

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Physique

Intitulée

***Matériaux cristallins, oxydes métalliques, synthèse,
étude physico-chimique et application sur des
composites hybrides***

Présentée par : BOUSALEM Souad

Le/...../2021

Devant le jury :

| | | |
|--------------------------------|---|---------------|
| M. REGUIG Bendoukha Abdelkarim | Pr. Université Mustapha Stambouli Mascara | Président |
| M. YAGOUBI Abdelkader | Pr. Université Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès | Examineur |
| M. KHACHAI Houari | Pr. Université Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès | Examineur |
| M. MOUFFOK Benali | Pr. Université Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès | Examineur |
| M. MOUCHAAL Younes | MCA. Université Mustapha Stambouli Mascara | Invité |
| M. BENYOUCEF Abdelghani | Pr. Université Mustapha Stambouli Mascara | Co-rapporteur |
| M. BALTACH Hadj | Pr. Université Mustapha Stambouli Mascara | Rapporteur |

Année Universitaire : 2020-2021

RESUME

Ce travail est basé sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules à base d'oxydes métalliques à savoir le ZnO et l'Al₂O₃. Ces derniers sont ensuite intégrés avec différents taux massiques (1%,2% et 3% pour le ZnO et 2% pour l'Al₂O₃) dans une matrice polyaniline par polymérisation oxydative in-situ dans le but d'obtenir un composite hybride présentant des propriétés nouvelles.

Les techniques spectroscopiques utilisées (Spectroscopie infra-rouge (FTIR), la spectroscopie UV-Vis, la DRX et le MEB), ont permis l'identification des nanoparticules d'oxyde de Zinc, d'oxyde d'aluminium ainsi que leurs composites. Les tailles moyennes des oxydes métalliques synthétisés sont estimées à 40 nm pour le ZnO et 34 nm pour l'Al₂O₃. L'analyse thermique (ATG) et les mesures de conductivité des nanocomposites ont été aussi faites et discutées.

Parallèlement, nous avons complété cette étude expérimentale par une étude théorique par calculs de type DFT des structures électroniques et des propriétés optiques pour mettre en évidence les propriétés des deux oxydes métallique (ZnO et Al₂O₃).

Mots clés : oxydes métalliques, FPLAPW, Sol-gel, nanocomposite, polyaniline, propriétés, DRX, UV, ATG.

Abstract

This work is based on the synthesis and characterization of nanoparticles based on metal oxides, namely ZnO and Al₂O₃. These oxides are then integrated with different mass rates (1%, 2% and 3% for ZnO and 2% for Al₂O₃) into a polyaniline matrix by in-situ oxidative polymerisation to elaborate a hybrid composite with new properties.

The spectroscopic techniques used (Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy, DRX and SEM), allowed the identification of nanoparticles of Zinc oxide, aluminium oxide and their composites. The average sizes of the synthesized metal oxides are estimated at 40 nm for ZnO and 34 nm for Al₂O₃. Thermal analysis (TGA) and conductivity measurements of nanocomposites were also discussed.

We have completed this experimental study by a theoretical investigation with DFT based calculations of the electronic structure and optical properties in order to get a qualitative picture of the two metal oxides (ZnO and Al₂O₃) Properties.

Key words: Metal oxides, FPLAPW, Sol-gel, nanocomposite, polyaniline, properties, DRX, UV, ATG.

ملخص

يعتمد هذا العمل على تحضير وتوصيف الجسيمات النانوية لاثنين من أكاسيد المعادن ، وهي ZnO و Al_2O_3 . بعد ذلك، يتم دمج هذه الأخيرة بمعدلات كتلة مختلفة (1% و 2% و 3% لـ ZnO و 2% لـ Al_2O_3) في مصفوفة بوليانيولين بطريقة البلمرة المؤكسدة من أجل الحصول على مركب هجين يظهر خصائص جديدة.

سمحت التقنيات الطيفية المستخدمة (التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis، تحليل الأشعة السينية DRX و الماسح الإلكتروني MEB) بتحديد الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك وأكسيد الألومنيوم بالإضافة إلى مركباتها. يقدر متوسط أحجام أكاسيد الفلزات المحضرة بـ 40 نانومتر لـ ZnO و 34 نانومتر لـ Al_2O_3 . كما تم قياس ومناقشة التحليل الحراري (ATG) وموصلية المركبات النانوية.

موازاة مع هذا ، دعمنا هذه الدراسة التجريبية بدراسة نظرية للأكسدين (ZnO و Al_2O_3) باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لإبراز خصائصهما الهيكلية ، الإلكترونية و الضوئية ومقارنتها بالتجربة.

كلمات مفتاحية : أكاسيد المعادن ، FPLAPW ، مركب نانوي ، محلول-هلام، بوليانيولين ، خصائص، DRX، UV، ATG.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir accordé la puissance pour achever ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, monsieur le professeur BALTACH Hadj, de l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral.

Tous mes sincères remerciements et ma profonde gratitude s'adressent également à mon co-directeur de thèse, à Monsieur BENYOUCEF Abdelghani professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour sa précieuse contribution, son dévouement, son soutien et ses qualités humaines.

Je suis très sensible à l'honneur que me font :

M. REGUIG Bendoukha Abdelkarim, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

M YEKOUBI Abdelkader, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès

M. KHACHAI Houari, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès

M.MOUFEK Benali, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès.

Je leur adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à évaluer ces travaux en tant qu'examineurs.

Je tiens aussi à remercier Monsieur MOUCHAAL Younes, Maitre de conférence classe A à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté notre invitation.

Ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères s'adressent aussi à M. MOKADDEM Azzedine Maitre de conférence classe B à l'université Hassiba Ben Bouali de Chlef pour son aide très précieuse, sa disponibilité, ses conseils et aussi de son soutien technique.

Mes remerciements vont également à Rafika et à Meriem pour leurs encouragements et leur aide; sans oublier fatima et samiha.

Mes dernières pensées iront vers mes soeurs et mes frères, et surtout à ma mère, qui m'ont beaucoup soutenu tout au long de mon travail jusqu'à ce jour.

Table des matières

Résumé en français

Résumé en anglais

Résumé en arabe

Dédicaces

Remerciements

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction.....5

I.1 Les oxydes métalliques..... 5

I.1.1 Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques..... 6

I.2.2 Application des oxydes métalliques..... 6

I.2 L'oxyde de zinc du métal aux nanoparticules 9

I.2.1 Structure cristalline du ZnO..... 9

I.2.2 Propriété électronique du ZnO 10

I.2.3 Propriétés optiques 11

I.2.4 propriétés électromécaniques (piézoélectrique) 11

I.2.5 Propriétés catalytiques..... 12

I.2.6 Propriétés de photoluminescences 12

I.2.7 Les applications de l'oxyde de zinc 13

I.3.8 Applications des nanoparticules de ZnO 13

I.3 L'oxyde d'Aluminium du métal aux nanoparticules..... 15

I.3.1 Structure cristalline de l'oxyde d'aluminium Al₂O₃..... 15

I.3.2 Propriétés électroniques 16

I.3.3 Propriétés Optiques 16

| | |
|--|-----------|
| I.3.4 Applications de l'oxyde d'aluminium | 17 |
| I.4 Les polymères conducteurs..... | 18 |
| I.4.1 Polyaniline (PANI)..... | 18 |
| I.4.2 Techniques de synthèse de la PANI | 19 |
| I.4.3 Applications des polymères conducteurs | 19 |
| I.5 Nanocomposites à base de polymères | 20 |
| I.5.1 Methodes de synthese des nanocomposites oxydes métalliques/polymères.. | 21 |
| I.5.1.1 Mélange direct | 22 |
| I.5.1.2 Mélange en fusion..... | 22 |
| I.5.1.3 Mélange de solutions | 23 |
| I.5.1.4 Polymérisation in-situ par intercalation de monomère | 23 |
| I.5.1.5 Traitement Sol-Gel | 23 |
| I.6 Applications des nanocomposites polymères/oxydes métalliques..... | 24 |
| I.7 Applications des Nanocomposites Polyaniline / Oxyde Métallique..... | 24 |
| I.7.1 Anticorrosion | 24 |
| I.7.2 Capteurs | 25 |
| I.7.3 Matériau Electrode Pour Supercapaciteur | 25 |
| I.7.4 Piles a Carburant | 25 |
| REFERENCES..... | 27 |

CHAPITRE II: METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 33 |
| II.1 Méthodes d'élaboration des nano-poudres d'oxydes métalliques..... | 33 |
| II.1.1 Procédé Sol-Gel..... | 34 |
| II.1.1.1 Précurseurs..... | 34 |
| II.1.1.2 Avantages du procédé sol-gel | 35 |
| II.2 Méthodes de caractérisations | 36 |
| II.2.1 la diffraction des rayons X (DRX) | 36 |
| II.2.2 Spectroscopie UV-Visible :..... | 38 |
| II.2.2.1 Principe..... | 38 |
| II.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 38 |
| II.2.4 la spectroscopie à transmission de Fourier (FTIR) | 39 |
| II.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG): | 39 |

| | |
|---|-----------|
| II.2.6 Voltammétrie cyclique | 40 |
| II.2.7 Mesure de conductivité électrique | 41 |
| II.3. Theorie et methodes de calcul | 42 |
| II.3.1 Introduction | 42 |
| II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer | 43 |
| II.3.3 la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). | 43 |
| II.3.3.1 Premier théorème de henberg et Kohn | 44 |
| II.3.3.2 Deuxième théorème de henberg et Kohn..... | 44 |
| II.3.3.3 Equations de Kohn et Sham | 45 |
| 1.L'approximation de la densité locale (LDA) | 46 |
| 2.L'approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 46 |
| II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .. | 47 |
| II.4.1 La méthode APW : | 48 |
| II.4.2 La méthode LAPW+LO | 50 |
| II.4.3 Méthode APW+lo | 50 |
| II.5. Le code WIEN2k : | 51 |
| Conclusion..... | 52 |
| REFERENCES..... | 53 |

CHAPITRE III:SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOPOUDRES DE ZnO ET D'Al₂O₃

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 57 |
| III.1 Elaboration et caractérisation des nano-poudres de ZnO et d'Al₂O₃. 57 | |
| III.1.1 Synthèse des nanoparticules de ZnO..... | 57 |
| III.1.2 Synthèse des nanoparticules d'Al ₂ O ₃ | 57 |
| III.2 Caractérisation des nano-poudres de ZnO synthétisés | 58 |
| III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 58 |
| III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR | 61 |
| III.2.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible | 61 |
| III 2.3.1 Spectre d'absorption | 61 |
| III.2.3.2 Largeur de la bande interdite..... | 62 |
| III.3 Caractérisation des nano- poudres d'Al₂O₃ synthétisés | 64 |

| | |
|--|-----------|
| III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 64 |
| III.3.2 Caractérisation par spectroscopie FT-IR | 66 |
| III.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible | 67 |
| III 3.3.1 Spectre d'absorption | 67 |
| Conclusion | 68 |
| References | 69 |

CHAPITRE IV: ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUE DE ZnO ET D'Al₂O₃

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 72 |
| IV-1 Calcul théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃ | 72 |
| IV.2. Détails de calcul :..... | 74 |
| IV.3 Propriétés structurales..... | 75 |
| IV.4 Propriétés électroniques :..... | 80 |
| IV.4.1 Structure de bandes électroniques | 80 |
| IV.4.2 La densité d'états électronique | 84 |
| IV.5 Propriétés optiques | 87 |
| IV.5.1 Fonction diélectrique complexe ϵ et indice de réfraction n pour le ZnO..... | 87 |
| IV.5.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le ZnO | 89 |
| IV.5.3 Fonction diélectrique complexe ϵ et indice de réfraction n pour l'Al ₂ O ₃ | 90 |
| Conclusion | 92 |
| Références | 93 |

CHAPITRE V: ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES PANI/OM

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 97 |
| V-1 Elaboration et caractérisation des nanocomposites PANI/OM..... | 97 |
| V.1.1 Synthèse des nanocomposite PANI/ZnO..... | 97 |
| V.1.2 Synthèse des nanocomposite PANI/Al ₂ O ₃ | 98 |
| V.2 Caractérisation des nano-composites PANI/ZnO | 98 |
| V.2.1 Analyse par diffraction des rayons x | 98 |
| V.2.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) | 100 |
| V.2.3 Analyse par spectroscopie UV-Visible. | 101 |
| V.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)..... | 103 |

| | |
|--|------------|
| V.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 106 |
| V.2.6 Propriétés électrochimiques des nanocomposites PANI/ZnO | 107 |
| V.2.7 Caractérisations électriques..... | 109 |
| V.3 Caractérisation des nano-composites PANI/Al₂O₃..... | 111 |
| V.3.1 Analyse par diffraction des rayons x (DRX) | 111 |
| V.3.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible | 112 |
| V.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)..... | 113 |
| V.3.4 Analyses thermogravimétrique (ATG) et propriétés électrique..... | 114 |
| V.3.5 Propriétés électrochimiques des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ | 115 |
| Conclusion | 116 |
| REFERENCES..... | 117 |
| Conclusion générale..... | 120 |

Liste des figures

| | | |
|--------|--|----|
| I.1 | Représentation des trois structures de Zn: hexagonale Würtzite cubique Zinc-blende et cubique Rocksalt..... | 9 |
| I.2 | La structure de bande de ZnO..... | 11 |
| I.3 | Représentation schématique des applications du ZnO..... | 15 |
| I.4 | Structure cristalline de l'Alumine (α -Al ₂ O ₃)..... | 16 |
| I.5 | Schéma de la poly-aniline..... | 18 |
| I.6 | Trois méthodes générales pour la préparation de nanocomposites hybrides oxydes métalliques/polymères..... | 22 |
| II.1 | Etapes de la méthode sol-gel pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques..... | 35 |
| II.2 | Diffraction des rayons x à travers un ensemble de plans cristallins..... | 37 |
| II.3 | Image MEB de nanoparticules de ZnO à 500 ⁰ c..... | 39 |
| II.4 | Allure générale d'un voltamogramme cyclique..... | 40 |
| II.5 | Schéma du principe de mesure de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes..... | 42 |
| II.6 | Potential muffun-tin..... | 48 |
| III.1 | Diagramme de la méthode sol-gel utilisée pour la synthèse des nanoparticules... | 58 |
| III.2. | Spectre DRX des nano- poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel..... | 59 |
| III.3. | Spectre IR des nano- poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel..... | 61 |
| III.4. | Spectre UV-Vis des nano-poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel.... | 62 |
| III.5 | (a)Absorbance, (b)Diagramme de Tauc des nanoparticules élaborées par sol-gel dans le spectre du visible..... | 63 |
| III.6 | Spectre DRX des nano- poudres d'Al ₂ O ₃ synthétisés par la méthode sol-gel.... | 64 |
| III.7 | Maille rhomboédrique primitive inscrite dans une maille hexagonale | 65 |
| III.8 | Spectre Infrarouge des nano- poudres d'Al ₂ O ₃ synthétisés par sol-gel..... | 66 |
| III.9 | Spectre UV-Vis des nano-poudres d'Al ₂ O ₃ synthétisés par la méthode sol-gel... | 67 |
| III.10 | Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des nano-poudres d'Al ₂ O ₃ | 68 |
| IV-1 | Structure cristalline de l'oxyde de Zinc (ZnO) | 73 |
| IV.2 | Structure cristalline de l'oxyde d'Aluminium(Al ₂ O ₃) | 73 |
| IV.3 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnO..... | 77 |

| | | |
|--------|--|-----|
| IV.4 | La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a du composé ZnO..... | 77 |
| IV.5 | La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Al ₂ O ₃ | 78 |
| IV.6 | La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a du composé Al ₂ O ₃ .. | 78 |
| IV.7.a | Structure de bande électronique du ZnO calculée par PBE-GGA..... | 81 |
| IV.7.b | Structure de bande électronique du ZnO calculée par mBJ-GGA..... | 81 |
| IV.8 a | Structure de bande électronique de l'Al ₂ O ₃ calculée par PBE-GGA..... | 82 |
| IV.8.b | Structure de bande électronique de l'Al ₂ O ₃ calculée par PBE-GGA-MBJ..... | 82 |
| IV.9 | Représentation de la densité d'états totale TDOS et partielles PDOS du ZnO,calculés par (a) PBE-GGA , (b) MBJ-GGA..... | 85 |
| IV.10 | Représentation de la densité d'états totale TDOS et partielles PDOS d'Al ₂ O ₃ ,calculés par (a) PBE-GGA , (b) MBJ-GGA..... | 86 |
| IV.11 | Partie réelle ϵ_1 et partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique du ZnO | 88 |
| IV.12 | Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie pour le ZnO..... | 89 |
| IV.13 | Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le ZnO..... | 90 |
| IV.14 | Partie réelle ϵ_1 et partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de α -Al ₂ O ₃ | 91 |
| IV.15 | Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie pour le α -Al ₂ O ₃ ... | 92 |
| V-1 | Spectre de diffraction DRX des nanoparticules de ZnO, PANI pure, et des nano composites : PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3..... | 99 |
| V-2 | Les images par MEB du (a) PANI, (b) PANI/ZnO1, (c) PANI/ZnO2 et (d) PANI/ZnO3 | 101 |
| V.3 | Spectres UV-Vis de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1,2 et 3g)..... | 102 |
| V.4 | Analyse thermogravimétrique de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO(1,2 et 3g). | 104 |
| V.5 | Analyse thermogravimétrique de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO(1,2 et 3g)..... | 107 |
| V.6. | Réponses électrochimique de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1,2 et 3g) | 108 |
| V.7 | Spectre de diffraction DRX des nanoparticules d'Al ₂ O ₃ , PANI pure, et PANI/Al ₂ O ₃ | 111 |
| V.8 | Spectres UV-Vis de la PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ (2%)..... | 112 |
| V.9 | Spectres Infra-rouge(FT-IR) de la PANI, Al ₂ O ₃ et PANI/Al ₂ O ₃ | 113 |
| V.10 | Analyse thermogravimétrique de la PANI pur, de l'alumine Al ₂ O ₃ et du nanocomposite PANI/Al ₂ O ₃ avec 2g d'Al ₂ O ₃ | 114 |
| V.11 | Réponse électrochimique du nanocomposite PANI/Al ₂ O ₃ | 116 |

Liste des tableaux

| | | |
|-------|--|-----|
| I.1 | Quelques exemples de nanoparticules d'oxydes métalliques et leurs applications.. | 8 |
| I.2 | Quelques propriétés physiques du ZnO..... | 10 |
| III.1 | Données du DRX des nano-poudres de ZnO et estimation de la taille des grains.. | 59 |
| III.2 | Paramètres du réseau cristallin des nano-poudres de ZnO synthétisées..... | 60 |
| III.3 | Données du DRX des nano-poudres d'Al ₂ O ₃ et estimation de la taille des grains | 65 |
| III.4 | Paramètres du réseau cristallin des nano-poudres d'Al ₂ O ₃ | 66 |
| IV.1 | Paramètres de maille et quelques propriétés structurales du ZnO et d'Al ₂ O ₃ | 72 |
| IV.2 | Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Zn, Al et O..... | 74 |
| IV.3 | Les rayons muffin-tin R _{MT} pour le ZnO et l'Al ₂ O ₃ | 75 |
| IV.4 | Paramètres structurales calculés à l'équilibre « constantes de réseau a et c, volume d'équilibre, module de compressibilité B et sa dérivée B' du ZnO et d'Al ₂ O ₃ comparés avec d'autres résultats | 79 |
| IV.5 | Valeurs des énergies de Gap du ZnO et d'Al ₂ O ₃ calculées par GGA et MBJ avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques calculés par d'autres méthodes du premier principe | 83 |
| V-1 | Propriétés du spectre UV-Vis (λ_1 , λ_2 and λ_{onset}) et valeurs des gap optique (E_g) du ZnO, PANI, PANI-ZnO1, PANI-ZnO2 et PANI-ZnO3 | 103 |
| V.2 | Les bandes FT-IR des nanoparticules de ZnO, PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3..... | 105 |
| V.3 | Paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltamétrie cycliques de nanocomposites PANI et PANI-ZnO1, PANI-ZnO2 et PANI-ZnO3 sur une électrode de carbone vitreuse dans une solution 1M HClO ₄ à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹ | 109 |
| V.4. | Conductivité électrique des nanoparticules de ZnO, PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3 mesuré par la méthode des quatre pointes..... | 110 |
| V.5. | Conductivité électrique des nanoparticules d' Al ₂ O ₃ , PANI et PANI/Al ₂ O ₃ mesuré par la méthode des quatre pointes | 115 |

Liste des abréviations

| | |
|----------------------------------|---|
| ZnO : | Oxyde de Zinc |
| Al ₂ O ₃ : | Oxyde d'Aluminium |
| OM : | Oxyde métallique |
| DRX : | Diffraction des rayons X |
| UV-Vis : | Ultraviolet-Visible |
| FTIR : | Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier |
| ATG : | Analyse thermogravimétrique |
| CV : | Voltamétrie cyclique |
| MEB : | Microscopie électronique à balayage |
| Eg : | Energie de Gap ou bande interdite |
| ANI : | Aniline |
| PANI : | Polyaniline |
| APS : | Persulfate d'Amonium |
| PANI/ZnO1: | Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort ZnO (1g) |
| PANI/ZnO2: | Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort ZnO (2g) |
| PANI/ZnO3: | Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort ZnO (3g) |
| DFT : | Théorie fonctionnelle de densité |
| FPLAPW : | Méthode des ondes planes augmentées linéarisées |
| DOS : | Densité d'états électroniques |
| SB : | Structure de bandes |
| MBJ : | Beck-Jonson modifiée (approximation). |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension et la prédiction du comportement de la matière sont des sources de progrès et d'innovation technologique. Aujourd'hui, les matériaux, et notamment les oxydes métalliques font l'objet d'un nombre important de travaux et occupent une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels. Cette classe de matériaux présente des propriétés uniques qui incluent la tolérance aux contraintes mécaniques, une grande transparence optique, une mobilité exceptionnelle des porteurs, etc. [1]. Les propriétés intrinsèques de ce type de matériaux sont directement liées à leur taille et à leurs caractéristiques structurales. En effet, Les oxydes massifs sont généralement stables et robustes, avec des structures cristallographiques bien définies. Cependant, à l'échelle nanométrique, ces matériaux présentent une amélioration remarquable des propriétés mécaniques, physiques et chimiques [2,3], liées à leur taille et à leur forme. Leur champ d'application est par conséquent très vaste.

Plusieurs matériaux à base d'oxydes métalliques ont suscité de tout temps beaucoup d'intérêt et de curiosité ces dernières années, en raison de leurs applications en optique, en électronique, en catalyse et en nanomédecine (Laser LED), mais les plus étudiés sont choisis pour leur faible coût, leur non-toxicité et leur abondance, etc. [4-6].

En plus d'être facile à produire (production en solution) ; les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) choisis dans la présente étude, présentent toutes ces caractéristiques. Ces oxydes peuvent être utilisé comme charges pour renforcer les propriétés des polymères et constituer ainsi un nano-composite hybride organique/inorganique ayant des comportements synergiques ou complémentaires entre le polymère et le matériau inorganique [7]. L'incorporation de tels renforts a montré une amélioration des propriétés du composite comparées à celle des polymères purs.

Parmi les polymères les plus utilisés, la Polyaniline occupe une place intéressante dans la classe des polymères conducteurs. Ces assemblages de matériaux possèdent des propriétés qui vont au-delà de celles de chacun des constituants. Ces nanocomposites hybride apporte

des propriétés supplémentaires de type optique, électrique, mécanique, thermique optoélectronique ou magnétique ; et peuvent ainsi répondre aux besoins de plusieurs domaines de recherches exigeant des propriétés plus performantes.

Ce travail de thèse a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des nanoparticules des deux oxydes métalliques le ZnO et l'Al₂O₃ en particulier de leurs propriétés optiques et électronique dans le but d'élaboration de nanocomposites polymère/oxyde métallique. Les nanocomposites ainsi obtenus sont soumis à une caractérisation structurale et optique pour mettre en évidence l'effet des nanoparticules sur les propriétés de la matrice polymère.

Ce travail est composé de 5 chapitres :

La première partie du premier chapitre est une étude bibliographique qui donne une présentation générale des oxydes métalliques et à la description de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) : leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse, et leurs domaines d'applications. Ensuite, une deuxième partie qui s'intéressera à la description des nanocomposites oxydes métalliques/ polymères et les différents procédés d'élaboration et leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre méthodes et techniques de caractérisations, sera consacré à la description de la méthode sol gel utilisé pour la synthèse des nanopoudres d'oxydes métalliques et des techniques d'analyses et de mesure utilisées pour la caractérisation des nanoparticules synthétisées et des nanocomposites élaborés. Un rappel du principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW utilisée pour le calcul à partir du premier principe, est aussi présentée.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc et d'oxyde d'aluminium par la technique sol-gel. Les résultats de leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques y seront présentés.

Le quatrième chapitre est consacrée au calcul des propriétés structurales électroniques et optiques des deux oxydes métalliques (Al₂O₃ et ZnO) par une méthode théorique de type DFT avec correction MBJ.

Dans le cinquième chapitre nous décrivons la méthode de synthèse des nanocomposites PANI/ZnO et PANI/Al₂O₃ les résultats de la caractérisation structurale, optique, thermique, électrochimique et électrique seront aussi exposés et discutés.

- [1] X. Yu, T.J. Marks, A. Facchetti, Metal oxides for optoelectronic applications, *Nat. Mater.* 15 (2016) 383_396.
- [2] D. Nunes, M. Vilarigues, J.B. Correia, P.A. Carvalho, Nickel_carbon nanocomposites: synthesis, structural changes and strengthening mechanisms, *Acta Mater.* 60 (2012) 737_747.
- [3] M.J. Pitkethly, Nanomaterials-the driving force, *Mater. Today* 7 (2004) 20_29.
- [5] D.Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins, Photocatalytic TiO₂ nanorod spheres and arrays compatible with flexible applications, *Catalysts* 7 (2017) 60.
- [6] H.L. Karlsson, P. Cronholm, J. Gustafsson, L. Möller, Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes, *Chem. Res. Toxicol.* 21 (2008) 1726_1732.
- [7] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, Functional inorganic nanofillers for transparent polymers, *Chemical Society Reviews*, 36 (2007) 1454-1465.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les nanoparticules sont des particules de taille variant entre 1 et 100 nm [1]. Elles présentent des propriétés spécifiques par rapport au matériau massif, dues au rapport surface/volume très grand. On a conclu [2], qu'il existe une dimension critique, qui est considérablement inférieur à 100 nm, à laquelle les propriétés des particules changent. Cette dimension critique dépend du rayon de Bohr du composé [3].

La synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques est devenue le centre d'intérêt dans la recherche et la technologie : elles présentent des propriétés chimiques et physiques qui permettent leur application dans plusieurs domaines : en optoélectronique, en catalyse, en médecine, etc. Ces d'oxyde métallique peuvent être introduites dans une matrice polymère pour former des nanocomposites présentant des propriétés intéressantes.

I.1 Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles, comme l'Oxyde d'Aluminium Al_2O_3 , Oxyde de Zinc ZnO, Oxydes de Cuivre CuO, Oxydes de Fer Fe_2O_3 , Oxyde d'étain SnO₂, dioxyde d'étain, Titanate de baryum BaTiO₃ [4].

En raison de leurs structures électroniques, les oxydes métalliques peuvent présenter un caractère métallique, semi-conducteur ou isolant.

Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont d'un point de vue scientifique et technologique des matériaux très intéressants ayant des propriétés physiques et chimiques uniques en raison de leur taille limitée qui influence les propriétés de base de tous les matériaux, Il existe une grande variété de nano-objets d'oxydes métalliques tels que les nanoparticules, nanofils, nanotubes et structures nanoporeuses ; Ce qui leurs qualifiés d'excellents matériaux pour de nombreux domaines d'applications technologiques de haut niveau comme les céramiques, la science médicale (Laser LED) [5], l'électronique, les capteurs chimiques, les capteurs de gaz et biocapteurs [6], les piles solaire, etc [7]. Il est donc nécessaire de comprendre leurs synthèses, leurs propriétés et leurs applications.

I.1.1 Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

Au cours des dernières décennies, des recherches considérables ont été axées sur la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques et de nombreux rapports ont décrit des approches efficaces pour la production de nanoparticules contrôlées en forme, chimiquement stables et monodispersées. Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être synthétisées à partir de nombreux matériaux en utilisant une gamme de méthodes. Elles peuvent être divisées en méthodes physiques et chimiques, selon que des réactions chimiques sont impliquées. D'autre part, ces méthodes peuvent également être classées en synthèse en phase gazeuse, en phase liquide et en phase solide en fonction de l'état du système réactionnel [8].

Les méthodes en phase gazeuse comprennent les méthodes d'évaporation en phase gazeuse telles que le chauffage par résistance, chauffage par induction à haute fréquence, chauffage au plasma, chauffage par faisceau d'électrons, chauffage au laser et chauffage électrique.

Les méthodes en phase liquide pour synthétiser les nanoparticules d'oxydes métalliques comprennent principalement les précipitations, l'hydrolyse, la pulvérisation, les méthodes thermiques du solvant (haute température et haute pression), la pyrolyse de l'évaporation des solvants et le traitement sol-gel que nous avons adopté dans notre étude.

Les méthodes en phase solide comprennent la décomposition thermique, les réactions à l'état solide, la décharge d'étincelles et les procédés de broyage.

Les méthodes physiques impliquent généralement le dépôt de vapeurs et dépendent du principe de la subdivision des matériaux précurseurs en massif en plus petites nanoparticules. La synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques par des méthodes chimiques s'est révélée plus efficace que les méthodes physiques.

I.1.2 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques jouent un rôle important dans de nombreux domaines chimiques et physiques. Ils ont suscité l'intérêt de plusieurs recherches grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Ces applications sont nombreuses, elles concernent divers domaines de la technologie; notamment en microélectronique[9], industrie photovoltaïque[10,11], capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo

catalyse[1,2], nanotechnologie, dans cette dernière, ces matériaux présentent des propriétés magnétiques, optiques et électroniques fascinantes grâce à leur surface spécifique élevée, leur taille et leur distribution contrôlées. Les applications potentielles des nanomatériaux à base d'oxydes métalliques comprennent les pigments de peinture, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, la catalyse et les supports, la diagnostique médicale, les dispositifs magnétiques et optiques, les écrans plats, les piles et batteries, les dispositifs électroniques et magnétiques, les biomatériaux, les matériaux structurés et les revêtements protecteurs, etc.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi fortement liées aux méthodes d'élaboration, aux paramètres et aux conditions de préparation. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico chimiques bien déterminées.

Les nanostructures d'oxydes métalliques sont constituées comme tous les matériaux de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration : monolithes, poudre, particules, fibres ou tubes et couches minces [12,9].

CHAPITRE I: Etude bibliographique

| Oxyde | Propriétés | Applications |
|---|---|---|
| Bi_2O_3 | Matériau Optoélectronique, , semiconducteurs avec activité photocatalitique | Traitement des eaux |
| Co_3O_4 | Propriétés optiques, magnétiques , et Electrochimique | Stockage d'énergie |
| CuO , Cu_2O | Matériau Optique, électronique | agent antimicrobien |
| Fe_2O_3 , Fe_3O_4 | Propriétés magnétiques | applications Biomedicales médicament, hyperthermie, imagerie résonance magnétique (IRM) |
| Sb_2O_3 | Matériaux semiconducteurs | catalyse |
| SiO_2 | Propriété Biocompatible | applications biomédicales, cosmétiques |
| TiO_2 | propriétés électronique | Applications Environnementale, biomédicale, photocatalyse |
| CeO_2 | propriétés électronique | effects Antioxydant, applications biomédicales |
| UO_2 | propriétés électronique | Applications Nucléaire |
| ZnO | propriétés électronique | Decontamination de gas sulfide hydrogen |
| ZrO_2 | Matériaux optoélectronique, piezoelectrique, et dielectrique l | applications Catalytique |
| SnO_2 | propriétés électronique et optiques | applications biomédicales |

Tableau I.1 Quelques exemples de nanoparticules d'oxydes métallique et leurs applications [9]

I.2 L'oxyde de zinc du métal aux nanoparticules

Dans la nature l'oxyde de zinc (ZnO) est connu sous le nom Zincite. A l'état solide, ce cristal se présente sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle.

I.2.1 Structure cristalline du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de zinc blende B3 ou la structure cubique Rocksalt B1 qui se forme à haute pression (10-15 GPa) (Figure I.1).

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$.

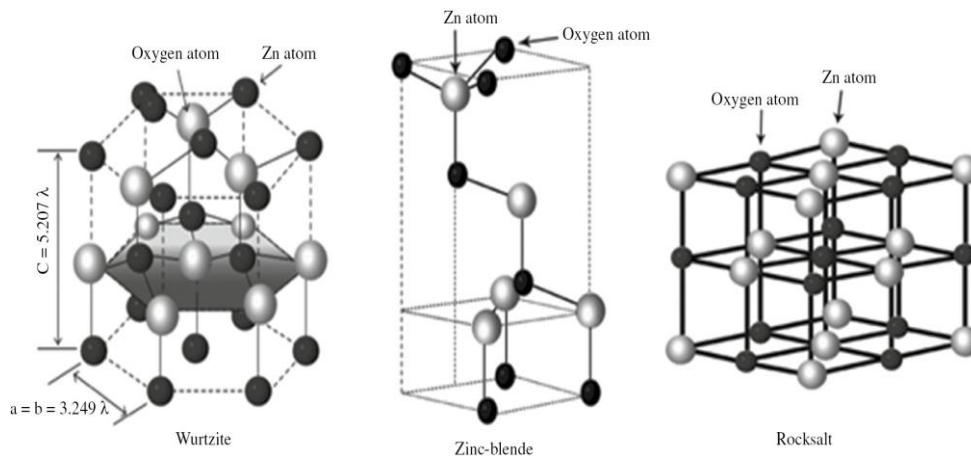


Figure I.1 Représentation des trois structures de ZnO : hexagonale Würtzite cubique Zinblende,et cubique Rocksalt

Cette structure (Wurtzite) est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a=0.32496$ nm, $c=0.52042$ nm et $\beta=120^\circ$ [13], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1.633$) [14, 15]. Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La maille élémentaire est composée de quatre atomes dont les positions sont: $O_{-2} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$ et $Zn_{+2} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$. Les paramètres de la maille sont : $a=b=3,2499$ Å, $c=5,2060$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$ [16]. Le volume de la maille élémentaire est de $47,58$ Å³.

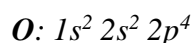
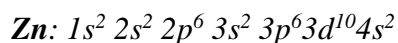
Un résumé des caractéristiques importantes du ZnO est présenté sur le Tableau 1.2.suivant :

| Parametres physiques | valeurs |
|---------------------------------|----------------------------|
| Masse molair | 81.4084 g/mol |
| Densité | 5.606 g/cm ³ |
| Température de fusion | 1975 0C |
| Conductivité thermique | 0.6-1.2 W/K.cm |
| Paramètres de maille | a= b=0.32495, c=0.52069 nm |
| Indice de refraction | 2.008 |
| Constante diélectrique statique | 8.656 |
| Energie de gap | 3.37 |

TableauI.2 quelques propriétés physiques du ZnO [17]

I.2.2 Propriété électronique du ZnO

On rappelle que les structures électroniques d'oxygène et du zinc sont :



Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence, les états $4s$ de zinc constituent la zone de conduction.

La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même Γ point. La largeur de la bande interdite directe est de l'ordre de 3,2 eV [18].

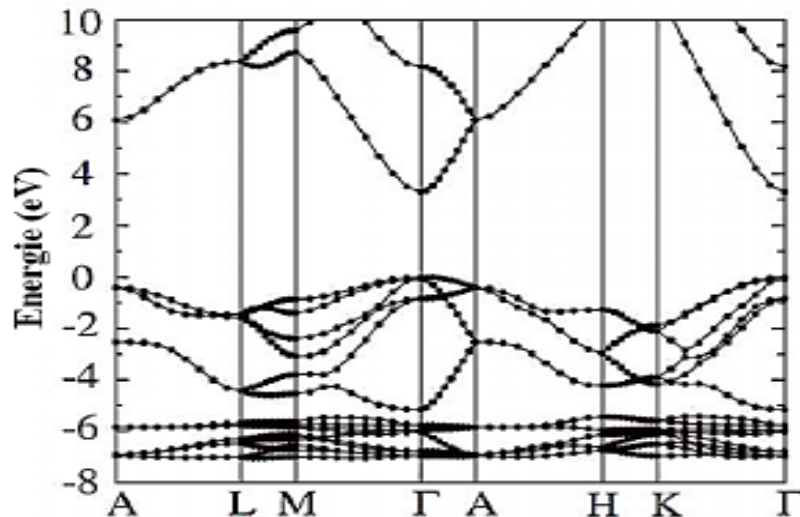


Figure I.2 : La structure de bande de ZnO [19]

I.2.3 Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite de l'oxyde de Zinc est de l'ordre de 3.3eV, elle est supérieure à celle des semiconducteurs classiques, ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380nm ; c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). L'oxyde de zinc est transparent dans le domaine du visible. Cette propriété lui permet d'être classé dans les oxydes conducteurs transparents (transparent conductive oxide en anglais, noté TCO).

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. Pour le ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [20]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [7, 9]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

I.2.4 Propriétés électromécaniques (piézoélectrique)

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique. Cette propriété est directement liée à la structure cristalline de ZnO. En effet, sa structure appartient au groupe de symétrie P63mc; cette structure ne possède pas de centre de symétrie d'où la non-superposition des barycentres des charges positives et négatives ; Ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition

d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires. Le ZnO présente une constante diélectrique relative de 8,75 [19], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs.. Ayant la propriété d'être matériau anisotrope, le ZnO est caractérisé par un tenseur à trois constantes indépendantes : e_{15} , e_{31} , e_{33} , ayant des valeurs théoriques de modules de -0,46, -0,55 et 1,19 Cm⁻² respectivement.

I.2.5 Propriétés 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 interstitiels,...).

L'oxyde de zinc possède des propriétés photo-catalytiques pour un certain nombre de réactions comme les réactions d'oxydation et de déshydrogénation. Grâce à ses poudres en suspension dans l'eau, il est capable d'oxyder de l'oxygène en ozone, d'oxyder de l'ammoniaque en nitrate, de réduire du bleu de méthylène, de synthétiser du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder des phénols [21].

I.2.6 Propriétés photoluminescences

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 la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées :

elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [22]. Fons et al. [23] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des couches du ZnO a été étudiée intensivement

I-2-7 Les applications de l'oxyde de zinc

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés en raison de ses bonnes propriétés électriques et optiques, de sa stabilité thermique/ chimique, de son abondance dans la nature, de son faible coût et de sa non-toxicité. Ce matériau a de larges applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les conducteurs transparents, les fenêtres de cellules solaires, les capteurs de gaz, les dispositifs à ondes acoustique de surface (SAW), miroirs thermiques, les diodes, Les varistances (résistances variables), les crèmes de protection solaire etc. [24-25]. Mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

Les principaux objectifs en optoélectronique sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches et couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité.

I.2.8 Applications des nanoparticules de ZnO

En raison du nombre d'atomes en surface important par rapport à celui présent dans le cœur de la particule, l'utilisation de nanoparticules d'oxydes de zinc connaît un essor très important [26]. Les nanoparticules d'oxydes de Zinc sont largement utilisées dans de nombreux domaines : aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché des produits contenant des nanoparticules de ZnO. Chaque propriété de ZnO a ses propres applications.

On retrouve dans la littérature (Cauda et al. , 2014 [27] ; Chu a et al. , 2009 [28] ; Goncalves et al [29] , 2009 ; Kumar et al [30] , 2012 ; Perelshtein et al., 2009[31] ; Pras ad et al. , 2010 [32] ; différentes applications intéressantes de l'oxyde de zinc. Une

application intéressante de l'oxyde de zinc est son utilisation dans les matériaux composites comme agent antibactérien.

Le groupe de recherche de Perelshtein a incorporé de l'oxyde de zinc à des fibres de coton celui-ci a permis de détruire des bactéries telles que E. Coli ou S. Aureus (Perelshtein et al.2009). Les applications de ce composite (coton+ ZnO) peuvent être dans les tissus médicaux ou encore dans les vêtements.

En utilisant les propriétés de photoluminescence de l'oxyde de zinc, des chercheurs (Tarn et al. , 2008) ont développé des papiers photoluminescents. L'oxyde de zinc est également utilisé comme agent de renfort dans des matrices polymériques (Goncalves et al. 2009).

Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont aussi utilisé dans de nombreux domaines:

- **Dans les cellules solaires**, l'oxyde sous forme de nanofils est intégré aux cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement de ces dernières (Chua et al., 2009 ; Ku mar et al. , 20 12);
- **Dans les générateurs d'électricité**, toujours par l'intermédiaire de nanofils, on utilise les propriétés piézoélectriques de celui -ci pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique (Cauda et al. , 2014);
- **Dans les vitrages intelligents et dans les couches de revêtement anti UV**, on utilise sa capacité d'absorption des rayons UV tout en restant transparent à la lumière visible, le ZnO peut être utilisé comme couche de protection UV. Des récentes études ont montré que l'oxyde de zinc possède des propriétés électrochromes; cette capacité du matériau à changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique est utilisé dans des vitrages intelligents (Prasad et al. 2010).

La figure I.3 ci-dessous présente un résumé des diverses applications du ZnO.

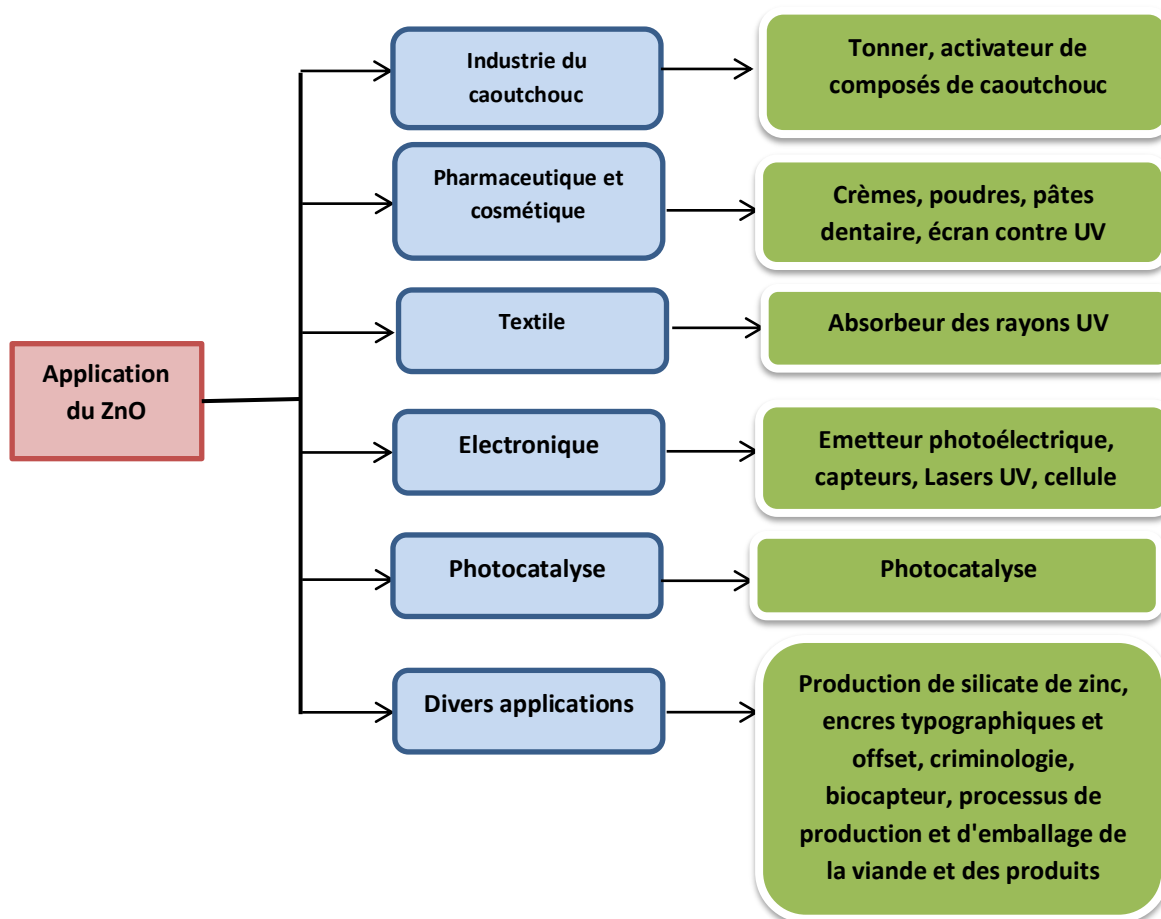


Figure I.3 Représentation schématique des applications du ZnO [33].

Le DSSC est un dispositif optoélectronique qui convertit la lumière en énergie électrique via la séparation de charge dans des colorants sensibilisateurs absorbés sur un semi-conducteur à large bande interdite, ce qui est différent des cellules solaires conventionnelles [34].

I.3 L'oxyde d'Aluminium du métal aux nanoparticules

L'alumine, ou l'oxyde d'aluminium, est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc inodore insoluble dans l'eau. On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon ($\alpha-Al_2O_3$).

I.3.1 Structure cristalline de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3

L'Alumine cristallise sous différentes formes ; stables (α), métastables (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ) et amorphes [35]. La phase α (appelée corindon) est thermodynamiquement la

plus stable. Au-dessous de 1150°C, l'oxyde d'Aluminium cristallise suivant une structure rhomboédrique figure I.4 avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace R-3c. Elle est définie comme un sous-réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte où les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques [35]. La transformation qui aboutit à cette structure est irréversible et exothermique.

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a=0.47617\text{nm}$, $c=0.129947\text{ nm}$ et $\beta=120^\circ$ [36].

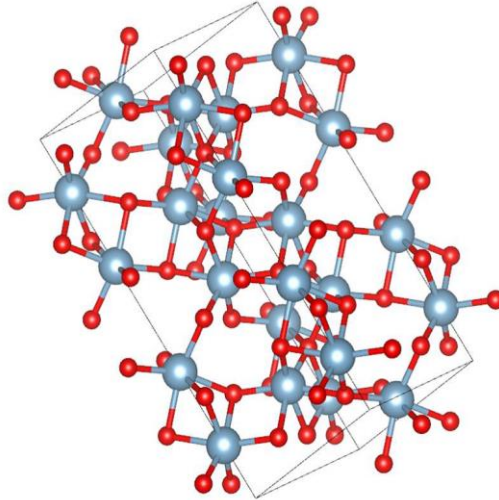


Figure I.4 Structure cristalline de l'Alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); (l'oxygène représenté par les sphères rouges, l'aluminium par les sphères bleues).

I.3.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de Al_2O_3 ont été largement étudiées aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental [37,38]. Son gap d'énergie est estimée à 8.1 eV ce qui lui donne un caractère isolant [39]. Le sommet de la bande de valence présente une faible dispersion ce qui indique que les électrons de valence sont fortement rattachés aux ions d'oxygène. D'autre part, la bande de conduction présente une grande dispersion qui est caractéristique de la forte mobilité des électrons.

I.3.3 Propriétés Optiques

Le saphir transmet environ 80 à 90% des longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 2,2 microns dans les rayons UV-visible et environ 5,5 microns dans les infrarouges et est souvent utilisé comme matériaux de fenêtre où la température est très basse ou élevée ou comme résistant aux rayures.

I.3.4 Applications de l'oxyde d'aluminium

L'alumine (Al_2O_3) est l'un des matériaux céramiques les plus importants, ayant des propriétés exceptionnelles. Il a de nombreuses applications industrielles et technologiques en raison de sa dureté, sa résistance mécanique, sa résistance à la corrosion, sa bonne isolation électrique, ses propriétés optiques utiles, et sa grande surface. Parmi ces applications, on peut citer :

- Isolant électrique et/ou composant de résistance à la corrosion pour lasers à états gazeux, et pour équipements de procédés des semi-conducteurs (chuck, bras de manipulation et bague d'étanchéité).
- Isolant électrique pour tubes électroniques, spectromètres de masse, détecteurs ioniques.
- Substrat isolant pour diodes lasers.
- Réflecteur /cavité diffusante pour lasers à état solide (YAG) et équipements de photothérapie (lumière pulsée).
- Pièce de structure pour les équipements de vide poussé et/ou cryogénique, pour les installations de rayonnements nucléaires, pour les équipements travaillant à hautes températures.
- Pièce d'usure, d'étanchéité et/ou de résistance à la corrosion, piston pour pompes, vannes et systèmes de dosages, vannes d'échantillonnage sanguin.

Il est aussi utilisé pour fabriquer les têtes de missiles guidés par rayonnement IR et les catalyseurs [40].

L'alumine nanostructuré possède des propriétés optiques, électronique, catalytiques et mécaniques, améliorées tels que la résistance et la ténacité, par rapport aux matériaux monolithiques [40].

Les composites nanophasiques hétérogènes à base de nanoparticules semi-conductrices et diélectriques sont d'un grand intérêt pour le développement de dispositifs de contrôle du rayonnement dans les systèmes d'information optiques.

Généralement, les poudres d'alumine nanométriques sont obtenues par différents procédés, tels que le broyage à boulets, la précipitation, la synthèse hydrothermale et la réaction en phase vapeur. Néanmoins, ces méthodes présentent plusieurs inconvénients. Le broyage à boulets peut incorporer certaines impuretés, la réaction en phase vapeur et le processus hydrothermal nécessitent une température et une pression élevées, tandis

que la précipitation est complexe et nécessite de longs temps de lavage et de vieillissement [41].

I.4 Les polymères conducteurs

Les polymères ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage). Pour être conducteur, un polymère doit être conjugué c'est-à-dire qu'il doit comporter une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles (figure I.6.) Les principales classes de polymères conducteurs intrinsèques sont les polyacétylènes, les Polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène. Mais, un polymère doit également être dopé. Le dopage consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction) au squelette carboné. Ces trous ou électrons se déplacent le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

I.4.1 Polyaniline (PANI)

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants dans l'industrie. Elle est produite par polymérisation oxydative de l'aniline ; elle peut être préparée à différents degrés d'oxydation. Sa stabilité environnementale, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline par oxydation chimique avec le persulfate d'ammonium. Il se formait alors, une poudre vert foncée [42-43].

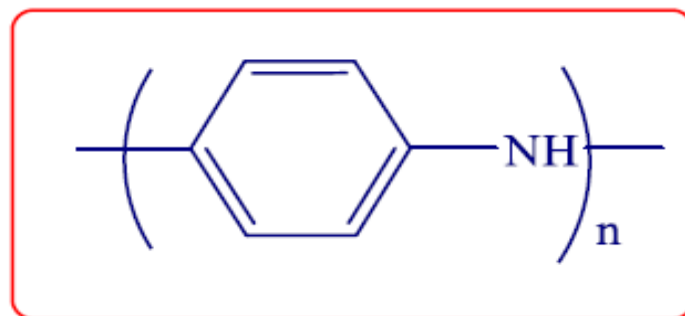


Figure I.5 .Schéma de la polyaniline

La polyaniline a la particularité d'exister sous différentes formes selon son état d'oxydation : Leuco émiraldine (isolant) ; Emiraldine base (sel conducteur) et perniglarinine base (semi conducteur).

I.4.2 Techniques de synthèse de la PANI

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants chimiques appropriés dans un milieu acide organique ou aqueux. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble. Elle peut également être préparée par oxydation électrochimique. Pour cette Synthèse, des électrodes de différents matériaux plongent dans une solution conductrice Contenant l'aniline. Cette méthode permet d'obtenir directement des films de polymère d'épaisseur contrôlée mais nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique (potentiostat) de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle.

Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée).

I.4.3 Applications des polymères conducteurs

Cette classe de matériaux est considérée comme très prometteuse pour des applications dans divers domaines. Il est utilisé dans les revêtements transparents antistatiques, les électrodes flexibles, les fibres conductrices, les écrans électromagnétiques, les dispositifs de stockage, les batteries solaires, le verre électrochromatique, protection des métaux contre la corrosion, catalyseurs, supercondensateurs, les batteries rechargeables organiques [44].

La nanostructure de polyaniline a amélioré ses performances et offre de nouvelles propriétés. Les composites métalliques polyanilines sont utilisées dans les dispositifs de mémoire non volatile ultrarapides et pour la catalyse chimique [45,46]. Récemment, le développement de nanocomposites polyaniline / oxyde métallique comme matériau d'électrode est très populaire. Les nanocomposites d'oxyde métallique de polyaniline ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les polluants des solutions aqueuses car ils sont généralement agrégés en solution, ce qui abaisse la capacité d'adsorption et ralentit la cinétique [46].

I.5 Nanocomposites à base de polymères

Un composite est un matériau constitué de deux ou plusieurs composants qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Dans la plupart des matériaux composites, une phase est généralement continue et appelée matrice, tandis que l'autre phase est appelée phase dispersée ou renfort. Sur la base de la nature des matrices, les composites peuvent être classés en quatre grandes catégories: composites à matrice polymère ; à matrice métallique ; à matrice céramique et à matrice de carbone [12,30].

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanoparticules au sein de matériaux polymères permet d'améliorer profondément leurs propriétés telles que les propriétés optiques, mécaniques, thermiques [34,47], électriques ou magnétiques et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

L'utilisation de polymères comme phase de fixation de nanoparticules est très intéressante en raison de la grande variété de caractéristiques qu'ils peuvent avoir : ils peuvent être isolants ou conducteurs électriques et thermiques, avoir un caractère hydrophobe ou hydrophile, être mécaniquement durs ou mous. Par ailleurs, l'incorporation des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nanocellulose, phosphates métalliques, chalcogénures métalliques et nanométalliques) dans les polymères est le moyen le plus simple et le plus commode pour la stabilisation, la manipulation et l'application des oxydes métalliques nanostructurés [48].

Divers procédés sont utilisés pour la préparation de nanocomposites inorganiques à base de polymères. Les plus importants sont:

- Intercalation de nanoparticules dans le polymère à partir d'une solution.
- Polymérisation intercalative in-situ.
- Intercalation en fusion.
- Mélange direct de polymères et de particules.
- Synthèse chimique.
- Polymérisation in situ.
- Procédé sol-gel.

I.5.1 Méthodes de synthèse des Nanocomposites OM/ polymères

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique [49] et par le traitement ultérieur à effectuer : traitement thermique, élimination du solvant éventuel.

Les nanopoudres concernent principalement des métaux, des semi-conducteurs ou des oxydes métalliques. Généralement, il existe trois procédés de synthèse de nanocomposites de polymère/oxyde métallique (figure II.4). Le premier est le mélange direct d'un polymère et de nanoparticules d'oxyde métallique, soit sous forme de phases discrètes (appelées mélange à l'état fondu) soit en solution (mélange en solution). Le second est un procédé sol-gel, qui débute par l'association de précurseurs moléculaires à température ambiante, puis la formation d'un oxyde métallique par hydrolyse et condensation. La troisième est la polymérisation in-situ de monomères en présence de nanoparticules d'oxyde métallique.

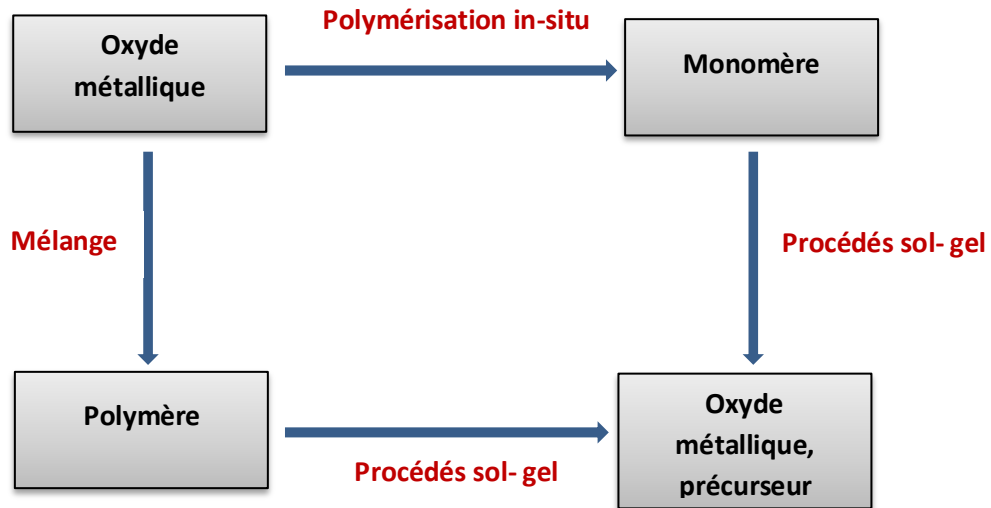


Figure I.6 Trois méthodes générales pour la préparation de nanocomposites hybrides oxydes métalliques/polymère

1.5.1.1 Mélange direct

Le mélange direct est la méthode la plus simple de préparation de nanocomposites polymère/oxyde métallique. Cette méthode ex-situ est populaire car elle ne limite pas la nature des nanoparticules et des polymères utilisés. Selon les conditions, le mélange peut être divisé en mélange en fusion et mélange en solution. La principale difficulté dans le processus de mélange direct est toujours la dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice polymère car ces dernières tendent à s'agglomérer.

1.5.1.2 Mélange en fusion

Dans cette technique, l'oxyde métallique est mélangé avec la matrice polymère à l'état fondu. Il s'agit d'une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, dans laquelle les composants sont mixés par une action mécanique comme l'extrusion ou le moulage par injection à haute température [50]. Cette méthode a plusieurs avantages comme l'absence d'utilisation de solvants organiques et la compatibilité avec les procédés industriels [8-51].

La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère.

Malgré les avantages mentionnés précédemment du mélange à l'état fondu, la dégradation du polymère pourrait être un problème important qui ne doit pas être négligé. Du fait qu'une certaine température élevée est normalement requise pendant le mélange à l'état fondu, la

matrice polymère et le comptabilisant peuvent dégrader le tensioactif organique, ce qui peut conduire à une diminution significative des propriétés mécaniques des produits finaux.

1.5.1.3 Mélange de solutions

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites.

Les avantages du mélange en solution comprennent le mélange rigoureux de la charge inorganique avec le polymère dans un solvant, ce qui facilite la désagrégation et la dispersion des nanoparticules de la charge.

Cette méthode consiste en trois étapes: dispersion des nanoparticules dans un solvant approprié, mélange avec le polymère (à température ambiante ou température élevée), et récupération du nanocomposite par précipitation ou coulée d'un film.

1.5.1.4 Polymérisation in-situ par intercalation de monomère

Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des particules. La clé de la polymérisation in situ est la dispersion appropriée des particules dans le monomère. Cela exige souvent la modification de la surface des particules, car, bien que la dispersion soit plus facile dans un liquide que dans un bain de fusion visqueux, le processus de sédimentation est également plus rapide.

1.5.1.5 Traitement Sol-Gel

Les nanocomposites organiques/inorganiques sont généralement préparés par le procédé sol-gel dont la solution contient des précurseurs et des polymères organiques. La voie la plus directe consiste à hydrolyser et à condenser les précurseurs en présence d'un polymère dans un système de solvant. Les matériaux préparés par traitement sol-gel ont une uniformité, une pureté élevée et des températures de frittage faibles par rapport à celles de ceux préparés par des réactions classiques à l'état solide. Les matériaux sol-gel sont classés par le mode de formation et les types de liaisons entre les composants : organiques, organométalliques et inorganiques.

Les nanocomposites à base de polymères conducteurs ont suscités l'intérêt de plusieurs chercheurs à cause des propriétés remarquables que présentent ces derniers.

I.6 Applications des nanocomposites polymères /oxydes métalliques

Les nanocomposites polymère / oxyde métallique (OM), peuvent présenter des propriétés mécaniques, thermiques, optiques, rhéologiques, magnétiques et électriques particulières et des effets synergiques peuvent être obtenus [1- 8]. Les propriétés efficaces des nanocomposites polymère/MO dépendent de la dispersion microstructurale et de la distribution des particules de charge dans la matrice polymère, ainsi que des interactions interfaciales entre la charge inorganique et la matrice polymère et la fraction volumique des composants.

Ces dernières années, les nanocomposites polymères conducteurs / OM ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur excellent potentiel pour des utilisations technologiques généralisées, et de nouvelles applications sont apparues dans des domaines variés, tels que les toners en photocopie, les batteries rechargeables, les capteurs, l'administration de médicaments et les applications biomédicales. Les polymères conducteurs tels que le polyacétylène, le polypyrrole, la polyaniline (PANI) et le polythiophène ont présenté le plus grand potentiel pour de telles applications. La combinaison de la PANI avec les oxydes métalliques montre non seulement des caractéristiques mécaniques améliorées, mais également des performances améliorées. Les nanocomposites PANI / OM jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et des sciences des matériaux. Les nanoparticules présentent des propriétés physiques et chimiques uniques.

I.7 Applications des Nanocomposites Polyaniline / Oxyde Métallique

I.7.1 Anticorrosion

La corrosion des métaux est l'un des problèmes les plus importants dans les industries manufacturières. Le problème de la corrosion a mené au développement de nouvelles méthodes de revêtement de protection. Ces dernières années, l'utilisation de matériaux conducteurs augmente en tant que couche de protection contre la corrosion qui est également économique et sans danger pour l'environnement. La polyaniline possède des liaisons de carbone à longue chaîne et par conséquent, lors de l'adsorption, elle est capable de bloquer de grandes zones des surfaces métalliques corrodées. Les couches minces adsorbées sur le substrat métallique assurent un effet barrière entre le métal et son environnement.

I.7.2 Capteurs

La polyaniline peut également être utilisée dans les capteurs. Les changements dans les propriétés électriques et optiques avec l'interaction des agents oxydants et réducteurs les rendent appropriés pour les applications de détection. La détection des amines biogènes est importante en raison de la corrélation avec l'altération et la toxicité. La polyaniline (PANI) est un polymère capable de changer de couleur du bleu au vert et vice versa par des réactions acido-basiques. Cependant, la faible stabilité thermique de la PANI doit être surmontée pour une application réussite dans les capteurs. Afin de surmonter cet obstacle, des nanoparticules d'oxydes métalliques intégrées à la matrice polymère peut donner des résultats intéressants.

I.7.3 Matériau Electrode Pour Supercapaciteur

Les propriétés de conductivité électrique et protonique élevée dans les états dopés, les propriétés redox uniques, le faible coût, une excellente flexibilité, une stabilité environnementale exceptionnelle font de la polyaniline un matériau d'électrode pour le stockage et la conversion d'énergie.

La PANI lui-même peut être utilisé comme matériau d'électrode active pour supercondensateur et batterie rechargeable. La PANI est un matériau d'électrode typique pour les pseudo-condensateurs avec une capacité spécifique élevée et une stabilité de cycle. C'est également un matériau de cathode exceptionnel pour la batterie. L'instabilité structurelle pendant les processus de charge / décharge conduit aux faibles capacités de cyclage de ces supercondensateurs à base de PANI. Le gonflement et le rétrécissement volumétriques importants pendant le dopage et le dédopage entraînent également une mauvaise durée de vie [52]. Pour surmonter ces limitations, des nanocomposites de polyaniline avec des oxydes métalliques peuvent être préparés.

I.7.4 Piles a Carburant

La pile à combustible à membrane électrolytique polymère est l'une des énergies alternatives prometteuses et les perspectives d'avenir du domaine sont la conversion et le stockage de l'énergie, deux éléments essentiels pour relever les défis du réchauffement climatique et de l'approvisionnement limité en combustibles fossiles. PANI offre un large éventail de propriétés souhaitables avec un potentiel élevé pour une utilisation réussie dans la technologie des piles à combustible. Une meilleure compréhension des mécanismes de conduction PANI et l'étude de PANI en tant que

polymère conducteur de protons pourraient offrir de nouvelles opportunités pour la réalisation d'une nouvelle membrane conductrice de protons pour la technologie des piles à combustible [53]. L'analyse indique que l'incorporation de la PANI et sa dispersion dans la matrice polymère modifie les propriétés des membranes et montre une amélioration de l'efficacité.

REFERENCES

- [1] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145, 83–96, (2009).
- [2] Auffan M, Rose J, Bottero JY, Lowry GV, Jolivet JP, Wiesner MR, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanotechnol* 4, 634–641, (2009).
- [3] Tainoff, D., Masenelli, B., Boisron, O., Guiraud, G., et Melinon, P., Crystallinity, stoichiometry, and luminescence of high quality ZnO nanoclusters, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33), 12623–12627, 2008.
- [4] Chavali, M.S., Nikolova, M.P. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Appl. Sci.* 1, 607 (2019).
- [5] Zhang Y, Yan X, Yang Y, Huang, YLiao Q, Qi J, Scanning probe study on the piezotronic effect in ZnO nanomaterials and nanodevices, *Adv. Mater.* 24 (34) 4647–4655, (2012).
- [6] Yu X, Marks T.J, Facchetti A, Metal oxides for optoelectronic applications, *Nat.Mater.* 15 (4) 383–396 (2016).
- [7] N.D.GHULAM "Metal Oxide Nanostructures and Their Applications" Patras University Greece, these de doctorat 2015, 173.
- [8] TROUDI B, Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères, Université de Constantine. Thèse de doctorat, 2017, 138.
- [9] Laurent, S., Boutry, S., & Muller, R. N, Metal Oxide Particles and Their Prospects for Applications. *Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications*, 3–42, (2018).
- [10] Ellis B.L, Knauth P, Djenizian T, Three-dimensional self-supported metal oxides for advanced energy storage, *Adv. Mater.* 26 (21) 3368–3397,(2014).
- [11] Chen Z, Shek C.H, Wu C.M., Lai J.K, Characterization strategies for Mn₂O₃ nanomaterials, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2) 1693–1709, (2014).

- [12] Teich S, Al-Rawi W, Heima M, Faddoul F.F, Goldzweig G, Gutmacher Z, Aizenbud D, Image quality evaluation of eight complementary metal-oxide semiconductor intraoral digital X-ray sensors, *Int. Dent. J.* (2016).
- [13] A. Kokalj, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17, 176 (1999)
- [14] Wang Z. L, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829-R858, (2004).
- [15] Recio J. M, M. Blanco A, Luaña V, Pandey R, Gerward L, and Staun Olsen J, Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO, *Physical Review B*, vol. 58, no. 14, pp. 8949-8954, (1998).
- [16] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N°00-036- 1451. nanostructures and their gas sensing properties: a review, *Sensors (Basel)* 12 (3) (2012) 2610–2631.
- [17] Bouderbala M, Hamzaoui S, Adnane M, Sahraoui T, Zerdali M, *Thin Solid Films* 517 1572-1576 (2009).
- [18] Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures*, vol. 1, INC. New York, 19 (1960)
- [19] Chena S.J, Liuc Y.C, Jianga H, Lua Y.M, Zhanga J.Y, Shena D.Z, Fana X.W, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates, *J. Cryst. Growth*, 285 24–30 (2005).
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [21] Markham, Hannan et Evans, Rubin et al, (1953).
- [22] Al Asmar R, Ferblantier G, Mailly F, Gall-Borrut P, Foucaran A, *Thin Solid Films* 473, 49-53(2005).
- [23] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001)..
- [24] Prajapati C. S, Sahay P. P. Studies on metal-oxide semiconductor ZnO as a hydrogen gas sensor. *J. Nano- Electron. Phys.*3 No1, 714-720 (2011)

- [25] Wang Z. L, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, n°. 25, R829-R858, (2004)
- [26] Whao J, Dahmen K. H, Omarcy H, Tonge L M, Marks T. J, Wessels B. W, Kannewurf C. r, Appl. Phys Lett 53, 1750 (1988).
- [27] Cauda V, Pugliese D, Garino N, Sacco A, Bianco S, Bella F, Lamberti A et Gerbaldi C. Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like Zinc oxide nanostructures . Energy, vol. 65, 639-646 (2014).
- [28] Chua, B. S, Xu S, Ren Y. P, Cheng Q. J et Ostrikov K. High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications . Journal of Alloys and Compounds, vol. 485, n° 1-2, 379-384. (2009)
- [29] Marques G., Neto P. A, Trindade T, Peres M, Monteiro T. Growth, Structural, and Optical Characterization of ZnO-Coated Cellulosic Fibers. Crystal Growth & Design, vol. 9, n° 1, p. 386-390 (2009).
- [30] Kumar, V., R. G. Singh, Singh F, et Purohit.L. P. Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications Journal of Alloys and Compounds, vol. 544, p. 120- 124. (2012).
- [31] Perelshtein, I, Applerot G, Perkas N, Wehrschetz-Sigl E, Hasmann A, Guebitz G. M. et Gedanken A. Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics . Acs Applied Materials & Interfaces, vol. 1, no 2, p. 363-366 (2009).
- [32] Prasad V, Shaikh A. J, Kathe A. A, Bisoyi D. K, Verma A. K. et Vigneshwaran N. Functional behaviour of paper coated with zinc oxide-soluble starch nanocomposites. Journal of Materials Processing Technology, vol. 210, n° 14, p. 1962-1967 (2010).
- [33] Haynes J. R Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon, Phys. Rev. Lett. 4, 361.2016.

- [34] Ungulay J. Growth and characterization of ZnO nanoparticles by sol-gel process University of the Free State.South Africa. 2015, 164.
- [35] Dehm G et al, Acta Mater., 46, 759 (1998).
- [36] Ching W. Y. and Yong-Nian Xu. First-Principles Calculation of Electronic, optical, and Structural Properties of α -Al₂O₃, Science of Alumina. 77121 404-11(2000).
- [37] G.L. Zhao et al, Interf. Sci. 3, 289 (1996).
- [38] S. V. Dmitriev et al, Acta Materialia 52, 195 (2004).
- [39] Elkaiem, A, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère ,Etude Structural et Optique. Université Freres Mentouri - constantine, 2015,90
- [40] Sina. Y, Fundamental Studies of Single Crystal Alpha Alumina microstructures produced by irradiation with zirconium ions." PhD thesis, University of Tennessee, 2013, 255.
- [41] Feng Z, Hong W.T, Fong D.D, Lee Y.L, Yacoby Y, Morgan D, Shao-Horn Y, Catalytic activity and stability of oxides: the role of near-surface atomic structures and compositions, Acc. Chem. Res. 49 (5) 966–973 (2016).
- [42] Letheby H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. J. Chem. Soc, 15, 161–163 (1962).
- [43] Sathiyarayanan S, Dhawan S.K, Trivedi D.C, Balakrishnan K. Soluble Conducting Poly Ethoxy Aniline as an Inhibitor for Iron in HCl. Corros. Sci, 33, 1831–1841(1992).
- [44] Nakajima, T; Kawagoe T. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Polyaniline: Structural Analysis and Application for Battery. Synth. Met., , 28, 629–638 (1989).
- [45] Upadhyayd N. Comparative Studies of Organic Metals – Polyaniline (PANI) and its Metal Oxide Nanocomposites. International Journal of Scientific Research and Review. Volume 07, Issue 05, 2019

- [46] Nakajima T, Kawagoe T. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Polyaniline: Structural Analysis and Applications.
- [47] S.V. Dmitriev et al, Acta Materialia 52, 1959 (2004).
- [48] Gerko O. “Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application.” J Sol-Gel Sci Techn 37, 161–164 (2006)
- [49] Ciri G, C-Marjanovic, Progress in polyaniline composites with transition metal oxides, in: Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites: Synthesis, Properties and Applications, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, United States, pp. 119–162 (2015).
- [50] Das T.K, Prusty S, Review on conducting polymers and their applications, Polym.-Plast. Technol. Eng. 51 1487–1500 (2012).
- [51] Zarrintaj P. Polyaniline/metal oxides nanocomposites. Journal of Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline, Elsevier, 56 131-141(2019).
- [52] Xu D, Xiao X, Cai J, Zhou J and Zhang L, Highly rate and cycling stable electrode materials constructed from polyaniline/cellulose nanoporous microspheres, J. Mater. Chem A, 1, (2015).
- [53] Rimbu G.A, Stamatini I, Jackson C.L and Scott K, The morphology control of polyaniline as conducting polymer in fuel cell technology, J. Optoelectron. Adv. Mater., 8(2), 670, (2006).

**CHAPITRE II. METHODES ET
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION**

Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre aborde la méthode de préparation (sol-gel) des nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO) et d'oxyde d'Aluminium(Al_2O_3). Cette méthode a pour avantage sa simplicité de mise en œuvre et son coût très faible. La deuxième partie traite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la morphologie, la structure, les propriétés optiques et électriques des nanostructures d'oxyde de zinc et d'oxyde d'Aluminium, et la troisième et dernière partie est consacré à la présentation de la méthode théorique de calcul de type DFT des structures électroniques et des propriétés optiques.

II.1 Méthodes d'élaboration des nano-poudres d'oxydes métalliques

Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nano-poudres d'oxydes métallique pouvant être regroupés par familles en fonction de leurs caractéristiques.

La première famille rassemble les procédés où la poudre obtenue à partir d'un solide préexistant, est amenée dans l'état de dispersion souhaité par une étape de broyage mécanique [1-2].

La deuxième famille concerne les procédés où les matériaux finement divisés sont générés au cours d'un changement d'état physique:

- Cristallisation, atomisation, pulvérisation à partir d'une solution liquide.

- Granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu.

- Evaporation-condensation à partir d'un matériau sublime.

La troisième famille rassemble les procédés d'élaboration mettant en œuvre une réaction chimique :

- Une première voie consiste à mélanger deux fluides miscibles, ce qui conduit à la formation du matériau désiré qui précipite dans le milieu. Dans ce cas, si la réaction chimique a lieu en phase liquide, une suspension est obtenue, en revanche un aérosol de particules solides est élaboré en phase gazeuse. Mais cette précipitation peut se faire, également, en milieu biphasique avec production de micelles ou au cours de réactions de type sol-gel.

-Une deuxième voie, plus récente, consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma.

-Une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion.

Dans cette étude, nous avons retenu la méthode sol-gel (solution-gélification) pour la préparation des nano-poudres d'oxydes métallique (ZnO et Al₂O₃). Le choix de cette méthode d'élaboration repose sur les raisons suivantes :

- ✓ C'est une technique simple et peu coûteuse.
- ✓ Elle donne des nano-poudres avec une meilleure pureté et une meilleure homogénéité.
- ✓ Des températures de préparation plus basse.
- ✓ L'adaptation de plusieurs mise en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithes et les fibres.

II.1.1 Procédé Sol-Gel

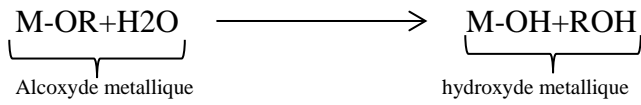
Le procédé sol-gel est une technique humide largement utilisée pour la fabrication des matériaux céramiques nanostructurées et des couches minces. Elle permet de passer d'une solution de précurseur (sels de métallique ou alkoxyde métallique), à un gel par l'intermédiaire de réactions chimiques effectuées à température ambiante. Cette technique est également appelée «chimie douce ». Elle sert à former des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques. Ce procédé est bien adapté pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques et des nano composites.

II.1.1.1 Précurseurs

La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs. Deux types de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métalo-organique en milieu organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel.

En général les alcoxydes métalliques sont largement utilisé comme précurseur. Les réactions produites dans la méthode sol gel sont :

1- Hydrolyse



2- Condensation

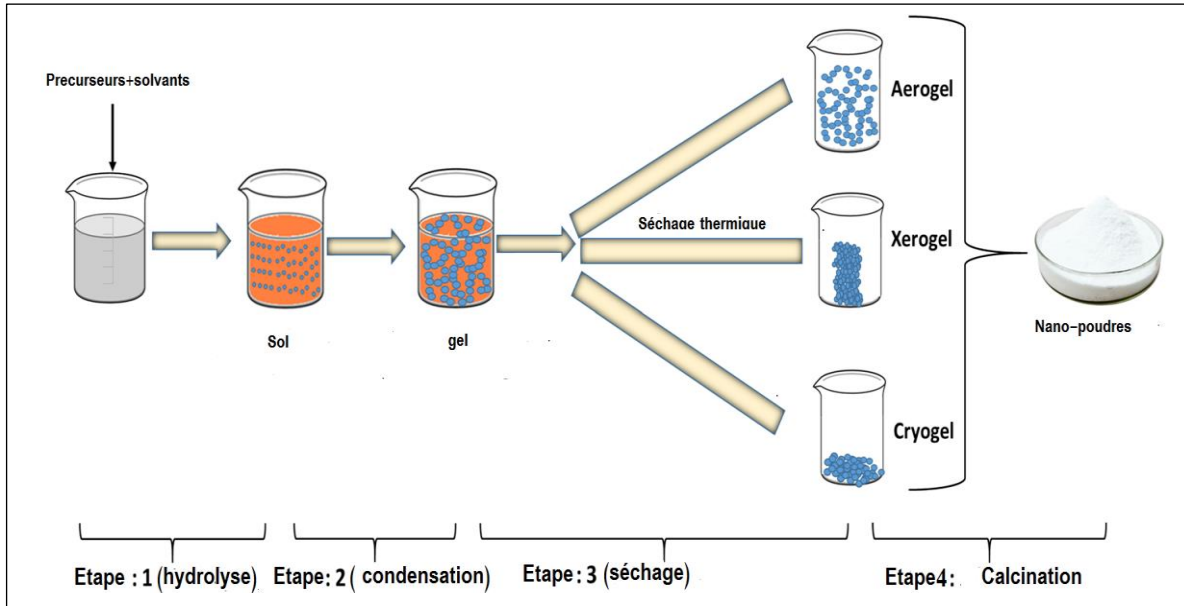
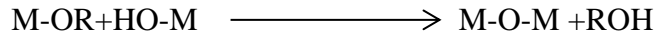


Figure II.1 Les étapes de la méthode sol-gel pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques [3]

II.1.2 Avantages du procédé sol-gel

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages, il est possible de citer (Potdevin-Caumond, 2007 ; Viazzi, 2007) :

- Une faible température de synthèse par rapport aux techniques de céramisation classiques due à la présence d'oxygène dans la matrice.
- Un produit final très pur et homogène grâce à l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.

- Un contrôle des processus de nucléation-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.

II.2 Méthodes de caractérisation

Les échantillons préparés ont été caractérisés par différentes techniques pour mieux définir les propriétés optiques, thermiques, structurales, de surface ou encore la morphologie et la taille.

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier les propriétés structurales des nanoparticules d'oxyde de zinc et estimer leur taille en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de révéler la morphologie et la taille des échantillons. L'analyse thermogravimétrique a servi à bien définir les propriétés thermiques des échantillons. Les informations nécessaires concernant les surfaces des échantillons ont été observées par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Cette section s'intéresse à donner des informations générales sur les techniques d'analyses et les équipements utilisées dans ce travail de thèse.

II.2.1 la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases et les orientations cristallographiques.

Un diffractomètre est composé d'un tube à rayons X monochromatique, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux des échantillons étudiés. La loi de Bragg [4] définie par la relation suivante est donc vérifiée :

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : la distance inter-reticulaire.

Θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : l'ordre de la diffraction

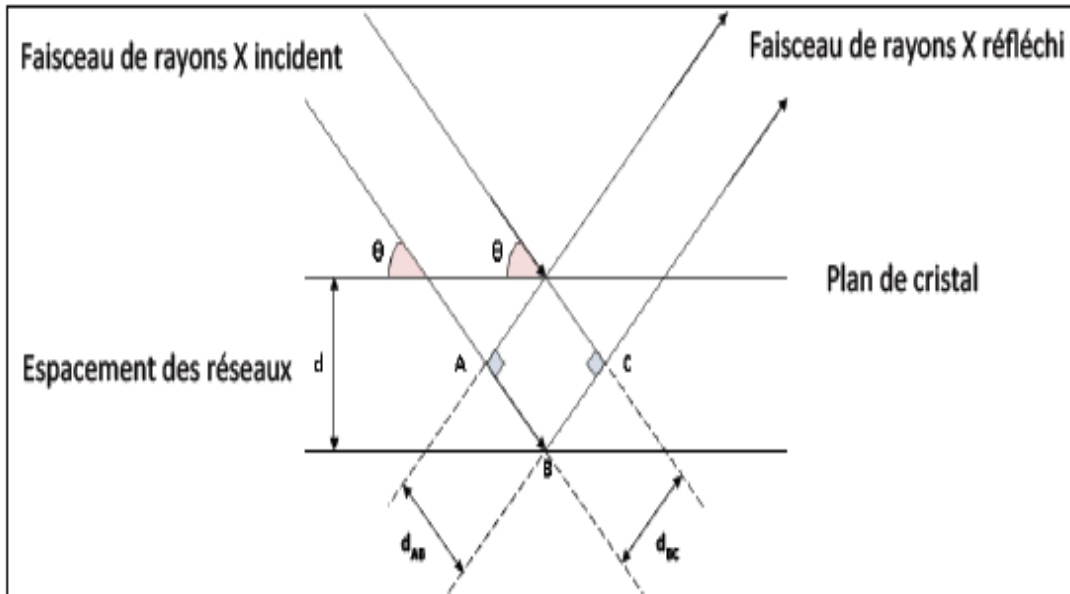


Figure II.2 Diffraction des rayons x à travers un ensemble de plans cristallins [5]

La diffraction des rayons X fournit une liste de pics de diffraction, chacun correspond à une famille de plans réticulaires (hkl).

Les positions des pics de diffraction et les intensités relatives peuvent être modifiées par la présence de divers types de défauts tels qu'un petit nombre de dislocations dans le cristal. La taille des cristallites est facilement calculée en fonction de la largeur du pic (spécifiée comme la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense) (FWHM), de la position du pic et de la longueur d'onde.

La taille des cristallites peut être calculée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

D : la taille des cristallite

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

β : La largeur du pic à mi-hauteur (FMHW) en radians.

Θ : l'angle de diffraction

II.2.2 Spectroscopie UV-Visible :

II.2.2.1 Principe

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de choix pour analyser qualitativement et quantitativement un nombre important d'espèces organiques et inorganiques. Elle renseigne sur les propriétés optiques des échantillons à analyser. Les longueurs d'onde des photons, dans la spectroscopie UV-visible, varient du domaine de l'ultra-violet (200-400nm) et peuvent aller jusqu'au proche infra-rouge (750-1400 nm), les spectres obtenus sont des spectres d'absorption ou d'émission, puisqu'ils sont dus à des transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité et sont donc caractéristiques de la nature des atomes et de leurs liaisons chimiques.

Cette technique consiste à mesurer l'atténuation de la lumière incidente d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celle-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert [6].

$$A = -\log (I/I_0) = -\epsilon lc \quad (\text{II.3})$$

Avec A l'absorbance, ϵ le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire de l'espèce absorbante.

Les propriétés optiques des échantillons préparés ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-visible de type (HITASHI U-3000), dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm

II.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique d'analyse qui permet d'observer l'état de surface de la matière et sa texture. Son principe consiste à utiliser un faisceau d'électrons accélérés pour générer plusieurs signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui vont résulter de

l'interaction électrons-échantillon vont donner des informations sur l'échantillon : taille et forme des nanoparticules.

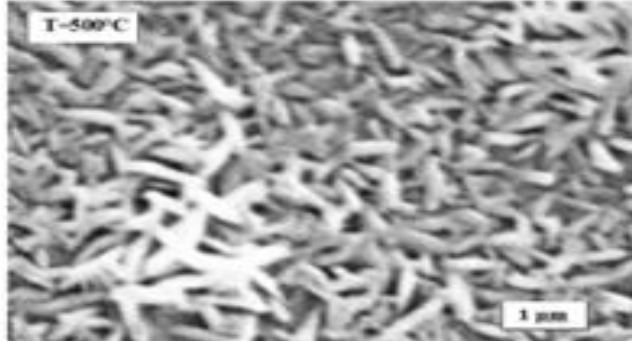


Figure II.3 Image MEB de nanoparticules de ZnO à 500°C. [7]

Nos échantillons sont caractérisés par un microscope électronique à balayage de type Zeiss SUPRA 55 à une tension d'accélération de 3 kV.

II.2.4 la spectroscopie à transmission de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR est une technique d'analyse, qui utilise l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser [8]. Elle permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La molécule ayant une énergie voisine de celle de la longueur d'onde du faisceau lumineux, va absorber le rayonnement et donc on aura une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Son domaine s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm) et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker Alpha, Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle 2000 à 500 cm^{-1} à température ambiante

II.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon au cours du chauffage en fonction du temps. Une telle analyse permet de déterminer les teneurs en eau et en matières organiques du matériau étudié [9,10]. Elle sert donc à étudier leur stabilité thermique. L'appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'une

microbalance, d'un thermocouple servant à mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

Les mesures sont réalisées avec un appareil TGA Q50 (TA Instruments) .

II.2.6 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse pour détecter et caractériser des composés oxydables et réductibles dans la solution (composés électroactif). Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron du niveau HOMO (assimilé à la bande de valence) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron au niveau LUMO (assimilé à la bande de conduction).

Les mesures sont effectuées avec un montage à trois électrodes. Le principe est d'imposer deux balayages de potentiel successifs en sens inverse, d'où le terme cyclique, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de suivre la variation de courant à travers l'électrode de travail qui en résulte.

L'allure générale d'un voltammogramme $I = f(V)$ est donnée dans la figure II.4, le cyclage d'un composé se fait entre des potentiels donnés et à une vitesse de balayage connue.

La distance pic-à-pic ΔE (en V) est en fait directement liée au nombre d'électrons transférés dans la réaction réversible. $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$

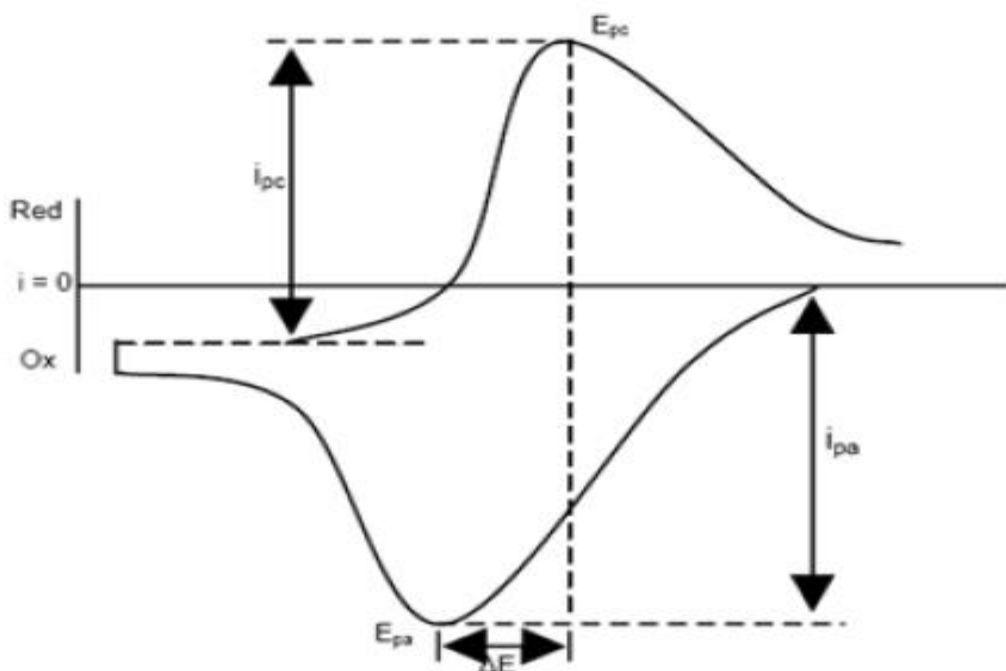


Figure II.4 Allure générale d'un voltammogramme cyclique [11]

II.2.7 Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre pointes.

Quatre pointes alignées et équidistantes les unes des autres sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. A l'aide d'une source de courant, les pointes externes injectent un courant i en créant ainsi une différence de potentiel. Une tension V peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Le principe de mesure est schématisé à la figure II.5

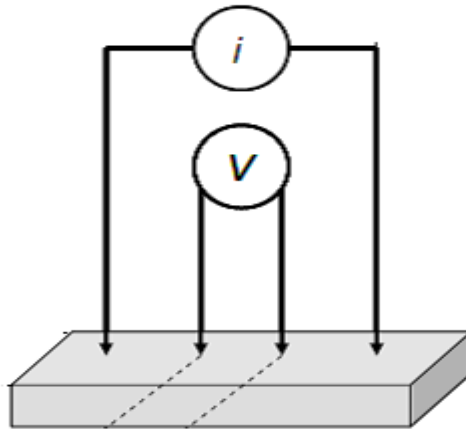


Figure II.5 Schéma du principe de mesure de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes.

La conductivité électrique a été calculée selon l'équation suivante:

$$\delta = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.4})$$

Avec

$$\rho = R \cdot L \cdot C_f = \frac{V}{i} \cdot l \cdot C_f \quad (\text{II.5})$$

Avec :

δ : La conductivité de l'échantillon.

ρ ($\Omega.cm$) : la résistivité.

R (Ω) : la résistance de l'échantillon.

l (cm) : l'épaisseur des pastilles.

C_f : facteur de correction de l'appareil.

i (A) : l'intensité de courant.

V (volts) : la différence de potentiel.

II.3. Théorie et méthodes de calculs

II.3.1 Introduction

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux et électrons) en interaction. La détermination des propriétés de ce système à plusieurs corps (ou particules) dépend de la cinématique de ces dernières. En mécanique quantique, toutes les interactions de ce système sont décrites par l'équation stationnaire de Schrödinger [12].

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.6)$$

Où H est l'opérateur hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système et Ψ sa fonction d'onde propre ; cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (Noyaux et électrons) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (II.7)$$

r_i : définissent les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact décrit les interactions électrostatiques entre les différentes particules (répulsion ou attraction).

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II.8)$$

Où

T_e est l'énergie cinétique des électrons.

T_n est l'énergie cinétique des noyaux

V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau

V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron

Soit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.9})$$

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N + NZ)$ particules en interaction donc de $3(Z+1)N$ variables, ce qui rend la résolution analytique de l'équation de Schrödinger une tâche difficile. C'est pourquoi les nombreuses théories visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer)
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation dite aussi adiabatique traite les noyaux comme gelés [13], les électrons se déplaçant en équilibre instantané avec eux. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande devant celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux (V_{n-n}) devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies.

Ainsi, L'hamiltonien total devient :

$$H_{total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.10})$$

Grâce à cette approximation, le problème a été simplifié de $(Z + 1)N$ particules à NZ particules, il est devenu plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.10) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.3.3 la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [14] présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une des bases théoriques pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés

exactes de l'état fondamental d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques . . .) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique.

II.3.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème montre que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique déterminée de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé ; et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

II.3.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le premier principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.13})$$

Où :

E est l'énergie totale de N particules en interaction soumises sous un potentiel externe V_{ext}

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{II.14})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le

Principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II.3.3.3 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [15] ont transformé le problème d'un system réel à plusieurs corps en interaction à un système fictif non interactif qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle d'énergie totale prend la forme suivante:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Où :

T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction.

E_H le terme de Hartree

E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

$E_{xc}[\rho]$ c'est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation

Déterminer l'état fondamental du système revient ainsi à résoudre, de manière auto cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham . L'équation de Schrodinger monoélectronique à résoudre est donc de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{d^3 r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

Puis, en appliquant la procédure variationnelle à $E[\rho]$ on aboutit à l'équation de Kohn - Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

C'est une équation de Schrödinger pour une particule avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + 2 \int v_{el-el}(r - r') \rho(r') d^3 r' + v_{xc}(r) \quad (\text{II.18})$$

Où

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

A ce stade, tous les termes de l'énergie, avec le potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation. Il faut alors avoir recours à une approximation pour s'y faire.

1. L'approximation de la densité locale (LDA)

C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante [16] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.19})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA* : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas.

La LDA ne peut être valable que pour des systèmes dont les densités varient lentement. Les calculs effectués avec cette méthode pour les atomes, les molécules et les solides montrent que l'équation (II.18) fonctionne bien pour ces systèmes. Cependant, la LDA a en effet quelques problèmes de précision. Par exemple, elle surestime les énergies cohésives et sous-estime les constantes de réseau pour les métaux et les isolants [17,18].

2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla \rho(r)|$ [18]. Ainsi la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (\text{II.20})$$

$[\rho(r) \cdot \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [19], et Perdew et al. (1996) [20]. Il existe plusieurs versions de la GGA dont les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [21] et Perdew [22].

II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite un choix convenable d'une base de fonctions d'onde. Plusieurs méthodes existent. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo Potentiel) [23].

La méthode FPLAPW utilisée dans le présent travail est fondamentalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée des méthodes dites des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [24].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [25] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.4.1 La méthode APW :

La méthode APW se base sur l'utilisation d'un potentiel de forme Muffin-tin, c'est-à-dire possédant une symétrie moyennement sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont "libre" et sont décrits par des ondes planes.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

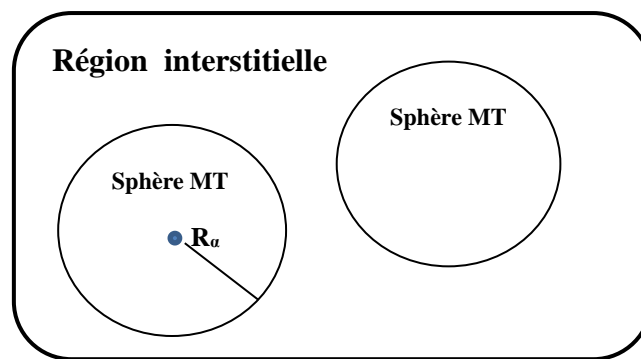


Figure II.6 : Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K).r} & \dots\dots\dots r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \dots\dots\dots r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.22)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.23})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.7) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [26] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.24})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.8) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.9). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [27] et par Andersen [28]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4.2 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [28], Smrcka [29], Petru [30] et Schanghnessy [31]. Récemment Singh [32] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.26})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.4.3 Méthode APW+lo

Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. elle est défini par :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K).r} \dots \dots \dots r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) \dots \dots \dots r \langle R_\alpha \end{array} \right. \quad (\text{II.27})$$

La définition d'une orbitale locale pour la méthode APW+lo est donnée par :

$$\phi^0(r) = [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r)$$

Les coefficients Alm et Blm sont déterminés de telle sorte que l'orbitale locale soit nulle à la surface des sphères muffin-tin.

II.5. Le code WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [33]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [34], les minéraux [35], les surfaces des métaux de transition [36], les oxydes non ferromagnétiques [37], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [38].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [39], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [40]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étape :

- 1- L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qu'il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé la méthode sol gel utilisée pour la synthèse des poudres nanocristallines de ZnO et d'Al₂O₃ et de leurs composites avec la PANI. Nous avons aussi présenté les méthodes de caractérisation utilisées pour identifier les

échantillons fabriqués : la diffraction des rayons X(DRX), la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie Infrarouge, TEM, ATG et voltamétrie cyclique. Dans la dernière partie, une étude détaillée de la méthode DFT utilisée pour le calcul des propriétés des deux oxydes métalliques est aussi présentée.

REFERENCES

- [1] Gerko O. “Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application.” *J Sol-Gel Sci Techn* (2006) 37: 161–164.
- [2] B.TROUDI“ Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères “ Université de Constantine. Thèse de doctorat, 2017
- [3] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application* (Springer, New York, 2009).
- [4] Debye Scherrer ; B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass, USA, 3rd edition, 1967.
- [5] Jayanta Kumar Behera, synthesis and characterization of ZnO nano-particles, national institute of technology, rourkela-769008, ORISSA, INDIA. P.10.
- [6] Yanagisawa R., Takano H., Inoue K., Koike E., Kamachi T., Sadakane K. et al. Titanium dioxide nanoparticles aggravate atopic dermatitis-like skin lesions in NC/Nga mice. *Experimental Biology and Medicine* (Maywood) 234, 314-322 (2009).
- [7] BAKHA Yamna, Propriétés optoélectroniques de l’oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d’adsorption et application à la détection des gaz, USTO, 2013, p.62.
- [8] N-B. Colthup, L-H. Daly and S-E, Wiberly, 3ème édition, Academic Press, San Diego (1990).
- [9] X. Ye, Y. Zhou, J.Chen, Y. Sun and Z.Wang, *Materials Letters*, 62 (2008) 666–669.

- [10] M.Amine Bekhti, M.S Belardja, A.Benyoucef, Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in-situ-polymerization, Polymer Composites. 1–9 2020.
- [11] Isaad.F.Z, Etude électrochimique des dérivés ortho- nitro phényle acétique, mémoire de magister, université Mantouri de Constantine, 2009,96.
- [12] W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [13] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [14] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [16] Karlheinz Schwarz , DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, Journal of Solid State Chemistry 176 (2003) 319–328.
- [17] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **69**, 75102, (2004).
- [18] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [19] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992). 6671
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996). 3865
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986). 8800.
- [22] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [23] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928). 555.
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937). 846.

- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [27] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [28] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [29] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [30] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [31] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [32] D.J. Singh, « Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [34] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [35] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [36] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo(110)”, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [37] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [38] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe“, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

**CHAPITRE III. SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DES
NANOPOUDRES DE ZnO ET D'Al₂O₃**

Introduction

Dans ce troisième chapitre nous allons présenter en détails les principales étapes de la méthode sol-gel utilisée pour l'élaboration des nanoparticules d'oxyde de Zinc et d'oxyde d'Aluminium et caractériser les poudres obtenues par les différentes techniques expérimentales (DRX, IR, UV, MEB,...).

III-1 Elaboration et caractérisation des nano-poudres de ZnO et d'Al₂O₃.

III-1-1 Synthèse des nanoparticules de ZnO.

L'Acétate de Zinc hydraté $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ a été utilisé comme précurseur de zinc ayant une pureté de 99%. L'hydroxyde de Sodium (NaOH) a été utilisé comme source d'Hydroxyde et l'eau comme solvant.

Les nano-poudres de ZnO peuvent être préparées par précipitation en utilisant l'acétate de Zinc en présence d'une base. Dans cette étude la concentration d'acétate préconisée par l'auteur Van Giang NGO a été conservée (0.5 mol/l) [1].

Dans une solution de 100 ml l'Acétate de zinc à 0.5M, 25ml de NaOH (2M) fraîchement préparés sont ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique. La réaction a été effectuée à température ambiante, une dispersion colloïdale apparaît progressivement indiquant la formation de l'hydroxyde de zinc. La suspension formée a été filtrée et lavée abondamment à l'eau distillé et enfin centrifugé à 1000tr/mn. Le produit est enfin séché 390° pendant 24h. Les étapes principales d'élaboration sont résumées dans la figure III.1 [2].

III-1-2 Synthèse des nanoparticules d'Al₂O₃.

Les produits utilisés pour obtenir le gel d'Aluminium sont : l'isopropoxyde d'aluminium $Al(OC_3H_7)_3$ comme précurseur, l'eau déminéralisé et l'acide hydrochlorique (HCl).

L'isopropoxyde d'aluminium est ajouté à l'eau sous agitation magnétique continue jusqu'à la dissolution complète (figure III.1). Le rapport molaire de l'alkoxyde dans l'eau est de 1:100. La réaction a été effectuée à température ambiante. Une quantité de HCl fraîchement préparés est ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique, La suspension formée a été filtrée et lavée à l'eau distillé, séchée pour se

débarrasser de l'eau et enfin calciné à 400° pendant 10h pour obtenir les nanoparticules d'alumine.

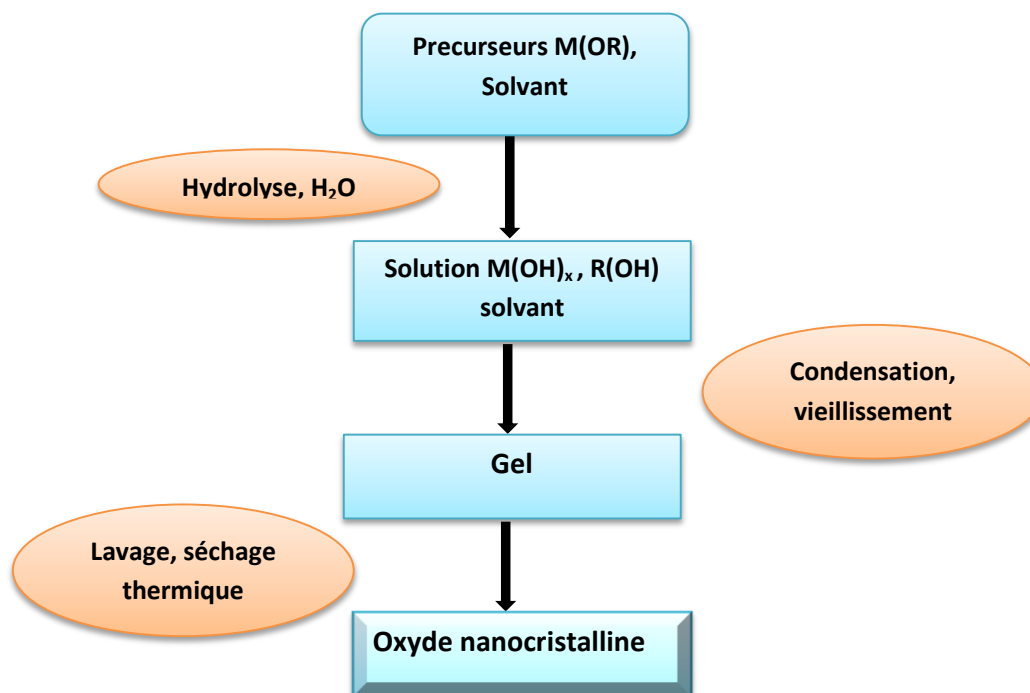


Figure III.1. Diagramme de la méthode sol-gel utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes

III-2 Caractérisation des nano-poudres de ZnO synthétisés

III-2-1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique polyvalente et non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux cristallins.

Dans le présent travail la caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre à poudre de type Bruker CCD-Apex avec un rayonnement Cuka ($\lambda = 0.15406$ nm). Les données ont été prises pour une plage d'angle 2θ allant de 20° à 70° avec un incrément de 0.05.

Des pics significatifs de 2θ ont été attribués et leurs données ont été analysées ; les détails des pics sont résumés sur le tableau III.1.

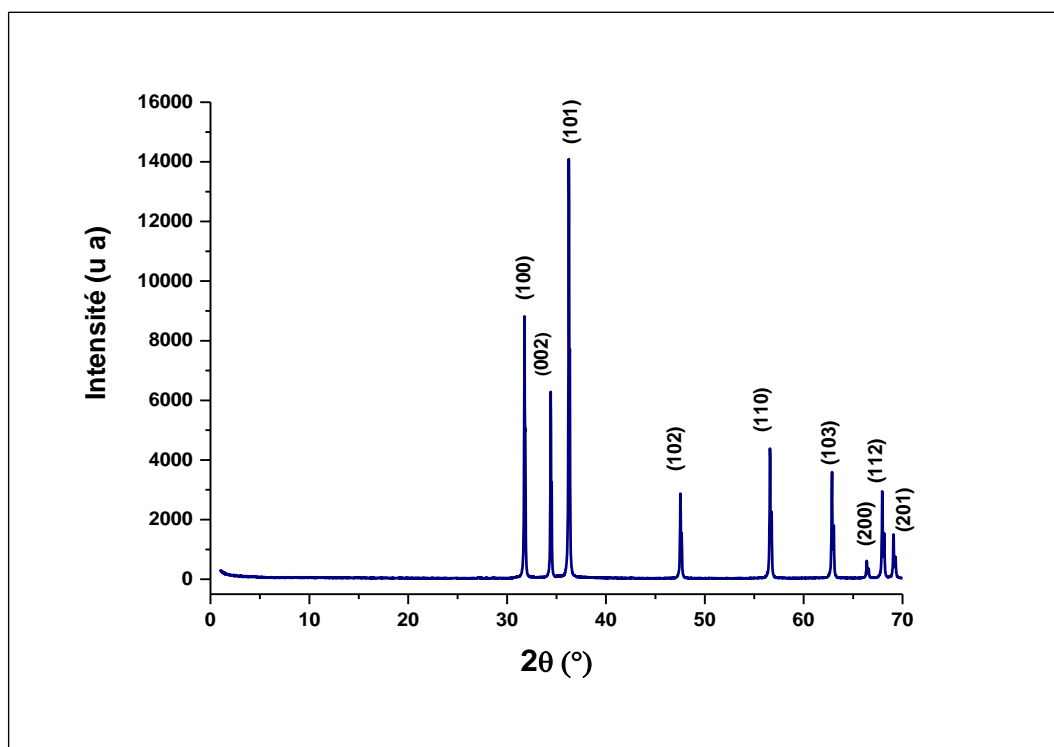


Figure III.2. Spectre DRX des nano- poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel.

| 2 θ (°) | d (Å) | FWHM (°) | Taille(nm) | (hkl) |
|----------------|--------------|-----------------|-------------------|--------------|
| 31.77698 | 2,81371671 | 0,15072 | 54,80258402 | (100) |
| 34.43212 | 2,60257762 | 0,15411 | 53,96745965 | (002) |
| 36.26432 | 2,4751783 | 0,16706 | 50,03835233 | (101) |
| 47.55926 | 1,9103716 | 0,20564 | 42,21603324 | (102) |
| 56.62294 | 1,62419929 | 0,24072 | 37,48620663 | (110) |
| 62.89236 | 1,47652638 | 0,26407 | 35,26309731 | (103) |
| 66.41525 | 1,40649216 | 0,27368 | 34,69338301 | (200) |
| 67.98546 | 1,37778025 | 0,28369 | 33,77533229 | (112) |
| 69.12353 | 1,35784896 | 0,28964 | 33,30618714 | (201) |

Tableau III. 1. Données du DRX des nano-poudres de ZnO et estimation de la taille des grains

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO et d'Al₂O₃

La figure III.2 est relative au diffractogramme des nano-poudres obtenus par voie sol-gel et présente une nature cristalline avec des pics de 2θ situés à 31.807° , 34.457° , 36.2197° , 47.58434° , 56.5700° , 62.906° , 66.431° , 67.934° , 69.167° correspondant respectivement aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) par comparaison avec le diagramme standard de diffraction des poudres de JCPDS, carte n°36-1451 du ZnO poudre. L'orientation préférée correspondant au plan (101) est aussi observée ; ce qui confirme que la poudre obtenue n'est autre que le ZnO pur avec une structure hexagonale compacte (Wurtzite). Les pics de diffraction sont relativement larges indiquant que les cristallites ont une faible taille (nanométrique).

Pour ce type de structure (wurtzite), la distance inter-réticulaire d_{hkl} du plan hkl est lié aux paramètres de maille a et c par la relation [1] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III. 1})$$

En utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation II.2 et à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites du ZnO on a estimé la taille moyenne des particules. .

Les résultats d'analyse déduits du spectre DRX obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

| | Nos résultats | JCPDS (Fiche ASTM) |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| a (nm) | 0.3249 | 0.32249 |
| c (nm) | 0.5205 | 0.5206 |
| Taille moyenne des grains (nm) | 41.72 | / |

Tableau III.2. Paramètres du réseau cristallin des nano-poudres de ZnO synthétisées

Le tableau III.2 montre que la taille moyenne des grains de ZnO synthétisés est estimée à 41.72 nm. Les valeurs des paramètres de maille a et c sont 0.3249 nm et 0.5205 nm respectivement. Nos résultats sont en bon accord avec ceux données sur la fiche ASTM (JCPDS) de ZnO .

III-2-2 Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR

Le spectre IR des nanoparticules de l'oxyde de zinc est donné sur la Figure III.3. Les pics observés à 541 et 875 cm^{-1} indiquent la présence des bandes de vibration due à l'élongation de la liaison Zn-O. Ce qui confirme la formation de l'oxyde de Zinc.

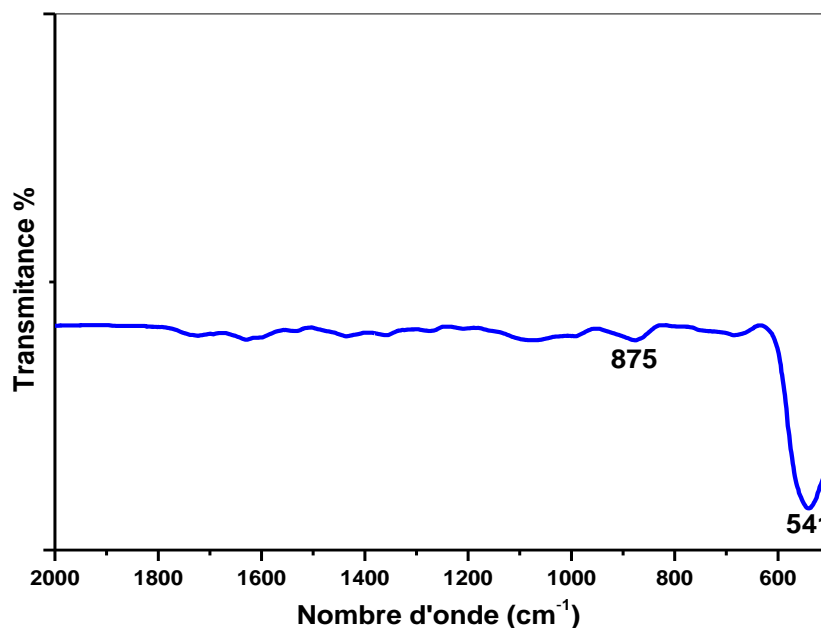


Figure III.3. Spectre IR des nano- poudres de ZnO synthétisées par la méthode sol-gel.

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

III 2.3.1 Spectre d'absorption

La figure III.4 représente le spectre d'absorption des nano-poudres de ZnO synthétisé en fonction de la longueur d'onde des photons incidents à la température ambiante.

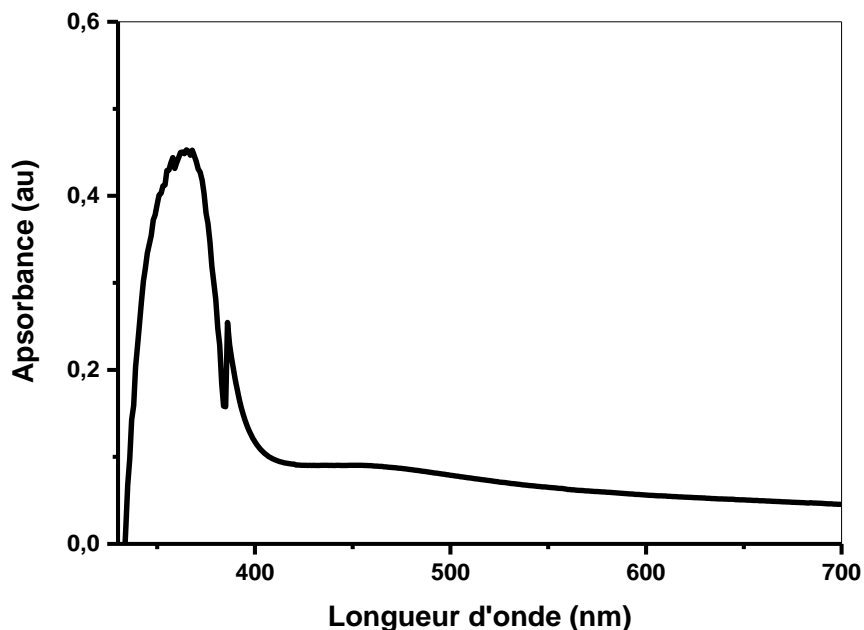


Figure III.4. Spectre UV-Vis des nano-poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel.

Cette Figure (III.4) montre que les nano-poudres d'oxyde de Zinc synthétisées présentent une large absorbance dans la région UV indiquant que les nanoparticules du ZnO sont photosensibles dans les UV, et une bonne transparence optique au-dessus de 400 nm, c.à.d dans la région du visible et dans la région IR.

- Le spectre montre une forte bande d'absorption à environ 365 nm

Nos résultats sont conformes à ceux trouvés dans A.BEDIA, B.TROUDI et L.ARAB [3,4, 5].

III.2.3.2 Largeur de la bande interdite

Sur la base du modèle proposé par Tauc [6], dans le cas d'une transition bande à bande directe, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est donnée par l'équation:

$$(\alpha h \nu)^2 = A (h \nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

Où A est une constante ; elle définit le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est l'énergie de gap optique exprimé en eV et $h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

La figure III-5 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, L'énergie de gap E_g du ZnO synthétisé est déterminée à partir de l'extrapolation de la région linéaire avec l'axe $h\nu$ ($(\alpha h\nu) = 0$). La valeur de E_g des nano-poudres de ZnO est égale à 3.21 eV. Cette valeur est inférieure de 0.08 eV par rapport à celle du ZnO massif valant 3.2eV [7] mais reste comparable avec les valeurs de E_g trouvés dans la référence [8], Ce très petit changement dans la valeur de E_g indique que les propriétés optiques n'ont pas été affectés à cause de la très faible taille des nanoparticules synthétisées par rapport au rayon de Bohr du ZnO qui vaut 2nm (pas de confinement quantique) [1,4] .

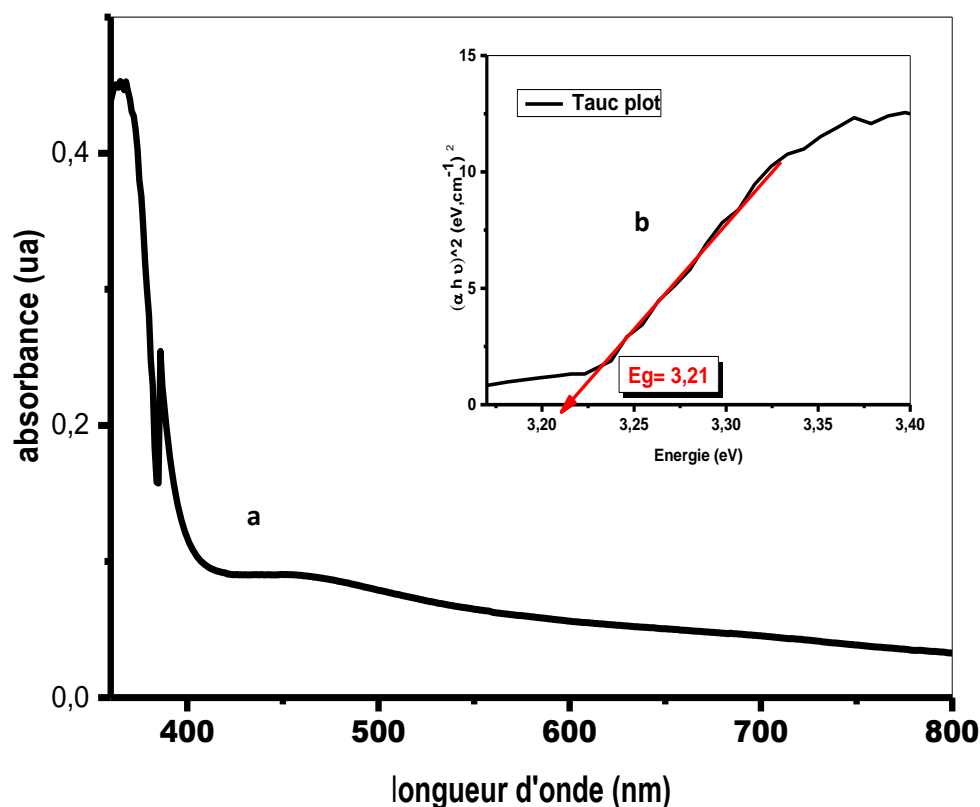


Figure.III.5 (a) Absorbance (b) Diagramme de Tauc des nanoparticules élaborées par sol-gel dans le spectre du visible

III-3 Caractérisation des nano- poudres d'Al₂O₃ synthétisés

III-3-1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

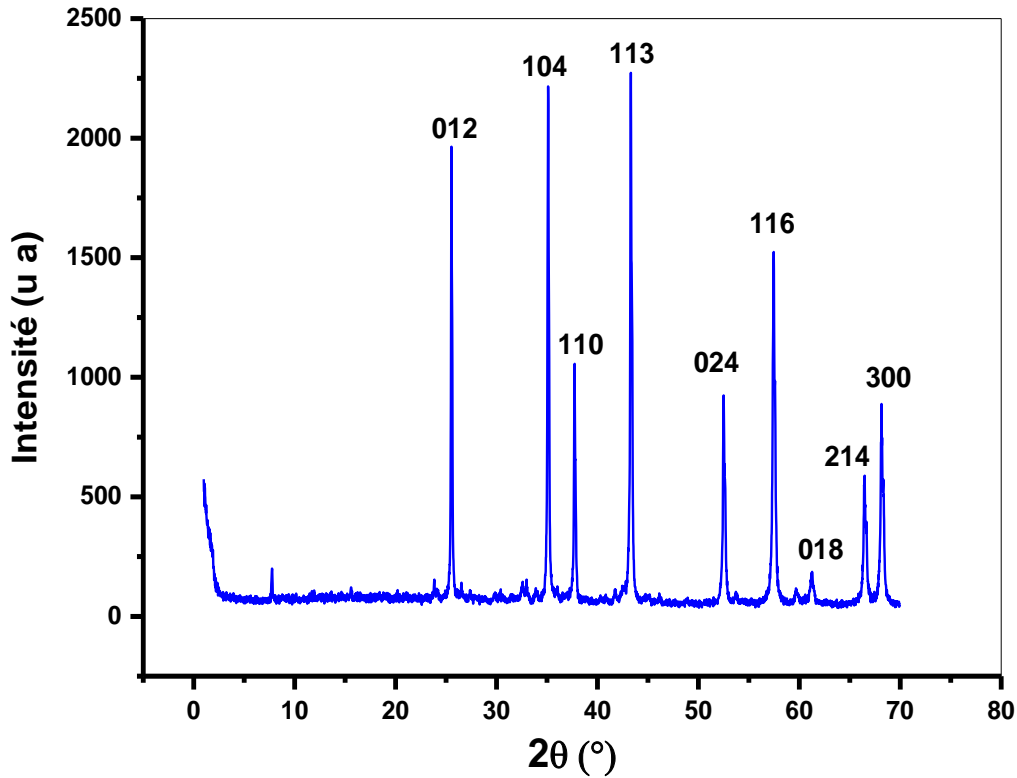


Figure III.6. Spectre DRX des nano- poudres de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel.

La figure III.6 représente le diagramme de diffraction des RX de la poudre d'Al₂O₃ synthétisée. Le spectre DRX est en bon accord avec la structure α -Al₂O₃ rhomboédrique (corindon) correspondant au fichier JCPDS 46-1212 avec un groupe d'espace R-3c (n°167) (figure III.7). L'intensité des pics de diffraction indique une bonne cristallinité des particules d'oxyde d'aluminium. La largeur des pics indique que les particules sont d'une échelle nanométrique [9]. On n'a pas observé sur le spectre la présence de pics pouvant correspondre à d'autres structures d'oxyde d'Aluminium ce qui signifie que ce dernier possède une pureté élevée. Les détails des pics sont résumés sur le tableau III.3.

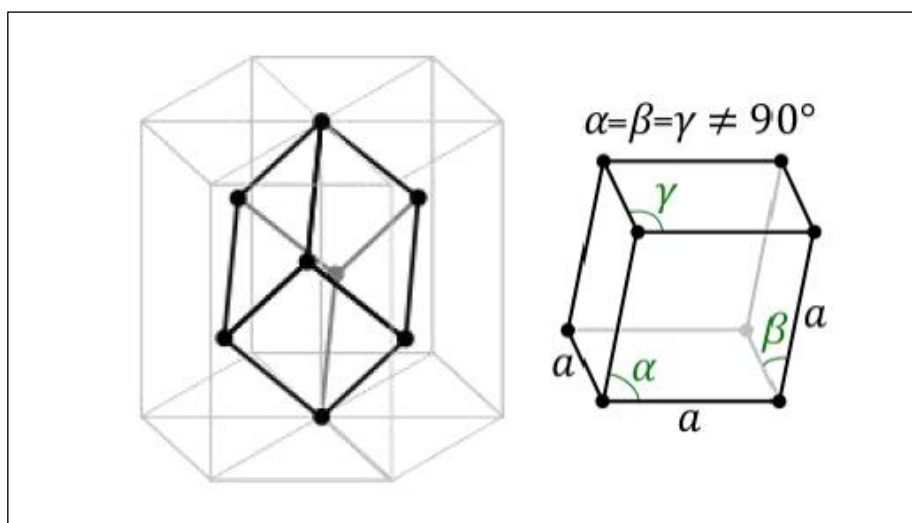


Figure III.7. Maille rhomboédrique primitive inscrite dans une maille hexagonale. Noter que le volume de la maille hexagonale est trois fois plus grand que celui de la maille rhomboédrique

| 2 θ (°) | d (Å) | FWHM (°) | Taille (nm) | (hkl) |
|----------------|------------|----------|-------------|-------|
| 25,54788 | 3,483866 | 0,15118 | 53,88212636 | (012) |
| 35,12311 | 2,55294266 | 0,19167 | 43,47391764 | (104) |
| 37,74458 | 2,38143949 | 0,19865 | 42,26338606 | (110) |
| 43,32699 | 2,08665905 | 0,23624 | 36,18377757 | (113) |
| 52,53008 | 1,74069615 | 0,27474 | 32,24471587 | (024) |
| 57,47763 | 1,60206279 | 0,31115 | 29,11886668 | (116) |
| 61,23843 | 1,51237886 | 0,29973 | 30,79909686 | (018) |
| 66,49381 | 1,40502095 | 0,34439 | 27,58253739 | (214) |
| 68,18577 | 1,37421999 | 0,36149 | 26,53751526 | (300) |

Tableau III. 3. Données du DRX des nano-poudres d'Al₂O₃ et estimation de la taille des grains

En utilisant la formule de Scherrer et à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites d'Al₂O₃ on a estimé la taille moyenne des particules.

Les résultats d'analyse du spectre DRX obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

| | Nos résultats | JCPDS (Fiche ASTM) |
|---------------------------------------|---------------|--------------------|
| a (nm) | 0.47655 | 0.4758 |
| c (nm) | 1.2996 | 1.2991 |
| Taille moyenne des grains (nm) | 39.80 | - |

Tableau III.4. Paramètres du réseau cristallin des nano-poudres d'Al₂O₃

Les tailles moyennes des cristallites calculées pour l'alumine α -Al₂O₃ à partir de la formule de Scherer sont comprises entre 26.53 nm est 53.88 nm selon le plan de diffraction. Les nanoparticules d'oxyde d'Aluminium synthétisées ont une taille moyenne de 40nm (tableau III.4)

III.3.2 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Le spectre IR des nanoparticules de l'oxyde d'Aluminium est donné sur la Figure III.8. La présence de l'oxyde d'Aluminium est confirmée par la présence de ses bandes de vibration à 553 et 637 cm⁻¹ correspondant aux octaèdres d'AlO₆ condensé qui constituent les unités de la structure d'alumine.

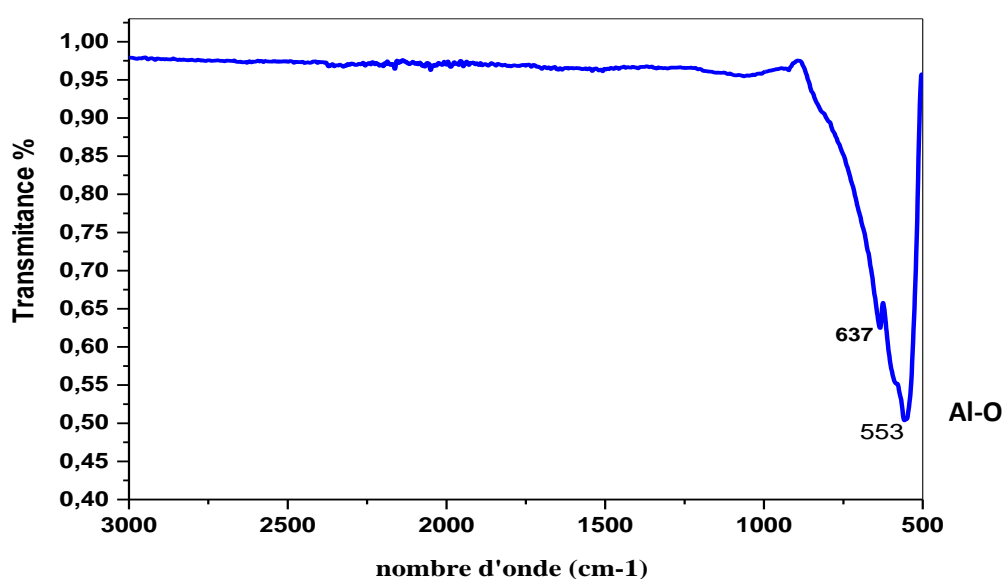


Figure III.8. Spectre Infrarouge des nano- poudres d'Al₂O₃ synthétisés par sol-gel.

III.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

III 3.3.1 Spectre d'absorption

La figure III.9 représente le spectre d'absorption des nano-poudres d'Al₂O₃ synthétisés en fonction de la longueur d'onde des photons incidents à la température ambiante.

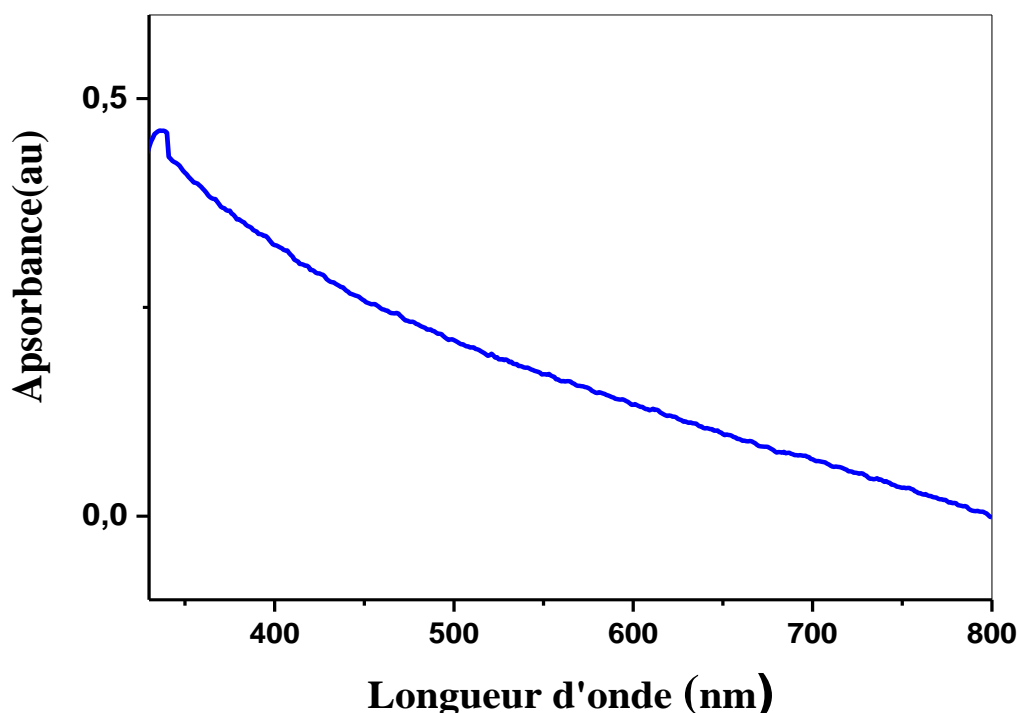


Figure III.9. Spectre UV-Vis des nano-poudres d'Al₂O₃ synthétisés par la méthode sol-gel.

L'absorption des particules d'Alumine (α -Al₂O₃) est faible dans la plage spectrale de 800 à 750 nm. Entre 750 et 350 nm l'absorption augmente progressivement et présente un maximum dans le domaine UV à environs 340nm. L'augmentation de l'intensité de l'absorption indique une augmentation de la formation des paires électron-trou sur la surface de l'oxyde d'Aluminium (α -Al₂O₃) [10,11].

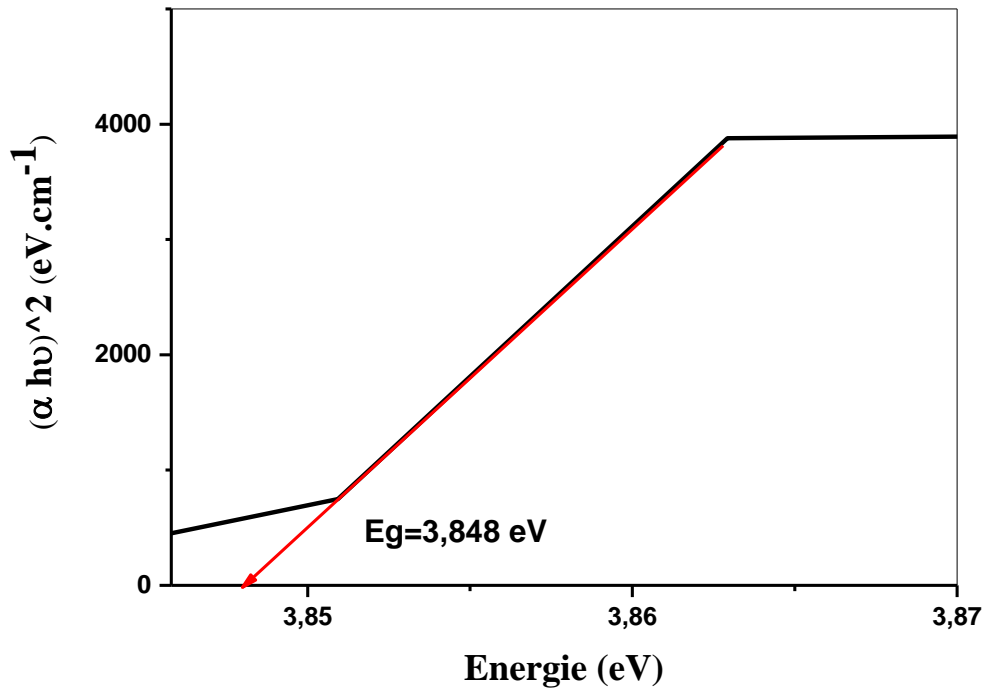


Figure III.10. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des nano-poudres d'Al₂O₃

L'énergie de gap a été calculée en utilisant le modèle de Tauc. La valeur obtenue est de 3.85 eV, on remarque qu'il y a une réduction de gap par rapport à celui de l'alumine massif ($E_g = 8,6 \text{ eV}$) [5, 12,13], c'est-à-dire un décalage vers le bleu d'une valeur de 4.75 eV, indiquant ainsi un comportement semi-conducteur des nanoparticules d'oxyde d'aluminium synthétisées.

Conclusion

Ce chapitre offre la caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de zinc et de l'oxyde d'Aluminium synthétisés par la méthode sol-gel.

La caractérisation structurale des nanopoudres de ZnO et d'Al₂O₃ par la diffraction des rayons X et la spectroscopie IR indiquent la formation de la phase wurtzite pour le ZnO et de la phase rhomboédrique pour l'Al₂O₃ avec une structure cristalline de qualité très élevée. Le diamètre moyen des cristallites calculé à partir des données DRX est d'ordre nanométrique. Le calcul de l'énergie de gap à partir des mesures de la spectroscopie UV-Visible a donné une valeur de gap de 3.21eV pour le ZnO et un gap de 3.84 eV pour l'Al₂O₃.

REFERENCES

- [1] Van Gian NGO, "Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation", thèse soutenue le 12 Décembre 2011, Université Du sud Toulon-Var, Académie de Nice.
- [2] D. Reem TULEMAT ; Preparation and Characterization of Aerogel and Xerogel Alumina Catalyze and Compared it in Catalyst of Alunina Used as Support for some Metal Oxides. Albaath University, Volume 37, N1, 2015.
- [3] D.C. Look, Mater. Sci. Eng. B 80 (2001) 383.
- [4] B.TROUDI "Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères " Université de Constantine. Thèse de doctorat, 2017
- [5] L.ARAB Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Université de Constantine. Thèse de doctorat, 2012
- [6] Shang-Di Mo Electronic and optical properties of Θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃. Physical Review B Volume 57, Number 24
- [7] R.Saravanan, Elisban Sacari, F.Gracia. Conducting PANI simulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes, Journal of molecular liquids. ELSEVIER. 221 (2016) 1029-1033.
- [8] Kauzar Harun, Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method : A LDA+U calculation and experimental study. Procedia Chemistry, 2016 - Elsevier
- [9] Lionardo Perez Mirabet. Synthesis, characterization and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles TEM microscopy study. These de doctorat. Université Autonoma, barcelone. 2013.
- [10] Raid A; Ismail, Chihab A; Preparation and characterization of aluminum oxide nanoparticles by laser ablation in liquid as passivating and anti-reflection coating for silicon photodiodes. Appl Nanosci (2017) 7:477–487.

- [11] C.M Fang and R A de Groot. The nature of electron states in AlN and α -Al₂O₃.
Journal Of Physics: Condensed Matter. (2007) 386223.
- [12] S. J. Mousavi,^{1, 2, _} M. R. Abolhassani, Comparison of Electronic and Optical Properties of the γ and β Phases of Alumina Using Density Functional Theory. Chinese Journal Of Physics Vol. 47, NO. 6.2009.
- [13] Vijaya P. Dhawale, Datta J. Late, Satish D. Kulkarni. Synthesis, characterization of α -Al₂O₃ Nanoparticles and Its Application in Decolorization of Methyl Orange Azo Dye in the Presence of UV Light. Nanosci. Tech. - Volume 5 Issue 1 (2019) 580–583.

**CHAPITRE IV. ETUDE THEORIQUE
DES PROPRIETES
ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DU
ZnO ET D'Al₂O₃**

Introduction

Dans cette partie du travail, les propriétés électroniques et optiques des deux oxydes métalliques (ZnO et Al₂O₃) ont été vérifiées par méthode de calcul systématique dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

IV-1 Calcul théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

Dans le but d'améliorer la compréhension fondamentale des propriétés électroniques et optiques des deux oxydes sujet cette étude, la méthode du premier principe a été utilisée pour simuler le gap. L'objectif de cette partie est de présenter les résultats de calcul des propriétés physiques (structurales, électroniques et optiques) des deux oxydes métalliques ZnO et Al₂O₃ dans leurs phases stable (wurtzite et rhomboédrique respectivement) au moyen d'étude par méthode ab-initio, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) puis la correction MBJ. Ces résultats théoriques seront systématiquement comparés aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux travaux théoriques antérieurs.

Les valeurs initiales des paramètres de maille des deux oxydes étudiés dans ce travail a et c sont pris de nos résultats expérimentaux, et les positions atomiques et les groupes d'espaces sont pris de l'expérimental) [1,2]. Les valeurs sont données sur le tableau (IV-1).

| Matériaux | ZnO | Al ₂ O ₃ |
|--------------------------|--|-------------------------------------|
| Structure | Wurtzite | hexagonal |
| Groupe d'espace | P6 ₃ mc(186) | R-3c (167) |
| Position atomique | Zn (1/3,2/3,1/2) O (1/3,2/3,u) u = 7/8 | Al (0,0, 0.352) O (0.306,0,0.25) |
| a, b, c (Å) | a=b=3.25 ; c=5.207 | a=b=4.7602 ; c=12.9933 |

Tableau IV.1. Paramètres de maille et quelques propriétés structurales du ZnO et d'Al₂O₃

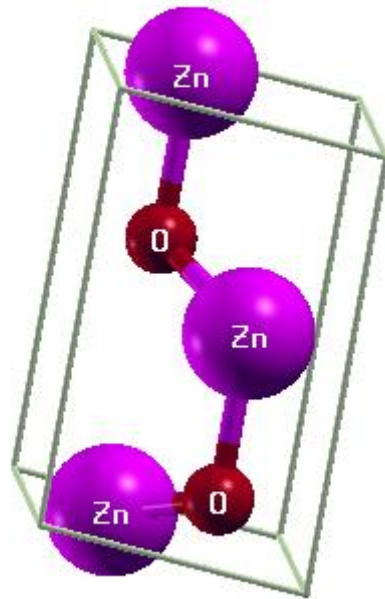


Figure IV.1. Structure cristalline de l'oxyde de zinc ZnO

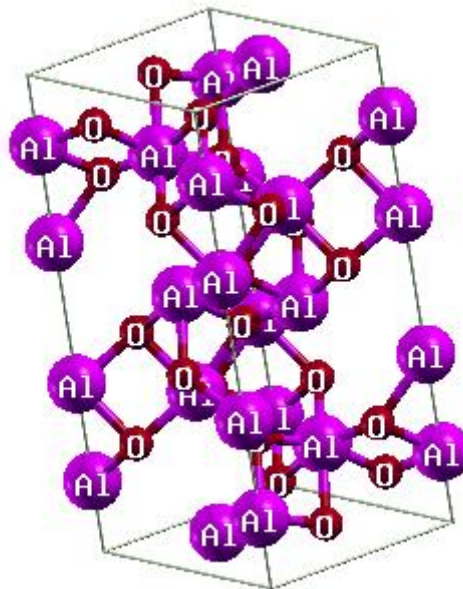


Figure IV.2. Structure cristalline de l'oxyde d'Aluminium

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

Dans le Tableau IV.2, nous présentons quelques paramètres physico-chimique des éléments Zn, Al, et O, utilisés dans les calculs.

| | Symbole | Configuration électronique | Électronégativité (Pauling) | Numéro atomique | Structure Cristalline |
|-----------|---------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| Zinc | Zn | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² | 1.65 | 30 | Hexagonal |
| Aluminium | Al | [Ne] 3s ² 3p ¹ | 1.61 | 13 | Cubique |
| Oxygène | O | [He] 2s ² 2p ⁴ | 3.44 | 8 | Cubique |

Tableau IV.2. Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Zn, Al et O.

IV.2. Détails de calcul :

La détermination des données structurales correspondant à l'énergie la plus stable permet de décrire les propriétés physiques de base des matériaux. Une telle procédure revient au préalable à définir la structure optimale de ce matériaux dites structure relaxée. Pour cela, nous avons effectués nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2K [3]. L'effet du potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [4], et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Dans le cadre de cette théorie la maille élémentaire est divisée en deux régions :

- Sphères atomiques non chevauchés (sphères muffin-tin) de rayon R_{MT} centrée sur chaque atome.

- Une région située entre ces sphères appelés 'région interstitielle'.

Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacé par une fonction atomique, À l'intérieur de ces sphères ; les harmoniques sphériques sont étendus jusqu'à ($l_{max}=10$) ; et dans les régions interstitielles elle est remplacé par des ondes planes (en série de Fourier) avec une coupure $R_{MT} * K_{max}$ ou (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes). D'un point de vue physique cela veut dire qu'aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour du noyau (tous les électrons du cœur et de valence sont pris en compte), Cette approche est considérée comme l'une des plus précises méthodes existant actuellement.

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

Les valeurs des $R_{MT} \cdot K_{max}$ et le nombre des k points utilisés dans nos calculs sont 8 et 1000 respectivement.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), Al ($3s^2 3p^1$) et O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence et le reste comme étant des états de cœur. Les valeurs des R_{MT} utilisées dans les calculs sont représentées dans le tableau III.3.

| Atome | ZnO | | Al ₂ O ₃ | |
|-----------|-----|-----|--------------------------------|-----|
| | Zn | O | Al | O |
| RMT(Bohr) | 1.8 | 1.6 | 1.95 | 1.7 |

Tableau IV.3. Les rayons muffin-tin R_{MT} pour le ZnO et l'Al₂O₃

IV.3 Propriétés structurales

Comme déjà mentionné, la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre est la première et la principale étape à faire, c'est une étape nécessaire pour tous les calculs qui suivent. La procédure consiste à évaluer l'énergie totale du système en fonction d'une dilatation en volume de la maille élémentaire. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état semi empirique de Murnagha [5].

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (IV.1)$$

Où E , B et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P6₃mc. Dans les conditions normales de pression et de température il cristallise dans un réseau hexagonal de type Wurtzite. L'oxyde d'Aluminium présente une phase stable alpha, sa maille primitive est rhomboédrique (groupe d'espace R-3C), contenant deux unités d'Al₂O₃ (32 atomes),

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

nous avons choisi d'effectuer les calculs DFT dans la maille primitive de 12 atomes afin de réduire le temps de calcul. Les paramètres de mailles et les positions atomiques correspondant à la nouvelle maille ont été calculées avec une matrice de transformation hexagonale vers rhomboédrique [6].

Les deux structures, sont décrite par trois paramètres a , c et u (u : paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c), l'optimisation doit donc s'effectuer sur le volume (v), le paramètre interne u et le rapport c/a . nous avons optimisé en premier lieu le paramètre interne u en utilisant une structure idéale, la valeur trouvé est utilisé ensuite pour optimiser le volume (v). Les valeurs d'équilibre ainsi trouvées nous permettent d'optimiser le rapport c/a et d'aboutir aux paramètres d'équilibre de maille.

Les tracées des courbes de l'énergie E (eV) en fonction du volume et du paramètre c/a pour les deux oxydes métalliques étudiés sont illustrés dans les figures (III.3), (III.4), (III.5) et (III.6). Le calcul a été réalisé par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA).

Oxyde de zinc (ZnO)

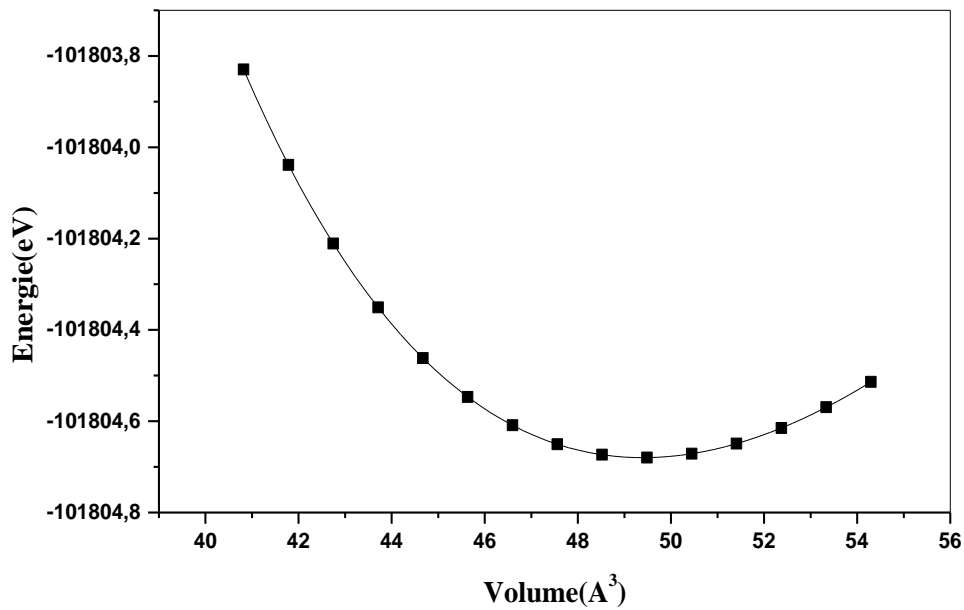


Figure IV.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnO

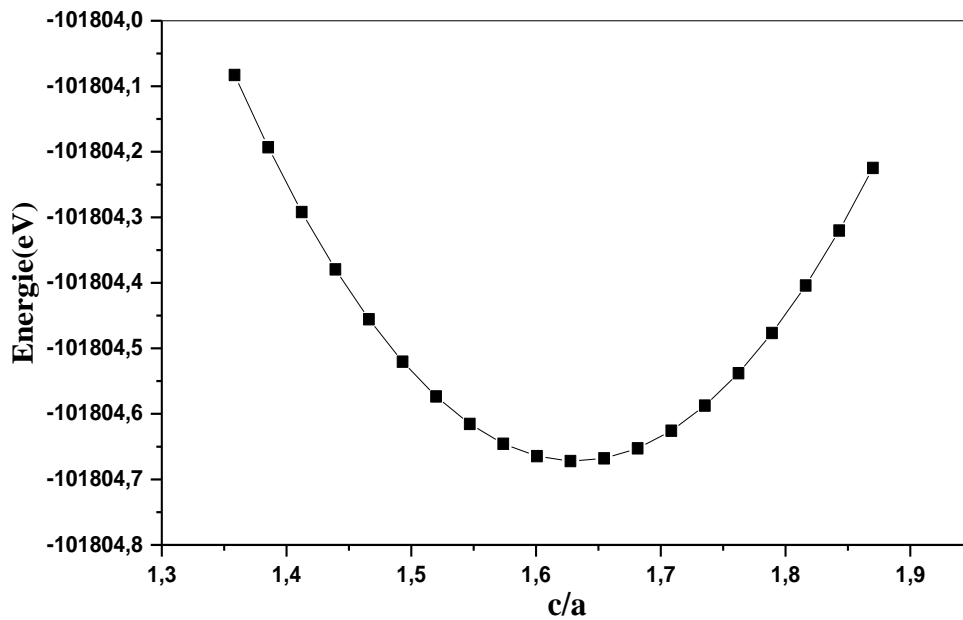


Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a du composé ZnO

Oxyde d'Aluminium (Al₂O₃)

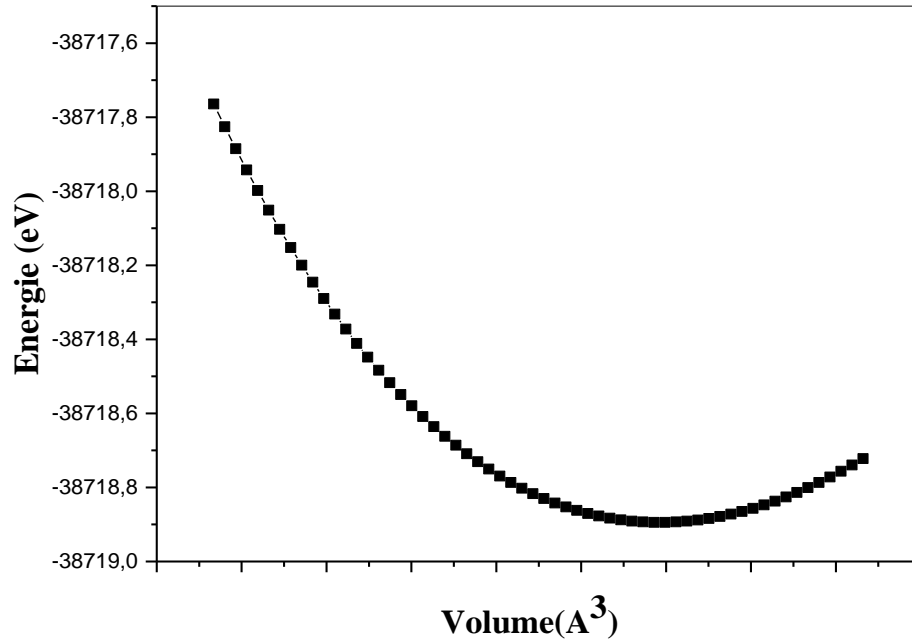


Figure IV.5. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Al₂O₃

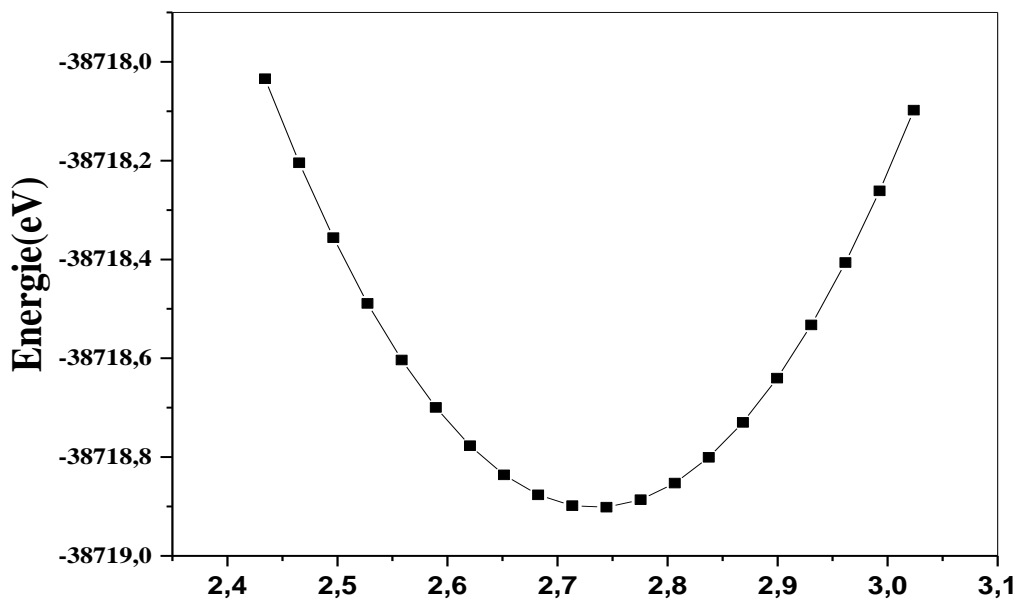


Figure IV.6. La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a du composé Al₂O₃

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

Dans le but de réaliser une comparaison entre nos résultats obtenues à l'équilibre, à savoir, les paramètres du réseau (a et c), du volume, du module de compressibilité B et sa dérivée B' et ceux de l'expérimentation et d'autres calcul théoriques, nous avons élaboré le tableau III.4.

Nous remarquons d'après le tableau IV.4 que le volume à l'équilibre trouvé par la GGA est légèrement surestimé par rapport à l'expérience pour les deux composés étudiés, de l'ordre de 3.71% pour le ZnO et 3.49% pour l'Al₂O₃, ce qui est en accord avec la tendance générale obtenue par la GGA qui surestime les valeurs des paramètres de maille. Cependant, ces derniers sont en bon accord avec d'autres calculs, notamment, ceux par GGA de J. E. Jaffe et A.C. Hess (1993) [6,7]. Par contre, les modules de compressibilité à l'équilibre obtenus par lissage des courbes E(V) sont sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux pour les deux oxydes métalliques ; ces sous estimations sont de l'ordre de 9.57% et 3.90% pour ZnO et Al₂O₃ respectivement.

| | | Method | a(Å) | c(Å) | B(GPa) | B' GPa) | U | V (Å ³) |
|------------------------------------|----------------|--------|---------|---------|----------|------------|--------|---------------------|
| ZnO | Nos Calculs | GGA | 3.2743 | 5.3295 | 128.94 | 4.30 | 0.3788 | 50.0909 |
| | Exp. [8] | - | 3.2496 | 5.2042 | 183 | 4 | 0.3819 | 67.3068 |
| | Exp. [9] | - | 3.2498 | 5,2066 | 142.6 | 3.6 | 0.3832 | 47.6209 |
| | Cal. [10] | GGA | 3.3000 | 5,3461 | 138.58 | 4.8572 | 0.3803 | 50.4191 |
| | Cal. [6] | - | 3.290 | 5,2409 | 154.4 | 3.6 | 0.3856 | 49.1279 |
| | Cal. [11] | LDA | 3.203 | 5.1766 | 166.293 | 4.9903 | 0.3765 | 46.006 |
| Al₂O₃ | Nos alcals | GGA | 4.7602 | 12.9933 | 229.6635 | 4.3619 | | 263.55 |
| | Exp.[7] | | 4.75630 | 12.9820 | 239 | - | | 254.338 |
| | Cal. [7] | GGA | 4.5936 | 13.0684 | - | - | | - |
| | Cal. [7] | LDA | 4.70950 | 12.8458 | - | - | | - |
| | Cal. | GGA | - | - | 234 | - | | 262.2 |

Tableau IV.4. Paramètres structurales calculés à l'équilibre « constantes de réseau a et c , volume d'équilibre, module de compressibilité B et sa dérivée B' » du ZnO et d'Al₂O₃ comparés avec d'autres résultats.

En ce qui concerne le paramètre interne u , on enregistre que nos résultats sont conformes à ceux de l'expérimentation (une erreur de 1.14% pour le ZnO).

IV.4 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des deux oxydes métallique étudiés dans ce travail (ZnO et Al₂O₃) sont discutées à l'aide des structures de bandes, des densités d'état total (TDOS) et des densités d'états partiels (PDOS) calculées avec les paramètres de mailles optimisées.

IV.4.1 Structure de bandes électroniques

Le calcul de la structure de bandes des matériaux est important pour la détermination de leurs propriétés électroniques. Pour les composés présentant un caractère semi-conducteur ou isolant, il a été constaté dans les calculs de leurs structures de bandes électroniques que les approximations GGA et LDA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'au 80%. Dans le but d'avoir des résultats proches à ceux trouvés expérimentalement ; Une autre proposition récente du potentiel d'échange a été utilisée; c'est le potentiel empirique de Becke-Jonhson [12] modifié (mBJ-GGA) proposé par TB Tran et Blaha [13], Ce potentiel a été introduit dans le code WIEN2K en 2010. Sa forme est donnée par :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{IV.3}$$

Où $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité d'états dépendant du spin, $t_{\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique des particules avec spin σ et $V_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [14]. Le paramètre c est un nombre réel.

Une caractéristique particulière de ce potentiel est que le terme de l'énergie d'échange et de corrélation correspondant, $Exc[r]$, tels que le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA est obtenu de la manière habituelle, à savoir, $V_{xc} = \delta Exc[\rho] / \delta \rho$ n'est pas possible.

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

En conséquence, une procédure d'optimisation cohérente pour obtenir les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression n'est pas possible ; Ceci est une conséquence du caractère empirique de ce potentiel.

Pour cette raison, Tran et Blaha [13] ont proposé une alternative empirique avant un calcul de structure de bande en utilisant le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA, le paramètre de maille trouvé à partir d'une procédure d'optimisation LDA ou GGA est introduit dans le code pour effectuer le calcul de la structure de bande du système semi-conducteur ou isolant. Une telle procédure donne lieu à des résultats très améliorés par rapport à la version précédente du code WIEN2K [15].

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les structures de bandes électroniques du ZnO et d'Al₂O₃ en utilisant des calculs DFT pour les potentiels d'échange et de corrélation GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont présentées dans les figures IV.5(a), IV.6 (a), et IV.5(b), IV.6(b), respectivement.

On remarque de ces courbes que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même K-point Γ pour les deux composés; ce qui indique que le ZnO et l'Al₂O₃ sont à gap direct dans la direction $\Gamma-\Gamma$.

L'énergie de Gap calculée par GGA est de valeur 0.63 eV pour l'oxyde de Zinc et 5.89 eV pour l'oxyde d'aluminium; Ces énergies sont largement sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux avec une erreur de 80% pour le ZnO et 26% pour l'Al₂O₃ (Tableau.IV.5). Cette sous-estimation de la bande interdite peut être expliquée par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap [16], l'introduction de la correction de Becke-Jonhson (MBJ) a permis de décrire convenablement les états de conduction des deux oxydes métalliques et donc de corriger leurs gap.

Les figures IV.5(b), IV.6 (b) montrent les structures de bandes obtenus après correction.

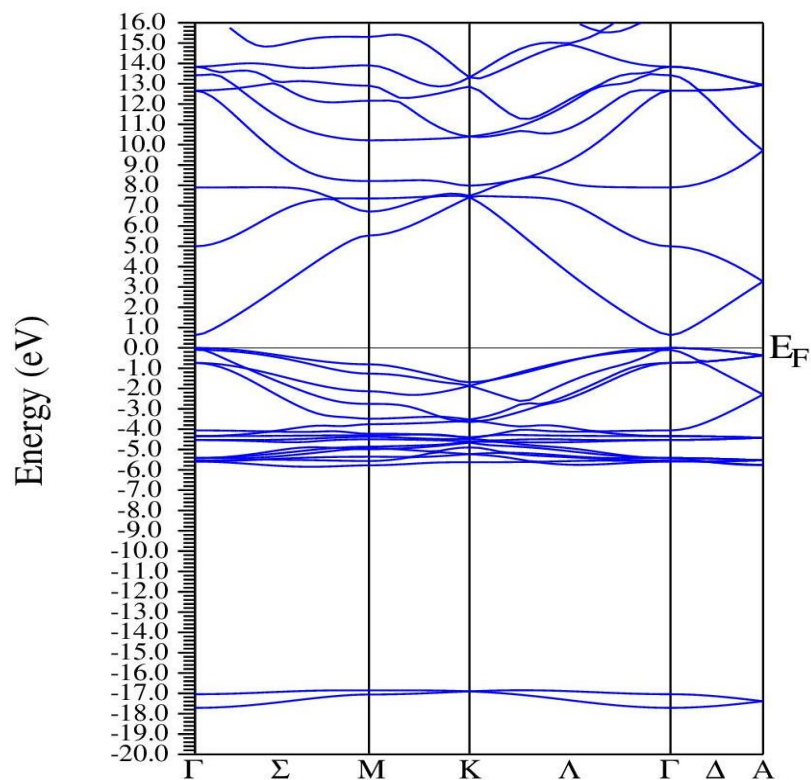


Figure IV.7. a. Structure de bande électronique du ZnO calculée par PBE-GGA

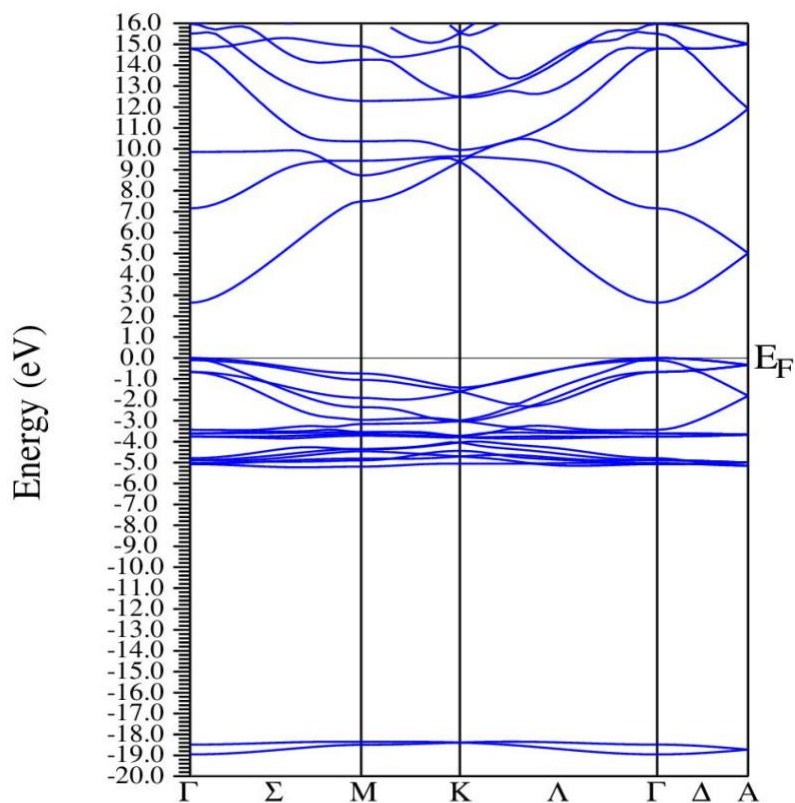


Figure IV.7.b Structure de bande électronique du ZnO calculée par mBJ-GGA.

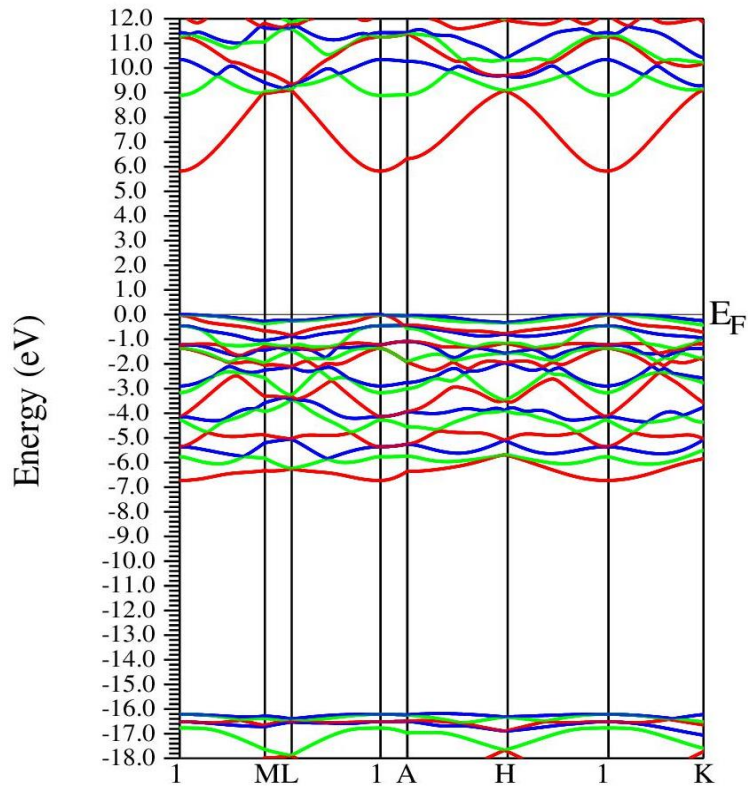


Figure IV.8 a. Structure de bande électronique de l'Al₂O₃ calculée par PBE-GGA

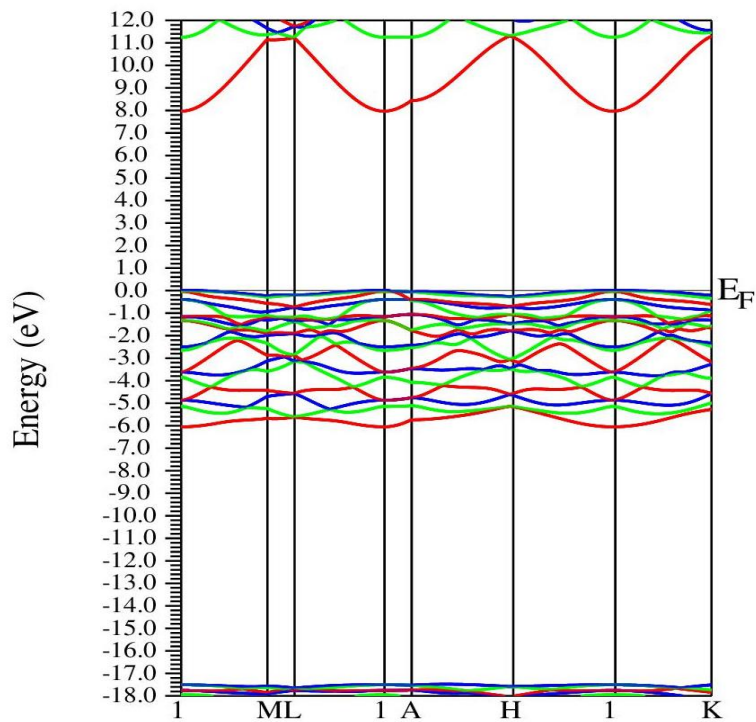


Figure IV.8.b. Structure de bande électronique de l'Al₂O₃ calculée par GGA-MBJ

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

On constate que les profils des courbes sont similaires pour les deux méthodes PBE-GGA et MBJ-GGA et la correction de l'énergie de Gap est nettement observée.

Les valeurs des énergies de gap identifiées dans les figures IV.7 et IV.8 sont représentées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.5) avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

| Oxyde | Méthode | Eg (eV) |
|--|---------------------------|-------------|
| ZnO – Γ - Γ | GGA-PBE (Présent travail) | 0.63 |
| | GGA-MBJ (Présent travail) | 2.64 |
| | LDA [1317] | 0.67 |
| | GGA-PBE [1418] | 0.5 |
| | PAW-PW91 [1519] | 0.73 |
| | GGA-EV [1620] | 1.70 |
| | GGA-MBJ [1721] | 2.71 |
| | Exp [1822] | 3.35 |
| | Exp [1923] | 3.23 |
| | EXP (present travail) | 3.21 |
| Al₂O₃ – Γ - Γ | GGA-PBE (Présent travail) | 5.89 |
| | GGA-MBJ (Présent travail) | 8.01 |
| | LDA [24] | 6.04 |
| | PBE-GGA [24] | 6.32 |
| | Exp [25] | 8.6 |

Tableau IV.5. Valeurs des énergies de Gap du ZnO et d'Al₂O₃ calculées par GGA et MBJ avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques calculés par d'autres méthodes du premier principe.

Les résultats des énergies de gap calculées par GGA-PBE ont pour valeurs 0.63eV et 5.89eV pour le ZnO et l'Al₂O₃ respectivement. Ces valeurs s'améliorent et arrivent jusqu'à 2.64 eV et 8.01 eV par la méthode de correction MBJ. Comparer à l'expérimental, nos valeurs de gap calculés par MBJ sont plus proches aux résultats

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

expérimentaux mais toujours légèrement sous-estimé de 19% pour ZnO et 6.8% pour l'Al₂O₃. Cependant, ils restent beaucoup plus fiables et comparables avec des travaux précédents [21,23], (tableau IV-5).

IV.4.2 La densité d'états électronique

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques des deux oxydes métalliques (ZnO et Al₂O₃), nous avons étudié la densité d'état total (TDOS) des deux oxydes dans l'état fondamental et la densité d'états partiel (PDOS) des cations (Zn et Al) et celle de l'anion (O).

Les résultats des PDOS et TDOS calculés par GGA-PBE et GGA-MBJ sont illustrés sur les figures (IV.9 et IV.10). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$). Le calcul de ces densités d'états a été effectué pour toutes les bandes de valence et quelques bandes de conduction de basse énergie.

La représentation schématique du DOS total du ZnO calculé par les deux méthodes montre que la bande de valence est largement dominée par les états 3d du Zinc et les états 2s et 2p de l'oxygène.

Pour le calcul par MBJ, on observe que la partie de plus basse énergie dans la bande de valence allant de -17.87eV à -16.68eV comprend principalement des états O-2s. La seconde partie (haut de la BV) entre -6.0 et l'énergie de Fermi (E_F) est composée des états O-2p avec une forte contribution ; et des états Zn-3d , indiquant une hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2p de l'O ce qui cause une répulsion coulombienne et décale la bande de valence à proximité du niveau de Fermi. Une comparaison avec le DOS obtenu par GGA-PBE montre que la bande de valence calculée par MBJ a été réduite d'environ 0.8 eV dans la région 0eV à -6 eV. Les niveaux Zn-3d ont des positions similaires tandis que la bande O-2s est passée à une énergie de liaison plus grande de -19 eV avec la MBJ.

La bande de conduction la plus basse est attribuée aux états 4s du Zinc et 3p de l'Oxygène.

La valeur de l'énergie de gap calculé par MBJ-GGA pour le ZnO montre un meilleur accord avec les valeurs expérimentales (Tableau IV.5), ce qui confirme que le

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

potentiel de mBJ-GGA convient mieux que le PBE-GGA. Ainsi, dans la présente étude, le calcul des propriétés optiques, sont effectuées à l'aide de la méthode mBJ-GGA.

Pour l'oxyde d'aluminium, Les densités d'état total calculées par GGA et MBJ (Figure IV.10) confirment le grand gap d'énergie et la dominance de l'état p de l'oxygène dans la bande de valence et les états s et p de l'Aluminium dans la bande de conduction.

Oxyde de Zinc (ZnO)

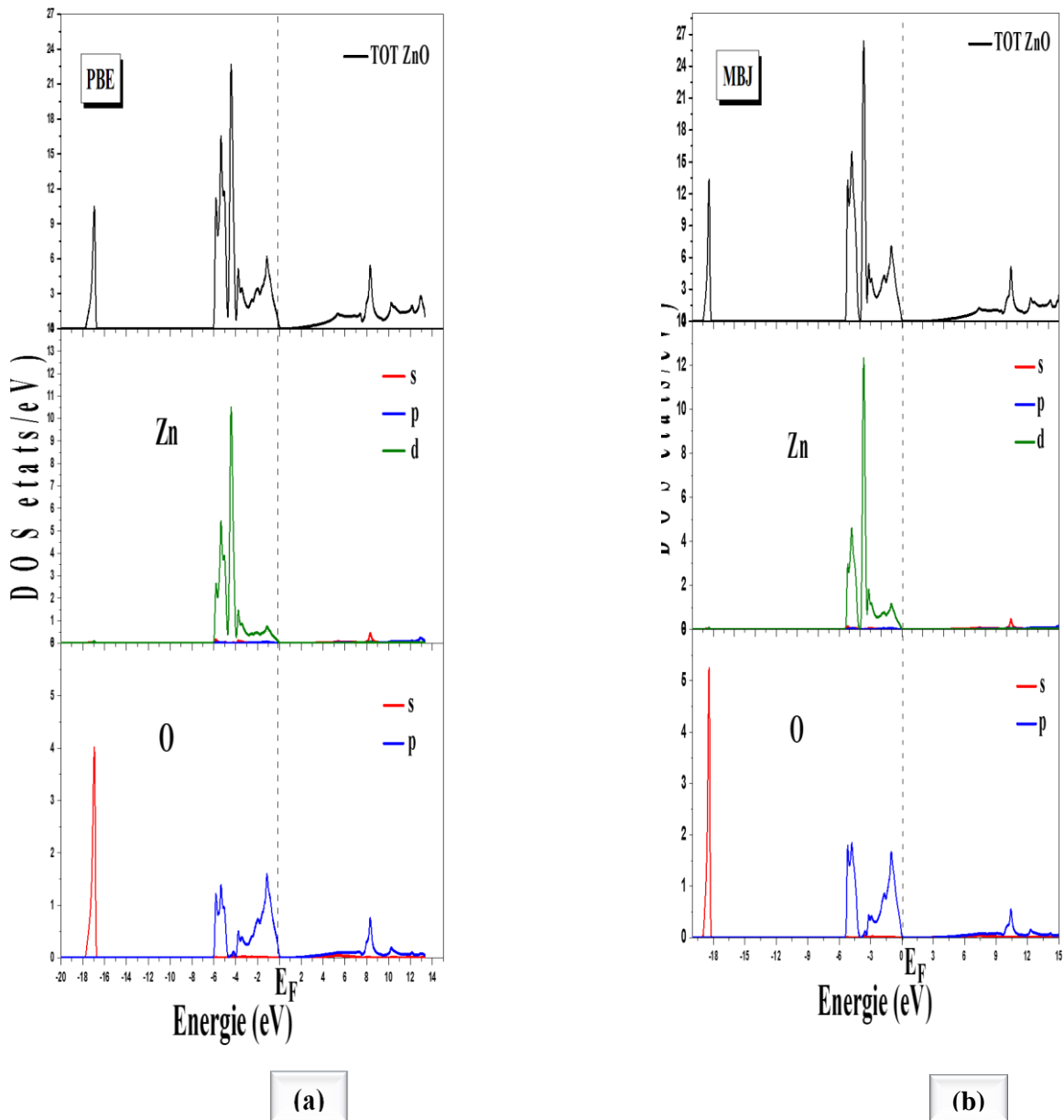


Figure IV.9. Représentation de la densité d'états totale TDOS et partielles PDOS du ZnO, calculés par (a) PBE-GGA, (b) mBJ-GGA

Oxyde d'Aluminium (Al₂O₃)

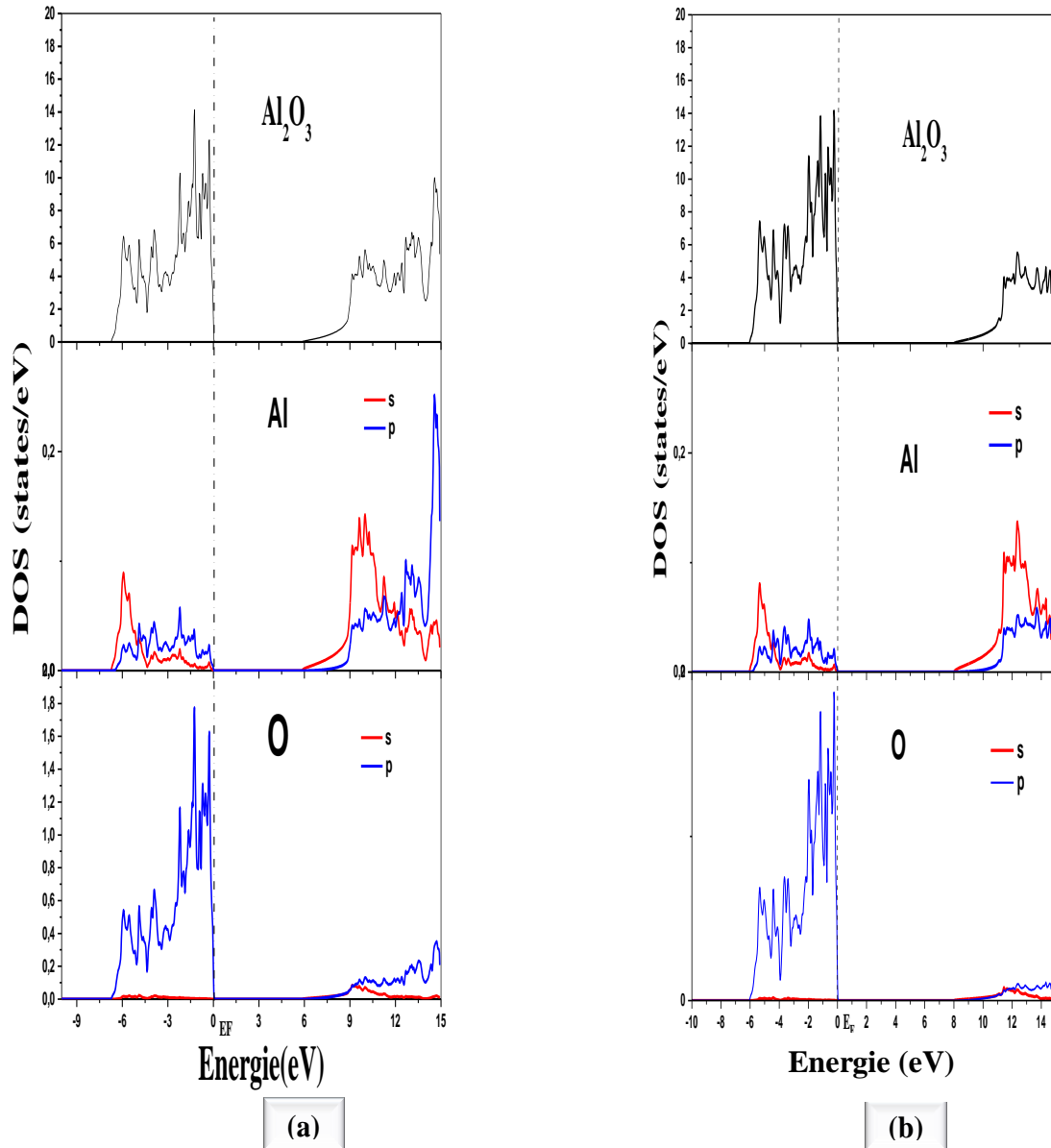


Figure IV.10. Représentation de la densité d'états totale TDOS et partielles PDOS du ZnO, calculés par (a) PBE-GGA, (b) MBJ-GGA

IV.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques jouent un rôle actif dans la compréhension de la nature du matériau et donnent une image claire de l'utilisation d'un matériau dans des dispositifs optoélectroniques. Ces propriétés sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le matériau et la partie réelle est reliée à la dissipation. La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire permet de calculer les autres fonctions optiques telles que la réflectivité, la conductivité optique et l'indice de réfraction.

IV.5.1 Fonction diélectrique complexe ϵ et indice de réfraction n pour le ZnO

Pour décrire le comportement du ZnO soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique qui est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, en utilisant l'approche MBJ-GGA.

Les figures IV.11 (a) et (b) illustrent les résultats calculés pour la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, on a choisi un intervalle d'énergies de photon de 0- 26 eV.

D'après la Figure (IV.11.a), le ZnO a un point de seuil de ϵ_1 situé à 2.9 (constante diélectrique statique), cette valeur est très proche à celle trouvée par d'autres auteurs [23, 26] ; tandis que les pics principaux se situent à environ 2.85, 7.84, 11.34, 13.20 et 14 eV correspondent aux transitions des états de bandes de valence occupées vers les états de bande de conduction inoccupés.

La Figure (IV.11. b) illustre la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le ZnO. On remarque une forte augmentation à 2.6eV correspondant à la valeur de l'énergie de gap direct du ZnO. Les pics principaux sont situés à 8.21, 12.3, 13.49, 14.16 et 14.84.

L'indice de réfraction est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques et à la conception des lasers hétérostructure de guide d'ondes et à d'autres dispositifs semi-conducteurs de guidage d'ondes. Il peut être décrit par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_2(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{IV.3})$$

L'indice de réfraction statique $n(0)$ du ZnO peut être déduit de la figure (IV.12), il est égal à 1.72.

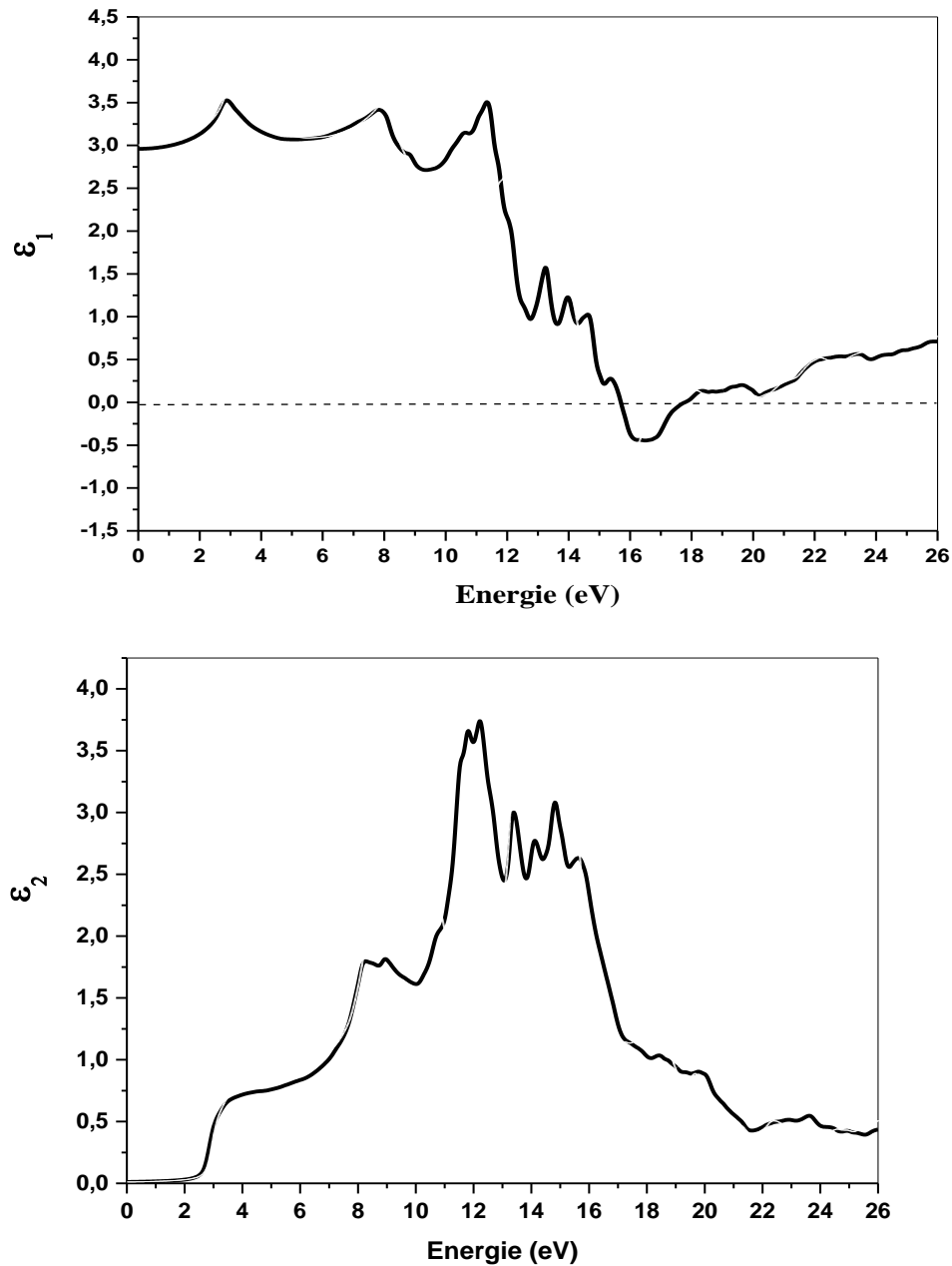


Figure IV.11 Partie réelle ε_1 et partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique du ZnO

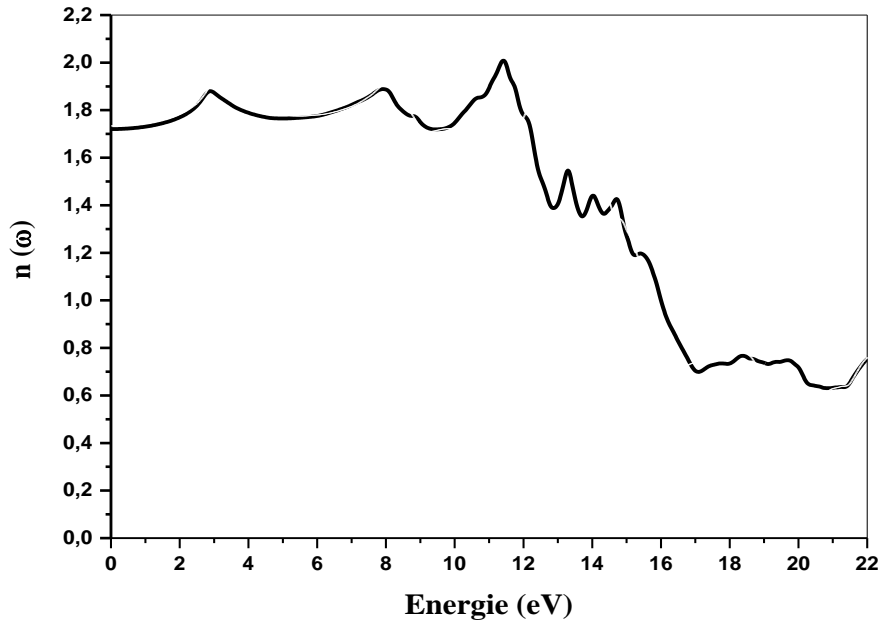


Figure (IV.12). Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie pour le ZnO.

IV.5.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le ZnO

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le matériau. Il peut être défini par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.4})$$

La figure IV-13 représente le spectre du coefficient d'absorption dans la gamme d'énergie (0-26eV). On peut observer que le phénomène d'absorption optique commence à partir de 2.64eV et atteint son maximum à 15.95 eV. La longueur d'onde qui correspond au seuil d'absorption fondamental du ZnO est $\lambda=469\text{nm}$ ce qui confirme que le ZnO est photosensible dans la région des Ultra-violets.

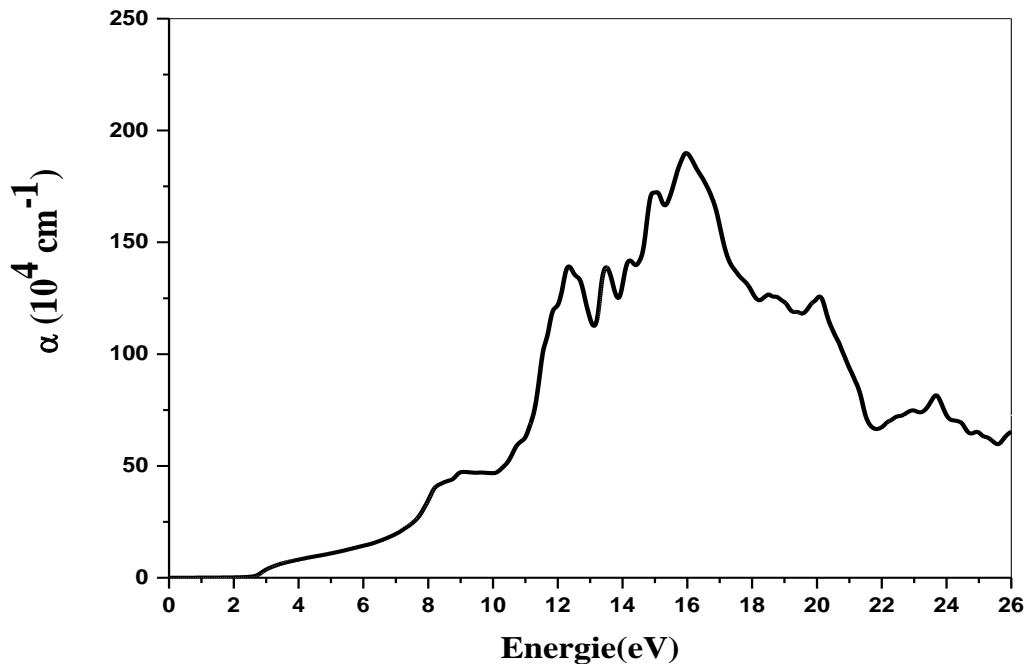


Figure (IV.13). Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le ZnO.

IV.5.3 Fonction diélectrique complexe ϵ et indice de réfraction n pour l'Al₂O₃

Pour l'oxyde d'aluminium, la réponse optique a été calculée en choisissant un intervalle d'énergies de photon de 0- 40 eV.

Les spectres présentant la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont illustrés sur la figure (IV.14). La constante diélectrique statique calculée $\epsilon(0)$ est égal à 2.45; les pics principaux se situent à environ 8.2, 11.6 et 16.12 eV.

Pour la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ; nos calculs, montrent une augmentation à 8.2 eV correspondant à l'énergie de gap direct de l'alumine ; deux principaux pics situés à environ 13 et 17 eV et deux épaules à environ 15 et 19 eV sont aussi observés. Ces valeurs sont proches à celles trouvées par Shang-Di Mo, W. Y. Ching [27]. Elles correspondent aux transitions interbandes des états de bandes de valence vers les états de bande de conduction. Le pic situé 13eV pour $\epsilon_2(\omega)$ est dû à la transition des états Al-3s vers les états Al-3p dans l'atome d'Aluminium. Le deuxième pic situé à 17eV est lié aux transitions vers des états supérieurs vides. (C'est-à-dire Al-3p

à Al-3). Ces énergies de transitions sont beaucoup plus élevées que la lumière visible (2-3eV) et se situent dans la gamme du spectre Ultraviolets (3-1000eV).

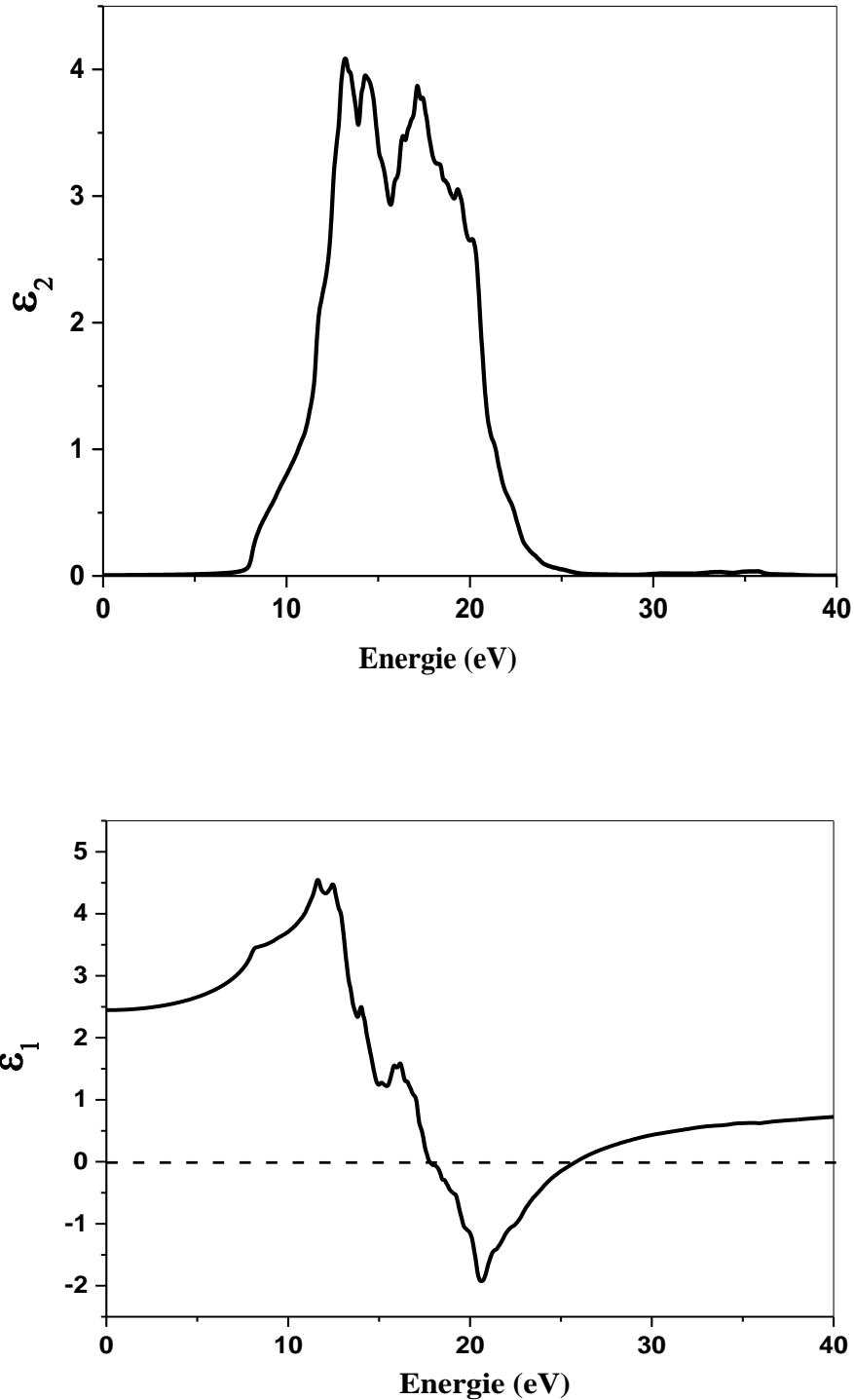


Figure IV.14 Partie réelle ϵ_1 et partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de α -Al₂O₃

La figure (IV-15) représente la variation de l'indice de réfraction de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). On peut observer que l'indice de réfraction statique a une valeur de 1.55 qui est très proche à celui trouvé par Shang-Di Mo, W. Y. Ching [27].

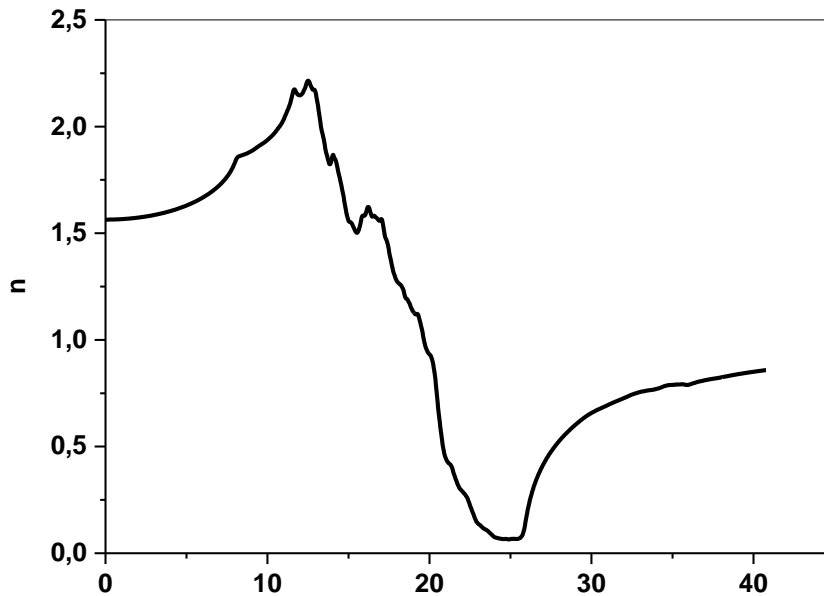


Figure (IV.15). Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie pour le α -Al₂O₃

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, et optiques des deux oxydes métallique : Al₂O₃ et ZnO, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche FPLAPW des ondes planes augmentées linéarisées implémentée dans le code Wien2k. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre de l'approximation GGA puis la correction MBJ. Le calcul des propriétés électroniques et optiques par l'approximation MBJ nous a permis d'obtenir des résultats proches de ceux expérimentaux. Les paramètres du réseau des composés Al₂O₃ et ZnO calculés par l'approximation GGA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

REFERENCES

- [1] Perevalov, T.V., Shaposhnikov, A.V., Gritsenko, V.A. et al. Electronic structure of α -Al₂O₃: Ab initio simulations and comparison with experiment. *Jetp Lett.* 85, 165–168 (2007).
- [2] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol*, 8-10 (1972) 569.
- [3] P. Blaha, Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996)
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [6] R.C.R. Santosa, E. Longhinottia, V.N. Freireb, R.B. Reimbergc, E.W.S. Caetanoc, Elucidating the high-k insulator-Al₂O₃ direct/indirect energy bandgap type through density functional theory computations, *Chemical Physics Letters* 637 (2015) 172–176.
- [7] J.E. Jaffe and A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993).
- [8] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53, 11425 (1996).
- [9] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 ; 14102 (1998).
- [10] Maizia ahmed, "Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes du zinc et d'étain. Mémoire de magister soutenue en 2011, USTO
- [11] W. Kara Mohammed. Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires (GaP)_{1-x}(ZnSe)_x. thèse de doctorat, Université de BISKRA 2012, 165 .
- [12] A. D. Becke and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.

- [13] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [14] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, pp. 3761-3767, 1989.
- [15] J. Camargo-Martinez and R. Baquero, "Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195106, 2012.
- [16] A. Miglio¹, D. Waroquiers¹, G. Antonius², M. Giantomassi¹, M. Stankovski¹, M.Côté², X. Gonze¹, and G.-M. Rignanese¹, LDA Effects of plasmon pole models on the G₀W₀ electronic structure of various oxides' *The European Physical Journal B EPJB*.(2012) 85:322.
- [17] X. D. Zhang, M. L. Guo, W. X. Li, C. L. Liu, arXiv preprint arXiv:1210.0163 (2012).
- [18] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, F.Bechstedt, 2006 *Phys. Rev. B* 73 245212
- [19] U.H. Bakhtiar, R.Ahmed, R. Khenata, M. Ahmed, R. Hussain, A first-principles comparative study of exchange and correlation potentials for ZnO. *Mater. Sci. Semicon. Proc.*16 (2013)1162–1169
- [20] Ul Haq B, Ahmed R, Shaari A, Hussain R, binti Mohamad M. DFT Investigations of Ti, V Doped ZnO Based Diluted Magnetic Semiconductors. *AMR* 2015; 1107:502–507.
- [21] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 2123 (2000).
- [22] A. Abdolazadeh Ziabari, F.E. Ghodsi, Synthesis and characterization of nanocrystalline CdZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating process. *Thin Solid Films* 520 (2011) 1228–1232

CHAPITRE IV : Etude théorique des propriétés électroniques et optiques de ZnO et d'Al₂O₃

- [23] Alkhatani.E A A, Density functional theory investigation of structural, electronic and optical properties of erbium Zinc oxide alloys. These Doctorat. université de Tlemcen.2016, 138.
- [24] S. J. Mousavi, M. R. Abolhassani, S. M. Hosseini, and S. A. Sebt, Comparison of Electronic and Optical Properties of the θ and γ Phases of Alumina Using Density Functional Theory, Chinese Journal of Physics Vol. 47, NO. 6. 2009
- [25] R. H. French, J. Am. Ceram. SOC. 13, 471- 489 (1990).
- [26] Rita John, S. Padmavathi. "Ab Initio Calculations on Structural, Electronic and Optical Properties of ZnO in Wurtzite Phase", Crystal Structure Theory and Applications, 2016, 5, 24-41.
- [27] Shang-Di Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of Θ -Al₂O₃ and comparison to α -Al₂O₃. Physical Review B, Volume 57, Number 24.

**CHAPITRE V. ELABORATION ET
CARACTERISATION DES
NANOCOMPOSITES PANI/OM**

Introduction

L'idée de combiner des nanoparticules d'oxydes métalliques et de polymères conducteurs est un nouveau domaine de recherche. Les nanocomposites à matrice polymère conducteur ont de nouvelles propriétés intéressantes qui sont significativement différentes de celles des composants individuels [1]. Elles présentent à la fois les avantages des systèmes à faible dimension et des conducteurs organiques.

L'objet de ce chapitre est de présenter le procédé de synthèse des nanocomposites PANI/ZnO par une polymérisation oxydative in situ du monomère aniline (ANI) dans l'acide chlorhydrique en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant. Nous allons présenter ensuite les résultats de caractérisation par DRX, FTIR, TGA, MEB, UV-vis suivi par un calcul de la conductivité électrique pour mettre en évidence les propriétés du nanocomposite élaboré.

V-1 Elaboration et caractérisation des nanocomposites PANI/OM

V.1.1 Synthèse des nanocomposite PANI/ZnO

Matériels : L'Aniline (ANI), le persulfate d'ammonium (APS), l'éthanol, l'acétone, l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide perchlorique (HClO₄) et la solution d'ammoniaque (NH₄OH) sont tous obtenus auprès de Sigma-Aldrich et utilisés tels quels. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée-déionisée.

Les nanocomposites PANI/ZnO ont été préparés par polymérisation oxydative in situ en ajoutant différentes quantités de nanoparticules de ZnO activées par HCl (1g, 1.5g et 2g) à 0.22 mol d'Aniline dissoute dans 25 ml de HCl.

En suite, 0.22mol d'une solution de persulfate d'Ammonium (APS) a été ajoutée goutte à goutte au premier mélange sous agitation magnétique pendant 24 heures. La réaction a été effectuée à température ambiante. La suspension formée a été filtrée et lavée abondamment à l'eau distillée, l'éthanol et enfin à l'acétone pour enlever les impuretés ; Les précipités ont été séchés sous vide à 60°C pendant 24h.

V.1.2 Synthèse des nanocomposite PANI/Al₂O₃

La synthèse du nanocomposite PANI/Al₂O₃ a été effectuée à température ambiante avec un rapport molaire d'aniline égal à 1 [2].

Les nanocomposites PANI/Al₂O₃ ont été préparés par polymérisation oxydative in situ en ajoutant 1g de nanoparticules d'alumine activées par HCl à 0.25 mol d'Aniline dissoute dans 25 ml de HCl. Ensuite, une solution pré-refroidie d'APS (1 M) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation constante pendant 24 heures. La suspension formée a été filtrée et lavée abondamment à l'eau distillé, l'éthanol et enfin à l'acétone. Les précipités ont été séchés sous vide à 60°C pendant 24h.

Les nano-composites PANI-OM préparés pour différents taux de masse (1%, 2% et 3%) pour le ZnO et 2% pour l'Al₂O₃ ont été caractérisés par DRX, MEB, UV-visible ATG, et mesure de conductivité. Ces caractérisations sont menées dans le but de confirmer la dispersion des nanoparticules de ZnO dans la matrice de polyaniline et de mettre en évidence les propriétés structurales optiques et thermiques du nouveau nanocomposite élaboré.

V.2 Caractérisation des nano-composites PANI/ZnO

V.2.1 Analyse par diffraction des rayons x

Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO et du nanocomposite PANI/ZnO préparés avec différentes masses ZnO sont présentés sur la figure V.1. Le spectre du polymère polyaniline pur présente un seul large pic à environ $2\theta = 21.12^\circ$ qui est un pic caractéristique de la PANI amorphe [3].

Pour les nanopoudres de ZnO, on peut observer plusieurs pics de diffraction à 2θ (°) = 31.77, 34.39, 36.29, 47.50, 56.58, 62.68 et 67.98 correspondant aux plans cristallins (100), (002), (101), (103) et (200) de structure hexagonale de ZnO en accord avec les données rapportées dans le tableau III.1.

Pour le composite PANI/ZnO1, deux pics de diffractions sont observés à 2θ (°)= 29.23 et 2θ (°)=41.32 résultant de la périodicité parallèle et perpendiculaire de la chaîne du polymère [4] ce qui confirme la faible cristallinité du PANI emeraldine [5]. Cependant, pour le composite PANI/ZnO2, on observe la présence de plusieurs pics

situés à 2θ ($^\circ$) = 28.61, 31.59, 46.98, 48.71, 57.20 et 62.06 correspondant aux nanoparticules de ZnO ; et un autre pic à 2θ = 21.84 indiquant la présence de la PANI. Ces pics sont faiblement décalés de leurs positions standards, ce qui confirme l'incorporation de cristallites de ZnO₂ dans la matrice PANI et donc la formation du composite PANI/ZnO₂. Aussi, on constate que le composite PANI/ZnO₃ possède un degré de cristallinité plus grand que ceux avec 1 et 2g de masse de ZnO ; Tous les pics observés appartiennent à la structure hexagonale du ZnO et la structure amorphe de la PANI avec un faible décalage de position vers les faibles angles de diffraction indiquant l'incorporation du ZnO dans la matrice PANI ; Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par d'autres chercheurs. Ainsi le nanocomposite prend progressivement la transition de la phase amorphe à la phase cristalline avec l'augmentation de la quantité du ZnO.

Aussi, Pour le taux de charge 3% en vois apparaitre d'autres pics de diffraction vers 2θ = 5°-12°. Leur présence indique une agglomération des nanoparticules de ZnO. Une augmentation du taux de charge n'améliore pas le degré d'insertion en raison d'une dispersion non-homogène.

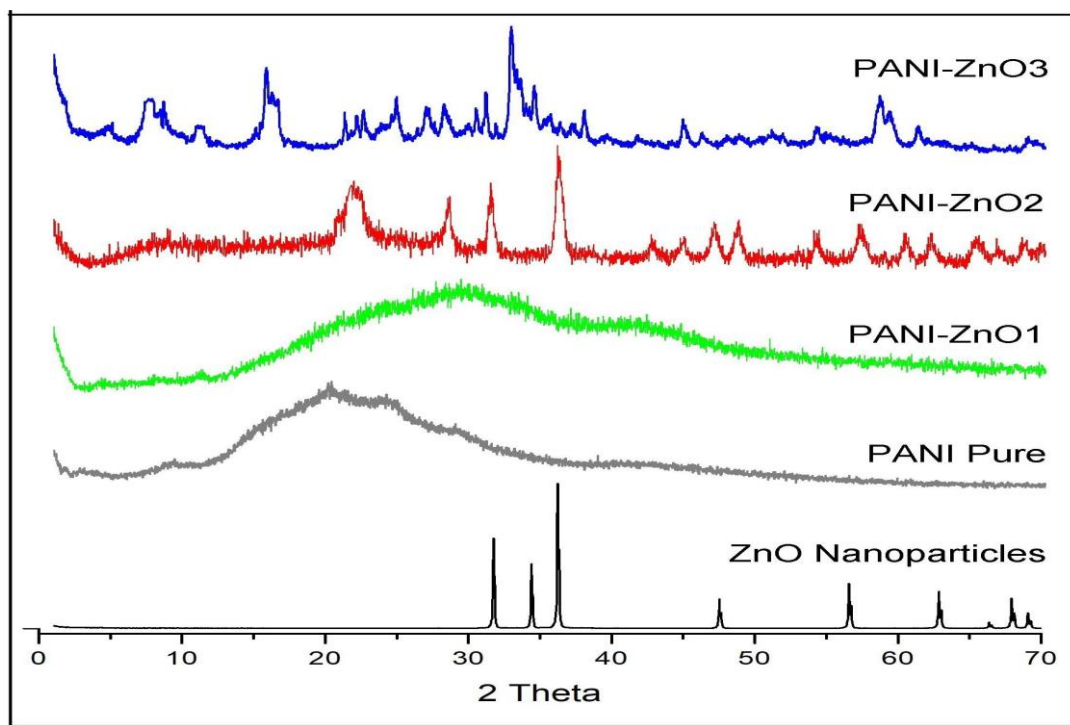


Figure V-1. Spectre de diffraction DRX des nanoparticules de ZnO, PANI pure, et des nanocomposites : PANI/ZnO₁, PANI/ZnO₂ et PANI/ZnO₃.

Les tailles des cristallites des nanoparticules de ZnO et du nanocomposite PANI / ZnO-3 ont été estimées à partir de la largeur à mi-hauteur des pics du spectre DRX en utilisant l'équation de Scherer [6], elles sont de 41 et 54,27 nm respectivement. L'augmentation des paramètres de réseau indique que le volume de la cellule élémentaire du ZnO a considérablement augmenté à cause de l'adsorption des chaînes moléculaires PANI à la surface des nanoparticules de ZnO.

V.2.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure V-2 montre les micrographies par MEB du PANI, PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3.

La PANI pur présente une morphologie de taille micrométrique comme le montre la figure IV.2 (a), cette morphologie a changé avec l'introduction de nanoparticules de ZnO ; figure IV.2 (b,c et d). On peut bien constater dans ces trois figures que les particules de ZnO sont entourées d'une matrice de polyaniline et apparaissent donc comme des macromolécules agglomérées.

L'analyse MEB du composite PANI/ZnO1 montre que ces nanocomposites sont amorphes et bien dispersés dans la matrice PANI. La même morphologie avec des nanocomposites de taille allant de 20 à 30nm a été établie par Paulraj et Al [7].

L'image du PANI-ZnO2 montre que le polymère a conservé sa distribution uniforme avec une morphologie très cristalline par rapport à celle de la PANI pure. La formation d'une morphologie similaire dans le composites hybrides PANI-ZnO3 a également été observée. Cela a confirmé que l'augmentation de la quantité de ZnO entraîne une augmentation de la cristallinité des matériaux nanocomposites.

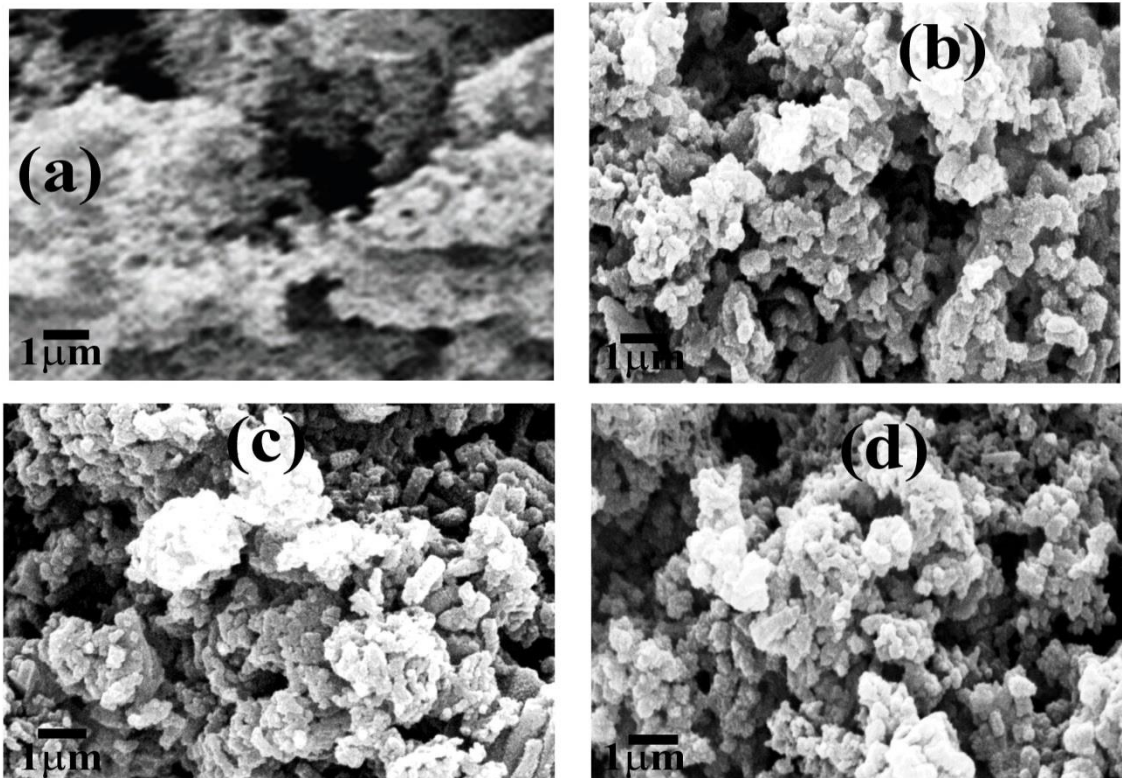


Figure V-2. Les images par MEB du (a) PANI, (b) PANI/ZnO1, (c) PANI/ZnO2 et (d) PANI/ZnO3

L'analyse par MEB a été réalisée en utilisant une microscopie électronique à balayage Zeiss SUPRA 55 à une tension d'accélération de 3 kV.

V.2.3 Analyse par spectroscopie UV-Visible.

Les spectres UV-Vis de la PANI pure, des nanoparticules du ZnO et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités d'oxyde de zinc (1, 2 et 3g) sont illustrés sur la figure V.3. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la plage des longueurs d'onde allant de 800 nm à 320 nm.

Dans cette gamme de longueur d'ondes la PANI pure, PANI/ ZnO1 et PANI/ ZnO2 présentent deux pics caractéristiques situés dans les domaines 338-354 et 560-624 nm attribués respectivement aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques et $\pi-\pi^*$ des groupes quinoïdes ; cette bande dépend de l'état d'oxydation global du polymère.

L'absorbance du ZnO pur se produit à 368nm, ce qui correspond à un gap optique de 3.2 eV, comme le montre la figure V-3.

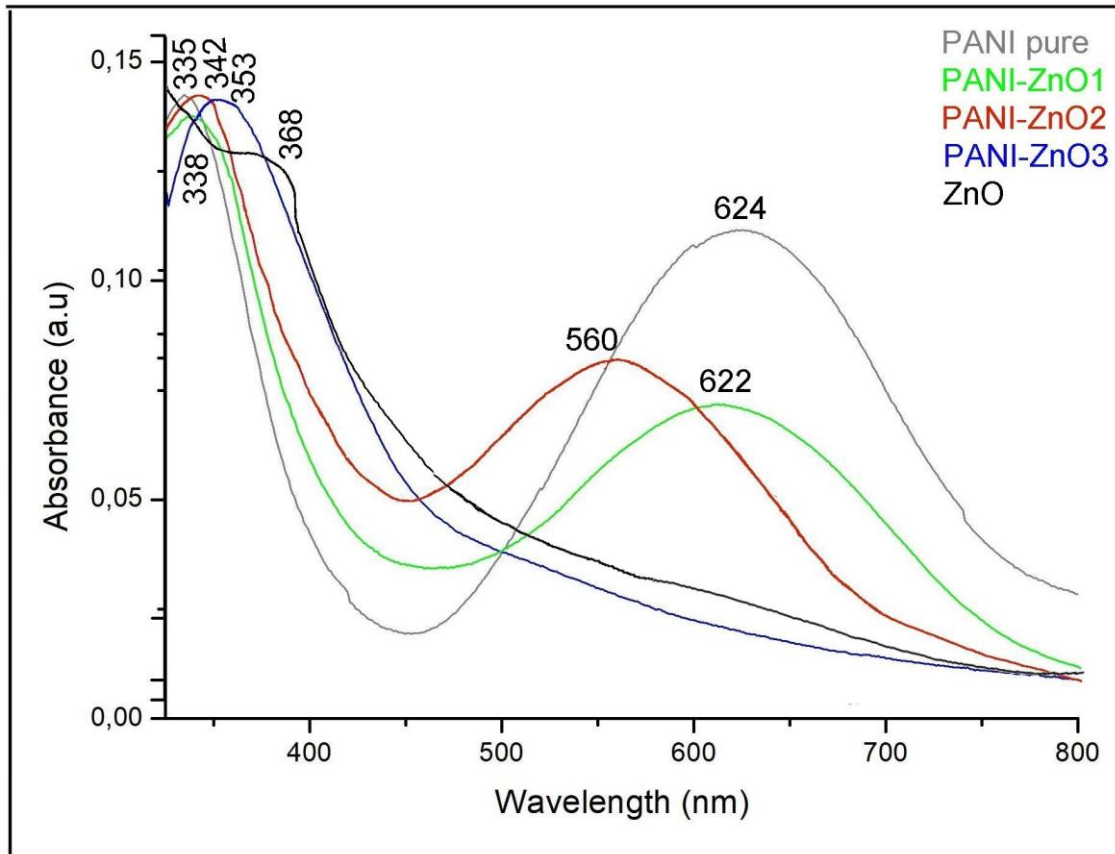


Figure V-3. Spectres UV-Vis de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1,2 et 3g).

On peut noter que l'incorporation des nanoparticules de ZnO avec la PANI, déplace le seuil d'absorption optique vers une longueur d'onde plus élevée, ce qui peut être attribué à l'augmentation du degré de cristallinité des nanocomposites par rapport à la PANI [8]. En outre, le deuxième pic (situant dans la région du spectre visible) pour chaque un des spectres PANI-ZnO1 et PANI-ZnO2 montre un décalage vers le rouge d'environ 2 nm et 64 nm respectivement si on le compare au spectre PANI pur. Ce décalage vers le rouge est dû généralement à une modification des transitions $\pi-\pi^*$ et peut être causé par la forte interaction entre le polymère et les nanoparticules de ZnO, comme indiqué dans le cas du nanocomposite PANI-SiC [9]. Cependant, pour le nanocomposite PANI-ZnO3 un seul pic à 353 nm a été observé et correspond à une transition électronique $\pi-\pi^*$.

Pour mieux comprendre les propriétés optiques des nano composites synthétisés, nous avons calculé les valeurs des énergies de gap optique à partir des spectres UV-Vis en utilisant l'équation suivante [7]:

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{onset}}$$

où $h = 4.14 * 10^{-15}$ eV, $c = 2.99 * 10^8$ m.s⁻¹ λ_{onset} est la valeur du seuil d'absorption pour la deuxième bande dans la région des grandes longueurs d'ondes. Les valeurs de E_g sont présentées dans le tableau V-1. On peut nettement constater que lorsque la quantité de ZnO dans les nanocomposites augmente, les maxima des pics d'absorption se déplacent vers une région de longueur d'onde plus élevée, indiquant ainsi une diminution de la bande interdite de 3,12 eV à 2,76 eV.

| Samples | λ_1 and λ_2 nm | λ_{onset} nm | E_g eV |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|-------------|
| ZnO | 368 | 388 | 3.20 |
| | // | | |
| Pure PANI | 335 | 413 | 3.01 |
| | 624 | | |
| PANI-ZnO1 | 338 | 398 | 3.12 |
| | 622 | | |
| PANI-ZnO2 | 342 | 415 | 2.99 |
| | 560 | | |
| PANI-ZnO3 | 353 | 450 | 2.76 |
| | // | | |

Tableau V-1. Propriétés du spectre UV-Vis (λ_1 , λ_2 and λ_{onset}) et valeurs des gap optique (E_g) du ZnO, PANI, PANI-ZnO1, PANI-ZnO2 et PANI-ZnO3.

V.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour confirmer l'interaction entre l'oxyde de zinc et la PANI. La réaction entre les nanoparticules de ZnO, et la polyaniline peut être identifiée par le déplacement des bandes caractéristiques attribuées aux différents groupes fonctionnels présents dans les réactifs [10].

La présence de nanoparticules de ZnO dans le composite peut entraîner le déplacement de nombre d'ondes vers des valeurs plus basses. On parle alors de « blue-shift », et de « red-shift » dans le cas inverse.

La figure V.4 montre les spectres infrarouges, enregistrés à température ambiante, de la PANI pur et des nano-composites PANI-ZnO, pris séparément, les détails des résultats sont présentés sur le tableau V.2.

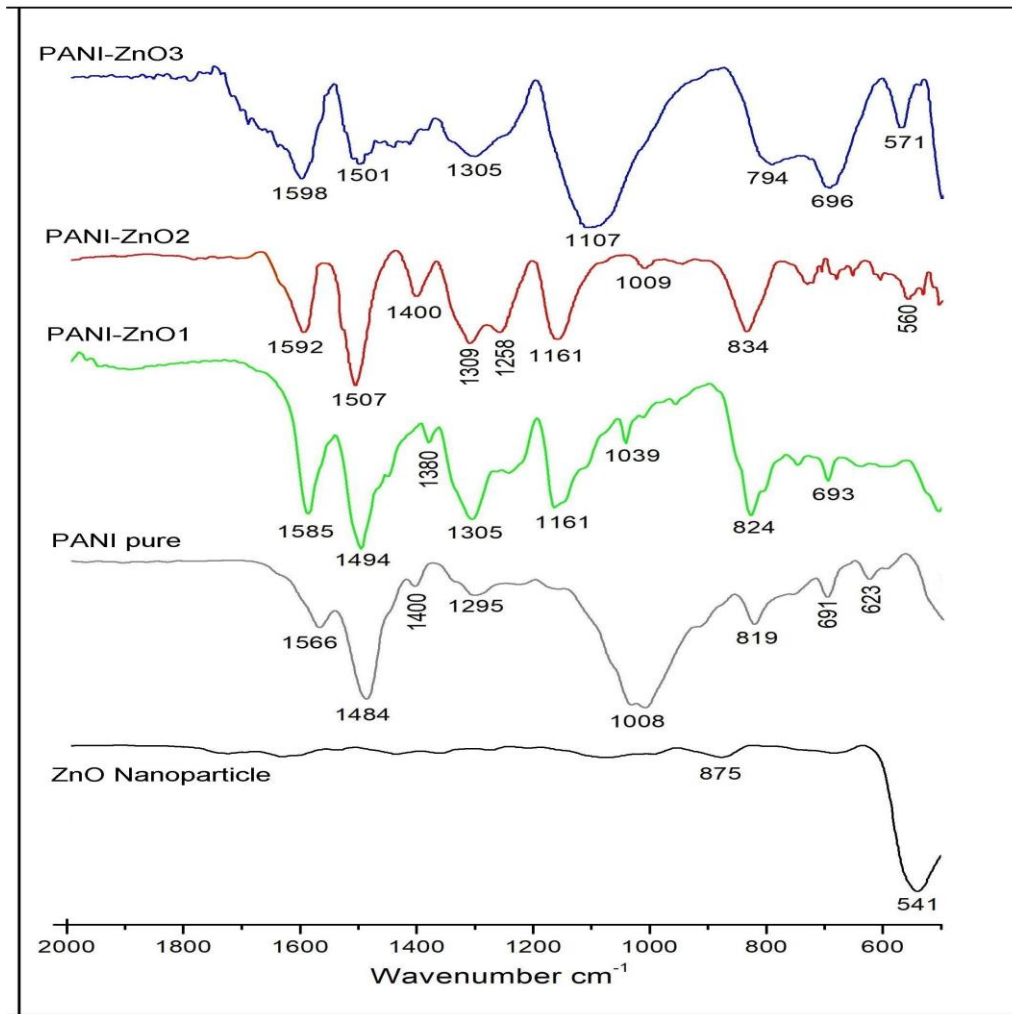


Figure V-4. Spectres Infra-rouge(FT-IR) de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO(1, 2 et 3g).

Pour les nanoparticules de ZnO, les bandes d'absorption dans la région de faibles nombres d'ondes situées dans la plage 441-875 cm⁻¹ caractérisent les élongations Zn-O-Zn et Zn-O [11]. Cependant, pour le spectre de la PANI pur, les bandes d'absorptions caractéristiques situées à 623 cm⁻¹ et 691 cm⁻¹ sont attribuées aux liaisons C-C et C-H du cycle aromatique. La bande d'absorption située à 1484 cm⁻¹ correspond au mode d'étirement de la liaison C = C dans les cycles benzénoïdes, tandis que la bande à 1566 cm⁻¹ est affectée à la vibration d'élongation de la liaison C = C dans les cycles quinoïdes. La bande d'absorption située à 1295 cm⁻¹ est relative au mode d'élongation du C-N dans les groupes amines secondaires et les pics apparaissant à 1158 cm⁻¹ sont attribués au mode d'élongations du C = N des cycles quinoïdes.

CHAPITRE V: Elaboration et caractérisation des nanocomposites PANI/OM

De plus, on peut constater que les spectres IR des nanocomposites PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3 (figure V. 4) montrent une diminution de l'intensité des pics et un petit décalage vers la région des faibles nombre d'ondes (un red-shift) pouvant être attribué à l'interaction électrostatique entre les anions des nanoparticules et les groupes fonctionnels de la PANI [12]. Aussi, une disparition des bandes d'absorption à 541 cm^{-1} et 875 cm^{-1} caractéristiques du ZnO, ce qui peut être expliqué par l'encapsulation du ZnO par la PANI et / ou qu'il a été immobilisé sur la surface du ZnO [13]. En outre, les pics caractéristiques de la PANI dans les échantillons PANI-ZnO2 et PANI-ZnO3 se déplacent vers une région de nombre d'onde plus élevé. Cependant, les bandes d'absorptions apparaît à 560 cm^{-1} et 571 cm^{-1} dans le cas de la PANI-ZnO2 et la PANI-ZnO3 respectivement, sont attribués aux nanoparticules de ZnO.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker Alpha.

| Attribution | ZnO/ cm^{-1} | PANI/ cm^{-1} | PANI- ZnO1/ cm^{-1} | PANI- ZnO2/ cm^{-1} | PANI- ZnO3/ cm^{-1} |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| C–C liaison du cycle aromatique | // | 623 | 624 | 624 | 625 |
| C–H liaison du cycle aromatique | // | 691 | 693 | 683 | 696 |
| C–H en dehors du plan | // | 819 | 824 | 834 | 794 |
| C–H dans le plan | // | 1008 | 1039 | 1009 | 1013 |
| C=N Quinonoid | // | 1158 | 1161 | 1161 | 1107 |
| C–N+ elongation du cycle aromatic le | // | 1218 | 1242 | 1258 | 1252 |
| C–N | // | 1295 | 1305 | 1309 | 1305 |
| N=N elongation | // | 1400 | 1380 | 1400 | 1413 |
| C=C cycle benzoide | // | 1484 | 1494 | 1507 | 1501 |
| C=C cycle quinonoid | // | 1566 | 1585 | 1592 | 1598 |
| Zn-O elongation | 541 | // | // | 560 | 571 |

Tableau V.2. Les bandes FT-IR des nanoparticules de ZnO, PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3 [14-17].

V.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'effet du ZnO sur la stabilité thermique de la PANI a été évalué par analyse thermogravimétrique (ATG). La figure V.5 représente les thermogrammes des nanocomposites PANI/ZnO chargés à 1g, 2g et 3g ainsi que celui de la matrice vierge (PANI).

Le composite PANI-ZnO1 montre quatre zones principales de dégradation à 159°C, 235°C, 351°C et 542°C. La première zone à environ 159°C est dû à la desorption de l'eau absorbée [18, 9]. La dégradation du composite à 235 peut être attribué à la séparation du polymère des nanoparticules du ZnO. La zone supplémentaire notée à 351°C est liée aux pertes de chaleur dû à la reorganization des molécules amorphes en phase cristalline, tandis que la dernière étape de dégradation à environ 542 ° C est due à la décomposition du squelette de la chaîne PANI [9, 19]. La stabilité thermique des nanocomposites a montré une amélioration notable par rapport au PANI pur [9,20].

L'analyse thermogravimétrique du composite PANI-ZnO2 nous révèle que la température de dégradation maximale de ce composite est vers 575 °C, alors que celle du PANI-ZnO3 est autours de 573 °C. On constate que le composite PANI-ZnO3 a une légère stabilité thermique par rapport au PANI-ZnO2. Un tel résultat montre bien que l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère permet l'amélioration de la stabilité thermique de cette dernière.

En accord avec les spectroscopies DRX et FTIR, cette caractérisation (ATG) confirme que la polymérisation de l'aniline avec 2g de ZnO est beaucoup plus efficace que celle de 1g et 3g.

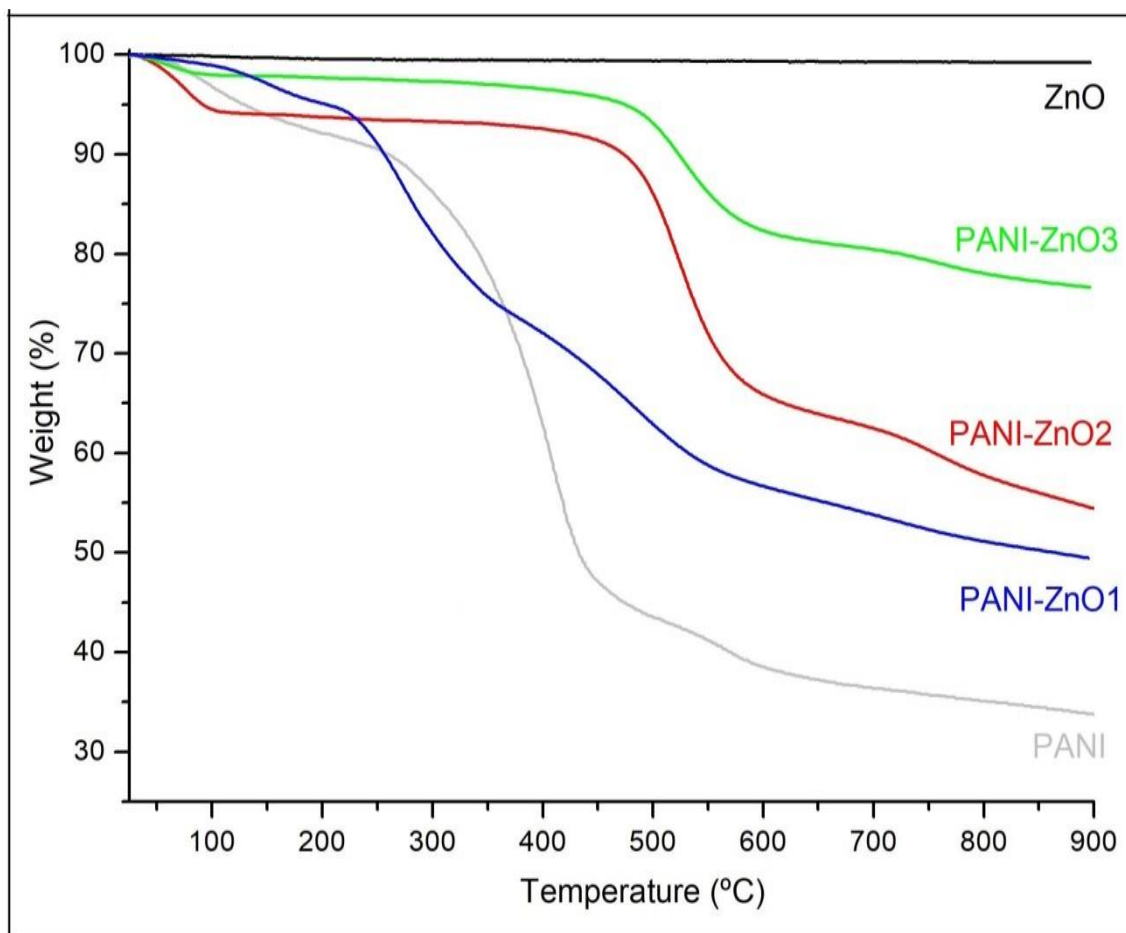


Figure V-5. Analyse thermogravimétrique de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1,2 et3g).

V.2.6 Propriétés électrochimiques des nanocomposites PANI/ZnO

La voltamétrie cyclique (CV) a été réalisé à une vitesse de balayage de 50mVS^{-1} avec une fenêtre potentielle entre -0.1V et 1.0V . La réponse voltamétrique des nanocomposites PANI/ZnO (avec différente quantités de ZnO : 1g, 2g et 3g) a été étudié Figure.V.6.

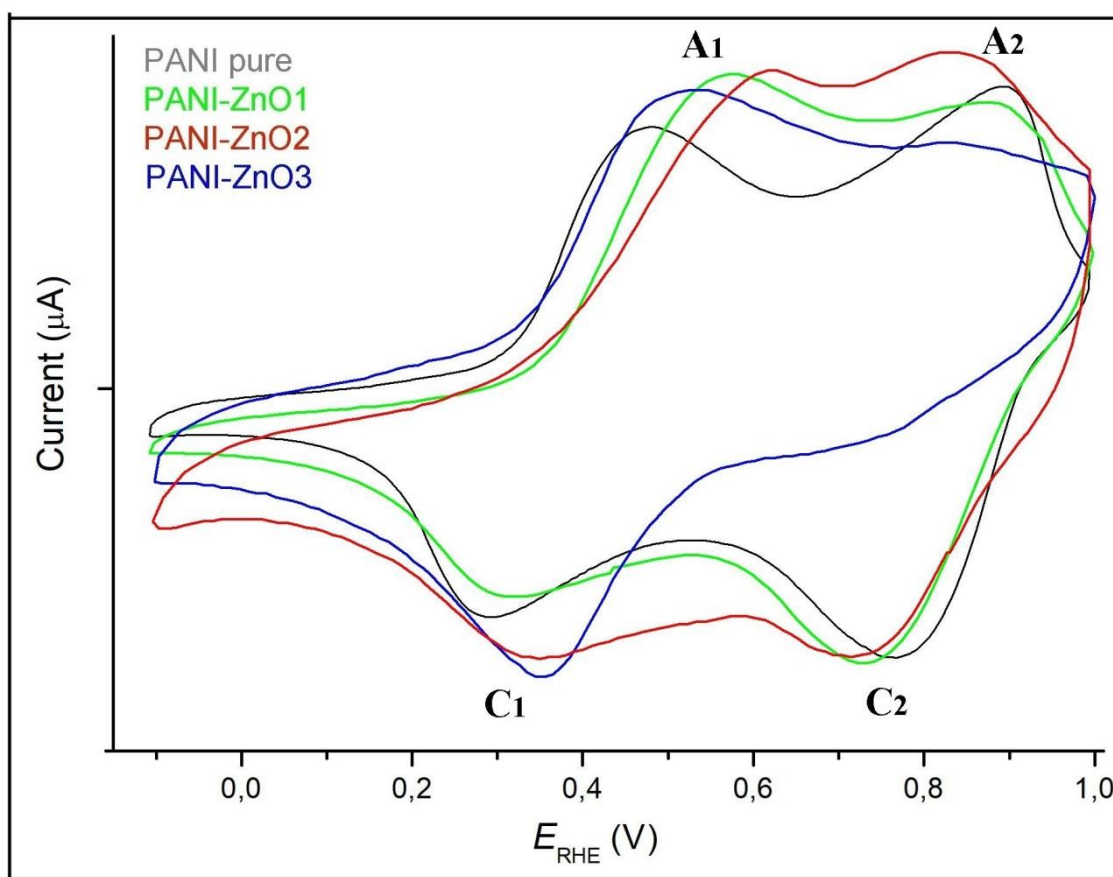


Figure V-6. Réponses électrochimique de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1,2 et 3g).

On constate que toutes les courbes montrent deux pics de réduction (C1 et C2) et deux pics d'oxydations (A1 et A2) de la PANI. Ces pics ont été attribués aux conversions redox de leucoéméraldine / éméraldine (A1 et C1) et éméraldine / pernigraniline (A2 et C2), respectivement [21]. On Remarque aussi un déplacement des pics (A1 / C1) de tous les échantillons de nanocomposites vers la direction du potentiel plus positive par rapport à ceux de la PANI pur, ce qui peut être dû à ce que le (-N-) de réduction de (-B- NH-B-NH) de PANI avec des caractéristiques des électrons donneurs pourrait améliorer la mobilité des charges des échantillons PANI-ZnO. En revanche, les pics (A2 / C2) des nanocomposites sont déplacés vers la direction de faible potentiel, ceci en raison du fait que (= N-) de (-BN = Q = N-) oxydé de la PANI pourrait fournir une paire unique pour la conjugaison π - π avec la chaîne PANI [22]. Pour la PANI-ZnO1, les maximums de la première paire redox apparaît à 0,56 / 0,31 V (la séparation de potentiel pic à pic (ΔE_p) était de 250 mV), tandis que ceux de la deuxième paire redox étaient centrés à 0,88 / 0,72. V ($\Delta E_p = 160$ mV). Toutes les données

électrochimiques sont résumées dans le tableau V.3. D'après la littérature, le premier processus correspond à la transition réversible entre la leucoéméraldine (forme réduite de PANI) et l'éméraldine (forme semi-oxydée du polymère), tandis que la seconde est attribuée à la transition réversible entre éméraldine et pernigraniline (forme totalement oxydée du PANI) [18]. Le même comportement électrochimique est observé dans le nanocomposite PANI-ZnO₂.

Dans le cas de PANI-ZnO₃, ces deux pics ont présentés des changements importants: (i) le premier couple a été trouvé plus asymétrique (avec des processus de couplage avant et après les maximums à 0,51 / 0,35 V), mais plus réversibles ($\Delta E_p = 160$ mV) et légèrement plus intenses; (ii) et la deuxième paire est apparue à des potentiels considérablement inférieurs à 0,83 / 0,70 V, montrant une réversibilité plus faible ($\Delta E_p = 130$ mV) et qui étaient remarquablement plus réversibles (valeurs de ΔE_p inférieures) que pour les autres nanocomposites.

| Echantillon | Potentiel V | | | | | |
|-------------|-------------|-----------|--------------|-----------|-----------|--------------|
| | A_1/C_1 | $E_{1/2}$ | ΔE_p | A_2/C_2 | $E_{1/2}$ | ΔE_p |
| Pure PANI | 0.47/0.28 | 0.375 | 0.19 | 0.89/0.76 | 0.825 | 0.13 |
| PANI-ZnO1 | 0.56/0.31 | 0.435 | 0.25 | 0.88/0.72 | 0.800 | 0.16 |
| PANI-ZnO2 | 0.61/0.34 | 0.475 | 0.27 | 0.83/0.71 | 0.770 | 0.12 |
| PANI-ZnO3 | 0.51/0.35 | 0.430 | 0.16 | 0.83/0.70 | 0.765 | 0.13 |

Tableau V.3. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltametrie cycliques de nanocomposites PANI et PANI-ZnO1, PANI-ZnO2 et PANI-ZnO3 sur une électrode de carbone vitreuse dans une solution 1M HClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹

V.2.7 Caractérisations électriques

La conductivité électrique de la PANI, du ZnO et des nano-composites PANI/ZnO (1, 2 et 3g) élaborés a été mesurée à température ambiante en utilisant la technique de quatre pointes. C'est une technique généralement utilisée pour la mesure de la conductivité des semiconducteurs. Les résultats sont présentés dans le tableau V.4

| Matériau | Conductivité S.cm ⁻¹ |
|-----------|------------------------------------|
| ZnO | 0.068 |
| Pure PANI | 0.892 |
| PANI-ZnO1 | 0.128 |
| PANI-ZnO2 | 0.021 |
| PANI-ZnO3 | 0.009 |

Tableau V.4. Conductivité électrique des nanoparticules de ZnO, PANI/ZnO1, PANI/ZnO2 et PANI/ZnO3 mesuré par la méthode des quatre pointes.

La conductivité électrique de la PANI pure et des nanoparticules de ZnO sont respectivement de 0,892 S.cm⁻¹ et 0,068 S.cm⁻¹. Cependant, dans le composite PANI-ZnO1, la conductivité électrique est d'environ 0,128 S.cm⁻¹. Les résultats montrent que la conductivité électrique des trois composites PANI-ZnO s'est dégradée avec l'augmentation du taux massique du ZnO dans le nano-composite. Cela peut être attribué à l'adsorption de -NH de la PANI sur la surface du ZnO et à la formation de nouvelles liaisons dans la structure. De plus, ces résultats supportent d'autres résultats de spectroscopie tels que les données ATG, DRX, UV et FTIR où ils prouvent la théorie de la formation de liaisons entre la PANI et les nanoparticules de ZnO.

Bien que l'addition de nanoparticules de ZnO a réduit la conductivité électrique de la matrice polymère, les nano-composites résultants conservent toujours des conductivités relativement élevées, comprises entre $0,9 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹ et $12,8 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹. En conséquence, les nanocomposites PANI/ZnO présentent une bonne réponse voltampérométrique. Toutes ces caractéristiques synergiques des nanocomposites sont attribuées à l'interaction efficace des polymères et des particules de ZnO à l'échelle nanométrique.

V.3 Caractérisation des nano-composites PANI/Al₂O₃

V.3.1 Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules d'Al₂O₃ et du nanocomposite PANI/Al₂O₃ préparés avec 2% de masse est présenté sur la figure V.7. Le spectre de la polyaniline pure présente un seul large pic à environ $2\theta = 21.12^\circ$ qui est un pic caractéristique de la PANI amorphe.

Les pics de diffraction à $2\theta = 25,55, 35,14, 37,74, 43,38, 52,51$ et $57,53$ observés sur le spectre du composite sont en bon accord avec le profil standard d'Al₂O₃, correspondant aux plans cristallins (012), (104), (110), (113), (024) et (116) (carte JCPDS n ° 87-0245), respectivement. Cependant, certains changements évidents sont observés sur le spectre de ce nanocomposite à de faibles angles de bragg, avec l'apparition d'un large pic entre 10 et 30 °(Figure V.7). Ce large pic est caractéristique d'une structure amorphe, il est donc attribué à la présence de la polyaniline ; confirmant ainsi la formation de nanocomposite polymère / Al₂O₃ par l'approche de polymérisation in-situ [23].

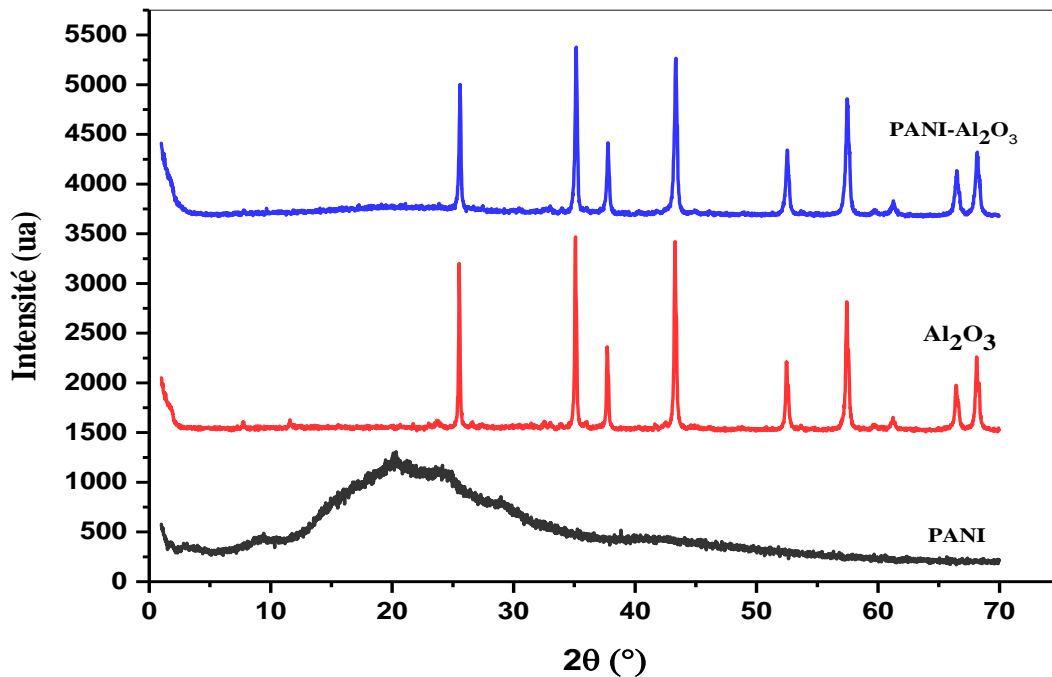


Figure V-7. Spectre de diffraction DRX des nanoparticules d'Al₂O₃, PANI pure, et PANI/Al₂O₃.

La taille moyenne des particules a été calculée à partir des pics (104) et (110) de l' Al_2O_3 et du composite PANI- Al_2O_3 en utilisant la formule de Scherer, elle est de 39,8 à 52 nm.

V.3.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Vis de la PANI pure, des nanoparticules d' Al_2O_3 et du nanocomposite PANI/ Al_2O_3 sont illustrés sur la figure V.8. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la plage des longueurs d'onde allant de 800 nm à 320 nm.

Dans cette gamme de longueur d'ondes la PANI pure et le nanocomposite PANI/ Al_2O_3 présentent deux pics caractéristiques situés à 338-340 et 560-628 nm attribués aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques et $\pi-\pi^*$ des groupes quinoïde respectivement cette bande dépend de l'état d'oxydation global du polymère.

L'absorbance de l'alumine pur se produit à 338nm, ce qui correspond à un gap optique de 3.66 eV, comme le montre la figureV.8.

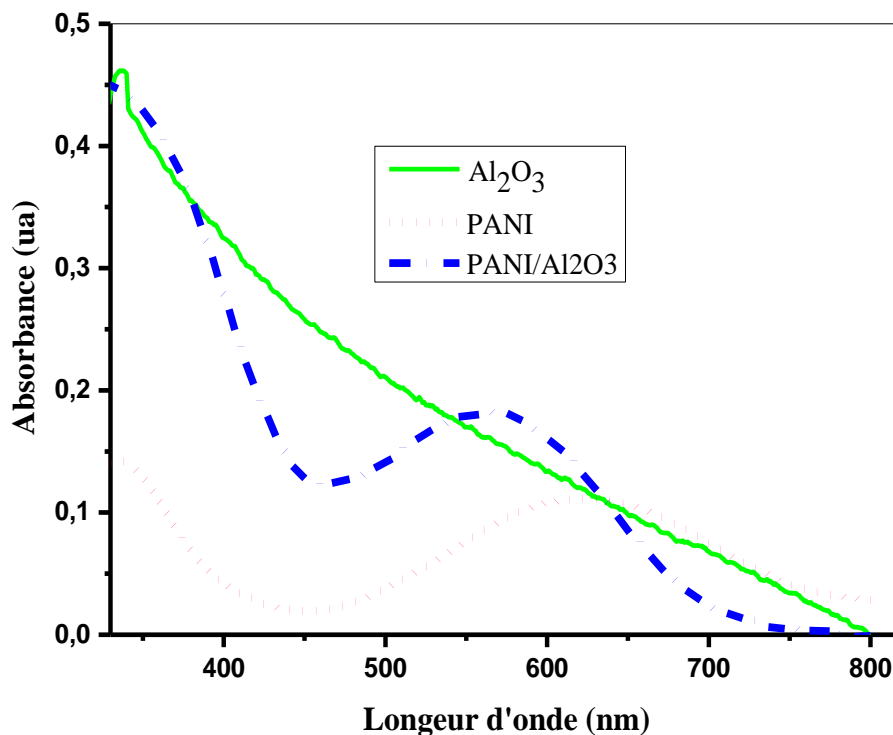


Figure V-8. Spectres UV-Vis de la PANI pur et des nanocomposites PANI/ Al_2O_3 (2%)

L'incorporation des nanoparticules d'alumine avec la PANI, déplace le seuil d'absorption optique vers une longueur d'onde plus élevée, ce qui peut être attribué à l'augmentation du degré de cristallinité des nanocomposites par rapport à la PANI.

En outre, le deuxième pic (situant dans la région du spectre visible) pour le spectre du nanocomposite PANI/Al₂O₃ montre un décalage vers le rouge d'environ 61 nm si on le compare au spectre PANI pur. Ce décalage vers le rouge est dû généralement à une modification des transitions $\pi-\pi^*$ et peut être causé par la forte interaction entre la PANI et les nanoparticules d'alumine.

V.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les spectres de transmission FTIR des nanoparticules d'Al₂O₃, de la PANI et de leur composite ont été enregistrés dans la gamme de 500 - 4000 cm⁻¹ pour confirmer la formation de la structure rhomboédrique de l'alumine et la polymérisation de la PANI [24].

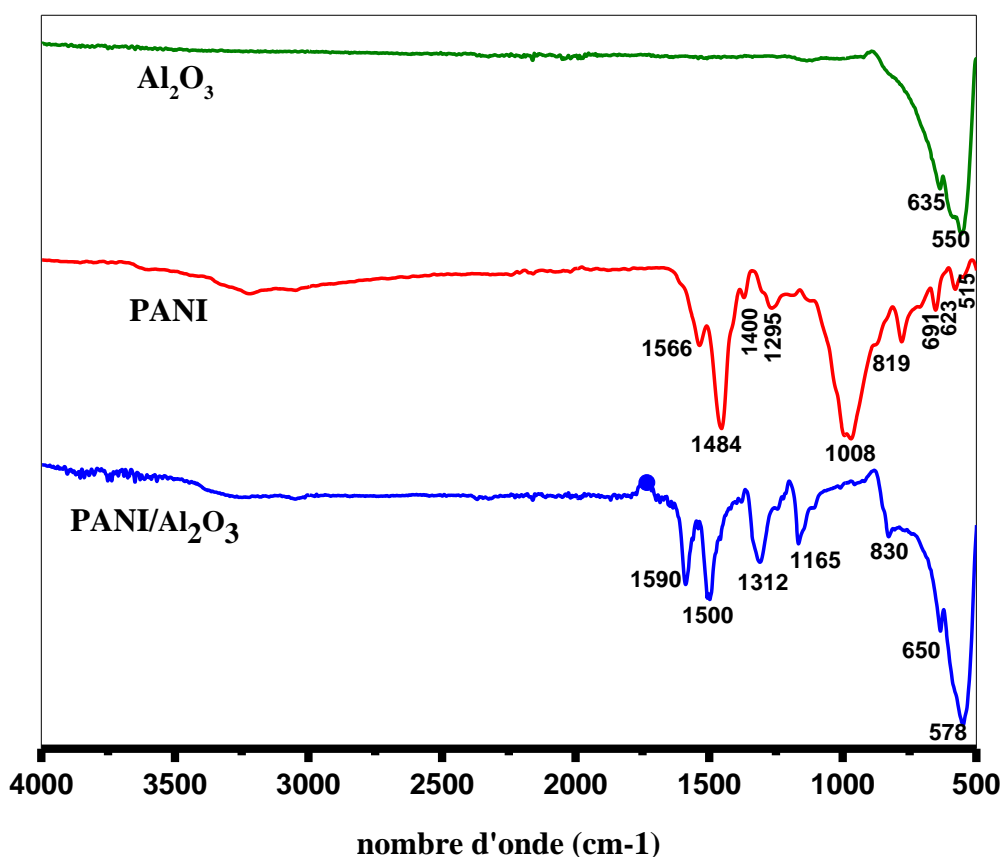


Figure V-9. Spectres Infra-rouge(FT-IR) de la PANI, Al₂O₃ et PANI/Al₂O₃

Il est clair d'après la figure V.9 que les spectres FTIR du composite PANI / Al_2O_3 résulte d'un mélange des deux spectres d' Al_2O_3 et de la PANI, indiquant ainsi la formation de la polyaniline dans le composite [25].

V.3.4 Analyses thermogravimétrique (ATG) et propriétés électriques

L'analyse thermogravimétrique du nanocomposite PANI / Al_2O_3 (Figure V.10) présente trois pertes de masses. La première de 2.4% entre $80\text{ }^\circ\text{C}$ et $150\text{ }^\circ\text{C}$ due à une perte de molécules d'eau provenant de l'alumine et de la matrice polymère. La seconde perte se produit dans la plage de température de $150\text{ }^\circ\text{C}$ à $500\text{ }^\circ\text{C}$; aux basses températures, ce perte peut être dû au dédopage de la chaîne polymère et enfin à la dégradation et à la décomposition de la partie organique et à la perte de masse totale au maximum. et la perte de masse totale à une température allant jusqu'à $760\text{ }^\circ\text{C}$ peut être estimée à environ 23.07 %. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Y. He [26] qui a trouvé que les nanoparticules de ZnO améliorent dans une certaine mesure la stabilité thermique de la PANI.

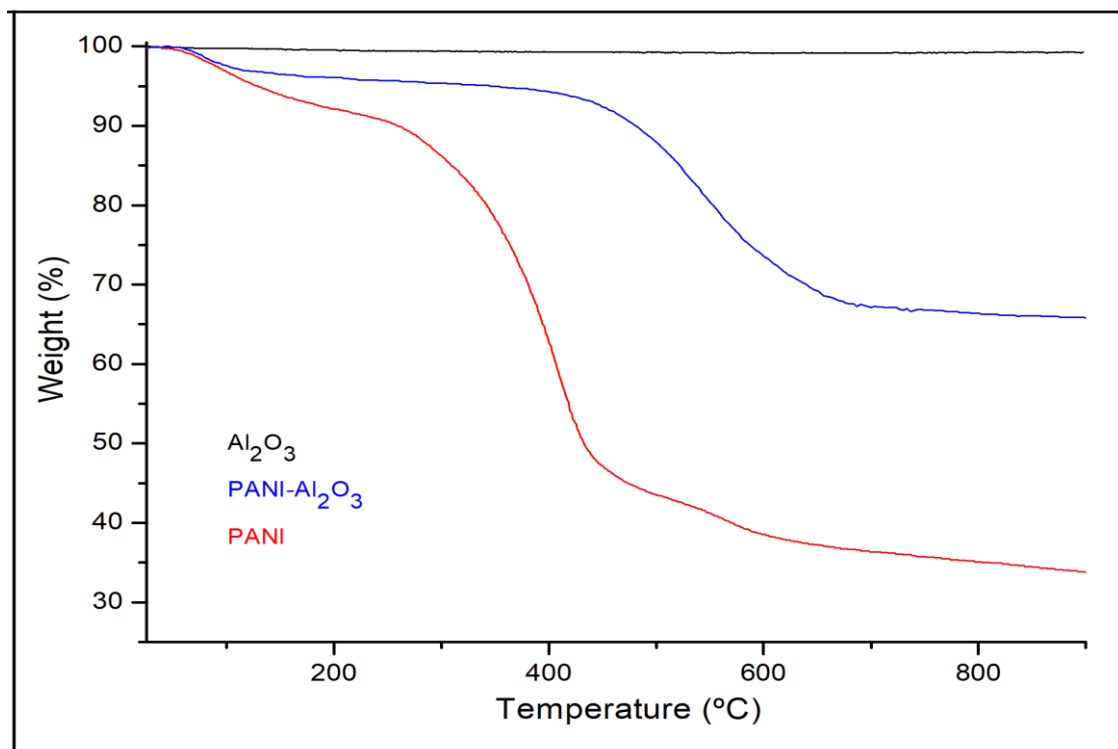


Figure V-10. Analyse thermogravimétrique de la PANI pur, de l'alumine Al_2O_3 et des nanocomposites PANI/ Al_2O_3

Les conductivités de la PANI, de l'alumine et du composite sont indiquées dans le tableau V.5

On constate que la conductivité de la polyaniline a diminué en ajoutant l' Al_2O_3 (2%) de 0,892 à 0.022 S m^{-1}

Bien que l'incorporation de nanoparticules d' Al_2O_3 a réduit la conductivité électrique de la polyaniline, le nanocomposite résultant conserve toujours une conductivité élevée et présente ainsi une bonne réponse volt-ampérométrique.

| composés | Conductivité S.cm^{-1} |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Al_2O_3 | 0.018 |
| Pure PANI | 0.892 |
| PANI- Al_2O_3 | 0.022 |

Tableau V.5. Conductivité électrique des nanoparticules d' Al_2O_3 , PANI et PANI/ Al_2O_3 mesuré par la méthode des quatre pointes.

V.3.5 Propriétés électrochimiques des nanocomposites PANI/ Al_2O_3

La voltamétrie cyclique (CV) a été réalisé à une vitesse de balayage de 50mVS^{-1} avec une fenêtre potentielle entre -0.1V et 1.0V . La figure V.11 présente la réponse voltamétrique du nanocomposites PANI/ Al_2O_3 .

En général, le matériau présente une bonne réponse voltampérométrique indiquant ainsi que la polymérisation sur des nanoparticules d' Al_2O_3 produit des polymères électroactifs. Une telle bonne réponse électrochimique est en accord avec la conductivité élevée présentée par le nanocomposite (tableau V.2). C'est un résultat très intéressant, car il démontre qu'un matériau non conducteur comme Al_2O_3 peut être intégré avec succès dans un matériau conducteur par une interaction efficace avec des polymères conducteurs.

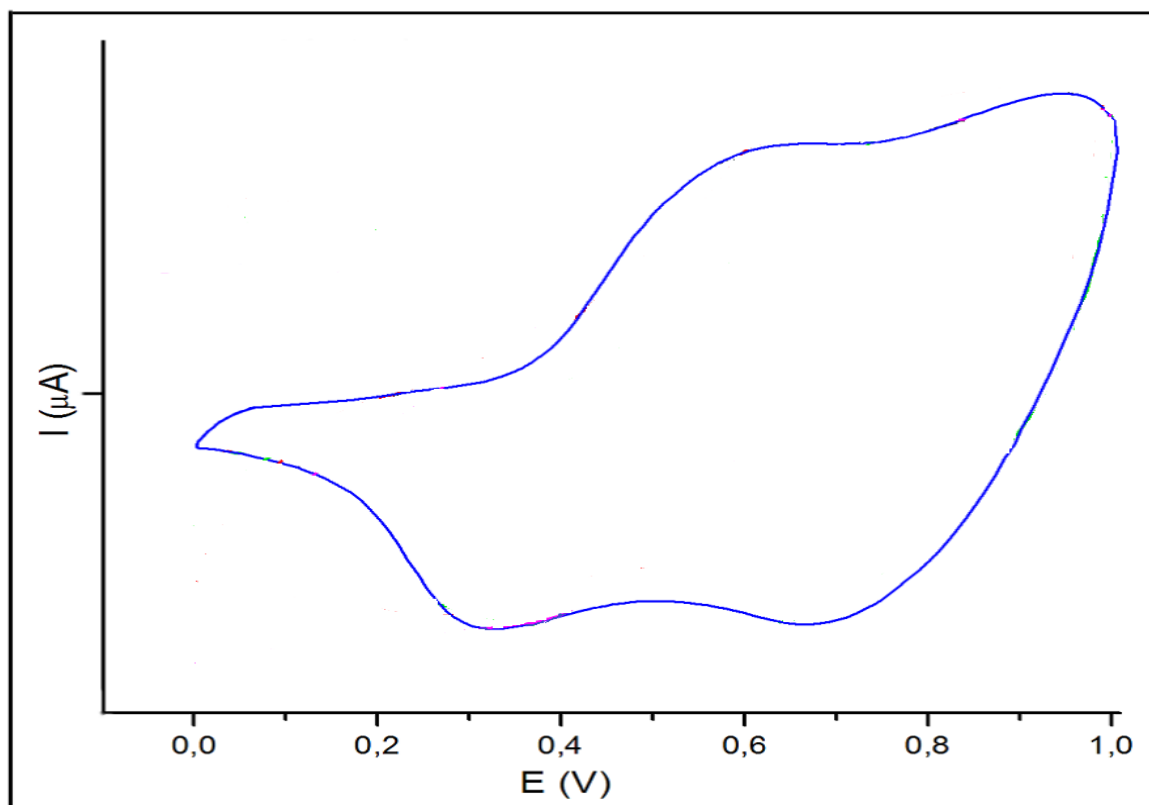


Figure V-11. Réponse électrochimique du nanocomposite PANI/Al₂O₃

Conclusion

Les analyses DRX, MEB, UV, FTIR et ATG indiquent que la méthode adoptée dans la présente étude favorise la formation des nanocomposites PANI/OM de bonne qualité. L'analyse des nanocomposites a révélé la bonne dispersion des nanoparticules ZnO-2 dans la matrice polymère. Les résultats des mesures optiques et électriques indiquent respectivement une diminution du gap et de la conductivité électrique après la dispersion de l'OM. L'étude thermique par ATG a montré une amélioration des propriétés thermiques des composites par rapport à la PANI pure. Donc, on peut dire que Les nanocomposites PANI/OM préparées dans le cadre du présent travail sont adéquate pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

REFERENCES

- [1] R. Yoo, Y. Park, H.J. Hyun, J. Rim, S. Cho, H.S. Lee, W. Lee. *Journal of Alloys and Compounds*. 803, 135, 2019.
- [6] A.K. Radzimska, T. Jesionowski. Zinc Oxide-from synthesis to application: a review. *Mater* 7, 2833, 2014
- [2] M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer*, 5, 161, 2005.
- [3] S. Sathiyarayanan, S.S. Azim, G.Venkatachari. *Synthetic Metals*. 157, 751, 2007.
- [4] Y.B. Moon, Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger. *Polymer Communications*. 30, 196,1989.
- [5] H. Xu, J. Zhang, Y. Chen, H. Lu, J. Zhuang. *RSC Adv*. 4, 5547, 2014.
- [7] R. Paulraj, P. Shankar, G.K. Mani, L. Nallathambi, J.B.B. Rayappan. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28, 10799, 2017
- [8] W. Kongkaew, W. Sangwan, W.P. Ouajai, A. Sirivat. *Chemical Papers*. 72, 1007,
- [9] S. Daikh, F. Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 121, 78, 2018.
- [10] S.N. Singh, S. Kumari, B.K. Das. *Bulletin of Materials Science*, 6, 1092, 1984
- [11] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, L. Wei, Y. Liu, C. Shao. *J. Phys. Chem. C*. 113, 19397, 2009.
- [12] S. Liu, H. Ye, Y. Zhou, J. He, Z. Jiang, J. Zhao, X. Huang, *Polymer Degradation and Stability*. 91, 1808, 2006.
- [13] V. Gilja, I. Vrban, V. Mandić, M. Žic, Z.H. Murgić. *Polymers*. 10, 940, 2018.
- [14] A.S. Kermani, M. Mirzaee, M.G. Moghaddam. *Advances in Biological Chemistry*. 6, 1, 2016.
- [15] J. Song, J. Zhou, and Z. L. Wang, *Nano Lett*. 6, 1656 (2006).

- [16] Z. L. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55, 159 (2004).
- [17] T. Sen, S. Mishra, N.G. Shimpi. *RSC Adv.* 6, 42196, 2016.
- [18] F.Z. Koudri, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon. *Journal of Molecular Structure.* 1188, 121, 2019.
- [19] A. Belalia, A. Zehhaf, A. Benyoucef. *Polymer Science, Series B.* 60, 816, 2018.
- [20] A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 27, 13, 2017.
- [21] M. Shi, Y. Zhang, M. Bai, B. Li. *Synthetic Metals.* 233, 74, 2017.
- [22] A.T. Chidembo, K.I. Ozoemena, B.O. Agboola, V. Gupta, G.G. Wildgoosed, R.G. Compton. *Energy & Environmental Science.* 3, 228, 2010.
- [23] J. Cao, J.C. Li, L. Liu, A.J. Xie, S.K. Li, L.G. Qiu, Y.P. Yuan, Y.H. Shen (2014) One-pot synthesis of novel Fe₃O₄/Cu₂O/PANI nanocomposites as absorbents in water treatment. *J. Mater. Chem. A.* 2:7953-7979.
- [24] M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal, FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 179-185.
- [25] S. Patil, S. Pawar, M. Chougule, B. Raut, P. Godse, S. Sen, V. Patil, Structural, morphological, optical, and electrical properties of PANi- ZnO nanocomposites, *International Journal of Polymeric Materials*, 61 (2012) 809-820.
- [26] P. Scherrer. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* 2, 98, 1918.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode sol-gel pour la synthèse des nanopoudres d'oxyde de Zinc (ZnO) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dans le but de préparer des nanocomposites polymères PANI/Oxydes métalliques par une polymérisation oxydative in situ. En outre, une méthode de calcul systématique dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité a été utilisée pour mettre en évidence les propriétés électroniques et optiques des deux oxydes métalliques. Les calculs ont été effectués par la méthode GGA en utilisant la correction Beck-Jonhson (MBJ).

La caractérisation des nanopoudres de ZnO et d' Al_2O_3 a été faite par différentes méthodes, à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie IR et la spectrophotométrie UV-Vis.

Les nanopoudres ainsi élaborées présentent une bonne cristallinité et indiquent la formation de la phase Würtzite pour le ZnO et la phase rhomboédrique pour l' Al_2O_3 . Les paramètres de maille sont en bon accord avec les valeurs calculés théoriquement. En utilisant la formule de Scherrer, on a pu déterminer les tailles moyennes de ces cristallites ; Elles sont comprises entre 33.3 nm et 50.8 nm pour le ZnO et entre 26.53 nm et 53.88 nm pour l' Al_2O_3 . L'analyse par spectroscopie UV-Vis de l' Al_2O_3 synthétisé a montré un comportement semi-conducteur de ces nanoparticules.

Les nanocomposites hybrides PANI/Oxyde Métallique ont été préparés par polymérisation oxydative en prenant la PANI et l'OM avec différentes quantités 0.01g, 0.02g et 0.03g pour le ZnO et 0.02g pour l' Al_2O_3 . Les échantillons préparés ont été caractérisés en utilisant les techniques telles que, la DRX, MEB, ATG, spectroscopie UV-visible; et voltamétrie cyclique, suivi par une mesure de conductivité électrique en utilisant la méthode des quatre pointes.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier FTIR, de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie UV-Vis confirment qu'il existe une forte interaction entre la polyaniline (PANI) et les oxydes métalliques ZnO et Al_2O_3 .

Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser les échantillons préparés, une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites ; les processus redox observés indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules d'oxydes métalliques produit des polymères électroactifs.

L'analyse thermogravimétrique a montré une stabilité thermique notable des nanocomposites PANI/ ZnO et PANI/ Al₂O₃ par rapport à celle de la PANI seule. Le composite PANI-ZnO₂ (2% de masse de ZnO) a présenté une forte stabilité par rapport à ceux avec un taux de masse 1% et 3% ; sa température de dégradation maximale a atteint 575 °C.

Les résultats de mesures électriques indiquent une diminution de la conductivité électrique après la dispersion des oxydes métalliques (ZnO et Al₂O₃) dans la PANI mais sa valeur reste toujours attractive pour les applications optoélectriques avec de nouvelles propriétés thermiques, optiques et mécaniques.

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives, en utilisant la technique Sol-Gel pour synthétiser des matériaux oxydes sous forme de poudres avec une taille inférieure à 10 nanomètres pour pouvoir accéder aux propriétés électroniques et donc optiques du ZnO synthétisé. Il serait aussi intéressant de :

- Faire des calculs ab-initio à l'échelle nanométrique pour les oxydes métalliques et leurs composites.
- Passer au champ d'application : capteurs de gaz, biomédical, catalyse...