligner l'importance de la nature des cations libérés dans les solutions à partir de l'hydrolyse des bases et leur influence sur la qualité cristalline et la morphologie finale des nanostructures de ZnO obtenues. Par ailleurs, nous avons réalisé la synthèse de microstructures auto-assemblées par le mécanisme d'attachement orienté. Une telle croissance a pu être corrélée avec la modification de densité de charges des surfaces polaires consécutive à l'hydrolyse des ligands amine ionique. Un mécanisme de croissance a été proposé afin d'expliquer la formation de telles structures. Cependant, l'auto-assemblage en structures hiérarchiques à 2D et à 3D est dû à l'augmentation de densité de charge positive sur les surfaces apolaires (1000). Aussi l'incorporation du cation Li^+ dans la structure cristalline de ZnO ainsi que l'utilisation d'amines tertiaires combinées à des hydroxydes lors de la synthèse améliorent la qualité cristalline des rods obtenus.

Il a été aussi établi que l'augmentation de la valeur du pH, favorise une grande étape de nucléation couplée à la phase de croissance, ce qui implique une large distribution de taille et de forme. En outre, la diminution du rapport de molarité entre la base et le précurseur, permet de séparer les phases de nucléation et de croissance et d'induire des structures plus homogènes en forme avec une faible distribution de taille.

Le contrôle des tailles et des formes des micro/nanostructures de ZnO en général et celles des nanorods / nanofils en particulier lors des synthèses hydrothermales, permet l'amélioration et le contrôle de leurs propriétés physico-chimiques, ce qui ouvre des perspectives intéressantes comme par exemple le développement de microstructures auto-assemblées en 3D ou 1D pour la réalisation de photodétecteurs, détecteurs à gaz ou encore pour la photocatalyse.

Des études sur les propriétés électriques et optiques sont envisagées afin d'ouvrir des perspectives sur différentes applications. En effet, un travail sur l'influence de différentes morphologies de ZnO par voie hydrothermale sur les spectres de photoluminescence peut être effectué. De plus, les mesures de conductivité électrique sont en perspective afin de déterminer l'effet des cations alcalins sur le type de ZnO (type p ou type n).

ANNEXES

Description technique des appareils de caractérisation

A-1- 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. Il permet d'observer la surface d'un échantillon à un grandissement de 10 000 à 30 000 qui constitue une résolution de l'ordre de 10 nm (jusqu'à 1 à 2 nm dans les microscopes les plus récents « à émission de champ »).

A-1-1- Principe :

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon exploré, point par point et par des lignes successives en utilisant un faisceau convergent d'électrons incidents. Ensuite, des détecteurs appropriés enregistrent le signal des électrons émis par la surface (électrons secondaires et/ou rétrodiffusés) et le transmettent à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le mouvement du faisceau incident afin d'obtenir une image de cette surface. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. La figure I-1 [1] illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

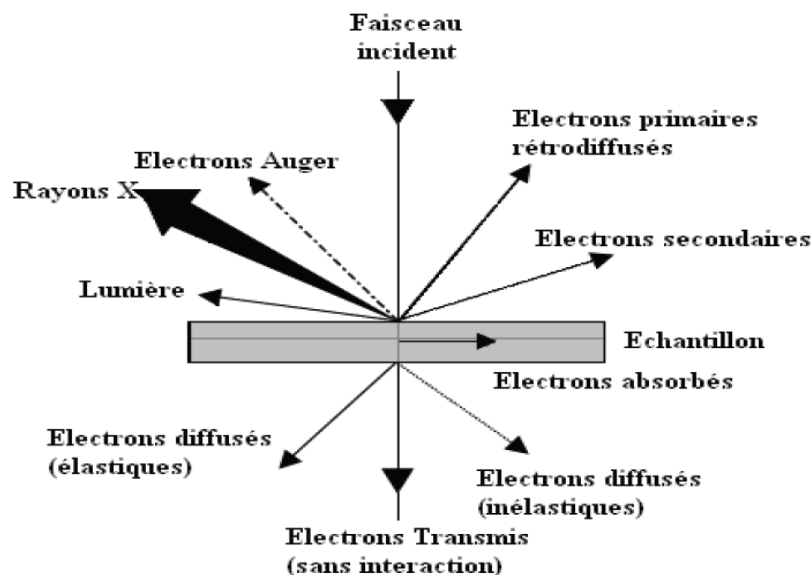


Figure A-1 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV (de 10 à 25 keV).

Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé. En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon X d'énergie dispersive EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition.

Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes λ comprises entre 0.1 et 100Å.

A-1-2- Appareillage et préparation des échantillons :

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de notre travail est de type HITACHI S-800. Les électrons sont produits par l'échauffement d'une pointe de LaB6 puis sont accélérés par une tension de 10 à 15 kV dans le canon à électrons maintenu sous vide secondaire. Ensuite, le faisceau d'électrons est focalisé à l'aide de plusieurs lentilles électromagnétiques. Des limiteurs et des diaphragmes permettent de réduire la source d'électrons jusqu'à obtenir un faisceau aussi fin que possible. Le balayage de ce faisceau est assuré par des bobines déflectrices électromagnétiques.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle – ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire, en utilisant l'or ou le palladium comme métalliseur. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu \Omega/\text{m}$), il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie.

Ensuite, l'échantillon est placé ensuite dans la chambre objet sur une platine goniométrique qui permet les déplacements en translation, les rotations et les et les inclinaisons.

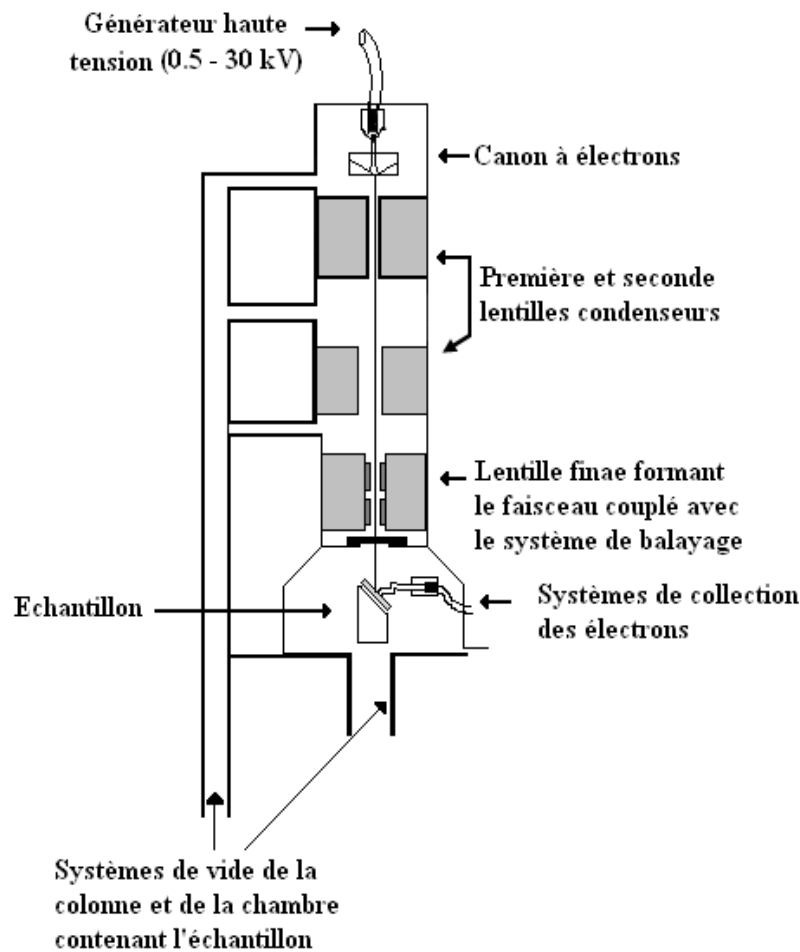


Figure A-2 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [1].

Lorsque la taille des particules diminue et atteint des tailles nanométriques, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules devient proche ou inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto-organisation des nanoparticules [2]. Ainsi, l'utilisation du microscope électronique à transmission sera plus adéquate et permettra de donner des informations avec une meilleure résolution sur les nanomatériaux.

A-2- Microscopie électronique à Transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission a beaucoup évolué depuis le premier prototype de microscope électronique en transmission (MET) conçu par Ruska et Knoll en 1931 et qui valut à Ruska un prix Nobel de physique en 1986 [3], elle permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angström.

Cette technique permet de caractériser les échantillons d'un point de vue morphologique (mode image), à une échelle locale de quelques nanomètres [4], ainsi que d'un point de vue structural (mode diffraction).

Dans cette technique, les électrons accélérés sous une tension de 10 à 200 kV interagissent avec l'échantillon (grille) très mince. Car étant donné la nature des électrons qui sont des particules chargées, l'interaction électron – matière sera de type coulombienne, ce qui implique une forte absorption des électrons par l'échantillon, ce dernier doit donc être mince (épaisseur inférieure à quelques centaines d'Angström) pour permettre l'observation. On opère sous vide afin de maintenir les trajectoires des électrons rectilignes avant qu'ils ne percutent la cible. La figure 3 présente le schéma simplifié d'un microscope électronique à transmission.

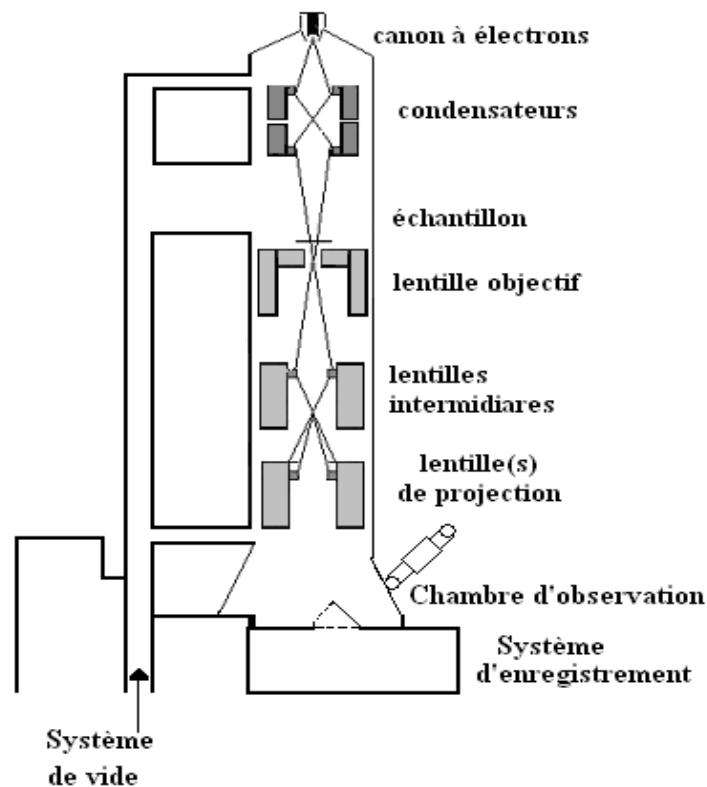


Figure A-3 : Représentation simplifiée du microscope électronique à transmission [1].

A-2-1- Principe :

Un microscope électronique en transmission est composé de plusieurs parties (Fig.I-3) [5]:

- Un **canon à électrons** qui permet de produire les électrons et de les accélérer. La production d'électrons se fait par chauffage d'une pointe monocristalline de LaB_6 ou d'un filament de W à 2000°C , sous vide. Une différence de potentiel comprise entre 100 kV et 3000 kV accélère ensuite les électrons ce qui permet de diminuer leur longueur d'onde et d'obtenir une meilleure résolution.

- Un **système illuminateur** qui sert à condenser le faisceau électronique de manière à l'affiner et à éclairer une zone très petite de l'échantillon.
- **L'échantillon** : Lorsque le faisceau incident illumine l'échantillon, plusieurs interactions se produisent entre les électrons et les atomes du matériau : il peut y avoir émission radiative de photons X qui permettent l'analyse EDXS. Il peut aussi y avoir diffusion d'électrons qui est caractéristique de l'échantillon : diffusion élastique à grands angles ou à petits angles (diffraction de Bragg) ou diffusion inélastique qui permet l'analyse EELS.
- **Une lentille objectif** : Le faisceau transmis, c'est à dire, les électrons ayant traversé l'échantillon rentrent dans le système optique. L'image de l'échantillon est obtenue dans le plan image de la lentille objectif. Une image d'interférence qui fait apparaître les plans réticulaires peut être formée en sélectionnant l'ensemble des faisceaux transmis et diffractés (au sens de Bragg) : c'est l'imagerie de « haute résolution » qui permet, dans les cas favorables, de visualiser les colonnes atomiques au sein des cristaux.
- **Le système projecteur** : Ce système assure les grandissements jusqu'à une valeur de l'ordre du million. Il permet aussi de transférer l'image issue de la lentille objectif sur l'écran d'observation.
- **L'acquisition du signal** : permet d'observer l'échantillon sur un écran d'ordinateur et, si le microscope est équipé d'une caméra numérique, des images numériques peuvent être sauvegardées sinon des clichés argentiques de l'image seront réalisés.
- **Le mode DIFFRACTION**: Un diaphragme de sélection de surface peut être introduit en principe au niveau du plan image de la lentille objectif afin d'obtenir une information sur la diffraction des électrons de l'aire sélectionnée. On obtient alors un cliché de diffraction des électrons en aire sélectionnée qui permet d'identifier la structure cristalline.

Les clichés de microscope électronique en transmission ont été réalisés par le biais d'un microscope de type TOPCON (laboratoire LPMCN, UCBL) caractérisé par une tension accélératrice de 200 kV ; il est muni d'un canon à électrons en LaB₆. L'échantillon sous forme de poudre est dispersé dans l'éthanol puis déposé sur une grille en cuivre en utilisant une pipette. Une fois l'alcool évaporé, la grille pourra être observée.

B- Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

B-1- Principe : Loi de Bragg

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau des rayons X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg [6] est respectée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{B-1})$$

Tel que: d_{hkl} représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

B-2- Mesure et appareillage :

Les diffractogrammes des échantillons de ZnO synthétisés sous forme poudres ont été enregistrés sur un diffractomètre de rayons X type Philips PANalytical, X'pert PRO MPD, en configuration θ - θ de Bragg-Brentano, avec $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ pour la raie K_α du cuivre (Fig.B-1).

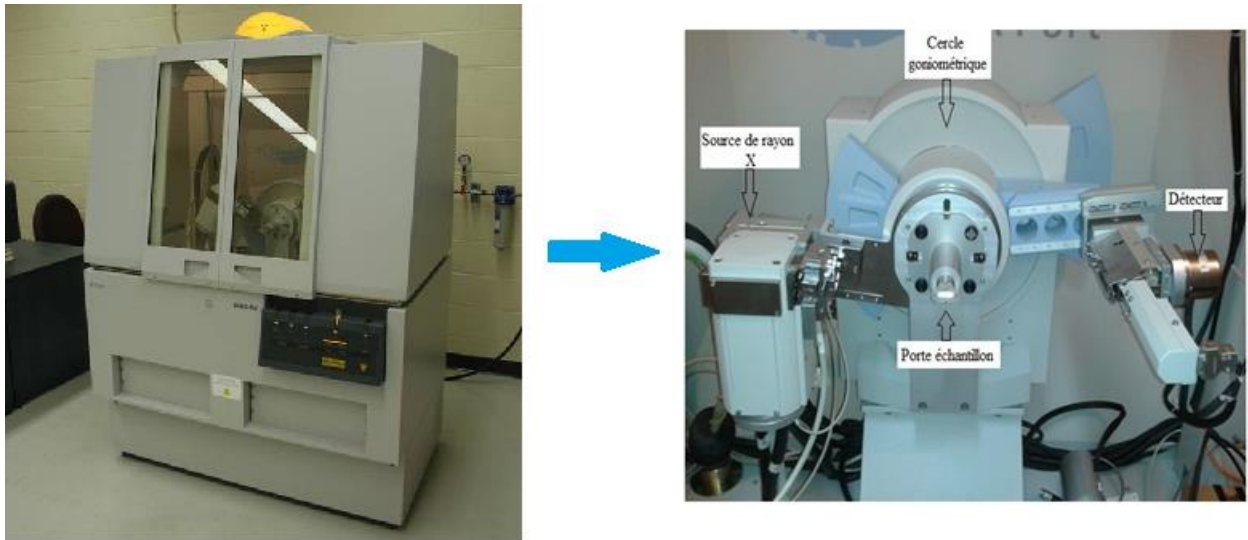


Figure B-1 : Photographies du diffractomètre Philips X'Pert Pro en configuration θ/θ de Bragg-Brentano utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes DRX.

Dans la configuration dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charges électriques, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes :

- 1- Les tubes sont alimentés par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA.
- 2- Le balayage compris entre 10° et 90° en 2θ par pas de 0.017° avec un temps de comptage de 1,3 seconde.

B-3-L'identification structurale:

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le calculateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (high scor plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur et corrige ainsi la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High Scor Plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus.

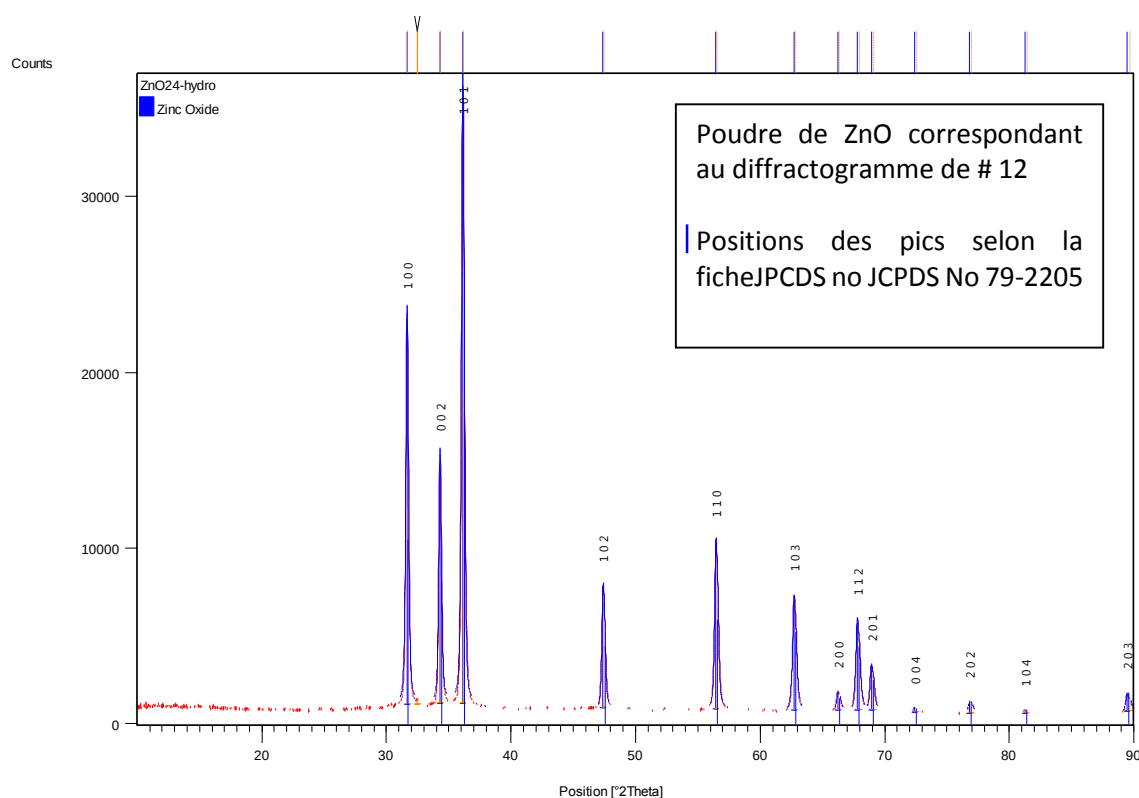


Figure B-2: Exemple d'un traitement de spectre DRX d'une poudre de ZnO par logiciel high scor plus.

La figure B-2 présente un diffractogramme DRX obtenu sur une poudre de ZnO correspondant à # 12 et traité par le logiciel high scor plus pour identifier la structure cristalline en utilisant la base de données JCPDS. Aussi, un fit du spectre est réalisé afin de déterminer les valeurs de la largeur à mi-hauteur de chaque pic de diffraction, le groupe d'espace du composé étudié, le paramètre de maille ainsi que le volume de la maille.

B-4-Taille moyenne des cristallites:

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de micro-distorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des micro-distorsions, c'est une variation des distances inter-réticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

$$h_{\text{experimental}} = f_{\text{taille}} \times f_{\text{distorsion}} \times g_{\text{instrument}} \quad (\text{B-2})$$

Comme le montre l'équation (2), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h . Sur la figure B-3, nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X.

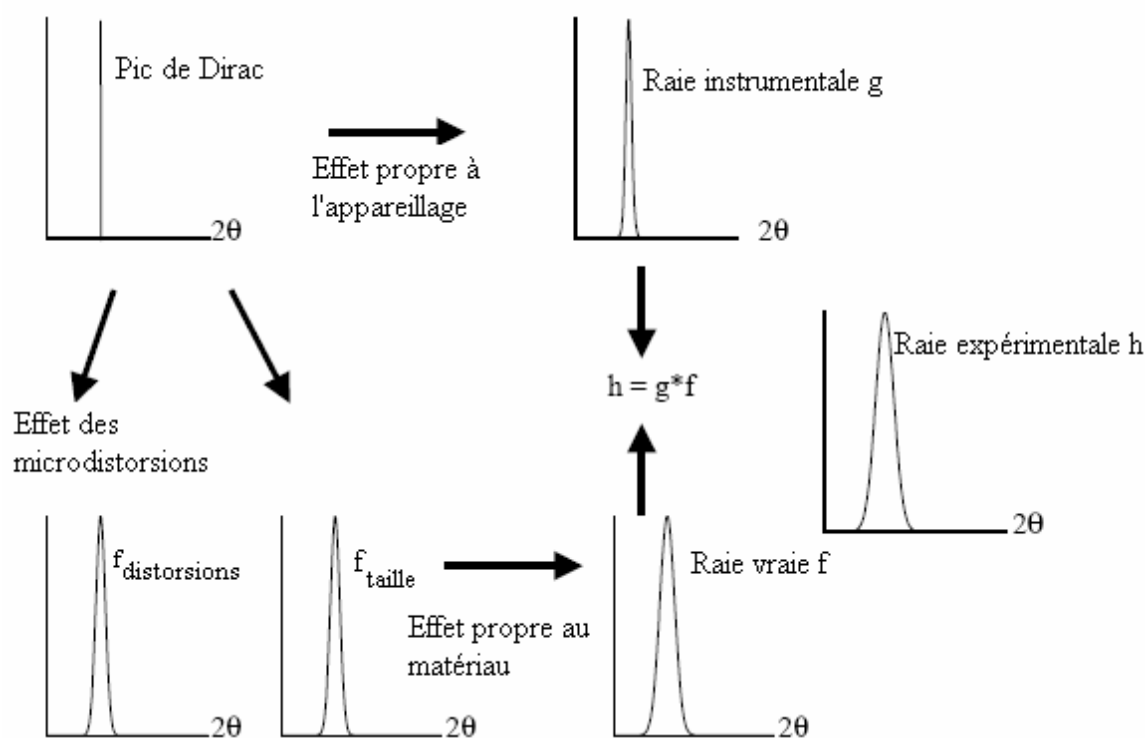


Figure B-3: Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes:

- Etre chimiquement et structuralement bien caractérisé,
- ne présenter qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisés pour la correction instrumentale sont la poudre LaB_6 ou le silicium polycristallin massif (Si).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall, Halder Wagner et Warren-Averbach. Dans cette étude nous avons utilisé les méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall afin de déterminer la taille moyenne des grains des échantillons obtenus, les paragraphes suivants expliquent le principe de chacune de ces méthodes.

B-5-Méthode de Scherrer:

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé ou surestimé de la taille des cristallites (dans le cas d'une expansion ou compression du réseau cristallin respectivement) car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D_{sh} , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante [7-8]:

$$D_{Sch} = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (B-3)$$

Avec : D_{sh} : taille des cristallites en Å,

λ : Longueur d'onde des rayons X en Å,

β_{hkl} : largeur intégrale vraie égale à $\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$, β_{exp} (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et β_{ins} (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

θ : angle de diffraction en radian, K: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Dans nos calculs, $K = 0,9$.

B-6-Méthode de Williamson-Hall:

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des micro-distorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [9]:

$$\frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D_{will}} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (B-4)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K \times \lambda}{D_{will}} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (B-5)$$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des micro-distorsions, Il faut donc tracer l'évolution de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \times \sin \theta$ pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/D_{will}$ (Å), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-distorsions ε (%).

C-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration du composé étudié.

C-1-1- Principe:

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

C-1-2- Préparation des pastilles et appareillage de mesure:

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964 [10] et que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performants, les méthodes de préparation d'échantillons posent encore certains problèmes. La préparation d'échantillons implique de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en cm^{-1}).

La méthode utilisée pour la préparation de poudres obtenues dans notre mode expérimental est celle des pastilles voir la figure C-1. Elle consiste à mélanger 1 mg de la poudre avec un excès de KBr. Le mélange (100 mg KBr/ 1mg de la poudre), est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission (43500 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).

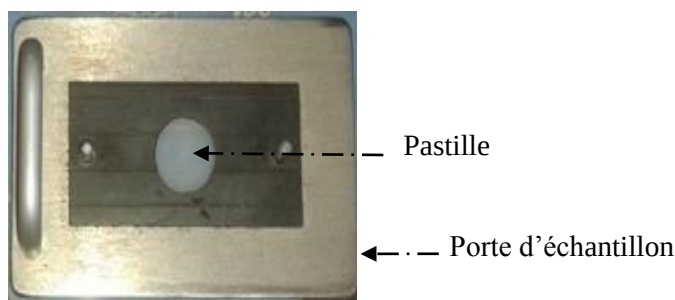


Figure C-1: Photographie d'une pastille du ZnO à l'intérieur d'un porte échantillon du spectromètre infrarouge.

Les spectres ont été enregistrés entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de Thermo Electron Corporation (figure C-2), et traités à l'aide du logiciel OMINC.

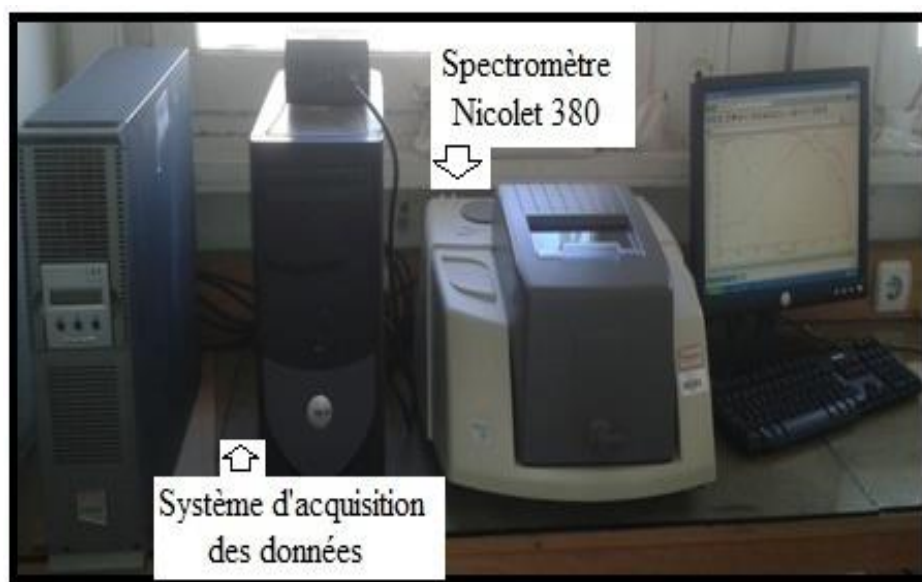


Figure C-2: Photographie de Spectromètre infrarouge type Nicolet 380 avec dispositif de mesure en transmission.

C-2- Spectroscopie Raman:

La découverte de l'effet Raman date des années 1920. Mais à cause de difficultés expérimentales, ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale. La commercialisation de lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable. La spectroscopie Raman est non destructive. Elle est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire et l'emploi d'un microscope permet une résolution analytique de l'ordre du micron.

C-2-1- Principe:

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent, une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes les directions par rapport à celle du rayonnement incident. La diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh (Fig. C-3-a). En 1928, le physicien indien C.V. Raman [11] découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique (Fig. C-3-b). En outre, la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet. Il reçut le Prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.

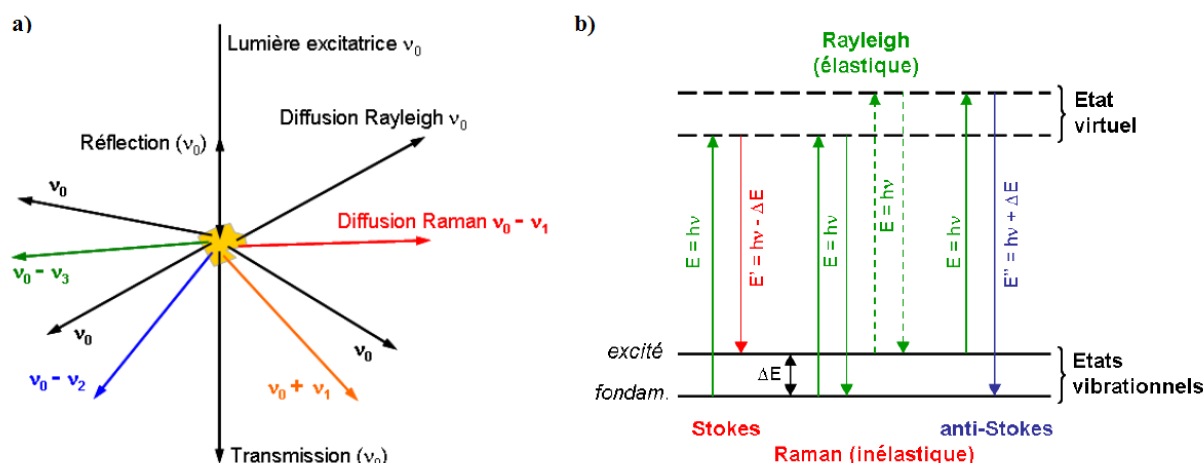


Figure C-3 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [13].

A partir de la théorie de la diffusion Raman, le phénomène qui résulte est similaire aux transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées obtenues en spectroscopie infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge présentent donc de grandes analogies pour une molécule donnée. Néanmoins, des différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman existent, ce qui rend les deux techniques complémentaires plutôt que compétitives. En outre, la transparence du milieu est une condition indispensable pour l'utilisation de cette technique, car dans le cas contraire, le rayonnement incident peut exciter un rayonnement de fluorescence qui est généralement beaucoup plus intense que l'effet Raman. Cette condition peut être levée, en grande partie, par l'utilisation de sources d'excitation dans le proche infrarouge ou, dans certains cas, dans l'ultra-violet.

Les spectres Raman sont donc obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique. Ces sources utilisées actuellement sont des lasers. Durant l'irradiation, un spectrophotomètre à réseau ou à transformée de Fourier mesure le spectre des radiations diffusées. Au mieux, l'intensité des raies Raman atteint 0,01 % de celle de la source excitatrice.

Le spectre Raman (Fig. C-4) est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh qui représente aussi la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Le déplacement pour les raies correspondantes des deux séries ($\nu_0 \pm \nu_{\text{Raman}}$) exprimé en cm^{-1} , est identique. En effet, ces dernières concernent, le même échange d'énergie ΔE en négatif (Stokes) ou en positif (anti-Stokes) respectivement (Fig. C-4). Par ailleurs, l'intensité des raies situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), au fur et à mesure que l'on s'écarte de la raie excitatrice (Fig. C-4). Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux niveaux excités. En pratique, l'observation des raies Stokes sera privilégiée.

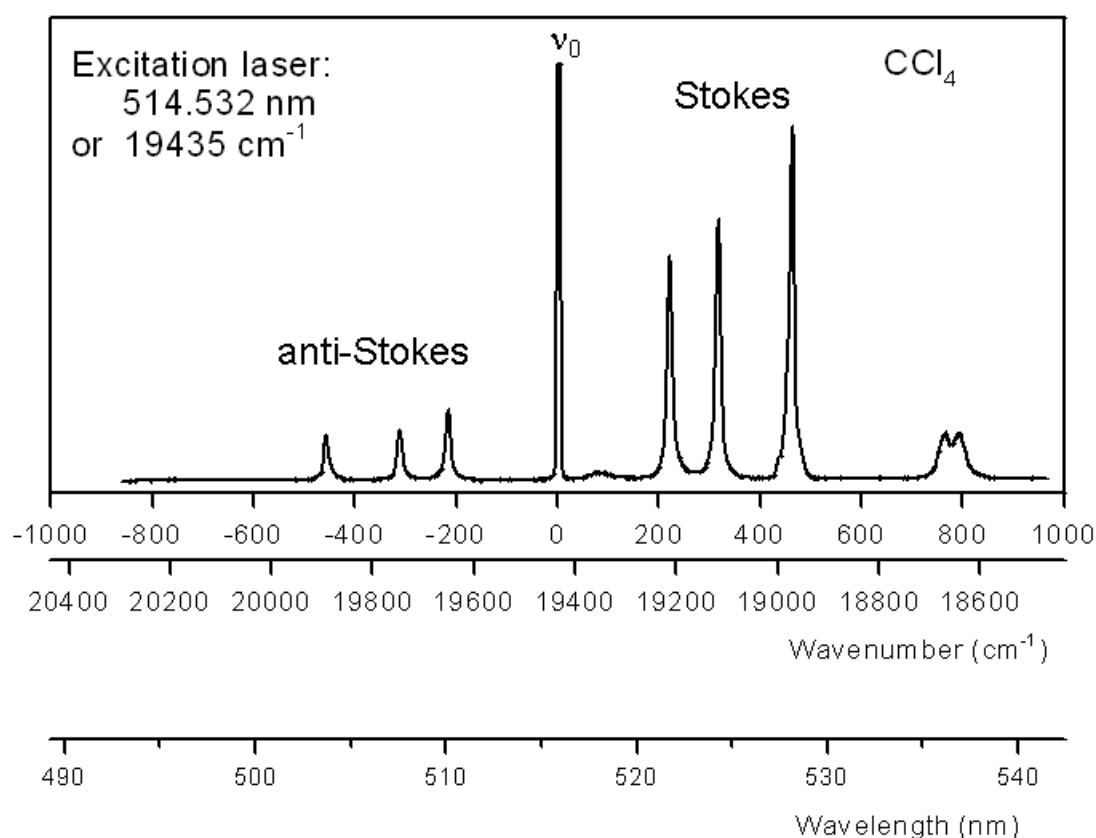


Figure C-4 : spectre Raman du CCl_4 avec une source excitatrice émettant à 514 nm [13].

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Fig. C-5) :

- ✓ la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- ✓ la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- ✓ l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- ✓ le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

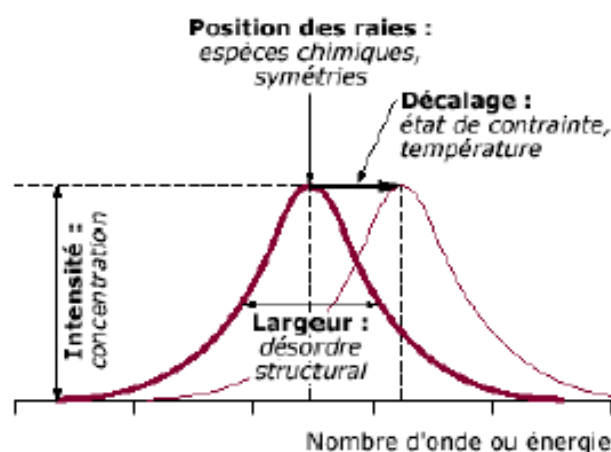


Figure C-5 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman [15].

Les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements :

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \nu_0 - \nu_{\text{Raman}} = h^{-1} \times \Delta E \quad (\text{Où } h \text{ est la constante de Planck}) \quad (\text{C-1})$$

C'est-à-dire en différence entre la raie laser excitatrice (ν_0) et la longueur d'onde de la raie Raman (ν_{Raman}) et donc implicitement en différence d'énergie entre les niveaux concernés par la transition vibrationnelle. Ils se situent donc dans une région spectrale imposée par le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice. Cette particularité permet notamment de contourner la fluorescence qui est un phénomène local en variant les lasers.

De ce qui précède, il résulte que les transitions responsables de l'effet Raman sont dues aux transitions vibratoires des molécules comme pour les spectres d'absorption infrarouge. Par conséquent, les déplacements énergétiques observés dans une expérience de diffusion Raman pour une molécule donnée, devraient être identiques aux énergies des bandes d'absorption infrarouge de la même molécule, pour autant que les modes vibrationnels concernés soient actifs à la fois en Raman et en infrarouge.

La théorie de l'absorption infrarouge requiert que le mode de vibration concerné de la molécule soit dû à une modification du moment dipolaire de celle-ci. Ce n'est que dans ces circonstances qu'une radiation infrarouge de même fréquence peut être absorbée par la molécule et la porter dans un état vibrationnel excité.

Par contre, la diffusion fait intervenir une distorsion élastique momentanée de l'atmosphère électronique distribuée autour d'une liaison de la molécule concernée et place cette molécule dans un état virtuel. Il s'ensuit une réémission de radiation lorsque la liaison retourne dans son état initial (Fig. C-3). Au cours de cette distorsion, la molécule est temporairement polarisée, car elle développe un dipôle induit qui disparaît lors de la relaxation (et de la réémission) et ainsi le processus de diffusion dépend de la polarisabilité de la liaison impliquée. Par conséquent, Un déplacement Raman correspondra à un mode vibrationnel induit par un changement de polarisabilité.

La comparaison des activités infrarouge et Raman des molécules possédant un centre de symétrie, nous montre que les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman, et vice versa. Il s'agit d'une règle appelée souvent « règle d'exclusion mutuelle » et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques.

Enfin, dans les spectres d'absorption infrarouge, on observe souvent des bandes correspondant à des harmoniques et des combinaisons de fréquences, contrairement aux spectres Raman, où ces effets sont plus faibles ce qui favorise l'obtention de spectres moins complexes.

Suivant la théorie de Placzek, l'intensité d'une raie Raman diffusée à angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante :

$$I = K \times \frac{(v_0 + v_{\text{Raman}})^4}{v_{\text{Raman}}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp(-\frac{hv}{KT})} \times [45(\alpha'_s)^2 + 13(\alpha'_a)^2] \quad (\text{C-2})$$

Où, N = nombre de molécules diffusantes, I_0 = intensité de la raie excitatrice, α'_s et α'_a sont les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

Ceci veut dire que l'intensité d'une raie Raman est :

- ✓ plus intense lorsque la longueur d'onde de la raie d'excitation est courte,
- ✓ proportionnelle à l'intensité de cette raie excitatrice,
- ✓ proportionnelle au nombre de molécules diffusantes, détecté par le spectromètre,
- ✓ proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité produite lors de la vibration.

Aussi, les liaisons σ , peu polarisables, donneront lieu à des raies de faible intensité, tandis que les liaisons π dans lesquelles les électrons peuvent se délocaliser très facilement, donneront lieu à des raies de plus forte intensité. En outre, l'intensité dépend de la direction d'observation (puisque la polarisabilité est une propriété directionnelle) et de la symétrie de la vibration examinée (α'_s et α'_a) [12-13].

C-2-2- Mesure et appareillage :

Les spectres ont été enregistrés entre 100-1200 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre micro-Raman de type Renishaw RM 1000 (figure C-6).

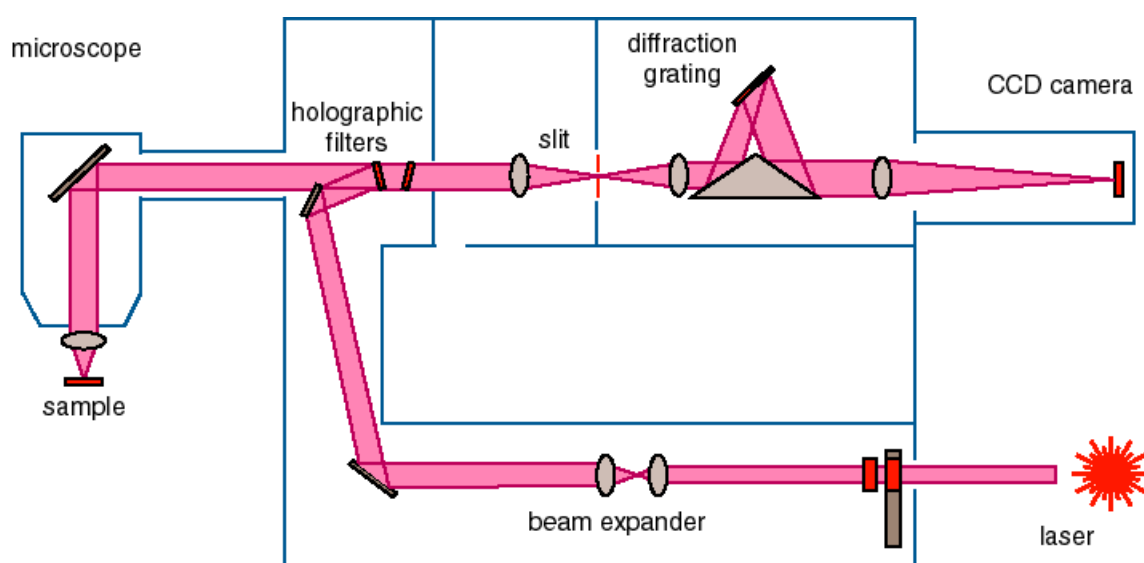


Figure C-6 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman type Renishaw [14]

Le spectromètre Raman est composé de plusieurs parties :

- **Une source laser :** Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse (tableau C-1) [15].

	<i>Domaine de l'UV</i>	<i>Domaine du Visible</i>	<i>Domaine proche duIR</i>
Source Laser	244nm (Argon) 325nm (He-Cd) 363.8nm (Ar++)	488nm (Ar+, bleu) 514nm (Ar+, vert) 532nm (YAG, vert) 633nm (HeNe, rouge)	785nm (diode laser) 830nm (diode laser)

Tableau C-1

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

- **Un microscope :** Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.
- **Un filtre de réjection :** Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.
- **Un monochromateur :** Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh).
- **Un détecteur :** Il existe deux types de détecteurs sur le marché : CCD ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser. Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1 μ m. Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

D- Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (tableau D-1).

	Visible	Proche UV	UV lointain
Domaine spectral	800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)	400 nm - 200 nm	200 nm - 10 nm

Tableau D-1

D-1- Principe:

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Lorsque une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise (Fig. D-1). Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la lumière monochromatique décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.

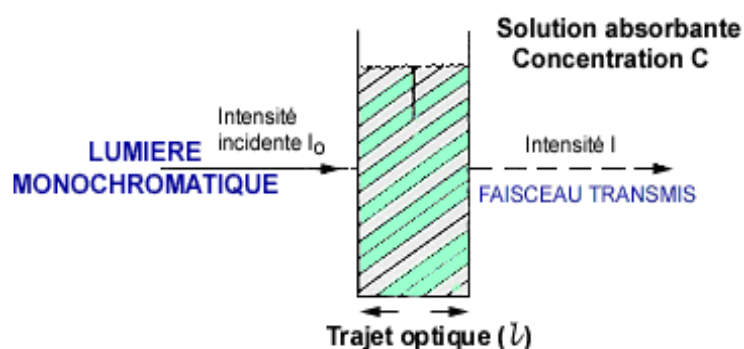


Figure D-1 : L'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse une solution transparente.

La loi de Beer-Lambert s'écrit : $A = \log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha \times l$ (D-1)

- I_0 : est l'intensité de la lumière incidente
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C : est la concentration des espèces absorbantes
- α : est le *coefficient d'absorption*, α est cm^{-1} .
- $I/I_0 = T$ est **la transmittance** ; $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)**.

D-3- Mesure et appareillage :

Dans ce travail, afin de déterminer les propriétés optiques des poudres de ZnO obtenues par voie hydrothermale, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type SAFAS UV-mc², dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure D-2, avec lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (185–1100 nm). L'exploitation de ces courbes nous a permis d'estimer le coefficient d'absorption ainsi que le gap optique des échantillons analysés.

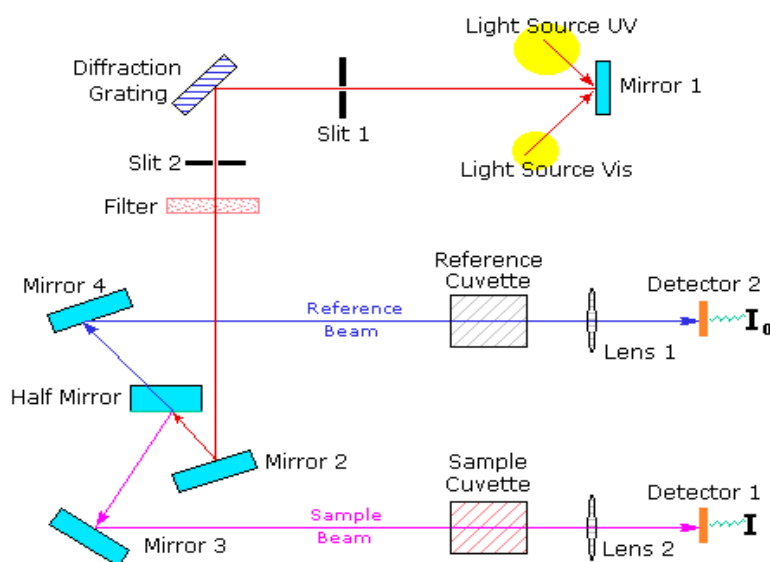


Figure D-2: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [16].

Les échantillons analysés ont été sous forme de solutions colloïdales obtenues directement post-synthèse ou par la dissolution de petites quantités de poudre dans de l'eau déionisée en utilisant des ultra-sons. La solution de référence est composée uniquement d'eau déionisé, afin d'éliminer le signal du solvant.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [15], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (D-2)$$

A est l'absorbance, E_g est exprimé en eV , $h\nu$ est l'énergie du photon en eV .

En traçant $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation dans la zone linéaire de la courbe jusqu'à $(Ah\nu)^2 = 0$ [16], la valeur du gap optique E_g (Fig. D-3).

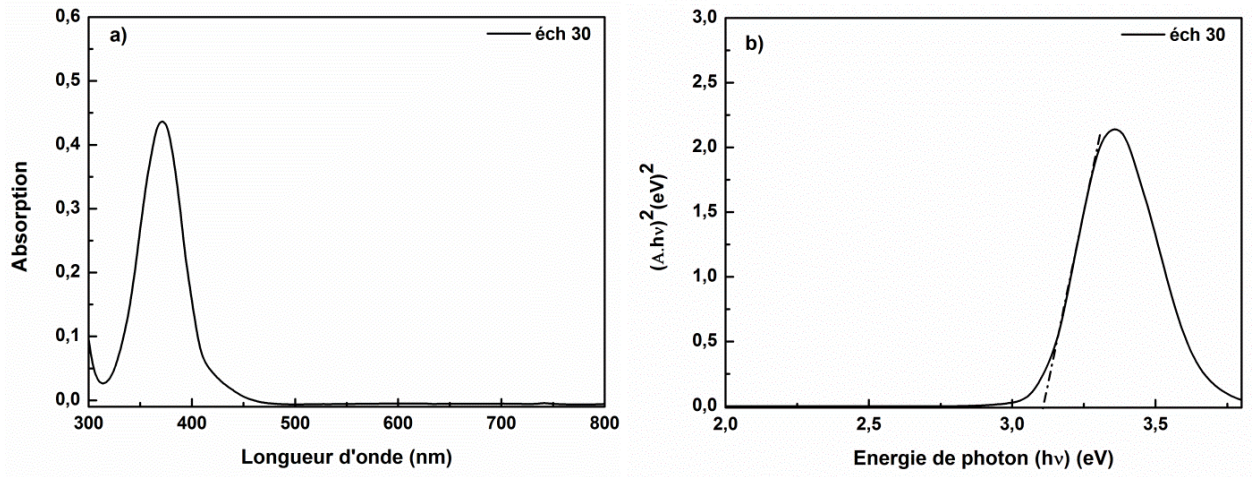


Figure D--3 : Exemple du Spectre d'absorbance de l'échantillon 33 **(a)** et la détermination du gap optique par l'extrapolation de la courbe $(Ah\nu)^2$ tracée en fonction de $h\nu$ **(b)**.

Références Annexes:

- [1] K. Ouzaouit, *Thèse de Doctorat* de l'Université Toulon–Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir, spécialité : Sciences des Matériaux, **2007**.
- [2] S.Saitzek, *Thèse de Doctorat* de L'université de Toulon–Var, spécialité : Sciences des Matériaux, **2005**.
- [3] V.Vincent, *Thèse de Doctorat* de l'Université Toulon–Var, **1996**.
- [4] N.Teneze, *Thèse de Doctorat* de L'université de Limoges, **2001**.
- [5] M.Bechelany, *Thèse de Doctorat* de L'université de Claude Bernard Lyon I, spécialité : Chimie, **2006**.
- [6] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Ed. Dunod, **1972**.
- [7] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga and A.C. Bose, *Solid State Commun.*,**2009**, 149, 1919-1923.
- [8] V. Biju, N. Sugathan, V. Vrinda and S.L. Salini, *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 1175-1179.
- [9] K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1953**, 1, 1-22.
- [10] M. Villanueva-Ibanez, *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard Lyon 1, spécialité : Génie des matériaux et optique,**2005**.
- [11] C.V. Raman & K.S. Krishnan, *Nature*, **1928**, 121, 501-502.
- [12] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill : Great Britain, **1977**.
- [13] B. Gilbert, *Spectrométrie Raman*, Notes de cours, Université de Liege, **2005**.
- [14] Biophy- Research, *Analyse Raman*,
<http://www.biophyresearch.com/technique-analyse/analyse-raman/>
- [15] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol*, **1972**, 569, 8-10.
- [16] S. Benramache, *Thèse de Doctorat*, Université -Mohamed Khider- Biskra, spécialité : Sciences des matériaux ,**2013**.