



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR

Isabelle Trenque

## ► To cite this version:

Isabelle Trenque. Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14905 . tel-01017168

**HAL Id: tel-01017168**

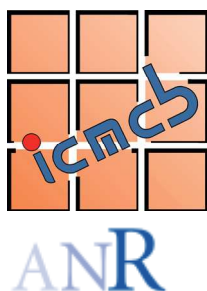
**<https://theses.hal.science/tel-01017168v1>**

Submitted on 2 Jul 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° Ordre : 4905



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Isabelle TRENQUE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

## **Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR**

---

Soutenue le : 21 Novembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. A. BARNABE	Professeur des Universités – Toulouse III	Rapporteur
M. F. GRASSET	Maître de Conférence – Rennes 1	Rapporteur
M. T. GACOIN	Directeur de Recherche – PMC, Palaiseau	Examineur
M. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. M. GAUDON	Maître de Conférence – Bordeaux 1	Co-directeur de thèse
M. S. MORNET	Chargé de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Co-directeur de thèse

Membre invité :

M. E. DUGUET	Professeur des Universités – Bordeaux 1	Co-directeur de thèse
--------------	---	-----------------------



# Remerciements

---

*Cette étude a été menée au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. A cet égard, je remercie Monsieur Claude Delmas et Monsieur Mario Maglione, directeurs successifs du laboratoire au cours de mes trois années de thèse, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et permis de réaliser ces travaux dans des conditions plus qu'excellentes.*

*Je remercie ensuite chaleureusement Monsieur Fabien Grasset et Monsieur Antoine Barnabe pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour leur investissement dans l'accomplissement de cette tâche. Je souhaite également remercier Monsieur Thierry Gacoin pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour avoir examiné ce travail avec une grande attention.*

*Un grand merci à mes différents encadrants de thèse : Manuel Gaudon, spécialiste en Chimie du Solide, directeur principal de cette thèse et véritable guide tout au long de ces trois années, Stéphane Mornet, expert de la stabilité colloïdale, et Etienne Duguet, expert en polymères. Travailler avec vous trois a été une véritable chance. Chacun avec sa spécialité a apporté sa « pièce » à ce projet. Je vous remercie pour votre grande disponibilité, pour vos idées et, plus généralement, pour m'avoir énormément appris sur la Chimie.*

*J'aimerais également remercier les différentes personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et qui m'ont permis de gagner un temps précieux durant ces trois années de thèse : Jérôme Majimel pour la microscopie HRMET, Eric Lebraud et Stanislav Pechev pour la DRX (les X-men), Antoine Villesuzanne pour les calculs DFT, Christine Labrugères pour les expériences XPS, Amélie Veillère pour la microscopie optique, sans oublier Nicolas Penin (multitâches et indispensable), Etienne Durant pour la fluoration (et pour ses nombreux « chambrages », j'avoue, assez réussis), Laetitia Etienne pour l'ICP et Anne-Lise Brüll pour la sérigraphie (votre joie de vivre est communicative les filles !), Lionel Teule-Gay pour la profilométrie optique (et pour les discussions scientifiques...ou pas!) et bien sûr Alexandre Fargues pour la spectroscopie (et pour l'apéro^^).*

*Merci également aux personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer lors de ma mission à l'Université Humboldt de Berlin : le professeur Erhard Kemnitz, Katharina Teinz et Michael Feist.*

*Je n'oublie pas de remercier également Jean Macaigne et Rémy Robertson, deux excellents stagiaires qui ont participé à ce projet avec dévouement et motivation.*

*Ensuite, je souhaite remercier l'ensemble du personnel du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir, pour leur accueil et pour leur aide dans la vie quotidienne du laboratoire.*

*Je souhaite adresser un merci plus personnel à l'ensemble des doctorants avec lesquels j'ai pu travailler et discuter au sein du laboratoire (ou en dehors !). Merci encore pour l'entraide et pour la bonne ambiance. Grâce à vous, l'« épreuve » de la thèse a été beaucoup plus facile !*

*Je souhaite également adresser un merci particulier à Cinta, Matt, Quentin et Nico que j'ai appris à connaître depuis les bancs de la fac (voire même avant !). Cela a été vraiment plaisant de*

*pouvoir se suivre toutes ces années et je vous souhaite énormément de bonheur et de réussite pour la suite.*

*Bien évidemment, un grand merci aux différentes personnes du groupe 5 qui ont rendu ces trois années de thèse particulièrement agréable.*

*Parmi ceux-ci, il y a bien sûr mes différents collègues de bureau : Laure, qui a égayé mes journées durant ces trois années, Cédric et Lionel, mes premiers co-bureaux, des passionnés de science qui m'ont énormément appris alors que je n'étais que stagiaire, sans oublier Uli et Belto (respectivement le roi des percus et le nouveau Barry White !!!), deux super « nouveaux » arrivants à qui je souhaite de belles années dans le groupe.*

*Je souhaite également remercier chaleureusement Alain Desmourgues pour m'avoir si gentiment recueillie dans son bureau lorsque dans le mien il faisait bien trop chaud ! (effectivement, rédiger une thèse dans un bureau à 40°C n'était pas la solution idéale^^)*

*Je remercie également les « garçons d'à côté » : Romain (mon guide à Buenos Aires!), Jojo 1 (exilé au soleil...le bol !) et bien sûr Jojo 2 (adorable, drôle et apparemment très confortable^^).*

*Et bien sûr, il y a les filles ! Un énorme merci à Cinta, Laure (les mêmes qu'avant), Stéph, Véro et Iona. Vous êtes extra les filles !!! Votre soutien a été une véritable force durant ces trois années et je me rends compte de la chance que j'ai de vous avoir rencontré. Merci pour tous les sushis, les dégustations de vin, de chocolat, les discussions, les craquages, les sorties et les fous rires ! Il me tarde déjà de vous retrouver !*

*Pour finir, je souhaite adresser un merci tout particulier à mes proches. Merci à mes amis qui ont toujours été là pour me changer les idées. Merci également à Pierre (alias docteur Pierre Cardinal) pour m'avoir aidée à passer le cap difficile de la rédaction. Ta présence à mes côtés a largement contribué à « booster » mon moral ;-). Enfin, un grand merci à ma famille qui a toujours été là pour moi et je pense plus particulièrement à mes parents et à mon frère... Papa, Maman, Nico, vous êtes des supporteurs hors pair !*

# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>I. Introduction bibliographique.....</b>	<b>11</b>
I.1. Paramètres descriptifs de l'isolation thermique d'un vitrage.....	13
I.1.1. L'isolation thermique : chiffres clés et enjeux.....	13
I.1.2. Modes de transfert de chaleur à travers une paroi séparant deux ambiances thermiques.....	13
I.1.3. Transfert lié aux propriétés de transparence d'une paroi vitrée.....	15
I.2. Des modes de transfert thermique/solaire à une stratégie d'isolation.....	16
I.2.1. Isolation par absorption.....	17
I.2.2. Isolation par diffusion.....	18
I.2.3. Isolation par réflexion.....	21
I.3. Les familles de matériaux pour l'isolation des vitrages.....	21
I.3.1. Modèle de Drude-Lorentz : matériaux à fréquence plasma.....	21
I.3.2. Modèle de bandes : métaux, semi-conducteurs et isolants.....	23
I.3.3. Comparaison des propriétés optiques des métaux et des TCOs.....	25
I.3.4. Les différentes familles de TCOs.....	26
I.4. Matériaux et procédés pour l'isolation des vitrages.....	28
I.4.1. Procédés d'isolation actuels.....	28
I.4.2. Procédés alternatifs envisagés par nos études.....	30
I.5. Voies de synthèse de ZnO envisagées.....	36
I.5.1. Choix de ZnO comme matériau d'étude.....	36
I.5.2. Voies de synthèse de ZnO non dopé.....	37
I.5.3. Elaboration de ZnO dopé de type n.....	41
I.6. Problématique de la stabilité des suspensions colloïdales de ZnO.....	43
I.6.1. Notions essentielles à la compréhension des phénomènes de stabilisation / déstabilisation au sein d'une dispersion colloïdale .....	43

I.6.2. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu aqueux.....	49
I.6.3. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu organique.....	51
I.7. Stratégies retenues pour cette étude.....	52
<b>II. Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé : absorbeurs / réflecteurs IR.....</b>	<b>55</b>
II.1. Oxyde de zinc : synthèse en milieu polyol.....	57
II.1.1. Procédé standard en milieu DEG.....	57
II.1.2. Etude de l'influence de certains paramètres expérimentaux.....	68
II.1.3. Discussion autour de l'anisotropie structurale des composés de type würtzite [182].....	81
II.2. Oxyde de zinc : étude du dopage aliovalent ( $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ ).....	87
II.2.1. Synthèse.....	87
II.2.2. Caractérisation chimique, morphologique et structurale.....	88
II.2.3. Propriétés optiques.....	92
II.2.4. Effet du recuit : exemple de ZnO dopé au gallium.....	94
II.2.5. Corrélation entre la densité électronique et le taux de dopant [195].....	97
II.3. Conclusion.....	100
<b>III. Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé absorbeur / réflecteur IR aux propriétés de transmission lumineuse dans le visible optimisées.....</b>	<b>103</b>
III.1. Présentation des stratégies envisagées pour l'optimisation des propriétés de transmission dans le visible.....	105
III.2. Optimisation de la transmission dans le visible par mise en forme cœur-écorce avec un matériau d'écorce d'indice optique intermédiaire.....	105
III.2.1. Particules cœur-écorce de type $ZnO@MF_2$ (M = Mg, Zn).....	105
III.2.1.a. Fluoration de surface de particules de ZnO.....	106
III.2.1.b. Encapsulation de particules de ZnO commerciales par des fluorures métalliques $MF_2$ (M = Mg, Zn) [210].....	113
III.2.2. Elaboration de particules cœur-écorce de $ZnO@SiO_2$ .....	120
III.2.3. Bilan.....	127

III.3.Optimisation par diminution de la taille des particules : stabilisation des nanocristallites de 10 nm de ZnO.....	127
III.3.1. Mise en place d'une méthode de caractérisation par spectroscopie UV-Vis pour évaluer la stabilité chimique et cinétique de l'état de dispersion .....	128
III.3.2. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de ligands citrate et acétate.....	130
III.3.3. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de thioalcanes.....	134
III.3.4. Bilan.....	142
III.4. Conclusion .....	143
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>145</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>149</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>163</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>171</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>173</b>





# Introduction générale

---

L'isolation thermique des vitrages est un enjeu de taille pour la baisse de la consommation énergétique. Actuellement, les vitrages à isolation thermique sont majoritairement réalisés par pulvérisation cathodique d'une fine couche de métaux nobles ou d'oxydes métalliques réfléchissants : les plus courants étant des films d'argent ou ITO (oxyde d'indium-étain), et cela à la surface du verre. Bien que l'efficacité d'isolation thermique soit prouvée, des progrès restent à faire au sujet de la transparence de ces vitrages aux rayonnements dans le domaine du visible. De plus, le procédé d'élaboration utilisé présente certains désavantages tels qu'une difficulté de mise en œuvre à grande échelle et l'impossibilité de travailler sur des vitrages déjà existant.

Le projet ANR CITOYEN, au sein duquel se situe ce travail de thèse, a pour objectif le développement d'une nouvelle génération de revêtements transparents et isolants thermiques pour les vitrages. Dans ce projet, nous proposons de formuler des dispersions de semi-conducteurs à large gap (tels que les oxydes transparents conducteurs : TCOs) dans une matrice polymère de sorte à obtenir un film adhésif transparent dans la gamme des rayonnements du visible. Afin que la transparence de tels systèmes soit satisfaite, il est nécessaire de limiter la diffusivité des peintures (films) réalisées. Pour se faire, il est possible d'ajuster les indices de réfraction des particules dispersées et des matrices polymères, ou bien de travailler avec des tailles de particules dispersées les plus petites possibles.

Ce travail de thèse se voit alors doté d'un objectif double : (i) réussir à synthétiser des oxydes transparents semi-conducteurs avec des propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge optimales, (ii) optimiser les propriétés de transmission des suspensions obtenues dans le visible, soit en adaptant l'indice de réfraction des TCOs existant en les encapsulant dans des écorces d'indice de réfraction intermédiaire entre les particules et le milieu dispersant, soit en diminuant la taille des particules en suspension.

Parmi les matériaux envisagés pour les particules dispersées, l'oxyde de zinc (ZnO) dopé de type n est un excellent candidat grâce à ses propriétés d'absorption et de réflexion limitées aux domaines de l'ultraviolet (UV) et de l'infrarouge (IR). Des travaux antérieurs menés au sein de notre équipe de recherche ont d'ailleurs montré la possibilité d'obtention de particules de ZnO dopé à l'aluminium ou au gallium avec des propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge intéressantes. En outre, de par le fort écart entre l'indice de réfraction du ZnO ( $n_{\text{ZnO}} = 2$ ) et celui des matrices polymères ( $n_{\text{polymère}} = 1,4$ ), la problématique liée à la diffusion des particules en suspension doit être traitée.

Dans la littérature, les particules de ZnO dopé de type n sont généralement obtenues par dopage aliovalent avec un cation trivalent  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{In}^{3+}$ . Le développement récent des procédés de chimie douce a permis d'augmenter les taux de substitution en ion dopant de tels matériaux : ces procédés sont donc, *a priori*, ceux qui permettent d'avoir une efficacité d'absorption et de réflexion dans le proche IR optimale. Parmi ces différentes méthodes développées, un procédé de synthèse par précipitation dans le diéthylène glycol (DEG) a attiré plus particulièrement notre attention. Il permet d'obtenir à basse température des particules d'oxyde de zinc nanostructurées, et ce dans un milieu de synthèse réducteur favorable à la formation de défauts de type n.

Le présent manuscrit est découpé en deux principaux chapitres de résultats : un premier chapitre consacré à la synthèse et la caractérisation des particules de ZnO dopé, puis un second chapitre dédié à l'optimisation des propriétés de transmission dans le visible des suspensions obtenues.

Dans le premier chapitre, nous montrerons la grande versatilité offerte par les voies de synthèse polyols en vue d'accéder à différentes tailles et morphologies de particules de ZnO. Une démonstration sur l'origine de la distorsion de la structure de ZnO, qui apparaît pour la plupart des composés de type würtzite, sera également tentée à travers la proposition d'un modèle. Le procédé de synthèse en milieu DEG sera ensuite étendu à la synthèse de particules de ZnO dopé au gallium. Les particules ainsi élaborées seront caractérisées et comparées aux particules de ZnO non dopé du point de vue de leur structure, de leur morphologie, ainsi que de leurs propriétés optiques. Enfin, une corrélation entre la densité électronique et la concentration en ions dopants sera mise en évidence.

Dans le second chapitre, deux stratégies d'optimisation de la transmission dans le visible seront exploitées. La première consistera en l'encapsulation des particules par un matériau d'indice de réfraction intermédiaire entre celui du ZnO et celui du milieu dispersant. Le second volet traitera de la stabilisation de dispersions colloïdales de ZnO par adsorption d'agents stabilisants en surface des particules.

Cette étude est précédée d'une partie bibliographique dans laquelle sont introduites des notions essentielles relatives à l'isolation thermique des vitrages, puis présentée les différentes familles de matériaux envisageables pour l'isolation. Le choix de l'oxyde de zinc ainsi que la voie d'élaboration retenue seront justifiés à travers cet état de l'art. Des notions relatives aux dispersions colloïdales de ces particules seront également introduites.

# Chapitre I

## Introduction bibliographique

---

I.1. Paramètres descriptifs de l'isolation thermique d'un vitrage.....	13
I.1.1. L'isolation thermique : chiffres clés et enjeux.....	13
I.1.2. Modes de transfert de chaleur à travers une paroi séparant deux ambiances thermiques.....	13
I.1.3. Transfert lié aux propriétés de transparence d'une paroi vitrée.....	15
I.2. Des modes de transfert thermique/solaire à une stratégie d'isolation.....	16
I.2.1. Isolation par absorption.....	17
I.2.2. Isolation par diffusion.....	18
I.2.3. Isolation par réflexion.....	21
I.3. Les familles de matériaux pour l'isolation des vitrages.....	21
I.3.1. Modèle de Drude-Lorentz : matériaux à fréquence plasma.....	21
I.3.2. Modèle de bandes : métaux, semi-conducteurs et isolants.....	23
I.3.3. Comparaison des propriétés optiques des métaux et des TCOs.....	25
I.3.4. Les différentes familles de TCOs.....	26
I.4. Matériaux et procédés pour l'isolation des vitrages.....	28
I.4.1. Procédés d'isolation actuels.....	28
I.4.2. Procédés alternatifs envisagés par nos études.....	30
I.5. Voies de synthèse de ZnO envisagées.....	36
I.5.1. Choix de ZnO comme matériau d'étude.....	36
I.5.2. Voies de synthèse de ZnO non dopé.....	37
I.5.3. Elaboration de ZnO dopé de type n.....	41
I.6. Problématique de la stabilité des suspensions colloïdales de ZnO.....	43
I.6.1. Notions essentielles à la compréhension des phénomènes de stabilisation / déstabilisation au sein d'une dispersion colloïdale .....	43

1.6.2. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu aqueux.....	49
1.6.3. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu organique.....	51
1.7. Stratégies retenues pour cette étude.....	52

# I. Introduction bibliographique

## I.1. Paramètres descriptifs de l'isolation thermique d'un vitrage

### I.1.1. L'isolation thermique : chiffres clés et enjeux

La maîtrise de la consommation d'énergie est un enjeu majeur du développement durable. La consommation des bâtiments résidentiels et tertiaires en France représente une part importante des dépenses énergétiques du pays. L'accroissement du parc des bâtiments, la diffusion de nouveaux besoins à forte consommation (micro-informatique, climatisation, etc.) sont autant de facteurs qui poussent à une hausse de consommation. Cependant, après une hausse moyenne de 1,5 % par an de 1990 à 2001, la consommation est stabilisée depuis 2001 [1]. Cette stagnation de la consommation s'explique par une amélioration de la performance énergétique des bâtiments. Néanmoins, des progrès restent à faire. D'ici 2020, l'Etat s'est fixé pour objectif de diminuer la consommation des bâtiments résidentiels et tertiaires de 38 %. En vue d'atteindre ces objectifs, une des stratégies est de renforcer l'isolation thermique des bâtiments. En effet, les ouvertures de baies vitrées représentent en moyenne 15 % des déperditions thermiques d'une maison de plein pied et jusqu'à 40 % pour un appartement [2] (Fig. I.1). Ce projet de thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à trouver une nouvelle approche pour l'élaboration de revêtements transparents et isolants thermiques associés aux vitrages.

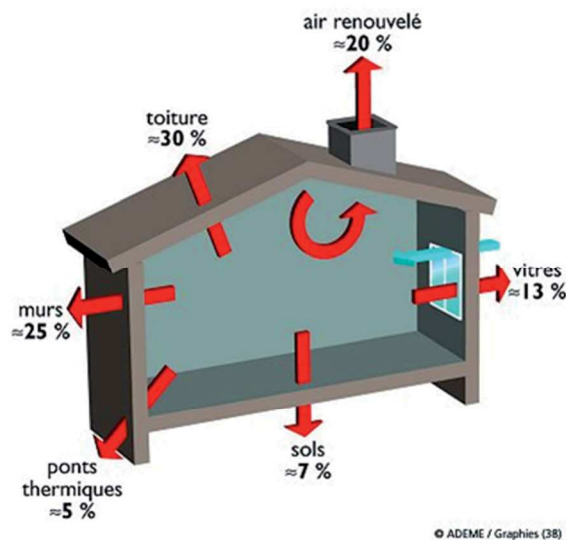


Fig. I.1 - Localisation des pertes énergétiques par transferts thermiques dans une maison [3].

### I.1.2. Modes de transfert de chaleur à travers une paroi séparant deux ambiances thermiques

#### I.1.2.a. Les différents modes de transfert

Lorsque l'on considère une paroi vitrée séparant deux ambiances thermiques, il se produit des échanges thermiques au travers de la vitre. Le transfert thermique peut alors être décrit comme la superposition de trois modes fondamentaux : la convection, la conduction et le rayonnement thermique [4, 5] (Fig. I.2).

La conduction est un processus de propagation de la chaleur par contact direct entre les particules d'un corps ou entre des corps ayant des niveaux énergétiques différents et donc des températures différentes. Elle est régie par le coefficient de conduction thermique du milieu : ici, les parois de bâtiments.

La convection est un processus de transfert thermique déterminé par le mouvement des particules élémentaires d'un fluide (liquide ou gaz) entre des zones ayant des températures différentes. Ce mouvement entraîne le mélange des particules fluides. Le transfert par convection est régi par le coefficient de conduction thermique du milieu, le coefficient de dilatation du fluide en contact à température ambiante, la viscosité, la masse volumique et la capacité thermique massique du fluide à pression constante.

Le transfert par rayonnement est une forme particulière de transfert thermique dans lequel le porteur d'énergie n'est plus représenté par des particules de matière mais par des ondes électromagnétiques (rayonnement) ayant pour origine l'agitation atomique à la surface du corps. Un corps chaud peut transférer par rayonnement sa chaleur à un corps froid distant. Ce transfert est notamment dépendant de l'émissivité du corps chaud. L'émissivité d'un matériau rend compte de la capacité de ce dernier à réémettre sa chaleur par rayonnement thermique.

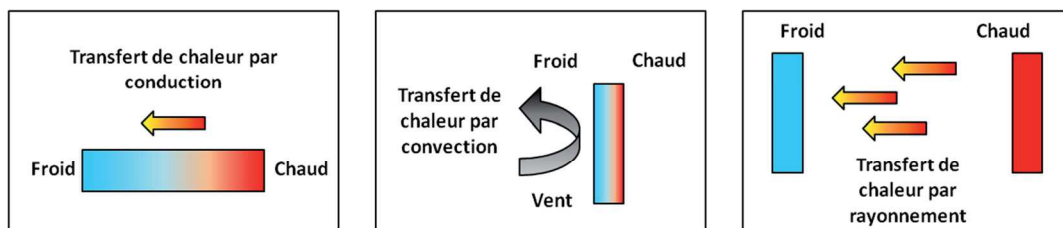


Fig. I.2 - Schématisation des trois modes de transfert.

### ***1.1.2.b. Facteur de qualité d'isolation thermique***

Il existe plusieurs indicateurs qui permettent de qualifier l'isolation thermique d'une paroi soumise, de part et d'autre, à deux ambiances thermiques différentes [6].

L'indicateur le plus utilisé est le coefficient de transmission thermique à travers une paroi vitrée noté  $K$  (ou  $U$ ). Il correspond à la quantité de chaleur qui traverse une paroi par unité de surface et est exprimé en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ . Concrètement, pour une paroi dont le coefficient  $U$  est de  $3 W.m^{-2}.K^{-1}$ , il faut produire  $3 W/m^2$  pour compenser une différence de température de  $1^\circ C$  entre l'intérieur et l'extérieur. Ce coefficient, déterminé par des mesures suivant la norme ISO 10292 ou la norme européenne prEN 673, est donné par la formule :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_t} + \frac{1}{h_i} \quad (I.1)$$

Dans cette équation,  $h_e$  représente le coefficient d'échange thermique superficiel extérieur qui est notamment fonction de la vitesse du vent (qualité de convection) près du vitrage.  $h_t$  est la conductance thermique totale du vitrage qui dépend de la nature et de l'épaisseur des lames de gaz contenues dans le vitrage (épaisseur de gaz immobile entre les différentes couches constitutrices du vitrage), de l'émissivité de chacune des faces internes du vitrage, de la résistivité thermique et de

l'épaisseur des différents matériaux qui composent le vitrage. Enfin,  $h_i$  représente le coefficient d'échange thermique superficiel intérieur en fonction de la conductance radiative et convective de la surface de verre.

### 1.1.3. Transfert lié aux propriétés de transparence d'une paroi vitrée

#### 1.1.3.a. Transmission des rayonnements solaires à travers les vitrages : un apport thermique additionnel

Une vitre est transparente à une fraction du rayonnement solaire, et cela a des conséquences au niveau des transferts thermiques. En effet, une fenêtre bien exposée peut offrir par exemple un apport thermique additionnel grâce au rayonnement solaire. Cet apport thermique peut d'ailleurs être supérieur à l'ensemble des déperditions thermiques au travers de cette même vitre. Le rayonnement solaire peut donc, sur les parois vitrées, être un facteur important du contrôle de la température intérieure des bâtiments. Du Soleil, il nous parvient à la surface de la Terre principalement les ultraviolets (UV), les rayons du visible et de l'infrarouge (IR). Les ultraviolets représentent 5 % de l'énergie solaire frappant le sol, alors que les rayons du visible et infrarouges représentent respectivement 45 % et 55 % (Fig. 1.3).

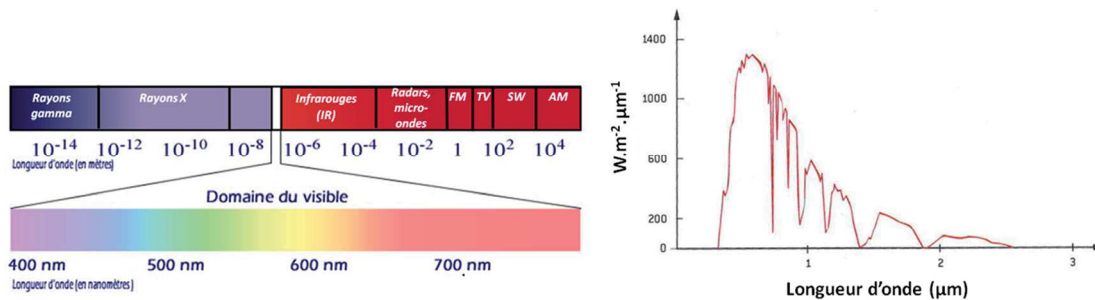


Fig. 1.3 – Spectre électromagnétique et densité de puissance spectrale du Soleil (spectre standard AM1) en fonction de la longueur d'onde [7] atteignant la surface de la Terre.

Pour apporter une isolation solaire, il faut donc limiter le transfert de ces rayonnements. Cependant, dans une application de type vitrage, l'objectif est *a priori* d'offrir une transparence lumineuse (TL, définie comme la transparence aux rayonnements visibles) la plus élevée possible ; on ne peut donc pas jouer sur ce paramètre. Nous verrons qu'une façon de limiter les transferts thermiques par radiation serait donc de provoquer la réflexion des rayonnements infrarouge par des films additionnels déposés sur la surface du verre.

Les conséquences des transferts de chaleur par transfert des rayonnements solaires sont, dans notre quotidien, facilement palpables. En effet, lors de journées ensoleillées, les parois vitrées vont transmettre les rayons du visible et du proche infrarouge du soleil qui vont être confinés à l'intérieur d'une pièce en étant absorbés puis réémis par différents objets (mobilier, armature métallique,...) dans la gamme du rayonnement thermique (5-20 μm en longueur d'onde), soit dans la gamme de rayonnements susceptibles de chauffer un corps. Ce phénomène va provoquer notamment par convection entre les objets en échauffement et l'air, un échauffement de l'atmosphère de nos intérieurs. Ce phénomène, appelé effet de serre, aura donc tendance à élever significativement la température ambiante et peut entraîner une surconsommation de l'air conditionné.



### **I.1.3.b. Facteurs de qualité d'isolation « solaire »**

Le facteur solaire ( $FS$  ou  $g$ ) peut être vu comme le pendant du facteur d'isolation thermique  $U$  au niveau de l'isolation « solaire ». Il représente la quantité d'énergie solaire, exprimée en pourcentage, que l'on retrouve derrière un système verrier exposé au rayonnement solaire. Le facteur solaire est égal à la somme du pourcentage de flux transmis et des flux absorbés et réémis à l'intérieur du bâtiment. Plus le facteur solaire est petit, plus les apports sont faibles et donc plus la vitre est « isolante ». Dans la littérature, nous voyons qu'il est difficile de concilier une bonne isolation thermique ( $g$  petit) et une bonne transmission dans le visible. Parmi les vitrages commercialisés par la société Saint-Gobain, la valeur de  $g$  pour un vitrage spécifique à l'isolation solaire (SGG Cool Lite SKN®) est de 0,33 contre 0,87 pour un vitrage classique (SGG Planilux®), cependant la transmission lumineuse est diminuée de 30 % avec l'utilisation du vitrage isolant [8].

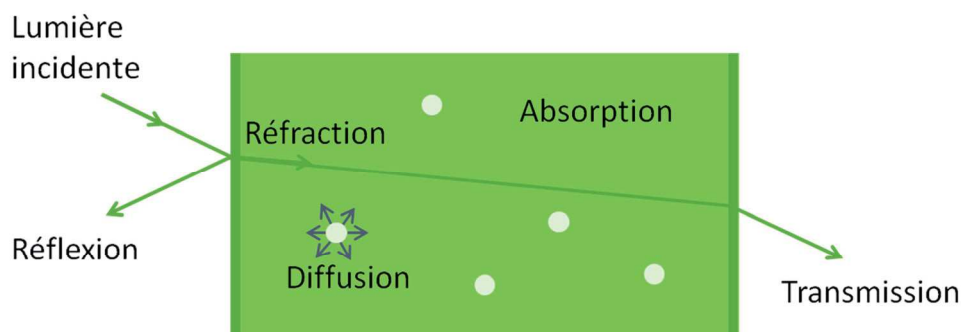
D'un point de vue purement pratique, il est possible de poser un facteur de qualité basé sur des mesures optiques. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. I.1.3.a), une isolation efficace des vitrages ne peut se faire qu'en faisant barrière aux rayonnements infrarouge, une baie vitrée servant par nature à transmettre les rayonnements visibles. Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons facteur de qualité rayonnement ( $FQR$ ) le facteur égal au rapport de la transmission dans le visible sur la transmission dans l'infrarouge :

$$FQR = \frac{T(400 - 800 \text{ nm})}{T(800 - 2000 \text{ nm})} \quad (1.2)$$

Le  $FQR$  un facteur de qualité arithmétique et non plus énergétique. Il informe directement de la qualité d'un vitrage puisqu'il considère à la fois les notions de transparence de la vitre et d'isolation thermique. Plus le  $FQR$  sera grand, meilleures seront les propriétés des vitrages.

## **I.2. Des modes de transfert thermique/solaire à une stratégie d'isolation**

Les phénomènes optiques à la traversée d'un matériau peuvent être classés en un nombre réduit de phénomènes (Fig. I.4) [9, 10].



**Fig. I.4** - La propagation de la lumière à travers une paroi.

Au contact du milieu, une partie de la lumière incidente est réfléchiée : c'est le phénomène de réflexion. Cette réflexion peut être spéculaire dans le cadre d'un faisceau collimaté sur une surface plane ou diffuse dans les autres cas. La partie de la lumière qui n'est pas réfléchiée est propagée dans le matériau. Lors de cette propagation, l'onde lumineuse est tout d'abord réfractée. Puis, il peut se produire des phénomènes d'absorption et de diffusion (diffusion due à des défauts, des impuretés

ou même des particules en inclusion) qui atténuent le signal transmis en sortie du matériau. Enfin, une partie de l'onde absorbée peut être réémise par des phénomènes de luminescence (cas particulier des matériaux luminescents à désexcitation radiative) ou transfert par convection (suite à l'échauffement d'un matériau par désexcitation par phonons) ou enfin, par rayonnement thermique (décrit par l'émissivité du corps considéré).

D'un point de vue énergétique, en considérant un matériau non luminescent et en considérant les absorptions réémises comme transmises, l'intensité lumineuse incidente est égale à l'intensité des intensités réfléchi, absorbée, diffusée et transmise. Ainsi, pour un milieu matériel non luminescent, on peut définir la relation suivante :

$$R + A + D + T = 1 \quad (1.3)$$

avec  $A$  la fraction de lumière absorbée,  $R$  la fraction de lumière réfléchi,  $D$  la fraction de lumière diffusée et  $T$  la fraction de lumière transmise.

Nous avons vu précédemment que l'isolation thermique des vitrages est liée notamment au facteur solaire et au facteur de qualité  $FQR$ , préalablement défini. Les vitrages doivent, dans le cas idéal, rester entièrement transparents dans le domaine du visible et parfaitement opaques dans le domaine des rayonnements infrarouge (cf. 1.1.3.a). D'après l'équation 1.3, il est possible de limiter cette transmission dans l'infrarouge en jouant sur trois facteurs : l'absorption, la diffusion et la réflexion du matériau.

### 1.2.1. Isolation par absorption

L'absorption est liée à la quantité de matière traversée par une loi de type Beer-Lambert. La transmission en sortie du matériau s'en trouve diminuée suivant la relation :

$$T = \exp\left(-\frac{4\pi k l}{\lambda}\right) \quad (1.4)$$

où  $k$  est la partie imaginaire de l'indice optique du matériau et  $l$  l'épaisseur de matière traversée. Il est à noter que le coefficient d'absorption  $S_a$  est défini par l'équation :

$$S_a = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.5)$$

Améliorer l'isolation des vitrages en jouant sur les propriétés d'absorption implique de travailler sur des épaisseurs traversées ( $l$ ) de film conséquentes.

Cependant, l'émissivité d'un corps augmente parallèlement avec l'augmentation de l'absorptivité de ce dernier. En effet, en considérant un corps quelconque, dont les propriétés diffèrent peu d'un corps noir, placé dans une enceinte portée à la température  $\theta$ , et en équilibre thermique avec cette enceinte, la loi de Kirchhoff [4] indique que l'émissivité d'un corps est égale à son coefficient d'absorption (loi de conservation de l'énergie). Ainsi on a :

$$S_a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \quad (1.6)$$

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'émissivité et  $S_a(\lambda)$  le coefficient d'absorption. Pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , le corps absorbe une partie du rayonnement  $E(\lambda)$  qu'il reçoit et émet un rayonnement propre  $E(\lambda)^*$ , avec conservation directionnelle de l'onde considérée. Le coefficient d'émissivité est ainsi défini par :

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{E^*(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (1.7)$$

Le corps émet pour chaque longueur d'onde un rayonnement égal au rayonnement émis par un corps noir porté à la même température multiplié par le coefficient d'absorption du corps considéré.

Cette loi indique donc que pour une paroi assimilable à un corps noir en équilibre thermique avec le milieu environnant, l'isolation par absorption est totalement inefficace puisque suivie de réémission aux mêmes directions et mêmes longueurs d'onde. Cependant, il est clair qu'un corps réel ne va pas se comporter tel un corps noir idéal, puisque l'absorption va être suivie d'une part importante de relaxation par phonons (avec donc échauffement) et donc de maintien en équilibre avec le milieu extérieur par convection et non uniquement par réémission de rayonnements. La réémission rayonnée se fera très principalement dans le domaine des infrarouges thermiques (de longueur d'onde supérieure à 5  $\mu\text{m}$ , pour des corps de température proche de la température ambiante).

Afin d'utiliser des films absorbeurs infrarouge pour isoler thermiquement les vitrages, une stratégie pour limiter le transfert de chaleur par réémission dans l'infrarouge thermique, est par exemple, d'intercaler entre la vitre et le film absorbeur un gaz (air) libre de convection.

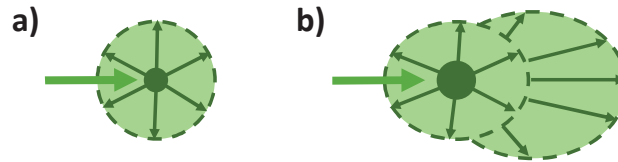
### **1.2.2. Isolation par diffusion**

La diffusion est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière se propageant dans un milieu quelconque, est dévié dans de multiples directions par une interaction avec des objets (inclusions) d'indices de réfraction différents de celui du milieu de propagation [9, 10]. En ce sens, le phénomène de réflexion peut être également associé à de la diffusion « arrière » et « spéculaire » (répondant aux lois de géométrie optique de Snell-Descartes).

Il existe deux théories descriptives des phénomènes de diffusion suivant la taille des diffuseurs qui entrent en jeu : diffusion de Rayleigh et diffusion de Mie.

Lorsque la taille des particules est petite devant les longueurs d'onde du visible, typiquement inférieure à quelques dizaines de nanomètres, on parle de diffusion de Rayleigh. La lumière incidente est diffusée de manière isotrope dans toutes les directions.

Lorsque la taille des particules devient égale ou supérieure au dixième de la longueur d'onde, on parle de domaine de diffusion de Mie. La répartition spatiale de la lumière diffusée n'est plus isotrope et dépend fortement de la forme des diffuseurs (sphères, cylindres, plaquettes,..) et de leur taille. Plus le diamètre d'un diffuseur sphérique augmente, plus la lumière est diffusée vers l'avant, plus le diagramme de diffusion devient lobé et certaines directions sont alors privilégiées (Fig. 1.5).



**Fig. I.5** – Diffusion isotrope de Rayleigh (a) et diffusion vers l’avant de Mie (b).

L’intensité diffusée isotrope (Rayleigh) est inversement proportionnelle à la puissance 4 de la longueur d’onde et proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 6 (équation 1.8). En effet, dans le cas d’un faisceau incident de lumière non polarisé  $I_0$  diffusé par un seul diffuseur, l’intensité de la lumière diffusée  $I_s$  est donnée par [11] :

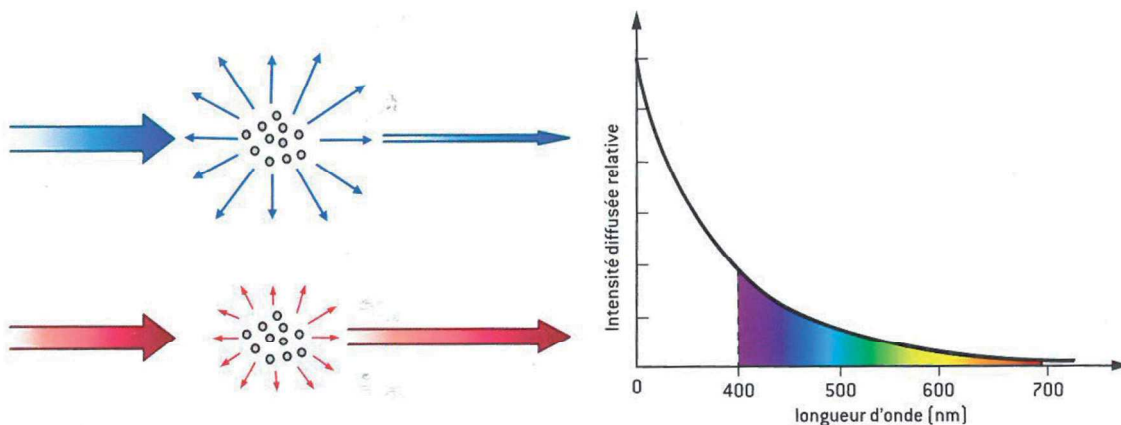
$$I_s = I_0 \frac{8\pi^4 a^6}{2r^2 \lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.8)$$

Cette équation prend en considération une mesure effectuée à une distance  $r$  du diffuseur,  $\theta$  est l’angle entre le faisceau incident et la direction du faisceau diffusé,  $a$  est le diamètre de la particule diffusante,  $\lambda$  est la longueur d’onde de l’onde incidente et  $m$  est l’indice de réfraction relatif de la particule donné par :

$$m = \frac{n_p}{n_m} \quad (1.9)$$

où  $n_p$  est l’indice de réfraction de la particule et  $n_m$  est l’indice de réfraction du milieu environnant.

Pour une lumière incidente blanche, le bleu sera donc beaucoup plus intensément diffusé que le rouge (Fig. I.6). C’est ainsi que s’explique le bleu du ciel, où les centres diffuseurs sont les molécules d’oxygène et d’azote (diamètre de l’ordre de 0,1 nm) éclairées par la lumière solaire. De plus, si le nombre de diffuseurs décroît, l’effet décroît aussi. C’est pourquoi, lorsque l’on monte en altitude, la concentration en diffuseurs contenus dans l’atmosphère décroissant, la diffusion de la lumière solaire s’amenuise et le ciel s’obscurcit lentement jusqu’à devenir noir pour les astronautes.

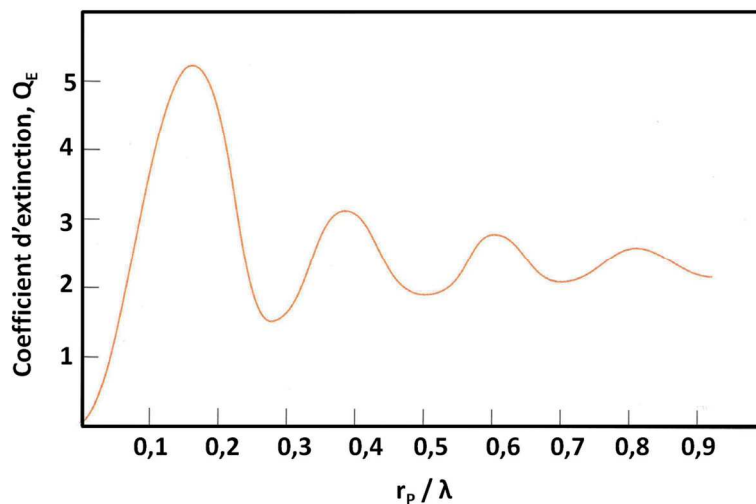


**Fig. I.6** - Diffusion de la lumière par des particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d’onde. L’intensité diffusée, proportionnelle à  $1/\lambda^4$ , est plus importante dans le bleu que dans le rouge [7].

Lorsque de la lumière parvient à des centres diffuseurs de taille plus importante (à partir d'un diamètre égal au dixième de la longueur d'onde), les couleurs que ceux-ci renvoient (diffusent) sont plus variées que le simple bleu de Rayleigh. La diffusion de Mie, alors descriptive du phénomène, dépend peu de la longueur d'onde : la lumière diffusée présente une couleur sensiblement identique à celle de la lumière incidente.

Dans le cas de la théorie de Mie, la dépendance de l'intensité diffusée avec la taille des centres diffuseurs est complexe et rarement explicitée dans la littérature. Néanmoins, le calcul du coefficient d'extinction pour des sphères a été proposé par Mie.

Le coefficient d'extinction  $Q_E$  est fonction de la taille des particules, de la longueur d'onde, mais aussi des indices de réfraction de la particule et du milieu extérieur [12]. Lorsque l'on simule l'évolution du coefficient d'extinction  $Q_E$  avec le paramètre de taille  $r_p/\lambda$  (où  $r_p$  est le rayon des particules), la fonction résultante est décrite par une sinusoïde amortie (Fig. 1.7) qui atteint un premier maximum pour  $a = \lambda/10$  ( $r_p/\lambda = 0,2$ ).



**Fig. 1.7** – Courbe modélisant le coefficient d'extinction  $Q_E$  à une longueur d'onde de 550 nm pour une particule de  $\text{TiO}_2$  d'indice optique 2,7 dispersée dans une huile d'indice optique 1,5 [10].

Dans le cas du régime de Rayleigh ( $r_p/\lambda \leq 0,2$ ),  $Q_E$  augmente nettement avec  $1/\lambda$ , confirmant ainsi le fait que le bleu diffuse plus que le rouge pour un tel régime. Dans le cas du régime de Mie ( $r_p/\lambda \geq 0,2$ ),  $Q_E$  évolue peu avec la longueur d'onde (la sinusoïde étant rapidement amortie après le premier maximum atteint pour  $r_p/\lambda = 0,2$ ) : l'intensité lumineuse diffusée est globalement identique quelle que soit la longueur d'onde.

Enfin, l'intensité de la lumière diffusée augmente avec la différence entre les indices de réfraction du centre diffuseur et du milieu d'accueil ( $m$  augmente dans l'équation 1.9). Ainsi, les peintures blanches modernes contiennent des particules d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  choisi pour son indice de réfraction très élevé ( $n = 2,7$ ) comparé à l'indice du liant qui les entoure ( $n = 1,5$ ). Ces diffuseurs sont le siège d'une forte diffusion de Mie et produisent une couleur blanche éclatante. Par contre, les nuages sont d'un blanc moins intense (ils gardent un caractère translucide) car les gouttelettes d'eau qui y constituent les diffuseurs (diffuseurs de Mie) ont un indice plus faible ( $n = 1,3$ ) et sont entourées d'air ( $n = 1$ ).

Dans tous les cas, la dépendance des lois de diffusion (Rayleigh ou Mie), et notamment en fonction de la longueur d'onde, montre l'impossibilité de proposer un matériau à la fois opaque aux infrarouges (en tant que barrière diffusante) et transparent dans le domaine du visible. Autrement dit, les aspects diffusifs produiront une opacité indésirable dans le domaine du visible avant d'avoir des effets bénéfiques dans le domaine des infrarouges.

### 1.2.3. Isolation par réflexion

Lorsque la taille des diffuseurs est très grande devant la longueur d'onde (c'est le cas lorsque la lumière rencontre la surface d'un film), les lois de l'optique géométrique sont applicables. Les propriétés optiques d'un film mince assimilable en première approximation à une interface matériau/milieu extérieur, sont caractérisées par la réflectivité  $R$  et la transmittance  $T$  de cette interface. Dans le cas d'une incidence normale (c'est-à-dire dans le cas d'une lumière colimatée et perpendiculaire à l'interface),  $R$  et  $T$  dépendent de l'indice complexe  $\tilde{n}_1 = n_1 + k_1$  du matériau ainsi que de l'indice  $n_2$  du milieu extérieur [11]:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \quad \text{d'où} \quad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \quad (1.10)$$

La réflectivité prend en compte l'aspect absorbant du matériau par l'intermédiaire du coefficient  $k_1$  et est d'autant plus importante que la différence d'indice de réfraction entre le matériau et le milieu extérieur est grande. A l'interface milieu extérieur/matériau, le bilan des flux lumineux donne  $R + T = 1$ .

Les procédés actuels d'isolation thermique des baies vitrées sont basés sur leur revêtement par des couches fortement réfléchives dans l'infrarouge et peu réfléchives dans le domaine du visible.

## 1.3. Les familles de matériaux pour l'isolation des vitrages

### 1.3.1. Modèle de Drude-Lorentz : matériaux à fréquence plasma

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites en identifiant les électrons à des oscillateurs harmoniques simples qui, sous l'effet d'un champ électrique (lumière source), oscillent autour de leur position d'équilibre [9, 13]. Le modèle de Lorentz permet de décrire l'absorption sélective en longueur d'onde par les électrons liés du matériau, c'est-à-dire les électrons soumis au potentiel des noyaux (force de rappel). Ce modèle s'applique surtout aux matériaux isolants où tous les électrons sont liés. Pour les métaux ou les semi-conducteurs dopés, où les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres, il faut appliquer le modèle de Drude, cas particulier du modèle de Lorentz sans force de rappel. Dans ce modèle, les électrons libres du matériau sont assimilés à un gaz électronique et leur comportement est décrit par une fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  dont les parties réelle et imaginaire sont définies par :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad (1.11)$$

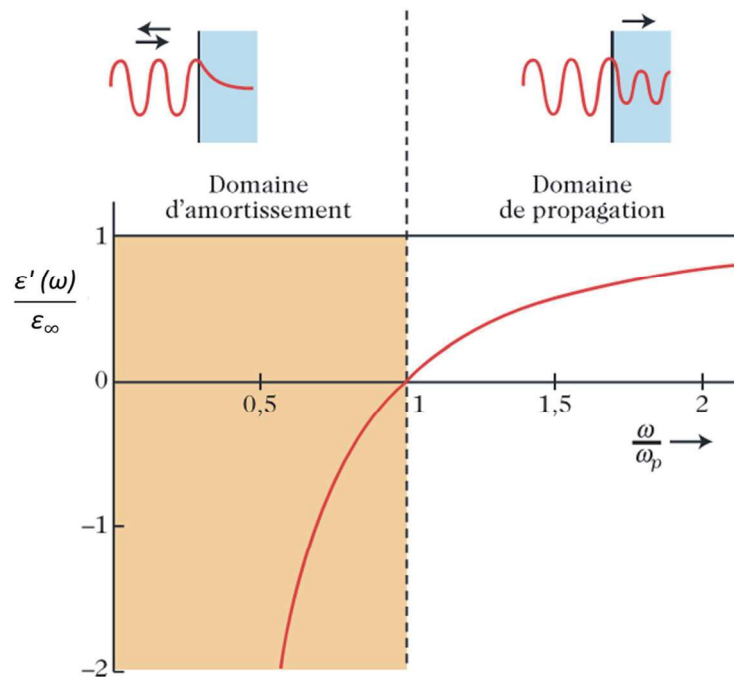
où  $\epsilon_\infty$  est la permittivité à haute-fréquence (sans unité),  $\omega_p$  la fréquence plasma,  $\omega$  la fréquence de l'onde source,  $\tau$  le temps de relaxation (temps moyen entre deux collisions électrons-phonons),  $m_c^*$  la masse effective de l'électron (kg) et  $e$  sa charge (C). La fréquence plasma, qui correspond à la fréquence de résonance pour laquelle les électrons vont vibrer de manière collective, est donnée par la relation :

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m_c^*} \quad (I.12)$$

avec  $N$  le nombre de charges libres par unité de volume ( $m^{-3}$ ) et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $F.m^{-1}$ ). Le temps de relaxation est lié à la mobilité des porteurs  $\mu$  par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e}{\mu m_c^*} \quad (I.13)$$

La fréquence plasma peut être assimilée à une fréquence de coupure. Pour des fréquences inférieures à la fréquence plasma ( $\omega < \omega_p$  et  $\epsilon' < 0$ ), l'absorption est forte. L'onde s'amortit et est pratiquement totalement réfléchi. Pour des fréquences supérieures à la fréquence plasma ( $\omega > \omega_p$  et  $\epsilon' > 0$ ), le matériau est transparent et il y a propagation de l'onde électromagnétique (Fig. I.8).



**Fig. I.8** – Variation de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  d'un gaz d'électrons libres au voisinage de la fréquence plasma [9].

Par ailleurs, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées à l'indice optique complexe  $\tilde{n} = n + ik$  du matériau par les relations suivantes [11] :

$$\epsilon' = n^2 + k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad (I.14)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon''^2 + \epsilon'^2} + \epsilon'}{2}} \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon''^2 + \epsilon'^2} - \epsilon'}{2}} \quad (I.15)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction,  $k$  le coefficient d'extinction ou d'absorption.

Il est ainsi possible de modéliser l'évolution des indices optiques avec la longueur d'onde pour une fréquence plasma  $\omega_p$  donnée (soit une longueur d'onde plasma  $\lambda_p$  donnée). Cette modélisation est réalisée à mobilité et permittivité haute fréquence fixées.

La Fig. I.9 présente l'évolution des indices  $n$  et  $k$  pour un matériau de longueur d'onde plasma  $\lambda_p$  de  $1\ \mu\text{m}$ , de permittivité à haute fréquence égale à  $\epsilon_\infty = 4$  ( $n_0 = \epsilon_\infty^{\frac{1}{2}} = 2$ ) et dont les porteurs libres ont une masse effective  $m_c^* = 0,3 m_e$ . [14] et une mobilité de  $20\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [15], c'est-à-dire pour des paramètres proches de ceux proposés dans la littérature sur des phases ZnO dopé de type  $n$ . La fréquence plasma se matérialise par une augmentation brutale du coefficient d'extinction  $k$  couplée à une diminution de l'indice de réfraction  $n$  (Fig. I.9). A la longueur d'onde plasma, les indices  $n$  et  $k$  sont par définition égaux (équation I.15). Pour de grandes longueurs d'onde, le matériau devient très opaque aux rayonnements à la fois par absorption ( $k$  très élevée) et, lorsqu'il est mis en forme sous forme de film mince, par réflexion (équation I.10).

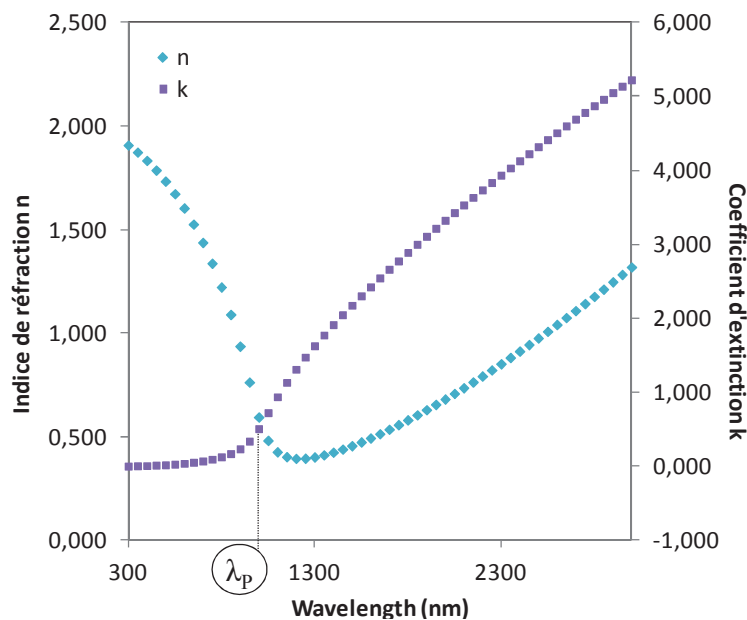


Fig. I.9 - Evolution des indices  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde pour  $\lambda_p = 1\ \mu\text{m}$ .

### I.3.2. Modèle de bandes : métaux, semi-conducteurs et isolants

Nous venons de voir l'intérêt des matériaux à fréquence plasma pour faire barrière aux rayonnements de grandes longueurs d'onde (dans notre cas les rayonnements infrarouge). Néanmoins, il est nécessaire d'introduire de nouvelles notions basées sur le modèle de bande qui permettent d'illustrer l'absorption relative aux transitions électroniques au sein d'un matériau. Ce phénomène peut notamment affecter les propriétés de transmission du matériau dans le visible.

Dans un solide, on ne parle plus de niveaux d'énergie discrets accessibles aux électrons, mais de bandes d'énergies (avec une certaine dispersion en énergie). En effet, pour un atome isolé, les électrons sont sur des niveaux d'énergie quantifiés. La création d'une simple molécule conduit par levée de dégénérescence à des niveaux liants et anti liants (orbitales moléculaires) à partir des orbitales atomiques de valence des atomes liés. Quand un solide est formé, ces niveaux discrets se



densifient pour former une bande d'énergie continue. Les états liants, de plus faible énergie, se regroupent pour former la bande de valence et les électrons situés dans cette bande contribuent à la cohésion locale du cristal. Les états anti liants, de plus haute énergie, vont quant à eux former la bande de conduction du matériau et les électrons qui la peuplent sont dits délocalisés [9, 16].

Les propriétés optiques du matériau dépendent du remplissage des bandes par les électrons (Fig. I.10). Dans le cas d'un métal, la bande de conduction est partiellement remplie et la conductivité est donc élevée (forte concentration d'électrons délocalisables). Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, la bande de conduction est vide car au-dessus de l'énergie de Fermi. Un électron doit au moins recevoir l'énergie équivalente à la valeur de la largeur de bande interdite séparant bande de valence et bande de conduction (énergie de gap) pour pouvoir effectuer une transition vers la bande de conduction et conférer au matériau un caractère semi-conducteur. Cette énergie de gap ( $E_g$ ) est liée à la longueur d'onde  $\lambda_g$  par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (I.16)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière. La distinction entre isolant et semi-conducteur réside uniquement dans la valeur de la largeur de la bande interdite, c'est à dire dans l'énergie d'activation nécessaire pour franchir ce gap. Par convention, on parle d'isolants pour des valeurs de bande interdite supérieures à 3 eV.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) pour cette transition est calculé d'après la relation [17, 18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (I.17)$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $B$  une constante et  $E_g$  l'énergie de gap.

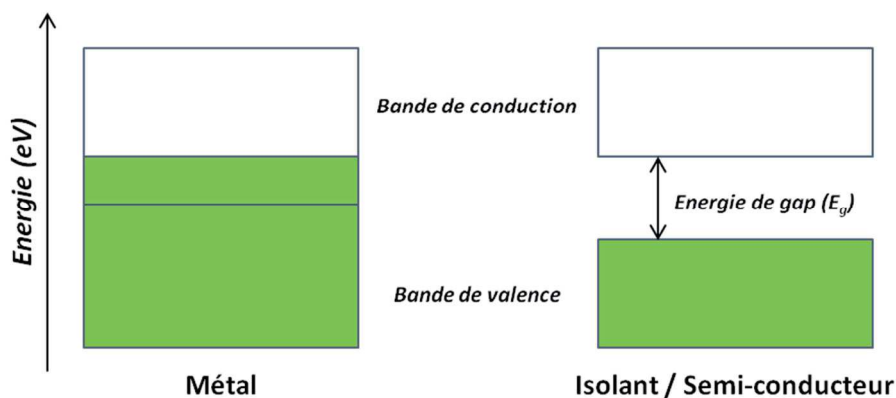


Fig. I.10 - Schéma de bandes de matériaux métalliques, semi-conducteurs et isolants.

Concernant la couleur de corps des matériaux, elle provient de l'absorption ou non des longueurs d'onde du visible (1,5 - 3 eV) qui peut être décrite à partir du modèle de bandes. Pour un métal, où il y a superposition de la bande de valence et de la bande de conduction, une faible énergie suffit à créer un mouvement électronique. Toutes les longueurs d'onde pénétrant le matériau sont absorbées. L'éclat métallique confère cependant un aspect « brillant » aux métaux [19]. Dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, seuls les photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite sont absorbés. Pour les isolants, le gap est supérieur à 3 eV, la lumière de la gamme du

visible ne permet donc pas l'excitation d'électrons vers la bande de conduction. Conséquemment, les isolants sous forme pulvérulente sont « blancs », ou du moins ne présentent pas de couleur provenant de transitions électroniques au travers du gap. Un matériau isolant sous forme massive et exempt de centres diffuseurs est transparent au visible.

### I.3.3. Comparaison des propriétés optiques des métaux et des TCOs

Les propriétés optiques des métaux et des semi-conducteurs peuvent être comparés à travers les modèles précédents à partir de leur nombre de porteurs et de leur couleur de corps.

Les métaux possèdent à température ambiante une importante concentration en électrons libres ( $10^{22}$  à  $10^{24}$   $\text{cm}^{-3}$  [11]) qui place leur fréquence plasma dans l'UV. Pour donner quelques exemples, les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) ont des fréquences plasma entre 150 et 350 nm [13, 20]. Les métaux à valence multiples (Mg, Al) ont des fréquences plasma entre 80 et 120 nm [13]. L'argent, qui est le métal le plus couramment utilisé pour des applications de vitrage, a une fréquence plasma de 330 nm [11] (Fig. I.11). Avec ce positionnement de fréquence plasma, les métaux sont opaques aux rayonnements du visible et de l'infrarouge et présentent, selon l'équation I.10, une forte réflectivité expliquant leur éclat métallique [19]. Concernant leur couleur de corps, nous avons vu qu'un métal absorbe toutes les longueurs d'onde du visible. L'absorption liée aux transitions électroniques ainsi que la réflectivité liée à la fréquence plasma posent problème dans le domaine du visible pour des applications de type vitrage puisque, la transparence de la vitre n'est assurée que par l'extrême finesse des films métalliques déposés. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorption augmente avec la concentration en particules absorbantes, soit avec l'épaisseur de film. Afin de limiter l'absorption dans l'infrarouge, la stratégie serait de travailler sur des films très fins (épaisseur égale à une dizaine de nanomètres) placée entre deux films diélectriques [21, 22, 23]. Ce système de multicouches permet de conserver une assez bonne transparence de l'ensemble.

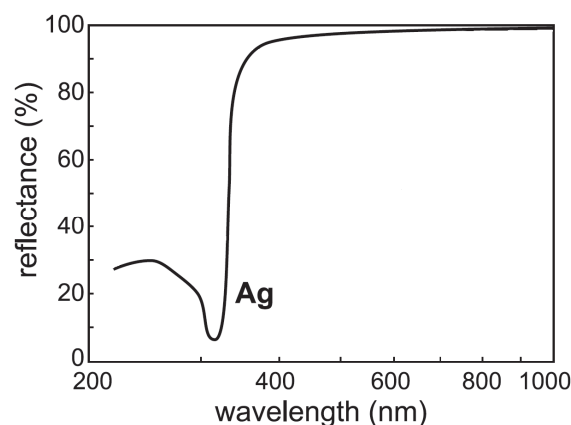


Fig. I.11 - Réflectivité d'un film d'argent [24].

Dans les semi-conducteurs, un dopage est nécessaire pour générer une conduction électronique satisfaisante à température ambiante. Un dopage aliovalent provoquera l'apparition de porteurs libres afin de conserver l'électronneutralité du matériau. Si la charge de compensation est un électron, le semi-conducteur est dit de type  $n$ , si la charge de compensation est un trou, le semi-conducteur est dit de type  $p$  (Fig. I.12). Les semi-conducteurs dopés ont des concentrations en électrons libres inférieures à ceux des métaux ( $10^{16}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ , à température ambiante [11]) et

donc une fréquence plasma beaucoup plus haute en longueur d'onde. La couleur de corps d'un semi-conducteur est, quant à elle, déterminée par la valeur de l'énergie de gap. Si le matériau a une énergie de gap de l'ordre de 3 eV, comme c'est le cas pour l'oxyde de zinc, on aura une absorption dans l'ultraviolet et une bonne transparence dans le visible. Il existe une classe particulière de semi-conducteurs qui réunit les propriétés de transparence à celle de conduction électronique : les TCO (Transparent Conductive Oxides) ou oxydes transparents conducteurs. Présentant des concentrations en électrons libres de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  [25, 26], les TCOs ont une fréquence plasma dans l'infrarouge, voire le proche infrarouge (NIR).

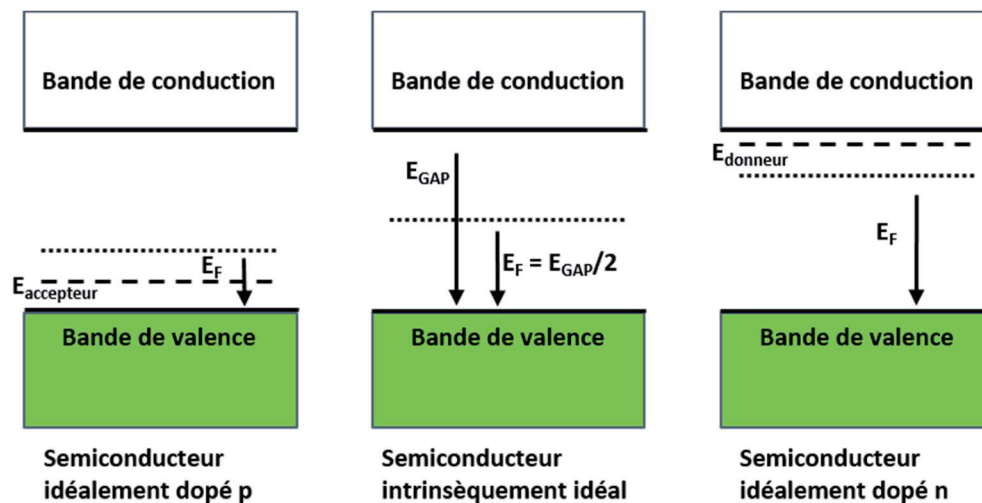
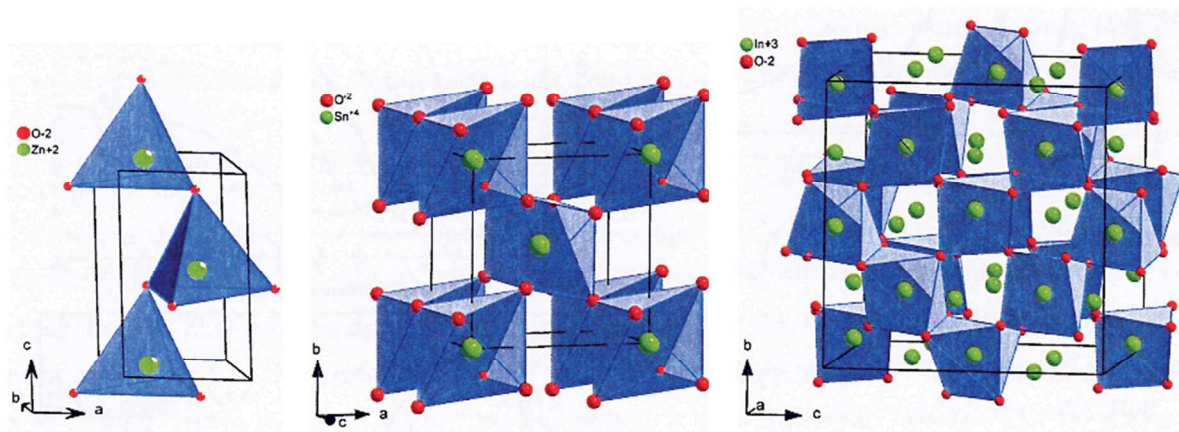


Fig. I.12 - Schéma de la position des défauts dans le gap.

#### I.3.4. Les différentes familles de TCOs

Les propriétés originales des TCOs laissent envisager une large gamme d'application. Depuis la réalisation en 1907 du premier film conducteur d'oxyde de cadmium (CdO) par Bädeker [27], les TCO suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs. Des études sont encore menées sur le CdO bien qu'il soit hautement toxique [28]. Parmi les TCOs les plus fréquemment utilisés à l'heure actuelle on distingue trois grandes familles à base de composés binaires : oxyde de zinc (ZnO), oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), ou bien oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [25, 26, 29]. Ces oxydes cristallisent dans des groupes d'espace différents :  $P6_3mc$  pour ZnO,  $P4_2mnm$  pour  $\text{SnO}_2$  et  $la-3$  pour  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Fig. I.13).

D'un point de vue empirique, on remarque que les cations métalliques de ces oxydes ont la même structure électronique  $(n-1)d^{10}ns^0$ . Il faut savoir que, dans ces oxydes, les orbitales 2p de l'oxygène constituent majoritairement la bande de valence et que les premières orbitales vides des cations métalliques constituent le bas de la bande de conduction [30]. L'utilisation d'éléments métalliques présentant une configuration électronique avec des couches d partiellement remplies serait responsable de la création de phénomènes d'absorption dans le visible par transition électronique intra-atomique (transition d-d) au sein de ces éléments. Enfin, parce que constituée principalement de l'orbitale ns du cation, la bande de conduction est une bande très étalée. Or, des études ont montré que les meilleurs TCOs ont une grande dispersion en énergie de la bande de conduction permettant une meilleure mobilité des électrons et donc une meilleure conduction [31, 32].



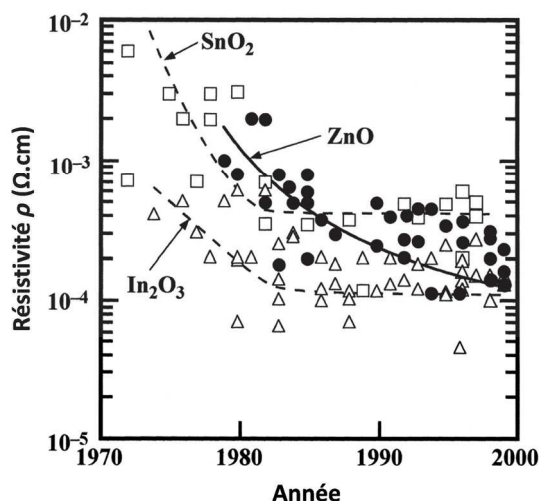
**Fig. 1.13** - Structures cristallines des TCOs les plus usuels (ZnO, SnO<sub>2</sub> et InO<sub>3</sub>).

Il existe d'autres matrices que celles citées précédemment dont les cations métalliques possèdent la structure électronique désirée. Les pyrochlores et les pérovskites en sont des exemples. Cependant, ces structures acceptent facilement des écarts à la stœchiométrie anion-cation et ainsi le dopage aliovalent peut être non pas compensé par la création de porteurs libres, mais par des écarts à la stœchiométrie. De telles structures dont la composition chimique possède un rapport de stœchiométrie anion/cation « souple » sont donc à bannir.

Jusqu'à nos jours, la plupart des études sur les TCOs sont basées sur les composés binaires ZnO, SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés avec des impuretés (Tableau I.1). Actuellement, le TCO le plus performant en terme de compromis entre grande transparence, forte conduction électrique et résistance chimique et mécanique, est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) qui, sous forme de film, possède la plus forte conductivité à température ambiante (10<sup>4</sup> S/cm pour les meilleurs films commerciaux) [26] (Fig. I.14). La résistivité des films étant dépendante du mode de synthèse, il est possible d'obtenir des films ITO avec une conductivité de l'ordre de 10<sup>5</sup> S/cm en utilisant une méthode de dépôt par ablation laser ou PLD (Pulsed Laser Deposition) [29]. La densité de charge dans les films ITO est de l'ordre de 10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>, ce qui permet la réflexion de 90 % des rayonnements de l'infrarouge par positionnement adéquat de la fréquence plasma à la frontière visible-infrarouge. Cependant, l'ITO reste coûteux à cause de la rareté et du prix de l'indium. Avec des caractéristiques électriques et optiques qui se rapprochent de l'ITO, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al ou AZO) ou au gallium (ZnO : Ga ou GZO) apparaît comme un bon candidat de substitution. Agura *et coll.* ont récemment rapporté des travaux sur des films AZO préparés par PLD avec des résistivités de l'ordre de 10<sup>-5</sup> Ω.cm [33].

Matériau	Dopants
ZnO	Al, Ga, B, In, F, Y, V, Sc, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te

**Tableau I.1** - Récapitulatif des dopants pour les matrices TCO usuelles [25, 26, 29, 34, 35]



**Fig. I.14** - Résistivités référencées dans la littérature (1970-2000) pour des TCO dopés et non dopés de matrice binaire de type  $\text{SnO}_2$  ( $\square$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\Delta$ ) et  $\text{ZnO}$  ( $\bullet$ ) [34].

Afin d'augmenter encore la conductivité des TCOs sans dégrader leur transparence, d'autres stratégies sont à l'étude telles que la réalisation d'oxydes ternaires mais aussi l'utilisation d'une matrice binaire-binaire ou ternaire-ternaire à partir des composés cités précédemment [29, 34, 36]. Parmi les oxydes ternaires récemment développés, nous pouvons signaler des travaux sur  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [37, 38],  $\text{GaInO}_3$  [39] et  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  [40]. Il est à noter qu'avec une résistivité de l'ordre de celle des films ITO et un coût plus faible que ces derniers,  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  est particulièrement prometteur.

Diverses méthodes de fabrication des films TCO sont répertoriées dans la littérature. Généralement, il s'agit de techniques de dépôt telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation, le dip-coating, le spin-coating ou encore la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [25, 35]. Cependant ces techniques de dépôt restent coûteuses à transférer à grande échelle.

Enfin, les applications des TCOs sont diverses telles que dans l'électronique pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [41], de cellules solaires [42], de transistors [43, 44] ou encore de détecteurs de gaz [45]. Une autre application est la fonctionnalisation des vitrages. On retrouve par exemple l'utilisation de TCO pour la réalisation de vitrages électrochromes [46]. La conductivité électronique pour l'ensemble de ces applications est réellement un enjeu, les films de TCO étant utilisés comme matériau de transport électronique. Cependant, dans le contexte de notre étude, à savoir la réalisation de films isolants par absorption ou réflexion des longueurs d'onde infrarouge, le critère de conductivité surfacique n'est pas un paramètre primordial. Ce qui compte ici, c'est d'assurer via le dopage une forte concentration de porteurs de charge, de manière à obtenir une fréquence plasma positionnée à la frontière visible-infrarouge afin d'optimiser le facteur solaire de nos matériaux (cf. I.1.3.b).

#### **I.4. Matériaux et procédés pour l'isolation des vitrages**

##### **I.4.1. Procédés d'isolation actuels**

Les vitrages à isolation thermique sont majoritairement des vitrages sur lesquels une fine couche de métaux nobles ou d'oxydes métalliques est déposée par un procédé physique de dépôt. Ainsi, la société Saint-Gobain commercialise des vitrages sur lesquels une fine couche de métaux

nobles (le plus souvent à base d'argent) est déposée très principalement par pulvérisation cathodique tels que les verres Planistar®, Planitherm®, Cool Lite®. D'autres techniques de dépôts chimiques sont possibles : évaporation, dip-coating (Fig. I.15), spin-coating [47, 48, 49] ou encore CVD [50]. Dans ce système, la couche métallique permet au vitrage de réfléchir les infrarouges. Afin d'assurer une bonne transmission dans le visible, le film métallique doit être le plus fin possible. A l'heure actuelle, des systèmes multicouches sont également développés dans lesquels la fine couche de métal « active » se trouve comprise entre des couches de matériaux diélectriques d'indices de réfraction optimisés permettant d'augmenter les propriétés de transmission dans le visible [51, 52].

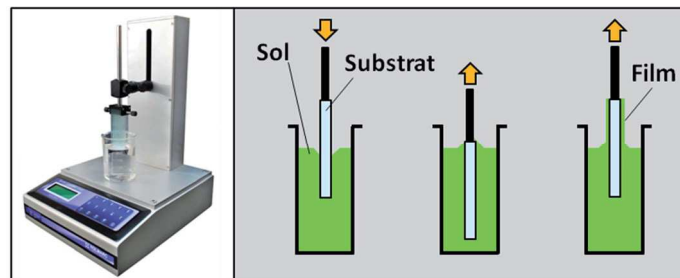


Fig. I.15 - Montage de dip-coating.

Les films déposés par procédé physique sont généralement dense et donc peu diffusifs. On peut donc traiter leurs propriétés optiques en considérant la relation  $A + R + T = 1$ . Maki *et coll.* ont par exemple réalisé des films ITO par CVD dont les caractéristiques optiques sont présentées en Fig. I.16 [50].

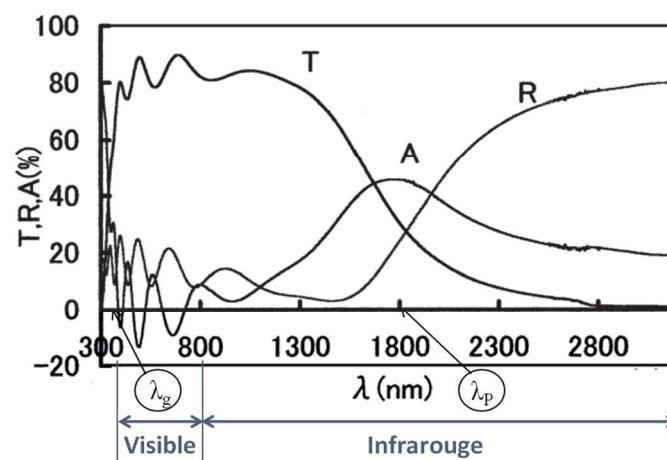


Fig. I.16 – Transmittance, réflectance et absorbance pour un film d'ITO de 100 nm d'épaisseur [50]. Le pic d'absorption due à l'excitation plasmon est observé autour de 1800 nm.

Les films ITO présentent deux longueurs d'onde de coupure  $\lambda_g$  et  $\lambda_p$  liées respectivement au gap optique et à la fréquence plasma du matériau (*cf.* I.3.1 et I.3.2). Dans le cas des films d'ITO (Fig. I.16), la première longueur d'onde  $\lambda_g$  est positionnée à 320 nm ( $E_g$  de l'ordre de 3,9 eV [50]). Elle sépare la zone d'absorption des rayonnements UV (A important) de la zone de transparence au visible (T important), zone dans laquelle il est néanmoins possible d'observer des interférences d'absorption (interfranges entre 320 et 800 nm en Fig. I.16). La seconde longueur d'onde de coupure  $\lambda_p$ , positionnée à 1800 nm, sépare la zone de propagation de l'onde (T important), ici dans le visible et le proche infrarouge, de la zone de réflexion de l'onde (R important) pour les infrarouges plus lointains. A l'approche de  $\lambda_p$ , l'indice  $k$  augmente légèrement (*cf.* I.3.1), ce qui induit une

augmentation du phénomène d'absorption  $A$ . Au-delà de  $\lambda_p$ , les indices  $n$  et  $k$  augmentent considérablement, ce qui entraîne une évolution significative de la réflexion  $R$ , diminuant ainsi le flux de lumière susceptible d'être absorbé ( $A$  décroît). Il est à retenir que les films ITO, comme d'autres films TCO, possèdent une fenêtre optique de transmission uniquement pour les rayonnements compris entre  $\lambda_g$  et  $\lambda_p$ .

La société 3M développe des films adhésifs polymères [53] dont l'avantage réside dans le fait qu'ils permettent non seulement de traiter de nouveaux vitrages mais également des vitrages déjà existants. Parmi ces films, on trouve essentiellement des films polyesters recouverts d'une très fine couche de matériau métallique, réfléchissante des rayonnements solaires, déposée par évaporation thermique. La transmission dans le domaine du visible pour ces films est néanmoins limitée (35 % de transmission en moyenne). Des films multicouches ont alors été développés permettant d'atteindre une transmission jusqu'à 90 %. Il s'agit ici d'une alternance de couches polymères avec des haut et bas indices de réfraction. Cependant, ces films ont des qualités de réflexion infrarouge moindre.

Pour l'instant, l'optimisation des films isolants thermiques pour les vitrages s'inscrit dans une problématique de Sciences des Matériaux où l'objectif est de réaliser les films les plus denses (exempt de centres diffuseurs), les plus fins possible (afin de limiter l'absorption autour de la fréquence plasma au profit de la réflexion), à plus grande échelle et à moindre coût. Le savoir-faire de notre équipe de recherche : synthèse-propriétés de poudres cristallines, n'est pas *a priori* une plus-value vis-à-vis de cette problématique industrielle concentrant tous ses efforts pour améliorer la qualité de « mise en forme » des films d'isolation thermique. Dans la suite de ce manuscrit, nous proposons une réflexion alternative cherchant à optimiser les propriétés optiques du matériau actif (TCO) en jouant sur le positionnement de la fréquence plasma par contrôle du taux de dopants incorporés dans des matrices ZnO. Cette approche de « Chimie du Solide » plus fondamentale que celle empruntée par nos collègues est centrée sur les corrélations entre la position de la fréquence plasma et la quantité introduite en dopant efficace au sein de la structure cristalline würtzite.

#### **1.4.2. Procédés alternatifs envisagés par nos études**

Les propriétés optiques des TCOs peuvent être optimisées en jouant sur la structure du matériau. Dans le but d'avoir une fréquence plasma localisée à la frontière visible-proche IR, il faut maximiser le taux de dopage. Des études précédentes de notre équipe sur la démixtion de phase spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dans les systèmes ZnO dopé  $\text{Al}^{3+}$  [54] ont montré que la démixtion est retardée (le taux d'aluminium incorporé est augmenté) lorsque la taille des grains est faible. En effet, pour de petites particules, la création de nouvelles surfaces par démixtion est demandeuse en énergie. En limitant ainsi la taille des cristallites, la solution solide  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  peut devenir le système thermodynamiquement stable et cela même pour des taux en dopant conséquents. Pour maximiser le taux de dopage, il faut donc travailler avec les particules les plus petites possibles, à savoir des nanoparticules.

Plusieurs conséquences découlent de l'utilisation de petites particules. Tout d'abord, le choix du mode de synthèse devra être adapté à la réalisation de nano-objets. Un contrôle fin du design et de la taille des particules est désormais possible avec le développement du concept de chimie douce [55]. La partie 1.5 de cette introduction bibliographique traitera plus précisément des voies de synthèse de chimie douce des oxydes de zinc. Une autre conséquence (positive) à l'utilisation de

petites particules est liée au fait qu'elles sont peu diffusantes. On peut alors imaginer leur intégration dans différentes matrices pour la réalisation de films épais absorbant les infrarouges tout en restant transparents dans le domaine du visible. De plus, l'élaboration de nanoparticules de morphologie contrôlée peut permettre d'envisager des techniques de dépôts de films minces (réfléchissants les infrarouges) par des voies chimiques (dépôts de suspensions colloïdales) alternatives aux procédés de dépôts physiques actuellement utilisés à large échelle.

Deux stratégies sont alors envisagées pour l'élaboration de revêtements transparents et isolants thermiques (Fig. I.17).

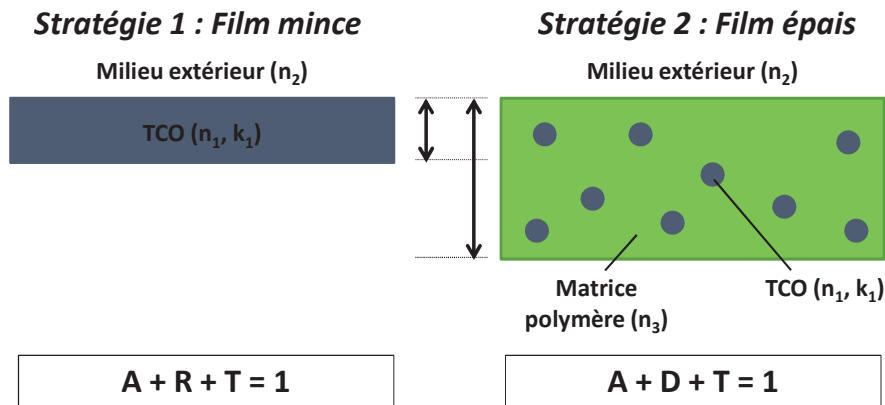


Fig. I.17 - Stratégies envisagées dans notre étude.

La première stratégie consiste à réaliser des films minces, denses, à base de nanoparticules de TCO par procédé de dépôt de solutions (dip coating, spin coating, drop casting, méthode de Langmuir-Blodgett à partir de suspensions de nanoparticules dispersées dans des liquides appropriés). Des travaux utilisant cette stratégie existent déjà dans la littérature. Parmi ceux-ci, on peut citer les travaux de Tang *et coll.* ainsi que les travaux de Hilgendorff *et coll.* sur des films AZO réalisés par dip coating à partir d'une dispersion de nanoparticules AZO en milieu organique [56, 57]. Milliron *et coll.* ont quant à eux obtenu des films AZO avec des propriétés optiques satisfaisantes par drop casting d'une dispersion de nanoparticules AZO en milieu organique [58].

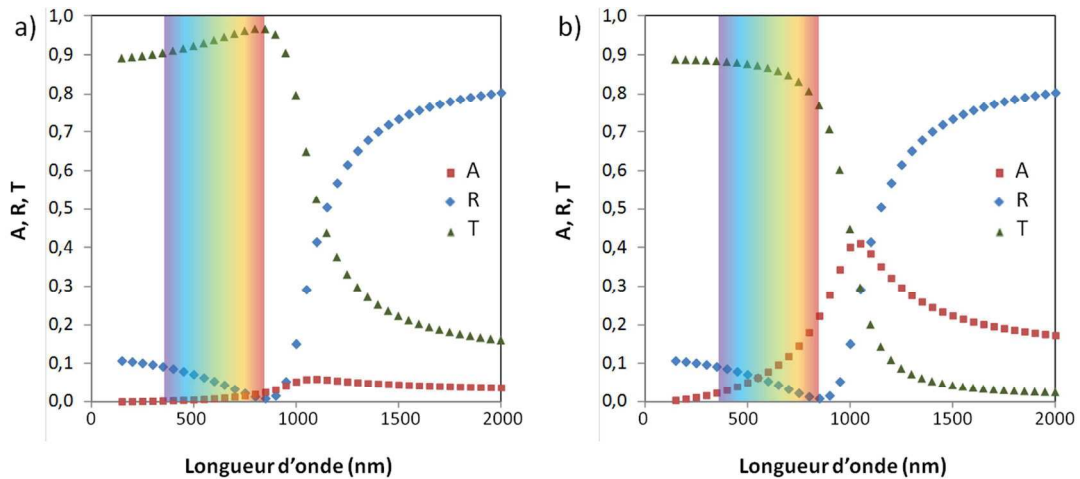
La seconde stratégie, alternative aux procédés actuellement utilisés, consiste en la dispersion dans une matrice polymère d'une poudre aux propriétés optiques escomptées. Cette dernière approche présente l'avantage d'être applicable à grande échelle et sur des vitrages existants.

Pour ces deux types de films, il est intéressant d'observer l'évolution des fractions de lumière absorbée, diffusée, réfléchi et transmise en fonction de la longueur d'onde. Il est possible de modéliser cette évolution à partir des caractéristiques optiques d'un matériau, par exemple pour le jeu d'indice  $n$  et  $k$  tel que présenté précédemment (*cf.* I.3.1) ( $\lambda_p = 1 \mu\text{m}$ ,  $n_o = 2$ ,  $\mu = 20 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ ).

Dans le cas d'un film mince dense, de diffusion négligeable, les caractéristiques optiques sont définies par la relation :  $A + T + R = 1$  (*cf.* I.2). La Fig. I.18 montre l'évolution de  $A$ ,  $T$  et  $R$  en fonction de la longueur d'onde, et cela pour des épaisseurs de film de 10 et de 100 nm. Ici, la réflexion est calculée à partir de l'équation I.10 et l'absorption est déterminée par une loi de Beer-Lambert :

$$A = (1 - R) \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{4\pi k l}{\lambda}\right) \right] \quad (\text{I.18})$$

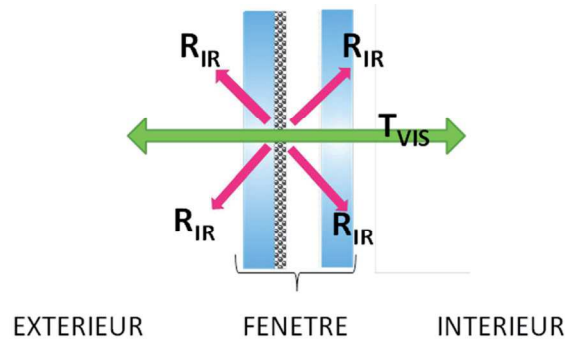




**Fig. 1.18** - Fraction de lumière absorbée ( $A$ ), réfléchi ( $R$ ) et transmise ( $T$ ) pour un film dense et des épaisseurs de film de : a) 10 nm, b) 100 nm.

La réflexion à l'interface matériau/air est indépendante de l'épaisseur de film. L'absorption autour de la fréquence plasma, quasi négligeable pour une épaisseur de film de 10 nm, devient conséquente pour 100 nm. Pour une épaisseur de film de 100 nm, on conserve tout de même une bonne transmission dans le visible (environ 86 % contre 94 % pour des films de 10 nm).

Concernant la mise en place de ces films denses dans un double vitrage, la situation idéale demeure la même que pour les dépôts élaborés par pulvérisation cathodique, à savoir un dépôt sur la partie interne de la vitre extérieure (Fig. 1.19).

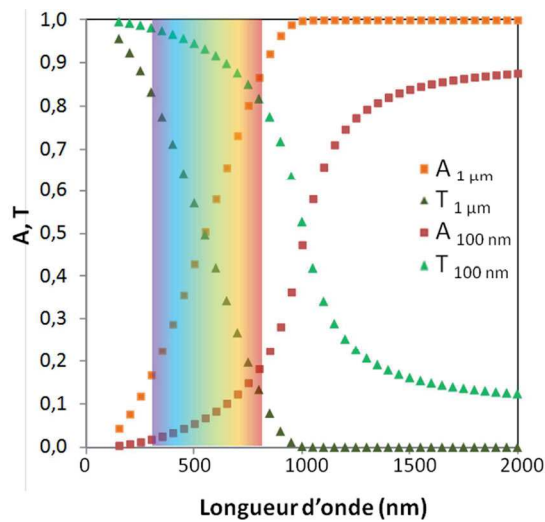


**Fig. 1.19** - Procédé d'isolation des vitrages par dépôt de film mince.

Le film, réflecteur des rayonnements infrarouge, empêche ainsi l'entrée de chaleur par l'extérieur (en été). Sa position interne permet également d'éviter les pertes de chaleur par les vitrages (en hiver). En effet, les rayonnements infrarouge thermiques transmis à travers la vitre intérieure sont ensuite réfléchis par la couche isolante et retransmis à l'intérieur du bâtiment. La transmission de la lumière du visible se fait à travers l'ensemble du système.

Dans le cas d'un film composite « épais », l'épaisseur de particules traversée est le paramètre essentiel permettant d'ajuster les paramètres optiques. En se plaçant en première approximation dans un film composite considéré comme non diffusif et en négligeant la réflexion à l'interface matrice polymère/air, il est possible de simuler l'évolution de l'absorption et de la transmission (on a alors uniquement la relation  $A + T = 1$ ) au travers d'un tel film en fonction de la longueur d'onde en s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert (équation 1.4), et cela pour différentes épaisseurs de particules

traversées. La Fig. I.20 simule l'évolution de  $A$  et  $T$  pour des épaisseurs en particules traversées de 100 nm et de 1  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de particules de TCO traversée peut être contrôlée en jouant à la fois sur la concentration au sein du film composite et sur son épaisseur totale.

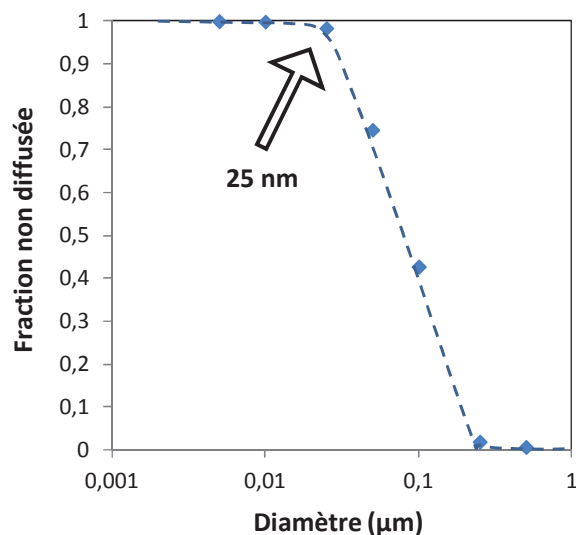


**Fig. I.20** - Evolution des fractions absorbée et transmise en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de particules traversées (100 nm et 1  $\mu\text{m}$ ) en négligeant les fractions réfléchiée et diffusée.

Pour une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , seulement 42 % des rayonnements du visible sont transmis. Pour une épaisseur de 100 nm, 91 % des rayonnements du visible sont transmis, cependant l'absorption dans l'infrarouge est négligeable. Ainsi, il semble qu'il faille se placer dans des conditions intermédiaires, par exemple 500 nm d'épaisseur traversée, pour avoir un bon compromis absorption infrarouge/transmission du visible (bon facteur de qualité solaire  $FQR$ ).

Dans le cas de films composites, on se doit en réalité de ne pas perdre de vue que la principale difficulté consiste à rendre ces films non diffusifs. Afin de prendre en compte le phénomène de diffusion, dans la littérature, il existe des logiciels de calcul permettant de calculer le coefficient de diffusion de films composites constitués d'une matrice et d'inclusions à partir de variables d'entrée descriptives de la matrice et de ses inclusions. Scott Prahl a développé un logiciel, nommé « Mie Calculator » [59], calculant le coefficient d'atténuation totale (en précisant les coefficients d'atténuation de diffusion et d'absorption) de films composites constitués d'une matrice non absorbante ( $k_2 = 0$ ,  $n_2$  quelconque) et dont les inclusions sont des particules de diamètre  $\theta$ , d'indices optiques  $n_1$  et  $k_1$ , à une longueur d'onde donnée et pour une concentration volumique en particules donnée. A l'aide de ce logiciel, il est par exemple possible de simuler, pour des longueurs d'onde source de 600 nm (au milieu du domaine du visible), la transmission au travers de films composites tels que l'épaisseur traversée en particules est de 500 nm (particules d'indice de réfraction  $n_1 = 2$  et  $k_1 = 0$ , c'est-à-dire non absorbantes) et pour une matrice polymère d'indice de réfraction  $n_2 = 1,4$ . Une telle simulation en fonction du diamètre des particules d'inclusions est reportée sur la Fig. I.21. Il est à noter que la transmission est directement déductible du coefficient d'atténuation totale (diffusion et d'absorption) ( $TAC$ , exprimé en  $\text{mm}^{-1}$ ), par la relation :

$$T = 100 * \exp(-TAC * l) \quad (I.19)$$



**Fig. I.21** – Evolution de la diffusion avec le diamètre des particules selon « Mie calculator » [59] et pour des paramètres d’entrée fixés.

Cette courbe montre l’intérêt que l’on a à travailler avec des particules les plus petites possible, la fraction diffusée (complémentaire à la partie transmise) devenant négligeable pour des particules de diamètre inférieur à 25 nm.

Un autre moyen de réduire la diffusion serait de jouer sur la différence d’indice de réfraction entre les particules et le milieu extérieur. Précédemment, il a été dit que l’intensité de la lumière diffusée augmente avec la différence d’indice (*cf.* I.2.2). Dans cette idée, on peut imaginer réaliser des particules cœur-écorce avec un matériau d’écorce ayant un indice de réfraction  $n_3$  compris entre celui du matériau de cœur ( $n_1$ ) et celui du milieu extérieur ( $n_2$ ) ( $n_1 < n_3 < n_2$ , Fig. I.22.b). De manière plus ambitieuse, on peut même envisager d’utiliser comme matériau d’écorce, un matériau à gradient d’indice du cœur de la particule vers le milieu extérieur (Fig. I.22.c). Le logiciel « Mie Calculator » permet de prédire la transmission pour des films composites élaborés avec de telles morphologies (particules simples, particules cœur-écorce avec une écorce d’indice de réfraction intermédiaire ou particules cœur-écorce avec une écorce à gradient d’indice).

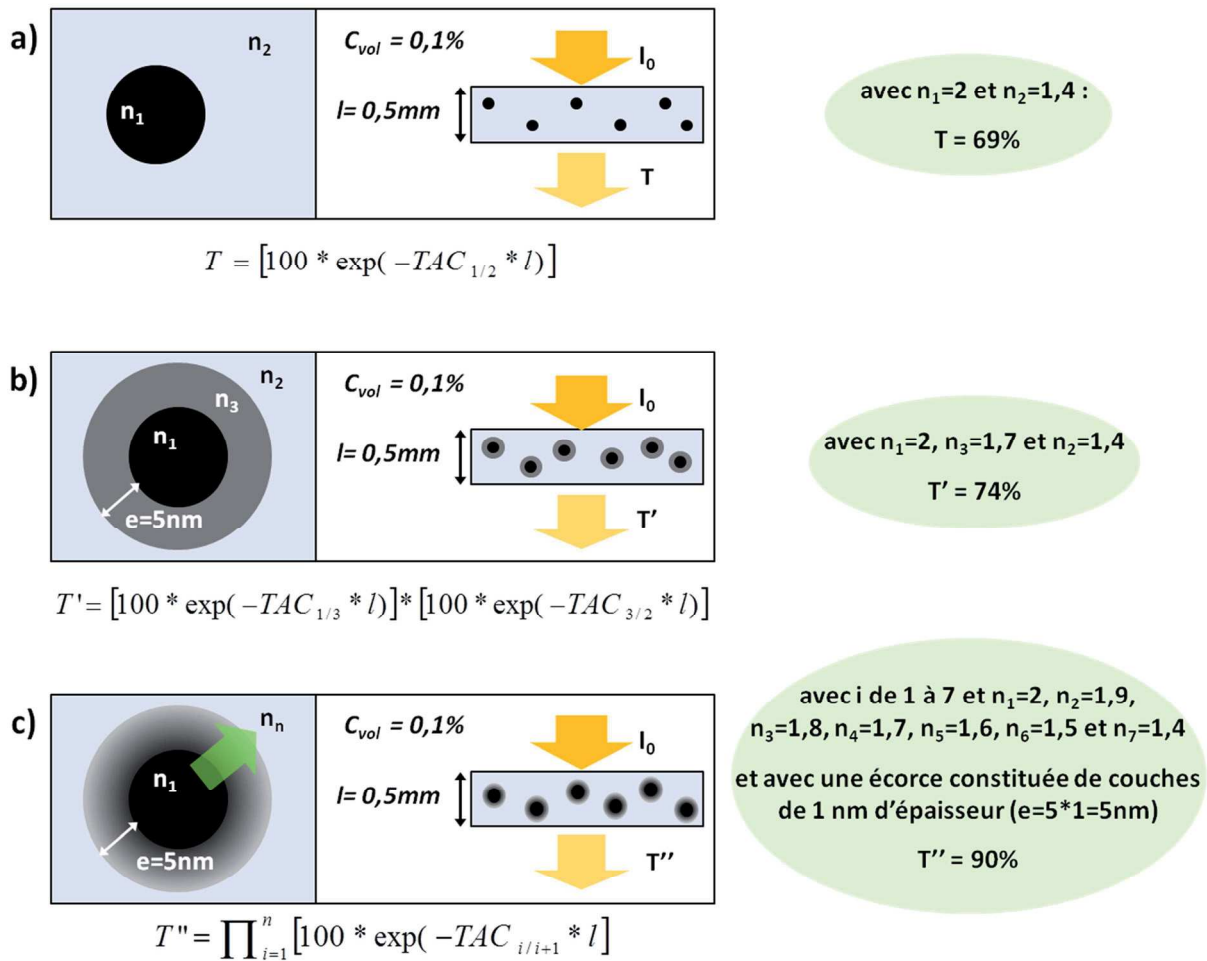
Dans le cas de particules « simples » de ZnO dispersées dans une matrice polymère, une seule interface de diffusion est à considérer : l’interface milieu / particule. La transmission est directement déductible du *TAC* à partir de l’équation I.19.

Dans le cas de particules cœur-écorce avec un matériau d’écorce d’indice de réfraction intermédiaire, deux interfaces sont à considérer : l’interface entre le cœur et l’écorce (à l’origine d’un coefficient d’atténuation  $TAC_{\text{cœur/écorce}}$ ), et l’interface entre l’écorce et le milieu extérieur (à l’origine d’un coefficient d’atténuation  $TAC_{\text{écorce/milieu extérieur}}$ ). La transmission finale dans le visible pour des films élaborés avec ces particules à double interface est égale, en première approximation, au produit de la fraction de lumière non diffusée par chacune des interfaces.

Dans le cas de particules cœur-écorce avec un matériau d’écorce à gradient d’indice, la transmission est calculée de façon similaire. On modélise alors l’écorce par un système multicouches avec des indices croissants du cœur de la particule vers le milieu environnant. Chaque interface donne lieu à un coefficient d’atténuation  $TAC_{i/i+1}$  ( $i$  : incrément allant de 1 à  $n$  définissant le milieu concerné,  $n_i$  : indice de réfraction du milieu  $i$ ,  $(n-2)$  : nombre de couches modélisant l’écorce).

Comme précédemment, la transmission est égale au produit de la fraction de lumière non diffusée par chacune des interfaces.

Les simulations présentées en Fig. I.22 ont été effectuées à partir du logiciel « Mie Calculator » et rendent compte de la transmission à 600 nm pour des films élaborés avec des particules de différentes morphologies. Tous les calculs ont été réalisés en considérant des particules avec un cœur ZnO de 100 nm et une épaisseur en particules de ZnO traversée de 500 nm. Les phénomènes de réflexion à l'interface entre les films polymère et l'air sont quant à eux négligés. Dans le cas des morphologies cœur-écorce, l'épaisseur d'écorce est fixée à 5 nm (ce qui implique un diamètre final des particules de 110 nm) quel que soit le matériau d'écorce utilisé (matériau d'indice de réfraction intermédiaire ou matériau à gradient d'indice).



**Fig. I.22** - Comparaison de la transmission à 600 nm selon le logiciel « Mie Calculator » pour des films de particules de ZnO ( $n_1 = 2$ ) de 100 nm dispersées dans un polymère ( $n = 1,4$ ) et ayant différentes morphologies : a) particules simples, b) particules cœur-écorce avec une écorce d'indice optique intermédiaire ( $e = 5nm$ ), c) particule cœur-écorce avec une écorce à gradient d'indice ( $e = 5nm$ ). La concentration volumique en particules dans le film et l'épaisseur traversée sont fixées respectivement à 0,1 % et 0,5 mm (choix arbitraire pour traverser 500 nm de matière active). Le  $TAC$  correspond au coefficient d'atténuation du signal. Exprimé en  $mm^{-1}$ , le  $TAC$  rend compte des phénomènes de diffusion. Il est à noter que, dans nos calculs, les réflexions aux interfaces du film polymère / air et polymère / verre sont négligées.

Ces simulations permettent de confirmer que la mise en forme en particules cœur-écorce est une bonne stratégie pour limiter les phénomènes de diffusion dans les films composites. En recouvrant les particules de ZnO ( $n = 2$ ), destinées à être dispersées dans une matrice polymère

( $n = 1,4$ ), avec un matériau d'indice de réfraction intermédiaire ( $n = 1,7$ ), la transmission à 600 nm est améliorée de 5 % en valeur de transmission. De plus, le gain de transmission augmente drastiquement dans le cas de particules cœur-écorce avec un matériau d'écorce à gradient d'indice. Pour des épaisseurs d'écorce similaires (ici 5 nm), la transmission passe de 74 % dans le cas d'une écorce avec un matériau d'indice de réfraction intermédiaire à 90 % dans le cas d'une écorce avec un matériau à gradient d'indice. Il est à noter que toutes ces tendances sont valables tant que l'on n'augmente pas trop la taille des particules par ajout de l'écorce. En effet, à partir d'une certaine dimension, l'effet de taille, c'est-à-dire l'augmentation de la diffusion avec la taille de particule, devient prépondérante sur l'effet d'indice, c'est-à-dire le gain de transmission obtenu avec la diminution de la différence d'indice).

Le développement de films composites apparaît comme une bonne stratégie d'isolation. Cependant, l'isolation par absorption des rayonnements infrarouge entraîne une problématique complexe puisqu'une fraction des ondes absorbées est transformée en chaleur qui est réémise par convection et radiation thermique (cf. I.2.1). On peut alors imaginer écarter ces films des vitrages et envisager plutôt un système de « volets » (disposés frontalement ou en « casquette »). Un mécanisme de convection de l'air devra être placé entre le volet et le vitrage afin de limiter le transfert de chaleur par réémission. Ces volets pourront être placés à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des vitrages afin de bénéficier au mieux de l'apport écologique du système selon le temps et les saisons (Fig. I.23).

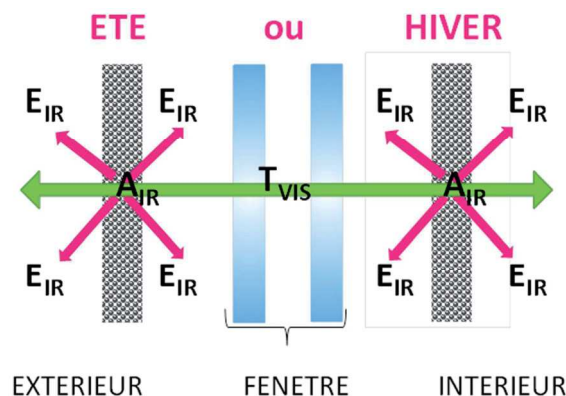


Fig. I.23 - Procédé d'isolation des vitrages par un film composite amovible.

## I.5. Voies de synthèse de ZnO envisagées

### I.5.1. Choix de ZnO comme matériau d'étude

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3,3 eV à 300 K [60]) de structure wurtzite ( $P6_3mc$ ). Il peut présenter une conductivité relativement élevée soit de par l'existence de défauts « intrinsèques » (lacunes d'oxygène ou atomes de zinc interstitiels), soit de par l'introduction d'ions dopants (dopage extrinsèque) [61]. La présence des défauts intrinsèques, qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type  $n$ . Les résistivités les plus faibles trouvées pour ZnO dopé  $n$  intrinsèque sont de l'ordre de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à température ambiante [62].

L'oxyde de zinc dopé ou non dopé peut être utilisé pour diverses applications. Les particules de ZnO sont couramment employées pour la réalisation de cellules solaires [63], de détecteurs de gaz [64] ou de diodes électroluminescentes [65], ainsi que pour des applications de photocatalyse [66], pharmacologiques ou cosmétiques en tant que filtre UV principalement [67]. La transparence de ZnO aux rayonnements du visible permet aussi d'imaginer son utilisation pour le développement d'appareils électroniques transparents tels que les transistors [44, 68]. Pour améliorer ses propriétés de TCO, le ZnO doit être dopé de façon extrinsèque.

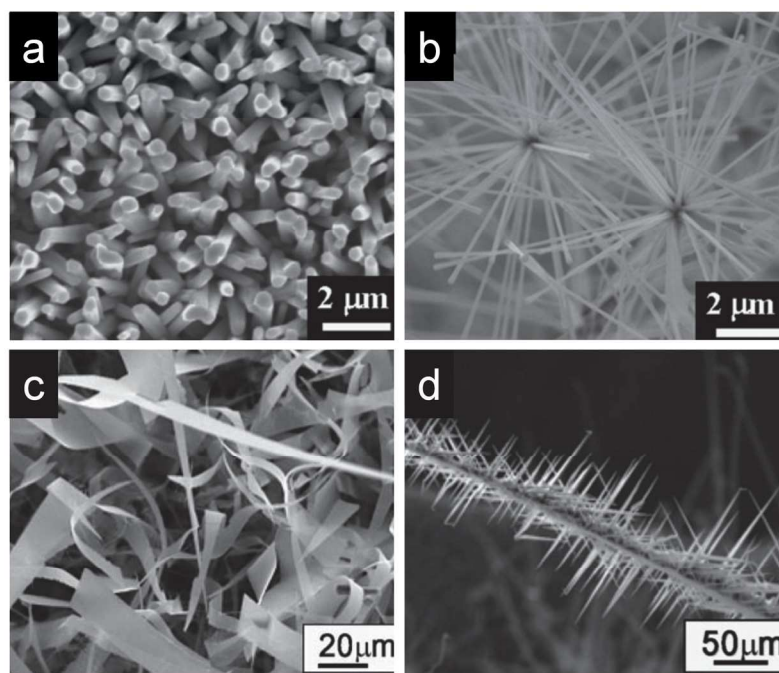
Pour l'oxyde de zinc, le dopage de type  $n$  de façon extrinsèque est relativement facile à obtenir par l'ajout d'excès de zinc, d'aluminium, de gallium ou d'indium. Cependant, le dopage de type  $p$  est bien plus compliqué à obtenir. La plupart des dopants de type  $p$  créent des défauts dit « profonds », dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, alors que les défauts actifs sont des défauts dit « peu profonds », situés à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes [69]. Les candidats les plus prometteurs pour le dopage de type  $p$  sont des éléments du groupe V (azote, phosphore) en substitution à l'oxygène.

Grâce à des propriétés physiques attractives, un coût modéré et une toxicité faible, un grand nombre d'études sont actuellement consacrées à l'oxyde de zinc. En conséquence, diverses voies de synthèse, dont nous discuterons par la suite, sont répertoriées. Elles ont permis l'accès à une large variété de formes : nanotubes, nanofils, nanobaguettes, nanolamelles, objets en forme d'étoiles, de sphères, etc [61].

### **1.5.2. Voies de synthèse de ZnO non dopé**

La diversité des études sur l'oxyde de zinc fait qu'il est difficile d'établir un répertoire complet de toutes les techniques de synthèse qui lui sont associées. Parmi les techniques utilisées, nous pouvons néanmoins distinguer des méthodes d'élaboration par dépôt en phase vapeur ou en phase aqueuse sur substrat, des méthodes d'élaboration de poudres et de suspensions par voie solide et par « chimie douce ».

Une approche classique pour la réalisation de nanostructures est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) [60, 61]. Cette méthode est utilisée pour obtenir des matériaux de haute performance et de grande pureté. En CVD, un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse réagissent à la surface d'un substrat afin de produire le dépôt désiré. Une variante est la MOCVD (Metal-Organic CVD) où les précurseurs utilisés sont des organométalliques. De multiples combinaisons en fonction de la source de matériau, du substrat, et des catalyseurs ont été répertoriées dans la littérature. Elles permettent l'accès à une large gamme de morphologies (Fig. 1.24). Outre ces morphologies originales, il est également possible d'élaborer des films de ZnO, plus ou moins homogènes, par ce type de procédé [70, 71, 72]. Par ailleurs, les germes sur lesquels le matériau croît peuvent être réalisés au préalable par d'autres techniques que la CVD telles que la pulvérisation cathodique (rf reactive sputtering, dc reactive sputtering) ou l'ablation laser pulsé (Pulsed laser deposition ou PLD). Dans une même approche, il est possible de préparer un substrat par des techniques telles que la PLD et de provoquer la croissance du cristal par des réactions chimiques en phase aqueuse [73]. Il faut noter que toutes ces techniques de dépôt sont difficilement applicables à bas coût et à grande échelle.



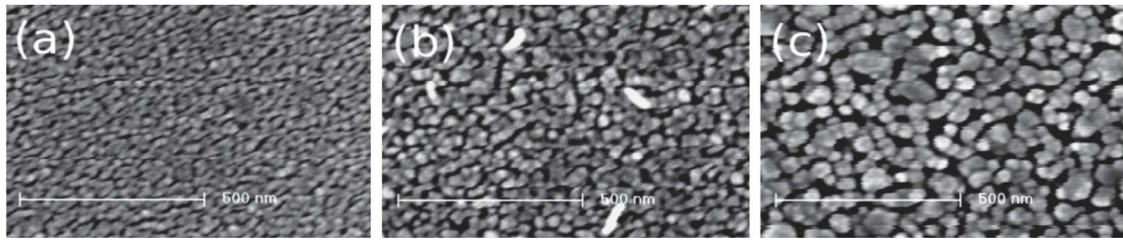
**Fig. 1.24** - Images de microscopie électronique à balayage de quelques morphologies accessibles par CVD. a) nanobaguettes [74], b) nanofils [74], c) nanofeuillets [75], d) arrangement de nanofeuillets en 3D [75].

Plus intéressant dans le cadre de cette étude, il est possible de faire un inventaire des différentes techniques de fabrication de particules de ZnO, voire de suspensions de particules de ZnO.

Les méthodes par voie solide sont particulièrement intéressantes pour des productions de masse de par leur facilité de mise en place [76, 77, 78, 79]. Cependant, elles ne permettent pas un contrôle fin de la forme et de la taille des objets réalisés.

Récemment, l'essor des procédés par « chimie douce » a permis l'accès à des matériaux d'une grande pureté, de morphologies parfaitement contrôlées, nanostructurées, et cela à moindre coût. Ces méthodes de synthèse à partir de solutions mettent en jeu des températures de réaction assez faibles et sont faciles à mettre en place. L'homogénéité de la solution est assurée par diffusion et convection. Parmi les procédés préalablement appliqués à ZnO, il y a la voie Pechini, la synthèse par précipitation, la voie hydrothermale, la voie solvothermale et plus spécifiquement, la voie polyol. Plus ponctuellement, des voies organométalliques ont été utilisées.

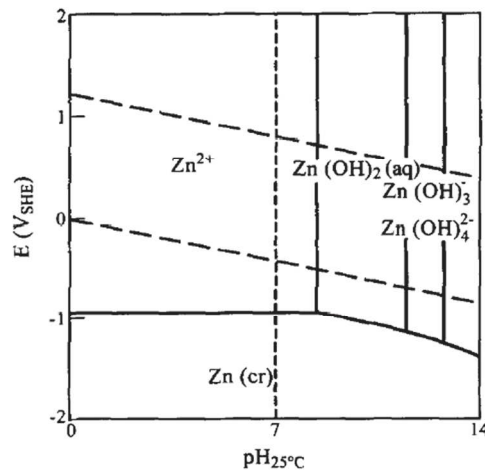
La voie Pechini repose sur la capacité des  $\alpha$ -hydroxy acides, tels que l'acide citrique, à former des chélates avec différents cations métalliques, dissous sous forme de sels (nitrates, chlorures, carbonates...). La solution de complexes métalliques est mélangée à un polyalcool, puis chauffée à 100°C jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Pendant le chauffage à température modérée (100-200°C), une réaction de polyestérification intervient et une grande partie de l'eau est éliminée, conduisant à la formation d'une résine polymère solide. Une étape de recuit permet ensuite de supprimer les résidus carbonés : l'oxyde métallique ZnO est alors récupéré [80]. Dans le cas spécifique de l'élaboration de films ZnO (Fig. 1.25), la solution peut être déposée par spin coating ou dip coating sur un substrat avant de subir des étapes de recuit [81, 82]. Si la voie Pechini présente l'avantage de nécessiter des températures de recuit modérées, son inconvénient principal est qu'elle ne permet pas le contrôle de la forme des particules élaborées.



**Fig. I.25** – Images de microscopie électronique à balayage de films ZnO réalisés par Voie Pechini par Cai *et coll.* [81] avec différentes températures de recuit : a) 500°C, b) 600°C et c) 700°C.

La synthèse par précipitation est une des voies de synthèse de chimie douce la plus répertoriée dans la littérature [83, 84, 85, 86]. Typiquement, les précurseurs de zinc, sous forme d'acétate  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou de nitrates  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sont précipités dans un milieu basique (NaOH, KOH, LiOH...). Pour cela, il faut se placer dans des conditions permettant la sursaturation en ZnO. Les phénomènes de sursaturation sont directement dépendants du pH du milieu. Ainsi, la Fig. I.26 présente le diagramme de Pourbaix du zinc, ici pour une concentration en zinc égale à  $10^{-6}$  M. Ce diagramme est utilisé pour déterminer la stabilité des espèces en fonction du pH du milieu. Dans l'eau, au-delà d'un certain pH, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  vont former des solides précipitant par formation de ponts hydroxy, de type Zn-OH-Zn, tels que  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou des poly anions tels que  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Il est possible alors de former l'oxyde ZnO par réaction de condensation par chauffage de l'hydroxyde récupéré par filtration.

La synthèse hydrothermale diverge peu du procédé par précipitation. Dans ce type de procédé, une solution aqueuse de précurseurs est introduite dans un autoclave et la sursaturation est contrôlée par les paramètres de pression (essentiellement autogène) et de température qui influent sur la constante de permittivité du solvant. Selon le couple pression / température, la taille des grains et la morphologie des particules peuvent être contrôlées dans une certaine mesure.



**Fig. I.26** - Diagramme de Pourbaix du zinc à 25°C avec  $[\text{Zn}(\text{aq})]_{\text{tot}} = 10^{-6}$  M [87].

Il est possible d'élaborer des nanostructures de ZnO de différentes morphologies par précipitation et voie hydrothermale. Le développement de ces différentes formes dépend en grande partie de l'ajout ou non d'agent complexant lors du procédé de synthèse. La présence d'un agent structurant, adsorbé sur certaines faces du cristal, permet la stabilisation de ces faces relativement aux autres lors du mécanisme de croissance des germes et dirige cette dernière selon certaines

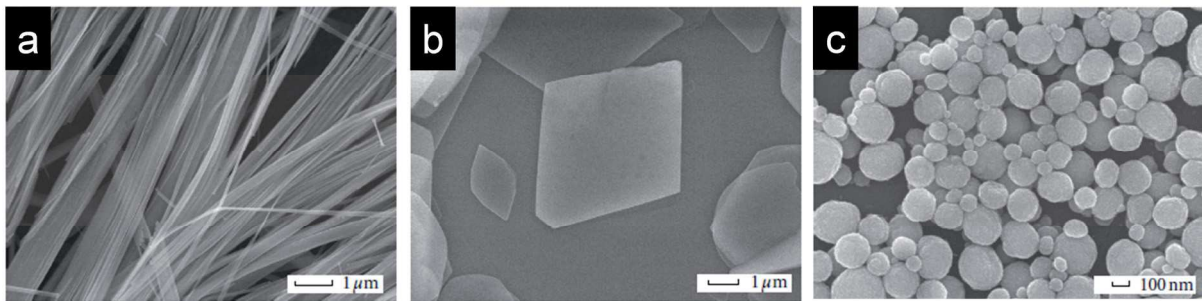


directions. Différents agents de surface ont été testés dont de nombreuses alkylamines : triéthanolamine (TEA) [83, 88, 89], dodécylamine (DDA)[90], hexaméthylènetétramine (HMT) [84, 91, 92], ainsi que des espèces ioniques telles que les ions citrates [93, 94] ou, plus originalement, l'ascorbate [86]. Les morphologies obtenues sont le plus souvent des agglomérats de plus petites particules (nanoparticules, nanobaguettes,...) formant des superstructures de type sphères, fleurs, etc. Enfin, pour ce type de procédé, il faut noter qu'il est aussi possible de contrôler le couple pression/température par chauffage micro-ondes [95].

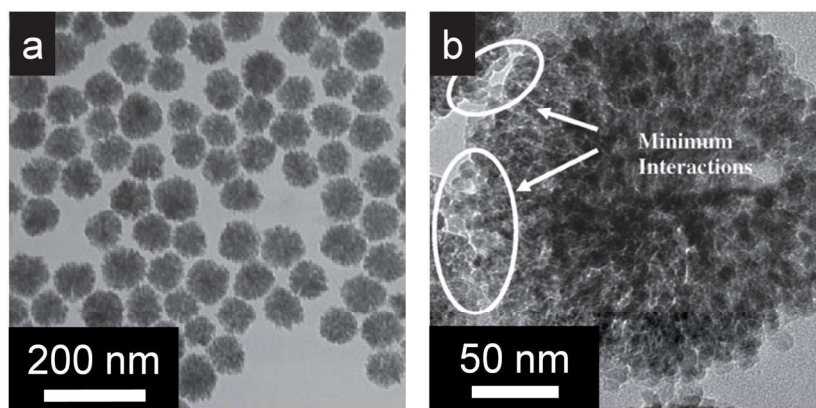
D'autres synthèses de particules de ZnO sont réalisées dans des solvants non aqueux : c'est le cas des synthèses solvothermales. Les particules de ZnO sont ainsi aisément élaborées en milieu alcoolique (méthanol, éthanol) [96, 97, 98, 99]. D'autres techniques plus originales mettent en jeu des polyols. L'avantage des polyols est qu'ils présentent des hauts points d'ébullition, ce qui permet de jouer sur une large gamme de constantes diélectriques avec la température tout en restant à pression ambiante. Ainsi, on contrôle finement la précipitation des particules de ZnO. Les premiers travaux faisant référence à la synthèse de particules monodisperses par voie polyol sont apparus à la fin des années 1980 [100]. Fiévet *et coll.* ont ainsi mis au point une méthode permettant de synthétiser des particules métalliques monodisperses de taille submicronique. En 1994, Jezequel *et coll.* développent cette technique pour la réalisation de particules de ZnO [101]. Désormais, cette méthode est couramment employée dans l'élaboration de particules de ZnO mais aussi dans la synthèse d'autres oxydes tels que  $Gd_2O_3$ , la boehmite,  $TiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ , etc. [102, 103].

La synthèse en voie polyol permet l'élaboration de particules de ZnO de grande pureté, de morphologie contrôlée et avec une distribution en taille étroite. Le mécanisme est en deux étapes et s'apparente au mécanisme du procédé sol-gel [104]. La première étape consiste en l'hydrolyse forcée à environ 160°C d'un précurseur de zinc, généralement l'acétate de zinc, dans un solvant de type polyol. Pour activer cette hydrolyse, le précurseur est choisi hydraté. Il s'en suit une étape de condensation qui conduit à la formation de ZnO. Tseng *et coll.* ont récemment obtenu diverses morphologies de particules de ZnO [105] (Fig. I.27) allant de baguettes submicroniques à des sphères de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Cependant ces morphologies sont toutes constituées de sous entités : ce sont des agrégats de cristallites de dimensions nanométriques. Dans le cas de Jezequel *et coll.* [101], le solvant utilisé est le diéthylène glycol (DEG) qui possède un point d'ébullition élevé (245°C) et une forte constante diélectrique ( $\epsilon = 32$  [104]) qui lui donne la capacité de dissoudre aisément les différents sels inorganiques introduits comme précurseurs métalliques. La synthèse de ZnO dans le DEG est une méthode rapide et peu coûteuse. Elle permet la formation de particules d'environ 10 nm, monocristallines, qui s'agrègent pour former des sphères submicroniques [106, 107] (Fig. I.28). De nombreux travaux ont consisté à faire varier les paramètres de synthèse, à savoir la nature du solvant (éthylène glycol, glycérol, tétraéthylèneglycol, etc.) mais également la nature du précurseur de zinc, sa concentration ainsi que le taux d'hydrolyse  $h$  [108, 109, 110]. Des travaux ont par exemple montré que la formation de ZnO a un rendement optimal pour des synthèses réalisées à partir d'acétate de zinc et avec  $h$  faible, idéalement égal à 2. Chieng *et coll.* ont démontré également que la taille des cristallites est influencée par la longueur de la chaîne glycol du polyol utilisé : plus la chaîne est longue, plus la taille des cristallites est grande. Enfin, la taille des cristallites et la morphologie des agglomérats semblent peu influencées par la température de synthèse (entre 160 et 180°C). Il est à noter que des films parfaitement ordonnés, mais formés d'agrégats sphériques submicroniques et sphériques de ZnO, ont récemment été réalisés par

Zhang *et coll.* [111]. La synthèse en milieu DEG est celle qui aura été retenue dans le cadre de cette thèse pour l'élaboration de particules de ZnO.



**Fig. 1.27** - Clichés de microscopie électronique en transmission de différentes morphologies de ZnO en voie polyol obtenues par Tseng *et coll.* a) Ethylene Glycol, b) Glycerol, c) Diéthylène Glycol [105].



**Fig. 1.28** - Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de ZnO synthétisées dans le diéthylène glycol [106, 107].

Enfin, il faut noter que d'autres techniques de synthèse de ZnO sont répertoriées dans la littérature. Parmi les techniques de chimie douce, on retiendra la synthèse en micro ou mini émulsion [112, 113]. On notera aussi des synthèses par hydrolyse de précurseurs plus complexes de type bisalkyle de zinc dans le tétrahydrofurane (THF). Kahn *et coll.* arrivent ainsi à élaborer des particules sphériques de 5 nm non agrégées grâce à des agents de surface [114, 115, 116]. Parmi les autres techniques, il existe des procédés de synthèse par thermolyse de complexes bisacétylacétonate de zinc – oleylamine et oxalate de zinc - oleylamine [117, 118]. Enfin, on notera la synthèse de ZnO par oxydation de Zn ou de ZnS par recuit de poudres sous atmosphère contrôlée [119, 120, 121].

### I.5.3. Elaboration de ZnO dopé de type n

Dans la littérature, on trouve que ZnO dopé de type *n* s'obtient par les mêmes procédés que ZnO non dopé : dépôt en phase vapeur [122], ablation laser pulsé [123], voie solide [124, 125, 126, 127, 128], voie Pechini [129, 130, 131], coprécipitation (précipitation simultanée des précurseurs de zinc et du dopant conduisant à la formation d'une solution solide), voie hydrothermale et voie solvothermale [58, 132, 133, 134], voie polyol [135, 136], etc. Le dopage de type *n* s'effectue le plus souvent par ajout d'un précurseur à base d'aluminium, de gallium ou d'indium.

La détermination de la quantité de dopant introduite dans la matrice ZnO s'effectue soit par analyse de phases (diffraction des rayons X [127, 132], analyses chimiques [58, 122],...) soit par des méthodes indirectes qui consistent à mesurer l'évolution d'une propriété en fonction du taux de dopant (résistivité, effet Hall, coefficient Seebeck,...[134]). Il faut noter que pour les dopants tels que l'aluminium et le gallium, l'excès de dopant conduit à la formation d'une phase isolante très stable de structure spinelle  $ZnM_2O_4$  ( $M = Al, Ga$ ) de groupe d'espace  $Fd-3m$  [132, 131]. Dans le cas du dopage à l'indium, l'excès de dopant conduit plutôt à la formation de  $In_2O_3$  [128, 137], la formation de  $ZnIn_2O_4$  restant marginale [138].

Le Tableau I.2 répertorie quelques valeurs de limites de solubilité référencées dans la littérature pour ZnO dopé à l'aluminium (ZnO : Al), ZnO dopé au gallium (ZnO : Ga) et ZnO dopé à l'indium (ZnO : In). Quel que soit l'ion dopant, pour un même dopant, les taux limite de solubilité sont assez disparates, ce qui n'est pas étonnant puisque le taux de solubilité dépend de la taille des cristallites et que la taille des cristallites est elle-même fonction de la voie de synthèse utilisée.

De manière générale, le dopage par le gallium semble plus aisé que pour l'aluminium. Ceci peut s'expliquer du point de vue des rayons ioniques. Le rayon ionique, en coordinence tétraédrique, est de 0,39 Å pour l'aluminium, 0,47 Å pour le gallium et 0,62 Å pour l'indium. Le rayon ionique du zinc en coordinence tétraédrique est quant à lui de 0,60 Å [139]. Lors de la substitution du gallium au zinc, la distorsion engendrée sur le tétraèdre est moindre que dans le cas de l'aluminium. En ce qui concerne l'indium, on remarque que son rayon ionique est très proche de celui du zinc, ceci semble expliquer les limites de solubilité élevées observées pour ZnO : In.

<b>Matériau</b>	<b>Procédé de synthèse</b>	<b>Limite de solubilité</b>	<b>Référence</b>
ZnO : Al	voie solide	≤ 3 % mol.	Park <i>et coll.</i> [124]
ZnO : Al	voie solide	≤ 0,5 % mol.	Tsubota <i>et coll.</i> [126]
ZnO : Al	voie solide	≥ 2,2 % mol.	Nie <i>et coll.</i> [127]
ZnO : Al	voie Pechini	≤ 0,3 % mol.	H. Serier <i>et coll.</i> [129]
ZnO : Al	voie solvothermale	≥ 6,2 % mol.	Buonsanti <i>et coll.</i> [58]
ZnO : Al	voie hydrothermale	≤ 1 % mol.	Cai <i>et coll.</i> [132]
ZnO : Al	voie polyol	≥ 3 % mol.	Hammaberg <i>et coll.</i> [135]
ZnO : Ga	voie solide	≥ 2,5 % mol.	Wang <i>et coll.</i> [125]
ZnO : Ga	voie Pechini	≥ 5 % mol.	Snure <i>et coll.</i> [130]
ZnO : Ga	voie Pechini	≤ 1 % mol.	De Souza Gonçalves <i>et coll.</i> [131]
ZnO : In	dépôt phase vapeur	≥ 8 % mol.	Yousefi <i>et coll.</i> [122]
ZnO : In	voie solvothermale	≤ 3,3 % mol.	Jie <i>et coll.</i> [128]
ZnO : In	voie polyol	≥ 6 % mol.	Hammaberg <i>et coll.</i> [135]
ZnO : In	spray-pyrolisis	≥ 8 % mol.	Hafdallah <i>et coll.</i> [137]

**Tableau I.2** – Limites de solubilité pour quelques matériaux ZnO dopés de type *n* selon la littérature.

## 1.6. Problématique de la stabilité des suspensions colloïdales de ZnO

Les particules d'oxydes formées par précipitation, par synthèse hydrothermale ou par synthèse solvothermale sont en général de taille colloïdale (1-100 nm). Ces particules colloïdales, soumises au mouvement Brownien, sont continuellement en collision les unes avec les autres. Dans certains systèmes où l'énergie est plus faible lorsque l'ensemble des particules est condensé, des associations permanentes peuvent se produire. C'est le risque des dispersions de colloïdes qui, en raison de leur surface spécifique élevée (jusqu'à plusieurs centaines de  $m^2/g$ ), mettent en jeu des énergies de surface particulièrement élevées. Maintenir le système à l'état dispersé est donc coûteux en énergie. Afin d'empêcher ces phénomènes d'agrégation, il faut forcer la stabilisation de la dispersion.

### 1.6.1. Notions essentielles à la compréhension des phénomènes de stabilisation / déstabilisation au sein d'une dispersion colloïdale

#### 1.6.1.a. Caractéristiques physico-chimiques de l'interface oxyde / solution

Dans le cas de particules colloïdales, la réactivité des sites de surface va jouer un rôle essentiel pour assurer ou non le maintien de la stabilité de la dispersion. C'est pourquoi, il est primordial de connaître les caractéristiques physico-chimiques de la surface (ici d'un oxyde) et de l'interface nanoparticules / solution.

##### 1.6.1.a.1. Description de la surface d'un oxyde en solution

Une dispersion de nanoparticules d'oxyde métallique dans un milieu liquide constitue un système biphasique à l'échelle nanométrique. La surface des particules d'oxyde est le lieu d'échange de matière entre ces deux phases [140].

Il existe entre le solide et la solution une différence de potentiel chimique des constituants des deux phases en contact. On peut imaginer réduire cette différence de potentiel chimique par migration des cations métalliques ou par dissolution de l'oxyde, néanmoins, pour des raisons d'ordre cinétique (faible mobilité des ions dans le solide) et thermodynamique (produit de solubilité), ces phénomènes n'ont pas lieu. Il est cependant possible d'abaisser la différence de potentiel chimique de l'oxygène par adsorption d'eau (eau chimisorbée) et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraîne la présence de groupes hydroxyle en surface. La coordinence des derniers cations métalliques  $M^{n+}$  de surface est par ailleurs satisfaite par leur présence (Fig. 1.29).

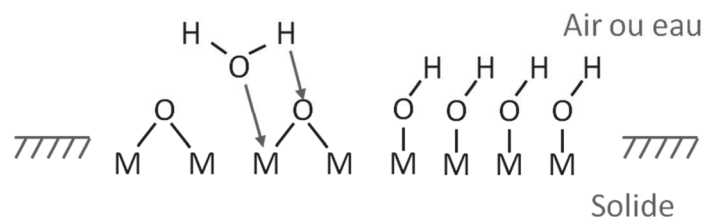
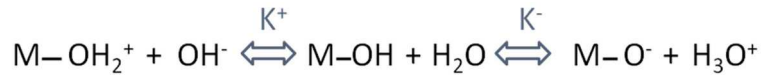


Fig. 1.29 - Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde [140].

En solution aqueuse, les groupements hydroxyle de surface s'ionisent au contact de l'eau et sont à l'origine de la charge de surface des particules :



Selon le pH, les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles et confèrent à la surface un caractère respectivement basique, acide ou neutre.

Le point de charge nulle (PCN) définit le pH du milieu pour lequel la densité superficielle de charges s'annule. A  $pH < PCN$ , la charge est positive et à  $pH > PCN$  la charge est négative. La valeur du PCN dépend de nombreux facteurs tels que la polarisation des groupes de surface par le cation  $M^{n+}$  (liée à la taille et à la charge du cation), l'affinité du contre-ion avec la surface, la structure et la morphologie des particules ou encore les traitements physico-chimiques et thermiques subis par l'oxyde métallique. Il est important de distinguer le PCN du point isoélectrique (PIE). En effet, la charge de surface peut s'annuler soit par l'absence de charges positives ou négatives (PCN), soit par la compensation exacte des charges (PIE). La différence entre PCN et PIE réside dans la fraction de sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Lorsque la différence  $\Delta pK = pK^- - pK^+$  est élevée (cas de la plupart des oxydes), il s'agit d'un PCN. Lorsque  $\Delta pK$  est faible (cas des solides ioniques), c'est la notion de PIE qui est utilisée.

La charge de surface d'un oxyde métallique dépend donc du pH mais aussi de la force ionique de l'électrolyte ( $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$  avec  $z_i$  la valence de l'ion et  $c_i$  sa concentration) par la présence de contre-ions en solution.

Il faut noter que ces notions de PCN, PIE et de force ionique n'ont plus de signification dans les milieux organiques.

### 1.6.1.a.2. Solvation et structure de l'interface nanoparticule-solution

Les groupements hydroxyle de surface, fortement polarisés, développent des interactions très fortes avec l'eau entraînant la formation d'une couche de solvation autour de la surface (eau physisorbée). L'épaisseur de la couche d'eau d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. Cette eau de solvation constitue la « couche compacte de Stern » (Fig. I.30).

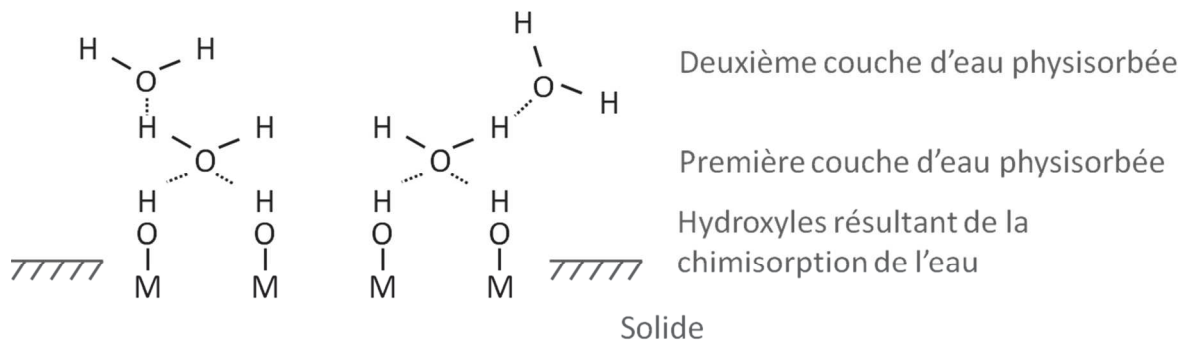


Fig. I.30 – Couches de solvation à la surface d'un oxyde [140].

La présence de couches d'eau physisorbées ou chimisorbées explique d'ailleurs les écarts entre les mesures du diamètre des nanoparticules selon que l'on analyse des clichés de microscopie en transmission (diamètre des particules seules) ou que l'on effectue une mesure par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering) sur des particules en solution (diamètre des particules avec la couche de solvatation, nommé diamètre hydrodynamique).

Au sein de la couche de Stern, les ions  $H^+$  ou  $OH^-$  peuvent diffuser pour générer des charges en protonant ou déprotonant les sites M-OH de surface. Ces ions nommés IDP (ion déterminant le potentiel) forment une première couche séparée d'une deuxième enveloppe ionique par le plan interne de Helmholtz (IHP). Cette deuxième couche est constituée de contre-ions spécifiquement adsorbés qui écrantent partiellement la charge de surface. La limite de la couche de Stern avec le solvant est matérialisée par un plan de cisaillement, nommé plan externe de Helmholtz (OHP).

#### ***1.6.1.b. Principales forces gouvernant la stabilité d'une dispersion colloïdale***

L'état de dispersion des particules en suspension dans un liquide dépend des forces, attractives ou répulsives, qui s'exercent à leur surface. Le bilan des forces agissant entre les particules permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter l'état d'agrégation.

Les forces mises en jeu sont soit attractives, avec principalement les forces de London – Van der Waals, soit répulsives, avec les interactions électrostatiques liées à la double couche électrique, les interactions de solvatation et les interactions d'origine stérique. Pour les solutions aqueuses et, plus généralement pour les solvants polaires, les interactions liées à la double couche électrique sont les premières impliquées dans la répulsion de particules colloïdales. Dans le cas de dispersions dans des solvants non-polaires, il est pertinent de s'intéresser surtout aux effets stériques issus de l'adsorption éventuelle de chaînes organiques en surface [141].

Les forces de London – Van der Waals résultent de fluctuations dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux sphères identiques de rayon  $r_s$ , dont les surfaces sont distantes de  $D_s$  et de distance centre à centre  $R_s = D_s + 2r_s$ , l'énergie potentielle d'interaction s'écrit [140] :

$$V_A = -\frac{A_H}{6} \left( \frac{2r_s^2}{R_s^2 - 4r_s^2} + \frac{2r_s^2}{R_s^2} + \ln \frac{R_s^2 - 4r_s^2}{R_s^2} \right) \quad (1.20)$$

où  $A_H$  est la constante effective de Hamaker. L'énergie potentielle d'interaction varie alors selon une loi en  $D_s^{-2}$ .

En première approximation, l'énergie potentielle  $V_A$  est insensible aux conditions physico-chimiques et ne dépend pas de la concentration en électrolyte. Elle ne dépend alors que de la nature des particules, du milieu de dispersion (par la constante de Hamaker), de la taille des particules et de leur distance. Le caractère attractif de l'interaction est traduit par le fait que  $V_A$  est négatif.

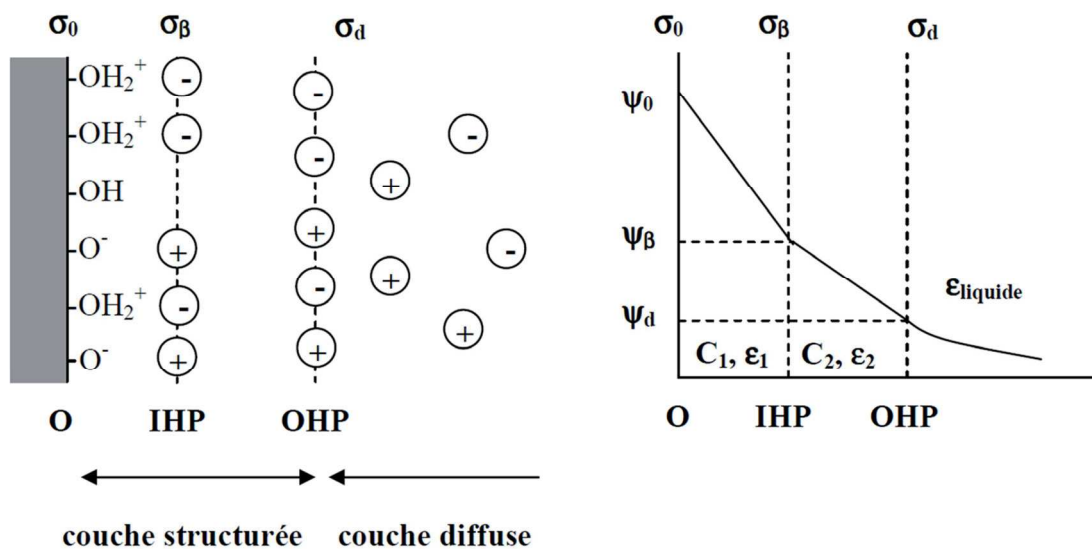
Les forces répulsives issues des interactions dues à la double couche électrique s'écrivent, pour des distances d'approche assez grandes ( $D_s \gg \kappa^{-1}$ ), sous la forme :

$$V_R \approx 2\pi\epsilon r_s \psi_d^2 \exp(-\kappa D_s) \quad (I.21)$$

où  $\epsilon$  correspond à la permittivité du milieu et  $\kappa^{-1}$  correspond à la longueur de Debye définie par la distance à laquelle le potentiel électrostatique  $\psi$  atteint la valeur  $\psi_d/2,718$ , avec  $\psi_d$  le potentiel électrique à la limite de la couche de Stern avec le solvant (OHP).

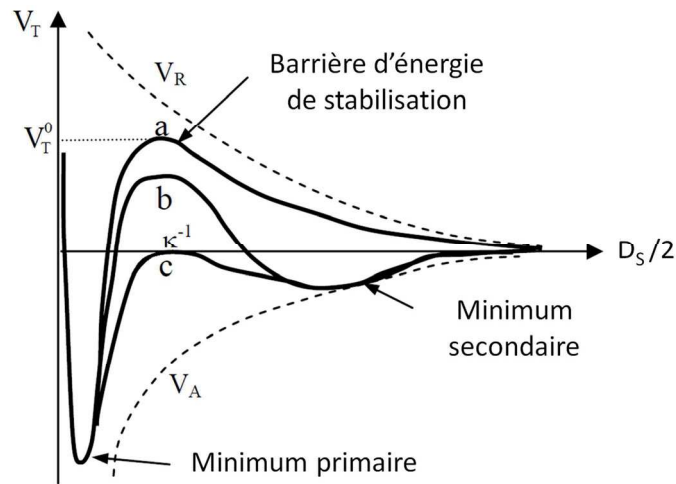
Le modèle de Gouy-Chapman décrit la variation du potentiel électrostatique en fonction de la distance à la surface, comme illustré en Fig. I.31. Le potentiel électrostatique  $\psi$  décroît en fonction de la distance à la surface. Les décroissances du potentiel entre la surface et l'IHP, et entre l'IHP et l'OHP sont linéaires comme à l'intérieur de condensateurs de capacité respectivement égale à  $C_1$  et  $C_2$ . A partir de l'OHP, les ions obéissent à une loi de distribution de Boltzman et le potentiel décroît exponentiellement avec la distance à la surface dans la couche diffuse.

La longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ , quant à elle, dépend de la force ionique. L'augmentation de la concentration en électrolyte entraîne une augmentation de la force ionique et une diminution du paramètre  $\kappa^{-1}$ , ce qui se traduit par la compression de la double couche. Une élévation de la concentration en électrolyte dans le milieu a pour effet d'augmenter l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les sites chargés et de diminuer le potentiel.



**Fig. I.31** - Représentations schématiques de la distribution des espèces chargées et de la variation de potentiel électrique en fonction de la distance à l'interface dans le modèle de la double couche électrique de Gouy-Chapman ( $\psi_0$  représente le potentiel de surface,  $\psi_\beta$  le potentiel électrostatique au niveau de l'IHP,  $\psi_d$  le potentiel électrostatique au niveau de l'OHP, et  $\sigma_0$ ,  $\sigma_\beta$  et  $\sigma_d$  les densités de charge de surface, de l'IHP et de l'OHP respectivement) [142].

Dans le cas particulier de dispersions en solution aqueuse, la théorie DLVO (Derjaguin et Landau, 1941 ; Verwey et Overbeek, 1948) décrit la stabilité des sols à partir de la balance entre les différentes forces. Cette théorie prend en compte la somme des interactions attractives de London – Van der Waals et des interactions répulsives liées à la double couche électrostatique. La stabilité de la dispersion dépend de la valeur du maximum  $V_T^0$  de l'énergie potentielle totale d'interaction  $V_T = V_A + V_R$ . Selon les conditions physico-chimiques de la dispersion, différentes situations peuvent être envisagées (Fig. I.32).



**Fig. 1.32** - Représentation schématique de l'énergie potentielle totale  $V_T = V_A + V_R$  en fonction de la distance. a) les surfaces des particules se repoussent fortement ; b) les surfaces des particules sont en équilibre stable dans le minimum secondaire s'il est assez prononcé ; c) les surfaces des particules, en équilibre instable, donnent lieu à une agrégation limitée et une floculation lente des particules [143].

Pour des particules fortement chargées, les particules se repoussent d'autant plus fortement qu'elles se rapprochent (Fig. 1.32.a). La barrière d'énergie  $V_T^0$  évite l'agrégation des particules qui sont alors maintenues dans un état de dispersion stable. Pour des particules fortement chargées mais en présence d'un électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente, avant la barrière  $V_T^0$ , un faible minimum (minimum secondaire) (Fig. 1.32.b). Les particules se repoussent aux faibles distances d'approche, mais peuvent demeurer à une distance d'équilibre correspondant à celle du minimum secondaire sans qu'elles floculent. Cette situation caractérise la formation de gels physiques. A mesure que la barrière d'énergie s'abaisse, la stabilité de la dispersion diminue et l'agrégation des particules est possible (Fig. 1.32.c).

La théorie DLVO a ses limites car, pour certains systèmes, d'autres types d'interaction sont à considérer. Un facteur important dont elle ne tient pas compte est le phénomène d'adsorption de macromolécules à la surface des particules.

Les forces répulsives issues des interactions stériques ne sont à prendre en compte que dans le cas où des macromolécules sont adsorbées ou chimiquement greffées à la surface des particules. Ces forces sont d'origine osmotique et entropique [144, 145] et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant. Lorsque deux particules colloïdales sont en approche, l'accroissement de la concentration en macromolécules dans cette zone de chevauchement résulte en une augmentation de la pression osmotique qui se traduit par une répulsion  $V_{Osm}$  entre les particules (répulsion d'origine osmotique). Par ailleurs, lorsque les particules se retrouvent à des distances équivalentes à la longueur des chaînes des macromolécules, la compression des chaînes donne lieu à une répulsion d'origine entropique  $V_{VR}$ . Ainsi, l'expression de l'énergie potentielle totale devient :  $V_T = V_A + V_R + V_{Osm} + V_{VR}$  (avec  $V_R$  et  $V_{Osm}$  des composantes qui n'ont de sens qu'en milieu aqueux). La stabilité de la dispersion dépend toujours principalement de la valeur de la barrière énergétique  $V_T^0$ .

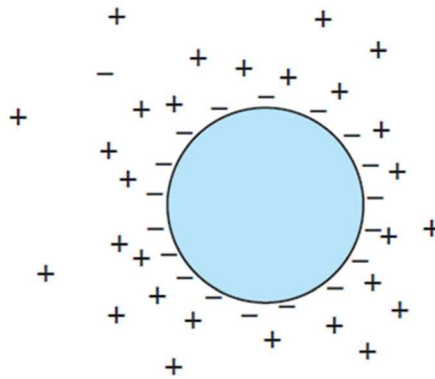
Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion doivent être dominantes. Il est possible de créer la stabilisation en jouant sur différents mécanismes présentés dans la suite de cette introduction bibliographique.



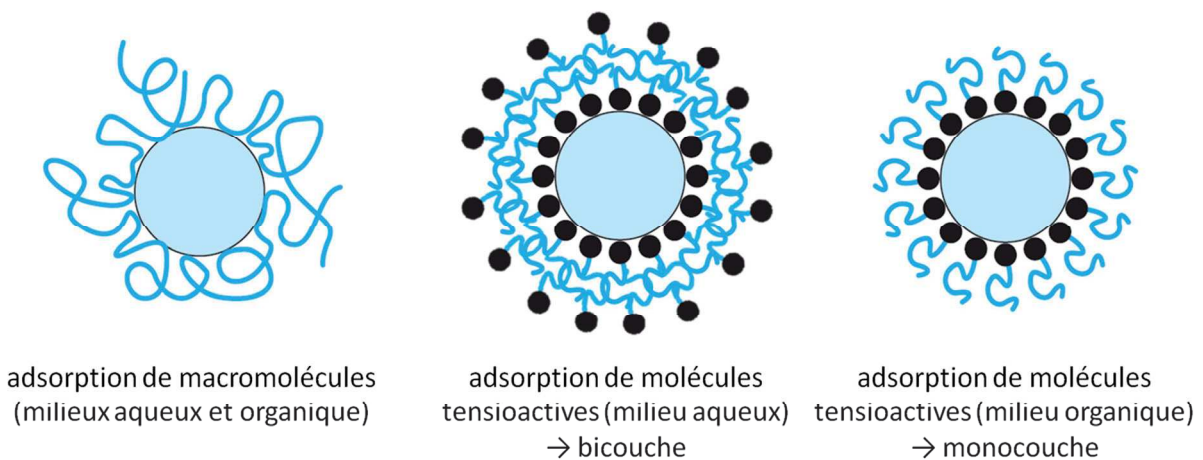
### ***1.6.1.c. Stratégies pour la stabilisation de dispersions colloïdales***

Afin d'empêcher les phénomènes d'agrégation, la stabilisation cinétique d'une dispersion colloïdale peut être réalisée principalement de deux façons [144] : soit par la création d'une barrière électrostatique (cas de dispersions en milieu aqueux), soit par la création d'une barrière stérique (cas de dispersions en tout solvant). Le Tableau 1.3 récapitule les modes possibles de stabilisation en fonction du milieu de dispersion.

La stabilisation électrostatique est basée sur la répulsion des charges de même signe (Fig. 1.33). Cette charge électrique (positive ou négative) peut être d'origine *naturelle* ou bien apportée via l'adsorption de molécules chargées qui ajoutent une composante répulsive électrostatique. La stabilisation stérique d'une dispersion est assurée par des macromolécules adsorbées sur les particules (Fig. 1.34). Ainsi, lorsque les particules se rapprochent les unes des autres du fait du mouvement Brownien, l'interpénétration des chaînes de la macromolécule est limitée par des forces de répulsion qui stabilisent la dispersion. L'agrégation est alors évitée. Dans le cas de l'adsorption de polymères, les interactions entre chaînes seront répulsives si les interactions macromolécules / solvant sont plus favorables que les interactions macromolécules / macromolécules. Il faut noter qu'il est également possible de combiner ces deux mécanismes pour créer une stabilisation dite électrostérique [145].



**Fig. 1.33** – Stabilisation par adsorption de molécules chargées (voie électrostatique).



**Fig. 1.34** – Stabilisation par adsorption de macromolécules ou de molécules tensioactives (voie stérique).

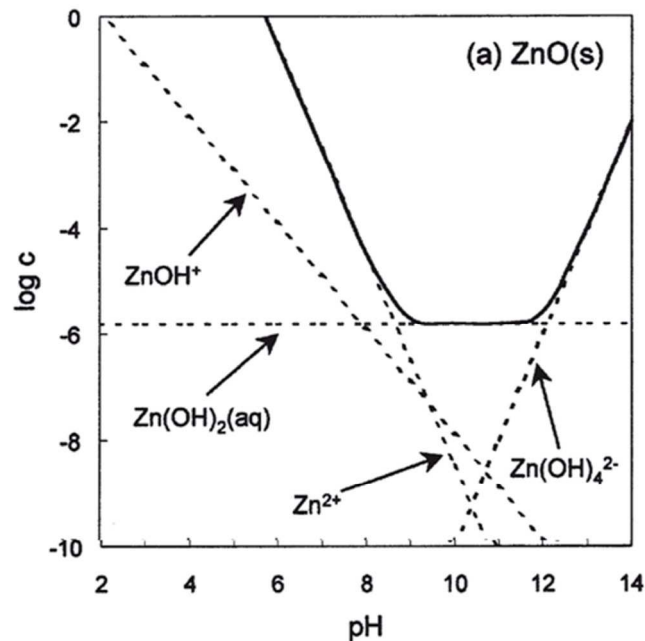
	<i>Milieu aqueux</i>	<i>Milieu organique</i>
Electrostatique	Oui	Non
Electrostérique	Oui, avec macromolécule hydrophile chargée	Non
Stérique	Oui, avec macromolécule hydrophile	Oui, avec macromolécule organophile

**Tableau I.3** – Tableau récapitulatif des modes de stabilisation possible en fonction du milieu de dispersion.

### I.6.2. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu aqueux

#### *I.6.2.a. La stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu aqueux : une double problématique de stabilisation chimique et cinétique*

En milieu aqueux, la connaissance du point de charge nulle (PCN) est une donnée essentielle pour prédire l'état de dispersion. Les données de la littérature montrent que le PCN de ZnO se trouve à un pH compris entre 8 et 9 [146, 147, 148]. A de telles valeurs de pH, les particules ne présentent pas de charge de surface et sont soumises uniquement aux forces attractives de Van der Waals. Afin d'éviter les phénomènes d'agrégation, il semble donc intéressant de se placer en milieu acide ou basique. Cependant, en milieu trop fortement acide ou basique, la stabilité chimique des particules de ZnO n'est plus assurée.



**Fig. I.35** - Diagrammes de stabilité d'un système ZnO(s)-H<sub>2</sub>O à 25°C en fonction du pH [149].

La Fig. I.35 présente les domaines de stabilité d'un système ZnO(s)-H<sub>2</sub>O en fonction du pH du milieu. Si la dissolution de l'oxyde est limitée pour un pH proche de la neutralité, ce n'est pas le cas pour des pH faibles (milieux acides) ou des pH élevés (milieux basiques). Les réactions chimiques mises en jeu sont différentes selon que l'on se situe dans l'un ou l'autre de ces cas. A pH < 6, la dissolution vient plutôt de l'attaque directe de la surface ZnO par un proton et des espèces Zn<sup>2+</sup>(aq) et Zn(OH)<sup>+</sup>(aq) sont obtenues. A pH > 9, la dissolution est liée au fait qu'il y a formation d'espèces

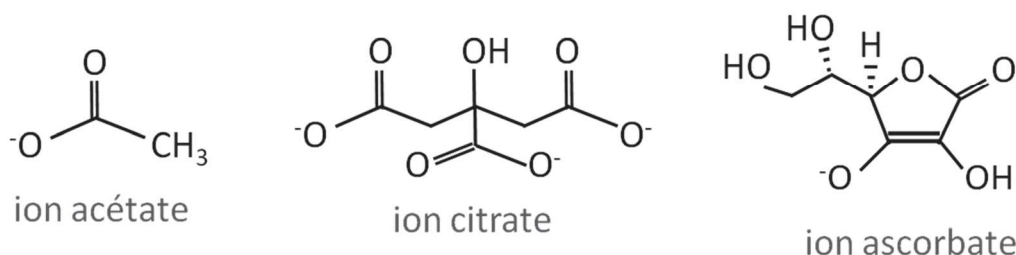
hydroxylées  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$  solubles dans l'eau [150, 149]. La stabilité chimique de ZnO dans l'eau n'est possible que pour des valeurs de pH compris entre 6 et 9.

Pour stabiliser les dispersions de ZnO, il faut donc assurer à la fois la protection chimique des nanoparticules et la stabilisation cinétique de la dispersion.

#### **1.6.2.b. Voies de stabilisation répertoriées dans la littérature pour des suspensions colloïdales de ZnO en milieu aqueux**

Dans la littérature, de nombreuses molécules et macromolécules sont référencées pour la stabilisation des suspensions colloïdales en milieu aqueux, et plus particulièrement pour la stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO. Ces agents fonctionnalisant, chimisorbés ou physisorbés à la surface des nanoparticules, peuvent être classés en deux catégories : les agents de stabilisation électrostatique et les agents de stabilisation stérique.

Concernant la voie de stabilisation électrostatique, on répertorie des exemples de fonctionnalisation de ZnO par des ions citrate, ascorbate ou acétate [86, 93, 94, 151, 152] dont les formules chimiques sont présentées en Fig. 1.36. Segets *et coll.* [151, 152] ont quant à eux étudié la stabilisation de ZnO par les ions acétate lors de synthèses en milieu alcoolique, à faible température et réalisées directement à partir de précurseurs d'acétate de zinc. Plus précisément, cette équipe a cherché à corréliser l'effet de la taille de l'écorce acétate, estimée par perte de masse en mesure ATG (analyse thermo gravimétrique), sur la stabilité de la dispersion. Avec l'augmentation du nombre de lavages, l'épaisseur de l'écorce acétate diminue et la dispersion est déstabilisée. Cependant, la stabilité par les ions acétate est ici étudiée sur des temps très courts (20h).



**Fig. 1.36** – Agents de fonctionnalisation envisagés pour la stabilisation électrostatique de ZnO.

Concernant la voie de stabilisation stérique, une première idée est la fonctionnalisation par des amines « encombrées » tel que la triéthanolamine (TEA) [83, 88, 95]. Cependant, le TEA ne s'adsorbe que sur certaines faces de la nanoparticule, ce qui ne permet pas la stabilisation des suspensions colloïdales.

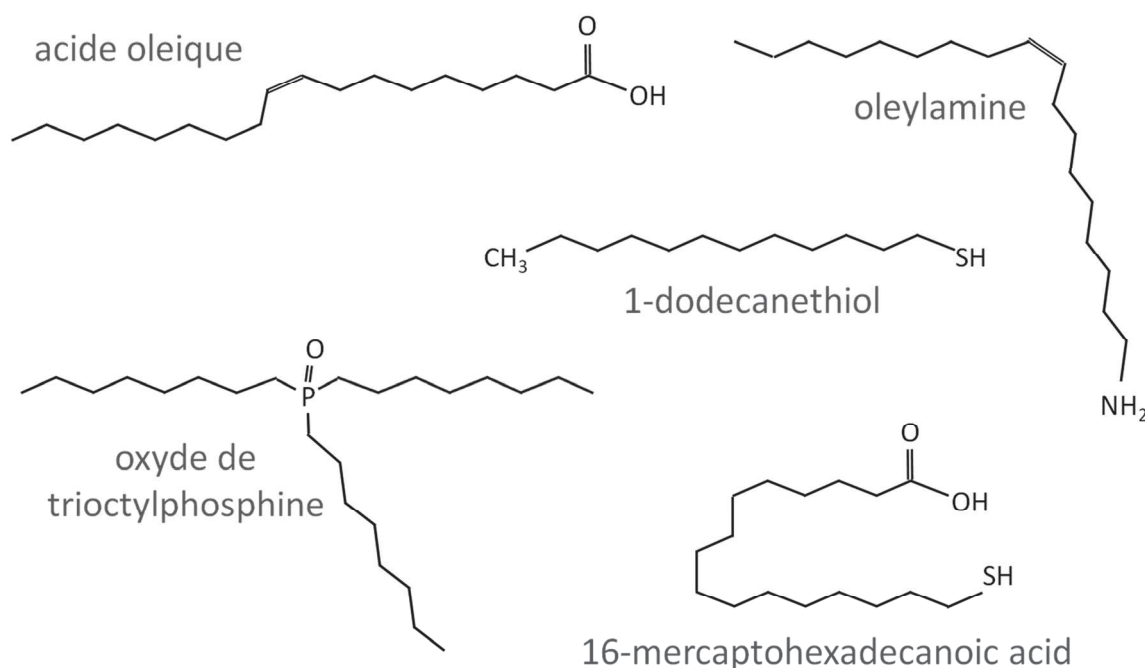
Un autre moyen de réaliser la stabilisation stérique est la fonctionnalisation à partir d'agents de type macromoléculaires. La polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère couramment employé pour stabiliser les nanoparticules en suspension [153, 154]. Mais, les clichés de microscopie électronique en transmission démontrent qu'il y a plutôt stabilisation d'agglomérats de cristallites plutôt que des nanoparticules. D'autres polymères sont néanmoins envisageables tels que des copolymères à base d'anhydride maléique [155].

### I.6.3. Stabilisation des suspensions colloïdales de ZnO en milieu organique

En milieu organique, la PVP est également employée, mais dans le cas de particules métalliques d'or, de platine, de palladium ou d'argent [156, 157, 158, 159]. Shin *et coll.* [159] ont ainsi synthétisé des particules d'argent de 8 nm parfaitement séparées les unes des autres et avec une distribution de taille particulièrement étroite. Compte tenu de l'affinité du PVP avec ZnO (*cf.* I.6.2.b), on peut envisager utiliser celle-ci pour stabiliser les suspensions de ZnO en milieu organique.

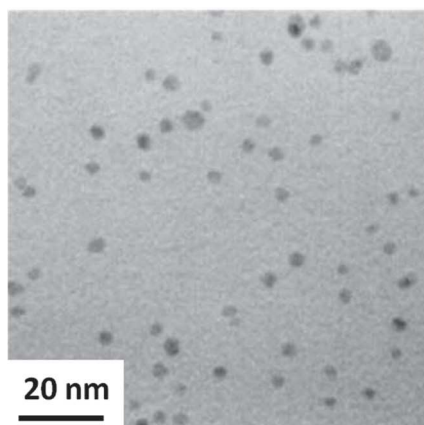
Des travaux ont également été menés sur la fonctionnalisation de ZnO par des amines ou des acides carboxyliques avec de longues chaînes alkyles (amines grasses ou acides gras). La dodécylamine (DDA) s'adsorbe bien à la surface des particules de ZnO [90] mais préférentiellement sur certaines faces et elle ne semble pas favoriser la stabilisation des dispersions colloïdales. Des travaux menés sur l'oleylamine, dont la formule chimique est présentée en Fig. I.37, ont montré des résultats plus satisfaisants [160]. Pour les acides gras, des travaux ont porté sur l'acide oléique (Fig. I.37) [116, 160, 161]. Pagès *et coll.* [116] ont ainsi obtenu des nanoparticules de ZnO parfaitement stables de quelques nanomètres de diamètre.

Deux publications montrent que la fonctionnalisation de ZnO par de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO, Fig. I.37) peut également être un moyen de stabiliser les dispersions colloïdales de ZnO [160, 162].



**Fig. I.37** - Exemples d'agents de fonctionnalisation envisagés pour la stabilisation stérique de ZnO.

Enfin, la fonctionnalisation de la surface des particules par les thioalcanes (exemple du dodécánethiol en Fig. I.38) est une voie de stabilisation qui apparaît assez prometteuse pour ZnO. Les premières publications sur le sujet sont très récentes. La fonctionnalisation par des thioalcanes était jusqu'à ce jour beaucoup utilisée dans le cas de clusters d'atomes d'or [163, 164, 165, 166]. Murray *et coll.* ont par exemple réussi à obtenir des particules d'Au d'une taille inférieure à 5 nm bien séparées les unes des autres après fonctionnalisation avec du dodécánethiol [167, 168].



**Fig. I.38** – Image MET de nanoparticules d’Au fonctionnalisés par du dodécane-thiol [166].

Agrawal *et coll.* [169] ont de plus observé logiquement que les distances entre particules augmentent avec la taille de la chaîne alkyle. Une grande partie des travaux sur la fonctionnalisation de nanoparticules d’or a été menée dans le cadre de la réalisation de monocouches auto-assemblées (SAM pour Self Assembled Monolayer). On répertorie quelques études dans ce contexte pour ZnO [170, 171]. Les SAMs obtenus, réalisées par dépôt du thiolacane sur la surface d’un film ZnO, sont d’aussi bonne qualité qu’avec les nanoparticules d’or et permettent de confirmer l’affinité des thioalcanes avec les particules de ZnO. D’autres publications traitent de la stabilisation de nanoparticules de ZnO par le dodécane-thiol [161, 162, 172]. Enfin, on peut également noter qu’il est possible de fonctionnaliser les particules de ZnO par des thiols présentant une fonction acide à leur extrémité tels que le 16-mercaptophexadecanoic acid (Fig. I.37) [161, 173].

### **I.7. Stratégies retenues pour cette étude**

Cette thèse a pour objectif principal l’élaboration de films absorbants / réflecteurs infrarouge pour des applications d’isolation de vitrage ; ces films doivent donc également avoir de bonnes propriétés de transmission dans le domaine du visible afin de conserver la transparence de la vitre. L’originalité de la méthode provient de la réalisation de ces films à partir de suspensions de nanoparticules aux propriétés optiques escomptées.

Avec une énergie de gap élevée et une fréquence plasma dans l’infrarouge, les oxydes transparents conducteurs (ou TCOs) sont à la fois non absorbant dans le visible et absorbant / réfléchissant dans l’infrarouge. Ils présentent donc les caractéristiques optiques attendues.

Parmi les TCOs, l’oxyde de zinc, lorsqu’il est dopé de type n apparaît comme un candidat idéal. En effet, sa fréquence plasma peut être placée à la frontière du visible et du proche infrarouge en modulant le nombre de porteurs. Pour réaliser ces particules de ZnO dopé de type n avec une taille contrôlée, la synthèse par voie solvothermale, et plus particulièrement, la synthèse en milieu polyol, est une technique simple et peu coûteuse qu’il convient d’envisager.

Concernant l’élaboration des films isolants thermiques, deux procédés sont envisagés. La première stratégie consiste à réaliser des films minces et denses directement sur des vitrages par un procédé chimique de dépôt (dip coating, spin coating, drop casting,...). La seconde stratégie consiste

à l'élaboration de films composites épais (particules dispersées dans une matrice polymère) pour la réalisation de « volets » disposés frontalement ou en « casquette » par rapport aux vitrages.

Dans le cas de films minces et denses, donc pour lesquels les phénomènes de diffusion sont négligeables, l'efficacité d'isolation thermique est liée uniquement aux propriétés de réflexion infrarouge des particules. Ces propriétés de réflexion sont intrinsèques au matériau et indépendantes de l'épaisseur de film. Néanmoins, si l'on souhaite conserver de bonnes propriétés de transmission dans le visible et à la limite visible / proche infrarouge, c'est-à-dire, faire barrière aux infrarouges très principalement par des phénomènes de réflexion, il apparaît judicieux de préparer des films d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètre.

Dans le cas de films composites épais, l'épaisseur de particules traversée sera un paramètre essentiel pour ajuster les paramètres optiques. Ainsi, pour avoir un bon compromis absorption infrarouge / transmission dans le visible, les calculs *ab initio* indiquent qu'il faut se placer à des épaisseurs de particules traversées de l'ordre de 500 nm. Par ailleurs, pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible, il est important de limiter les phénomènes de diffusion soit en jouant sur la différence d'indice de réfraction entre la matrice polymère et les particules, soit en travaillant avec les particules les plus petites possibles (c'est-à-dire travailler à partir de suspensions colloïdales parfaitement stabilisées).

Suite à ce raisonnement, les travaux de thèse, présentés dans la suite de ce manuscrit, ont été menés autour de deux enjeux. Le premier est l'élaboration de particules de ZnO dopé n, absorbeurs / réflecteurs infrarouge avec des propriétés optoélectroniques optimisées (positionnement de la fréquence plasma à la frontière visible-IR). Le second est la mise en forme de ces particules en vue de la réalisation de films minces ou épais transparents dans le domaine du visible. Ce découpage autour de ces deux enjeux constitue le plan, pour la suite, de ce manuscrit.



## Chapitre 2

# Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé absorbeurs/réflecteurs IR

---

II.1. Oxyde de zinc : synthèse en milieu polyol.....	57
II.1.1. Procédé standard en milieu DEG.....	57
II.1.2. Etude de l'influence de certains paramètres expérimentaux.....	68
II.1.3. Discussion autour de l'anisotropie structurale des composés de type würtzite [182].....	81
II.2. Oxyde de zinc : étude du dopage aliovalent ( $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ ).....	87
II.2.1. Synthèse.....	87
II.2.2. Caractérisation chimique, morphologique et structurale.....	88
II.2.3. Propriétés optiques.....	92
II.2.4. Effet du recuit : exemple de ZnO dopé au gallium.....	94
II.2.5. Corrélation entre la densité électronique et le taux de dopant [195].....	97
II.3. Conclusion.....	100





## II. Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé : absorbeurs / réflecteurs IR

### II.1. Oxyde de zinc : synthèse en milieu polyol

#### II.1.1. Procédé standard en milieu DEG

##### II.1.1.a. Présentation du procédé

Des dispersions de ZnO ont été préparées par voie polyol (cf. I.5.2), plus précisément, dans le diéthylène glycol (DEG) selon les travaux de Jezequel *et coll.* [101] et, plus récemment, de Tay *et coll.* [107] par hydrolyse "forcée" de l'acétate de zinc dans le DEG.

Dans ce procédé, l'acétate de zinc dihydraté (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ ) est tout d'abord dissout dans le diéthylène glycol (Sigma Aldrich, 99%) dans des proportions telles que la concentration en zinc est de 0,1 M. La solution obtenue est portée à 160°C à l'aide d'un montage à reflux, comme illustré en Fig. II.1, et est laissée 1h à cette température, entraînant la précipitation de ZnO. La suspension finale, de couleur blanche, est alors refroidie à température ambiante. Des particules de ZnO sous forme de poudres peuvent être récupérées après lavage des dispersions obtenues à l'éthanol, puis séchage dans une étuve à 100°C. La poudre de ZnO ainsi obtenue, également de couleur blanche, est enfin finement broyée pour être analysée.

La couleur blanche des suspensions obtenues en sortie de synthèse n'est pas surprenante. Les travaux précédents ont en effet montré que ce type de procédé permet l'obtention de cristallites de ZnO d'une dizaine de nanomètres, mais que ces cristallites s'agrègent pour former des sphères submicroniques diffusives [106, 107].

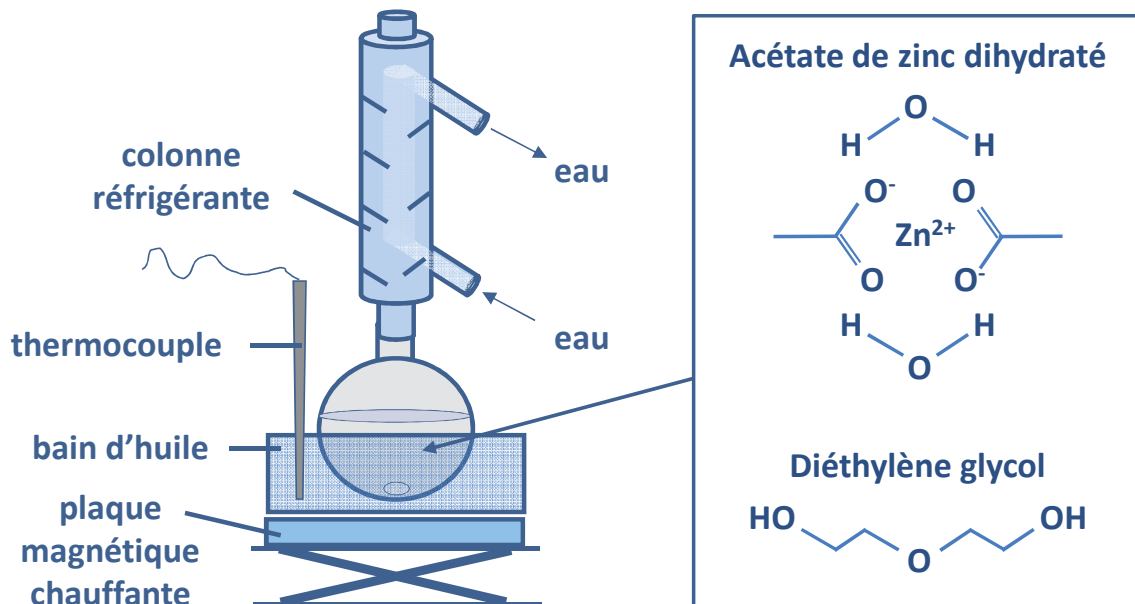


Fig. II.1 - Schéma du montage expérimental utilisé pour la synthèse de ZnO en milieu DEG.

Il faut noter que l'échantillon réalisé dans ces conditions de synthèse standard, à savoir une synthèse en milieu DEG à 160°C à partir d'un précurseur d'acétate de zinc dihydraté à 0,1 M, sera nommé ZO-01 dans la suite de ce manuscrit.

### II.1.1.b. Caractérisations chimique, morphologique, structurale des échantillons élaborés dans le DEG

#### II.1.1.b.1. Données cristallographiques sur la phase ZnO würtzite

L'oxyde de zinc cristallise dans une structure de type würtzite, de groupe d'espace  $P6_3mc$  (n°186, Z=2), qui peut être décrite comme un empilement hexagonal compact d'oxygènes, dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par un cation  $Zn^{2+}$ , les tétraèdres étant reliés entre eux par les sommets (Fig. II.2).

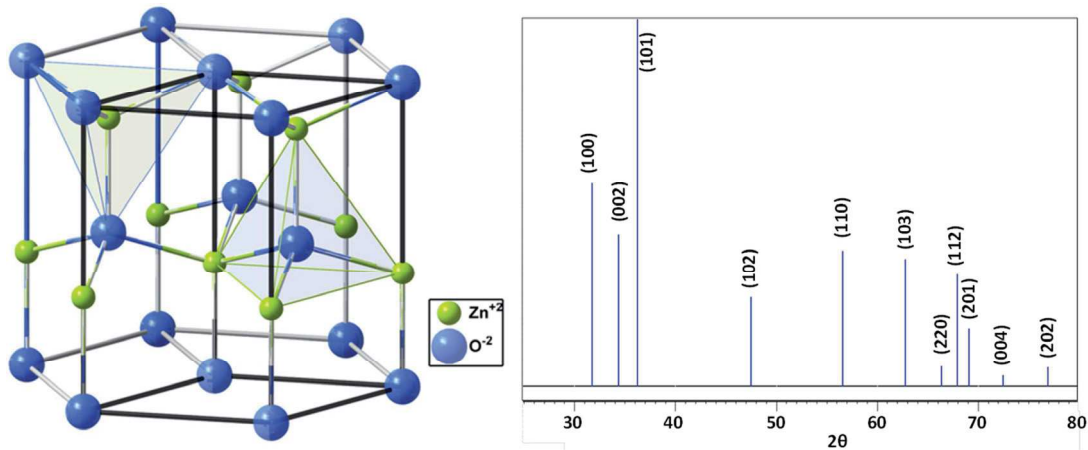


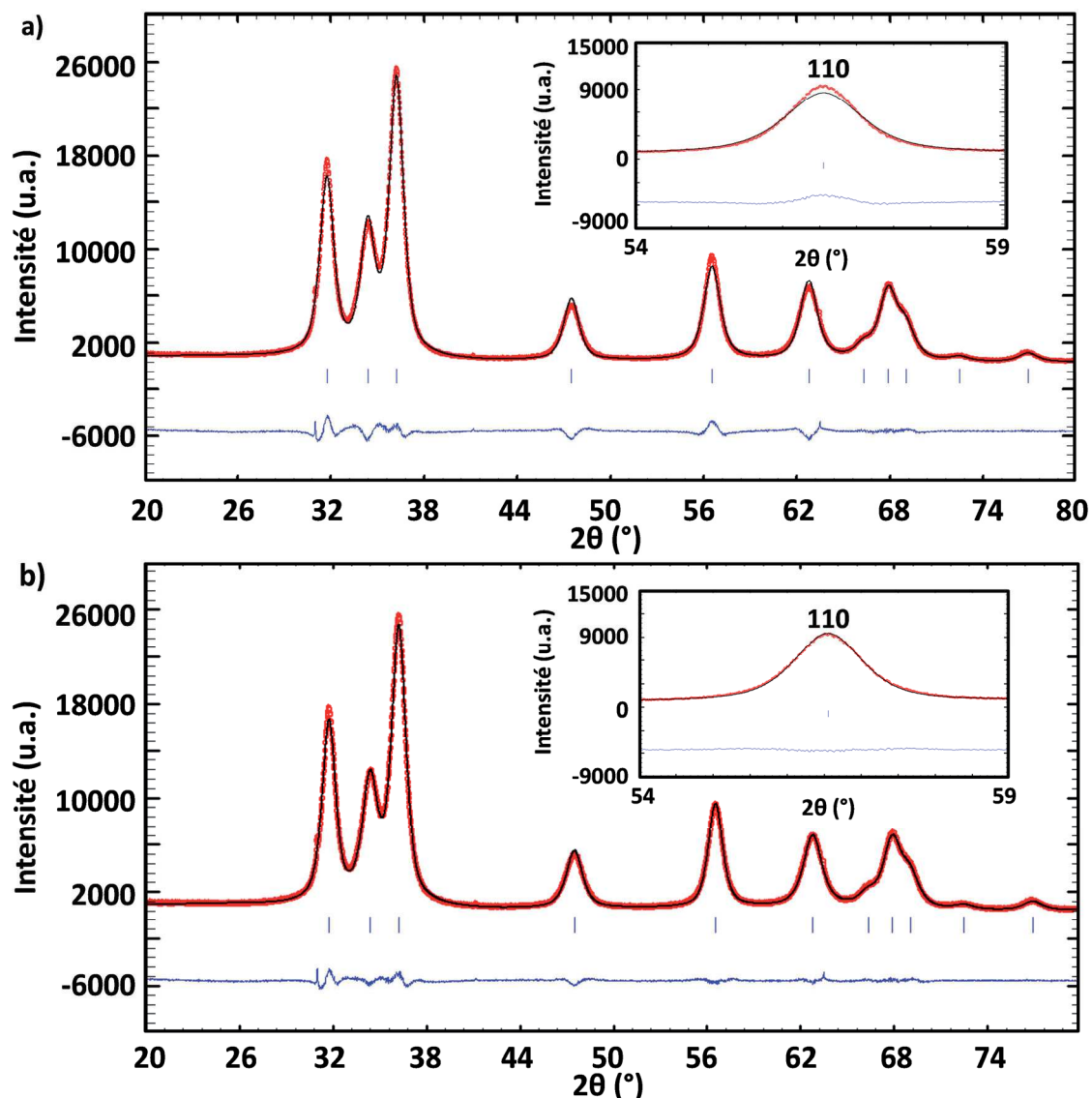
Fig. II.2 - Structure cristallographique de ZnO [174] et diffractogramme simulé des rayons X correspondant.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont proches respectivement de 3,250 Å et de 5,211 Å [174]. L'oxygène, tout comme le zinc, se trouvent dans la position de Wyckoff  $2b$  :  $Zn^{2+}$  ( $1/3 ; 2/3 ; 0$ ),  $O^{2-}$  ( $1/3 ; 2/3 ; z$ ) avec  $z \approx 0,382$ . Deux critères importants caractérisent la structure de ZnO. Tout d'abord, ZnO présente un rapport  $c/a = 1,603$  légèrement inférieur au rapport  $c/a$  d'un empilement hexagonal compact ( $c/a = 1,633$ ), indiquant un aplatissement des tétraèdres selon l'axe  $c$  qui sera étudié plus en détail dans le paragraphe II.1.3. De plus, la coordonnée libre  $z$  de l'oxygène s'écarte légèrement de  $0,375 = 3/8$ , valeur qui correspond à la coordonnée suivant  $z$  du centre géométrique de la cage tétraédrique formée par les cations.

#### II.1.1.b.2. Caractérisation chimique et structurale

Malgré les étapes de lavage à l'éthanol, l'analyse élémentaire par CHNS de la poudre ZO-01 a montré la présence résiduelle de traces de composés organiques : 2 % massique environ de carbone et 0,6 % massique environ d'hydrogène sont détectés.

L'analyse par diffraction de rayons X montre qu'une phase de ZnO würtzite est obtenue. Aucun pic secondaire n'est visible sur le diffractogramme. Ainsi, s'il existe une phase secondaire au côté de la phase ZnO, cette phase est en quantité infime ou amorphe. Des affinements de type Le Bail, réalisés à l'aide de la fonction 7 de Fullprof©, ont montré que pour modéliser correctement les diffractogrammes, l'utilisation d'une fonction de profil de pic anisotrope est nécessaire. La Fig. II.3 est un exemple d'affinement où sont comparés un modèle isotrope et un modèle anisotrope selon l'axe (110). Le zoom sur le pic (110) illustre bien l'importance de réaliser les affinements avec un modèle anisotrope afin d'avoir un affinement de bonne qualité avec de faibles facteurs de reliabilité.



**Fig. II.3** – Diffractogrammes de rayons X et affinements Le Bail pour un modèle isotrope (a) et pour un modèle anisotrope selon l’axe (110) (b) de l’échantillon ZO-01. Pour chaque modèle, les données expérimentales sont présentées en rouge, les données calculées sont présentées en noir et la fonction différence apparaît en bleu.

Les résultats des affinements, pour un modèle isotrope et pour un modèle anisotrope selon l’axe (110), sont répertoriés dans le Tableau II.1. Les résultats confirment ce que nous pouvons déjà observer sur les diffractogrammes de rayons X : la qualité de l’affinement est bien meilleure dans le cas d’un modèle anisotrope selon l’axe (110).

Modèle	Diamètre des cristallites (100) (nm)	Diamètre des cristallites (002) (nm)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Size-Model (110)	LorSiz	$cR_p$ (%)	$cR_{wp}$ (%)
Isotrope	7,3	7,3	3,2518(4)	5,2123(8)	-	-	5,39	6,52
Anisotrope	7,9	6,8	3,2515(3)	5,2121(5)	-1	5,06	3,99	4,97

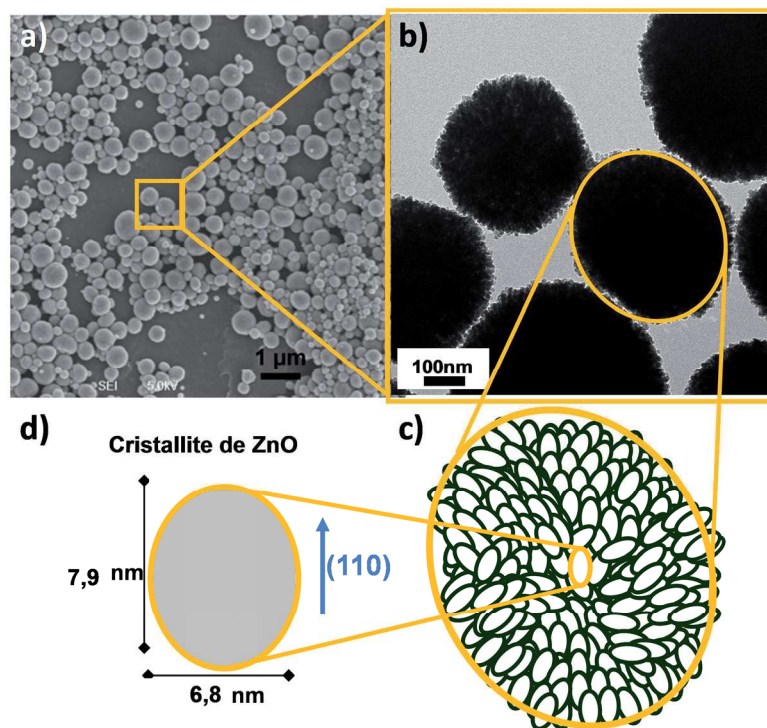
**Tableau II.1** - Paramètres de maille, tailles de cristallites et facteurs de reliabilité pour l’échantillon ZO-01 déterminés par affinement selon un modèle isotrope et selon un modèle anisotrope selon l’axe (110).

L'affinement anisotrope étant réalisé selon un modèle d'aiguille dans la direction (110) (Size Model (110) : -1), il apparaît logique que la taille des cristallites dans le plan (110) soit supérieure à la taille des cristallites dans le plan (002) : 7,9 nm contre 6,8 nm. La forme moyenne des cristallites peut donc se décrire comme une olive avec l'axe (110) comme axe d'élongation. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  déterminés à partir de cet affinement sont respectivement égaux à 3,2515(3) Å et 5,2121(5) Å, ce qui donne un rapport  $c/a$  de 1,603, confirmant l'aplatissement des tétraèdres (cf. II.1.1.b.1).

### II.1.1.b.3. Caractérisation morphologique

La morphologie des particules de ZnO a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET). Les clichés MEB et MET de l'échantillon ZO-01 montrent que les particules sont en forme de sphère avec un diamètre moyen de 250 nm (Fig. II.4.a-b) (statistique sur 500 particules).

Les clichés MET à fort grossissement ont permis de mettre en évidence que les sphères sont des agglomérats de plus petites particules (Fig. II.4.b) dont la taille peut être corrélée aux diamètres des cristallites mesurés par DRX. Ainsi, les particules sphériques de ZnO de taille submicroniques sont des agglomérats de cristallites d'une dizaine de nanomètres en forme d'ovoïde (Fig. II.4.c-d).

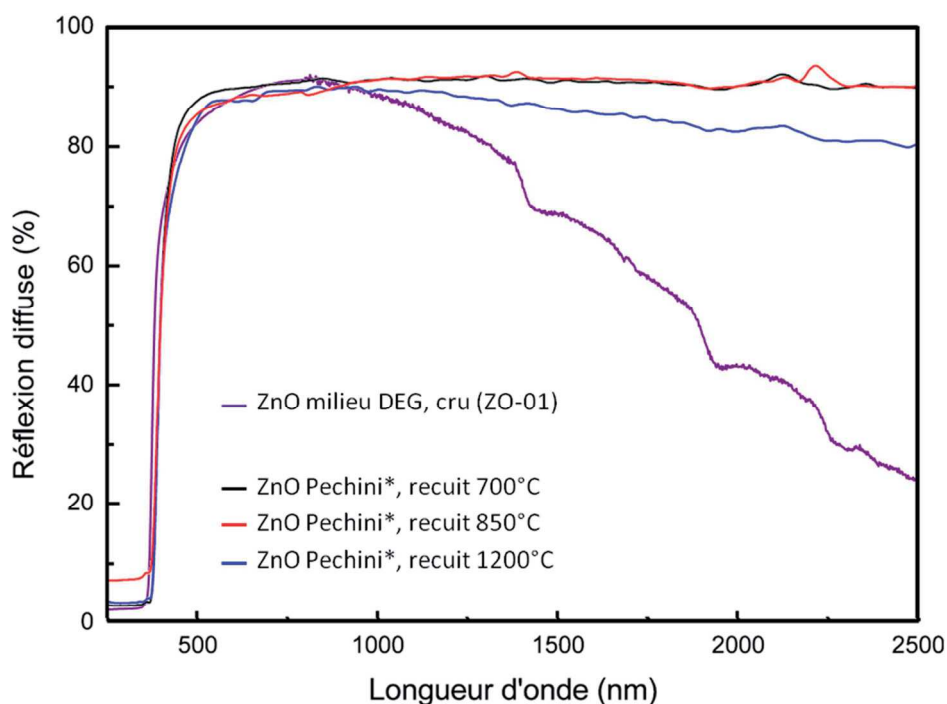


**Fig. II.4** - Morphologie des particules de ZnO élaborées dans du DEG à 0,1 M et 160°C (échantillon ZO-01) : a) cliché MEB and b) cliché MET d'agrégats; schéma descriptif c) d'un agrégat et d) d'une cristallite.

Des mesures de surface spécifique par méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) sur les particules ZO-01 ont montré une valeur proche de 50 m<sup>2</sup>/g. Cette valeur est intermédiaire entre celle attendue pour des particules denses sphériques de 250 nm (2,5 m<sup>2</sup>/g) et celle de cristallites de 10 nm (120 m<sup>2</sup>/g). Elle est donc conforme à une structure d'agglomérats de cristallites entre lesquels règne une certaine « porosité ».

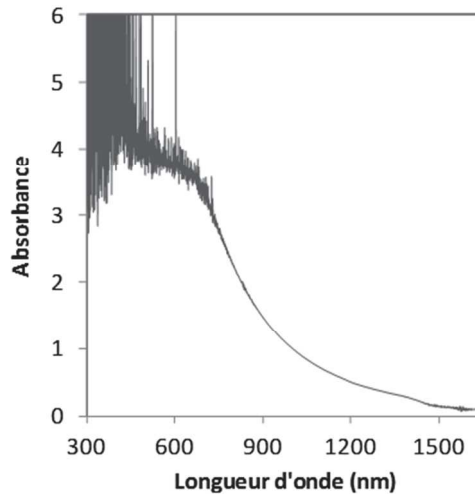
### II.1.1.c. Propriétés optiques

La spectrométrie UV-visible-IR en réflexion diffuse sur des lits de poudre a permis de comparer l'échantillon ZO-01 à des poudres de ZnO élaborées par procédé Pechini [54] (Fig. II.5). Chacun de ces spectres montre la présence d'un front d'absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 340-370 nm, caractéristique du gap de ZnO [60]. Pour des longueurs d'onde dans le proche-IR (800-2500 nm), l'absorption est conséquente pour les particules réalisées par le procédé en milieu DEG alors qu'elle était négligeable pour les particules élaborées par procédé Pechini. Alors que de nombreuses techniques requièrent une étape supplémentaire de recuit « réducteur » afin d'activer un dopage intrinsèque de type n, le procédé de synthèse en milieu DEG permet donc, en une seule étape de synthèse, l'obtention de particules avec un dopage de type n intrinsèque. En effet, le DEG joue à la fois le rôle de solvant mais aussi d'agent réducteur grâce à ses deux fonctions alcools primaires qui ont la particularité de pouvoir s'oxyder pour former des fonctions aldéhyde et acide carboxylique. Le procédé de synthèse en milieu DEG apparaît donc comme une voie particulièrement appropriée pour l'obtention de particules aux propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge satisfaisantes.



**Fig. II.5** - Spectres de réflexion diffuse pour la poudre ZnO (ZO-01) issue de la synthèse en milieu DEG et comparaison avec des spectres obtenus pour des poudres de ZnO obtenues par procédé Pechini avec différentes températures de recuit [54].

Les suspensions de ZnO dans le diéthylène glycol, ont été caractérisées par spectroscopie en transmission liquide dans une cuve de quartz de 1 cm de longueur. La Fig. II.6 présente le spectre d'absorbance  $A = -\log(T)$  pour un échantillon ZO-01 en fonction de la longueur d'onde entre 300 et 1650 nm. Aux longueurs d'onde élevées, la décroissance selon une loi polynomiale de l'absorbance montre que l'opacité de la suspension est due à la diffusion générée par les particules et non à leur absorbance proprement dite (cf. I.2.2). Aux faibles longueurs d'onde, la transmission est limitée à la fois par l'absorption liée au gap optique de ZnO (autour de 340 nm), mais aussi par la diffusion des particules, réduisant la transmission à moins de 0,01 % entre 400 et 700 nm. Les agglomérats sphériques de ZnO sont en fait particulièrement diffusifs.



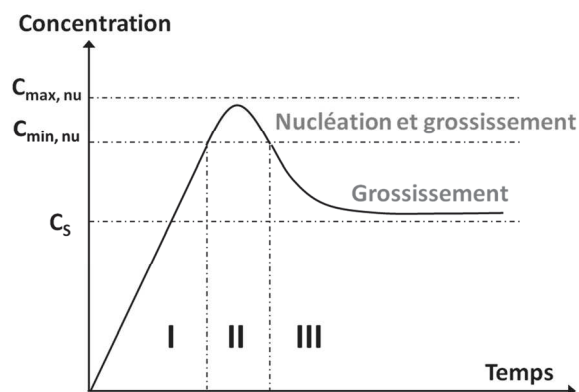
**Fig. II.6** – Spectre d' « absorbance » d'une dispersion de ZO-01 en milieu DEG.

On peut imaginer augmenter la transmission dans le visible des dispersions en diminuant la concentration en ZnO. Cependant, nous remarquons qu'à cette concentration, la quantité en ZnO traversée n'est déjà pas assez importante pour permettre l'observation d'un signal d'absorption dans le proche infrarouge pour nos dispersions. Afin d'augmenter le pouvoir d'absorption IR, il faut au contraire envisager de concentrer les dispersions en ZnO et/ou d'augmenter le nombre de porteurs de charge au sein des cristallites de ZnO, par exemple par un dopage extrinsèque de type n. Ainsi, pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible sans altérer le pouvoir d'absorption infrarouge, des stratégies de mise en forme afin de limiter la diffusivité des dispersions devront être mises au point, stratégies qui seront présentées dans la troisième partie de ce manuscrit.

#### **II.1.1.d. Etudes complémentaires sur la morphologie**

##### **II.1.1.d.1. Mécanismes de formation des agglomérats sphériques de ZnO**

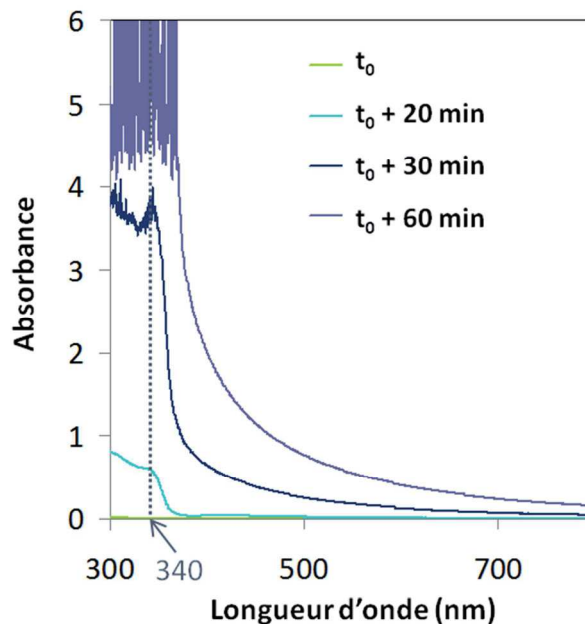
En voie polyol, la germination d'un oxyde se produit quand la concentration des espèces générées par les réactions d'hydrolyse atteint un taux critique de sursaturation ( $C_{\min}$ ) [175]. Alors, la précipitation se poursuit par deux phénomènes en compétition : germination de nouveaux nuclei et croissance des premiers germes formés. Le modèle de LaMer [176], illustré en Fig. II.7, décrit ces mécanismes de germination/croissance.



**Fig. II.7** – Nucléation et croissance selon le modèle de LaMer [176].

Un bon contrôle de la taille moyenne des particules et de leur dispersion en taille est assuré lorsque les étapes de germination et de croissance sont bien séparées : il faut empêcher de nouvelles germinations pendant l'étape de croissance. Ceci est possible lorsque les conditions de synthèse permettent un contrôle fin des conditions de sursaturation.

Afin de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu dans notre procédé en milieu DEG, des prélèvements de 1 mL ont été effectués au cours du temps lors d'une synthèse de ZnO par notre procédé standard. Ces prélèvements ont été réalisés toutes les 30 min lors de la montée en température et toutes les 10 min une fois le palier à 160°C atteint. Chaque prélèvement a été aussitôt dilué dix fois dans le DEG à température ambiante afin de « figer » le système. Les échantillons ainsi préparés ont été analysés par spectroscopie en transmission dans la gamme de longueur d'onde du visible. La Fig. II.8 montre les courbes obtenues pour des prélèvements effectués une fois la température de 160°C atteinte (temps  $t_0$ ), ainsi qu'après 20, 30 et 60 min à cette température.



**Fig. II.8** – Suivi cinétique par spectroscopie en transmission de la synthèse de l'échantillon ZO-01.

Au niveau du gap optique de ZnO, soit autour de 340 nm, l'absorption, nulle au départ, augmente rapidement dès lors que la température de 160°C est atteinte. Ce résultat prouve qu'il y a bien formation de ZnO au cours de la synthèse. Bien que la concentration en ZnO ne cesse d'augmenter jusqu'à la fin de l'expérience, la cinétique de formation de ZnO semble être maximale entre le temps  $t_0 + 20$  min et le temps  $t_0 + 30$  min.

Au-delà de 340 nm, la transmission est limitée par les phénomènes de diffusion. Dans une dispersion, la diffusion est liée à la fois au nombre d'interfaces milieu/particules mis en jeu, à la différence d'indice de réfraction entre particules et milieu et à la taille des particules elles-mêmes. Ainsi, le signal de diffusion à 500 nm donne indirectement des informations concernant la croissance des particules. Dans notre expérience, la diffusion à 500 nm, négligeable jusqu'au temps  $t_0 + 20$  min, devient importante dès le temps  $t_0 + 30$  min. Ceci s'explique par un grossissement rapide des particules diffusives par agrégation des germes (cristallites). Au temps  $t_0 + 30$  min, il est déjà possible d'observer en MET les agglomérats sphériques submicroniques.



Dans la littérature, la croissance des particules peut se faire selon deux voies. Une première voie consiste à un grossissement pas à pas, par précipitation des espèces à la surface des germes. Une seconde voie consiste en la coalescence des particules primaires pour former des particules secondaires plus grosses. Compte tenu de la morphologie de nos particules finales, il semble que la croissance des particules de ZnO suive la seconde voie.

Enfin, ces résultats montrent que les étapes de germination et de croissance ne sont pas dissociées lors de la synthèse en voie DEG : la formation des cristallites et leur coalescence pour former les agglomérats sphérique se déroulent en parallèle.

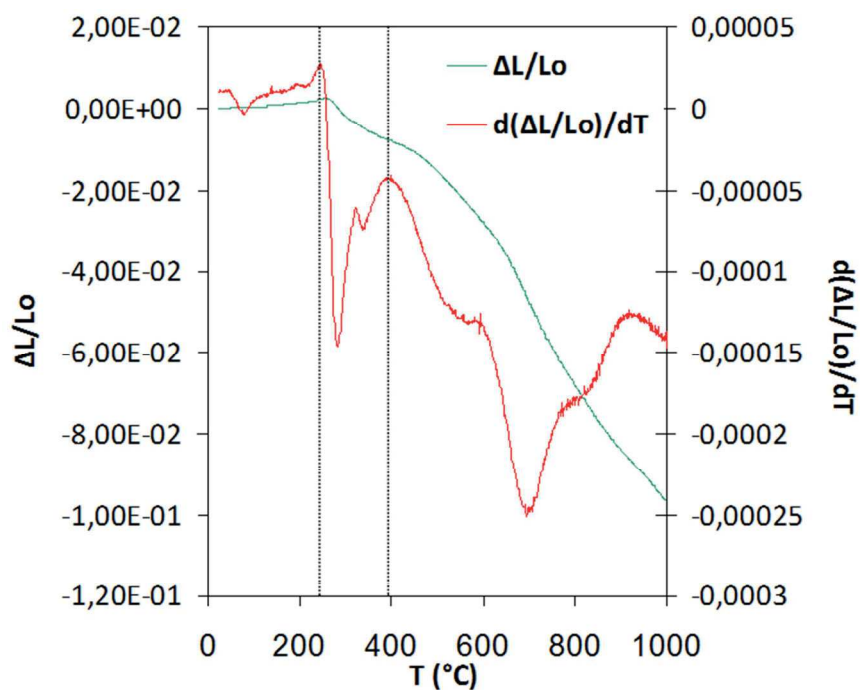
#### ***II.1.1.d.2. Tests de densification des agglomérats sphériques de ZnO***

Nous avons vu précédemment que les agglomérats sphériques de ZnO sont poreux. Au cours de nos travaux, nous avons entrepris la démarche de densifier ces agglomérats par un recuit post-synthèse pour provoquer un frittage intra-particulaire. Afin d'identifier la température de recuit nécessaire à ce frittage, une analyse dilatométrique a été effectuée au préalable sur une pastille de ZnO réalisée par voie DEG.

Pour élaborer la pastille de ZnO, quelques gouttes d'un mélange eau-huile de vaseline (95 % - 5 % en volume) ont tout d'abord été déposées sur une poudre de ZO-01, la pâte obtenue étant séchée quelques minutes à l'étuve à 100°C. La pastille est réalisée à partir de la poudre récupérée en sortie d'étuve, c'est-à-dire la poudre ZO-01 lubrifiée par la pellicule d'huile de vaseline demeurant en surface des grains après étuvage. Un traitement de recuit a ensuite été effectué sur cette pastille, pendant 1h et à 200°C, afin d'évaporer le solvant résiduel.

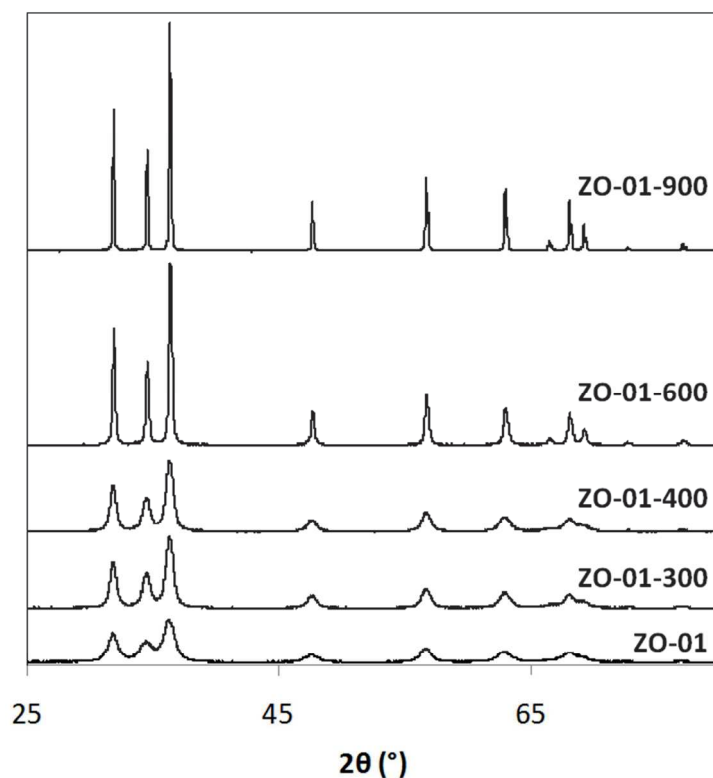
La pastille de ZnO a ensuite été analysée par dilatométrie lors d'une montée en température de l'ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de 2°C/min. Cette analyse permet d'observer les variations d'épaisseur de la pastille  $\Delta L$  par rapport à son épaisseur initiale  $L_0$ , et donc de rendre compte des changements de volume qui s'y produisent. Ces variations d'épaisseur, ainsi que la courbe dérivée associée, sont illustrés en Fig. II.9. Trois zones peuvent être distinguées. La première, de l'ambiante à 250 °C, correspond à une zone d'expansion qui peut s'expliquer par la dilatation thermique. La seconde, entre 250 et 400 °C, et la troisième, entre 400 et 1000°C, correspondent toutes deux à des régimes de contraction, qui peuvent être associés à du frittage respectivement intraparticulaire et interparticulaire.

Afin de pouvoir décrire précisément les différents phénomènes entrant en jeu lors de la montée en température, la structure et la morphologie des particules ont été analysées pour différentes température de recuit. Ainsi, des traitements de recuit ont été effectués sur un crû de ZO-01 à 300, 400, 600 et 900°C. Pour cela, nous avons choisi des conditions expérimentales similaires à celles de l'analyse dilatométrique : un temps de palier de 1h à la température désirée et une montée en température de 2°C/min. Les différents échantillons recuits sont nommés ZO-01-XXX, où XXX la température de recuit en °C.



**Fig. II.9** – Analyse dilatométrique d’une pastille de ZO-01 lors d’un phénomène de montée en température de la température ambiante à 1000°C (vitesse de montée en température : 2°C/min).

La structure des poudres obtenues a tout d’abord été étudiée par DRX. Les diffractogrammes des différents échantillons, présentés en Fig. II.10, confirment que tous les échantillons cristallisent dans une phase de type ZnO würtzite.



**Fig. II.10** - Diffractogrammes de rayons X des particules ZO-01 avant et après recuit à différentes températures.

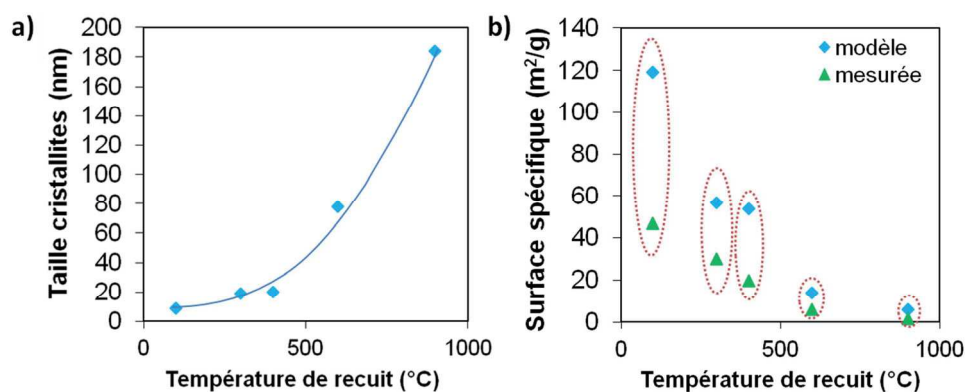
La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction diminue drastiquement avec l'élévation de la température de recuit, ce qui traduit une augmentation de la taille des cristallites avec la température. Ce résultat est en accord avec le fait que les cristallites frittent entre elles lors de la montée en température. Les tailles moyennes des cristallites pour chacun des échantillons recuits sont répertoriées dans le Tableau II.2. Il faut noter qu'elles sont déterminées à partir de la relation de Debye-Scherrer sur les diffractogrammes de rayons X, une méthode qui donne une estimation de la taille des cristallites ici suffisante pour conclure sur l'influence de la température du recuit. Ainsi, on observe que la taille des cristallites évolue de façon exponentielle avec la température de recuit, passant de 8 nm pour un échantillon cru, à 20 nm pour un échantillon recuit à 400°C et allant jusqu'à 180 nm pour un échantillon recuit à 900°C.

Des mesures de surface spécifique par la méthode BET ont été effectuées sur les échantillons ZO-01 et ZO-01-XXX (Tableau II.2). Elles montrent un abaissement de la surface spécifique des particules avec la température de recuit. La surface spécifique de l'échantillon, initialement proche de 50 m<sup>2</sup>/g, diminue d'un facteur 2 lors d'un recuit à 400°C et d'un facteur 50 lors d'un recuit à 900°C. Cette diminution de surface spécifique peut s'expliquer par une augmentation de l'interface de contact entre les cristallites. Il est également possible d'évaluer la surface spécifique développée par l'ensemble des cristallites à partir du diamètre des cristallites calculé précédemment par la relation de Debye-Scherrer (Tableau II.2). Ainsi, en comparant la surface spécifique pouvant être développée par l'ensemble des cristallites ( $S_{\text{modèle}}$ ) à la surface spécifique mesurée par méthode BET ( $S_{\text{mesurée}}$ ), il est possible d'avoir accès au « taux de collage » des cristallites : plus le rapport  $S_{\text{modèle}}/S_{\text{mesurée}}$  est grand, plus l'interface de contact entre les cristallites est élevée.

	$T^\circ$ recuit (°C)	$D_{\text{crist}}$ Debye-Scherrer (nm)	$S_{\text{mesurée}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{modèle}}$ (m <sup>2</sup> /g)
ZO-01	-	8	47	119
ZO-01-300	300	19	30	56
ZO-01-400	400	20	19	54
ZO-01-600	600	78	6	14
ZO-01-900	900	184	1	6

**Tableau II.2** – Surfaces spécifiques mesurées par BET et surfaces spécifiques calculées, estimées en considérant la totalité de la surface développée par les cristallites, en fonction de la température de recuit.

L'évolution de la taille des cristallites et des surfaces spécifiques réelles (mesurées par BET) et calculées (calculées via la taille des cristallites) en fonction de la température de recuit sont illustrées en Fig. II.11.



**Fig. II.11** – Evolution de la taille des cristallites (a) et des surfaces spécifiques réelles et calculées (b) en fonction de la température de recuit.

A partir de cette figure, on remarque que le rapport  $S_{\text{modèle}}/S_{\text{mesurée}}$  a tendance à augmenter avec la température de recuit. Ainsi, le phénomène de frittage des cristallites prend de l'ampleur avec la température : entre 300 et 400°C, la taille des cristallites évolue peu alors que la surface spécifique réelle s'effondre de 30 à 19 m<sup>2</sup>/g. Ce phénomène se poursuit encore de manière plus prononcée au-delà de 400°C.

Certains échantillons après recuit ont également été caractérisés par MET (Fig. II.12). Lorsque l'on compare les clichés obtenus pour ZO-01 et ZO-01-400, on remarque qu'il n'y a pas de réelle différence entre les échantillons : la morphologie en sphères est conservée après recuit à 400°C et ces sphères semblent toujours constituées de plus petites entités. Ainsi, en bonne corrélation avec les résultats précédents, il semble que le recuit à 400°C permet le début du frittage intra-particulaire, avec des particules sphériques qui commencent à être densifiées, sans pour autant déclencher clairement un frittage inter-particulaire. Lorsque l'on compare les clichés obtenus pour ZO-01-400 et ZO-01-600, des différences sont plus évidentes. Tout d'abord, les particules ZO-01-600 semblent denses en comparaison avec les particules ZO-01-400, ce qui indique que l'augmentation de la température de recuit a permis d'activer drastiquement le frittage des petites entités constitutives des sphères submicroniques. Mais surtout, les particules recuites à 600°C ont perdu leur morphologie en sphères. Leur forme est irrégulière, la taille est plus grossière et les particules sont visiblement jointes entre elles. Le frittage inter-particulaire est donc maintenant avancé.

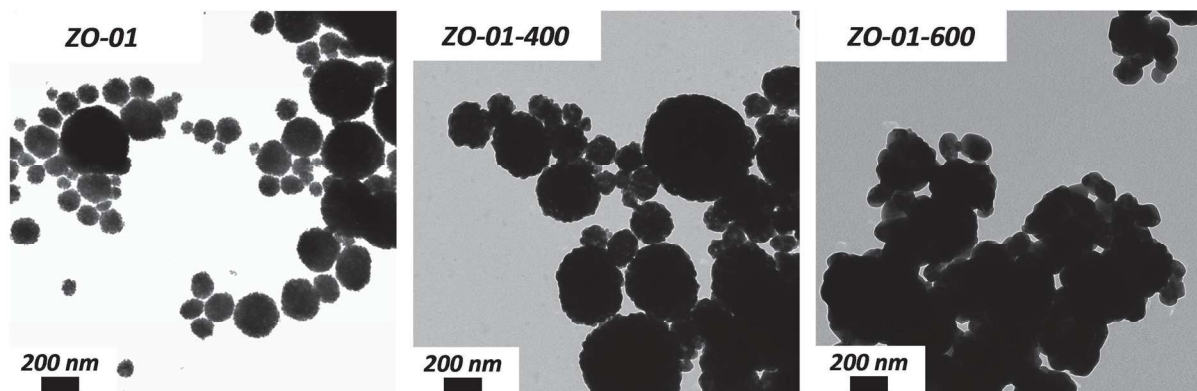


Fig. II.12 – Morphologie des particules de ZnO en fonction de la température de recuit.

La densification des particules sphériques submicroniques de ZnO requiert un frittage intra-particulaire total sans qu'il y ait frittage inter-particulaire. Les différents résultats obtenus lors de ces études montrent qu'il n'est pas évident de densifier les particules sphériques de ZnO par un simple traitement de recuit. L'élévation en température permet la mise en route, successivement, des mécanismes de frittage intraparticulaire puis interparticulaire. Cependant, la faible augmentation du « taux de collage » des cristallites entre elles après recuit à 400°C montre que le frittage intraparticulaire est loin d'être achevé et, au contraire, après recuit à 600°C, un frittage interparticulaire est déjà nettement visible. Bien qu'une température de recuit comprise entre 400 et 600°C semble optimale pour densifier les particules sphériques, il semble impossible d'assurer que ces particules seront à la fois densifiées et parfaitement séparées les unes des autres, les phénomènes de frittage intra- et inter-particulaire étant partiellement simultanés.

### **II.1.1.e. Bilan**

Ces premiers résultats ont confirmé qu'il est possible d'élaborer des particules de ZnO en milieu DEG par hydrolyse forcée d'un précurseur d'acétate de zinc dihydraté à 160°C. En effet, les poudres obtenues à l'issue de cette synthèse ont été analysées par DRX et les résultats montrent que les particules cristallisent dans une structure de ZnO de type würtzite. Les cristallites, d'une dizaine de nanomètres, présentent une anisotropie selon l'axe (110) qui leur confère une forme ovoïde.

La morphologie des particules a ensuite été étudiée par microscopie électronique. Les clichés montrent que les particules de ZnO sont en fait des agglomérats sphériques d'environ 250 nm et que ces agglomérats sont composés de petites entités dont la taille correspond à la taille des cristallites mesurée par DRX. Ainsi, les particules sphériques submicroniques sont des agglomérats de cristallites. Les mesures de surface spécifique par méthode BET donnent une valeur considérablement supérieure à celle attendue dans le cas de sphères denses de ZnO de 250 nm, ce qui indique que nos particules sphériques présentent une importante porosité ouverte. Des études ont prouvé qu'il est difficile de densifier ces particules sphériques par un recuit post-synthèse tout en les conservant libres les unes des autres. En effet, les phénomènes de frittage intra- et inter-particulaire sont partiellement corrélés, la densification des particules ne peut se faire sans entraîner l'augmentation de ponts de frittage entre les particules.

Les mécanismes de germination/croissance ont été étudiés à partir de prélèvements réalisés tout au long d'une synthèse de ZnO en milieu DEG par spectroscopie en transmission. A partir de ces mesures, nous remarquons que les cinétiques de germination et de croissance des particules sont relativement rapides et qu'elles sont partiellement superposées. La croissance des particules semble se faire par coalescence de particules primaires (cristallites).

Concernant les propriétés optiques, les mesures de réflexion diffuse ont montré que les particules de ZnO présentent un dopage de type n intrinsèque conséquent qui font de la synthèse en milieu DEG un procédé adapté pour l'élaboration en une étape de particules absorbeurs / réflecteurs infrarouge. Cependant, les mesures de transmission sur les dispersions de particules ont mis en évidence les problèmes de diffusion liés à la taille des particules de ZnO : la taille des particules polycristallines de ZnO étant de l'ordre des longueurs d'onde du visible, elles sont particulièrement diffusives. Une mise en forme post-synthèse devra donc être envisagée pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible, ce qui fera l'objet de la troisième partie de ce manuscrit.

### **II.1.2. Etude de l'influence de certains paramètres expérimentaux**

La synthèse en voie polyol permet le contrôle de la taille et de la forme des cristallites dans le domaine du nanomètre, par la variation de paramètres clés de synthèse (nature du polyol, nature du précurseur de zinc, concentration en précurseur de zinc, taux d'hydrolyse, vitesse de montée en température...) [108, 109, 110, 111].

#### **II.1.2.a. Les différents échantillons réalisés**

Différentes suspensions de ZnO ont été réalisées suivant le procédé précédent (*cf.* II.1.1). Nous avons choisi d'étudier l'influence de la température de palier (de 160 à 200°C), de sa durée (de

1 à 8 h), de la concentration en précurseur acétate (de 0,05 à 0,9 M) sur la composition, la structure et la morphologie des particules de ZnO élaborées. Enfin, l'influence de la nature du milieu de précipitation utilisé a également été évaluée. Pour cela, des synthèses ont été réalisées dans des mélanges hexanol-DEG, l'hexanol étant un alcool primaire ayant, comme le DEG, une température d'ébullition élevée ( $T_{éb} = 158 \text{ °C}$ ). Les proportions testées en hexanol ont été : 0, 50, 75, 90 et 100 % (en volume), avec une concentration en précurseur de 0,1 M et une température de 160°C (150°C dans le cas de l'échantillon réalisé avec 100 % d'hexanol). Il faut noter que l'influence de la vitesse de montée en température n'a pas été étudiée car nos conditions opératoires ne permettent pas de modifier ce paramètre de manière significative et en tout cas, de manière reproductible.

Le Tableau II.3 récapitule les conditions expérimentales relatives aux différentes études. Pour ces études. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C/min ( $\pm 1\text{°C/min}$ ), bien que les conditions soient difficilement reproductibles car elles dépendent de nombreux paramètres externes tels que la température de la salle, le matériel utilisé, la nature de l'huile de bain et le volume d'huile à chauffer. Parmi la liste des échantillons élaborés, on rappelle que le ZO-01 est celui qui possède les conditions de synthèse de référence.

<i>Dénomination</i>	<i>Concentration (M)</i>	<i>Température de palier (°C)</i>	<i>Temps de palier (min)</i>	<i>% hex - % DEG (en vol.)</i>
ZO-01	0,1	160	60	0-100
ZO-02	0,1	170	60	0-100
ZO-03	0,1	180-200	60	0-100
ZO-04	0,1	160	240	0-100
ZO-05	0,1	160	480	0-100
ZO-06	0,05	160	60	0-100
ZO-07	0,5	160	60	0-100
ZO-08	0,9	160	60	0-100
ZO-09	0,1	160	60	50-50
ZO-10	0,1	160	60	75-25
ZO-11	0,1	160	60	90-10
ZO-12	0,1	150	60	100-0

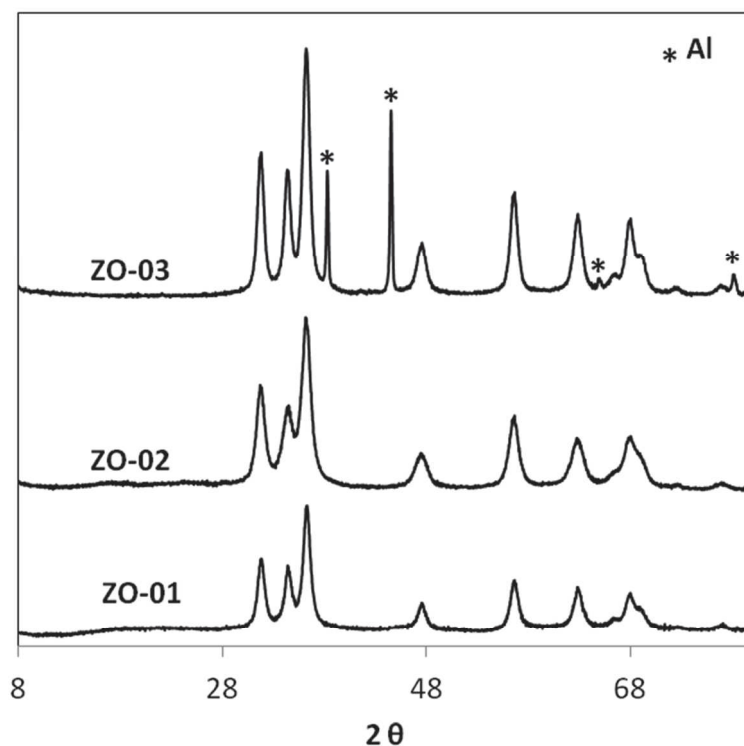
**Tableau II.3** - Récapitulatif des conditions de synthèse étudiées pour l'élaboration de particules de ZnO.

### ***II.1.2.b. Caractérisation structurale, morphologique, et optique des ZnO préparés***

#### ***II.1.2.b.1. Influence de la durée et de la température du palier***

L'influence de la température de palier a été étudiée en comparant les échantillons ZO-01, ZO-02 et ZO-03. L'analyse par DRX a montré que tous les échantillons cristallisent dans une phase de type ZnO würtzite et que la taille des cristallites est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (estimation à partir de la relation de Debye Scherer) (Fig. II.13). Des affinements de type Le Bail ont ensuite été entrepris (Tableau II.4).

Pour tous les échantillons, les cristallites présentent une anisotropie en forme d'aiguille dans la direction (110). Le facteur d'anisotropie, déterminé par le LorSiz, est quant à lui différent selon la température de synthèse mais cette variation est faible et aléatoire. Les affinements confirment par ailleurs que la taille des cristallites est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Bien qu'une légère augmentation de la taille des cristallites soit observable avec l'élévation de la température, on remarque que l'impact est négligeable dans la gamme de température étudiée. Enfin, ces affinements montrent que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  varient légèrement avec la température.



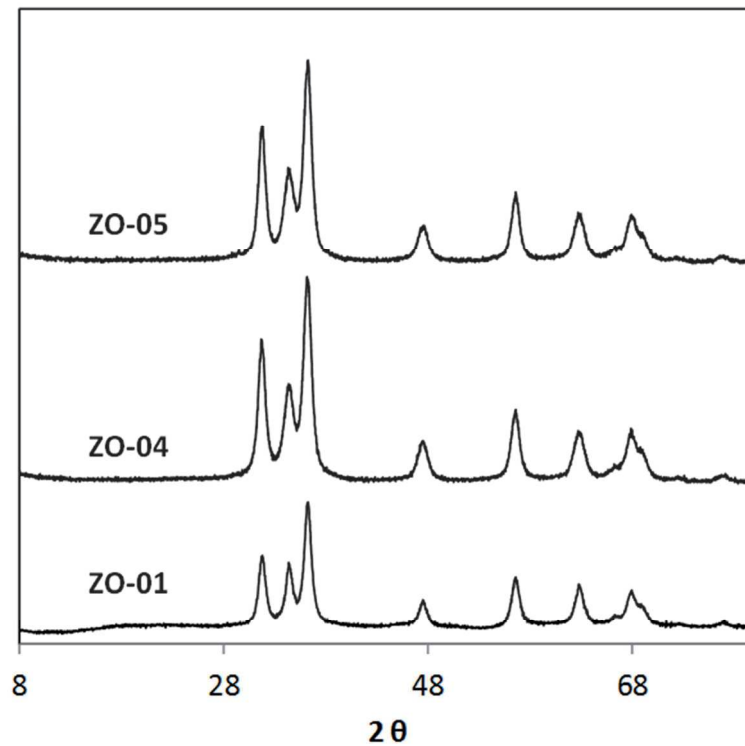
**Fig. II.13** - Influence de la température de palier sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

<i>Echantillon</i>	<i>Taille des cristallites (100) (nm)</i>	<i>Taille des cristallites (002) (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Size-Model (110)</i>	<i>LorSiz</i>	<i>cR<sub>p</sub> (%)</i>	<i>cR<sub>wp</sub> (%)</i>
ZO-01	7,9	6,8	3,2515(3)	5,2121(5)	-1	5,06	3,99	4,97
ZO-02	9,8	6,1	3,2537(9)	5,207(1)	-1	5,64	5,68	6,69
ZO-03	9,7	8,7	3,2443(8)	5,201(1)	-1	3,12	6,65	8,69

**Tableau II.4** - Influence de la température de palier sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites selon les directions (100) et (002) de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

La comparaison des échantillons ZO-01, ZO-04 et ZO-05 a permis d'étudier l'influence de la durée de palier. Les diffractogrammes obtenus pour ces échantillons ainsi que les résultats des affinements qui leur sont associés sont présentés sur la Fig. II.14 et le Tableau II.5 respectivement. Quelle que soit la durée de palier, l'échantillon cristallise selon une structure de type ZnO würtzite. Les affinements Le Bail confirment ce qui est déjà visible sur les diffractogrammes : il n'y a pas de modification de la taille des cristallites avec la durée du palier, celle-ci restant comprise autour de

7,5 nm. Les cristallites présentent une anisotropie en forme d'aiguille dans la direction (110) et le facteur d'anisotropie, déterminé par le LorSiz, fluctue autour de 4-5. Enfin, ces affinements montrent que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont légèrement influencés par la durée du palier.



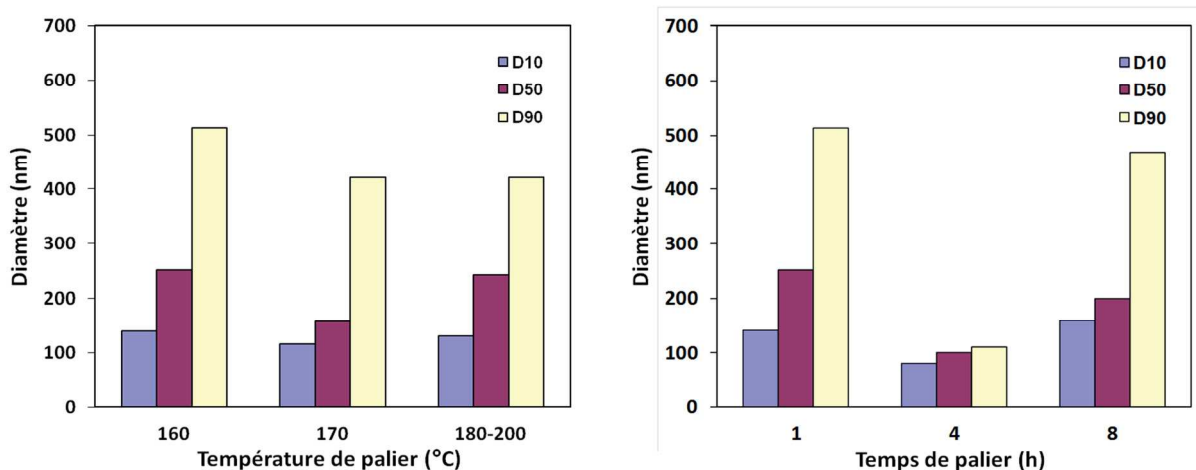
**Fig. II.14** – Influence de la durée du palier sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

<i>Echantillon</i>	<i>Taille des cristallites (100) (nm)</i>	<i>Taille des cristallites (002) (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Size-Model (110)</i>	<i>LorSiz</i>	<i>cR<sub>p</sub> (%)</i>	<i>cR<sub>wp</sub> (%)</i>
ZO-01	7,9	6,8	3,2515(3)	5,2121(5)	-1	5,06	3,99	4,97
ZO-04	7,6	6,8	3,2480(7)	5,207(1)	-1	3,79	9,45	9,46
ZO-05	7,3	6,3	3,245(1)	5,206(1)	-1	4,97	10,2	9,94

**Tableau II.5** - Influence de la durée du palier sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

Les clichés MET ne montrent aucun changement de morphologie en fonction de la température de synthèse ou de la durée du palier : les particules demeurent sous toutes conditions des sphères de taille submicronique constituées de cristallites agglomérées. Néanmoins, nous avons souhaité évaluer la distribution de taille de ces sphères en fonction de ces deux paramètres. Pour cela, des études statistiques sur 500 particules ont été réalisées par analyse d'images MET (Fig. II.15). De chaque analyse, trois valeurs sont extraites : D10, D50 et D90. Ils représentent les diamètres pour lesquels respectivement 10 %, 50 % et 90 % des particules ont un diamètre inférieur lorsque l'on range ces particules par ordre croissant de taille. L'ensemble de ces trois indices D10, D50 et D90 informe ainsi sur la distribution granulométrique de l'échantillon.





**Fig. II.15** – Etude granulométrie en fonction de la température de synthèse et du temps de palier par traitement d’images MET (échantillons ZO-01, ZO-02, ZO-03, ZO-04 et ZO-05).

Le diamètre moyen des particules fluctue autour de 200 nm quelle que soit la durée du palier ou la température de synthèse. Les distributions granulométriques sont relativement étroites : les particules ont un diamètre qui reste compris entre 100 et 500 nm. Il n’y a donc pas d’influence de la température ou de la durée du palier sur la morphologie des particules de ZnO, contrairement à ce que nous aurions pu imaginer. En effet, au sein d’une suspension, les mécanismes de diffusion, qui entraînent un grossissement du diamètre moyen des particules, sont généralement favorisés par l’augmentation de la température ou par le vieillissement.

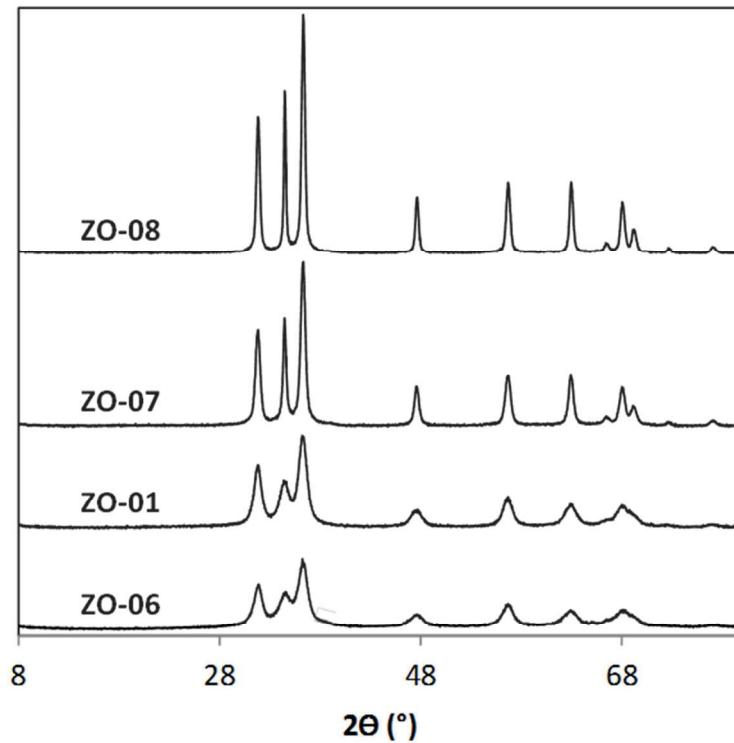
Ainsi, il semble que pour des plages de température comprises entre 160 et 200 °C et de durée de palier comprises entre 1h et 8h, la modification des paramètres de température et de temps de synthèse n’ont pas d’influence sur la structure et la morphologie des particules de ZnO élaborées par voie polyol. Au contraire, malgré les nombreux paramètres de synthèse qui nous faisaient craindre une reproductibilité délicate au niveau de la taille d’agglomérats, de cristallites ou de paramètres de maille, il n’en est rien. Cela ne donnera que plus de valeurs aux résultats des études suivantes.

### ***II.1.2.b.2. Influence de la concentration en précurseur métallique***

Les diffractogrammes de rayons X pour les échantillons élaborés à 160 °C, dans le DEG, mais à des concentrations variables en précurseur sont présentés en Fig. II.16. La largeur de pic diminue régulièrement et fortement avec la concentration, ce qui traduit une augmentation nette de la taille des cristallites avec celle-ci. Les résultats des affinements LeBail sont répertoriés dans le Tableau II.6. Au vu de ces résultats, la taille des cristallites, mais aussi l’anisotropie des cristallites et les paramètres de maille sont influencés par la concentration en précurseur.

La taille des cristallites augmente drastiquement avec la concentration en précurseur. Ainsi, elle plus que triple entre 0,1 et 0,9 M de concentration en précurseur. En première approximation, ce résultat semble contredire le modèle de Lamer [176] qui prédit que l’augmentation de la concentration des espèces précurseurs tend à accroître la vitesse de germination, et donc la densité de germes au détriment des phénomènes de croissance, ce qui conduit au final à la formation de cristallites plus petites. Cependant, ici, la sursaturation n’est pas provoquée par l’augmentation de la

concentration de précurseur mais plutôt par la baisse de la constante diélectrique du milieu avec la température. De plus, le rapport ici important est le rapport entre densité de germes et concentration en cations  $Zn^{2+}$  disponibles, et il est possible que ce rapport décroisse lorsqu'on augmente la concentration, ayant pour conséquence l'obtention de cristallites plus grosses à la fin des étapes de germination/coalescence.



**Fig. II.16** – Influence de la concentration en précurseur sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

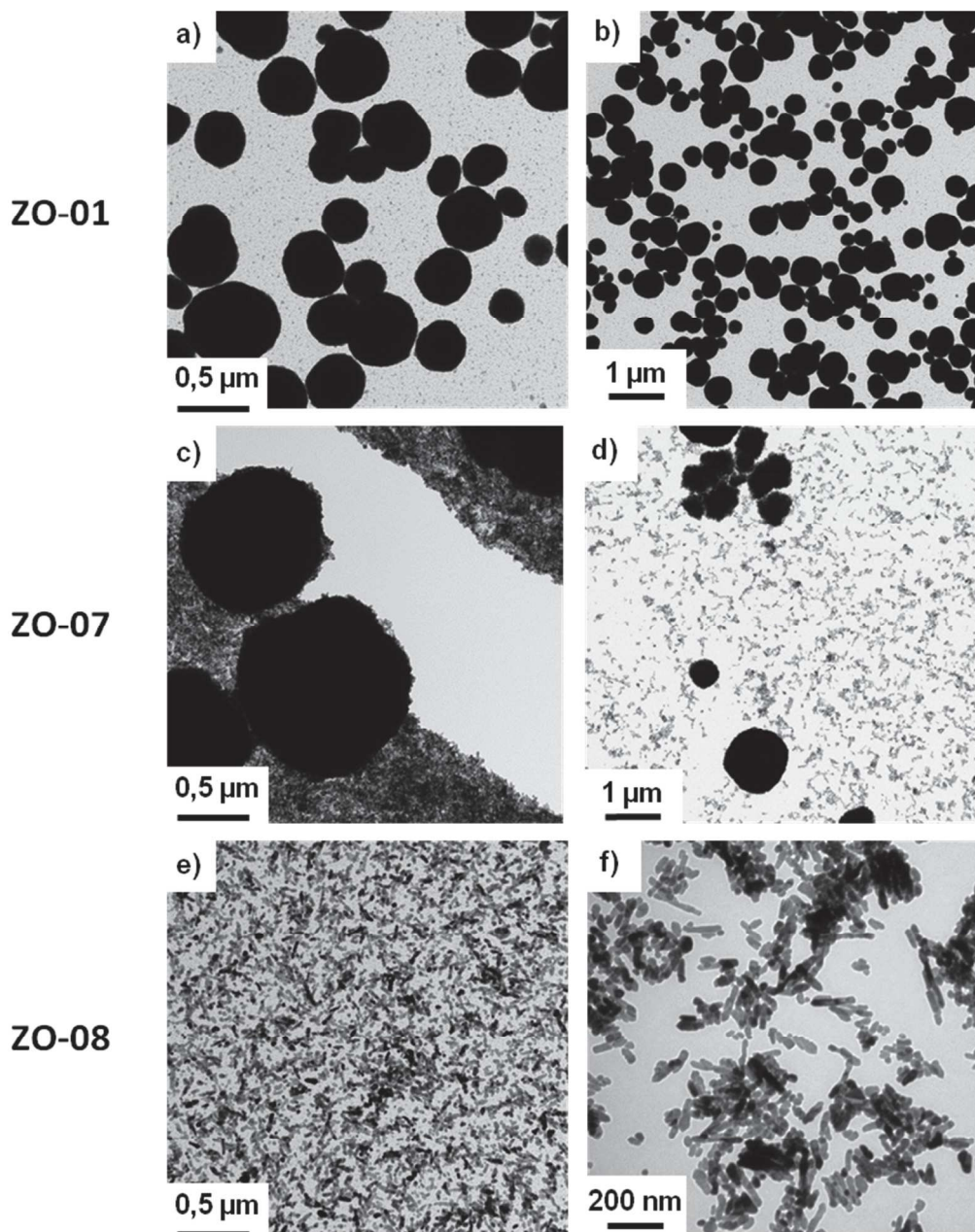
<i>Echantillon</i>	<i>Taille des cristallites (100) (nm)</i>	<i>Taille des cristallites (002) (nm)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Size-Model (110)</i>	<i>LorSiz</i>	<i>cR<sub>p</sub> (%)</i>	<i>cR<sub>wp</sub> (%)</i>
ZO-06	8,2	6,7	3,2513(6)	5,2146(9)	-1	5,95	4,58	5,62
ZO-01	7,9	6,8	3,2515(3)	5,2121(5)	-1	5,06	3,99	4,97
ZO-07	15,3	20,6	3,25067(6)	5,2075(1)	1	2,39	6,08	7,18
ZO-08	23,3	33,4	3,25027(6)	5,2070(1)	1	1,84	9,63	11,2

**Tableau II.6** – Influence de la concentration en précurseur sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

Les affinements de type Le Bail ont révélé par ailleurs que, quelle que soit la concentration, les cristallites présentent une anisotropie selon la direction (110). Pour de faibles concentrations, à savoir 0,05 M et 0,1 M, les cristallites sont en forme d'aiguilles dans la direction (110) (Size model (110) : -1). Lorsque l'on augmente la concentration, les cristallites changent radicalement de forme. Ainsi, pour des concentrations de 0,5 et 0,9 M, les cristallites adoptent une forme de plaquette dans la direction (110) (Size model (110) : 1), c'est-à-dire avec l'axe d'aplatissement suivant la direction (110). Le facteur d'anisotropie (LorSiz) quant à lui diminue fortement avec la concentration, ce qui

indique qu'en grossissant, les cristallites ont tendance à être de moins en moins anisotropes. Enfin, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  décroissent significativement avec la concentration en précurseur, et donc avec la taille des cristallites. Ce résultat fera l'objet d'une discussion ultérieure (cf. II.1.2.c).

La morphologie des particules a été étudiée par MET, les clichés montrant une nette évolution (Fig. II.17). Pour de faibles concentrations en précurseur, soit 0,05 et 0,1 M, des agglomérats sphériques de cristallites sont essentiellement obtenus, respectivement de 125 et 250 nm. Il semble y avoir un accroissement de la taille moyenne des agglomérats sphériques parallèlement à celle des cristallites. Lorsqu'on augmente la concentration en précurseur de zinc à 0,5 M, des changements importants apparaissent. Sur les clichés MET, on observe à la fois des agglomérats sphériques, dont la taille atteint des valeurs comprises entre 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ , et des cristallites non agglomérées qui deviennent la seule population à 0,9 M.



**Fig. II.17** - Clichés MET d'agglomérats de ZnO faiblement cohésifs et de nanocristallites dispersées : a,b) échantillon élaboré à 0,1 M, c,d) échantillon élaboré à 0,5 M et e,f) échantillon élaboré à 0,9 M.

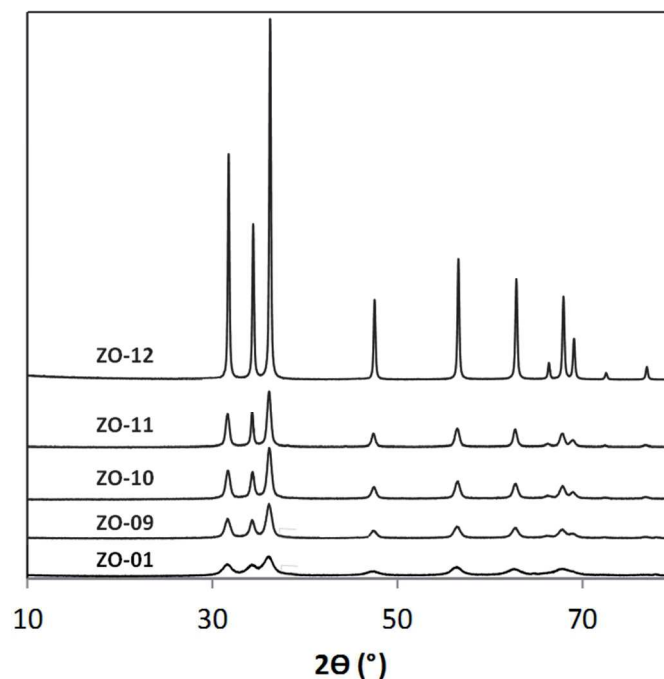
Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en précurseur entraîne une diminution significative des forces de cohésion des agglomérats sphériques jusqu'à permettre la redispersion dans l'éthanol des cristallites les constituant. La diminution de la cohésion des agglomérats avec la concentration en précurseur métallique peut s'expliquer par une augmentation de la taille des cristallites.

Lors de la précipitation, la concentration en cations métalliques contrôle la balance thermodynamique entre la germination, la croissance et l'agrégation des cristallites. Nous avons vu précédemment que la taille des cristallites est d'autant plus grande que la concentration est importante. Pour une quantité en ZnO fixée, l'augmentation de la taille des cristallites entraîne donc une diminution de la surface de contact entre les cristallites d'un agglomérat sphérique. Ainsi, la densité des interactions de Van der Waals entre les cristallites à l'origine de la cohésion des agglomérats s'effondre. Des suspensions de nanocristallites dispersées peuvent alors être obtenues.

### ***II.1.2.b.3. Influence de la nature du polyol : études de mélanges hexanol-DEG***

L'influence de la nature du polyol a été étudiée en réalisant des synthèses à 160°C, pour une concentration de 0,1 M, dans des mélanges hexanol-DEG avec différentes proportions en hexanol : 0, 50, 75 et 90 % volumique (échantillons ZO-01, ZO-09, ZO-10, ZO-11). Une synthèse avec 100 % d'hexanol a également été réalisée (échantillon ZO-12), mais avec une température de synthèse légèrement abaissée (150°C), la température d'ébullition de l'hexanol pur étant de 158°C.

Les échantillons obtenus ont tout d'abord été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus montrent que, quelle que soit la nature du polyol, les particules cristallisent dans une structure de type ZnO würtzite. La largeur de pic diminue drastiquement avec la proportion en hexanol, ce qui traduit une augmentation brutale de la taille des cristallites avec le taux d'hexanol (Fig. II.18).



**Fig. II.18** – Influence de la nature du polyol sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

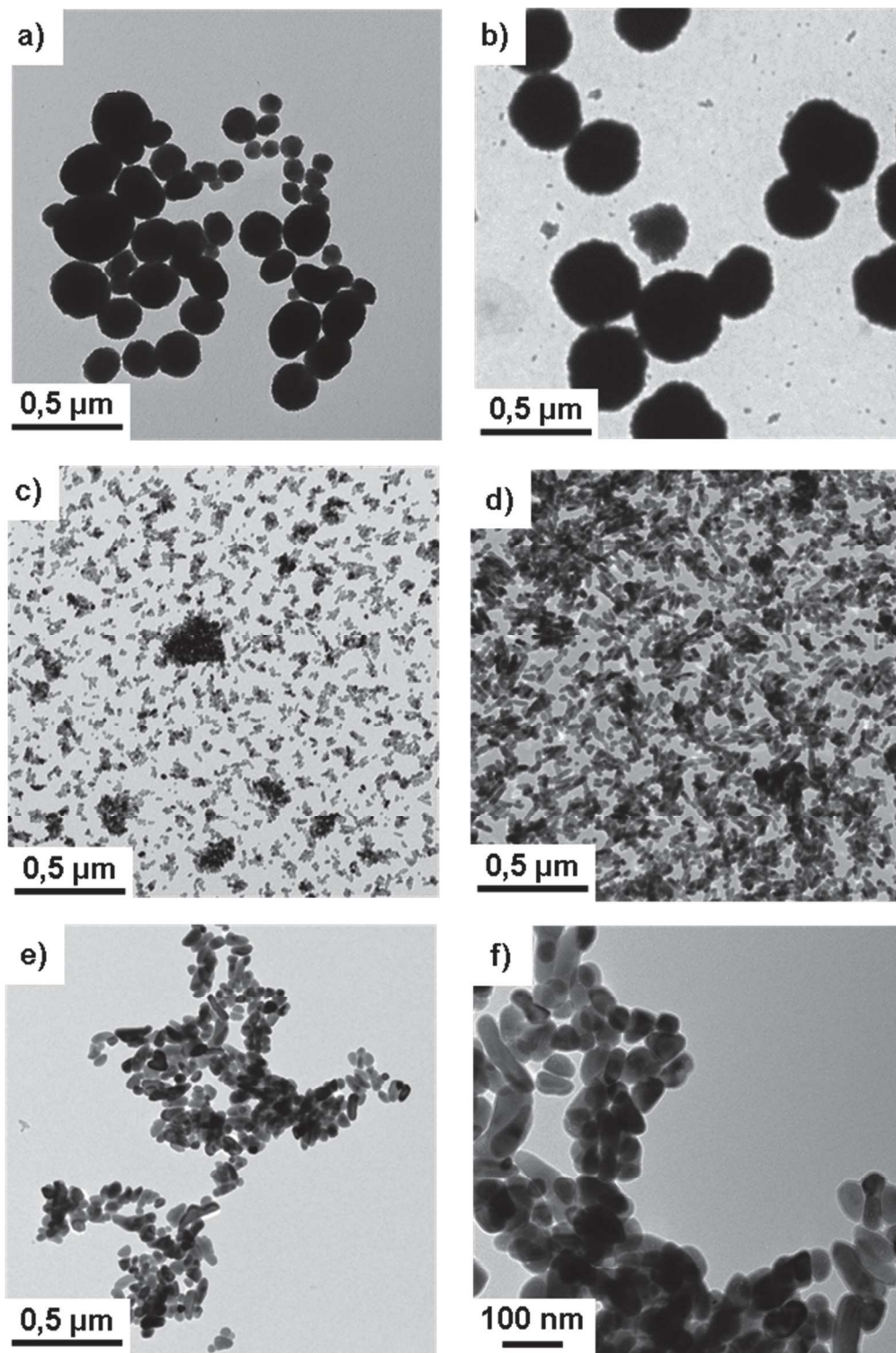
Des affinements de type Le Bail ont également été réalisés. Les résultats montrent que la taille des cristallites, leur morphologie ainsi que les paramètres de maille sont influencés par la nature du polyol utilisé (Tableau II.7). Ces affinements confirment tout d'abord que la taille des cristallites augmente fortement avec le taux d'hexanol. En passant de 0 à 100 % d'hexanol, la taille des cristallites est multipliée par 4. Ici, le paramètre qui impacte directement les cinétiques de germination-croissance est la permittivité du polyol ( $\epsilon_r$ ) qui est égale à 31,7 pour le DEG et 13,3 pour l'hexanol. Il faut noter que la forme des cristallites a tendance à changer en fonction de la nature du polyol, soit un résultat similaire à celui obtenu dans l'étude précédente. Enfin, tout comme dans l'étude en fonction de la concentration, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  des phases obtenues diminuent lorsque la taille des cristallites augmente (cf. II.1.2.c).

<b>% vol en hexanol</b>	<b>Taille des cristallites (100) (nm)</b>	<b>Taille des cristallites (002) (nm)</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>c</math> (Å)</b>	<b>Size-Model (110)</b>	<b>LorSiz</b>	<b><math>cR_p</math> (%)</b>	<b><math>cR_{wp}</math> (%)</b>
0	7,9	6,8	3,2515(3)	5,2121(5)	-1	5,06	3,99	4,97
50	12,9	14,0	3,2511(1)	5,2084(2)	1	0,93	7,31	9,18
90	18,5	27,5	3,25068(7)	5,2074(2)	1	2,55	7,03	8,21
100	33,3	32,3	3,25024(2)	5,20718(4)	-1	0,22	3,75	5,30

**Tableau II.7** – Influence de la nature du polyol sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.

Les analyses MET (Fig. II.19) montrent que le remplacement du DEG par l'hexanol a les mêmes effets que l'augmentation de la concentration en précurseur : un accroissement de la taille des cristallites qui conduit à l'élaboration d'agglomérats de moins en moins cohésifs jusqu'à la formation de dispersions de nanoparticules bien séparées les unes des autres.

Jusqu'à 50 % en hexanol dans le mélange, l'accroissement de la taille des cristallites avec le taux d'hexanol est limité : la taille moyenne des cristallites passe de 7 nm pour la synthèse dans le DEG pur à 11 nm pour la synthèse dans un mélange à 50-50 en hexanol-DEG. La morphologie des agglomérats sphériques est elle aussi faiblement impactée jusqu'à 50 % en hexanol. On note néanmoins un léger grossissement des agglomérats, en relation avec le grossissement de la taille des cristallites (Fig. II.19.a et la Fig. II.19.b). Les affinements précédents ont par ailleurs montré que pour un taux de 75 % en hexanol, la taille des cristallites devient proche de 15 nm et que pour un taux de 90 % d'hexanol, cette dernière atteint les 25 nm. A partir de 75 % en hexanol, les agglomérats ont disparu pour laisser place à des cristallites qui peuvent être isolées ou regroupées en petits agglomérats d'une dizaine d'entités (Fig. II.19.c). En fait, on obtient des agglomérats de moins en moins cohésifs avec l'augmentation du taux d'hexanol. Ceci s'explique, comme dans l'étude en concentration, par une diminution de la densité des interactions de Van der Waals associées à l'élévation de la taille moyenne des cristallites.



**Fig. II.19** - Clichés MET d'agglomérats de ZnO faiblement cohésifs et de nanocristallites dispersées : a,b,c,d,e) clichés d'échantillons élaborés respectivement avec 0, 50, 75, 90 et 100 % d'hexanol, f) cliché à plus fort grossissement obtenu pour un échantillon élaboré avec 100 % d'hexanol.

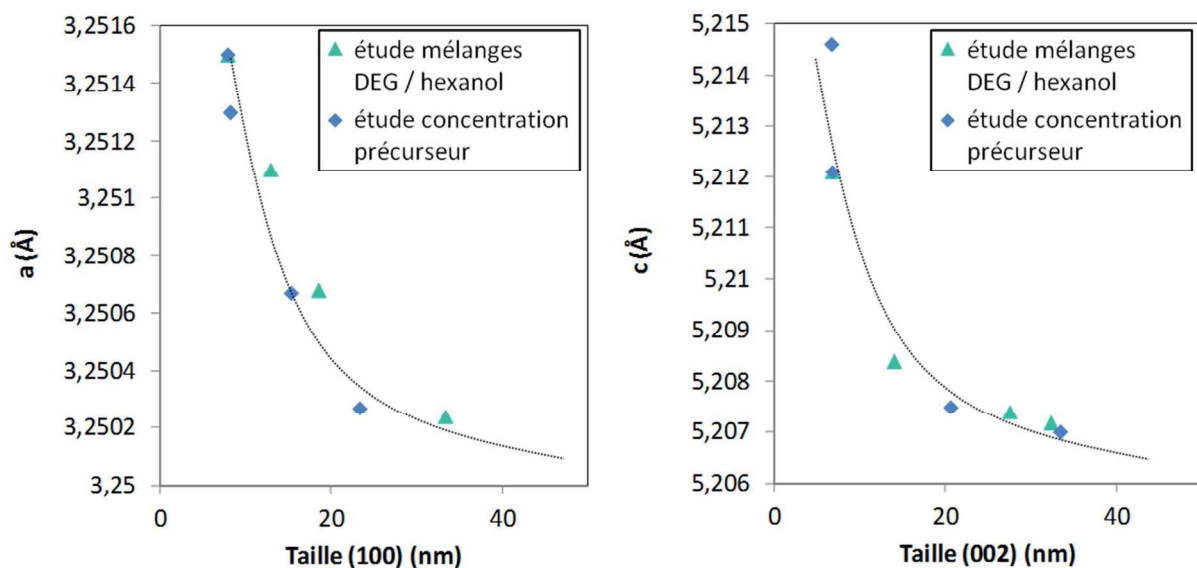
### ***II.1.2.c. Corrélation tailles de cristallites / paramètres de maille***

Dans la littérature, deux approches ressortent pour expliquer la corrélation entre la taille des cristallites d'oxydes inorganiques et les paramètres de maille sur des nanoparticules. La première, couramment invoquée dans le cas de la cérine  $\text{CeO}_2$ , consiste à raisonner sur des effets de

stœchiométrie anions/cations liés aux éventuelles lacunes et atomes interstitiels [177, 178] : la diminution de la taille des cristallites s'accompagne d'une augmentation des lacunes d'oxygène qui impliquerait une expansion de la maille. La seconde approche, plus universelle, considère que les distances interréticulaires proches de la surface sont automatiquement modifiées par des effets de contrainte de surface [179, 180] qui entraînent des déplacements des atomes proches de la surface, ce phénomène étant assimilé à de la relaxation de surface, nommé aussi effet GSR (Grain Surface Relaxation). Dans le cas de nanoparticules, l'impact de la surface est tel que les effets du GSR sont considérables. Une étude de Kremenovic *et coll.* [181] sur des composites NiO/Ni montrent par exemple que l'effet GSR lié au déplacement des atomes proches de la surface d'un grain de leur position d'équilibre est important.

A partir des études précédentes, l'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de la taille des cristallites, selon respectivement les axes (002) et (100), a été tracée (Fig. II.20). Sur cette figure, seules les données issues des études en fonction de la nature du polyol et de la concentration en précurseur métallique sont reportées. En effet, les données issues des études en fonction de la température et de la durée de palier ont été obtenues à partir d'affinements sur des acquisitions de durée plus modeste engendrant des facteurs de reliabilité variables pour des profils identiques, ce qui laisse supposer des imprécisions trop importantes pour les paramètres de maille issus de ces affinements.

Que l'on considère l'étude en fonction de la nature du polyol ou l'étude en fonction de la concentration en précurseur métallique, les paramètres  $a$  et  $c$  diminuent de manière monotone et asymptotique en fonction de la taille des cristallites.



**Fig. II.20** - Evolution des paramètres de maille extraits des affinements de diffraction de rayons X en fonction de la taille des cristallites, et cela pour différents composés ZnO.

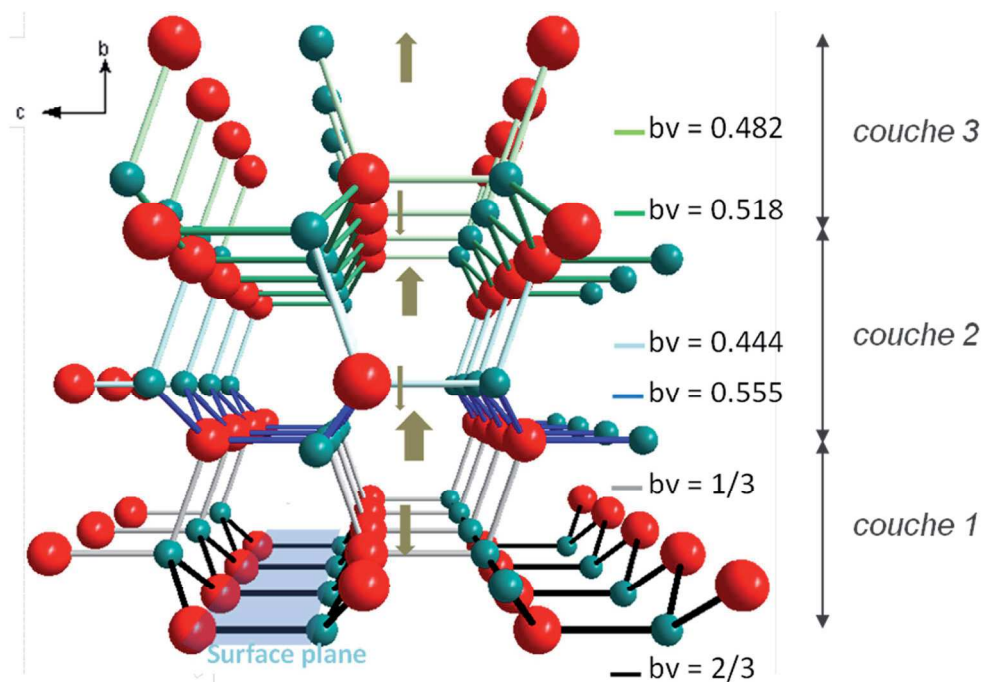
Des modèles de chimie du solide tels que le modèle de la valence de liaison de Brown *et coll.* [182] peuvent nous aider à modéliser cette dépendance entre paramètres de maille et taille de cristallite en « quantifiant » l'effet GSR. En effet, une surface peut être décrite comme une couche constituée de liaisons brisées (avec l'excès d'énergie que cela entraîne). Intuitivement, nous comprenons bien que les liaisons brisées autour des atomes de surface peuvent être la cause d'un

raccourcissement des liaisons existantes entre les atomes de surface et les atomes de la couche sous-jacente. La corrélation entre la valence et la longueur de liaison est donnée par la relation :

$$V = \sum_{i=1}^n bv_i = \sum_{i=1}^n \exp((r_0 - L_i)/0,37) \quad (II.1)$$

où  $V$  est la valence de l'ion (égale au module du degré d'oxydation : ici  $V = 2$  pour  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$ ),  $bv_i$  est la valence de chaque liaison impliquant l'ion central,  $r_0$  est un paramètre caractéristique de la liaison A-X déterminée de façon empirique ( $r_0$  est égal à 1,704 Å pour la liaison  $Zn^{2+}-O^{2-}$ ) et  $L_i$  la longueur de la liaison  $i$  de la première sphère de coordination. La valence est alors une fonction de la longueur de liaison ; quand le nombre de coordination  $i$  décroît, chaque longueur de liaison doit aussi décroître pour maintenir la valeur de  $V$  à 2 pour chaque ion de la structure würtzite ZnO.

Dans cette approche, la première étape a été d'identifier des plans de surface « naturels » des particules de ZnO. Pour cela, nous avons considéré que le moyen le plus facile et le plus recevable (d'un point de vue thermodynamique) de couper des sites tétraédriques est de ne couper seulement qu'une liaison sur les quatre existantes, c'est-à-dire de garder trois voisins pour les ions de surface  $O^{2-}$  et  $Zn^{2+}$ . A partir de cette hypothèse, il est facile d'identifier les plans (010) et (100), représentés sur la Fig. II.21, comme plans de coupe naturels.



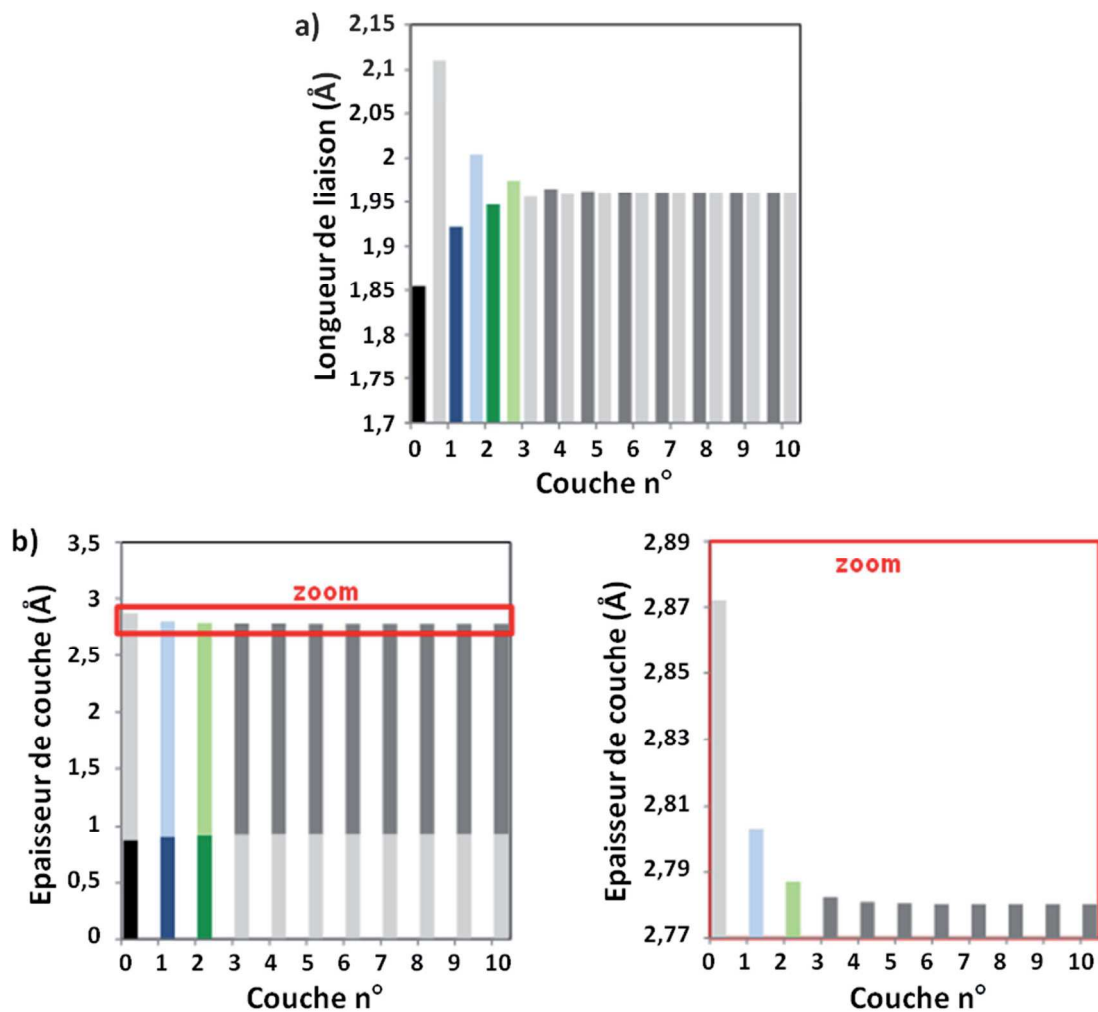
**Fig. II.21** – Schéma explicitant le calcul des valences de liaison ( $bv$ ) pour des couches de liaisons successives, de la surface au cœur du matériau, en considérant le plan de coupe perpendiculaire à l'axe  $b$ .

Dans une seconde étape, les valences des liaisons ont été attribuées couche par couche, de la surface jusqu'au cœur des particules, de façon à ce que la valeur de la valence  $V$  des ions soit toujours respectée ( $V = 2$ ). Sur le plan de coupe étudié, c'est-à-dire pour les liaisons de « surface » représentées en noir sur la Fig. II.21, compte tenu du fait que l'on doit considérer trois voisins  $Zn^{2+}$  pour chaque anion  $O^{2-}$  de surface, et trois voisins  $O^{2-}$  pour chaque cation  $Zn^{2+}$  de surface, toutes les valences de liaison ( $bv$ ) sont égales à  $2/3$ . Les ions reliés à ces ions de surface ont, quant à eux, quatre voisins et deux de ces voisins sont des ions de surface avec lesquels ils échangent un flux de charge électronique égal à  $2/3$  : les deux autres liaisons ont donc une valence de  $1/3$ . Cette deuxième



couche de liaisons avec une valence de liaison  $bv = 1/3$  est représentée en gris clair. Le même type de raisonnement est appliqué successivement aux autres couches sous-jacentes, de la surface vers le cœur des particules, les valeurs de valence de liaison étant reportées dans la Fig. II.21. Par exemple, pour la seconde couche dont les liaisons sont représentées en bleu, la première moitié de couche (liaisons en bleu foncé) ont des valences de liaisons  $bv = 0,555$  et la seconde moitié de couche (liaisons en bleu clair) ont des valences de liaisons  $bv = 0,444$ . Très rapidement, la valeur de valence de liaison  $bv$  calculée se stabilise autour de la valeur des liaisons de cœur, soit  $bv = 0,5$ .

D'après l'équation II.1, la valence de liaison  $bv$  est inversement proportionnelle à la longueur de liaison. Cette équation a été utilisée pour calculer la longueur de liaison pour les couches successives de liaisons, de la surface vers le cœur du matériau (les couches sont numérotées de 0 à n au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface) (Fig. II.22.a).



**Fig. II.22** – Evolution calculée de la longueur de liaison (a) et de l'épaisseur de couche (b et zoom) (d'après des projections sur l'axe vertical de la surface de coupe) pour des couches successives de liaisons, de la surface vers le cœur du matériau, comme illustré en Fig. II.21.

Compte tenu des longueurs de liaisons calculées, des raccourcissements ou des élongations des distances inter-couches se produisent (flèches beiges sur la Fig. II.21). A partir des longueurs de liaison calculées, une seconde étape consiste à déterminer chaque épaisseur de couche. Pour cela, il faut faire la somme des projections sur un axe perpendiculaire au plan de coupe. En considérant que les angles des tétraèdres pour chaque site sont ceux d'un tétraèdre régulier (angle de  $109,28^\circ$ ), c'est-

à-dire sans prendre en compte les déplacements atomiques liés à la relaxation, l'épaisseur de chaque couche peut être déduite de l'équation suivante :

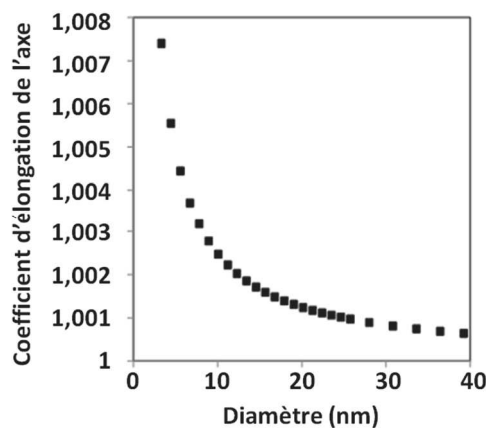
$$e_i = \frac{1}{2} * \cos(19^\circ) * bl_i^1 + \cos(19^\circ) * bl_i^2 \quad (II.2)$$

avec  $e_i$  : l'épaisseur de couche,  $bl_i^1$  : la longueur de liaison de la première moitié de couche  $i$  (liaisons représentées par des couleurs foncées en Fig. II.21),  $bl_i^2$  : la longueur de liaison de la seconde moitié de couche  $i$  (liaisons représentées par des couleurs claires en Fig. II.21).

A partir de ce raisonnement, l'épaisseur de couche, calculée par cumul des deux moitiés de couche, est représentée en fonction du numéro de couche (Fig. II.22.b). Un zoom du haut de l'histogramme est également présenté afin de mieux observer la décroissance asymptotique de l'épaisseur de couche de la surface vers le cœur des cristallites.

En considérant que le plan de coupe est perpendiculaire à l'un des axes de la maille, comme représenté sur la Fig. II.21, on peut calculer, à partir de l'épaisseur de chaque couche (qui dépend du numéro de couche), les paramètres de maille  $a$  et  $c$  moyens en fonction de la taille des cristallites. Le facteur d'élongation de l'axe considéré, décrit par le rapport  $c_{exp}/c_{bulk}$ , décroît alors de façon asymptotique sur une gamme de taille des cristallites équivalente à celles extraites expérimentalement par affinement de diffractogrammes de rayons X (Fig. II.23).

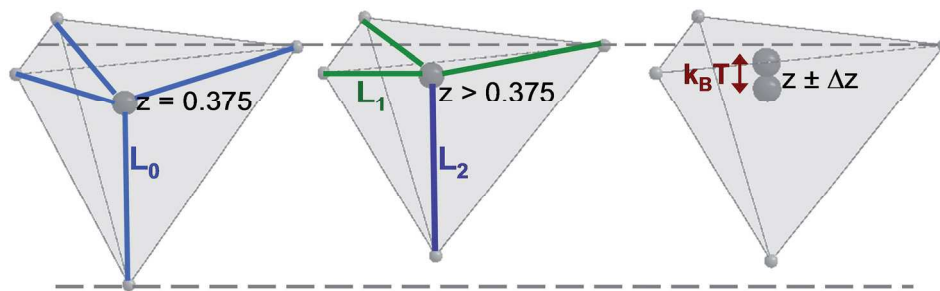
Ainsi, il semble que l'approche de « Pauling-Brown » utilisée pour simuler le déplacement atomique issu des coupures de liaison à la surface des cristallites, est appropriée pour prédire la dépendance des paramètres de maille en fonction de la taille des cristallites dans la structure würtzite.



**Fig. II.23** - Coefficient d'expansion des paramètres de maille perpendiculaire à la section plan calculé en considérant les valences de liaison pour des plans successifs de la surface vers le cœur.

### II.1.3. Discussion autour de l'anisotropie structurale des composés de type würtzite [183]

Nous avons vu précédemment que la structure würtzite ZnO présente des tétraèdres aplatis et que les atomes au cœur des tétraèdres sont décalés par rapport à leur centre géométrique. Nous avons cherché à trouver une explication à cette propriété typique de l'ensemble des composés würtzite, en reprenant une approche de type « Pauling-Brown » qui vient de nous permettre de décrire avec succès la dépendance entre paramètre de maille et taille de cristallites pour ZnO.



**Fig. II.24** – Représentation d’un site tétraédrique isotrope (à gauche), d’un site tétraédrique dans une structure würtzite (au milieu) et étalement des positions atomiques  $z$  lors de la simulation de vibrations thermiques (à droite).

Les composés ioniques AX (A et X pour le cation et l’anion respectivement) de type würtzite peuvent être décrits par un empilement hexagonal compact où à la fois le cation et l’anion sont dans des sites tétraédriques. Dans une structure hexagonale compacte idéale, c'est-à-dire lorsque les valeurs des quatre longueurs de liaisons (longueur de liaison  $L_0$ ) sont identiques, la position atomique  $z$  est égale à 0,375 et le rapport  $c/a$  est égal à 1,633. Dans la plupart des composés de type würtzite, il y a un aplatissement des sites tétraédriques selon l’axe  $c$  et l’atome central n’est pas localisé dans son centre géométrique (Fig. II.24). La liaison  $L_2$ , parallèle à la longueur  $c$ , est plus longue que les trois liaisons  $L_1$  et on peut supposer que le décentrage de l’atome central vient d’une compensation de l’aplatissement du tétraèdre.

Dans une structure ionique, les longueurs de liaisons peuvent varier mais l’ensemble des premières liaisons doit respecter la relation de Brown et Altermatt [182, 184]. Pour des composés  $A^{V+}X^{V-}$  de structure würtzite, avec  $V$  : la valence de l’anion ou du cation, la relation devient :

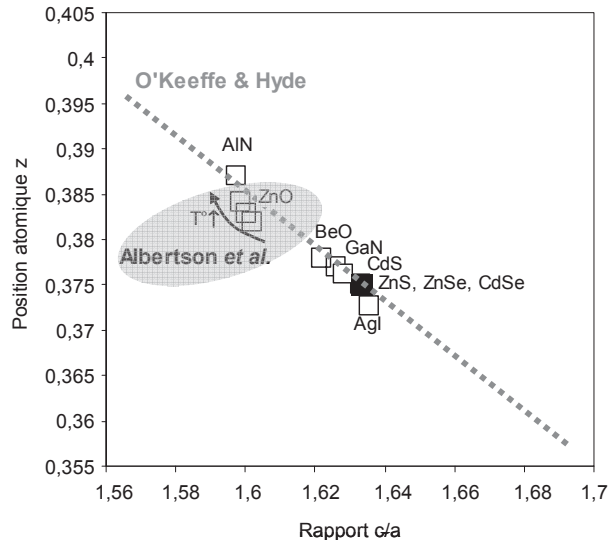
$$V = \exp[(r_0 - L_2)/0,37] + 3 \times \exp[(r_0 - L_1)/0,37] \quad (\text{II.3})$$

où  $r_0$  est un paramètre déterminé de façon empirique, caractéristique de la liaison A-X.

Dans cette étude, nous avons considéré que dans la structure würtzite, les paramètres structuraux étaient la double conséquence d’un volume de maille minimisé, et du respect de la relation de Brown. Enfin, des modélisations par la théorie DFT (Density Functional Theory) avec une approximation de type GGA (approximation du gradient généralisé) pour le potentiel d’échange-corrélation (xc), comme appliqué dans le logiciel VASP, ont également été effectuées.

### **II.1.3.a. Etude du décentrage du cation au sein des tétraèdres aplatis**

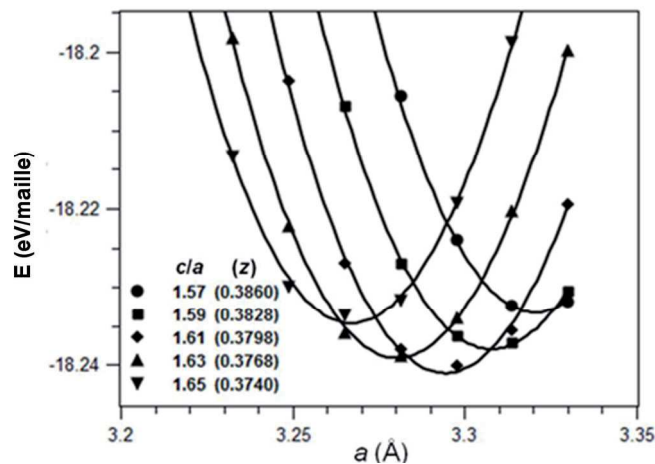
Le décentrage du cation est directement lié à la divergence des longueurs de liaison  $L_1$  et  $L_2$ . En 1978, O’Keefe et Hyde ont proposé une relation directe entre les distances d’interaction non-liantes (X-X ou A-A) et les longueurs de liaisons A-X [185]. Leur hypothèse est que les distances X-X et A-A raccourcissent (c'est-à-dire sous compression) lorsque les liaisons A-X sont étirées (c'est-à-dire sous tension) et réciproquement. Ils obtiennent alors une équation linéaire reliant le rapport  $c/a$  et la position  $z$  (Fig. II.25), en bonne adéquation avec la position  $z$  et le rapport  $c/a$  de différents composés de type würtzite répertoriés dans la littérature. Ce travail important fut le point de départ de publications postérieures [186, 187, 188, 189].



**Fig. II.25** – Relation linéaire entre la position atomique  $z$  et le rapport  $c/a$  pour des composés de type wurtzite proposée par O'Keefe et Hyde (la loi est tracée en présence des valeurs expérimentales de la littérature [190]). Les valeurs obtenues par Albertsson et coll. [191] pour la zincite analysée à différentes températures sont aussi représentées dans la zone grisée.

Cependant, le fait de parler de forces de tension et de compression dans le cadre d'interactions non-liantes notamment reste une proposition seulement théorique. L'explication du phénomène n'est pas si aisée. A partir de la théorie DFT et de l'approximation du gradient généralisée, il a été possible de tracer l'évolution de l'énergie de valence en fonction du rapport  $c/a$  et du paramètre  $a$  pour une structure ZnO qui cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3mc$  (Fig. II.26). Pour chaque couple de valeurs  $c/a$  et  $a$ , la position atomique  $z$  est donnée entre parenthèses.

L'énergie de valence est minimale, et donc les paramètres  $z$ ,  $c$  et  $c/a$  sont optimisés, pour des valeurs de  $a = 3,2944 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,607$  et  $z = 0,3803$ . Les calculs DFT/GGA sont en accord avec la tendance pour ZnO à l'aplatissement des sites tétraédriques selon l'axe  $c$  et au décentrage de l'atome métallique, bien qu'ils sous-estiment logiquement légèrement les deux phénomènes. La concordance avec les données expérimentales pourrait être améliorée en testant d'autres potentiels d'échanges-corrélation.

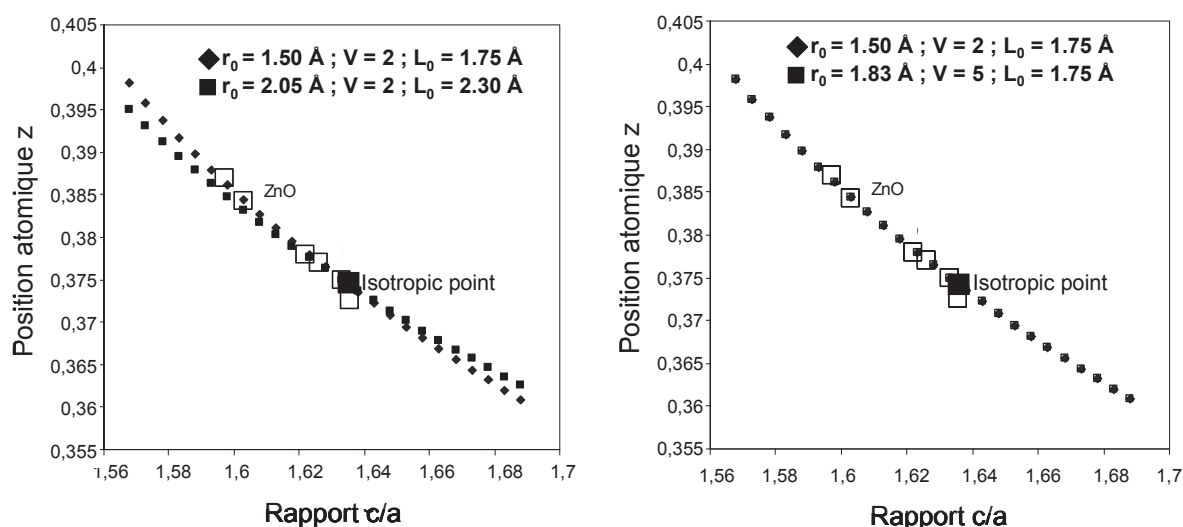


**Fig. II.26** – Énergie de valence en fonction du rapport  $c/a$  et du paramètre de maille  $a$ , calculé par DFT (approximation GGA), pour le groupe d'espace  $P6_3mc$ . Dans chaque cas (c'est-à-dire pour des valeurs de  $c/a$  et  $a$  fixées), la valeur optimale pour la position  $z$  a été calculée (valeur entre parenthèses).

Un raisonnement alternatif peut être proposé. Nous avons calculé la position atomique  $z$  en fonction du rapport  $c/a$ , à partir du résolveur d'équation Microsoft Excel®, en minimisant le volume de la maille, et avec pour contrainte de respecter le modèle de valence de Brown [182] pour les distances métal-oxygène. Ainsi, il est considéré que, quelle que soit la distorsion structurale, les quatre longueurs de liaison A-X des composés de type würtzite doivent tout d'abord satisfaire les valences anion/cation. Nous avons vu précédemment la relation mathématique reliant les longueurs de liaisons  $L_1$  et  $L_2$  à la valence (équation II.3). Les longueurs  $L_1$  et  $L_2$  peuvent également être exprimées comme des fonctions de  $z$ ,  $c/a$  et  $c$  (équation II.4).

$$L_1 = c \times \left[ \frac{1}{3 \cdot (c/a)^2} + \left( \frac{1}{2} - z \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad L_2 = c \times z \quad (\text{II.4})$$

Pour différentes valeurs de  $c/a$ , les paramètres  $c$  et  $z$  ont été déterminés à partir du résolveur d'équation Microsoft Excel®, les conditions de calcul étant que le volume de la maille (fonction de  $z$ ,  $c/a$  et  $c$ ) soit minimal (ou de façon équivalente, le volume du site tétraédrique) et que l'équation de Brown et Altermatt soit satisfaite. A partir de ces deux équations pour trois inconnues ( $z$ ,  $c/a$  et  $c$ ), notre choix a été de produire les calculs pour différents rapports  $c/a$  fixés. L'évolution de la position atomique  $z$  avec le rapport  $c/a$  est illustrée en Fig. II.27. On retrouve une courbe de corrélation entre la position  $z$  et le rapport  $c/a$  relativement proche de la dépendance linéaire proposée par O'Keeffe et Hyde.



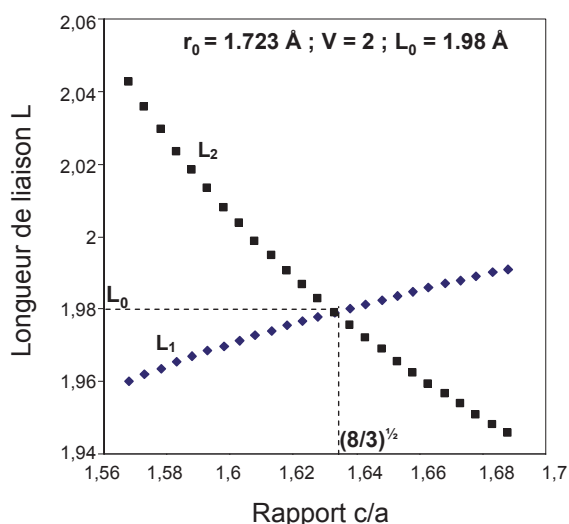
**Fig. II.27** – Modélisation de l'évolution de la position atomique  $z$  avec le rapport  $c/a$  pour une maille de volume minimisé obtenue pour un composé de structure de type würtzite avec : différentes distances  $L_0$  cation-anion mais avec des valences identiques (à gauche), différentes valeurs de valence mais avec des distances  $L_0$  identiques (à droite).

Dans un premier temps, l'évolution de la position  $z$  avec le rapport  $c/a$  a été évaluée pour des tailles de cation et d'anion variables, autrement dit pour des longueurs de liaisons  $L_0$  isotropes variables, c'est-à-dire pour des valeurs de  $r_0$  variables, et une valence  $V$  fixée à 2 (Fig. II.27, image de gauche). La valeur  $r_0$  de départ, comprise entre 1,5 et 2, a été choisie d'après des valeurs répertoriées dans la littérature pour des composés de type würtzite. Par exemple, pour CdS, un des composés de type würtzite ayant les plus fortes longueurs de liaison,  $r_0$  est égal à 2,3 Å. Pour BeO, un des

composés de type würtzite ayant les plus faibles longueurs de liaison,  $r_0$  est égal à 1,4 Å [182]. Au vu de la courbe obtenue, on remarque que l'évolution de  $z$  avec  $c/a$  ne dépend que très peu des longueurs de liaison A-X. Cependant, les résultats montrent que le décentrage de l'atome central est légèrement plus fort pour les liaisons A-X les plus courtes. Ainsi, les positions atomiques  $z$  varient en fonction de  $c/a$  avec un peu plus d'intensité lorsque les liaisons sont courtes.

Dans un second temps, l'évolution de la position  $z$  avec le rapport  $c/a$  a été étudiée pour différentes valeurs de valence anion/cation mais pour une longueur de liaison  $L_0$  fixée (par exemple, 1,75 Å) (Fig. II.27, image de droite). Les résultats montrent qu'il n'y a clairement aucune influence de la valence sur l'évolution de la position atomique  $z$  avec le rapport  $c/a$ .

Enfin, l'évolution des longueurs de liaisons  $L_1$  et  $L_2$  en fonction du rapport  $c/a$  pour une structure würtzite type est illustrée en Fig. II.28 (paramètres  $V = 2$ ,  $r_0 = 1,723$ , représentatifs d'un composé ZnO de structure würtzite). Cette figure illustre que la longueur  $L_2$  (parallèle à l'axe  $c$ ) est d'autant plus longue par rapport aux liaisons  $L_1$  que les cages tétraédriques sont aplaties ( $c/a < 1,633$ ), et inversement, d'autant plus courte que les cages sont allongées ( $c/a > 1,633$ ). Cela traduit bien ce qui peut se décrire comme une surcompensation de la distorsion de la cage tétraédrique par décentrage de l'ion central.



**Fig. II.28** – Evolution des longueurs de liaison  $L_1$  et  $L_2$  en fonction de l'aplatissement/extension des tétraèdres pour une structure avec une valence  $V = 2$  et un paramètre  $r_0 = 1,723$  Å (c'est-à-dire des paramètres identiques à un composé ZnO de structure würtzite).

### II.1.3.b. Origine de l'aplatissement des sites tétraédriques

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à expliquer la distorsion du rapport  $c/a$ , c'est-à-dire à trouver la source même de l'aplatissement des tétraèdres, à l'origine du décentrage du cation métallique.

Albertsson *et coll.* ont montré qu'il existe des vibrations thermiques non-harmoniques au sein des composés zincite [191] et que ces vibrations ont un impact sur les paramètres  $c/a$  et  $z$  (Fig. II.25). De ce fait, il est facile de considérer, compte tenu que l'axe  $G_3$  est parallèle à  $c$ , que l'axe  $c$  correspond à un axe anisotrope pour les vibrations thermiques des atomes. Dans un modèle très

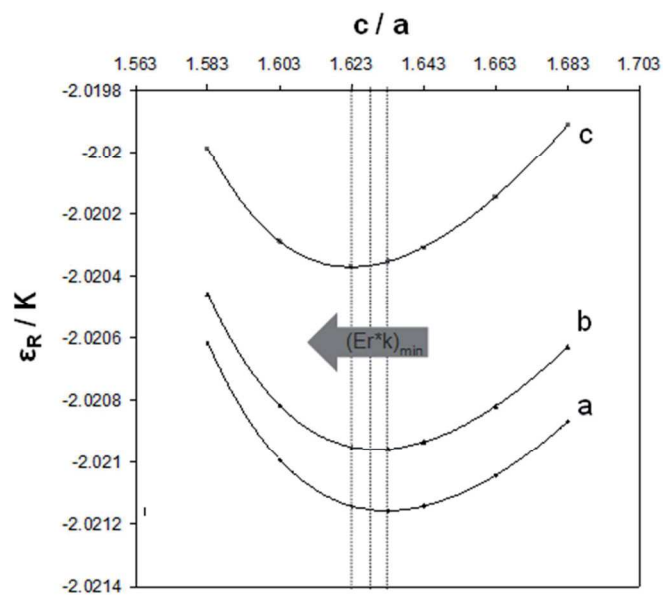
simplifié, nous avons traité la structure zincite comme la superposition temporelle de deux cristaux qui présentent respectivement un décentrage de l'atome central égal à  $+\Delta z$  et  $-\Delta z$ , respectivement. En d'autres termes, la zincite à vibrations anisotropes a été traitée comme un nouveau cristal dont les atomes centraux sont distribués équitablement selon deux sous-positions atomiques comme illustré en Fig. II.24 (image de droite).

L'énergie réticulaire a été calculée par une approche ionique standard (expression de Born [13]) comme la moyenne des énergies correspondant aux deux sous-positions. Par mesure de simplification, nous avons considéré que l'énergie réticulaire ( $\epsilon_R$ ) est strictement proportionnelle aux seuls premiers termes d'attraction électrostatique des expressions de Born :

$$\epsilon_R = -K \left( \frac{1}{L_2} + \frac{3}{L_1} \right) \quad (II.5)$$

avec  $K$  une constante de proportionnalité.

Ces énergies réticulaires calculées pour « différentes températures » sont reportées dans la Fig. II.29. Il peut être montré que, pour un atome central qui n'est pas en vibration, la structure hexagonale idéale ( $c/a = 1,633$  et  $z = 0,375$ ) est l'état le plus stable (c'est-à-dire la situation pour laquelle l'énergie réticulaire est minimale). Cependant, lorsque l'on augmente l'intensité de vibration de l'atome central pour simuler l'augmentation de température ( $\Delta z$  augmente), l'état le plus stable se décale vers un état pour lequel les cages tétraédriques sont de plus en plus aplaties.



**Fig. II.29** – Représentation de la fonction  $-(1/L_2+3/L_1)$  calculée pour différents rapports  $c/a$  et différentes intensités de vibration de l'atome central : a)  $\Delta z = 0$ , b)  $\Delta z = 0,005$ , c)  $\Delta z = 0,01$ .

Il faut noter que les quatre composés würtzite les plus distordus, c'est-à-dire GaN, BeO, ZnO et AlN, classés par un degré croissant de distorsion, correspondent aux composés les plus ioniques et les plus légers. Les würtzite covalentes, construites sur des éléments lourds comme les sulfures et séléniures de cadmium et de zinc, sont isotropes. Ces différences de comportement peuvent donc être interprétées comme une augmentation de la vibration thermique anisotrope des ions ( $\Delta z$ ) avec la diminution de la covalence de la liaison et du numéro atomique de l'ion.

### **II.1.3.c. Conclusion**

Les structures de type würtzite montrent une distorsion de la structure hexagonale compacte avec un décentrage des atomes au cœur des sites tétraédriques par rapport à leur centre géométrique. Une première approche par des calculs DFT nous a permis de confirmer cette tendance pour l'oxyde ZnO.

De manière plus approfondie, il a été démontré que la loi reliant la position atomique  $z$  au rapport  $c/a$  est directement liée à la minimisation du volume de la maille (ou minimisation d'énergie). En posant comme condition que la loi des valences de liaison doit demeurer satisfaite, il a été possible d'évaluer les paramètres  $c$  et  $z$  pour différents rapports  $c/a$ . La courbe  $z = f(c/a)$  a été établie pour des matériaux de structure de type würtzite avec des mailles de différentes dimensions, mais aussi pour des ions de différentes valences. Les résultats ont montré que la taille des ions a un faible impact et que la valence n'a aucun impact sur la courbe de corrélation aplatissement-décentrage  $z = f(c/a)$ .

Par ailleurs, nous avons vu que les vibrations thermiques anisotropes selon l'axe structural  $c$  jouent certainement un rôle essentiel dans la distorsion des cages tétraédriques. En effet, même si pour des atomes qui ne sont pas en vibration, l'état le plus stable dans des systèmes de type würtzite est un état parfaitement isotrope, la prise en compte des vibrations thermiques des atomes le long de l'axe  $c$  entraîne un aplatissement important des tétraèdres.

## **II.2. Oxyde de zinc : étude du dopage aliovalent ( $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ )**

Le dopage aliovalent des oxydes transparents conducteurs par des ions de forte valence, comme les ions  $\text{A}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) dans ZnO, conduit à la création de porteurs libres extrinsèques. Dans de telles situations, les ions dopants servent de donneurs d'électrons et permettent d'atteindre des densités électroniques colossales, proches de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en comparaison avec l'oxyde pur [192, 193]. Hammaberg *et coll.* ainsi que Avadhut *et coll.* ont récemment réussi à élaborer des particules de ZnO dopé par voie polyol [135, 136]. Dans la suite de cette étude, nous avons cherché à transférer le protocole utilisé pour la réalisation de particules de ZnO non dopé, pour l'élaboration de particules de ZnO dopé au gallium et à l'indium.

### **II.2.1. Synthèse**

Des colloïdes de ZnO dopé au gallium et à l'indium ont été obtenus par précipitation en voie DEG, selon un protocole similaire à celui utilisé pour la synthèse de ZnO non dopé (échantillon ZO-01). Ce protocole consiste en l'hydrolyse forcée [101], à  $160^\circ\text{C}$ , de l'acétate de zinc dihydraté et de sels de gallium ou d'indium dans du diéthylène glycol. Dans un procédé type, l'acétate de zinc dihydraté est tout d'abord dissout dans le DEG. Un précurseur de gallium (solution acide de nitrate de gallium,  $\text{Ga} : 128 \text{ g/L}$  et  $[\text{H}^+] = 0,29 \text{ M}$ ) ou un précurseur d'indium (poudre de chlorure d'indium dissoute dans  $\text{HCl}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,29 \text{ M}$ ) est ensuite ajouté au mélange initial. La concentration en cations métalliques (concentration totale en  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$ ) dans le DEG est fixée à  $0,1 \text{ M}$ . Après avoir chauffé la solution pendant  $1 \text{ h}$  à  $160^\circ\text{C}$ , sous agitation magnétique et à l'aide d'un montage à reflux, la précipitation de ZnO dopé se produit. La phase solide est ensuite récupérée par centrifugation puis



est lavée à l'éthanol. Après séchage à l'étuve à 100°C, des poudres de ZnO dopé sont obtenues sans étape de recuit post-synthèse.

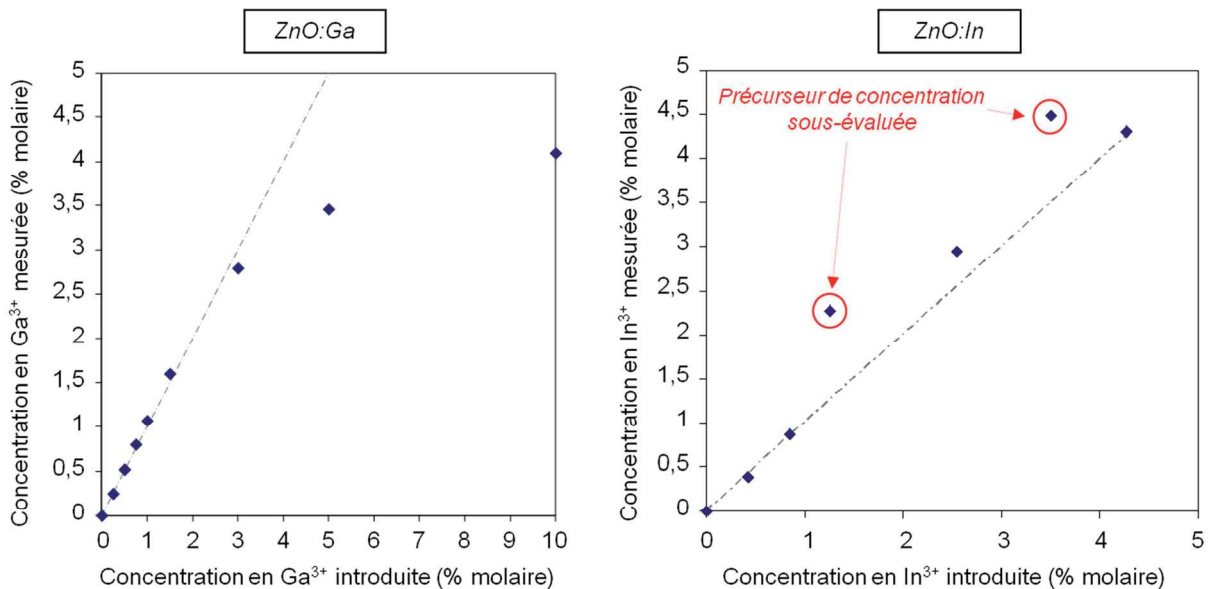
Des synthèses de ZnO dopé ont été réalisées pour différentes proportions en sels de gallium et d'indium comprises entre 0 et 5 % molaire. Cette proportion, ou concentration en pourcentage molaire, est égale à  $n_A/(n_{Zn}+n_A) \times 100$  (A = Ga, In), ce qui correspond à des compositions cibles  $Zn_{1-x}A_xO$  telles que  $0 < x < 0,05$ . Dans le cas de la substitution du zinc par du gallium, une tentative à 10 % molaire a également été entreprise.

### II.2.2. Caractérisation chimique, morphologique et structurale

La concentration en dopant au sein de la poudre précipitée a été déterminée précisément par des dosages par ICP-OES. Cette concentration est corrélée à la proportion en dopant introduite dans le DEG en Fig. II.30.

Passé un taux critique de 3 % molaire en  $Ga^{3+}$ , une déviation du taux de  $Ga^{3+}$  dans les particules par rapport à la concentration en précurseur introduite dans le milieu réactionnel est observée, démontrant un effet de saturation (Fig. II.30, image de gauche).

Dans le cas du dopage à l'indium, pour les concentrations testées, inférieures à 4,5 % molaire, on ne note pas d'effet de saturation. La concentration en indium au sein des particules finales est identique à la proportion en précurseur d'indium introduite initialement (Fig. II.30, image de droite). Sur cette figure, on note néanmoins deux points qui s'écartent de la concentration attendue, pour des proportions en précurseur d'indium de 1,26 et 3,5 %, respectivement. Il s'agit en fait des dernières synthèses effectuées dans le cadre de l'étude du ZnO dopé à l'indium, et cela révèle que nous avons été confronté à un problème sur la concentration cationique de la solution aqueuse utilisée comme précurseur d'indium au cours de nos dernières expériences, probablement lié à une légère évaporation du solvant de cette solution.



**Fig. II.30** – Concentrations en  $Ga^{3+}$  et  $In^{3+}$  dans les particules de ZnO dopé au gallium et à l'indium par rapport à la concentration en dopant initialement dans le DEG.

La morphologie des particules de ZnO dopé a tout d'abord été analysée par MET. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de modification de morphologie avec le dopage : quel que soit le taux de dopant, les particules sont en forme de sphères et ont une taille de l'ordre de la centaine de nanomètre. Comme dans le cas du ZnO pur, les sphères sont en fait des agglomérats de plus petites entités d'une dizaine de nanomètres (Fig. II.31).

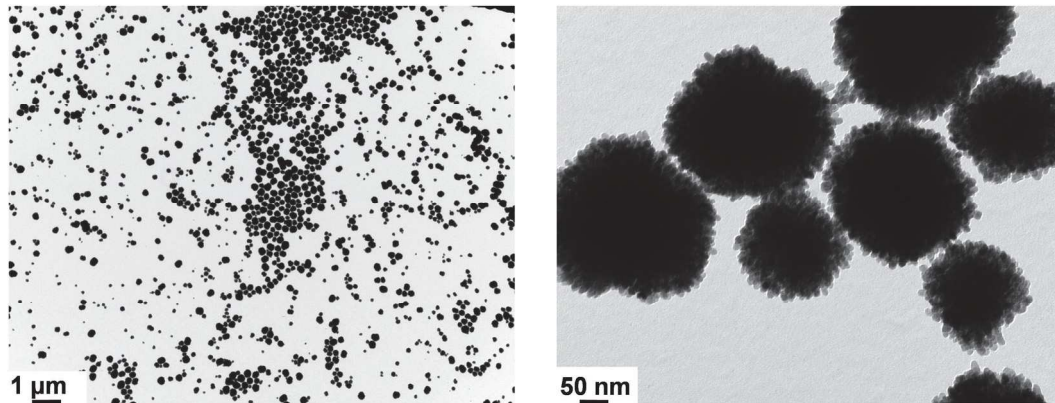


Fig. II.31 – Cliché MET d'un échantillon de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire.

Les particules ainsi élaborées ont ensuite été caractérisées par DRX. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons issus de mélange entre nos particules et du LiF pulvérulent tel que l'échantillon présente 10 % en masse de LiF, ce dernier jouant le rôle d'étalon. Les diffractogrammes de rayons X confirment la présence d'une phase ZnO de type würtzite (Fig. II.32). La comparaison des pics les plus intenses de LiF et de ZnO würtzite rend compte du caractère plus ou moins cristallin de l'échantillon élaboré en voie DEG. La constance des rapports d'intensité entre les pics de diffraction de la phase fluorée étalon et la phase würtzite, quel que soit le taux de dopage, semble indiquer l'absence de phénomène d'amorphisation de la phase würtzite obtenue avec l'introduction de dopant. A partir de ces diffractogrammes, il est également possible d'observer qu'il n'y a pas de modification de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec le dopage : quelle que soit la concentration en  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{In}^{3+}$ , la taille des cristallites reste aux alentours de 10 nm.

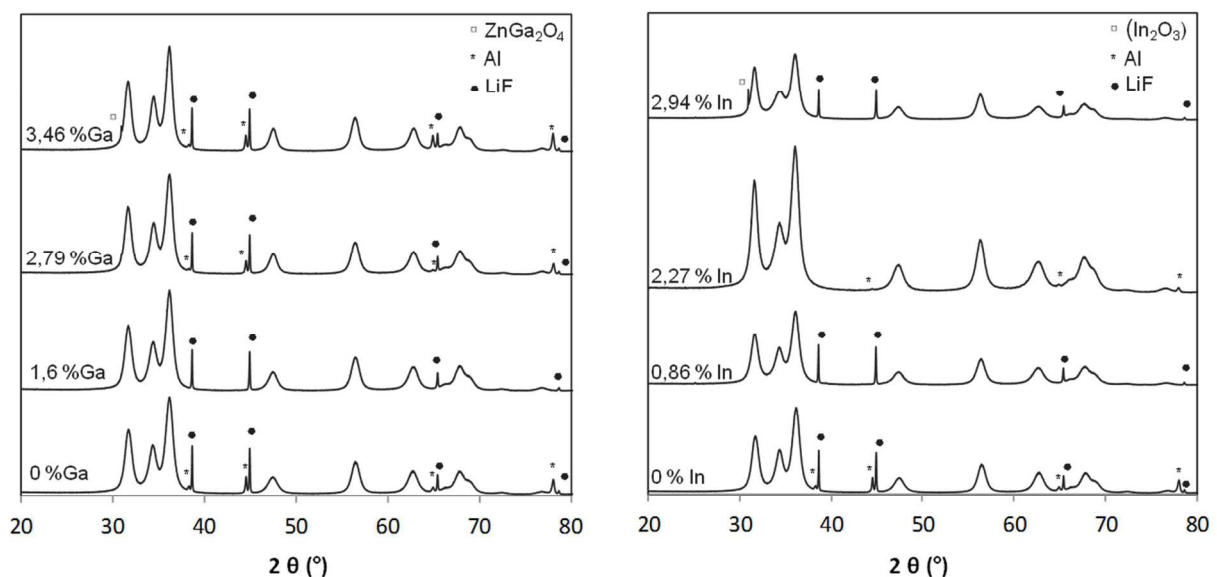
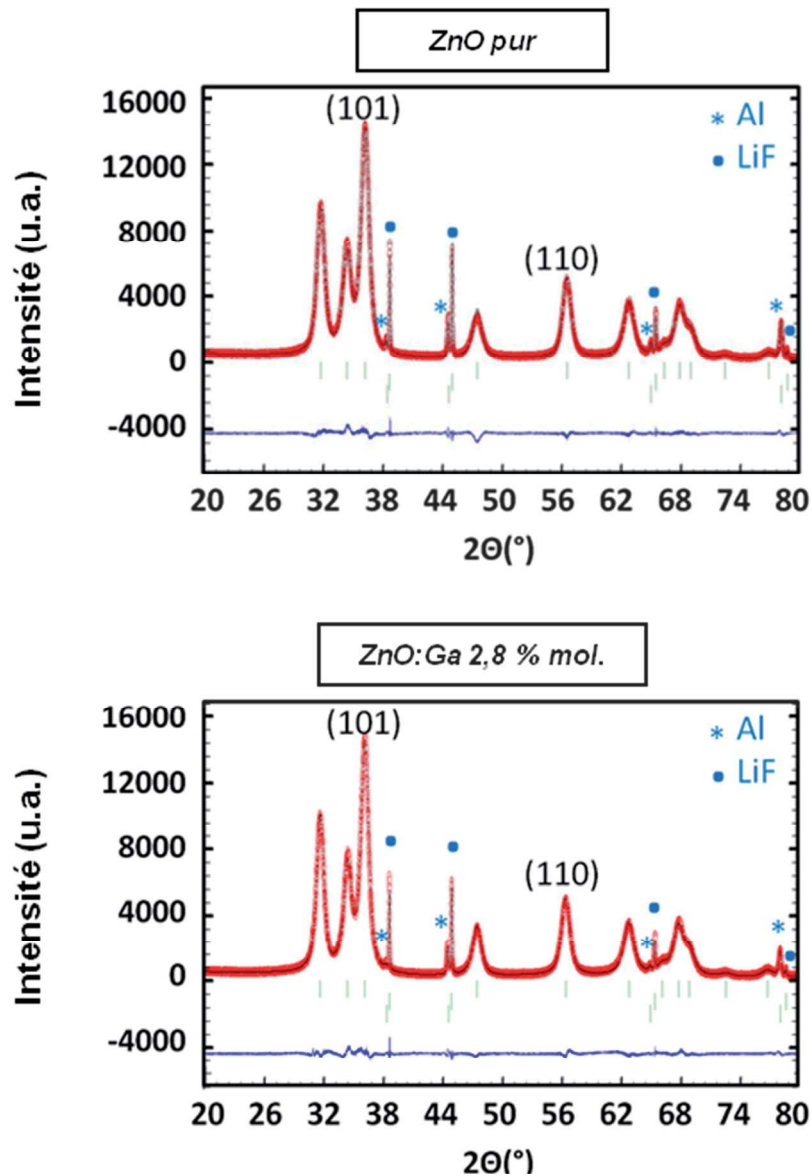


Fig. II.32 – Diffractogrammes de rayons X de particules dopées au gallium (image de gauche) et de particules dopées à l'indium (image de droite) élaborées en voie DEG.

Dans le cas de ZnO dopé au gallium, on observe une phase pure de type ZnO würtzite jusqu'à 2,8 % molaire en gallium. Au-delà, une deuxième phase à base de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  apparaît. Dans le cas du ZnO dopé à l'indium, on remarque un comportement similaire : une phase pure de type ZnO würtzite jusqu'à 2,27 % molaire au moins et l'apparition d'une seconde phase dont le pic principal pourrait correspondre à  $\text{In}_2\text{O}_3$  pour des échantillons à 2,94 % molaire, voire pour des échantillons plus concentrés.



**Fig. II.33** – Affinements de type Rietveld pour un échantillon ZnO pur (en haut) et un échantillon ZnO dopé avec 2,8 % molaire en gallium (en bas). Ici de la poudre LiF a été introduite dans des proportions similaires dans les deux échantillons (à savoir 10 % massique).

Des affinements par la méthode Rietveld [194, 195] ont également été réalisés grâce au logiciel Fullproof sur ZnO ainsi que ZnO dopé au gallium et à l'indium. Ces affinements ont été effectués sur la base d'une structure hexagonale compacte (groupe d'espace  $P6_3mc$ ). Les meilleurs facteurs de reliabilité ont été obtenus pour des affinements réalisés avec un modèle de cristallites présentant une anisotropie en forme d'aiguille dans la direction (110) (Size Model (110) : -1). Les paramètres morphologiques et structuraux semblent tous deux légèrement dépendant de la

concentration effective en dopant. En fait, l'élaboration de ZnO dopé au gallium par voie polyol ne nécessite pas de recuit haute température, contrairement à la plupart des publications de la littérature [64, 196], et le gallium n'influence alors que très peu la morphologie des cristallites. Il peut en être conclu que le dopage au gallium impacte notablement le comportement au frittage des ZnO dopé mais peu les mécanismes de germination croissance ici impliqués.

La Fig. II.33 illustre le cas d'un échantillon de ZnO pur et d'un échantillon de ZnO dopé avec 2,8 % molaire de gallium. Sur cette figure, le rapport des intensités du pic (101) sur le pic (110) de la würtzite est égal à 2,2 quel que soit l'échantillon, ce qui indique que l'anisotropie est ici peu affectée par le dopage. Par ailleurs, le rapport des intensités des pics les plus intenses de la würtzite (pic 101) et de LiF est égal à 2,7 pour les deux échantillons, ce qui confirme l'idée que le dopant est entièrement inséré au sein de la phase würtzite : il n'y a pas de phase amorphe additionnelle. Les valeurs extraites des différents affinements sont reportées dans le Tableau II.8 et dans le Tableau II.9, respectivement pour ZnO dopé au gallium et ZnO dopé à l'indium.

<b>% mol. Ga</b>	<b>a(Å)</b>	<b>c(Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>LorSiz</b>	<b>z</b>	<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>exp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>Bragg</sub> (%)</b>
0	3,2511 (2)	5,2111 (4)	1,6029 (2)	3,9	0,38456	4,71	6,26	4,01	1,19
1,1	3,2512 (5)	5,2093 (8)	1,6023 (5)	4,1	0,38385	5,64	6,72	4,66	1,32
1,6	3,2523 (2)	5,2065 (4)	1,6009 (2)	3,5	0,3855	4,63	5,65	4,14	1,08
2,8	3,2539 (3)	5,1990 (4)	1,5978 (3)	3	0,3881	4,63	5,86	4,06	0,777
3,5	3,2534 (2)	5,1961(3)	1,5971 (2)	2,8	0,39138	5,08	6,30	4,18	0,909
4,1	3,2559 (3)	5,2017 (6)	1,5976 (6)	5,1	0,38904	5,74	6,39	4,33	1,08

**Tableau II.8** – Résultats extraits des affinements Rietveld effectués sur les particules de ZnO dopé au gallium.

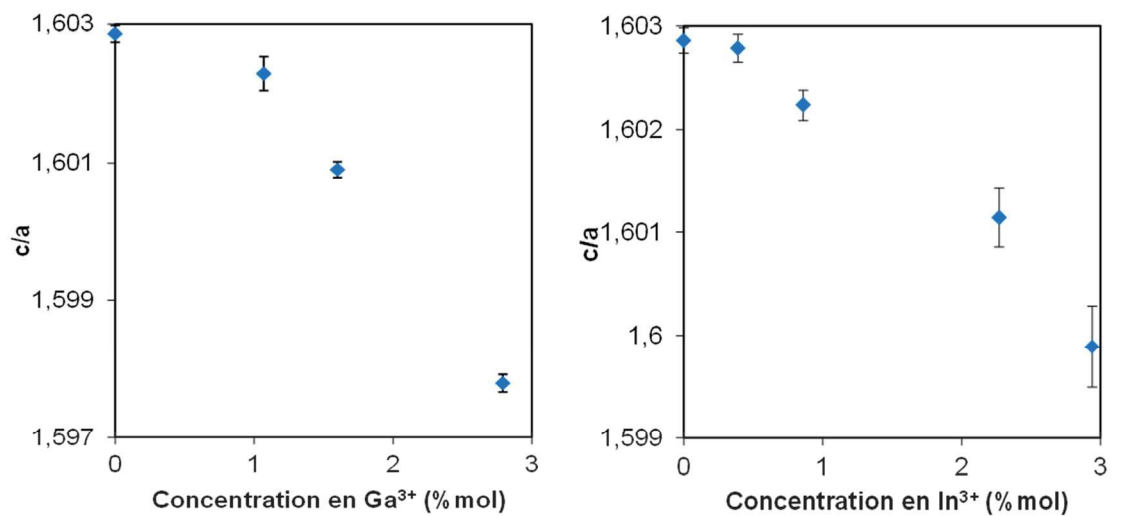
<b>% mol. In</b>	<b>a(Å)</b>	<b>c(Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>LorSiz</b>	<b>z</b>	<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>exp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>Bragg</sub> (%)</b>
0	3,2511 (2)	5,2111 (4)	1,6029 (2)	3,9	0,38456	4,71	6,26	4,01	1,19
0,39	3,2533 (2)	5,2143 (5)	1,6027 (2)	5,4	0,38346	4,82	6,06	4,25	1,39
0,86	3,2549 (3)	5,2152 (5)	1,6022 (3)	5,5	0,38328	5,00	5,99	4,34	1,14
2,27	3,2591 (6)	5,218 (1)	1,6011 (6)	7,7	0,38358	4,97	5,94	3,25	0,85
2,94	3,2612 (7)	5,217 (1)	1,5999 (8)	10,6	0,38726	8,08	9,69	4,48	1,29
4,3	3,2632 (7)	5,224 (1)	1,6009 (8)	13,6	0,3932	7,94	9,26	4,78	1,29
4,48	3,261 (2)	5,221 (3)	1,600 (2)	11,6	0,3889	10,2	11,6	4,79	1,61

**Tableau II.9** - Résultats extraits des affinements Rietveld effectués sur les particules de ZnO dopé à l'indium.

Quel que soit le taux effectif en gallium ou indium, la taille et la morphologie des cristallites, tout comme la taille et la morphologie des agglomérats (observé en MET), sont pratiquement constantes. Les cristallites, d'une dizaine de nanomètres, sont en forme d'ovoïde dans la direction (110). Dans le cas du dopage au gallium, le facteur d'anisotropie donné par le LorSiz fluctue autour de 4 selon les synthèses alors que, dans le cas du dopage à l'indium, le facteur d'anisotropie augmente avec le taux de dopant.

Les paramètres de maille sont quant à eux influencés par la concentration en dopant, bien que cela soit de manière modérée de par la proximité des valeurs des rayons ioniques de  $\text{Ga}^{3+}$  (0,47 Å), de  $\text{In}^{3+}$  (0,62 Å) et de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,60 Å) [139]. On observe néanmoins un aplatissement des cages tétraédriques, décrit par le rapport  $c/a$  (la valeur de 1,633 correspondant au cas de sites tétraédriques isotropes), et cet aplatissement est d'autant plus prononcé que le taux de dopant est important (Fig. II.34). Il est aussi observé un déplacement des ions du centre géométrique des tétraèdres de plus en plus important au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en dopant (cf. II.1.3.a). Ces derniers résultats sont en plein accord avec les discussions précédentes autour des valeurs  $c/a$  et  $z$  dans les structures würtzite.

Enfin, notons que la monotonie de la courbe descriptive de l'évolution du rapport  $c/a$  avec la concentration en dopant souligne la bonne introduction des ions dopants au sein de la structure würtzite, au moins jusqu'à 3 % molaire.



**Fig. II.34** – Evolution du rapport  $c/a$  avec la concentration en dopant pour ZnO dopé au gallium (à gauche) et ZnO dopé à l'indium (à droite).

### II.2.3. Propriétés optiques

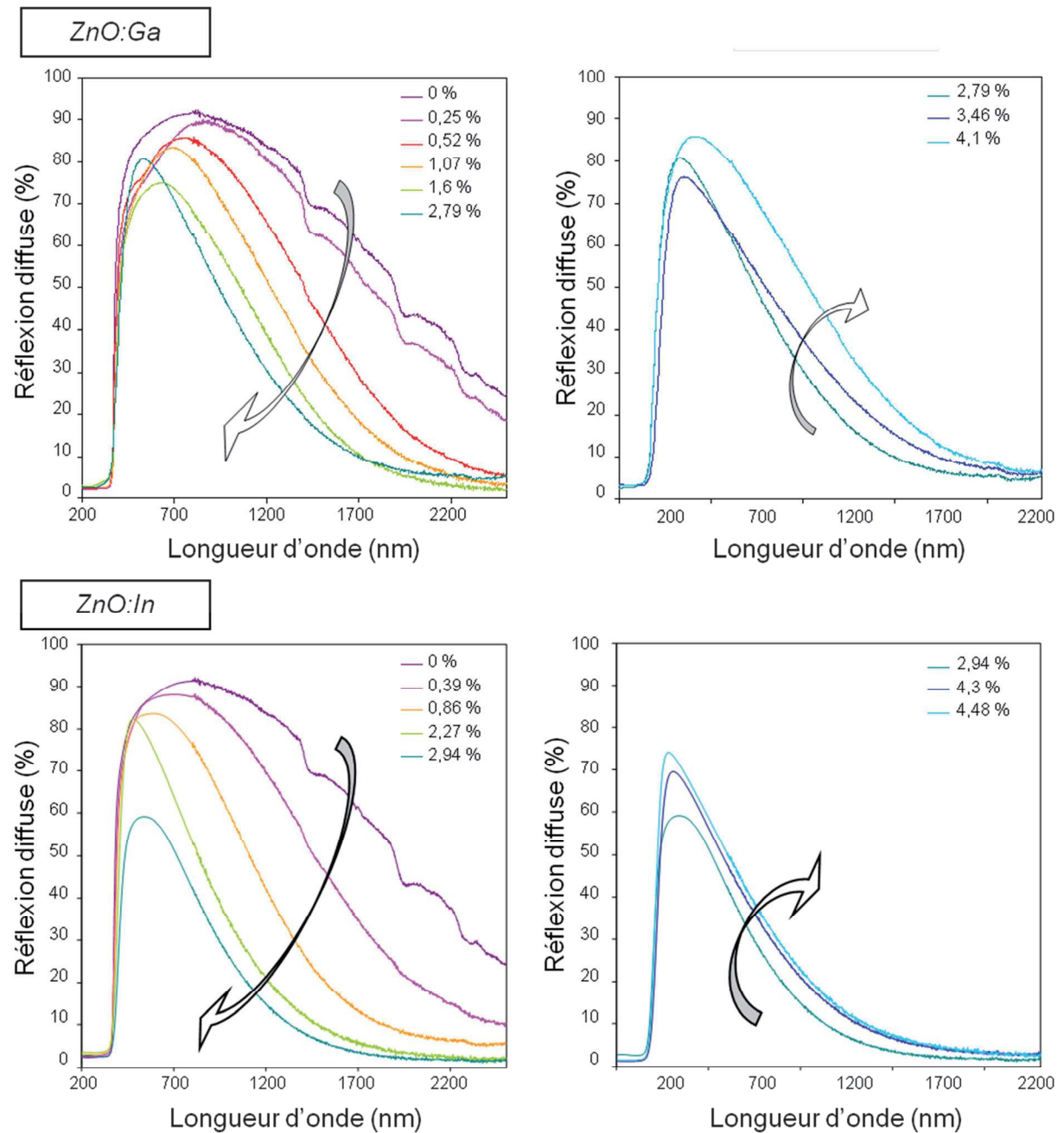
Les propriétés d'absorption UV-Vis-NIR des particules de ZnO dopé ont été étudiées à partir de mesures de réflexion diffuse entre 200 et 2500 nm (Fig. II.35). Quel que soit l'ion dopant, chaque composé montre une absorption presque totale dans l'UV (au-delà du gap de ZnO), moins de 20 % d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde du visible (400-800 nm) et plus de 60 % d'absorption dans la région du proche infrarouge (800-2500 nm) (proche de 90 % dès 1500 nm pour une concentration en dopant optimale de 2,8 % pour le gallium et 2,9 % pour l'indium). La synthèse en voie DEG est donc une méthode efficace pour obtenir des particules qui possèdent une fenêtre de transmission lumineuse uniquement dans la gamme de longueur d'onde du visible.

Afin d'étudier directement l'effet du dopant sur les propriétés optiques des poudres, l'évolution du rapport  $K/S$  moyen entre 800 et 2500 nm a été tracée. Rappelons que le rapport  $K/S$ , ou fonction de Kubelka-Munk, où  $K$  le coefficient d'absorption et  $S$  le coefficient de diffusion de la poudre, est établi sur la base d'hypothèses simplificatrices telles que l'isotropie de la distribution de la diffusion et en considérant le lit de poudre analysé comme opaque et constitué de grains

distribués aléatoirement et de taille négligeable devant l'épaisseur de la couche. Il est alors possible d'extraire le rapport  $K/S$  des mesures de réflexion diffuse par les lois de Kubelka Munk [9, 10, 16]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (II.5)$$

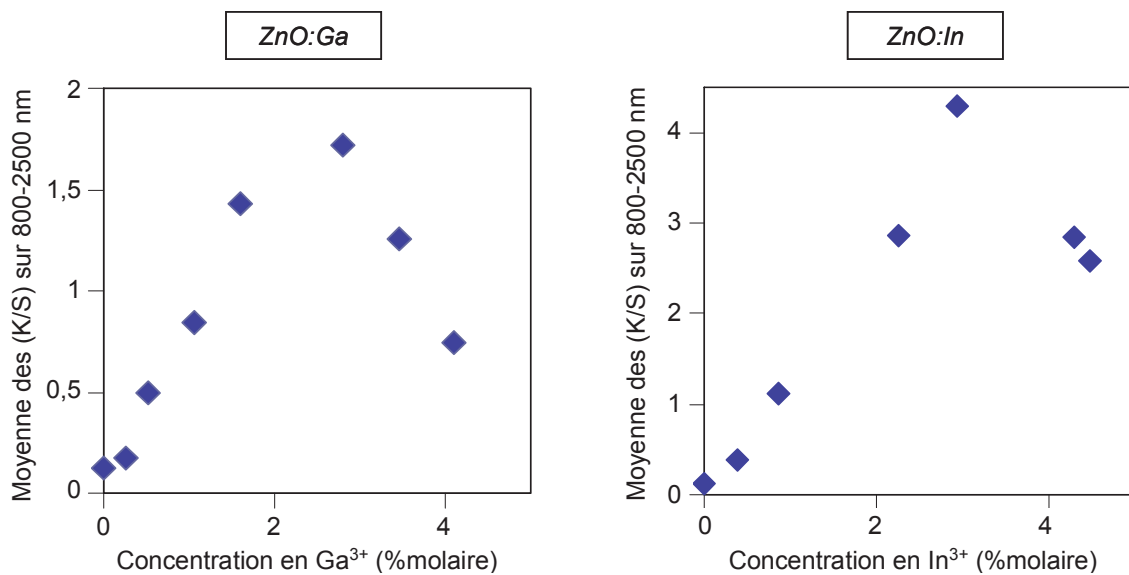
où  $R$  est le coefficient de réflectance de la poudre. Pour des particules dont le coefficient de diffusion  $S$  est constant (ce que l'on peut, en première approximation, considérer pour les différentes synthèses de ZnO pur et dopé en milieu DEG tant les morphologies ne dépendent que peu du taux de dopage), le rapport  $K/S$  rend donc directement compte de l'absorptivité de la poudre.



**Fig. II.35** – Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium (en haut) et des particules de ZnO dopé à l'indium (en bas).

La Fig. II.36 représente l'évolution de cette absorption infrarouge ( $K/S$  moyen sur la gamme de longueurs d'onde infrarouge analysée) en fonction de la concentration en dopant. Que le dopant soit le gallium ou l'indium, la courbe obtenue est en forme de « cloche » avec un maximum d'absorption autour de 2,5 % - 3 %.

Un taux optimal de concentration en dopant en termes de capacité d'absorption des infrarouges a donc été extrait. Cette évolution s'écarte de l'idée intuitive d'observer une absorption infrarouge d'autant plus grande que la concentration en dopant est élevée. En effet, la concentration en porteurs libres responsables de l'absorption infrarouge devrait augmenter linéairement avec le taux de dopant aliovalent jusqu'à la limite de solubilité, chaque dopant  $A^{3+}$  devant, pour satisfaire l'électroneutralité du composé, être *a priori* associé à un porteur libre.



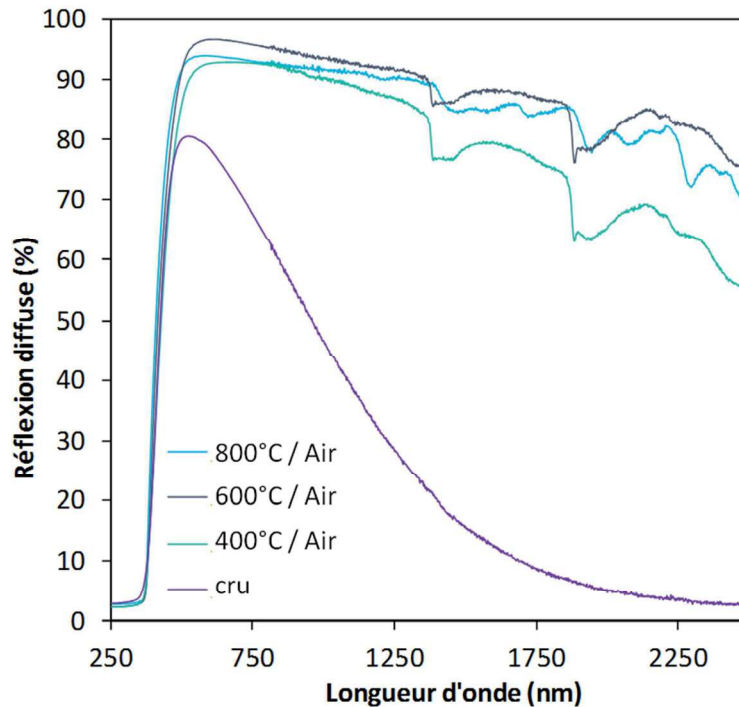
**Fig. II.36** – Evolution de l'absorption infrarouge en fonction de la concentration en dopant dans le cas de particules dopées au gallium (à gauche) et dans le cas de particules dopées à l'indium (à droite).

#### II.2.4. Effet du recuit : exemple de ZnO dopé au gallium

Nous avons ensuite souhaité évaluer l'effet des recuits des poudres ZnO dopé au gallium, d'une part, sur le nombre de porteurs libres et d'autre part, sur la démixtion du gallium.

Pour cette étude, la poudre d'un échantillon de ZnO dopé à 2,8 % molaire en gallium a été recuite sous air pendant 3 h à 400, 600 et 800 °C. Les poudres ainsi obtenues ont été analysées par réflexion diffuse (Fig. II.37).

Les spectres montrent que l'absorption IR est fortement désactivée par le recuit sous air. En effet, alors que l'absorption moyenne IR est de plus de 60 % pour la poudre non recuite, elle n'est plus que de 25 % après le recuit à 400°C et de 15 % après les recuits à 600 et 800°C. La désactivation est donc d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Cette désactivation est bien entendue liée à un effondrement des porteurs libres (dopants intrinsèques et/ou extrinsèques de type  $n$ ). Cet effondrement peut avoir plusieurs origines telles que l'apparition d'oxygènes surfaciques excédentaires ou du moins, une diminution du rapport stœchiométrique Zn/O dans la structure, ou bien la démixtion du gallium incorporé au sein d'une deuxième phase.



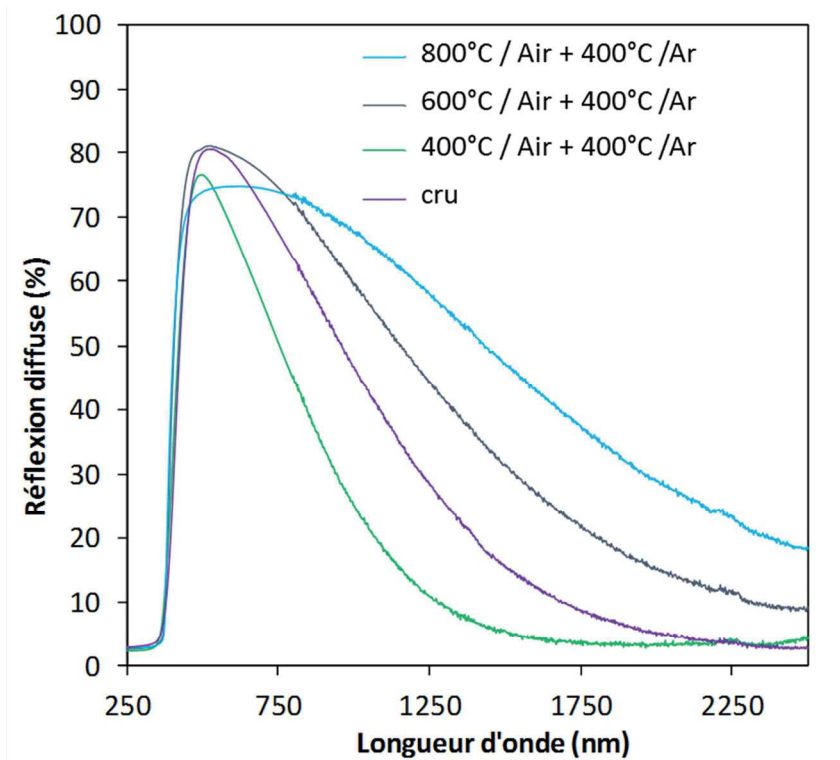
**Fig. II.37** – Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire avant et après recuit sous air à différentes températures.

Pour voir si la désactivation est liée à l'apparition « d'un stress oxydatif » (diminution du rapport Zn/O), créant en quelque sorte un dopage intrinsèque de type *p* annihilant l'effet des dopants extrinsèques de type *n*, nous avons observé l'influence d'un recuit sous atmosphère pauvre en oxygène sur les propriétés optiques des échantillons précédents. Plus précisément, nous avons cherché à réactiver les particules recuites sous air par un nouveau traitement de recuit de 3 h à 400°C sous argon ( $PO_2 \approx 10^{-5}$  bar). La Fig. II.38 illustre les spectres de réflexion diffuse obtenus pour ces échantillons.

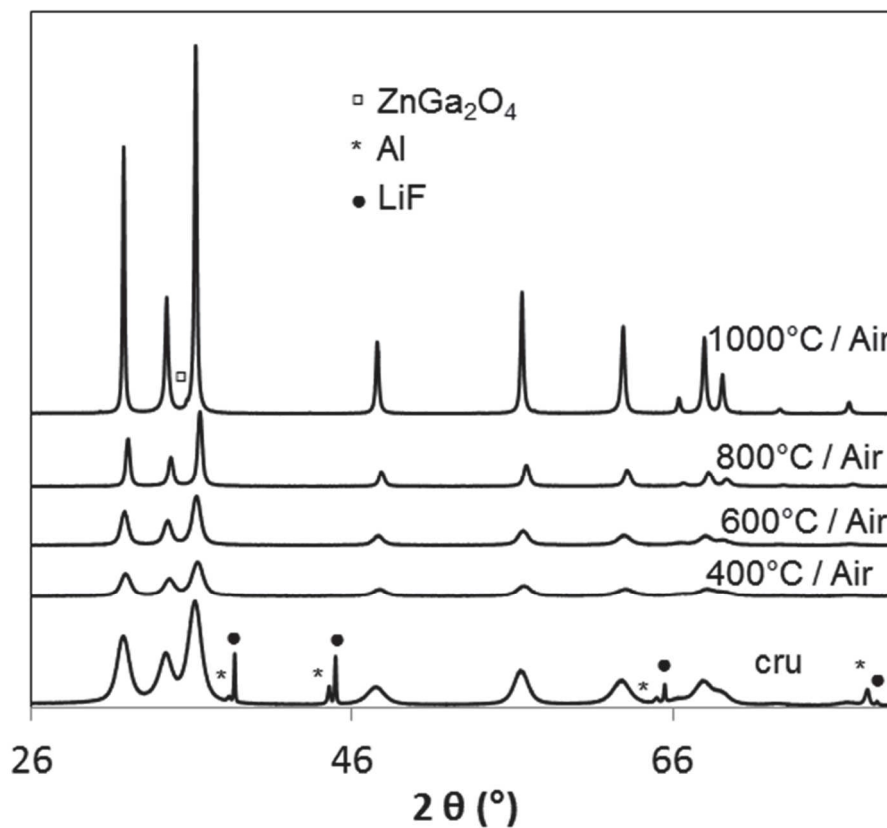
Cette figure montre que le post-traitement à 400°C sous argon permet à tous les échantillons de gagner en absorption infrarouge en comparaison avec les spectres obtenus en Fig. II.37 : il y a donc bien réactivation des particules avec le recuit sous argon. Pour les particules ayant subi un recuit sous air à 400°C puis un recuit sous argon, on obtient même une poudre avec de meilleures propriétés d'absorption infrarouge que pour les particules initiales. A l'opposé, dans le cas des poudres recuites sous air à 600 et 800°C, le recuit sous argon réactive, certes, l'absorption infrarouge, mais celle-ci reste inférieure à celle des particules initiales. La désactivation par recuit sous air est donc bien essentiellement due à un « stress oxydatif ». Cependant, il semble aussi qu'il y ait eu démixtion partielle du gallium au cours du recuit sous air à 600 et 800°C, comme le montrent les analyses complémentaires par diffraction de rayons X (Fig. II.39).

Une première analyse montre qu'il ne semble pas qu'il y ait démixtion du gallium pour les particules recuites à 800°C, voire à des températures inférieures. En effet, sur les diffractogrammes, aucune seconde phase n'est observable et l'ensemble des pics de diffraction correspondent bien aux pics de la structure würtzite. Nous avons alors choisi d'effectuer un recuit sous air à plus haute température, à savoir 1000°C. Le diffractogramme obtenu (Fig. II.39) indique l'apparition d'une seconde phase de type  $ZnGa_2O_4$  (pic principal autour de  $35,5^\circ$ ), caractéristique de la démixtion du gallium.



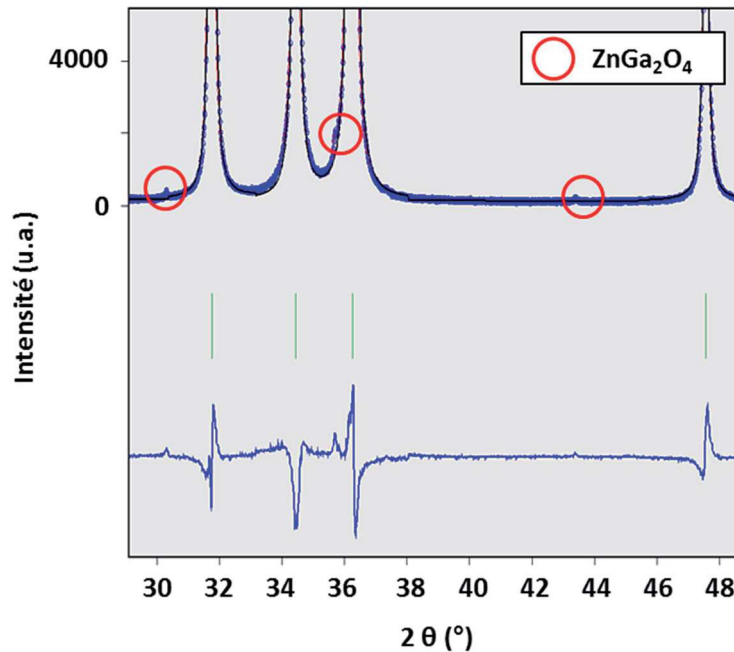


**Fig. II.38** - Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire recuites sous air puis réactivées sous argon. Ces spectres sont présentés en comparaison avec le spectre de référence obtenu pour les particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire crues.



**Fig. II.39** – Diffractogrammes de rayons X de particules dopées au gallium à 2,8 % molaire avant et après recuit sous air pendant 3h et à différentes températures : 400, 600, 800 et 1000°C.

Des affinements de type Rietveld ont été entrepris sur l'échantillon recuit à 1000°C sous air en considérant comme donnée calculée une phase simple de type ZnO (Fig. II.40). La concordance entre les données expérimentales et calculées est bonne bien qu'elle soit limitée par la présence de pics qui viennent se superposer au signal de ZnO (pics entourés en rouge sur la figure). On observe ainsi l'apparition de trois pics à 30,3°, 35,7° et à 43,4°, que l'on peut attribuer sans difficulté respectivement aux plans (220), (311) et (400) de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'apparition nette d'une phase spinelle ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aux côtés de la phase würtzite après un traitement à 1000°C, laisse supposer un début de démixtion après recuit à 600 et 800°C, démixtion encore non détectable.



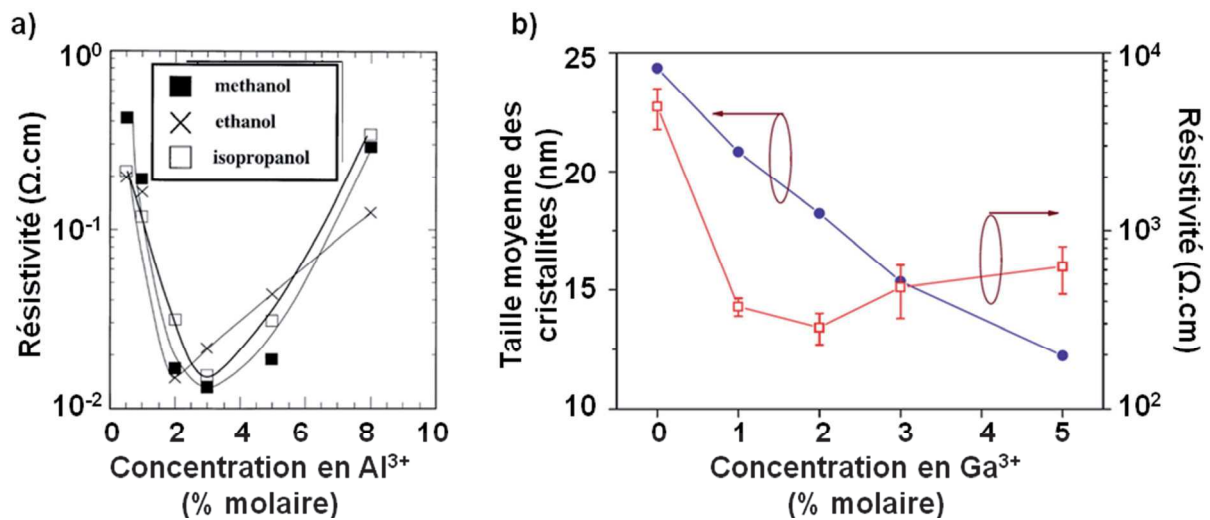
**Fig. II.40**– Diffractogrammes de rayons X et affinements Rietveld pour un modèle anisotrope selon l'axe (110) d'un échantillon de ZnO dopé à 2,8 % molaire de gallium. Les données expérimentales et calculées apparaissent superposées en haut de l'image, et la fonction différence est présentée en bas de l'image. Entourés en rouge, se trouvent les pics de diffraction correspondant à la phase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### II.2.5. Corrélation entre la densité électronique et le taux de dopant [197]

La corrélation entre la densité électronique et le taux de substitution reste controversée. D'un côté, ZnO non dopé présente une non-stœchiométrie prononcée associée à des défauts de type *n*, c'est-à-dire des lacunes d'oxygène ou des cations interstitiels, conduisant à des impuretés de type donneur qui ne sont pas directement liées aux cations dopants. D'un autre côté, avec l'augmentation du taux de dopant, des tueurs d'électrons, c'est-à-dire des défauts accepteurs tels que des lacunes cationiques, peuvent apparaître en compensation au dopage aliovalent. Ainsi, tous les ions dopants peuvent ne pas être associés à la création de charges libres supplémentaires [129, 198, 199].

Nous avons vu précédemment de manière expérimentale que l'absorption infrarouge a une évolution en forme de cloche avec le taux de dopant, avec un maximum d'absorption compris entre 2,5 et 3 % molaire. Dans la littérature [200, 196], une dépendance en forme de cloche telle qu'observée précédemment a été récemment reportée pour l'évolution de la conductivité de films minces de ZnO dopé à l'aluminium ou au gallium (élaborés par sol-gel ou par voie pyrosol), en fonction de la concentration en ion A<sup>3+</sup> (Fig. II.41).

Dans cette étude, nous nous sommes consacrés, à partir des propriétés optiques observées, à établir la corrélation entre concentration en dopant et densité électronique. En effet, la densité électronique est généralement mesurée sur des films minces par des mesures électriques. Cependant, cette mesure présente le désavantage d'être très sensible à la microstructure du film, c'est-à-dire à la taille des cristallites (ou taille des grains) et à la morphologie des défauts (convolution de la conductivité intrinsèque du matériau et de la conductivité intra-granulaire). Il est bien connu que la fréquence plasma pour de tels oxydes et donc leur absorption infrarouge est directement corrélée à la densité électronique (cf. I.3.1). L'évolution de l'absorption infrarouge avec la concentration en dopant est donc une information clé pour corréler pleinement la concentration en dopant à la densité électronique.



**Fig. II.41** – Evolutions en « cloche » répertoriée dans la littérature pour la conductivité pour de films minces de ZnO dopé à l'aluminium [200] (a) ou au gallium [196] (b) en fonction du taux de dopant.

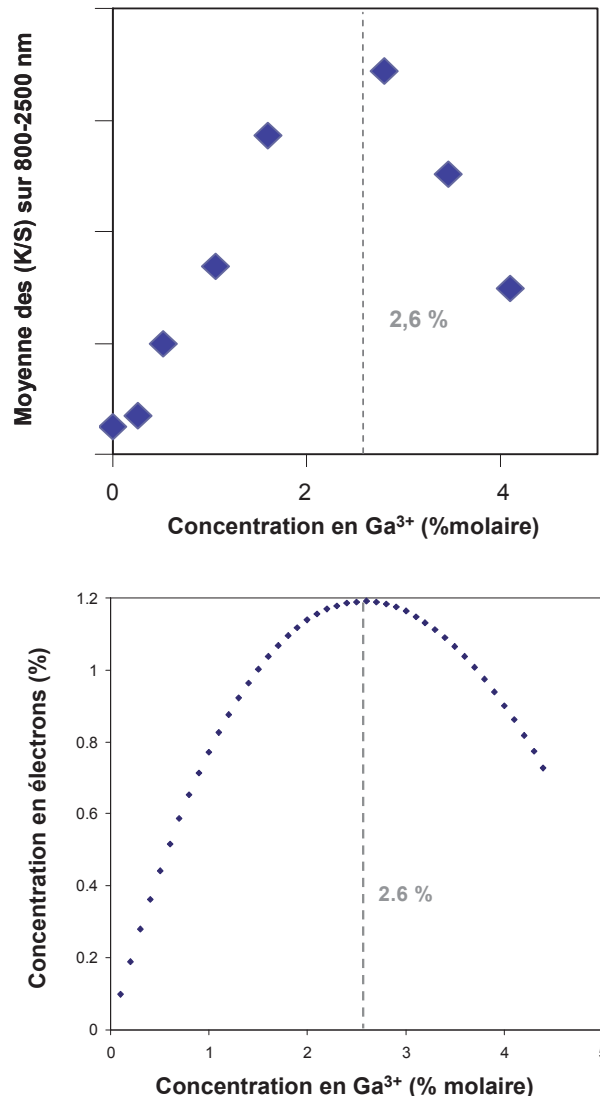
Ici, le calcul de la densité électronique a été réalisé après plusieurs approximations et hypothèses développées ci-après, et dans le cadre d'un échantillon de type ZnO dopé au gallium. Tout d'abord, il a été considéré qu'il n'y a pas de défauts intrinsèques dans le solide ; chaque porteur de charge est donc lié à un défaut extrinsèque. En d'autres termes, la présence d'un électron libre dans le réseau est toujours causée par la substitution d'un Ga<sup>3+</sup> dans la matrice. Ensuite, nous avons considéré que le gallium est réparti de façon homogène dans les particules de ZnO. Bien sûr cette approximation peut être discutée pour les taux de gallium les plus élevés où une légère ségrégation « pré démixtion » peut être envisagée et ainsi augmentée la probabilité de voisinage par rapport à notre considération d'une distribution aléatoire. Enfin, nous avons fait l'hypothèse que, lorsque deux Ga<sup>3+</sup> sont voisins (c'est-à-dire lorsqu'ils ont un oxygène en commun dans leur sphère de coordination), une lacune cationique est associée à la paire Ga<sup>3+</sup>, conduisant à la formation d'un « triple défaut ». Ce « triple défaut » est neutre, les deux électrons additionnels causés par le dopage aliovalent de la paire étant compensés par les deux électrons déficitaires de la lacune cationique. En dernier lieu, nous avons négligé la probabilité d'avoir plus de deux Ga<sup>3+</sup> autour d'un même anion. Cette approximation est raisonnable pour des taux de gallium inférieurs à 5 %.

Après ces considérations, la concentration effective en électrons :  $E\%$  (exprimée à la même échelle que la concentration en dopant, c'est-à-dire que 100 % correspond à autant d'électrons libres que de cations : Zn<sup>2+</sup> + Ga<sup>3+</sup>) a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$E\% = 100 \times \left\{ \tau - 2\tau \left[ 1 - (1-\tau)^{12} \right] \right\} \quad (\text{II.6})$$

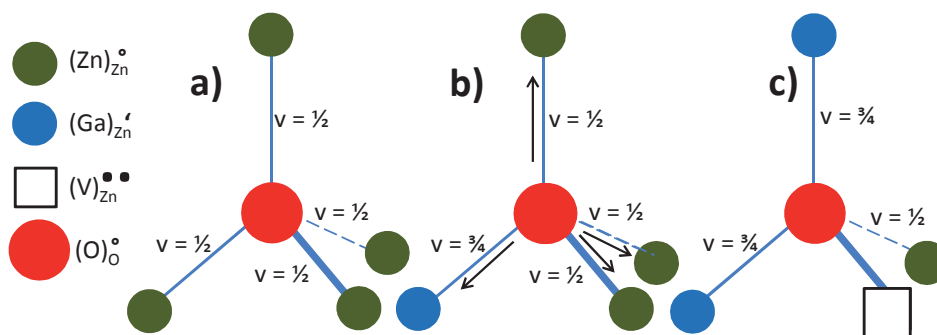
où  $\tau$  est le taux de gallium,  $(1-\tau)^{12}$  est la probabilité d'avoir aucun ion  $\text{Ga}^{3+}$  sur les 12 voisins d'un site cationique,  $\tau \cdot [1-(1-\tau)^{12}]$  est la probabilité d'avoir, autour d'un ion  $\text{Ga}^{3+}$ , un autre ion  $\text{Ga}^{3+}$  parmi ses 12 voisins, et donc aussi la probabilité de créer une lacune associée à ces deux ions  $\text{Ga}^{3+}$ .

A partir de cette équation, l'évolution de la concentration effective en fonction du taux de  $\text{Ga}^{3+}$  a été tracée. La courbe obtenue est en forme de « cloche » avec un maximum atteint pour une concentration en  $\text{Ga}^{3+}$  de 2,6 % molaire (Fig. II.42). A 2,6 % molaire en  $\text{Ga}^{3+}$ , la concentration effective en électron est autour de 1,2 % molaire. Ceci signifie que la formulation intuitive du composé ZnO dopé au gallium  $\{\text{Zn}_{0,974}\text{Ga}_{0,026}(\text{e}^-)_{0,026}\text{O}\}$ , pour laquelle chaque ion dopant aliovalent est compensé par la création d'un électron dans la bande de conduction, doit être revue. Une meilleure formulation serait alors :  $[(\text{Zn}_{0,904}\text{Ga}_{0,026})\square_{0,007}(\text{e}^-)_{0,012}\text{O}]$ , où  $\square$  est le symbole utilisé pour la lacune cationique, et 0,007 la concentration en lacune cationique calculée à la concentration effective en  $\text{Ga}^{3+}$  optimale ( $\tau \cdot [1-(1-\tau)^{12}]$  pour  $\tau = 0,026$ ).



**Fig. II.42** – Comparaison de l'évolution de l'absorption dans le proche infrarouge (800-2500 nm) et de l'évolution de la concentration en densité électronique selon le modèle de « triple défaut » en fonction de la concentration en  $\text{Ga}^{3+}$ .

L'absorption dans le proche infrarouge et la densité électronique effective, calculée selon le modèle du « triple défaut », évoluent de façon identique. Ceci prouve que les hypothèses faites pour le modèle du « triple défaut » sont satisfaisantes. Il doit être également souligné que le phénomène de « triple défaut » est prédit par le modèle de valence de liaison [182, 184]. En fait, lorsque deux  $\text{Ga}^{3+}$  sont liés à un même oxygène, deux des liaisons de ce ligand ont une valence de liaison égale à  $3/4$  (en considérant que les ions  $\text{Ga}^{3+}$  sont en substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans les sites tétraédriques). Ainsi, comme illustré en Fig. II.43, pour ne trouver qu'une valence finale de 2 pour cet anion oxygène, le meilleur moyen est de lui associer une lacune cationique afin d'obtenir un défaut nul, plutôt que d'engendrer une relaxation de la valence par de fortes extensions de la liaison. Il est à noter que, dans le cas d'un ZnO non dopé, il existe une différence de comportement entre l'expérience et le modèle du « triple défaut ». Pour une concentration en  $\text{Ga}^{3+}$  nulle, on mesure une absorption alors que le modèle prédit une densité électronique nulle. Ce phénomène s'explique aisément par la présence de défauts de type n intrinsèques dans ZnO non dopé, et négligés ici dans notre modèle.



**Fig. II.43** – Calculs de liaisons de valence autour d'un oxygène dans trois situations différentes : a) l'oxygène est entouré de quatre  $\text{Zn}^{2+}$ , b) l'oxygène est entouré de trois  $\text{Zn}^{2+}$  et d'un  $\text{Ga}^{3+}$ , c) l'oxygène est entouré d'un  $\text{Zn}^{2+}$  et d'un « triple défaut ».

En conclusion de cette étude, nous avons proposé un modèle pour calculer la densité d'électrons libres pour des composés de ZnO dopé au gallium à partir de lois binomiales décrivant les probabilités de voisinage d'ions dopants dans une matrice zincite, et cela en considérant deux hypothèses : (i) la densité de charge est majoritairement due aux défauts extrinsèques, (ii) deux ions  $\text{Ga}^{3+}$  sont non efficaces vis-à-vis de la création de porteurs de charge, par création d'un « triple défaut » causée par la présence de deux ions  $\text{Ga}^{3+}$  et d'une lacune cationique autour d'un même oxygène. La forte corrélation entre l'évolution de l'absorption infrarouge et l'évolution de la densité électronique montre que ce modèle est particulièrement efficace pour expliquer l'évolution en « cloche » des propriétés d'absorption infrarouge avec la concentration en dopant, et aussi, la valeur d'abscisse universelle du maximum de cloche : le taux de dopant optimal.

### II.3. Conclusion

La synthèse par précipitation en voie DEG est une méthode efficace pour l'élaboration de particules de ZnO nanostructurées. Les particules ainsi formées sont des agglomérats sphériques de taille submicronique constitués de cristallites d'une dizaine de nanomètres. Les agglomérats sont plus ou moins cohésifs selon les paramètres expérimentaux. Ainsi, lorsque l'on augmente la taille des cristallites, en jouant par exemple sur la concentration en précurseur métallique ou en modifiant le milieu de synthèse en passant par des mélanges DEG-hexanol, la surface de contact entre les

crystallites diminue. Les interactions de Van der Waals entre les cristallites s'effondrent et il est alors possible d'obtenir des cristallites de ZnO bien dispersées par simple lavage de la dispersion à l'éthanol.

Nous avons vu également qu'il existe une corrélation entre la taille des cristallites et les paramètres de maille. Les paramètres de maille augmentent lorsque la taille des cristallites diminue, ce qui peut s'expliquer par des effets de relaxation de surface.

Toujours concernant la structure cristallographique, nous avons remarqué que les tétraèdres qui forment la structure ZnO sont aplatis selon l'axe *c*. Notre interprétation est que les vibrations thermiques sont à l'origine de cet aplatissement. En effet, des calculs mathématiques ont permis d'observer que lorsque l'on considère des vibrations thermiques anisotropes, l'aplatissement des tétraèdres permet une stabilisation de l'énergie réticulaire du réseau. De plus, cet aplatissement des tétraèdres entraîne un décentrage des atomes au sein des sites tétraédriques.

Concernant les propriétés optiques, les particules de ZnO ainsi réalisées sont absorbantes dans l'UV, transparentes dans le visible, et possède une légère absorption dans l'infrarouge par la présence d'un dopage *n* intrinsèque déjà conséquent. Ces propriétés d'absorption infrarouge ont été améliorées par un dopage de type *n* extrinsèque par le gallium et l'indium. Une solution solide de ZnO dopé est obtenue jusqu'à 3 % molaire en dopant.

Les mesures de réflexion diffuse nous ont permis d'extraire par ailleurs un taux optimal vis-à-vis de l'efficacité d'absorption infrarouge. En fait, l'absorption infrarouge a une évolution en forme de cloche avec le taux de dopant, avec un maximum d'absorption pour 2,6 % molaire quel que soit l'ion dopant (gallium ou indium). Pour expliquer ce phénomène, nous avons proposé un modèle permettant de calculer la densité d'électrons libres en fonction du taux de dopant. Ce modèle a été réalisé en introduisant la notion de « triple défaut », un phénomène causé par la présence de deux ions  $\text{Ga}^{3+}$  et d'une lacune cationique autour du même oxygène, qui induit que ces deux ions sont inefficaces vis-à-vis de la création de porteurs de charge.

Les propriétés optiques des dispersions de ZnO dopé et non dopé ont également été analysées par spectroscopie en transmission. Il apparaît alors que la morphologie des particules de ZnO, avec une taille d'agglomérat de l'ordre de la centaine de nanomètre, entraîne un problème de diffusion des particules qui limite les propriétés de transparence dans le visible. Des stratégies de mise en forme devront être envisagées afin de palier ce problème de diffusivité, travaux qui feront l'objet de la troisième partie de ce manuscrit.



## Chapitre 3

# Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé absorbeur / réflecteur IR aux propriétés de transmission lumineuse dans le visible optimisées

---

III.1. Présentation des stratégies envisagées pour l'optimisation des propriétés de transmission dans le visible.....	105
III.2. Optimisation de la transmission dans le visible par mise en forme cœur-écorce avec un matériau d'écorce d'indice optique intermédiaire.....	105
III.2.1. Particules cœur-écorce de type ZnO@MF <sub>2</sub> (M = Mg, Zn).....	105
III.2.1.a. Fluoruration de surface de particules de ZnO.....	106
III.2.1.b. Encapsulation de particules de ZnO commerciales par des fluorures métalliques MF <sub>2</sub> (M = Mg, Zn) [210].....	113
III.2.2. Elaboration de particules cœur-écorce de ZnO@SiO <sub>2</sub> .....	120
III.2.3. Bilan.....	127
III.3. Optimisation par diminution de la taille des particules : stabilisation des nanocristallites de 10 nm de ZnO.....	127
III.3.1. Mise en place d'une méthode de caractérisation par spectroscopie UV-Vis pour évaluer la stabilité chimique et cinétique de l'état de dispersion .....	128
III.3.2. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de ligands citrate et acétate.....	130
III.3.3. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de thioalcanes.....	134
III.3.4. Bilan.....	142
III.4. Conclusion .....	143





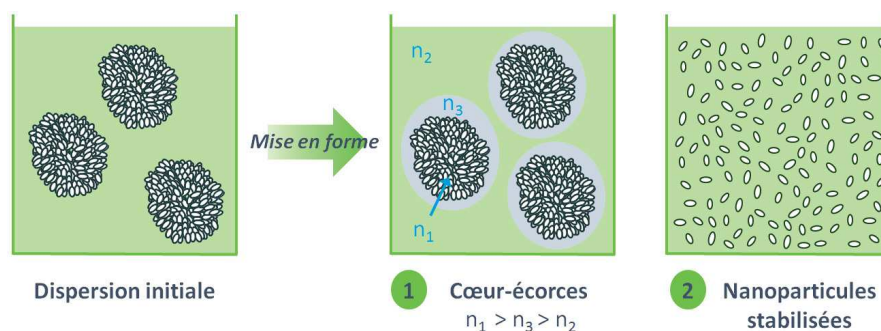
### III. Elaboration de nanoparticules de ZnO dopé absorbeur / réflecteur IR aux propriétés de transmission lumineuse dans le visible optimisées

#### III.1. Présentation des stratégies envisagées pour l'optimisation des propriétés de transmission dans le visible

Nous avons vu précédemment que la synthèse de ZnO dopé au gallium ou à l'indium par la voie polyol, et plus particulièrement dans le diéthylène glycol, est une méthode qui permet l'obtention de nanoparticules avec des propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge intéressantes. Cependant, les dispersions de nanoparticules ne sont pas stables thermodynamiquement. Afin de diminuer les énergies de surface mises en jeu (importantes dans le cas de nanoparticules compte tenu du rapport surface/volume élevé), les nanoparticules coalescent naturellement pour former des agglomérats sphériques de taille submicroniques (cf. chapitre II) et réduire l'énergie globale du système. Ces agglomérats sphériques, de taille bien plus importante que les nanoparticules initiales, sont très diffusants et la transmission dans le visible est donc limitée.

Dans une dispersion, la diffusion est un phénomène dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'interfaces milieu/particules, à la différence d'indice entre la particule et le milieu extérieur et à la taille des particules (cf. I.2.2). Il est donc possible de gagner en transmission dans le visible en jouant sur ces différents paramètres.

Dans le cadre de cette thèse, deux pistes d'optimisation ont ainsi été envisagées (Fig. III.1). La première consiste à réaliser des particules cœur-écorce avec un matériau d'écorce d'indice de réfraction  $n_3$  intermédiaire à celui du matériau de cœur  $n_1$  et du milieu dispersant  $n_2$  ( $n_1 > n_3 > n_2$ ). Les écorces doivent être les plus fines possibles afin que l'augmentation de la diffusion avec la taille des particules ne prenne pas le pas sur le gain de transmission obtenu par la diminution de la différence d'indice. La seconde stratégie consiste à trouver le moyen de désagglomérer les particules de ZnO. Les différents travaux présentés dans la suite de ce manuscrit ont été menés en parallèle.



**Fig. III.1** -Stratégies de mise en forme utilisées pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible des dispersions de particules de ZnO synthétisées en voie polyol (cf. II.1.1).

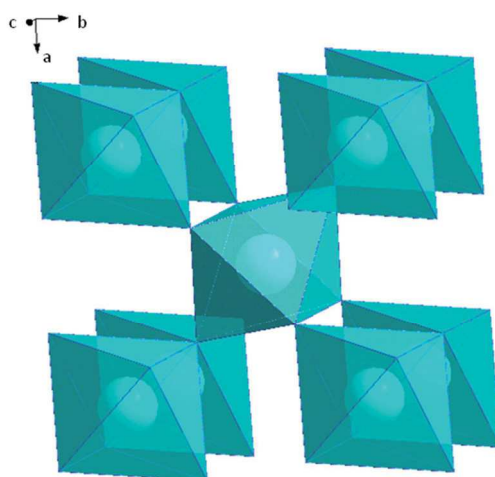
#### III.2. Optimisation de la transmission dans le visible par mise en forme cœur-écorce avec un matériau d'écorce d'indice optique intermédiaire

##### III.2.1. Particules cœur-écorce de type ZnO@MF<sub>2</sub> (M=Mg, Zn)

Parmi les matériaux envisagés pour la réalisation d'écorces inorganiques autour de ZnO, les fluorures métalliques sont des candidats prometteurs. En effet, leur faible polarisabilité assure des

indices de réfraction faibles [201]. Au sein de cette famille de matériau, le fluorure de magnésium et le fluorure de zinc, dont la structure cristallographique de type rutile est illustrée en Fig. III.2, suscitent un intérêt particulier avec des indices de réfraction égaux respectivement à 1,38 et 1,51 [202].  $MgF_2$  est d'ailleurs communément utilisé sous la forme de film antireflet sur les vitrages [203, 204, 205, 206, 207].

Deux stratégies ont été testées pour l'élaboration de particules  $ZnO@MF_2$  (avec  $M = Mg, Zn$ ). La première stratégie consiste à fluorer la surface par plasma. La seconde consiste à encapsuler les particules de ZnO par  $MgF_2$  ou  $ZnF_2$  par dépôt d'une fine couche de fluorure métallique en surface de celles-ci.



**Fig. III.2** – Structure cristallographique du fluorure de zinc et du fluorure de magnésium (type rutile) avec les cations métalliques au centre des octaèdres formés par les ions fluor.

### III.2.1.a. Fluoration de surface de particules de ZnO

#### III.2.1.a.1. Présentation du procédé et récapitulatif des échantillons préparés

La fluoration par plasma est un procédé que nous avons retenu pour nos synthèses. Le principe de cette fluoration est qu'un gaz fluoré est décomposé afin que les radicaux formés s'attaquent à la surface du matériau et permettent la formation d'une couche de fluorure métallique.

Les synthèses de particules cœur-écorce  $ZnO@ZnF_2$  ont été réalisées par fluoration d'un lot de poudre de ZnO dopé au gallium à 2,3 % molaire, nommé ZO-13 dans la suite de ce manuscrit, et cela dans différentes conditions expérimentales de gaz et de température (Tableau III.1). Pour chacune des expériences, le temps de fluoration est fixé à deux fois 1 h avec, entretemps, un mélange mécanique de la poudre dans le but d'homogénéiser l'échantillon.

<i>Nom échantillon</i>	<i>Gaz</i>	<i>Température (°C)</i>
ZO-ZF-01	$CF_4$	$T_{amb}$
ZO-ZF-02	$CF_4$	90
ZO-ZF-03	$C_4F_8$	$T_{amb}$

**Tableau III.1** – Récapitulatif des échantillons réalisés par fluoration par plasma à partir du lot ZO-13 sur une durée de deux fois 2 h.

### III.2.1.a.2. Caractérisation chimique, morphologique et structurale

Les particules ont tout d'abord été caractérisées par diffraction de rayons X. Les pics de diffraction sont attribués à une structure de type ZnO würtzite. Aucun pic correspondant à  $ZnF_2$  ne peut être distingué, ce qui signifie, soit qu'il n'y a pas de  $ZnF_2$ , soit que cette phase est en quantité infime ou amorphe. A partir de ces diffractogrammes et de la relation de Debye-Scherrer, des tailles de cristallites ont été extraites. Les échantillons ZO-ZF-01, ZO-ZF-02 et ZO-ZF-03 ont respectivement des tailles de cristallite de 7,6 nm, 7,1 nm et 7,5 nm alors que l'échantillon non fluoré ZO-13 a une taille de cristallite de 8,5 nm. Il y a donc une légère diminution de la taille des cristallites avec l'étape de fluoration par méthode plasma.

Les poudres fluorées ont ensuite été dosées avec une électrode spécifique de fluor (ici  $LaF_3$  monocristallin comme électrode de travail), préalablement étalonnée avec des solutions de NaF à 1000 ppm, 500 ppm, 250 ppm et 100 ppm dans une solution de TISAB (Total ionic strength adjustment buffer) à 10 % dans l'eau distillée (Fig. III.3). Les poudres de ZO-ZF-01, ZO-ZF-02 et ZO-ZF-03 ont ensuite été analysées après dissolution de celles-ci dans l'acide chlorhydrique. Les résultats de ces mesures ont permis de déterminer un pourcentage massique de fluor dans les particules de 5 %, 5 % et 4 % respectivement.

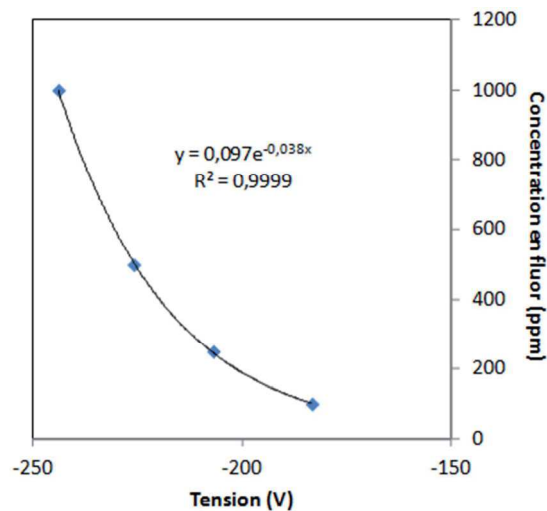
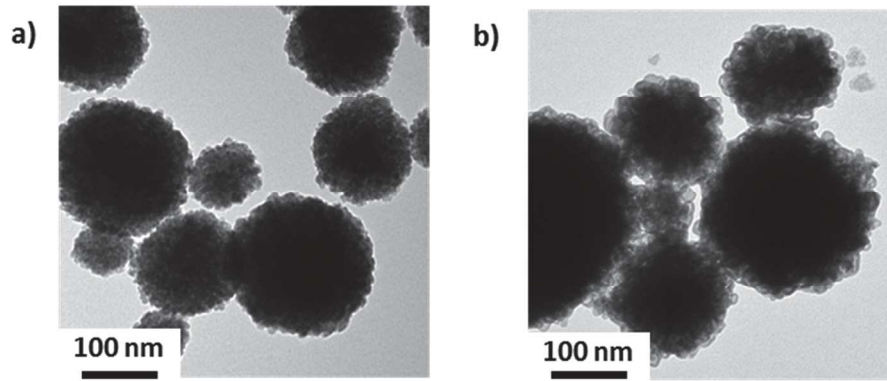


Fig. III.3 – Courbe d'étalonnage de l'électrode spécifique de fluor (ici  $LaF_3$ ) par des solutions de NaF.

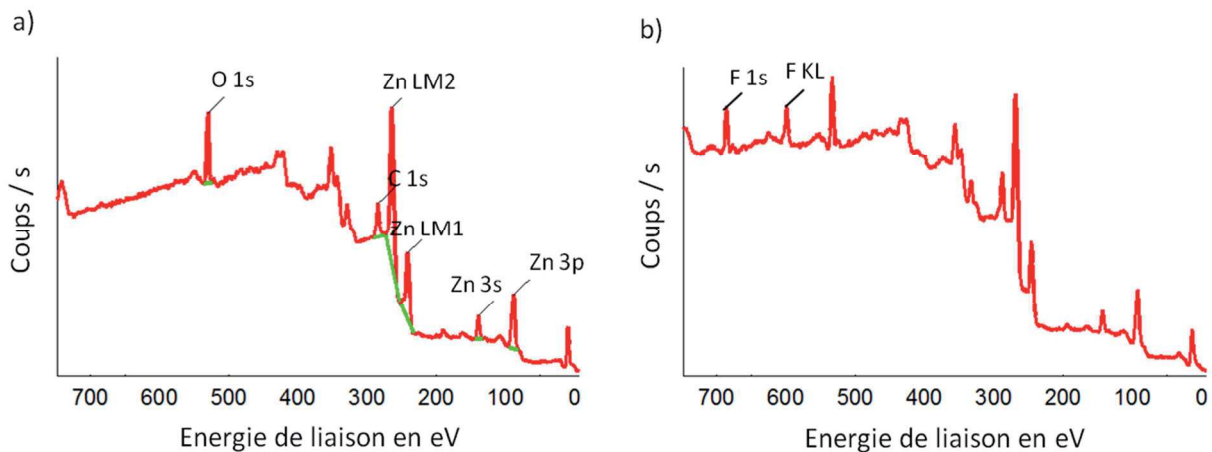
En première approximation, on peut considérer que la surface des cristallites a entièrement été attaquée par le fluor et qu'elle est désormais constituée de  $ZnF_2$ . Des calculs permettent alors d'estimer l'épaisseur de la couche de  $ZnF_2$  au sein des particules. En considérant que les particules sont constituées de 5 % massique en fluor, on peut estimer que la couche de  $ZnF_2$  est d'environ 0,2 nm d'épaisseur, soit de l'ordre d'une liaison Zn-F. Ces résultats concordent avec la tendance à la diminution de la taille apparente des cristallites est extraite par DRX pour la phase de type ZnO würtzite observée en DRX. Par ailleurs, outre la substitution de la couche superficielle d'oxygène par les ions  $F^-$ , la diminution de la taille des cristallites peut être provoquée par des contraintes/défauts engendrés par la fluoration.

La morphologie des particules fluorées a été étudiée par MET et comparée à celle des particules avant fluoration (Fig. III.4). On remarque que la morphologie en forme de sphères d'une centaine de nanomètres est conservée après l'étape de fluoration. Cependant, la surface des particules semble avoir été attaquée par le fluor.



**Fig. III.4** – Clichés MET de particules a) avant (ZO-13) et b) après fluoration par plasma (exemple du ZO-ZF-01).

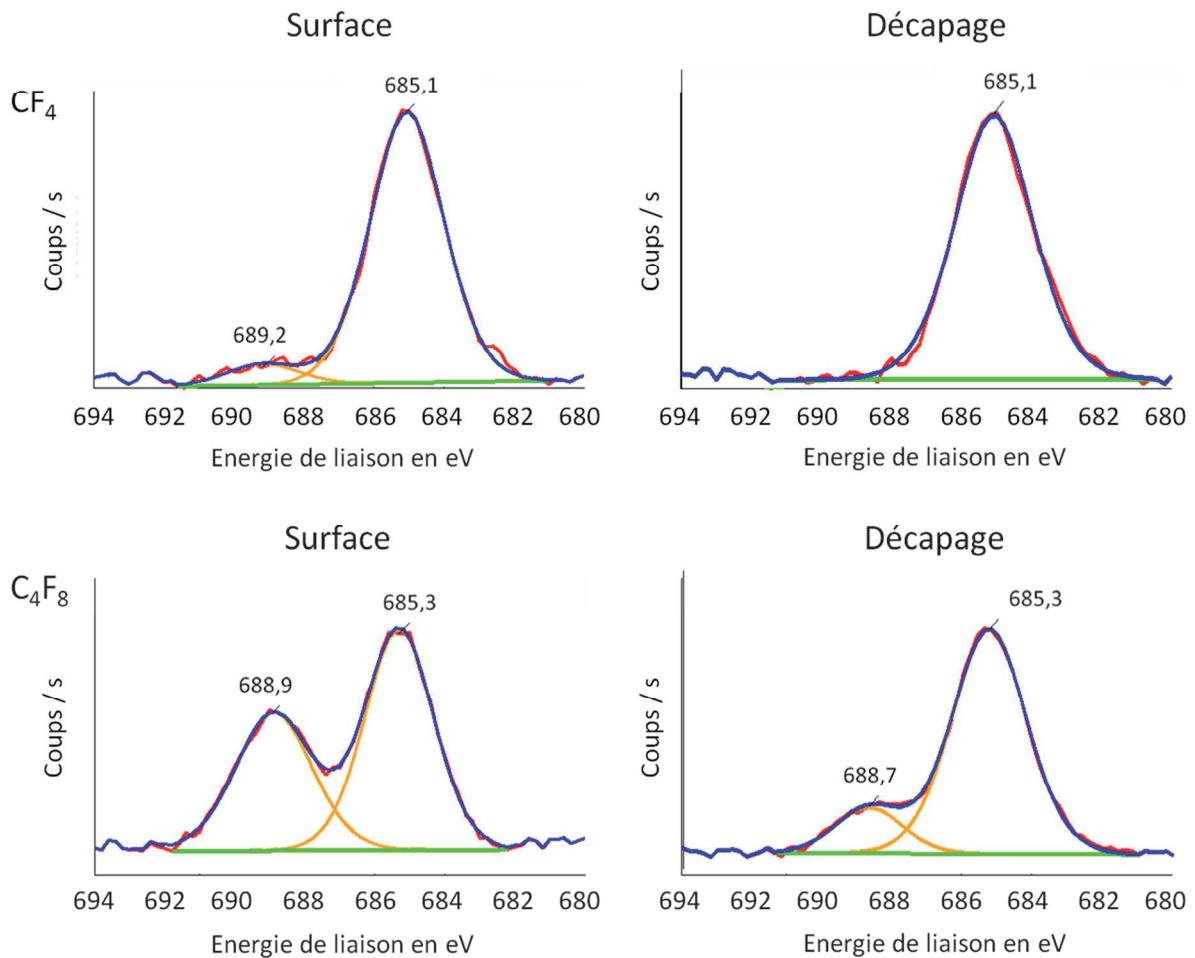
Des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont permis de comparer l'état de surface avant et après fluoration (Fig. III.5). On remarque que le traitement par fluoration plasma entraîne l'apparition de pics caractéristiques du fluor, qui viennent se superposer au spectre de ZnO. L'intensité du pic de l'oxygène O 1s semble légèrement diminuer avec le traitement de fluoration. Ces résultats, observés en fait pour chacun des échantillons fluorés (ZO-ZF-01, ZO-ZF-02 et ZO-ZF-03), corroborent l'idée que le traitement par plasma entraîne la formation d'une couche  $ZnF_2$  de surface.



**Fig. III.5** – Comparaison des spectres XPS a) d'un échantillon de ZnO dopé au gallium (ZO-13) et b) d'un échantillon de ZnO dopé au gallium après fluoration par plasma de  $CF_4$  à température ambiante (ZO-ZF-01).

Les pics caractéristiques du fluor ont ensuite été analysés à plus haute résolution, et cela avant et après un traitement de décapage ionique (Fig. III.6). Sur les spectres XPS haute résolution des échantillons non décapés, on distingue le signal correspondant à la liaison F-Zn autour de 685,3 eV et le signal correspondant à la liaison F-C autour de 688,9 eV. Dans le cas des particules fluorées par  $CF_4$ , la liaison F-C disparaît après décapage alors que, dans le cas des particules fluorées par  $C_4F_8$ , les deux types de liaison sont conservés après décapage. Une explication peut être que la fluoration plasma sous  $C_4F_8$  entraîne la formation de groupes  $CF_2-CF_2$  stables [208, 209, 210] ; autrement dit, nous avons « téfloné » la surface des particules.

De plus, les spectres obtenus pour les échantillons fluorés par  $CF_4$  à température ambiante (ZO-ZF-01) et à 90°C (ZO-ZF-02) sont identiques, ce qui montre qu'il n'y a ici pas d'influence de la température sur la composition chimique des particules fluorées par plasma.



**Fig. III.6** – Comparaison des spectres XPS haute résolution d'un échantillon de ZnO dopé au gallium après fluoration par plasma de  $\text{CF}_4$  à température ambiante (ZO-ZF-01) et après fluoration par plasma de  $\text{C}_4\text{F}_8$  à température ambiante (ZO-ZF-03). Les analyses ont été effectuées avant et après décapage ionique et sont centrées autour des pics caractéristiques du fluor.

### III.2.1.a.3. Propriétés optiques

#### III.2.1.a.3.1. Mesures de transmission à travers les dispersions dans l'éthanol

Afin de pouvoir qualifier les propriétés de transmission des particules de  $\text{ZnO@ZnF}_2$  dans la gamme de rayonnements du visible, une première étude a consisté à redisperser des poudres de ZnO et de  $\text{ZnO@ZnF}_2$  dans l'éthanol (EtOH) et à analyser ces dispersions par spectroscopie UV-Visible (Fig. III.7). Le choix du milieu dispersant est ici primordial car il se doit d'avoir un indice de réfraction inférieur à celui du matériau d'écorce ( $n_{\text{EtOH}} = 1,36$  est inférieur à  $n_{\text{ZnF}_2} = 1,53$ ). Les spectres ont été enregistrés pour des concentrations en ZnO égales, c'est-à-dire des absorbances au niveau du gap optique de ZnO (aux environs de 340 nm) comparables.

Au-delà du gap optique, on enregistre un signal de diffusion identique pour les dispersions de ZO-13 et de ZO-ZF-01. La formation d'une fine couche de  $\text{ZnF}_2$  à la surface des particules de ZnO par fluoration plasma ne semble avoir aucune influence sur les propriétés de transmission de celles-ci. Afin de vérifier cet aspect, des analyses complémentaires en réflexion diffuse ont été entreprises sur des poudres de ZO-ZF-01.

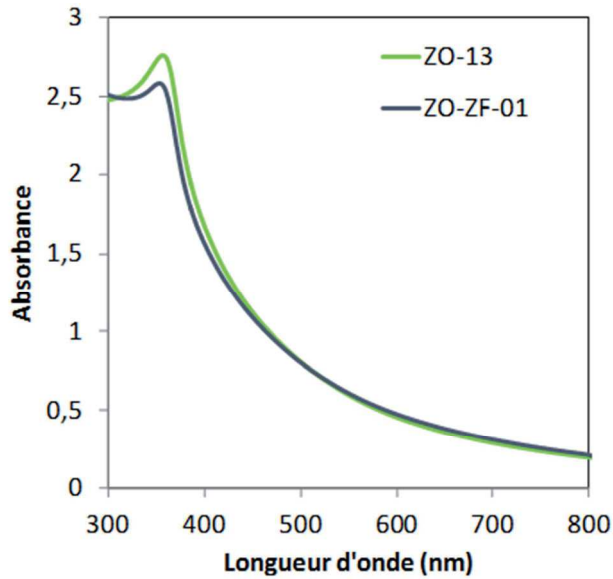


Fig. III.7 - Spectre d'absorbance d'une dispersion de ZO-13 et d'une dispersion ZO-ZF-01 dans l'éthanol.

### III.2.1.a.3.2. Mesures de réflexion diffuse sur poudres

La réflexion diffuse réalisée sur des lits de poudres présente l'avantage, par rapport aux mesures optiques réalisées en transmission sur des films composites de particules de ZnO dans une matrice polymère ou sur des dispersions de particules de ZnO, de s'absoudre de difficultés de non reproductibilité de la dispersion (concentration en particules, morphologie,...). Comme illustré en Fig. III.8, l'effet de l'encapsulation par ZnF<sub>2</sub> est ici étudié par des mesures de diffusion sur des lits de poudre suffisamment épais pour être opaques (T = 0).

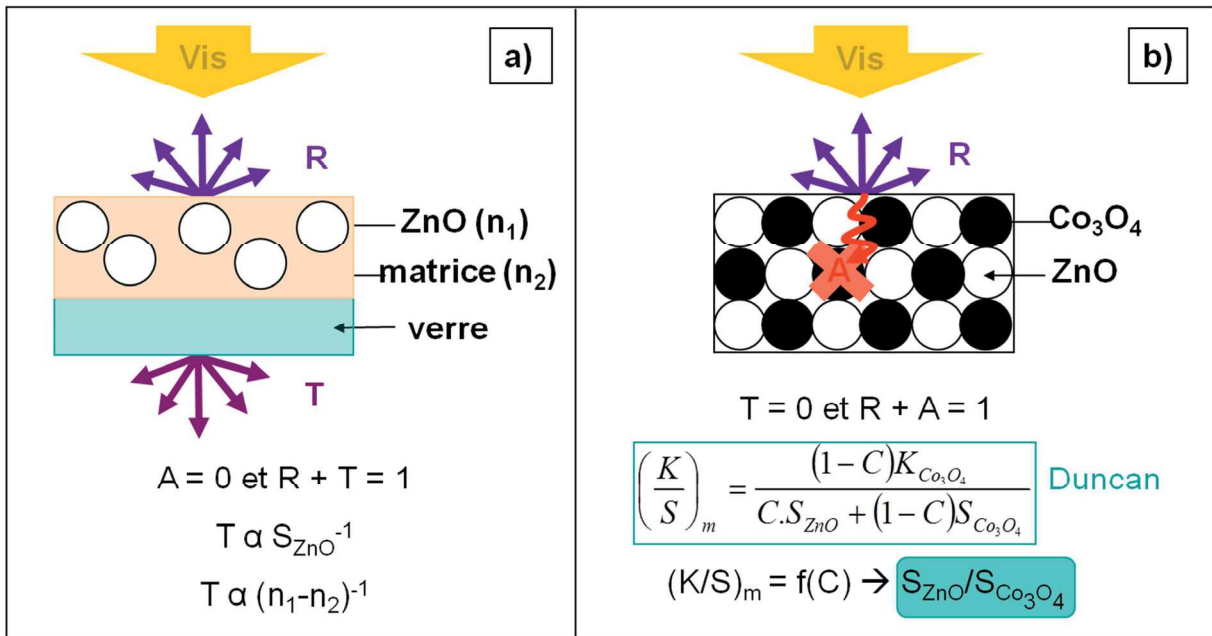


Fig. III.8 – Caractérisation des propriétés optiques des poudres : a) phénomènes optiques lors d'une mesure en transmission à travers un film composite ; b) phénomènes optiques mis en jeu lors d'une mesure de réflexion diffuse d'un mélange de poudres ZnO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dans le cadre d'un modèle où la transmission peut être considérée comme de la diffusion vers l'avant et où la réflexion peut être considérée comme de la diffusion vers l'arrière, les matériaux peuvent alors être caractérisés par leurs coefficients d'absorption et de diffusion ( $K$  et  $S$  respectivement). En première approximation, la réflexion est d'autant plus forte et la transmission est d'autant plus faible que  $S$  est élevé.

Il est possible d'extraire les coefficients  $K$  et  $S$  de mesures de réflexion diffuse sur des lits de poudre opaques. Les lois de Kubelka Munk [9, 10, 16] relient en effet les coefficients  $K$  et  $S$  au coefficient de réflectance  $\rho$  de la poudre directement donnée par la mesure de réflexion diffuse :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-\rho)^2}{2\rho} \quad (\text{III.1})$$

Le problème soulevé par l'utilisation de poudres avec des coefficients d'absorption quasi nul, comme c'est le cas pour ZnO et ZnO@ZnF<sub>2</sub>, est qu'une modification du coefficient de diffusion n'entraîne pas une modification de la réflectance :  $\rho$  est toujours égal à 1. Ainsi, l'équation III.1 n'est pas suffisante pour caractériser l'effet de l'encapsulation des particules. Une autre équation (équation III.2), inspirée de l'équation III.1 et considérant les lois de Duncan [9] pour un mélange de deux poudres, doit alors être utilisée :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_m = \frac{C.K_a + (1-C).K_b}{C.S_a + (1-C).S_b} \quad (\text{III.2})$$

où  $K_a$ ,  $S_a$  et  $K_b$ ,  $S_b$  sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion de chacune des deux poudres.

Dans cette formule,  $K$  et  $S$  sont les coefficients d'absorption et de diffusion du mélange et  $C$  est le pourcentage massique de la première poudre dans le mélange. En considérant un mélange entre une poudre transparente ( $K_a = 0$ ) et une poudre absorbante ( $K_b \neq 0$ ), l'équation III.2 devient :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_m = \frac{(1-C).K_b}{C.S_a + (1-C).S_b} \quad (\text{III.3})$$

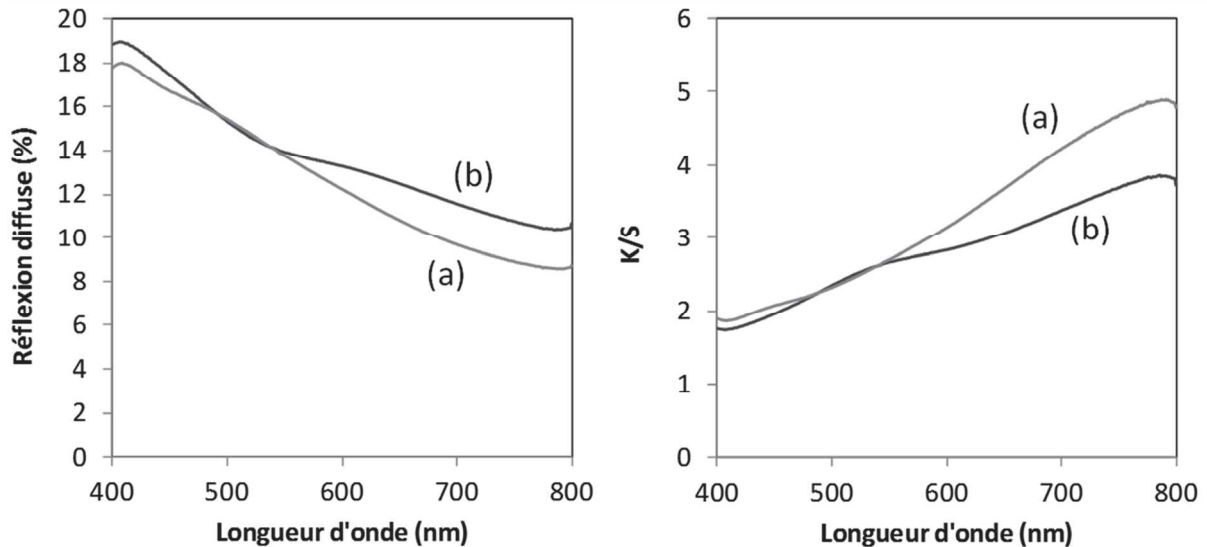
et ensuite :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_m = \frac{(1-C).K_b/S_b}{C.S_a/S_b + (1-C)} \quad (\text{III.4})$$

Après la détermination du rapport  $K/S$  pour différents mélanges de poudres et la mesure du rapport  $K_b/S_b$ , il est possible d'accéder au rapport  $S_a/S_b$  en traçant l'évolution de la courbe ( $K/S$ ) en fonction de  $C$ . La Fig. III.8 illustre le cas d'un mélange d'une poudre ZnO avec une poudre « noire » Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour lequel le même raisonnement peut être appliqué. La connaissance des rapports  $S_{ZnO}/S_{Co_3O_4}$  et  $S_{ZnO@ZnF_2}/S_{Co_3O_4}$  permet la comparaison des coefficients  $S_{ZnO}$  et  $S_{ZnO@ZnF_2}$ . Ainsi, il est possible de mettre en évidence l'effet d'encapsulation.

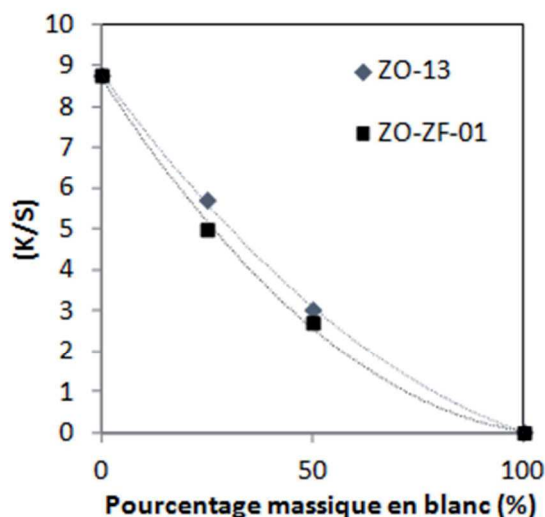


Des expériences de réflexion diffuse ont donc été réalisées sur des mélanges ZO-13/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et des mélanges ZO-ZF-01/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à différentes concentrations. A titre d'exemple, la Fig. III.9 montre les courbes de réflexion diffuse et les courbes en  $K/S$  correspondant à des mélanges à 50 % massique en poudre « blanche » (c'est à dire en poudre 50 % massique en ZO-13 ou ZO-ZF-01).



**Fig. III.9** - Mesures de réflexion diffuse dans la gamme de longueur d'onde du visible et rapports ( $K/S$ ) associés pour des mélanges 50/50 (rapport massique) de poudres : a) ZO-13/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et b) ZO-ZF-01/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Pour chaque pourcentage en poudre « blanche » étudié, il est possible de déterminer un ( $K/S$ ) moyen sur la gamme de longueur d'onde du visible. L'évolution de  $K/S$  avec le pourcentage en poudre « blanche » est représentée en Fig. III.10. Les  $K/S$  moyens des mélanges ZO-13/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et des mélanges ZO-ZF-01/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> étant quasiment égaux, on peut estimer que les coefficients de diffusion des poudres ZO-13 et ZO-ZF-01 sont identiques.



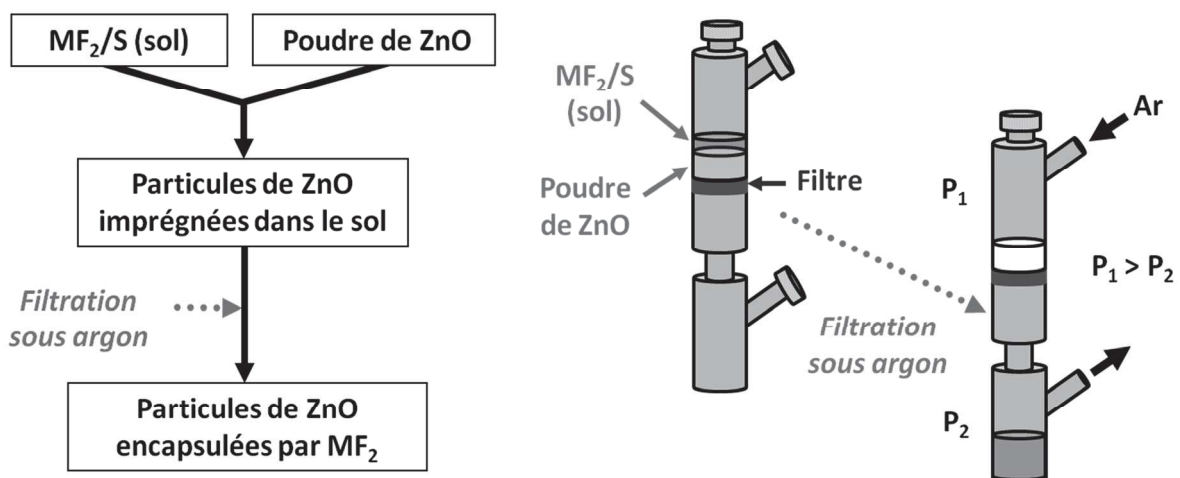
**Fig. III.10** -  $K/S$  moyen sur la gamme du visible pour des mélanges ZO-13/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ZO-ZF-01/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du pourcentage massique de « poudre blanche » (ZO-13 ou ZO-ZF-01 respectivement). Note : la poudre utilisée pour l'élaboration de ZO-ZF-01 par fluoration plasma n'est pas issue du même lot que la poudre ZO-13 analysée ; des différences de morphologie sont donc très probablement à l'origine du faible décalage du coefficient  $S$ .

Ces résultats confirment ce que nous avons observé par des mesures en transmission sur des dispersions de poudres ZO-13 et ZO-ZF-01 dans l'éthanol : la fluoration plasma des particules de ZnO ne permet pas l'optimisation des propriétés de transmission dans la gamme de rayonnement du visible. Cependant, nous avons vu aussi que la fluoration par plasma des particules de ZnO entraîne la formation d'une couche de  $ZnF_2$  de surface sur une épaisseur de 0,2 nm seulement, soit de l'ordre d'une liaison Zn-F. Il semble donc qu'il était présomptueux de donner à cette couche le même indice de réfraction que celui du matériau massif  $ZnF_2$ . Pour pouvoir obtenir un effet de « tampon d'acclimatation » des indices par l'encapsulation par des fluorures métalliques, il apparaît nécessaire de travailler sur des épaisseurs de couche plus élevées. Les couches de fluorure étant trop fines pour se comporter comme un milieu « tampon d'acclimatation », il peut être envisagé d'intégrer l'impact de cette fluoration par le calcul d'un indice effectif pour ces particules ZnO à monocouche fluorée. Dans le cadre d'un tel calcul, les travaux de thèse de Nicolas Marchet [211] montrent que l'indice effectif de nos particules va être modifié de manière non significative par des épaisseurs d'écorce si faibles.

### III.2.1.b. Encapsulation de particules de ZnO commerciales par des fluorures métalliques $MF_2$ (M=Mg, Zn) [212]

#### III.2.1.b.1. Elaboration des particules cœur-écorce $ZnO@MgF_2$ et $ZnO@ZnF_2$

Des écorces de fluorures métalliques ont été réalisées à partir de sols de  $MgF_2$  et de  $ZnF_2$  par un procédé de dépôt par imprégnation. Ce procédé, illustré en Fig. III.11, est en deux étapes : une étape de « barbotage » de la poudre ZnO dans le sol de fluorure métallique désiré et une seconde étape de filtration sous argon afin de récupérer la poudre « enrobée ». Les sols de fluorures vont pour ce faire, passer au travers du lit de poudres déposé sur une membrane céramique séparant deux compartiments de pressions  $P_1$  et  $P_2$  différentes ( $P_1 < P_2$ ). C'est la dépression dans le compartiment bas qui provoque la « filtration ». Ces expériences, menées dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Chimie de l'Université Humboldt de Berlin, ont été réalisées sur une poudre commerciale de ZnO pour des raisons pratiques (nécessité de travailler sur une grande quantité de poudre ZnO).



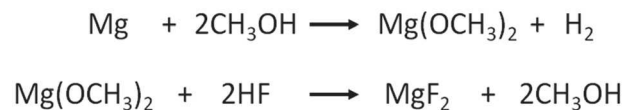
**Fig. III.11** - Représentation schématique du procédé d'encapsulation de particules de ZnO par des fluorures métalliques. Dans cette figure, S fait référence au solvant : méthanol pour  $MgF_2$ , méthanol avec quelques traces d'eau pour  $ZnF_2$ .  $P_1$  et  $P_2$  font référence aux pressions à l'intérieur du système.

Les sols  $\text{MgF}_2$  et  $\text{ZnF}_2$  ont été élaborés selon les protocoles mis en place par l'équipe du professeur Kemnitz de l'Université Humboldt de Berlin [213, 214]. Dans une synthèse type, un précurseur métallique (alcoxyde de Mg pour  $\text{MgF}_2$ , acétate de Zn pour  $\text{ZnF}_2$ ) est tout d'abord dissous dans le méthanol. Une solution de méthanol saturé en HF, préparée au préalable en faisant buller celui-ci sous forme de gaz pendant plusieurs heures, est ensuite ajoutée sous agitation magnétique et dans des proportions stœchiométriques. Cette étape de fluoration est à l'origine de la formation du sol de fluorure métallique. Les réactions chimiques mises en jeu pour la synthèse des sols sont illustrées ci-dessous.

Dans le cas de  $\text{ZnF}_2$ , l'étape de fluoration est réalisée à partir d'un précurseur commercial d'acétate de Zn dihydraté dans le méthanol :



Dans le cas de  $\text{MgF}_2$ , la synthèse est un peu plus complexe car elle requiert des conditions expérimentales strictes. En effet, lors de l'expérience, aucune trace d'eau n'est tolérée pour ne pas entraîner la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Cette condition demande de travailler sous atmosphère inerte (dans notre cas sous argon), avec un méthanol parfaitement anhydre et un précurseur de méthoxyde de magnésium synthétisé au préalable par dissolution d'une poudre de magnésium dans le méthanol anhydre. Les différentes réactions mises en jeu pour la synthèse du sol  $\text{MgF}_2$  sont répertoriées ci-après :



Une fois les sols  $\text{ZnF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  élaborés, dans notre cas à 0,4 molaire, des expériences de dépôt ont été menées sur une poudre d'oxyde de zinc commerciale (taille des particules comprise entre 40 et 100 nm). Les échantillons, arbitrairement nommés  $\text{ZnO@ZnF}_2$  et  $\text{ZnO@MgF}_2$ , ont ensuite été récupérés sous forme de poudre blanche.

Il est à noter que le dépôt d'un liquide sous forme de film mince sur un substrat n'est possible qu'à partir d'une certaine vitesse critique [215]. En deçà, le liquide ne « mouille » pas le solide. Cette vitesse de dépôt est fonction de la viscosité, de la tension de surface du sol et de l'angle de contact entre sol et substrat selon la relation :

$$V = \frac{\theta^3 \cdot \gamma_L}{\eta} \quad (\text{III.5})$$

avec  $V$  la vitesse en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\theta$  l'angle de contact,  $\gamma_L$  la tension de surface du sol en  $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  et  $\eta$  la viscosité du sol en  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

Enfin, des recuits sous flux d'argon ont ensuite été effectués à 200, 350 et 500°C afin d'évaporer les résidus de solvant ainsi que d'amorcer la cristallisation de l'écorce.

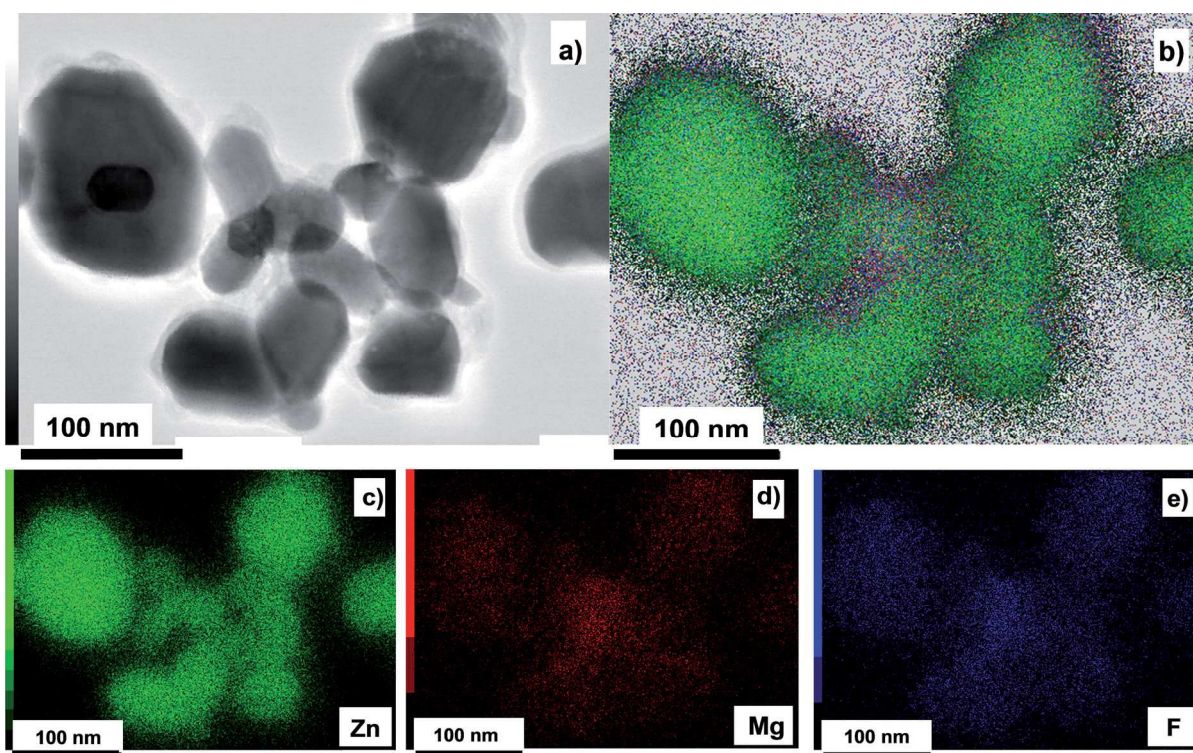
### III.2.1.b.2. Composition chimique et caractérisation morphologique et structurale

Quelle que soit la température de recuit, la poudre de ZnO@ZnF<sub>2</sub> devient grisâtre, ce qui peut s'expliquer par la présence de résidus carbonés, alors que la poudre de ZnO@MgF<sub>2</sub> reste de couleur blanche après recuit. Au vu de cette dernière observation, la composition en carbone et hydrogène des poudres ZnO@MgF<sub>2</sub> et ZnO@ZnF<sub>2</sub> a dû être évaluée par analyse élémentaire CHNS, et cela pour différentes températures de recuit (Tableau III.2). Ces résultats montrent qu'il existe des résidus carbonés dans les poudres ZnO@ZnF<sub>2</sub> synthétisées alors que ceux-ci sont négligeables dans le cas des poudres ZnO@MgF<sub>2</sub>. Cette différence peut être attribuée au fait que la fluoro-condensation est complète pour les particules ZnO@MgF<sub>2</sub> alors qu'elle ne l'est pas pour les particules ZnO@ZnF<sub>2</sub> réalisées avec le précurseur acétate dihydraté. Pour les particules ZnO@ZnF<sub>2</sub>, on remarque que le taux de carbone diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Cette observation est en accord avec le fait que les impuretés non-structurées de carbone sont facilement éliminées par un recuit à une température modérée.

	200°C / Ar	350°C / Ar	500°C / Ar
<b>Taux de carbone dans la poudre ZnO@ZnF<sub>2</sub> (% massique)</b>	0,518(2)	0,17(2)	0,128(7)
<b>Taux de carbone dans la poudre ZnO@MgF<sub>2</sub> (% massique)</b>	0,084(8)	0,053(7)	0,06(2)

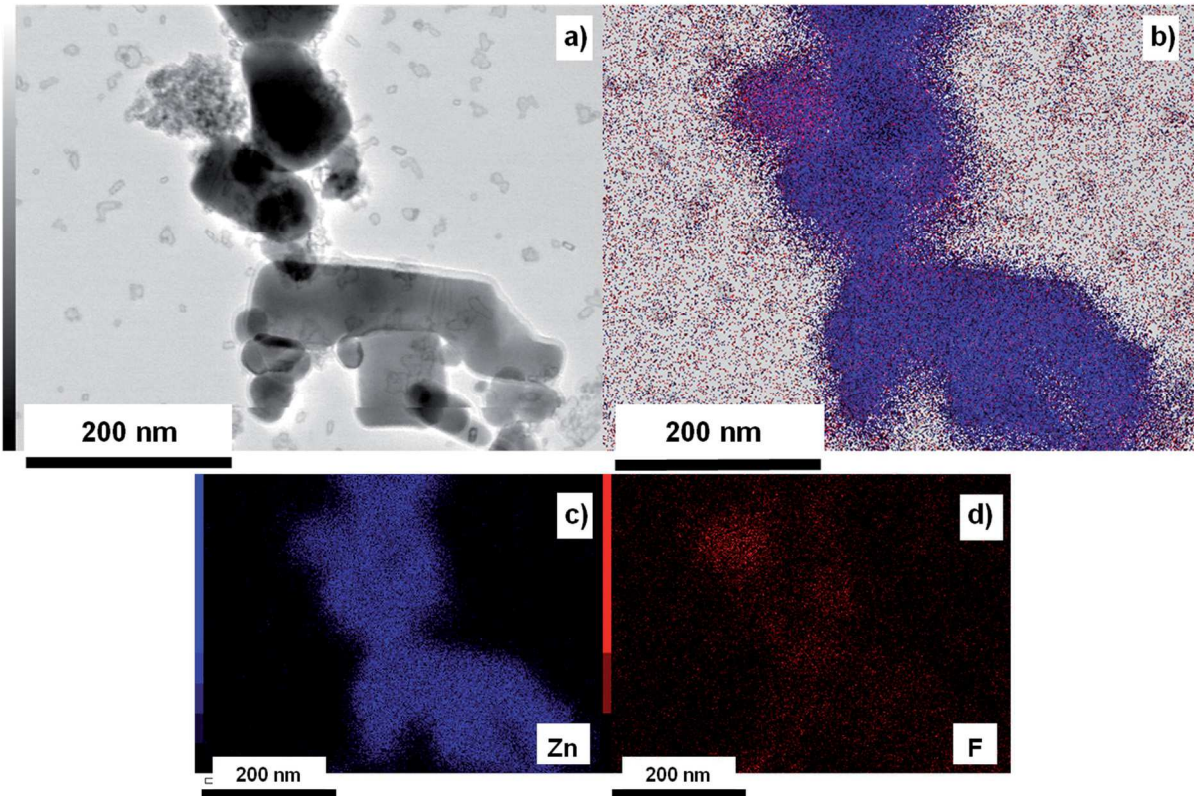
**Tableau III.2** - Taux de carbone (%) dans les poudres ZnO@ZnF<sub>2</sub> et ZnO@MgF<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit (4h sous atmosphère d'argon).

L'étude des images de microscopie électronique à transmission et à balayage (ou STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) et des cartographies chimiques couplées à l'analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) ont permis de confirmer la présence d'une écorce de MgF<sub>2</sub> autour des particules de ZnO (Fig. III.12).



**Fig. III.12** - (a) Image STEM d'un échantillon de ZnO@MgF<sub>2</sub>, (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn, Mg et F, (c-e) Cartographies STEM-EDX de Zn, Mg et F respectivement.

Cependant, dans le cas des particules de  $\text{ZnO@ZnF}_2$ , la comparaison entre les clichés STEM et les cartographies STEM-EDX révèle que  $\text{ZnF}_2$  est bien présent dans l'échantillon non pas sous forme de dépôt autour des particules de  $\text{ZnO}$ , mais sous forme de petites particules indépendantes (Fig. III.13). Aucun cliché, même réalisé à de forts grossissements, ne permet d'envisager un phénomène d'écorce : il y a un mélange de particules de  $\text{ZnO}$  et de  $\text{ZnF}_2$ .

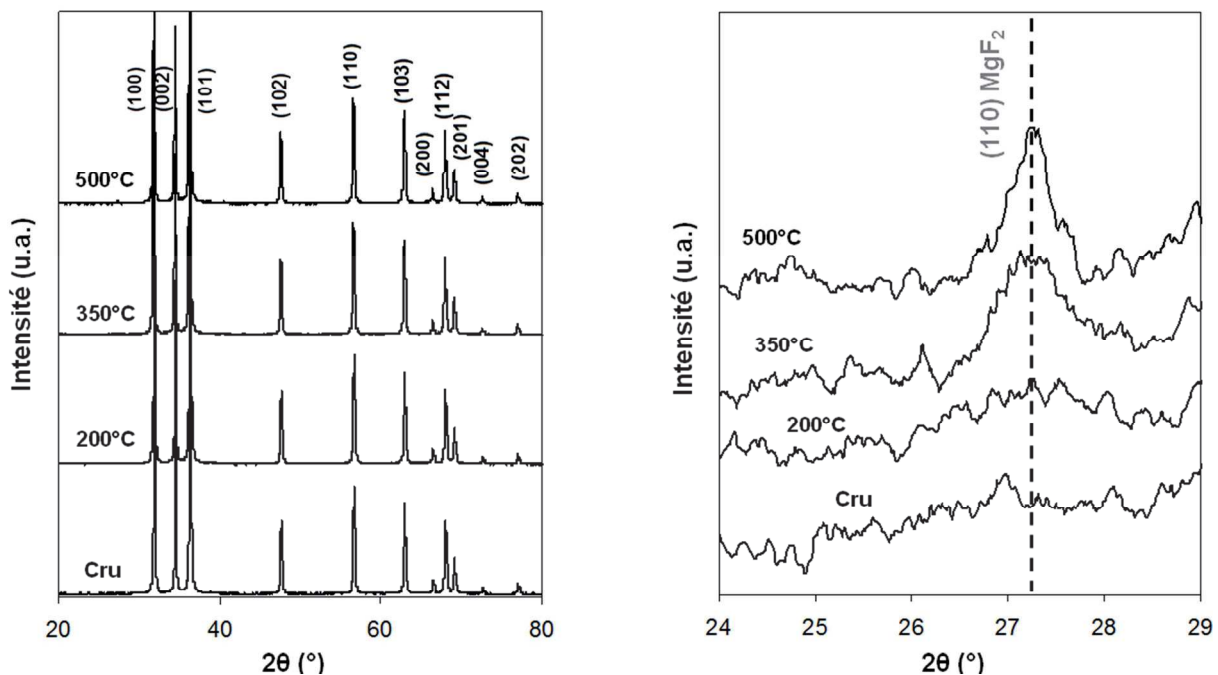


**Fig. III.13** – (a) Image STEM d'un échantillon de  $\text{ZnO@ZnF}_2$ , (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn et F, (c-d) Cartographies STEM-EDX de Zn et F respectivement.

Cette différence de comportement entre  $\text{ZnO@MgF}_2$  et  $\text{ZnO@ZnF}_2$  peut s'expliquer par des différences de mouillabilité des sols de  $\text{MgF}_2$  et de  $\text{ZnF}_2$ . Dans les deux cas, le solvant utilisé est le méthanol anhydre mais, dans le cas de la préparation du sol de  $\text{ZnF}_2$ , des traces d'eau issues du précurseur d'acétate de zinc dihydraté peuvent accroître la tension de surface du sol (la tension de surface de l'eau est en effet largement supérieure à la tension de surface du méthanol :  $72,7 \text{ mJ.m}^{-2}$  contre  $22,7 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Les dépôts effectués sur les poudres de  $\text{ZnO}$  semblent alors particulièrement sensibles à la tension de surface du sol. Il apparaît clairement qu'un sol avec une faible tension de surface est nécessaire pour obtenir un dépôt de qualité. Alors que les sols  $\text{MgF}_2$  mouillent convenablement par notre procédé les poudres de  $\text{ZnO}$ , les sols de  $\text{ZnF}_2$ , au contraire, ne mouillent pas la surface des particules de poudre.

Des analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées sur les particules de  $\text{ZnO@MgF}_2$  avant et après recuit. Les pics de diffraction sont attribués à une phase de type würtzite  $\text{ZnO}$  (Fig. III.14, image de gauche). Lorsqu'on s'intéresse au pic le plus intense de la phase rutile  $\text{MgF}_2$  (pic 110), on observe également une augmentation de l'intensité relative du pic, associée à une diminution de sa largeur à mi-hauteur, avec la température de recuit (Fig. III.14, image de droite). Cela prouve qu'un traitement de recuit est nécessaire à la cristallisation de l'écorce  $\text{MgF}_2$ .

Enfin, des analyses élémentaires par ICP (Inductively Coupled Plasma) ont permis de déterminer le rapport Zn/Mg dans les particules ZnO@MgF<sub>2</sub>. Ainsi, les particules encapsulées de type ZnO@MgF<sub>2</sub> sont constituées de 1,3 % massique de MgF<sub>2</sub>.



**Fig. III.14** – Diffractogrammes de rayons X de particules cœur-écorce ZnO@MgF<sub>2</sub> avant et après recuit à différentes températures (4 h sous atmosphère d’argon). Les pics de diffraction sont attribués à une structure de type würtzite ZnO (sur la figure de gauche). Le pic le plus intense de MgF<sub>2</sub> est exalté avec l’augmentation de la température de recuit (sur la figure de droite).

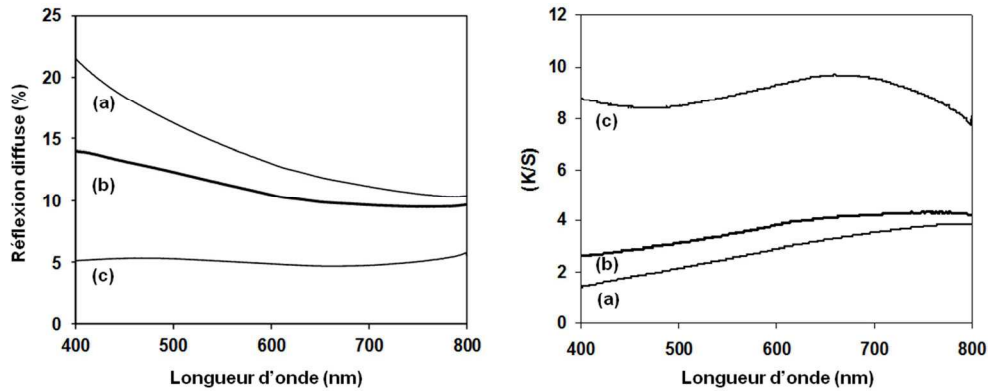
### III.2.1.b.3. Caractérisation optique

Nous venons de voir que les poudres de ZnO@MgF<sub>2</sub> sont les seules qui présentent une morphologie de type cœur-écorce (cf. III.2.1.b.2). Ainsi, seules les propriétés de ces poudres ont été caractérisées.

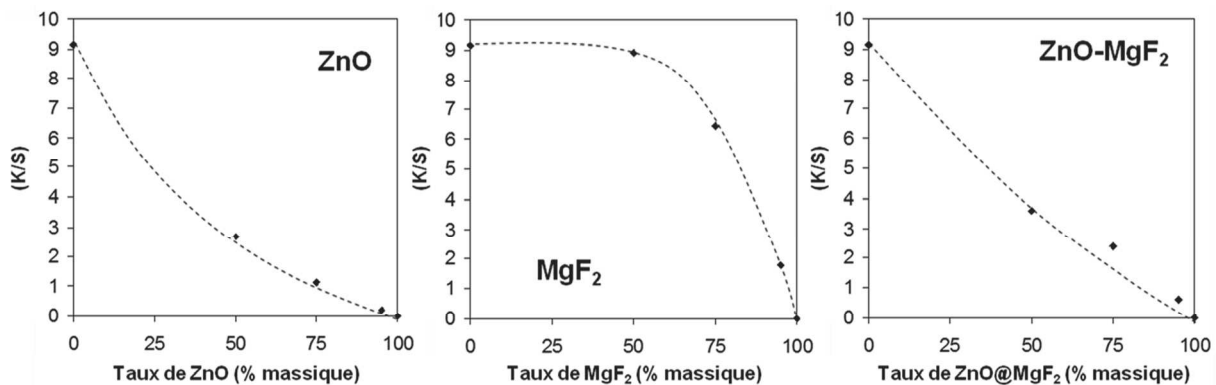
#### III.2.1.b.3.1. Mesures de réflexion diffuse sur des poudres de ZnO@MgF<sub>2</sub>

Des expériences de réflexion diffuse ont été accomplies sur des mélanges ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO@MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mais aussi sur des mélanges MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (les poudres MgF<sub>2</sub> étant issues du séchage de sols MgF<sub>2</sub>) à différentes concentrations et selon le procédé mis en place dans la partie précédente. Pour ces mesures, les poudres de ZnO@MgF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub> ont été recuites à 200°C (le meilleur compromis pour amorcer la cristallisation de l’écorce MgF<sub>2</sub> sans pour autant entraîner une substitution partielle de l’oxygène par le fluor).

La Fig. III.15 montre les courbes de réflexion diffuse et les courbes en *K/S* correspondant à des mélanges à 50 % massique en poudre « blanche » (c’est à dire en poudre 50 % massique en ZnO, MgF<sub>2</sub> ou ZnO@MgF<sub>2</sub>). L’évolution du (*K/S*) moyen sur la gamme de longueur d’onde du visible avec le pourcentage en poudre « blanche » est représentée en Fig. III.16.



**Fig. III.15** - Mesures de réflexion diffuse dans la gamme de longueur d'onde du visible (400-800 nm) et rapports ( $K/S$ ) associés pour des mélanges 50/50 (rapport massique) de poudres : a) ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) ZnO@MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c) MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Fig. III.16** -  $K/S$  moyen sur la gamme du visible pour des mélanges ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO@MgF<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du pourcentage massique de ZnO, MgF<sub>2</sub> et ZnO@MgF<sub>2</sub> respectivement. Les valeurs réelles sont représentées par des points noirs alors que les traits en pointillés correspondent aux courbes issues des simulations. Les courbes  $K/S$  ont été modélisées à partir de l'équation III.5.

Les coefficients de diffusion des poudres ZnO, MgF<sub>2</sub> et ZnO@MgF<sub>2</sub> donnés relativement au coefficient de diffusion de la poudre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont listés dans le Tableau III.3. On observe que le rapport  $S_{ZnO@MgF_2}/S_{Co_3O_4}$  est bien plus faible que le rapport  $S_{ZnO}/S_{Co_3O_4}$ . Les particules ZnO@MgF<sub>2</sub> sont donc moins diffusantes que les particules de ZnO initiales. De la même façon, on remarque que les particules MgF<sub>2</sub> ont un coefficient de diffusion inférieur à celui des particules ZnO mais aussi à celui des particules ZnO@MgF<sub>2</sub>. Ainsi, on peut se demander si le gain en transmission associé à l'utilisation de particules ZnO@MgF<sub>2</sub> n'est pas uniquement lié à un effet additif de la poudre MgF<sub>2</sub>.

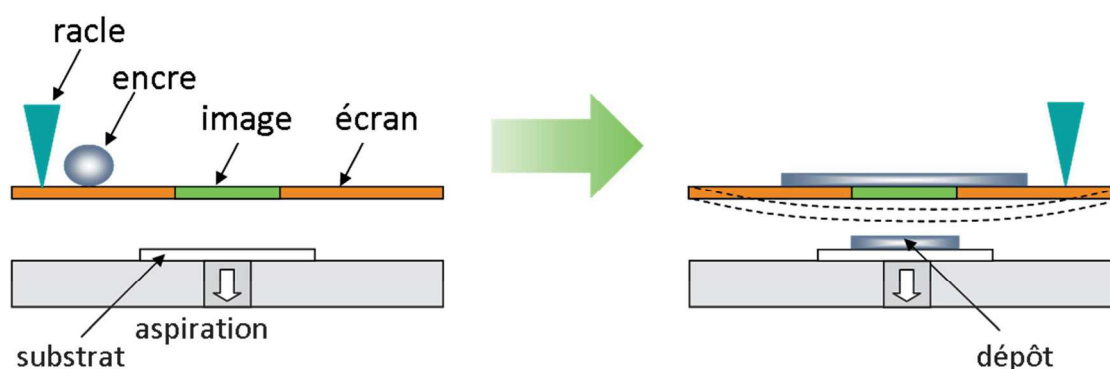
Pour discriminer un effet d'encapsulation d'un effet additif, nous avons effectué des mesures de  $K/S$  dans le cas d'un mélange de trois poudres : ZnO, MgF<sub>2</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pour avoir des propriétés optiques similaires à notre poudre « enrobée », il faut se placer dans le cas d'un mélange où on a, vis-à-vis de la quantité totale en poudre blanche, 50 % massique en poudre ZnO et 50 % massique en poudre MgF<sub>2</sub>. Or les analyses ICP préalables ont montré que nos particules ZnO@MgF<sub>2</sub> étaient constituées de 1,3 % massique de MgF<sub>2</sub>. Ce résultat prouve que la baisse du coefficient de diffusion pour les particules ZnO@MgF<sub>2</sub> « enrobées » n'est pas seulement liée à l'addition de MgF<sub>2</sub>. C'est l'encapsulation des particules de ZnO avec une écorce de MgF<sub>2</sub> qui permet bien de réduire le coefficient de diffusion des particules de ZnO.

	ZnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ZnO@MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
$S_{\text{poudre « blanche »}}/S_{\text{Co}_3\text{O}_4}$	2,43 ± 0,02	1,30 ± 0,07	0,15 ± 0,03

**Tableau III.3** – Coefficients de diffusion des poudres ZnO, MgF<sub>2</sub> et ZnO@MgF<sub>2</sub> relativement au coefficient de diffusion d'une même poudre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### III.2.1.b.3.2. Transmission directe à travers des films

Le gain de transmission induit par l'utilisation de particules cœur-écorce ZnO@MgF<sub>2</sub> a également été étudié par des mesures de transmission directe à travers des films de particules élaborés par sérigraphie (Fig. III.17). Afin de comparer les propriétés optiques d'un film ZnO@MgF<sub>2</sub> dans le cas de particules « enrobées » et dans le cas de mélanges de poudres, des films ont également été réalisés à partir de mélanges de poudres ZnO (98,7 % mass.) et MgF<sub>2</sub> (1,3 % mass.).



**Fig. III.17** - Schématisation de l'élaboration d'un film par sérigraphie.

La réalisation de films par sérigraphie nécessite la préparation préalable d'une encre. La composition des encres a été choisie selon les travaux de Krishnan *et coll.* [216]. De l'éthyl cellulose (liant, 3 % mass.) est dissous à chaud dans un solvant à base de terpinéol (71 % mass.). La poudre est ensuite ajoutée (26 % mass.) au mélange et l'encre obtenue est laissée sous agitation. Une fois l'encre homogène, celle-ci est déposée sur une lame de verre par sérigraphie, comme illustré en Fig. III.17. Une fois le dépôt effectué, les échantillons sont séchés à l'étuve à 80°C.

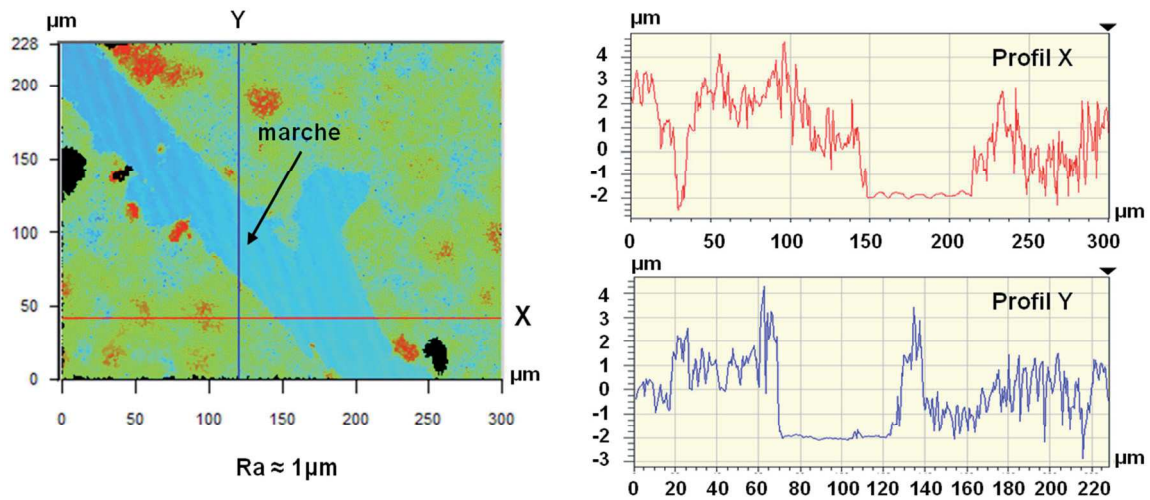
Des mesures en profilométrie optique ont par ailleurs prouvé que la morphologie des films est grossière mais relativement peu variable selon les poudres des encres. En effet, chaque film présente une surface inhomogène avec une épaisseur comprise entre 3 et 10 µm et une rugosité de l'ordre du micromètre. La Fig. III.18 illustre le cas d'un film ZnO pour une mesure effectuée autour d'une marche que nous avons créée.

Les photographies des films élaborés par sérigraphie ainsi que les courbes de transmission directe dans la gamme du visible pour ces trois types de film sont reportées en Fig. III.19. Elles montrent que la transmission dans le visible est nettement améliorée par l'utilisation de particules « enrobées ». Les calculs ont montré que la transmission moyenne à travers les films est de 48 % dans le cas du film de ZnO, 60 % dans le cas du film d'un mélange additif de ZnO et de MgF<sub>2</sub> et de 80 % dans le cas des particules de ZnO@MgF<sub>2</sub> cœur-écorce.

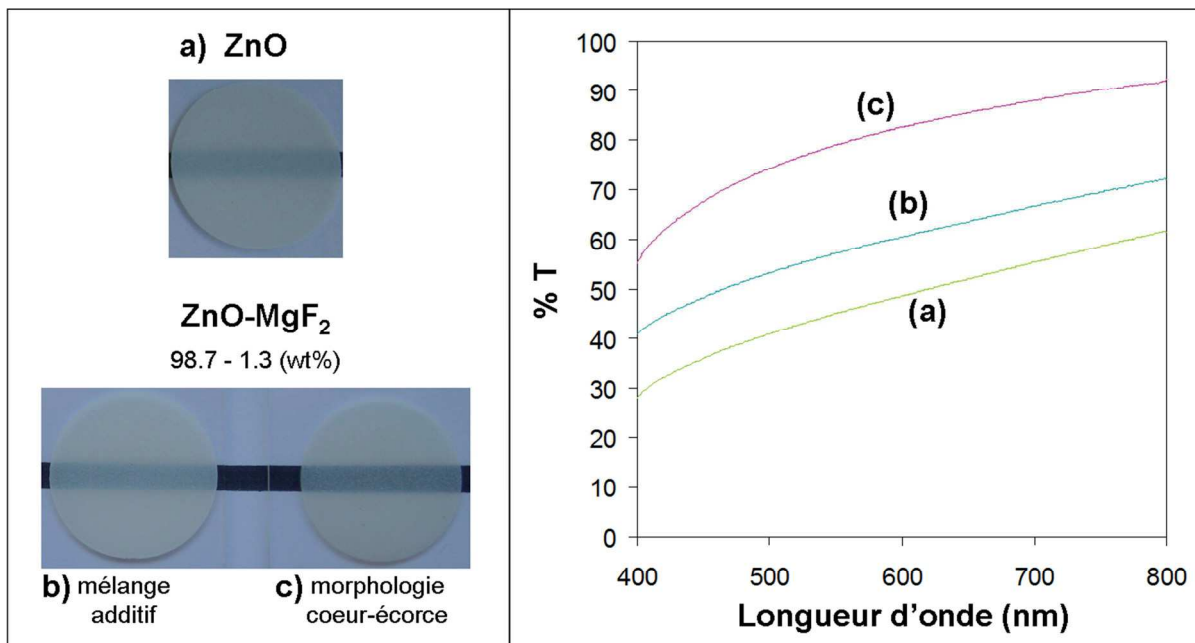
Les différences de comportement de transmission ne pouvant être attribuées à des variations de morphologie des films, l'augmentation de la transmission est clairement liée à



l'enrobage des particules par  $MgF_2$ . L'encapsulation des particules avec une écorce d'un matériau de faible indice de réfraction est donc une voie efficace pour augmenter la transmission des particules inorganiques dispersées dans une matrice polymère.



**Fig. III.18** – Mesures de rugosité autour d'une marche pour un film de particules de ZnO élaboré par sérigraphie : cartographie de surface (à gauche) et profils selon z (c'est-à-dire en épaisseur) des coupes X et Y (à droite) autour d'une marche créée par abrasion du film.



**Fig. III.19** - Photographies (à gauche) des films obtenus par sérigraphie pour différents types de poudres : a) poudre de ZnO, b) mélange de poudres ZnO (98,7 % mass.) et  $MgF_2$  (1,3 % mass.), c) poudre  $ZnO@MgF_2$ , et mesures de transmission directe sur la gamme de longueur d'onde du visible associées (à droite).

### III.2.2. Elaboration de particules cœur-écorce de $ZnO@SiO_2$

Les résultats précédents ont permis de prouver que l'encapsulation avec un matériau d'écorce d'indice de réfraction intermédiaire est une stratégie efficace pour augmenter les propriétés de transmission des particules dans la gamme du visible. Cependant, si l'on souhaite

réaliser des films composites à base de particules de ZnO dopé, aux propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge, et d'une matrice polymère, l'encapsulation par  $ZnF_2$  ou  $MgF_2$  ne peut être envisagée. En effet, leur indice de réfraction ( $n_{ZnF_2} = 1,53$  et  $n_{MgF_2} = 1,38$ ) est plus faible que la plupart des polymères ( $n_{polymère}$  de l'ordre de 1,4). Parmi les matériaux qui possèdent un indice optique compris entre l'indice de réfraction de ZnO et celui d'un polymère, la silice se présente comme un bon candidat. En effet, réalisé facilement sous forme d'écorce minérale par procédé sol-gel, ce matériau possède un indice de réfraction minimal de 1,46 selon la porosité [217, 218].

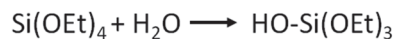
### III.2.2.a.Synthèse

#### III.2.2.a.1.Principe

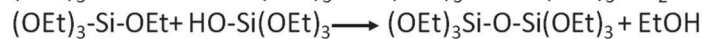
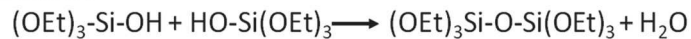
Dans la littérature, les particules  $ZnO@SiO_2$  sont généralement réalisées par des méthodes dérivées du procédé Stöber [219]. Ce procédé, qui met en œuvre un précurseur de type organosilane en milieu hydroalcoolique basique, conduit à la formation de particules  $SiO_2$  sphériques. Dans le cas présent, nous allons chercher à condenser la silice en surface des particules de ZnO par un principe de croissance ensemencée, les particules jouant alors le rôle de germes, afin d'obtenir des particules  $ZnO@SiO_2$ .

Le principe de cette méthode repose sur l'hydrolyse suivie de la condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans un mélange constitué d'éthanol, d'eau et d'hydroxyde d'ammonium, ce dernier jouant le rôle de catalyseur basique [220, 221, 222]. Les équations bilan de ces réactions sont les suivantes :

• **Hydrolyse :**



• **Condensation :**



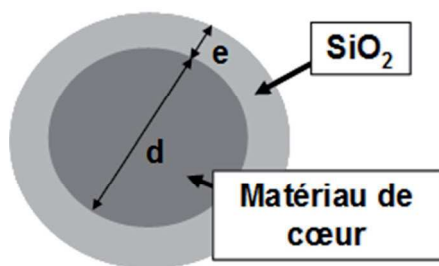
Ces réactions se poursuivent jusqu'à la formation d'une structure tridimensionnelle plutôt linéaire et donc très étendue dans le cas d'une catalyse acide et très épiculée et ramifiée dans le cas d'une catalyse basique.

Si on exclut la possibilité d'une nucléation homogène, l'épaisseur de l'écorce de silice qui se forme en surface des particules de ZnO (Fig. III.20) est directement liée au volume de TEOS ajouté dans le milieu par la relation [223] :

$$V_{TEOS} = \frac{\rho_{SiO_2} M_{TEOS}}{\rho_{TEOS} M_{SiO_2}} * \frac{\Pi}{6} * N_p (D^3 - d^3),$$

$$\text{soit, } V_{TEOS} = 3,89 N_p (D^3 - d^3) \quad (III.6)$$

avec  $\rho_{SiO_2} = 2 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{TEOS} = 0,933 \text{ g/cm}^3$  les masses volumiques de  $SiO_2$  et du TEOS,  $M_{SiO_2} = 60,1 \text{ g/mol}$  et  $M_{TEOS} = 208,33 \text{ g/mol}$  les masses molaires respectives de  $SiO_2$  et du TEOS,  $N_p$  le nombre de particules,  $D$  le diamètre des particules finales (en cm),  $d$  le diamètre des particules du matériau de cœur (en cm) et  $V_{TEOS}$  le volume de TEOS introduit (en  $cm^3$ ).



### Légende

**d** : diamètre des particules du matériau de cœur

**e** : épaisseur de l'écorce

**D** : diamètre des particules finales (enrobées)

$$D=d+2e$$

Fig. III.20 – Représentation schématique d'une particule cœur-écorce.

Le rapport de la surface spécifique développée par les particules avec le volume du milieu réactionnel  $A_s$ , exprimé en  $m^2/L$ , est également un paramètre à prendre en compte lors de nos expériences. Pour une taille de particule fixée et une concentration en TEOS donnée, la probabilité de créer de nouveaux germes (nucléation homogène) augmente lorsque la concentration surfacique diminue. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Chen et coll. [224] qui montrent que, pour des particules dont la taille avoisine 200 nm, la concentration surfacique doit être supérieure à  $5 m^2/L$  pour éviter la nucléation homogène.

#### III.2.2.a.1. Expérience

Pour synthétiser les particules de  $ZnO@SiO_2$ , 150 mL d'une dispersion de ZnO à 0,5 g/L dans de l'éthanol est tout d'abord introduit dans un ballon tricol. Ce ballon est ensuite placé sous agitation mécanique au sein d'un bain à ultrasons (Fig. III.21). 6,4 mL d'hydroxyde d'ammonium à 28-30 % en solution aqueuse sont ensuite ajoutés au mélange. Sous ultrasons, le TEOS est additionné : les réactions d'hydrolyse et de condensation ont alors lieu, entraînant la formation d'une écorce de silice autour des particules de ZnO. Il est considéré que le TEOS a été consommé et que les mécanismes d'hydrolyse et de condensation sont terminés après 2 h laissé sous agitation. La suspension obtenue est alors récupérée et lavée plusieurs fois à l'éthanol.

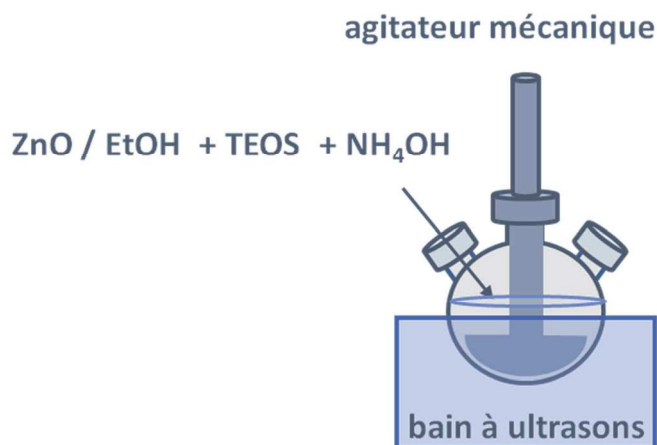


Fig. III.21– Schéma du procédé d'élaboration de coques de silice autour des particules de ZnO.

Des expériences de formation d'écorce de silice autour de particules de ZnO ont été menées à la fois sur des agglomérats submicroniques de cristallites de ZnO (ZO-01) et sur des nanocristallites de 30 nm de ZnO bien dispersées (ZO-12) (cf. II.1.2.a). Les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des écorces de silice sont rappelées dans le Tableau III.4. Il faut noter que la valeur  $A_s$

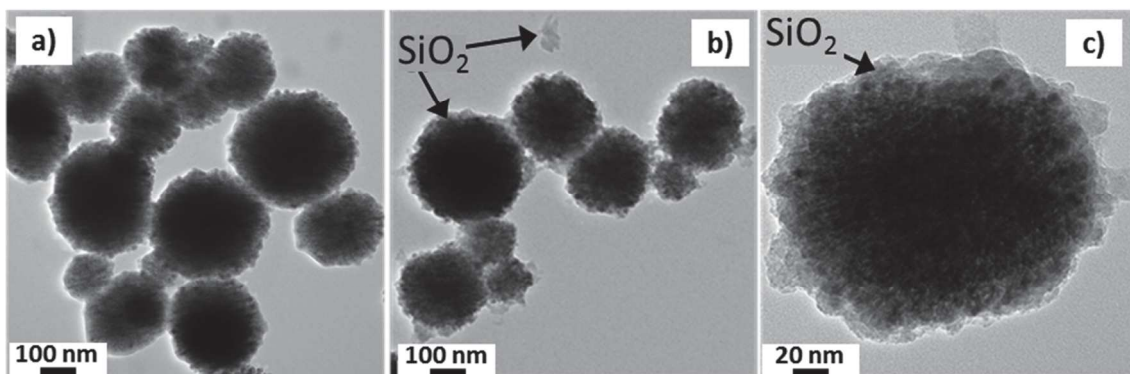
donnée dans le Tableau III.4 pour les particules de ZnO de type agglomérats submicroniques correspond à celle calculée pour des particules sphériques de 110 nm denses. Or les agglomérats submicroniques de ZnO élaborés par le procédé en milieu DEG présentent une « certaine » porosité (cf. II.1.1.b.3). Ainsi, en toute rigueur, la valeur de  $A_s$  est supérieure à  $5 \text{ m}^2/\text{L}$ .

Dénomination	Diamètre de l'objet encapsulé (nm)	Concentration en ZnO (g/L)	$A_s$ ( $\text{m}^2/\text{L}$ )	$V_{\text{TEOS}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$e_{\text{écorce}}$ calculée (nm)
ZO-01@SiO <sub>2</sub>	110	0,5	5	90	10
ZO-12@SiO <sub>2</sub>	30	0,5	22	180	6

**Tableau III.4** – Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de particules cœur écorce ZO-01@SiO<sub>2</sub> et ZO-12@SiO<sub>2</sub>.

### III.2.2.b. Caractérisation chimique et morphologique

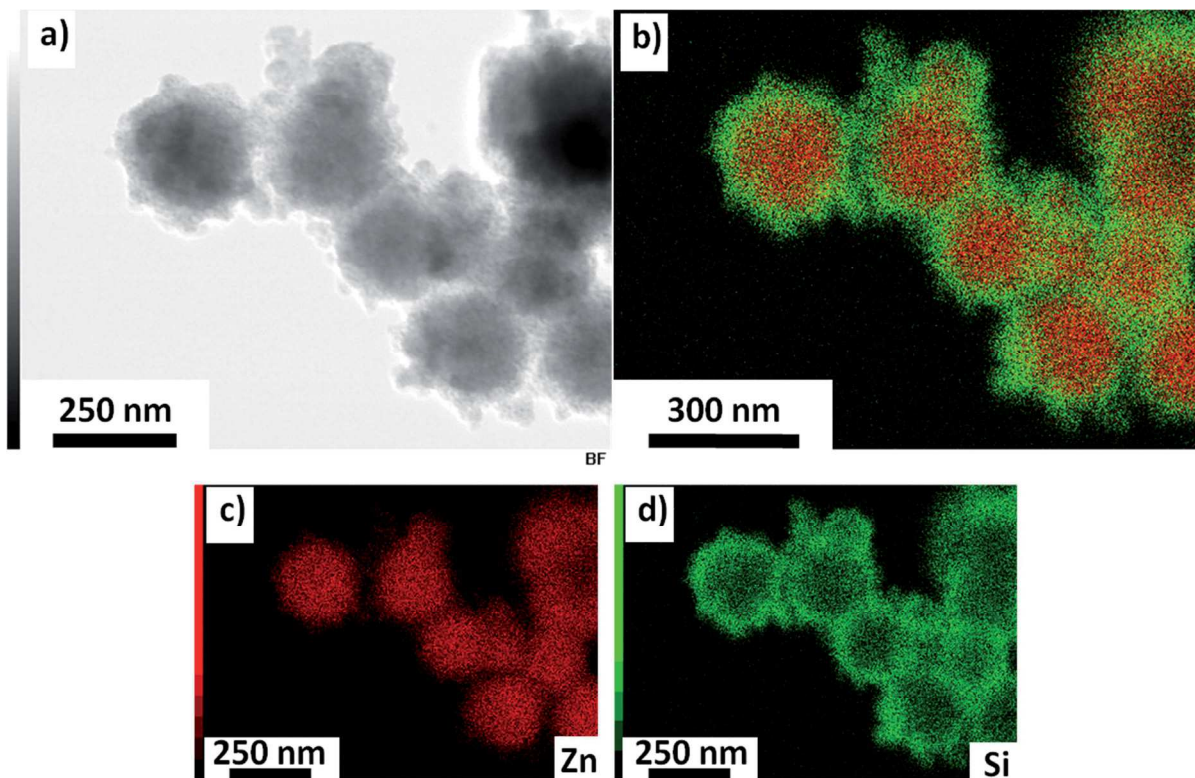
La stabilité des particules de ZnO dispersées dans le mélange éthanol / hydroxyde d'ammonium a été évaluée à partir de clichés de microscopie électronique en transmission d'un échantillon ZO-01 avant et après ajout de TEOS dans le milieu réactionnel (Fig. III.22).



**Fig. III.22** – Micrographies MET d'agglomérats de ZnO submicroniques pour la réalisation de ZO-01@SiO<sub>2</sub> avant (a) et après (b-c) addition du TEOS dans le milieu réactionnel.

Avant ajout du TEOS, les particules de ZnO dispersées dans le mélange éthanol / hydroxyde d'ammonium ont une morphologie similaire à la morphologie des particules de ZnO en sortie de synthèse. Les particules de ZnO sont stables : le milieu réactionnel choisi semble donc propice à la réalisation des écorces de silice. Après ajout du TEOS, une très fine couche de silice peut être distinguée autour des particules de ZnO (en clair sur les clichés de MET).

L'analyse d'images STEM et des cartographies chimiques couplées à l'analyse EDX sur les échantillons ZO-01@SiO<sub>2</sub> a permis de confirmer nos hypothèses (Fig. III.23). D'après les cartographies de STEM-EDX, le signal du silicium devient d'autant plus intense que l'on s'éloigne du cœur de la particule de ZnO, ce qui est typique de la formation d'une coque SiO<sub>2</sub> autour des particules.



**Fig. III.23** - Images STEM d'un échantillon de ZO-01@SiO<sub>2</sub> pour une écorce de silice souhaitée de 30 nm (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn et Si, (c-d) Cartographies STEM-EDX de Zn et Si respectivement.

Une autre méthode, indirecte mais efficace, peut permettre de mettre en évidence la formation d'une écorce de silice. Elle consiste à ajouter une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la dispersion de particules de ZnO@SiO<sub>2</sub>, puis à observer les résidus obtenus. En effet, dans le cas où l'écorce de silice est poreuse, l'acide chlorhydrique peut passer à travers l'écorce et dissoudre le cœur de ZnO. Suite à cette attaque acide, les coques de silice deviennent creuses. La Fig. III.24 représente des clichés MET obtenus avant et après ajout d'HCl sur les particules de ZO-01@SiO<sub>2</sub> et de ZO-12@SiO<sub>2</sub>.

En comparant les images MET obtenues avant et après ajout d'HCl, on remarque que le ZnO, qui apparaît plus contrasté sur les images compte tenu de sa densité électronique élevée, a disparu après ajout d'HCl. Ce phénomène de dissolution se retrouve aussi bien dans le cas de particules ZO-01@SiO<sub>2</sub> que dans le cas de particules ZO-12@SiO<sub>2</sub>. La silice, inerte vis-à-vis de l'HCl, apparaît alors sous la forme de coques vides, ce qui confirme que les particules de ZnO avaient bien été enrobées (Fig. III.24.b et Fig. III.24.d). Ce résultat indique aussi que l'écorce de silice élaborée à la surface de ZnO est poreuse.

L'épaisseur de l'écorce de silice autour des particules de ZnO a pu être évaluée à partir d'analyses de clichés MET à plus fort grossissement des coques creuses (Fig. III.25). Les écorces sont estimées à 15 et 20 nm respectivement pour ZO-01@SiO<sub>2</sub> et ZO-12@SiO<sub>2</sub>, soit légèrement plus épaisses qu'attendu. Dans le cas de l'échantillon ZO-01@SiO<sub>2</sub>, le fait que l'épaisseur d'écorce soit proche de l'épaisseur attendue indique que nous avons considéré la bonne surface en particule ZnO au départ. Ainsi, lors de la synthèse, les porosités des particules ZO-01 se sont fermées, empêchant la diffusion de TEOS vers le cœur.

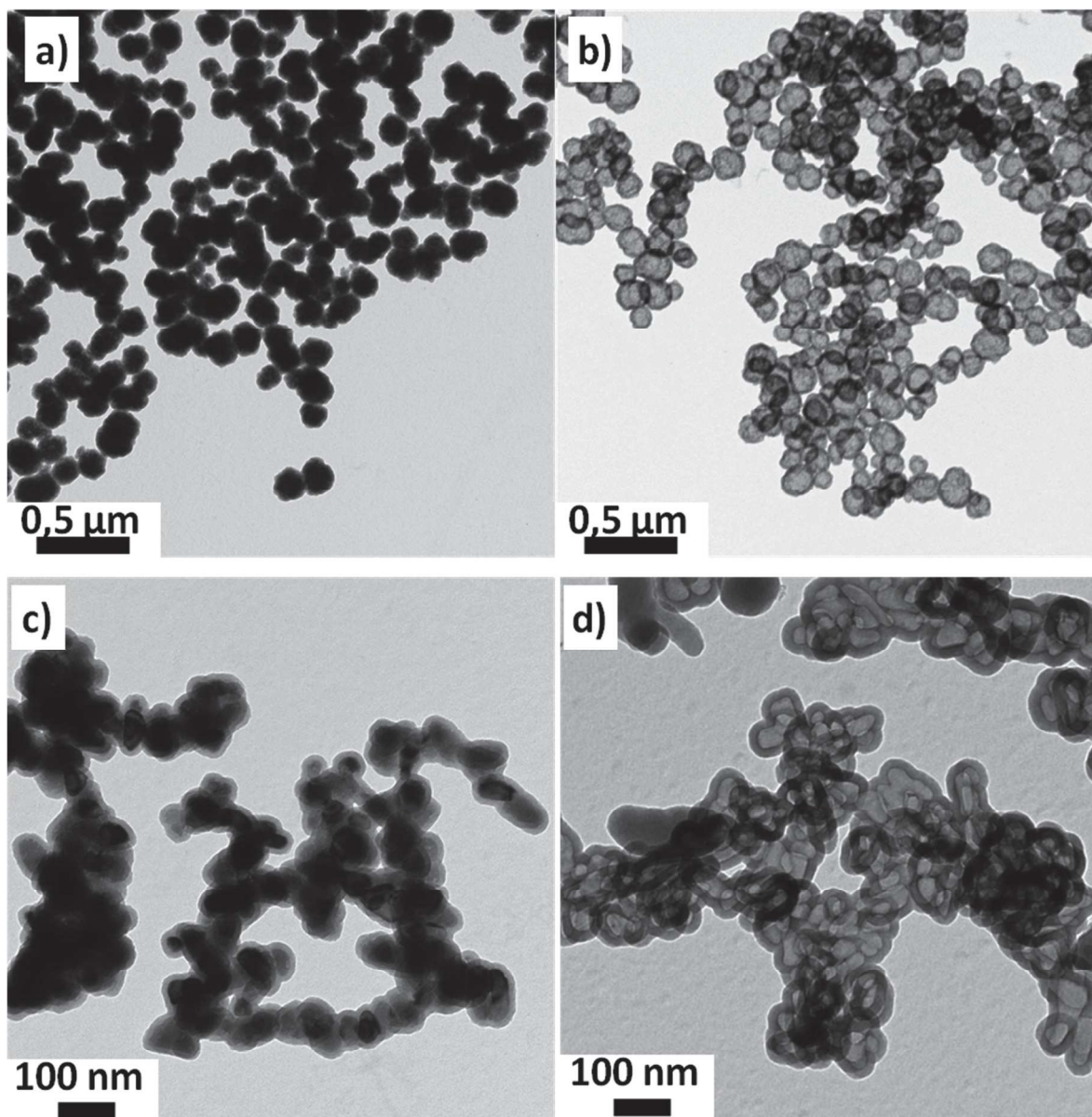


Fig. III.24 - Micrographies MET des particules de ZO-01@SiO<sub>2</sub> avant (a) et après (b) ajout d'HCl. Micrographies MET des particules de ZO-12@SiO<sub>2</sub> avant (c) et après (d) ajout d'HCl.

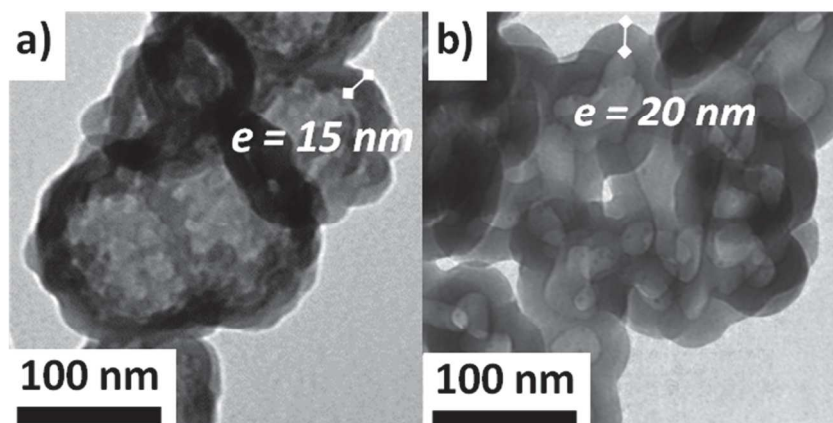


Fig. III.25 – Clichés MET permettant d'apprécier les épaisseurs des coques de silice des particules ZO-01@SiO<sub>2</sub> et ZO-12@SiO<sub>2</sub>.

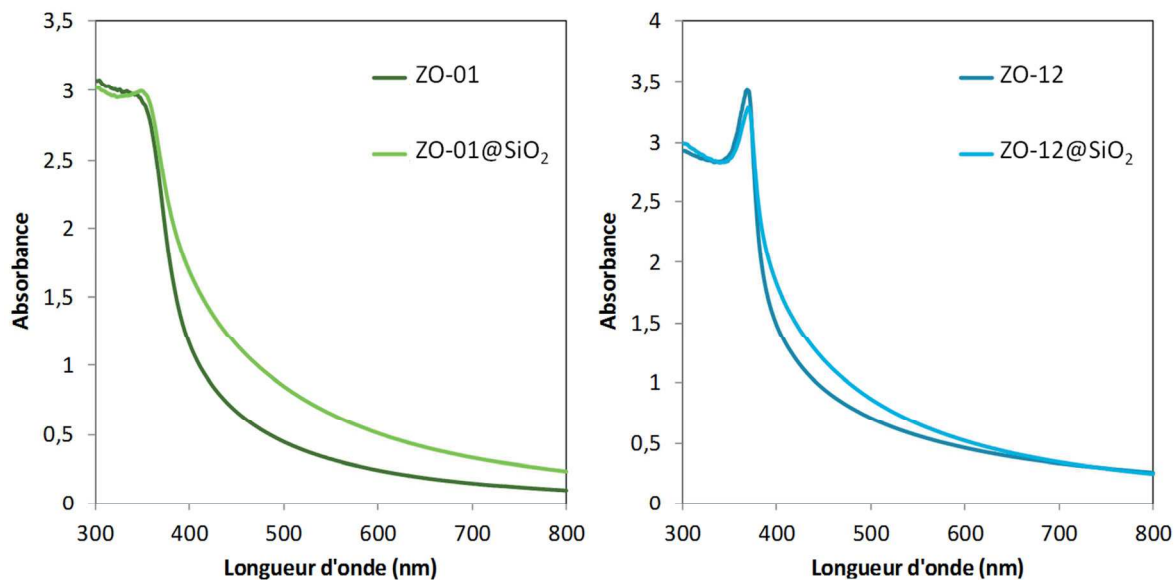
Ces résultats confirment l'efficacité du procédé sol-gel pour la réalisation de coques de silice d'épaisseur calibrée autour de particules de ZnO, et cela quelle que soit la morphologie des particules de ZnO de départ (agglomérats submicroniques ou nanoparticules isolées).

### III.2.2.c. Mesures optiques

La Fig. III.26 présente les spectres UV-Visible en transmission à travers des dispersions de particules de ZnO et de particules ZnO@SiO<sub>2</sub> dans l'eau. Ces mesures ont été réalisées à la fois pour les agglomérats sphériques et pour les cristallites isolées.

Dans le cas des particules de ZnO de type agglomérats submicroniques, la transmission est diminuée de 10 % après encapsulation des particules par la silice. Dans le cas des particules de ZnO de type cristallites isolée, la transmission est diminuée de 2 % avec l'encapsulation.

Ces baisses de transmission paradoxales peuvent avoir différentes origines. Une première hypothèse est qu'il y a eu agrégation des particules lors de la formation de l'écorce de silice. Il est possible que, finalement, la surface des particules de ZnO ait été en partie attaquée par l'hydroxyde d'ammonium avant que la silice se soit formée autour des particules, entraînant ainsi la déstabilisation des particules de ZnO. Une seconde interprétation est que l'accroissement de la diffusion lié à l'augmentation de la taille des particules (le diamètre des particules est par exemple multiplié par un facteur 3/2 après l'encapsulation des particules ZO-12 par la silice), prime sur l'effet d'indice, c'est-à-dire sur le gain en transmission lié à l'encapsulation des particules avec un matériau d'indice de réfraction intermédiaire.



**Fig. III.26** – Spectres UV-Visible de dispersions de particules de ZnO et de ZnO@SiO<sub>2</sub> dans l'eau. A gauche, les courbes obtenues pour des agglomérats de ZnO submicroniques. A droite, les courbes obtenues pour des nanoparticules de ZnO de 30 nm. Les mesures ont été effectuées pour des concentrations en ZnO similaires (c'est-à-dire pour des valeurs d'absorption à 340 nm comparables).

### III.2.3. Bilan

Des écorces de fluorures métalliques et de silice ont été réalisées avec succès à la surface de particules de ZnO. Pour l'élaboration d'écorces de fluorure métallique, deux procédés de synthèse ont été testés : la fluoration par plasma de la surface de particules de ZnO et l'imprégnation des particules de ZnO dans un sol  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Les écorces de silice ont, quant à elles, été réalisées par procédé sol-gel.

La fluoration par plasma de la surface des particules de ZnO ne permet pas d'améliorer les propriétés de transmission dans la gamme de longueur d'onde du visible. Une hypothèse est que la couche de  $\text{ZnF}_2$  réalisée par fluoration plasma est formée sur une trop faible épaisseur (de l'ordre de la liaison Zn-F) et ne peut donc pas prétendre au même indice de réfraction que celui du matériau massif  $\text{ZnF}_2$ .

L'analyse des propriétés optiques des particules  $\text{ZnO@MgF}_2$  obtenues par imprégnation d'une poudre de ZnO dans un sol de  $\text{MgF}_2$ , puis filtration de cette suspension, a prouvé que l'encapsulation des particules par  $\text{MgF}_2$  est un moyen efficace d'augmenter la transmission lumineuse dans le visible. Les mesures effectuées sur des films composites ZnO et  $\text{ZnO@MgF}_2$  ont par exemple montré que la transmission passe de 48 à 80 % avec la seule étape d'encapsulation. Ce résultat assure que l'encapsulation d'un matériau avec une écorce d'indice de réfraction intermédiaire est une bonne stratégie pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible.

Enfin, les expériences pour l'élaboration d'une écorce de silice à la surface de particules de ZnO soit sous la forme agglomérats submicroniques soit sous la forme cristallites bien dispersées ont prouvé l'efficacité du procédé sol-gel pour la réalisation de ces écorces. Cependant, la transmission des suspensions de particules  $\text{ZnO@SiO}_2$  est inférieure à celle des suspensions de particules de ZnO initiales. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer le phénomène. Il est possible qu'il y ait eu agrégation des particules pendant la formation de l'écorce de silice. Il est également possible que l'augmentation de la taille finale des particules avec l'étape d'encapsulation implique une augmentation de la diffusion qui compense le gain en transmission lié à l'encapsulation des particules par la silice.

En conclusion, bien que l'encapsulation des particules de ZnO avec un matériau d'indice de réfraction intermédiaire entre celui de ZnO et du milieu dispersant apparaisse comme une voie efficace pour améliorer les propriétés de transmission dans le visible des suspensions, les résultats obtenus mettent surtout en évidence le rôle primordial de l'épaisseur de l'écorce sur les propriétés optiques des matériaux obtenus : une épaisseur d'écorce trop faible (monocouche atomique) ne jouant en rien sur les propriétés de transmission des particules, une épaisseur d'écorce trop importante entraînant une augmentation de la diffusion par effet de taille.

### III.3. Optimisation par diminution de la taille des particules : stabilisation des nanocristallites de 10 nm de ZnO

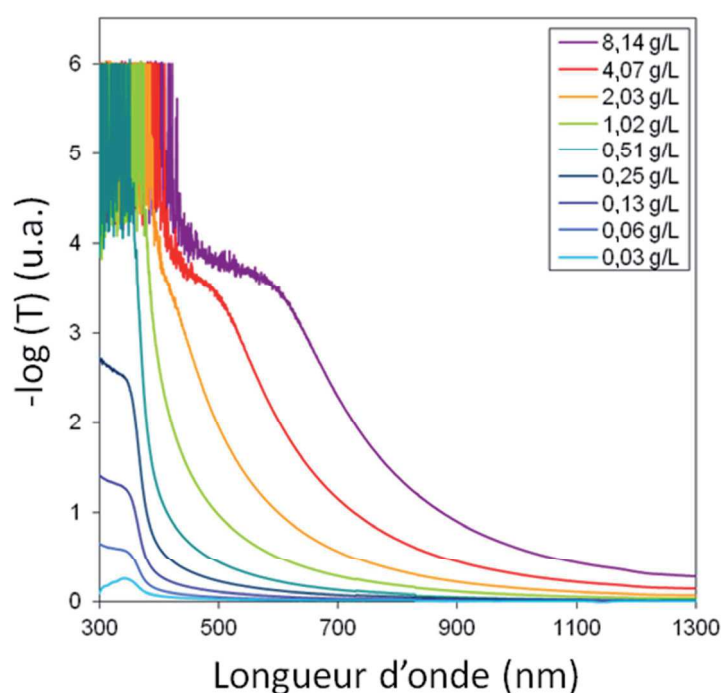
Une deuxième stratégie pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible des particules de ZnO élaborées en milieu DEG serait d'obtenir des suspensions de nanocristallites isolées. La taille des objets dispersés serait alors suffisamment faible pour rendre la diffusion de la suspension négligeable (*cf.* I.2.2). Dans cette optique, nous avons cherché à stabiliser des



suspensions de particules de ZnO en fonctionnalisant la surface de celles-ci avec des agents stabilisants, et cela après élaboration des particules de ZnO en milieu DEG (fonctionnalisation *a posteriori*). De plus, nous avons vu précédemment qu'il existe deux voies de stabilisation des particules : une voie électrostatique et une voie stérique (cf. I.6.1.c), toute deux testées lors de ce travail de thèse.

### III.3.1. Mise en place d'une méthode de caractérisation par spectroscopie UV-Vis pour évaluer la stabilité chimique et cinétique de l'état de dispersion

Afin de pouvoir suivre la stabilisation des dispersions colloïdales avec l'addition d'un agent stabilisant, une méthode de caractérisation par spectroscopie UV-Vis a été développée, à la fois pour vérifier la stabilité chimique des dispersions et caractériser l'état de dispersion des particules.



**Fig. III.27-** Spectres UV-Visible de dispersions de ZnO élaborées en milieu DEG pour différentes concentrations en ZnO. Il est à noter que la limite de détection de l'appareillage est atteinte pour des valeurs de  $-\log(T)$  supérieures à 4.

En spectroscopie UV-Visible à travers des suspensions de ZnO, le signal de transmission peut être limité par deux phénomènes optiques : l'absorption, autour de 340 nm, lié au gap optique du ZnO et la diffusion, d'autant plus intense que la taille des particules est élevée. L'analyse de l'absorbance à 500 nm apparaît comme un bon compromis pour qualifier le phénomène de diffusion car cette longueur d'onde permet d'accéder à des valeurs d'absorbance non négligeables (c'est-à-dire qui n'entrent pas dans les incertitudes de mesure) tout en mesurant un signal décorrélié du signal d'absorption lié au gap optique de ZnO. A partir de ce constat, nous avons choisi de caractériser l'absorption des suspensions à 340 nm et leur diffusion à 500 nm.

La mise en place de la méthode de caractérisation a débuté par la réalisation d'un abaque, permettant d'observer l'évolution de l'absorption à 340 nm et de la diffusion à 500 nm avec la concentration en ZnO et cela dans le cas de particules de type agglomérats submicroniques

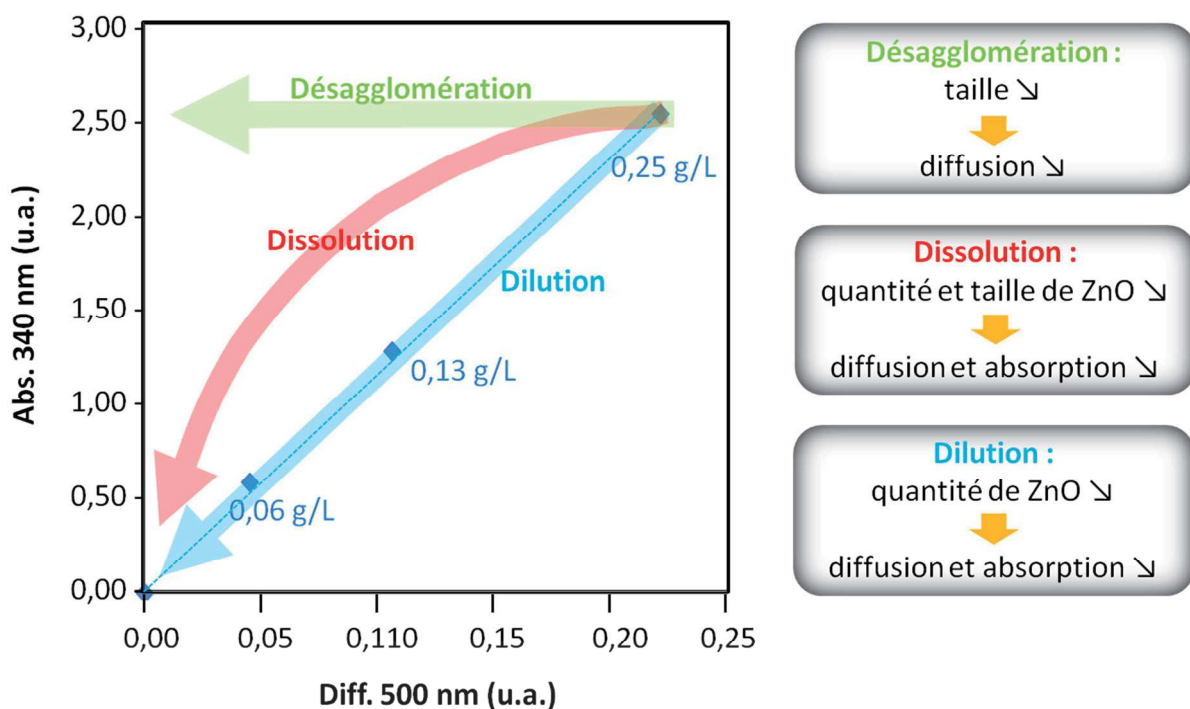
(Fig. III.27). Les valeurs d'absorption à 340 nm et de diffusion à 500 nm mesurées pour des concentrations inférieures ou égales à 0,25 g/L, soit dans la gamme de détection de l'appareillage, sont répertoriées dans le Tableau III.5. L'absorption à 340 nm et la diffusion à 500 nm évoluent proportionnellement avec la concentration en ZnO.

	0 (g/L)	0,06 (g/L)	0,13 (g/L)	0,25 (g/L)
<b>Abs. 340 nm</b> (u.a.)	0	0,59	1,28	2,53
<b>Diff. 500 nm</b> (u.a.)	0	0,05	0,11	0,22

**Tableau III.5** – Valeurs de l'absorbance à 340 nm et à 500 nm pour des dispersions d'agglomérats submicroniques de ZnO dans le DEG.

Les informations répertoriées dans le Tableau III.5 permettent de tracer un abaque modélisant l'évolution de l'absorption à 340 nm et de la diffusion à 500 nm pour différentes concentrations en ZnO. Cette courbe référence permet d'illustrer le comportement de la dispersion au cours d'un phénomène de dilution (flèche bleue, Fig. III.28).

En superposant à cet abaque l'évolution de l'absorption à 340 nm et de la diffusion à 500 nm au cours du temps d'une suspension après ajout de l'agent fonctionnalisant, il est ainsi possible de caractériser la stabilité colloïdale de la suspension et de discriminer un phénomène de désagglomération (flèche verte sur la Fig. III.28) et de dissolution (flèche rouge sur la Fig. III.28).



**Fig. III.28** – Comportement prévisionnel de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour une dispersion de ZnO de type agglomérats submicroniques pour différentes situations : dilution (flèche bleue), désagglomération (flèche verte) ou dissolution des particules (flèche rouge).

Dans le cas d'une désagglomération, il y a conservation de la quantité de ZnO. La taille des particules diminue jusqu'à atteindre 10 nm, c'est-à-dire la taille des nanocristallites. Ainsi, l'absorption à 340 nm n'évolue pas au cours du temps alors que la diffusion à 500 nm diminue.

Lors d'une dissolution, il y a diminution de la quantité en ZnO mais aussi de la taille des particules de ZnO. Au cours du temps, la dissolution va en effet « ronger » les particules de la surface jusqu'au cœur, entraînant un abaissement progressif du diamètre des particules. Or pour une même quantité de matière en ZnO, la diffusion à 500 nm sera toujours plus faible dans le cas des particules en cours de dissolution que dans le cas des particules initiales, car le diamètre des particules « rongées » est inférieur au diamètre des particules de départ. La courbe caractéristique d'une dissolution sera donc une parabole intermédiaire aux droites de dilution et de désagglomération.

L'évolution de l'absorption à 340 nm et de la diffusion à 500 nm au cours du temps permet également de discriminer une dissolution totale d'une dissolution partielle. En effet, lorsqu'on se trouve dans une situation d'une dissolution totale, l'absorption à 340 nm et la diffusion à 500 nm diminuent de façon continue jusqu'à atteindre des valeurs nulles. Dans le cas d'une dissolution partielle, l'absorption à 340 nm et la diffusion à 500 nm diminuent jusqu'à ce que la limite de solubilité de ZnO soit atteinte, dès lors les propriétés optiques de la dispersion n'évoluent plus.

Il faut noter que l'abaque n'est valable que pour un couple agglomérats de ZnO/milieu dispersant donné. Une modification de l'une ou l'autre de ces caractéristiques entraîne nécessairement la réalisation d'un nouvel abaque (changement de jeu d'indices de réfraction).

### **III.3.2. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de ligands citrate et acétate**

#### ***III.3.2.a. Protocoles***

Des essais de stabilisation par voie électrostatique ont été menés sur des dispersions de ZnO issues des synthèses précédentes (ZO-01). Au cours de nos travaux, nous avons cherché plus précisément à fonctionnaliser les particules de ZnO par adsorption de ligands acétate ou citrate, deux agents stabilisants utilisés pour la fonctionnalisation de particules de ZnO [93, 94, 151, 152].

Pour la fonctionnalisation par le citrate, 2 mL d'une dispersion dans du DEG de ZO-01 à 0,5 g/L en ZnO sont ajoutés à 2 mL d'une solution aqueuse de citrate de concentration et de pH variables. La solution obtenue est ensuite passée sous vortex. Il est à noter qu'une solution aqueuse de citrate à 0,2 M est préparée au préalable par dissolution d'acide citrique dans l'eau, le pH étant remonté à la valeur souhaitée par ajout d'hydroxyde d'ammonium. Pour avoir accès aux différentes concentrations sans modifier le pH, les solutions de citrate sont diluées dans l'éthanol.

La fonctionnalisation par l'acétate ne nécessite pas de passer par un milieu aqueux ; il n'y a donc pas à se soucier du pH de la solution. En effet, le précurseur d'acétate est l'acide acétique qui se présente sous forme liquide à température ambiante et qui est miscible avec le DEG. Ainsi, pour ce type de fonctionnalisation, 2 mL d'une dispersion dans du DEG de ZO-01 diluée à 0,5 g/L en ZnO sont ajoutés à 2 mL d'une solution d'acide acétique diluée dans le DEG avec la concentration en acétate variable. La solution obtenue est ensuite mélangée vigoureusement au vortex.

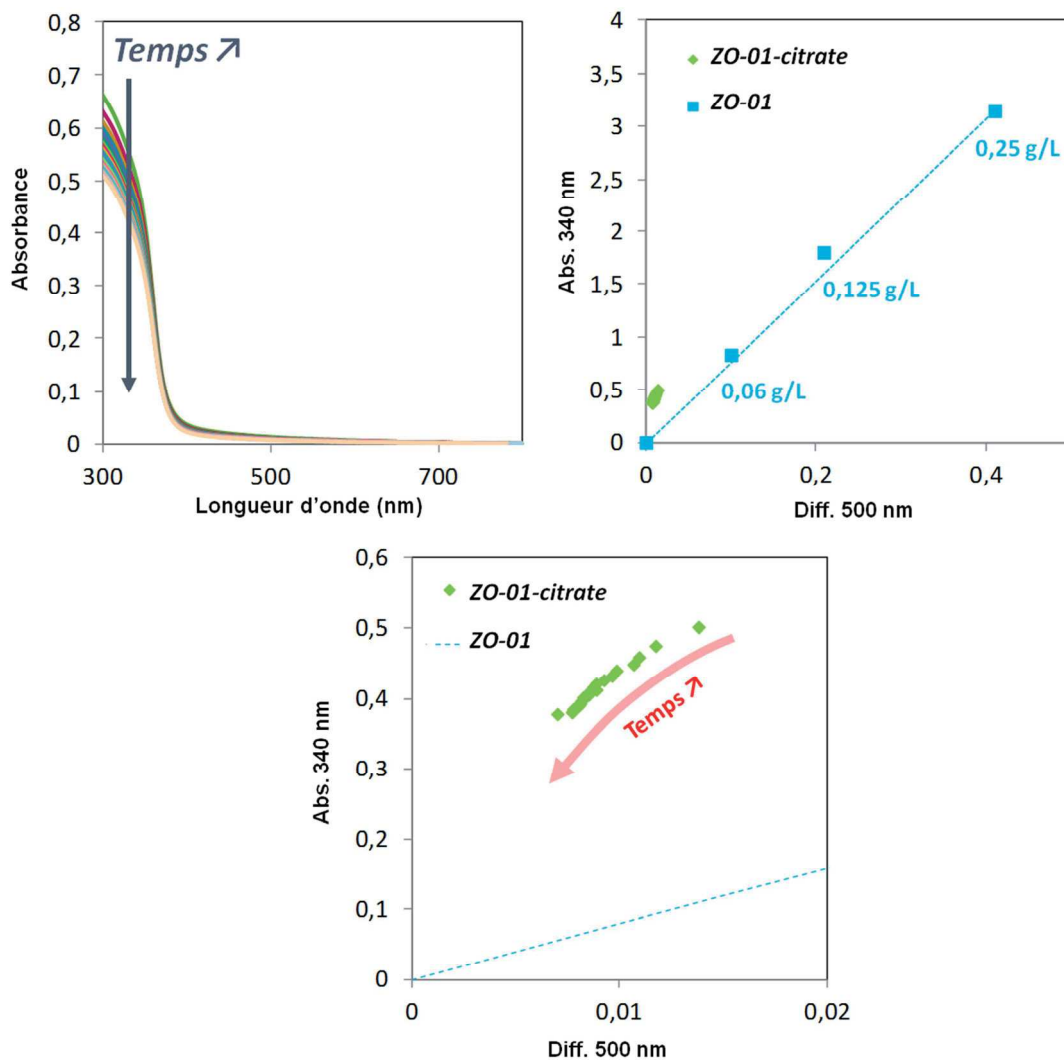
Ces premières expériences et la qualification de l'état de dispersion par des caractérisations visuelles nous ont permis d'extraire des conditions optimales de pH et concentration pour ces deux types de fonctionnalisation. Dans le cas du citrate, nous remarquons tout d'abord que le comportement est identique quelle que soit la valeur du pH comprise entre 7,5 et 10,5. Une concentration de  $4 \cdot 10^{-3}$  M en précurseur de citrate a été retenue comme concentration optimale car elle correspond à la concentration critique au-delà de laquelle il est possible d'observer à l'œil nu un gain de transmission quasi instantané pour la dispersion (perte de la turbidité de la solution caractéristique d'un effet de désagglomération ou d'un effet de dissolution). Cette concentration critique donnant lieu aux mêmes observations, a été établie à  $12,5 \cdot 10^{-3}$  M pour l'acétate.

### **III.3.2.b. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible**

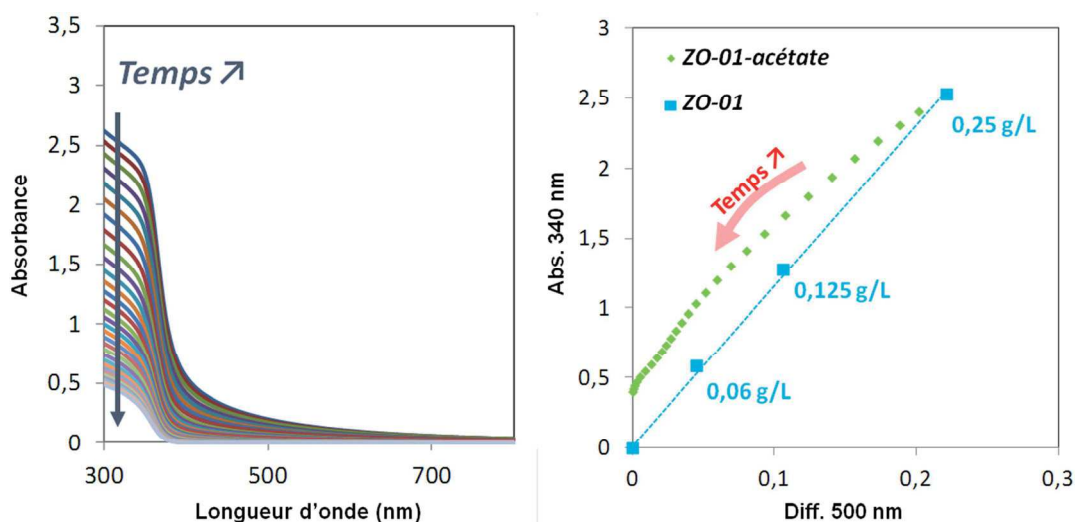
Les échantillons de ZO-01-citrate et ZO-01-acétate réalisés dans des conditions définies ci-dessus (cf. III.1.3.b.1) ont été analysés par spectroscopie UV-Visible afin de déterminer si le gain de transmission obtenu après ajout de l'agent fonctionnalisant témoigne d'un phénomène de désagglomération ou d'un phénomène de dissolution. En effet, les précurseurs utilisés pour fonctionnaliser les particules sont des acides faibles et bien que la solution ait été préalablement neutralisée dans le cas du citrate ou que la fonctionnalisation se passe en milieu organique dans le cas de l'acétate, nous pouvons nous interroger sur la stabilité chimique des particules de ZnO en présence de ceux-ci (cf. I.6.2.a). Pour cela, des mesures de spectroscopie sur une gamme de longueur d'onde allant de 300 nm à 800 nm ont été effectuées toutes les 6 minutes, depuis l'ajout des particules de ZnO dans la solution contenant le ligand jusqu'à 3 h.

Le suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible sur les dispersions de ZO-01-citrate est comparé à un abaque réalisé cette fois dans un mélange de DEG, eau et éthanol (50, 1 et 49 % volumique respectivement) (Fig. III.29). Dans le cas de ZO-01-citrate, l'absorption à 340 nm et la diffusion à 500 nm diminuent toutes les deux avec le temps : on a donc un phénomène de dissolution. Dès les premières mesures, les valeurs de l'absorbance à 340 nm et à 500 nm sont quasi nulles alors qu'on s'attendrait à avoir des valeurs proches du point de l'abaque à 0,25 g/L, ce qui indique qu'il y a eu dissolution rapide de ZnO. Cependant, après 3h d'expérience les valeurs de l'absorption à 340 nm et de la diffusion à 500 nm ont peu évolué. La cinétique de dissolution, particulièrement rapide au départ, ralentie au cours du temps.

Des mesures similaires ont été entreprises sur les dispersions de particules de ZO-01-acétate. (Fig. III.30). Lors de la première mesure, la dispersion a exactement les mêmes propriétés d'absorption à 340 nm et de diffusion à 500 nm qu'un échantillon de ZnO de type agglomérats submicroniques non fonctionnalisés à 0,25 g/L. Puis, l'absorption à 340 nm et la diffusion à 500 nm diminuent au cours du temps, indiquant un phénomène de dissolution, probablement initiée par les traces d'eau présentes dans le milieu. Pour cette concentration en acétate, la cinétique de dissolution est assez lente (plusieurs heures). De plus, comme pour le ZO-01-citrate, la cinétique de dissolution ralentit au cours du temps.



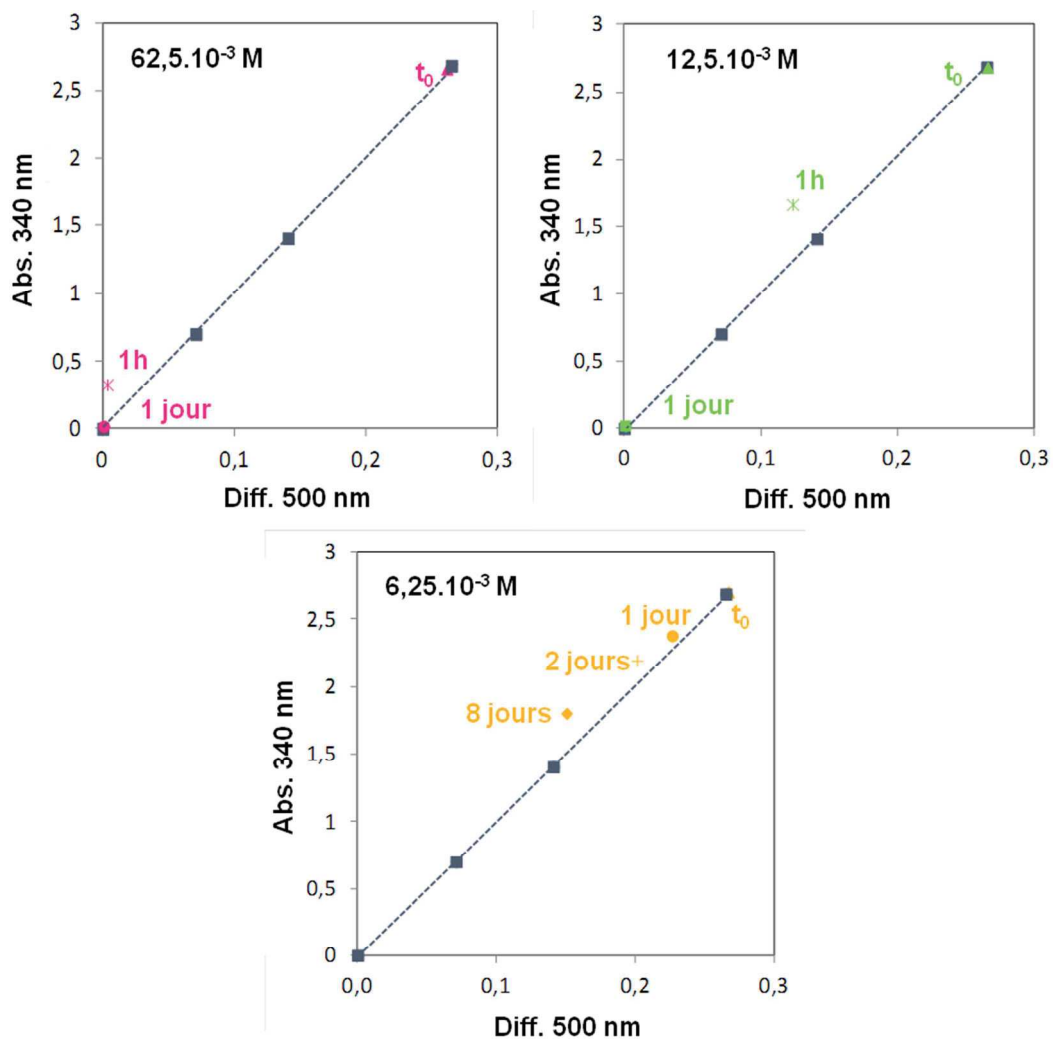
**Fig. III.29** – Suivi cinétique de spectres UV-Visible pour une solution de ZO-01-citrate et courbes représentant l'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm associée à ces mesures. En bleu, la courbe référence pour le ZO-01 dans un mélange DEG-eau-éthanol (50, 1 et 49 % volumique respectivement).



**Fig. III.30** – Suivi cinétique de spectres UV-Visible pour une solution de ZO-01-acétate et courbe représentant l'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm associée à ces mesures. En bleu, la courbe référence pour le ZO-01 dans du DEG.

Les résultats précédents montrent que le protocole utilisé pour fonctionnaliser les particules par le citrate ou l'acétate après synthèse du ZnO en milieu DEG n'est pas optimal puisqu'il induit des phénomènes de dissolution. Cependant, nous remarquons qu'après 3h d'expérience, un signal d'absorption à 340 nm persiste : tout n'est donc pas dissous. Deux explications peuvent alors être envisagées. La première est que l'expérience est trop courte pour observer la dissolution totale de ZnO. La seconde est que la limite de solubilité de ZnO a été atteinte. Quelle que soit l'explication, ce résultat prouve qu'à un moment de l'expérience, nous sommes en présence de particules de ZnO non diffusantes ; c'est-à-dire une suspension aux propriétés satisfaisantes.

Pour valider l'une ou l'autre des hypothèses, des expériences sur des temps plus longs ont été menées. La Fig. III.31 illustre l'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour des dispersions de ZnO-acétate sur plusieurs jours d'expérience, et cela pour différentes concentrations en acétate.



**Fig. III.31** – Evolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm au cours du temps (de t<sub>0</sub> à plusieurs jours) pour différentes concentrations en acide acétique dans le mélange initial. En gris, la courbe référence pour le lot ZO-01.

La cinétique de dissolution est nettement influencée par la concentration en acétate dans le mélange. En effet, pour une concentration en acétate de 62,5.10<sup>-3</sup> M, 1 h suffit pour dissoudre la totalité des particules de ZnO. Après 1 jour, tout le ZnO a disparu. Dans le cas d'une concentration dix

fois inférieure, une grande partie du ZnO est toujours présent dans l'échantillon même après 8 jours d'expérience. Pour la concentration que nous avons choisie comme optimale ( $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), la cinétique de dissolution est intermédiaire aux précédentes. Mais surtout, nous remarquons que pour une concentration de  $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , on n'enregistre aucun signal d'absorption à 340 nm après 1 jour d'expérience : la dissolution du ZnO est alors totale. Le fait qu'il soit possible d'observer précédemment un signal d'absorption à 340 nm après 3 h d'expérience était donc dû au fait que la dissolution n'était pas terminée.

La post-fonctionnalisation de particules de ZnO, élaborées en milieu DEG par des ligands acétate et citrate, n'est donc pas une bonne stratégie pour la stabilisation de nos suspensions, ou du moins pas à partir des précurseurs que nous avons utilisé. Ce résultat confirme que ZnO a une stabilité chimique très sensible en milieu aqueux. L'association entre un acide faible et quelques traces d'eau suffit à entraîner la dissolution des particules de ZnO.

### III.3.3. Dispersion des nanocristallites de ZnO par adsorption de thioalcanes

Une autre voie de stabilisation envisagée est la voie stérique par fonctionnalisation des particules de ZnO par des surfactants de taille importante. Pour cela, nous chercherons à provoquer l'adsorption de longues molécules à la surface des particules de ZnO. Nous avons vu précédemment que les thioalcanes possèdent une bonne affinité avec ZnO [161, 162, 170, 171, 172, 173]. La suite de ce manuscrit est consacrée à l'étude de la fonctionnalisation des particules de ZnO, après synthèse en milieu DEG, par deux types de thioalcanes : l'hexadécane-thiol (HDT) et le dodécane-thiol (DDT).

#### III.3.3.a. Protocole

Le procédé que nous avons mis en place pour la fonctionnalisation des particules de ZnO après synthèse en milieu DEG est constitué de trois étapes (Fig. III.32).

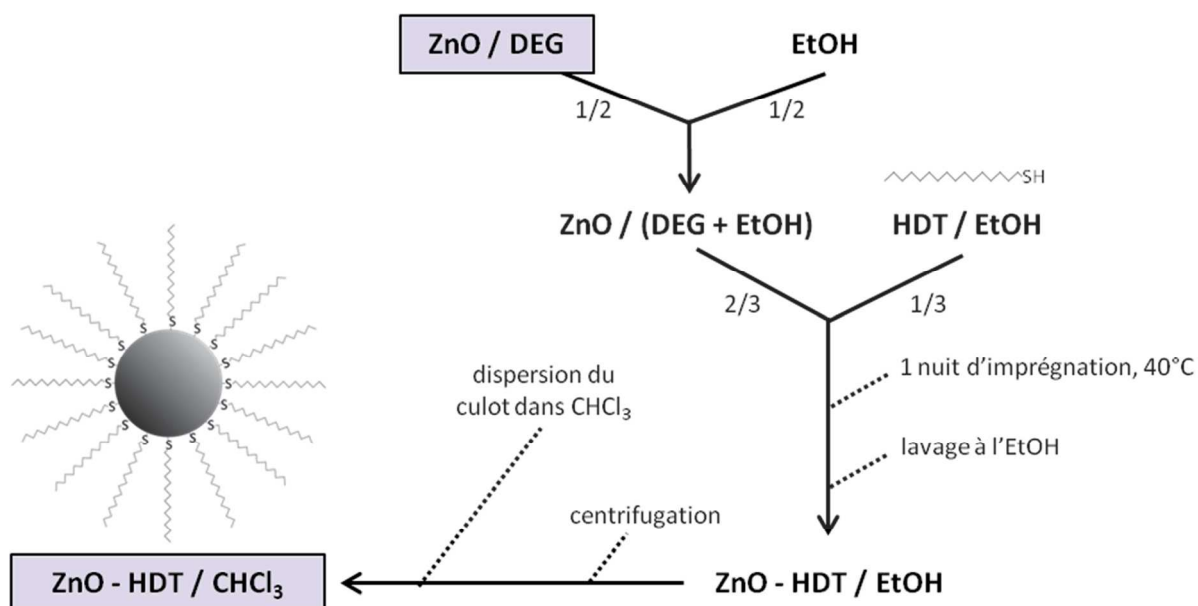


Fig. III.32 – Procédé de fonctionnalisation des particules de ZnO, élaborées au préalable par synthèse en milieu DEG, par un thioalcanes. Ici, exemple de fonctionnalisation par l'hexadécane-thiol (HDT).

Dans un premier temps, les thioalcanes sont « greffés » à la surface des particules de ZnO par interaction entre le groupement thiol de l'HDT et du DDT avec la surface de ZnO. Pour cela, les particules de ZnO sont imprégnées dans une solution d'éthanol contenant l'agent fonctionnalisant en large excès. Puis, l'excès d'agent fonctionnalisant est éliminé par lavage de la suspension obtenue à l'éthanol. Enfin, les particules fonctionnalisées sont redispersées dans un solvant organophile, « bon solvant » des chaînes aliphatiques, désormais à la surface des particules de ZnO, à savoir le chloroforme. En effet, les chaînes alcanes aliphatiques hexadecane et dodecane ne sont pas solubles dans les solvants polaires comme l'éthanol.

Pour s'assurer que la totalité de la surface des particules de ZnO est recouverte par les thioalcanes, il est intéressant d'avoir une estimation de la densité de recouvrement surfacique par molécule de thioalcane. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de publication faisant état de la densité de recouvrement par molécule de thioalcane sur des surfaces de particules de ZnO. Néanmoins, on répertorie des travaux dont le sujet traite de monocouches autoassemblées (SAMs) de thioalcanes à la surface de particules d'or pour lesquels la densité de recouvrement, qui est à peu près égale à l'empreinte laissée par le groupement thiol, est de  $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  [225]. Bien qu'il ne s'agisse pas du même matériau recouvert, cette valeur nous permet d'avoir un ordre de grandeur pour estimer la quantité minimum de thioalcane à introduire dans le milieu. A partir de cette valeur référence, nous nous sommes placés en large excès afin de s'assurer du recouvrement total de la surface des particules de ZnO. Il faut noter que la surface de ZnO considérée ici est la surface totale développée par l'ensemble des cristallites de 10 nm.

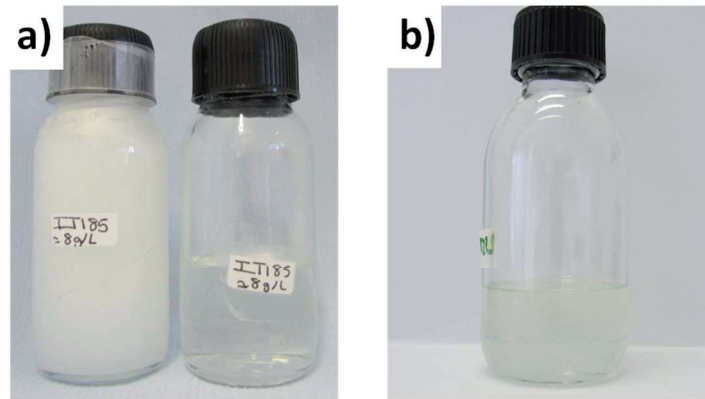
Dans une expérience type, nous avons fonctionnalisé 100 mL d'une dispersion de ZnO à 8 g/L dans le DEG avec l'HDT (respectivement du DDT) en se mettant en large excès en thioalcane (quantité en thiol 20 fois excédentaire à celle calculée pour recouvrir la totalité des cristallites de ZnO). Ainsi, nous avons préparé 100 mL d'une solution d'HDT à 29,4 g/L (respectivement 27,3 g/L pour le procédé de fonctionnalisation par le DDT). Dans le cas de l'HDT, la solution est chauffée afin de faciliter la solubilisation du thioalcane, étape qui n'est pas nécessaire dans le cas du DDT (température de fusion de l'HDT :  $18^\circ\text{C}$ , température de fusion du DDT :  $-7^\circ\text{C}$ ). En parallèle, les 100 mL de la dispersion de ZnO dans le DEG à 8 g/L sont mélangés à 100 mL d'EtOH, puis introduits dans la solution contenant le thioalcane. Après une nuit d'incubation à  $40^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique, la dispersion est centrifugée. Le culot obtenu est récupéré puis lavé plusieurs fois à l'éthanol. Enfin, le « dernier » le culot est redispersé dans 100 mL de chloroforme.

Les expériences de fonctionnalisation ont directement été appliquées sur des particules de type agglomérats submicroniques de ZnO dopé au gallium à 2,3 % molaire en Ga (taux de dopant optimal vis-à-vis des propriétés d'absorption IR), échantillon précédemment nommé ZO-13. Les dispersions de ZnO fonctionnalisées obtenues seront nommées ZO-13-HDT et ZO-13-DDT dans la suite de cette thèse.

Selon que les particules soient fonctionnalisées par le DDT ou l'HDT, le comportement d'un point de vue macroscopique est différent. Pour les particules ZO-13-DDT, l'échantillon perd sa turbidité dès la mise en solution dans le chloroforme. Ce gain en transmission semble indiquer la désagglomération des sphères submicroniques de ZnO en nanocristallites bien dispersées. Pour les particules ZO-13-HDT, l'échantillon reste macroscopiquement très diffusif même après la redispersion dans le chloroforme. Cependant, lorsqu'on ajoute une étape supplémentaire de



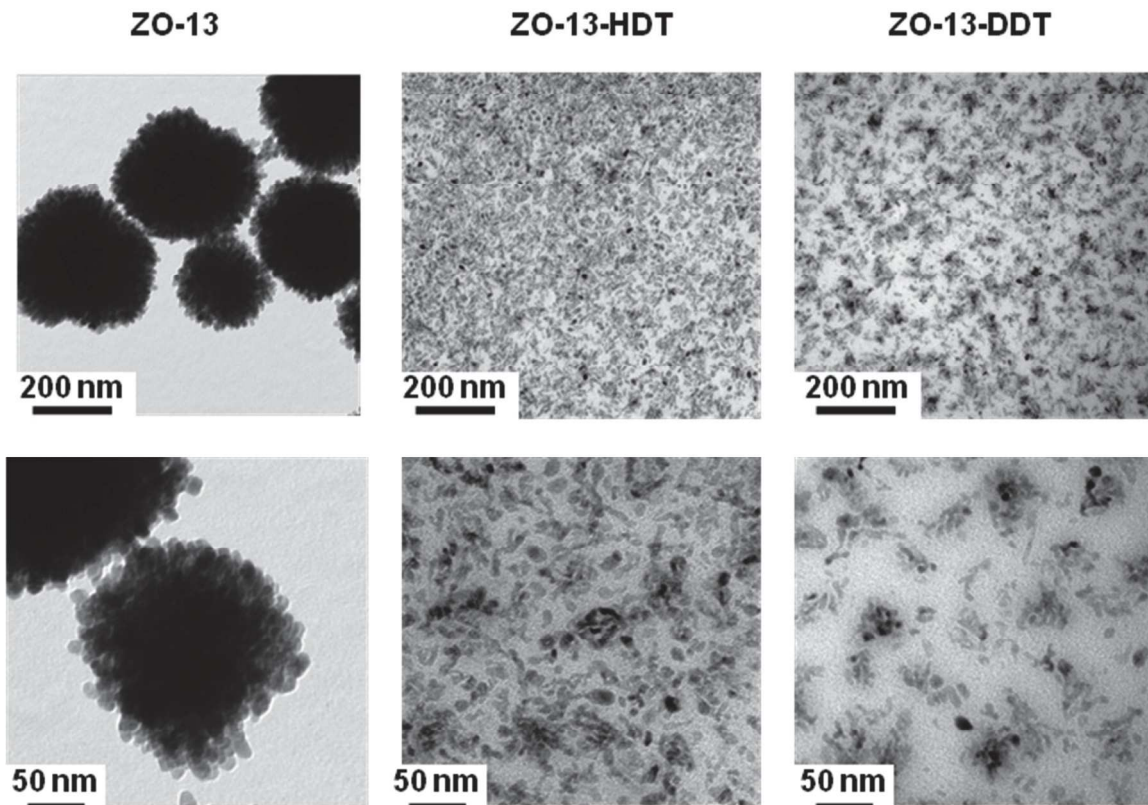
dispersion sous ultrasons, et cela pendant plusieurs heures, l'échantillon devient transparent (Fig. III.33).



**Fig. III.33** – a) Photographie d'un échantillon de ZO-13-HDT dans  $\text{CHCl}_3$  avant (à gauche) et après (à droite) passage aux ultrasons. b) Photographie d'un échantillon de ZO-13-DDT dans  $\text{CHCl}_3$ .

### III.3.3.b. Caractérisation structurale, chimique et morphologique

La morphologie des particules de ZO-13-HDT et de ZO-13-DDT a tout d'abord été étudiée par MET (Fig. III.34). Des cristallites bien dispersées d'une dizaine de nanomètres sont nettement visibles : il y a donc bien eu désagglomération des particules de ZnO. La fonctionnalisation des particules par des thioalcanes est donc une voie particulièrement efficace pour la désagglomération des sphères submicroniques en nanocristallites.



**Fig. III.34** - Clichés MET d'échantillons de ZO-13, de ZO-13-HDT et de ZO-13-DDT.

Des poudres de particules de ZO-13-HDT et ZO-13-DDT, récupérées après séchage à l'étuve à 90°C à partir d'une dispersion de ZO-13-HDT et de ZO-13-DDT dans du chloroforme, ont ensuite été caractérisées par DRX. La Fig. III.35 présente le diffractogramme obtenu dans le cas de la fonctionnalisation par l'HDT. Les pics de diffraction sont caractéristiques d'une phase pure de ZnO de type wurtzite. La taille des cristallites des particules de ZO-13-HDT a été estimée par la relation de Debye-Scherrer à 7 nm, soit du même ordre de grandeur que pour les particules non fonctionnalisées. De plus, le rapport signal sur bruit des diffractogrammes est faible, ce qui suggère qu'il existe une forte proportion en phase amorphe dans la poudre analysée. Une explication semble être qu'il y ait une quantité importante en résidus organiques dans les poudres de ZO-HDT récupérées.

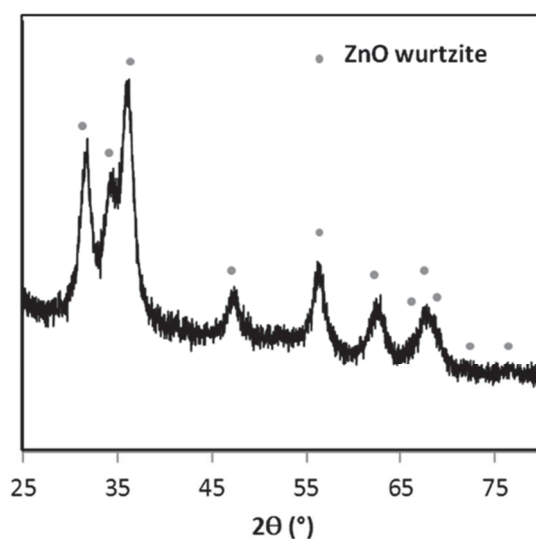


Fig. III.35 - Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de ZO-13-HDT.

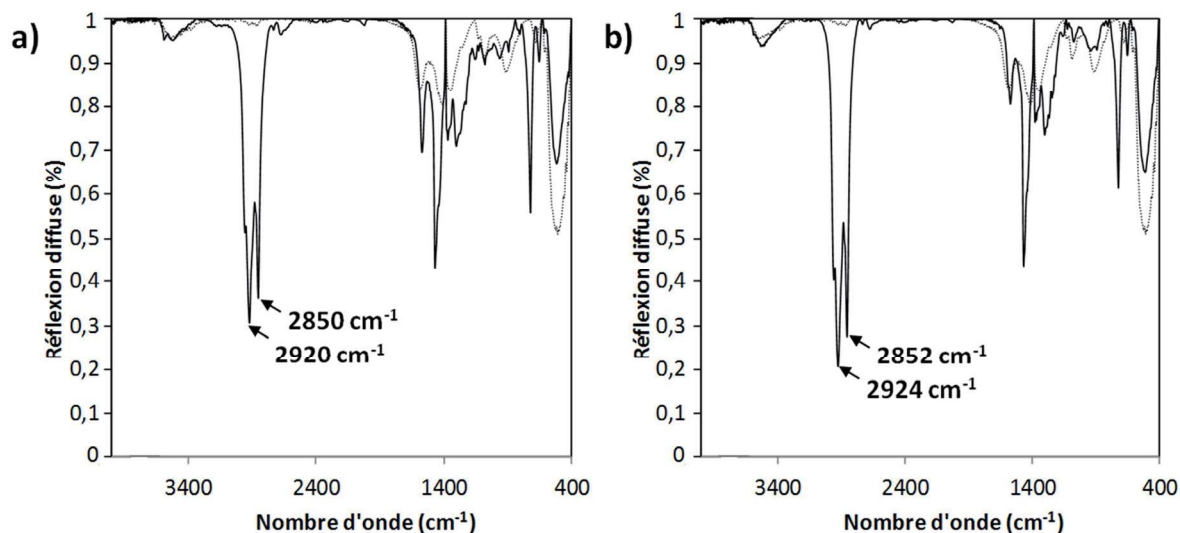
Des mesures gravimétriques laissent également envisager la présence de résidus organiques en quantité importante dans les poudres de ZO-13-HDT. En effet, les poudres obtenues après séchage à l'étuve ont une masse plus de trois fois supérieure à celle attendue d'après la concentration massique des suspensions. En effet, pour 20 mL de dispersion ZnO-13-HDT à 8,15 g/L en particules de ZnO dopé au gallium, on obtient 595 mg de poudre après séchage. Or, on s'attendrait à avoir une masse de poudre fonctionnalisée de 189 mg, en considérant une quantité d'HDT telle que nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface des cristallites de ZnO. Les poudres de ZO-13-HDT sont donc constituées de seulement 22 % massique en ZnO dopé au gallium.

Des analyses chimiques de type CHNS ont donc été effectuées sur les poudres avant et après fonctionnalisation à l'HDT. Les taux de carbone, d'hydrogène et de soufre pour chacun de ces échantillons sont répertoriés dans le Tableau III.6. Les résultats confirment la présence d'une forte proportion en résidus organiques pour les échantillons fonctionnalisés. Le taux de carbone augmente drastiquement avec l'ajout d'HDT, passant de 1,9 % massique avant fonctionnalisation à 60,6 % massique après fonctionnalisation. La proportion massique en soufre dans l'échantillon ZO-13-HDT est de  $5,8 \pm 0,8$  %, ce qui permet d'estimer, en considérant le nombre de moles d'HDT équivalent au nombre de moles de soufre, la proportion massique d'HDT dans la poudre ZO-13-HDT à environ 50 %. Cette forte proportion en HDT explique en grande partie le fort taux de carbone obtenu par CHNS mais pas seulement. Il existe donc d'autres résidus organiques (minoritaires) au sein des poudres ZO-13-HDT.

Taux (% mass.)	C	H	S
ZO-13	1,897(3)	0,601(9)	-
ZO-13-HDT	60,57(3)	10,89(3)	5,8(8)

**Tableau III.6** - Taux de carbone, d'hydrogène et de soufre (% mass.) dans les poudres ZnO avant et après fonctionnalisation à l'HDT.

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont également été conduites (Fig. III.36). Les expériences ont été menées par réflexion diffuse sur des lits de poudre de KBr avec 3 % massique de ZnO.



**Fig. III.36** – Spectre FTIR mesuré par réflexion diffuse, après correction de la ligne de base, pour des échantillons a) ZO-13-HDT et b) ZO-13-DDT (à droite). Les courbes obtenues sont représentées par une ligne continue. En pointillés est représentée la référence pour l'échantillon ZO-13.

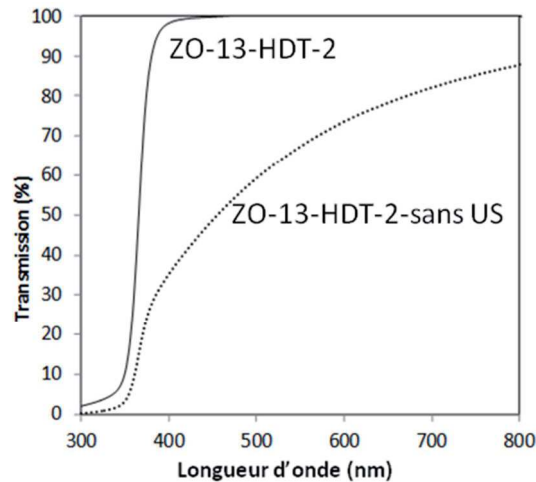
Deux bandes indiquent la présence d'une chaîne alcane en surface pour les poudres de ZnO fonctionnalisées. Les bandes observées autour de  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration d'élongation respectivement assymétrique et symétrique de  $-\text{CH}_2-$  [226, 227]. Ces valeurs sont proches de celles observées dans la littérature pour des couches parfaitement ordonnées de thioalcanes en surface de particules d'or [228]. Il est à noter que le signal de vibration des liaisons S-H ( $2500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  [226, 229]), propre aux thiols, est visible en très faible intensité autour de  $2670\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que les atomes de soufre du thioalcane sont greffés à la surface des particules de ZnO. Les bandes observées entre  $1300$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'à  $720\text{ cm}^{-1}$  peuvent être associées aux différents modes de vibrations de déformation des groupements C-H des thioalcanes. Enfin, on observe également deux bandes aux environs de  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $510\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées respectivement aux vibrations des liaisons Zn-S [230] et Zn-O [231].

### III.3.3.c. Propriétés optiques

#### III.3.3.c.1. Spectroscopie en transmission

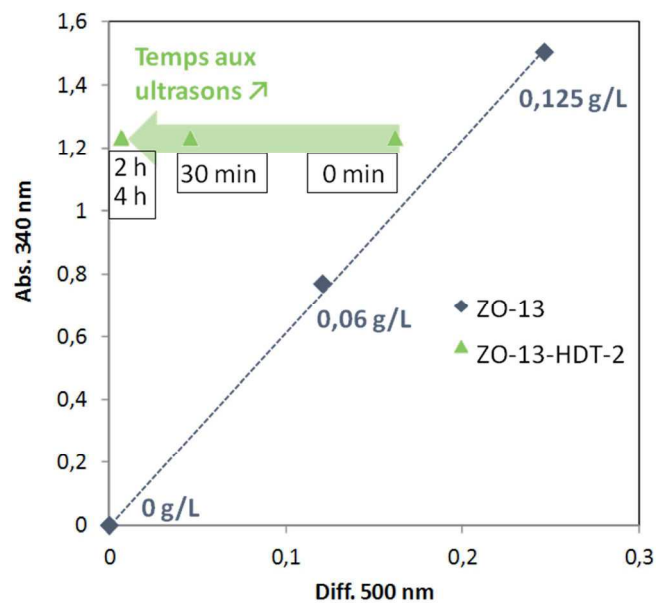
Afin d'étudier l'effet de l'étape de sonication sur les propriétés de transmission dans le visible des suspensions de ZO-HDT, des mesures ont tout d'abord été effectuées dans les domaines UV et Visible, avant et après passage aux ultrasons, et cela sur des suspensions diluées d'un facteur 10 dans

le chloroforme (ZO-13-HDT-2), cette dilution permettant de se placer dans les gammes de détection de l'appareillage. Lorsqu'on compare les spectres des échantillons avant et après passage aux ultrasons, respectivement nommés ZO-13-HDT-2-sans US et ZO-13-HDT-2, on observe que la transmission moyenne sur la gamme des rayonnements du visible passe de 70 % à 100 % avec l'étape de sonication (Fig. III.37).



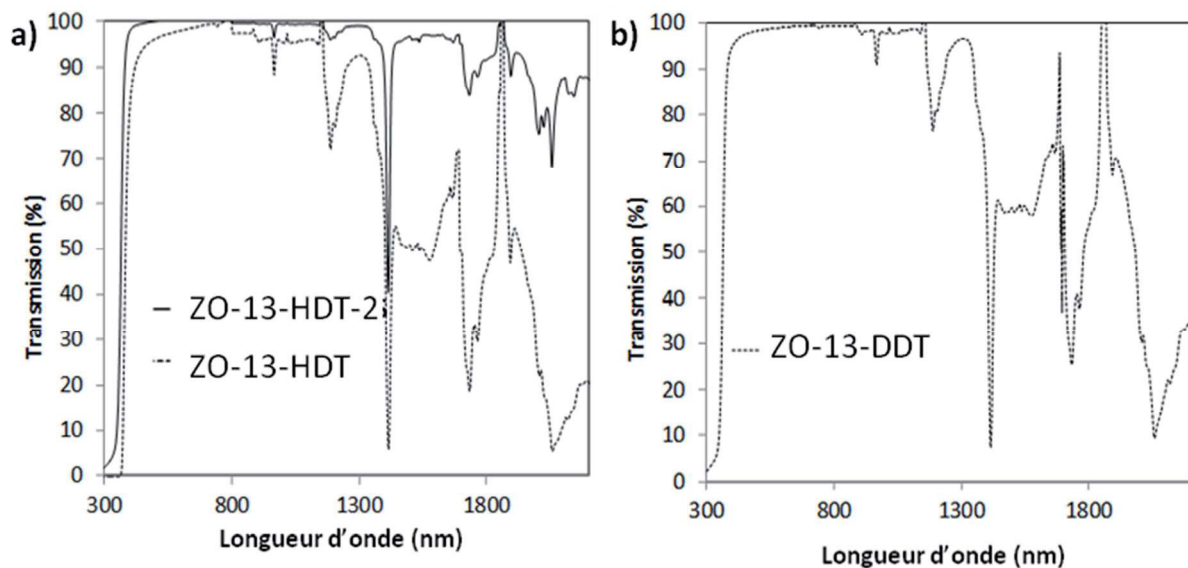
**Fig. III.37** - Spectres UV-Vis de suspensions de ZO-HDT-2 sans US et ZO-HDT-2 dans le chloroforme.

L'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour une suspension de ZO-13-HDT-2 dans le chloroforme a été tracée pour différentes durées d'application des ultrasons et comparée à un abaque réalisé à partir d'une suspension de particules non fonctionnalisées ZO-13 dans le chloroforme (Fig. III.38). L'absorption à 340 nm n'évolue pas au cours du temps alors que la diffusion à 500 nm diminue brutalement, ce qui témoigne d'un phénomène de désagglomération. Notons que si le premier point (0 min) est hors abaque, c'est que la diffusion des particules est légèrement abaissée lors de l'absorption des molécules de thiol.



**Fig. III.38** – Evolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour une suspension de ZO-13-HDT-2 dans le chloroforme en fonction du temps passé aux ultrasons. En gris, la courbe référence pour un lot de ZO-13 dans le chloroforme.

Des mesures optiques par spectroscopie en transmission à travers des dispersions de ZO-HDT et ZO-DDT telles qu'en sortie de fonctionnalisation par les thioalcanes selon le protocole présenté dans la partie III.3.2.a, ont été effectuées dans l'UV-Visible et le proche infrarouge (NIR) (Fig. III.39).



**Fig. III.39** - Spectres UV-Vis et NIR a) de suspensions de ZO-13-HDT et ZO-13-HDT-2 dans du chloroforme et b) d'une suspension de ZO-13-DDT dans le chloroforme.

Sur la gamme du visible, on remarque que la transmission moyenne des suspensions de ZO-13-HDT et ZO-13-DDT est supérieure à 95 %, ce qui est optimal. Ce gain radical en transmission, en comparaison avec les spectres obtenus pour des particules de types agglomérats submicroniques de ZnO, est en adéquation avec le fait que la fonctionnalisation par les thioalcanes stabilise les nanocristallites de 10 nm de ZnO. Sur la gamme des NIR, nous remarquons que les suspensions de ZO-13-HDT et de ZO-13-DDT demeurent fortement absorbantes. Il est à noter que la concentration en particules joue ici un rôle primordial sur les propriétés d'absorption infrarouge des suspensions. Si l'absorption infrarouge est importante pour les suspensions de ZO-13-HDT et ZO-13-DDT, soient les plus concentrées, elle n'est quasiment plus visible lorsqu'on dilue ces suspensions d'un facteur 10 (Fig. III.39.a). Ce résultat met en évidence la nécessité de travailler sur des suspensions concentrées pour optimiser les propriétés d'absorption NIR (ce qui est possible de par la très faible diffusivité des colloïdes correctement dispersés).

Au vu de ces résultats, la fonctionnalisation des particules de ZnO par des thioalcanes est une bonne stratégie pour l'obtention de suspensions transparentes dans le visible et absorbantes aux infrarouges.

### III.3.3.c.2. Mesures de réflexion diffuse

Les poudres de ZO-HDT et ZO-DDT ont aussi été caractérisées par réflexion diffuse entre 200 et 2300 nm (Fig. III.40). Lorsqu'on compare les propriétés d'absorption IR des poudres avant et après fonctionnalisation, on remarque que l'absorption infrarouge moyenne entre 800 et 2300 nm, qui est de 70 % dans le cas des particules de ZnO dopé au gallium, diminue pour atteindre seulement 30 % dans le cas des particules fonctionnalisées avec les thioalcanes. La fonctionnalisation des poudres semble donc provoquer une « déstabilisation » des propriétés d'absorption infrarouge.

En fait, il semble que la perte d'efficacité d'absorption infrarouge pour les particules ZO-HDT et ZO-DDT soit liée au greffage des thioalcanes à la surface des particules de ZnO. Il est possible que la création de liaisons ZnS de surface comble le déficit en anions au sein des particules de ZnO. Ainsi, le rapport O/Zn augmente au sein du matériau, diminuant le nombre de porteurs de type  $n$  et, de ce fait, diminuant les propriétés d'absorption infrarouge.

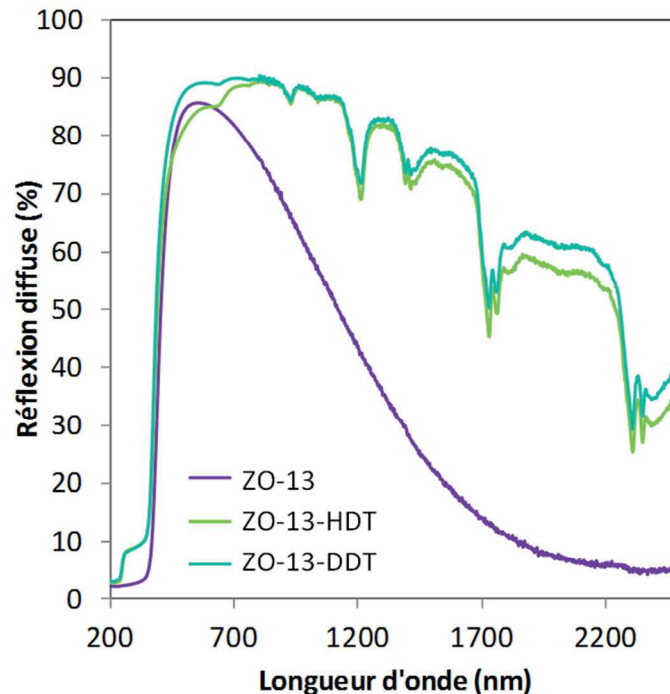


Fig. III.40 – Spectres de réflexion diffuse 200-2300 nm de poudres ZO-13, ZO-13-HDT et ZO-13-DDT.

#### III.3.3.d. Test d'optimisation de la concentration en thioalcane : essais sur ZO-HDT

Nous venons de voir qu'il est possible d'obtenir des dispersions de ZO-13-HDT et ZO-13-DDT qui combinent transmission dans le visible et absorption dans l'infrarouge (cf. III.3.2.c.1). En vue d'incorporer ces particules dans des films polymères, des études complémentaires ont été effectuées, pour essayer de limiter la quantité en précurseurs de type thioalcane.

Afin de limiter la quantité en thioalcane dans nos procédés de synthèse, nous avons cherché à déterminer l'effet de la concentration en HDT sur la désagglomération des particules. Pour ces expériences, les concentrations testées sont telles que la quantité en HDT dans le milieu est supérieure ou égale à la quantité d'HDT nécessaire pour recouvrir la totalité des particules de ZnO, cette dernière étant nommée  $[HDT]_{\text{recouvrement}}$ .

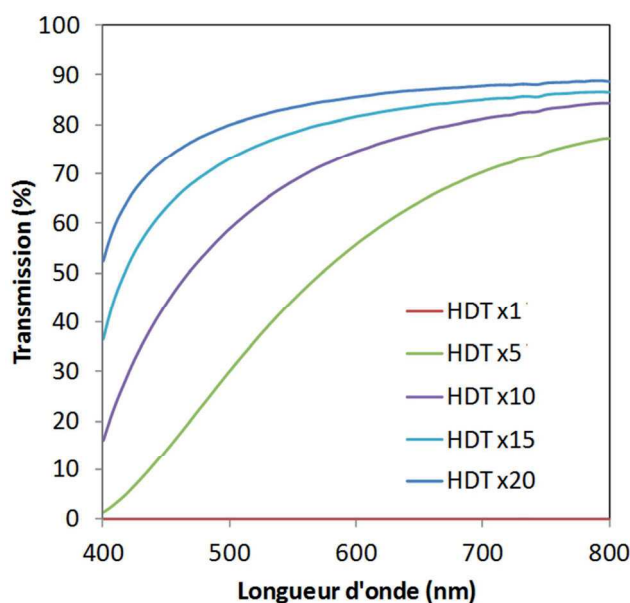
Des dispersions de type ZO-13-HDT ont donc été réalisées selon le protocole décrit précédemment (cf. III.3.2.a) mais en faisant varier la concentration en HDT, la concentration en ZnO elle étant fixée à 8 g/L. Quelle que soit la concentration en HDT choisie, les dispersions de ZO-13-HDT obtenues dans le chloroforme ont été placées aux ultrasons pendant un temps suffisamment long pour atteindre des propriétés de transmission constantes dans la gamme du visible. Le Tableau III.7 indique les concentrations en HDT testées pour cette expérience et l'aspect visuel des dispersions obtenues après passage aux ultrasons. A partir de ces caractérisations, il apparaît qu'une concentration en HDT 15 fois excédentaire est nécessaire pour permettre l'obtention d'une dispersion non diffusive d'un point de vue macroscopique.

$[HDT]/[HDT]_{recouvrement}$	1	5	10	15	20
$[HDT](g/L)$	1,5	7,5	15	22,5	30
<i>Aspect solution</i>	turbide	turbide	turbide	transparent	transparent

**Tableau III.7** – Effet de la concentration en HDT sur la désagglomération des particules.

Les dispersions ont ensuite été analysées par spectroscopie en transmission dans la gamme du visible. Les courbes obtenues pour les différentes concentrations en HDT sont illustrées en Fig. III.41. Sur cette figure, on voit nettement que la transmission dépend de la concentration en HDT : cette transmission est d'autant plus importante que la concentration en HDT dans le milieu est importante. Pour l'échantillon réalisé à la concentration  $[HDT]_{recouvrement}$ , la transmission est nulle, alors que l'utilisation d'une concentration 5 fois excédentaire permet déjà d'atteindre une transmission de 50 %. La transmission augmente encore avec l'élévation de la concentration jusqu'à atteindre 82 % pour un échantillon réalisé avec une concentration en HDT vingt fois excédentaire.

Au vu de ces résultats, il apparaît impossible de limiter l'utilisation d'HDT dans la synthèse sans altérer considérablement les propriétés de transmission dans le visible de nos particules fonctionnalisées. Une quantité en HDT vingt fois excédentaire à la quantité calculée pour un recouvrement total de ZnO apparaît comme un bon compromis pour obtenir des particules de ZO-HDT aux propriétés optiques escomptées.



**Fig. III.41** – Spectres de transmission dans le visible de dispersions de ZO-13-HDT dans le chloroforme pour différentes concentrations en HDT après passage aux ultrasons.

#### III.3.4. Bilan

Des essais de fonctionnalisation de la surface des nanocristallites de ZnO par différents ligands ont été menés. Cette fonctionnalisation a pour but de permettre la stabilisation électrostatique ou stérique des nanocristallites et ainsi permettre la désagglomération des particules de ZnO de type agglomérats submicroniques.

La fonctionnalisation par des ligands citrate et acétate a montré que les particules de ZnO se dissolvent dès l'ajout du ligand dans le milieu. Ce résultat était à prévoir compte tenu de la faible stabilité chimique de ZnO dans l'eau.

Une étude de fonctionnalisation par des thioalcanes a ensuite été entreprise. Plus précisément, des particules de ZnO élaborées au préalable dans du DEG ont été fonctionnalisées par l'hexadécane-1-thiol (HDT) et le dodécane-1-thiol (DDT). Cette fonctionnalisation permet la stabilisation des nanocristallites par voie stérique et entraîne ainsi la désagglomération des particules de ZnO originelles. La transmission dans le visible augmente alors drastiquement. Les propriétés d'absorption infrarouge sont conservées bien que celles-ci soient légèrement moins efficaces, probablement lié au fait que les liaisons Zn-S formées comblent les défauts d'oxygène, remontant ainsi le rapport O/Zn, et donc diminuant le nombre de porteurs de type  $n$ . Ainsi, la fonctionnalisation par l'HDT ou le DDT permet d'obtenir des suspensions de particules de ZnO combinant une transmission optimale dans la gamme des rayonnements du visible (plus de 95 % de transmission dans le visible) et une absorption efficace dans la gamme des infrarouges.

### III.4. Conclusion

Les expériences exposées dans ce chapitre ont prouvé l'intérêt de jouer sur l'indice de réfraction et sur la taille des particules pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible de particules de ZnO dopé au gallium aux propriétés d'absorption et de réflexion infrarouge.

Une première stratégie a consisté à diminuer la différence d'indice de réfraction entre les particules de ZnO et le milieu environnant en encapsulant ces particules avec un matériau d'indice de réfraction intermédiaire.

Des particules cœur-écorces ZnO@ZnF<sub>2</sub> ont tout d'abord été réalisées par fluoration par plasma d'une poudre de ZnO élaborée au préalable en milieu DEG. Ce procédé de synthèse a permis la formation d'une couche de ZnF<sub>2</sub> de surface mais sur des épaisseurs tellement faibles (de l'ordre d'une liaison Zn-F) qu'il apparaît difficile de lui conférer le même indice de réfraction que celui du matériau massif ZnF<sub>2</sub>. En fait, les propriétés optiques de nos particules n'ont pas été affectées par le traitement de fluoration par plasma.

Des particules cœur-écorces ZnO@MgF<sub>2</sub> ont ensuite été obtenues par dépôt d'un film de MgF<sub>2</sub> à la surface de particules de ZnO. Au vu des clichés MET et des cartographies de STEM-EDX, la morphologie cœur-écorce pour ces particules ZnO@MgF<sub>2</sub> est assurée. Par ailleurs, un traitement de recuit autour de 200°C est nécessaire pour initier la cristallisation de l'écorce de fluorure de magnésium. Les propriétés optiques des particules ZnO@MgF<sub>2</sub> ont été caractérisées à la fois sur des lits de poudre et sur des films réalisés par sérigraphie. Quelle que soit la méthode d'analyse envisagée, la transmission est nettement améliorée par l'utilisation de particules ZnO@MgF<sub>2</sub>. La transmission dans le visible pour des films réalisés par sérigraphie est améliorée de 30 % lorsque l'on utilise des particules cœur-écorce ZnO@MgF<sub>2</sub> au lieu de particules de ZnO. Des études comparatives ont prouvé que ce gain en transmission ne pouvait pas s'expliquer par la simple addition d'une poudre MgF<sub>2</sub> : l'encapsulation des particules par un matériau d'indice optique intermédiaire à celui du matériau de cœur et à celui du milieu dispersant est donc bel est bien un moyen particulièrement efficace pour optimiser les propriétés de transmission.



Des écorces de silice ont été réalisées par procédé sol-gel à la surface des particules de ZnO de type agglomérat submicronique mais aussi à la surface de nanocristallites de ZnO de 30 nm. Néanmoins, la transmission dans le visible des suspensions obtenues n'est pas optimale. Dans le cas des agglomérats submicroniques de ZnO, la dispersion s'est déstabilisée durant l'étape de formation de l'écorce de silice, entraînant l'agrégation des particules entre elles. Dans le cas des nanocristallites de 30 nm, l'écorce de silice est bien condensée autour des particules, cependant il semble que l'épaisseur de l'écorce soit trop importante (épaisseur de 10 nm) et que l'augmentation de la diffusion, liée à l'augmentation de la taille des particules, l'emporte sur le gain en transmission, lié à l'encapsulation par une écorce d'indice faible.

Une seconde stratégie a consisté en la désagglomération des sphères submicroniques de ZnO élaborées en milieu DEG. Pour cela, nous avons cherché à fonctionnaliser la surface des particules de ZnO par voie électrostatique et par voie stérique dans le but d'obtenir des dispersions de nanocristallites. Afin de contrôler l'état de dispersion après ajout de l'agent stabilisant, une méthode de caractérisation par des mesures optiques a été mise au point, permettant de discriminer les phénomènes de désagglomération des phénomènes de dissolution.

Dans le but d'une stabilisation des suspensions par répulsions électrostatiques, des expériences de fonctionnalisation par des ligands acétate et citrate ont été entreprises. Les essais effectués sur des particules de ZnO élaborées au préalable en milieu DEG font état d'une dissolution des particules dès l'ajout du ligand. La fonctionnalisation par l'acétate au cours de la synthèse de ZnO n'entraîne quant à elle pas de phénomène de dissolution mais il n'y a aucune modification de la morphologie des particules. Ainsi, la fonctionnalisation par l'acétate ou le citrate n'apparaît pas comme une bonne stratégie pour l'optimisation des propriétés optiques des particules de ZnO dopé au gallium.

Dans le cadre de la stabilisation par voie stérique, des particules de ZnO dopé au gallium ont été fonctionnalisées avec succès par l'hexadécane-thiol (HDT) et le dodécane-thiol (DDT), les thioalcanes étant greffés à la surface des particules de ZnO par le soufre. Une fois ces particules redispersées dans le chloroforme, il y a désagglomération des particules de ZnO en nanocristallites. Pour réussir cette désagglomération, l'utilisation d'un large excès en thioalcane est nécessaire, assurant le recouvrement total de la surface des particules de ZnO. Les suspensions obtenues possèdent une transmission dans le visible qui dépasse les 95 %. Les propriétés d'absorption infrarouge sont conservées après fonctionnalisation. Au vu de ces résultats, la fonctionnalisation des particules de ZnO dopé au gallium par des thioalcanes apparaît comme une voie idéale pour la réalisation de suspensions transparentes aux rayonnements du visible et absorbantes aux rayonnements infrarouge.

## Conclusion générale et perspectives

---

Ce travail de thèse a été dédié à l'étude de particules d'oxyde de zinc pur et d'oxyde de zinc dopé par un cation trivalent ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ). Les propriétés optiques de ces oxydes, à la fois sous forme de poudre et dispersés au sein de suspensions ont été analysés dans le domaine du visible et de l'infrarouge (IR).

Dans un premier temps, il a été confirmé que l'hydrolyse forcée de l'acétate de zinc dihydraté dans du diéthylène glycol (DEG) permettait l'obtention de particules d'oxyde de zinc (ZnO) nanostructurées. Les particules obtenues sont des agglomérats sphériques submicroniques constitués de cristallites d'une dizaine de nanomètres. Il faut noter que la densification de ces agglomérats par frittage intra-particulaire est impossible sans entraîner un frittage inter-particulaire conséquent. L'augmentation de la concentration en précurseur ainsi que la modification de la nature du polyol dans le procédé de synthèse ont permis l'obtention de cristallites de plus grande taille moyenne (jusqu'à 30 nm). Une corrélation entre la taille des cristallites et les paramètres de maille a par ailleurs été mise en évidence : les paramètres de maille augmentent avec la diminution de la taille des cristallites. Ce résultat, qui peut être attribué à des phénomènes de relaxation de surface, peut être prédit avec succès grâce à un modèle permettant de quantifier les modifications de longueur de liaison entraînées par les contraintes de surface, modèle toujours basé sur la notion de valence de liaison. Concernant les agglomérats, ils sont de moins en moins cohésifs avec l'augmentation de la taille des cristallites, ce qui révèle que les cristallites sont liées entre elles par des interactions de type Van der Waals.

Les affinements structuraux réalisés à partir des diffractogrammes de rayons X sur les particules de ZnO ont révélé un aplatissement des cages tétraédriques constituant le réseau cristallographique avec, de plus, un décentrage des atomes au cœur des sites tétraédriques par rapport au centre géométrique de ces sites. Ce résultat est cohérent avec les résultats énoncés dans la littérature pour les composés de type würtzite. Néanmoins, pour la première fois, l'évolution de la position atomique  $z$  avec le rapport  $c/a$  dans les structures würtzite a été modélisée en posant comme condition que le volume de la maille doit être minimal (minimisation d'énergie) et que la loi des valences de liaison doit être satisfaite. Cette modélisation a permis de montrer que le décentrage de l'atome central est d'autant plus important que les cages tétraédriques sont aplaties. La distorsion des cages tétraédriques semblent, quant à elle, provenir de vibrations thermiques anisotropes selon l'axe structural  $c$ .

Le procédé de synthèse en milieu DEG a ensuite été transféré avec succès pour l'élaboration de particules de ZnO dopé au gallium et à l'indium, des solutions solides étant obtenues jusqu'à des concentrations en dopant de 3 % molaire vis-à-vis du taux de cations. Bien que les particules de ZnO présentaient déjà une absorption / réflexion IR de par leur dopage de type  $n$  intrinsèque, le phénomène est nettement amélioré par le dopage de type  $n$  extrinsèque. Les mesures de réflexion diffuse sur des lits de poudres ont permis d'extraire un taux de dopage critique compris entre 2,5 et 3 % pour lequel les propriétés sont optimales. Pour expliquer ce phénomène, un modèle permettant de calculer la densité en électrons libres en fonction du taux de dopant a été proposé. Ce modèle a été réalisé en considérant une distribution aléatoire des dopants au sein de la structure et en considérant par ailleurs, que lorsque deux  $\text{Ga}^{3+}$  sont liés à un même oxygène, il y a apparition d'une

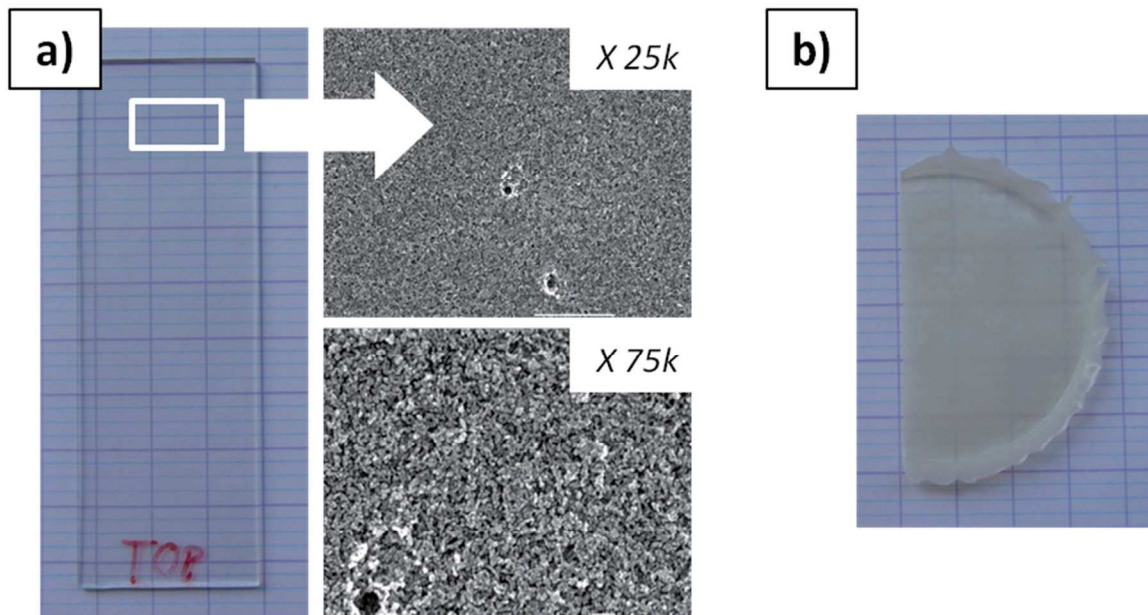
lacune de zinc autour de ce même oxygène. La densité électronique, et donc indirectement les propriétés d'absorption / réflexion IR, peuvent être reliés à la probabilité de voisinage de deux ions  $\text{Ga}^{3+}$  autour d'un même ion  $\text{O}^{2-}$ , confirmant qu'un maximum d'absorption est atteint pour 2,6 % molaire.

Bien que le procédé en milieu DEG permette l'élaboration de particules aux propriétés d'absorption / réflexion IR intéressantes, et cela en une étape de synthèse seulement, la transmission dans le visible des suspensions obtenues est limitée. En effet, avec un indice de réfraction de 2 et une taille d'objets diffusifs (les agglomérats) de l'ordre de la centaine de nanomètres, les particules de ZnO en suspension sont très diffusantes. Pour améliorer les propriétés de transparence dans le visible, deux stratégies ont alors été testées. La première a consisté à abaisser la diffusion en encapsulant les particules de ZnO par un matériau d'indice de réfraction intermédiaire entre celui de ZnO et celui du milieu dispersant. La seconde a consisté à adsorber des agents stabilisants à la surface des cristallites de ZnO dans le but d'obtenir des suspensions stables de nanocristallites non diffusantes.

Dans le cadre de l'encapsulation des particules par un matériau d'indice optique intermédiaire, des écorces de fluorures métalliques et de silice ont été élaborées par différents procédés. Ainsi des particules  $\text{ZnO@MgF}_2$  ont été élaborées avec succès par imprégnation de poudres de ZnO par un sol de  $\text{MgF}_2$ . La présence de l'écorce de  $\text{MgF}_2$  permet une nette diminution du coefficient de diffusion des particules. La transmission de films de  $\text{ZnO@MgF}_2$  est 30 % supérieure à celle de films de ZnO. Enfin, des écorces de silice ont été fabriquées par procédé sol-gel mais la transmission des particules finales n'est ici pas améliorée, au contraire. Deux explications à ce phénomène peuvent être proposées : l'agrégation des particules pendant la formation de l'écorce ou une épaisseur d'écorce trop importante. En effet, l'augmentation de la diffusion des particules liée à la croissance de leur diamètre lors de l'encapsulation, l'emporte alors sur le gain en transmission lié à l'effet « tampon d'indice » de l'écorce.

Dans le cadre des stratégies de stabilisation colloïdales, des expériences de fonctionnalisation par des agents stabilisants ont été menées sur les particules de ZnO élaborées au préalable en milieu DEG. Les premières expériences de fonctionnalisation par des ligands acétate et citrate n'ont pas montré de résultats concluants : les particules de ZnO sont dissoutes en présence de ces ligands. La fonctionnalisation par des ligands thioalcanes comme l'hexadécane-thiol (HDT) ou le dodécane-thiol (DDT) apparaît, quant à elle, comme une excellente stratégie pour la stabilisation colloïdale. Quel que soit le thioalcane testé, HDT ou DDT, la fonctionnalisation a permis la désagglomération des particules initiales de ZnO et, ainsi, l'obtention de suspensions de nanocristallites de ZnO presque totalement transparentes. Ainsi, l'utilisation de ce procédé sur des particules de ZnO dopé à 2,3 % en gallium permet l'obtention de suspensions qui combinent à la fois transmission dans le visible et absorption / réflexion IR importante.

L'obtention de suspensions transparentes et absorbantes / réfléchissantes IR permet d'imaginer la réalisation d'une nouvelle génération de films transparents et isolants thermiques, soit par le dépôt direct de ces suspensions sur des vitrages (élaboration de films minces), soit par leur incorporation dans des matrices polymères (élaboration de films épais).



a) Photographie d'un film réalisé par dip-coating sur lame de verre à partir de suspension nanocolloïdales de ZnO et clichés de microscopie optique associés (grossissements : 25000 et 75000), b) Photographie d'un film composite PMMA – nanoparticules de ZnO.

Les premiers films réalisés par procédé d'immersion – retrait (dip coating) sur lame de verre, en utilisant les suspensions nanocolloïdales de ZnO dopé fonctionnalisés à l'hexadécane-thiol ou au dodécane-thiol, sont parfaitement transparents dans le visible (image (a) sur la figure ci-dessus). En revanche, trop fins et trop peu denses, ils ne présentent pas une conductivité suffisante pour réfléchir correctement les rayonnements IR. L'épaisseur des films, via les paramètres de vitesse de retrait et de concentration des suspensions et/ou le nombre de dépôt (films multicouche), les températures d'atmosphère de recuit, sont des caractéristiques qui demandent encore un important travail d'optimisation.

D'autre part, les premiers composites polymères PMMA – particules présentent une diffusivité dans le visible trop limitante (image (b) sur la figure ci-dessus). En effet, si ces composites absorbent bien une part non négligeable des rayonnements IR, la diffusivité dans le domaine du visible est plus importante encore. L'optimisation de tels objets qui peut passer par un changement de polymère, par un changement de procédé de dispersion par rapport à celui ici testé : la polymérisation peut se faire avant ou après dispersion des particules, les poudres peuvent être dispersées en plusieurs étapes (imprégnation, dispersion, extrusion,...) requiert probablement des mois supplémentaires de travaux.



# Annexes

---

IV.1. Analyse chimique.....	151
IV.1.1. Dosage chimique : ICP-OES.....	151
IV.1.2. Analyse chimique CHNS.....	152
IV.1.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	152
IV.1.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier par Réflexion Diffuse (DRIFT).....	153
IV.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	153
IV.2.1. Principe général de la diffraction des rayons X (DRX).....	153
IV.2.2. Affinement Le Bail.....	154
IV.2.2.a. Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF.....	154
IV.2.2.a. Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF.....	155
IV.2.3. Affinement Rietveld.....	154
IV.2.4. Critère de qualité des affinements .....	154
IV.3. Analyse morphologique.....	156
IV.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET).....	156
IV.3.1.a. Principe de la microscopie électronique en transmission (MET) ....	156
IV.3.1.b. Description de l'appareillage.....	156
IV.3.1.c. Limitations du microscope.....	157
IV.3.1.d. Modes d'observation.....	158
IV.3.1.e. Les techniques associées à la microscopie électronique à transmission : exemple de l'analyse EDX.....	158
IV.3.2. Profilométrie optique.....	159
IV.4. Surface spécifique par méthode BET.....	159
IV.5. Propriétés optiques : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR.....	160
IV.6. Analyse dilatométrique.....	161



## IV. Annexes

### IV.1. Analyse chimique

#### IV.1.1. Dosage chimique : ICP-OES

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) est une technique d'analyse élémentaire particulièrement répandue dans les laboratoires. Cette technique de quantification, introduite commercialement dès 1974, est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif [232]. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été effectuées avec un appareil de type VARIAN 720 ES.

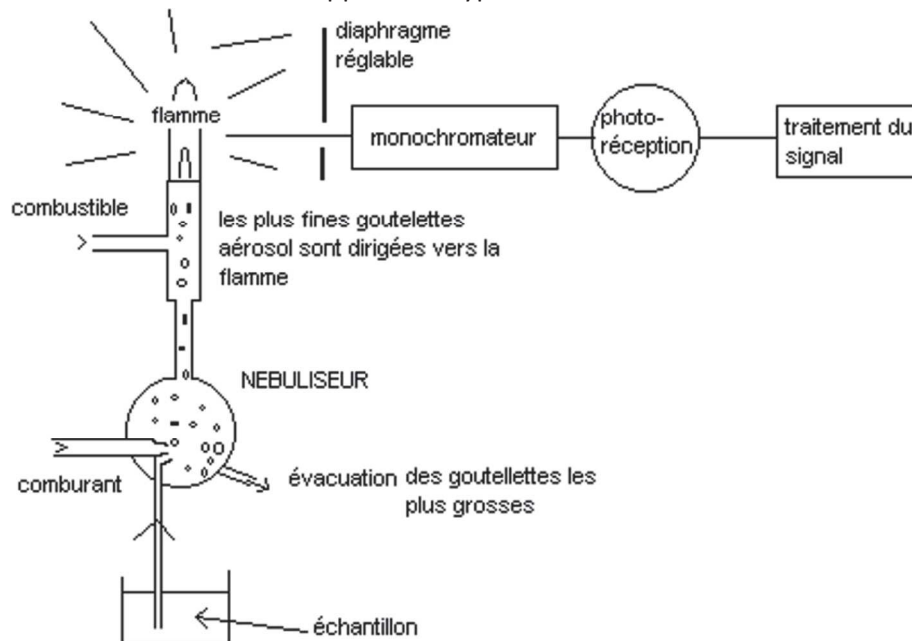


Fig. IV.1 – Appareil d'analyse ICP-OES et schéma de principe d'un photomètre de flamme [233].

Lors d'une mesure ICP-OES, l'échantillon va être dans un premier temps transformé sous forme d'un aérosol liquide ou de fines particules solides grâce à un nébulisateur, et cela directement au cœur d'un plasma de gaz rare, le plus souvent d'un plasma d'argon (Fig. IV.1). Il est à noter que, dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur d'un inducteur. Dans la chambre de nébulisation, les particules de l'échantillon sont filtrées pour ne conserver que celles dont la taille est inférieure à 10  $\mu\text{m}$  (au-delà de 10  $\mu\text{m}$ , il est possible d'observer une déstabilisation, voire une extinction du plasma). L'échantillon est ensuite transporté jusqu'à la torche par de l'argon également nébulisé. Sous l'effet des hautes températures et des espèces chargées, les éléments sont ionisés et excités. Après promotion d'un électron d'un élément de l'échantillon vers un niveau instable (excitation), celui-ci va revenir à son état fondamental en émettant un rayonnement lumineux d'énergie  $h\nu$ , caractéristique. Un spectromètre analyse ensuite les rayonnements collectés.

L'association des différentes désexcitations produit un ensemble de raies, c'est-à-dire un spectre, qui est spécifique de l'élément (NB : dans le cas de plusieurs éléments dosés, il y a superposition des spectres de chaque élément). Le domaine de longueur d'onde couvert par les spectromètres et les détecteurs actuels s'étend le plus souvent entre 160 et 770 nm. Le dosage ICP se fait par comparaison de l'échantillon avec un échantillon étalon de composition connue. L'intensité lumineuse étant proportionnelle à la concentration de l'élément considéré, on peut ainsi estimer la concentration des échantillons, et cela avec une précision de l'ordre du ppm.



### IV.1.2. Analyse chimique CHNS

L'analyse chimique CHNS (Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur) est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à l'étude des gaz obtenus suite à la combustion flash d'un composé (combustion à des températures de 1800°C environ). Le mélange de gaz obtenu est tout d'abord simplifié en un mélange simple N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> par passage sur différents réactifs chimiques, puis les gaz sont séparés par chromatographie. Les gaz sont ainsi identifiés et quantifiés (Fig. IV.2). Le pourcentage en masse de chaque élément chimique est obtenu par comparaison avec des standards de calibration organique de composition connue.

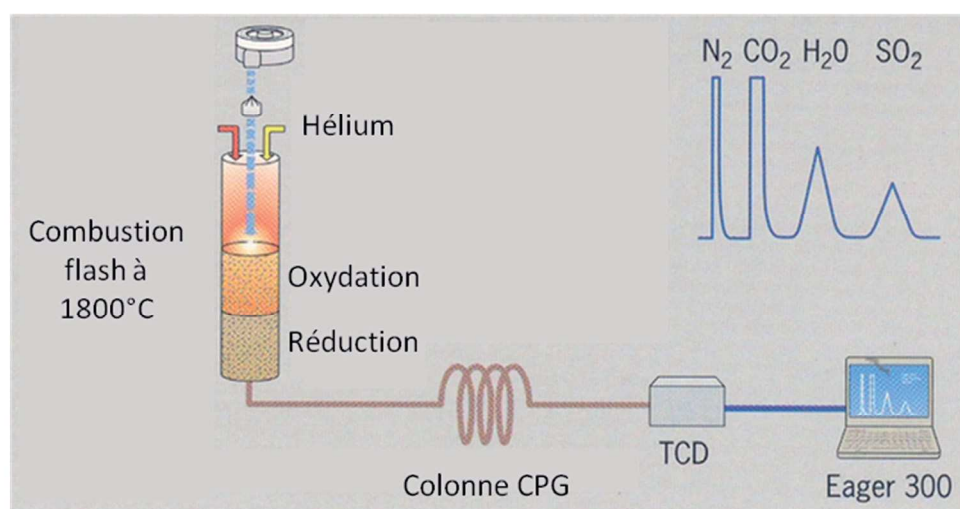


Fig. IV.2 – Schéma de principe d'une analyse CHNS [234].

Au laboratoire, l'analyse chimique CHNS est effectuée à partir d'un appareil de type FLASH EA 1112 de Thermo Fisher Scientific.

### IV.1.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse chimique par XPS (spectrométrie de photoélectrons X) est une des techniques de caractérisation les plus utilisées pour l'analyse de surface des matériaux. La spectrométrie XPS permet d'avoir une information sur l'énergie cinétique des électrons excités qui sont émis lorsque la surface d'un matériau est exposé à un faisceau de rayons X. Deux types d'électrons peuvent alors être identifiés : les électrons de cœur et les électrons de valence. Il est possible de déterminer la distribution des énergies de liaison des électrons à partir de l'équation :

$$E_c = h\nu - E_L - W \quad (IV.1)$$

avec  $E_L$  l'énergie de liaison du niveau ionisé et  $W$  le travail d'extraction. La comparaison des pics obtenus avec les spectres XPS des éléments du tableau périodique permet l'identification de la composition chimique et des états d'oxydation des éléments présents dans les premières couches atomiques du matériau (épaisseur inférieure à 100 Å).

Au laboratoire, les analyses XPS ont été réalisées à partir d'un spectromètre VG 220i-XL ESCALAB équipé d'une source monochromatique de type  $K\alpha(\text{Al})$  (1486,6 eV). Cet appareil est capable de détecter un écart d'énergie de 1,1 eV et sa résolution spatiale est de 100 µm.

#### IV.1.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier par Réflexion Diffuse (DRIFT)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFT) est une méthode d'analyse chimique qui repose sur les mêmes principes fondamentaux que la spectroscopie infrarouge classique sauf que l'étude se fait ici sur les rayonnements diffusés. La DRIFT s'utilise principalement sur des matériaux pulvérulents et permet d'identifier les espèces en surface.

La spectrométrie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 10000 et 10  $\text{cm}^{-1}$  qui sont à l'origine de transitions énergétiques. En première approximation, l'énergie d'une molécule peut être séparée en trois composantes :

$$E_{Totale} = E_{Rot.} + E_{Vib.} + E_{Elec.} \quad (IV.2)$$

avec  $E_{Elec.}$  l'énergie des électrons de la molécule,  $E_{Vib.}$  l'énergie de vibration des atomes et  $E_{Rot.}$  l'énergie de rotation des molécules. Ces termes, dont les valeurs sont très différentes, peuvent varier indépendamment les uns des autres. La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est la bande spectrale du moyen infrarouge (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans ce domaine spectral, ce sont les phénomènes de transitions vibrationnelles qui sont observés.

Chaque type de fonction organique absorbe à des longueurs d'onde particulières. En comparant le spectre de l'échantillon analysé à des tables de référence, il est ainsi possible d'avoir des informations sur la composition chimique de la surface des particules.

Les expériences DRIFT menées au laboratoire ont été réalisées sur un appareil de la marque Bruker (modèle Equinox 55) qui permet la réalisation de spectres de réflexion de 7500 à 40  $\text{cm}^{-1}$ .

## IV.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

### IV.2.1. Principe général de la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique permettant la caractérisation des phases cristallisées (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). A partir de cette analyse, il est possible d'obtenir des informations structurales : symétrie, groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, et morphologiques : taille et forme des cristallites.

Le faisceau de rayons X, provenant d'une anti-cathode de cuivre ( $K\alpha_1 = 1,540562 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ), provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau de chaque atome. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence (diffusion Rayleigh) qui interféreront entre-elles de manière constructive et donneront lieu à des pics de diffraction, ces directions étant données par la relation de Bragg [235] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (IV.3)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans cristallographiques ou distance inter-réticulaire,  $\theta$  le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Les pics de diffraction sont définis par les trois paramètres que sont la position, l'intensité et la forme du pic. Tout d'abord, la position des pics dépend des paramètres  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  de la maille cristalline ainsi que la longueur d'onde utilisée pour l'analyse. L'intensité diffractée est, quant à elle, reliée au facteur de structure qui est associé aux positions atomiques. La forme des raies de diffraction résulte du produit de convolution de trois fonctions :

- une fonction de distribution de la longueur d'onde incidente,
- une fonction instrumentale liée à l'appareillage utilisé,
- une fonction liée à la nature de l'échantillon (taille et morphologie des cristallites, micro-contraintes).

Pour déterminer une structure cristalline à partir d'un traitement global d'un diffractogramme, il existe deux approches : l'affinement sans contraintes structurales (méthode Le Bail) ou affinement avec contraintes structurales (méthode Rietveld).

#### IV.2.2. Affinement Le Bail

La méthode de Le Bail permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Ce genre d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille.

Dans un diffractogramme de poudre, les raies apparaissent au-dessus d'un fond continu qui est généralement exprimé par un polynôme d'ordre 5 au maximum. Pour rendre compte de la forme des pics de diffraction, la fonction analytique la plus utilisée est la fonction Pseudo-Voigt (PV), combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (IV.4)$$

Dans le programme FULLPROF, les fonctions n°5 (Pseudo-Voigt « classique ») et n°7 (Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) ont été utilisées pour réaliser les affinements présentés dans cette thèse.

##### IV.2.2.a. Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF

Dans cette situation, l'évolution de la largeur à mi-hauteur  $H$  en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$  provient principalement de trois contributions : l'instrument de mesure, la taille des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur s'exprime alors de la manière suivante :

$$H_{ins}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (IV.5)$$

où  $U, V$  et  $W$  sont des valeurs issues de l'affinement d'un diffractogramme d'un composé de référence, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. La contribution due à la taille des cristallites s'écrit, quant à elle, sous la forme  $H_L^2 = IG/\cos^2\theta$  et la contribution due aux micro-contraintes sous la forme  $H_d^2 = (DST^2)\tan^2\theta$ .

#### IV.2.2.b. Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF

La fonction n°7 de FULLPROF, quant à elle, est une fonction qui permet de prendre en compte les contributions gaussiennes  $H_g$  et lorentziennes  $H_l$  associées à chaque source d'élargissement de pic (taille des cristallites, micro-contraintes). La largeur à mi-hauteur s'exprime alors à partir de deux relations :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + H_{L,g}^2 + H_{d,g}^2 = H_{ins,g}^2 + IG/\cos^2 \theta + DST^2 \tan^2 \theta \quad (IV.6)$$

$$H_l = H_{ins,l} + H_{L,l} + H_{d,l} = H_{ins,g} + Y/\cos\theta + X \tan\theta \quad (IV.7)$$

Comme précédemment, les contributions instrumentales gaussiennes  $H_{ins,g}$  et lorentzienne  $H_{ins,l}$  sont obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence. Dans le cadre de cette étude, le composé LaB<sub>6</sub> a été utilisé comme référence.

#### IV.2.3. Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique prenant en compte de nouvelles contraintes structurales par rapport à l'affinement LeBail : les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques ainsi que sur les facteurs d'agitation thermique. Outre la nécessité, tout comme pour l'affinement Le Bail, de connaître au préalable les paramètres de maille approchés et le groupe d'espace, la nature des atomes constituant la maille doit également être connue.

#### IV.2.4. Critères de qualité des affinements

Afin de juger de la qualité des affinements LeBail ou Rietveld, différents facteurs de confiance sont mis à disposition :

$$cR_p = \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{ic}|}{\sum |y_{i,obs} - y_{if}|} \quad ; \quad cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum w_i |y_{i,obs} - y_{if}|^2} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{k,obs} - I_{k,cal}|}{\sum I_{k,obs}} \quad (IV.8)$$

avec  $S = \sum w_i (y_{i,obs} - y_{ic})^2$  et  $w_i = 1/\sigma_i^2$ ,  $i$  : numéro du pas de mesure,  $y_{i,obs}$  : nombre de coups observés au pas «  $i$  »,  $y_{ic}$  : nombre total de coups calculés au pas «  $i$  »,  $y_{if}$  : nombre de coups de fond calculés au pas «  $i$  »,  $\sigma_i$  écart type sur  $y_i$ ,  $k$  : indice de la réflexion considérée,  $I_{k,cal}$  : intensité calculée de la raie  $k$  (surface du pic théorique),  $I_{k,obs}$  : intensité « observée » estimée de la raie  $k$ .

Les valeurs  $cR_p$  et  $cR_{wp}$ , calculées sans le fond continu, sont les plus significatives de la validité des paramètres de forme de raies. Quant au facteur  $R_{Bragg}$ , qui est nul pour la méthode LeBail puisque les intensités sont des paramètres libres, il est considéré, pour la méthode Rietveld, comme le meilleur indicateur « cristallographique », c'est-à-dire le plus sensible aux paramètres structuraux.

### IV.3. Analyse morphologique

#### IV.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

##### IV.3.1.a. Principe de la microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie qui analyse les interactions entre la matière et un faisceau d'électron.

Le faisceau électronique traversant l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnements. Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon. D'une manière plus marginale, il est aussi possible d'étudier les rayonnements émis de type électron secondaire, rétrodiffusé, Auger, ou encore cathodoluminescence (Fig. IV.3).

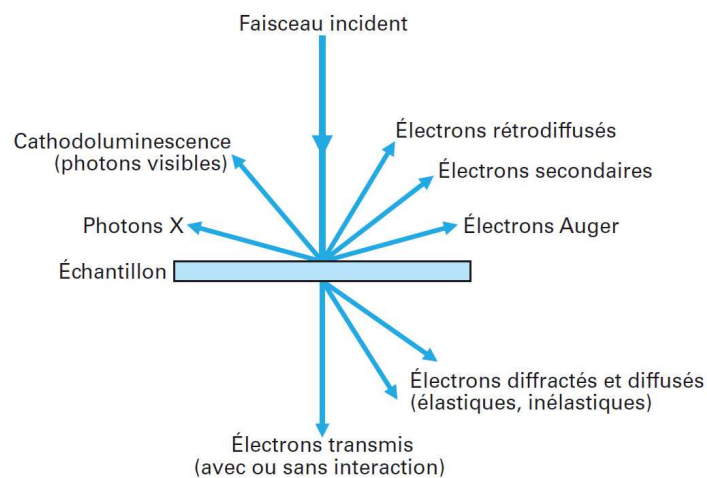


Fig. IV.3 - Interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [236].

##### IV.3.1.b. Description de l'appareillage

Le microscope électronique se présente sous la forme d'une colonne dont les principaux composants sont le canon à électrons, les lentilles électromagnétiques et les différents détecteurs (Fig. IV.4).

Arrachés à une source (tungstène, hexaborure de lanthane) ou canon à effet de champ (1), les électrons sont accélérés (2) dans une colonne placée sous vide jusqu'à atteindre des énergies allant de 10 keV à 3 MeV. Ils traversent alors un système condenseur (3) et sont focalisés à l'aide de plusieurs lentilles magnétiques. Le diaphragme condenseur permet de choisir l'ouverture du faisceau. Les électrons traversent ensuite l'échantillon placé sur un porte-objet (4). Les échantillons de microscopie doivent présenter une épaisseur relativement faible (maximum 100 nm) en raison des pertes d'énergie occasionnées par la traversée de l'échantillon. Le système « objectif » (5, 6, 7) assure ensuite la mise au point de l'objet et joue un grand rôle sur la qualité et la résolution de l'image. Le microscope électronique est également doté d'un système de lentilles de projection (8) dont le rôle est de transférer l'image sur l'écran (9) et, éventuellement, d'effectuer des opérations de grossissement.

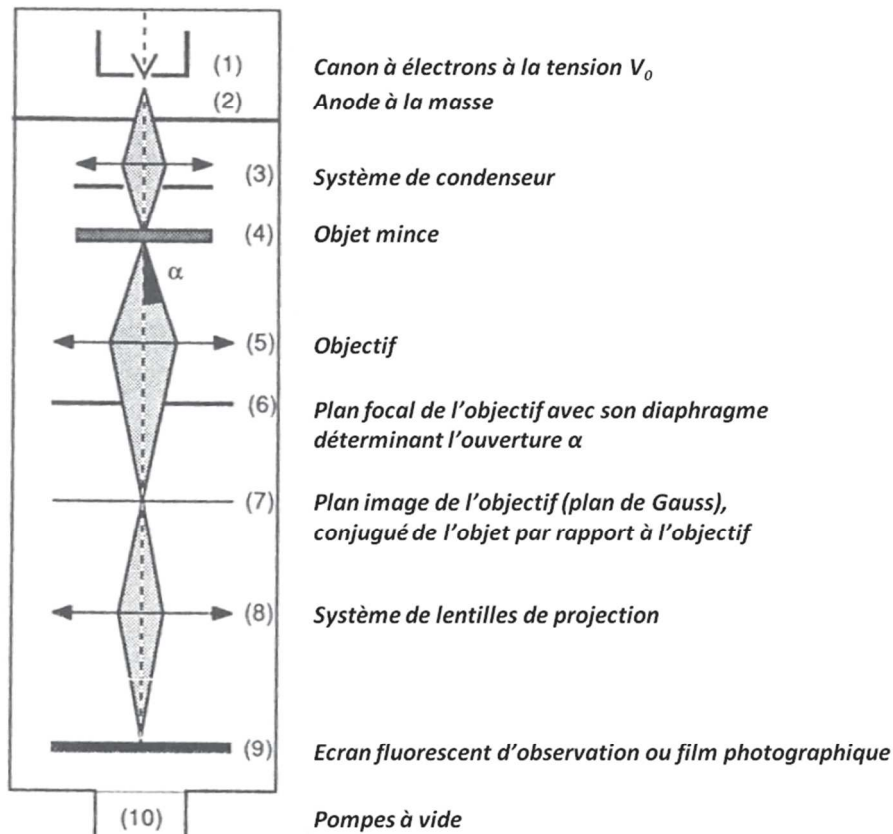


Fig. IV.4 – Eléments d'un microscope électronique à transmission [235].

Il est à noter que les analyses MET réalisées pour cette thèse ont été effectuées au sein du Bordeaux Imaging Center (BIC) sur un appareil de la marque HITACHI (modèle H7650), de tension d'accélération de 80 à 120 keV. La résolution théorique du microscope HITACHI H7650 est de 0,1 nm et la résolution pratique est de 1 nm.

#### IV.3.1.c. Limitations du microscope

La qualité de l'image obtenue par le microscope est directement liée à la résolution de celui-ci. Cette résolution est limitée par trois types d'aberrations qui touchent les lentilles : l'aberration de diffraction au diaphragme d'ouverture, l'aberration géométrique et l'aberration chromatique.

L'aberration de diffraction est liée à l'utilisation de diaphragmes. En effet, il va y avoir un phénomène de diffraction sur les bords de ces derniers.

L'aberration géométrique est constituée de l'aberration sphérique et de l'astigmatisme. L'aberration sphérique est liée au fait que la lentille a une plus grande convergence pour les trajectoires périphériques de rayons incidents que pour les trajectoires centrales. Ce type d'aberration se manifeste par la création d'un halo flou autour du point d'étude et peut être corrigé par l'utilisation d'un diaphragme. L'astigmatisme, quant à lui, a pour effet de décaler légèrement la convergence de faisceaux orientés selon deux directions du champ magnétique hors du plan image. Cela a pour principale conséquence la déformation des images.

L'aberration chromatique est liée au fait que l'énergie du faisceau peut varier légèrement lors de la mesure. Or, les électrons dont les énergies sont les plus basses ont une déviation angulaire plus importante que les autres. Ce type d'aberration engendre la création d'un disque de confusion autour du point.

#### **IV.3.1.d. Modes d'observation**

En variant la focalisation du système de projection (lentilles situées après l'objectif), on peut obtenir sur l'écran du microscope électronique soit une image, soit un diagramme de diffraction.

Le *mode diffraction* est un système de projection mis au point sur le plan focal arrière de l'objectif ou plan de Fourier qui donne un diagramme de diffraction. Le *mode image* est un système de projection mis au point sur le plan image de l'objectif ou plan de Gauss. Un diaphragme placé dans le plan focal arrière de l'objectif permet la formation d'un contraste de diffusion ou de diffraction. On distingue dans le mode image, deux types d'imagerie : l'imagerie classique et l'imagerie haute résolution. Seule l'imagerie classique a été utilisée lors de ce travail.

En imagerie classique, l'image est formée par contraste de diffusion ou de diffraction. Dans le cas d'un objet diffusant amorphe, les rayons diffusés par l'objet sont en partie arrêtés par le diaphragme (ceux qui font avec l'axe optique un angle supérieur à  $\alpha$  : ouverture de l'objectif). Ainsi, l'image de l'objet diffusant paraît sombre sur fond clair. Dans le cas d'un objet diffractant cristallisé, suivant la position du diaphragme par rapport au diagramme de diffraction, on a le choix entre les images en champ clair et images en champ sombre. En micrographie champ clair, le diaphragme est centré sur le faisceau direct : seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Les parties cristallisées apparaissent sombres sur un fond clair. En micrographie champ sombre, le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté. Les parties cristallisées apparaissent donc en clair sur un fond sombre.

#### **IV.3.1.e. Les techniques associées à la microscopie électronique à transmission : exemple de l'analyse chimique par émission X secondaire (EDX)**

L'analyse dispersive en énergie, appelée en anglais EDX pour Energy Dispersive X-Ray spectroscopy, utilise l'analyse des photons X rétrodiffusés lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la matière. L'interaction entre le faisceau incident électronique et les couches électroniques K, L et M des atomes constitutifs du matériau conduit à une excitation des électrons de l'élément vers un niveau excité. La désexcitation de l'électron excité vers son état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon X d'énergie  $h\nu$  spécifique à l'élément présent dans l'échantillon. À l'aide du détecteur approprié, il est possible de collecter ces photons, et ainsi de remonter à la composition chimique des matériaux. Chaque photon est comptabilisé en termes de « coup ». Des dosages semi-quantitatifs des espèces en présence sont donc possibles en comparant le nombre de coups enregistré et associé à chaque élément de la matière.

L'EDX est couramment couplée avec un mode spécifique d'imagerie du microscope : le STEM pour Scanning Transmission Electronic Microscopy. En STEM, la zone à analyser est balayée par le faisceau d'électrons, plus concentré qu'en analyse de microscopie conventionnelle.

### IV.3.2. Profilométrie optique

Des mesures de microrugosité ont été réalisées avec un profilomètre optique interférométrique à trois dimensions de marque Veeco (modèle WYCO NT1100).

Cet appareil utilise un interféromètre de Mirau constitué par une lame semi-réfléchissante placée en avant d'un objectif à grande distance. L'onde incidente est dédoublée, les deux ondes obtenues cheminent suivant deux trajets géométriquement distincts dont l'un est dirigé vers la surface de l'objet à observer et l'autre sert de rayonnement de référence. L'onde réfléchie est porteuse d'un déphasage caractéristique de la hauteur de l'échantillon. Les interférences créées entre les deux rayonnements sont ensuite traitées par un logiciel numérique (Fig. IV.5).

Il existe deux modes de mesures : le mode PSI (Phase Shift Interference, hauteur < 150 nm) et le mode VSI (Vertical Shift Interference, hauteur > 150 nm). Dans le mode VSI l'objectif se déplace en z de façon à observer les interférences sur chaque plan de l'échantillon et à déterminer ainsi la hauteur inter-plan. Dans le mode PSI, l'objectif est immobile et ce sont les variations de phase dues aux faibles variations de hauteur qui sont étudiées.

La résolution théorique de l'appareillage est de 2 nm. Le logiciel associé à l'appareil de mesure permet de déterminer de nombreux paramètres topographiques tel que le coefficient de rugosité de la surface ( $Ra$ ).

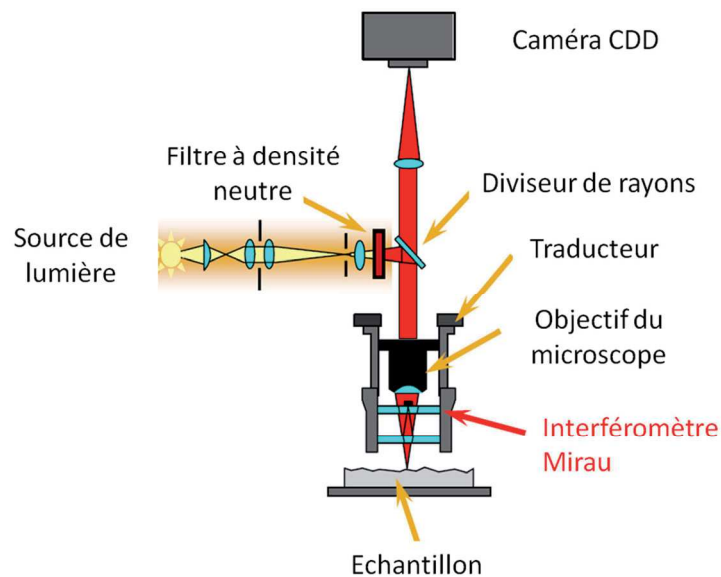


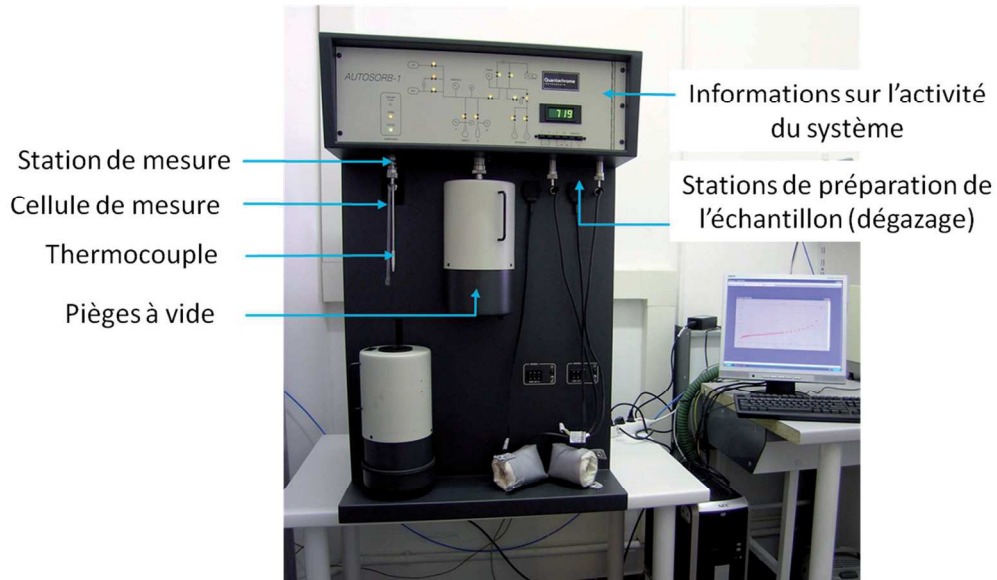
Fig. IV.5 – Schéma d'un profilomètre optique de type WYCO NT1100 de Veeco [237].

### IV.4. Surface spécifique par méthode BET

La détermination des surfaces spécifiques s'appuie sur celle du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon [238]. Les calculs de surfaces, d'après les modèles théoriques de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) ont été effectués à l'aide d'un appareil de la marque Quantachrome (modèle Autosorb-1) (Fig. IV.6). La méthode utilisée est dite « méthode un point », elle est basée sur la détermination d'un volume gazeux désorbé par détection catharométrique. Connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbant (azote dans



notre cas), l'aire de l'échantillon est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées, lui-même déterminé à partir du volume de gaz désorbé. Cette méthode nécessite un étalonnage préalable de l'appareillage. Le dégazage préalable des échantillons se fait par balayage d'azote à une température pouvant varier entre l'ambiante et 250°C (température ambiante dans notre cas).

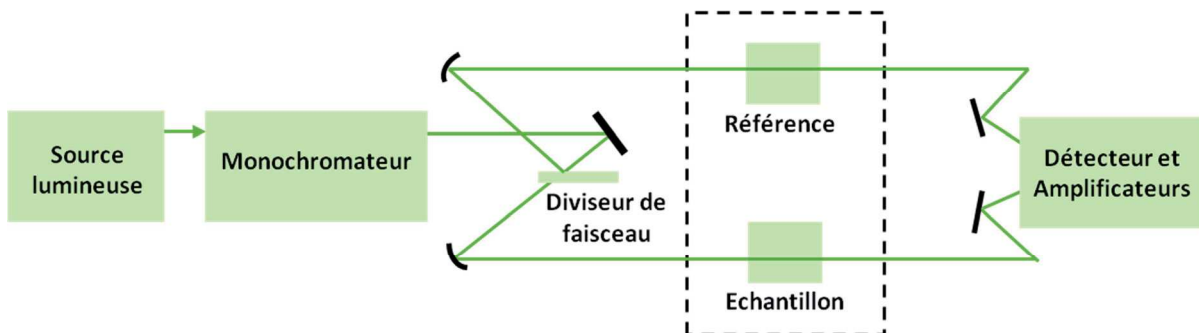


**Fig. IV.6** – Appareil de mesure de surface spécifique utilisé au laboratoire (modèle Autosorb-1 de Quantachrome)

#### IV.5. Propriétés optiques : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

La spectrophotométrie d'absorption a pour objet la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique à la traversée d'un matériau absorbant. Dans le cas de la spectrophotométrie UV-Vis-PIR (proche infrarouge), cette analyse s'effectue dans un domaine de longueur d'onde qui s'étend du proche UV au proche IR.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures de spectrophotométrie ont été réalisées à partir d'un spectrophotomètre à double faisceau de la marque Agilent Technologies (modèle Cary 5000). Cet appareil permet de réaliser des mesures en transmission ou en réflexion. Le schéma de principe pour une mesure réalisée en transmission est illustré en Fig. IV.7.



**Fig. IV.7** – Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau lors d'une mesure en transmission.

D'un point de vue expérimental, le spectromètre fournit la mesure  $I/I_0$  avec  $I_0$  l'intensité de la lumière mesurée en sortie de la référence et  $I$  l'intensité de la lumière mesurée en sortie de l'échantillon. La valeur de transmission  $T$  est déduite de ce rapport d'intensité avec  $T = (I/I_0)$ .

Le spectrophotomètre Cary 5000 permet des mesures entre 175 et 3300 nm en transmission et entre 190 et 2500 nm en réflexion diffuse, l'ensemble du domaine spectral étant couvert par l'utilisation de trois lampes différentes : une lampe deutérium  $H_2$  pour l'UV, une lampe tungstène W pour le visible et une lampe mercure Hg pour l'IR. Le monochromateur est un réseau blazé à 250 nm possédant 1200 traits/mm. L'appareil est équipé d'un détecteur photomultiplicateur Hamamatsu R928.

#### IV.6. Analyse dilatométrique

La dilatométrie est une technique thermoanalytique utilisée pour mesurer l'expansion ou le retrait de solides, de poudres, de pâtes et de liquide lors d'une montée ou d'une descente en température (paramètres de temps et de température programmés par un opérateur).

Les études présentées dans cette thèse ont été réalisées avec un dilatomètre horizontal à pousoir de la marque Netzsch (modèle DIL 402 C) schématisé en Fig. IV.8. Dans ce système, une tige-poussoir est installée entre l'échantillon et un capteur à pression. Ainsi, les mouvements linéaires de l'échantillon, lorsque celui-ci subit le traitement en température, sont transmis au capteur de pression. Le dilatomètre DIL 402 C permet l'enregistrement en continu, en fonction de la température ( $T_{\max} = 2000^\circ\text{C}$  avec le four adapté), de la variation relative de longueur des échantillons analysés :  $\Delta L/L_0$ , avec une sensibilité de  $\pm 1,25$  nm.

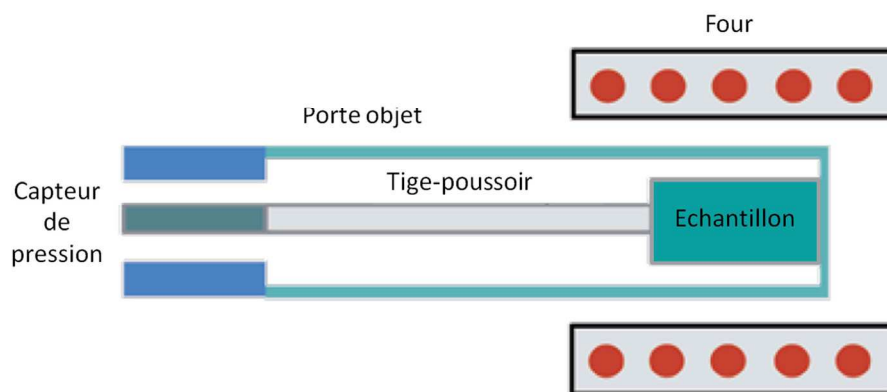


Fig. IV.8 – Schéma d'un dilatomètre horizontal à pousoir.



# Liste des figures

---

Fig. I.1 - Localisation des pertes énergétiques par transferts thermiques dans une maison [3].....	13
Fig. I.2 - Schématisation des trois modes de transfert.....	14
Fig. I.3 – Spectre électromagnétique et densité de puissance spectrale du Soleil (spectre standard AM1) en fonction de la longueur d’onde [7] atteignant la surface de la Terre.....	15
Fig. I.4 - La propagation de la lumière à travers une paroi.....	16
Fig. I.5 – Diffusion isotrope de Rayleigh (a) et diffusion vers l’avant de Mie (b).....	19
Fig. I.6 - Diffusion de la lumière par des particules dont la taille est inférieure au dixième de la longueur d'onde. L'intensité diffusée, proportionnelle à $1/\lambda_d$ , est plus importante dans le bleu que dans le rouge [7].....	19
Fig. I.7 – Courbe modélisant le coefficient d’extinction $Q_E$ à une longueur d’onde de 550 nm pour une particule de $TiO_2$ d’indice optique 2,7 dispersée dans une huile d’indice optique 1,5 [10].....	20
Fig. I.8 – Variation de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ d'un gaz d'électrons libres au voisinage de la fréquence plasma [9].....	22
Fig. I.9 - Evolution des indices n et k en fonction de la longueur d'onde pour $\lambda_p = 1 \mu m$ .....	23
Fig. I.10 - Schéma de bandes de matériaux métalliques, semi-conducteurs et isolants.....	24
Fig. I.11 - Réflectivité d'un film d'argent [24].....	25
Fig. I.12 - Schéma de la position des défauts dans le gap.....	26
Fig. I.13 - Structures cristallines des TCOs les plus usuels ( $ZnO$ , $SnO_2$ et $InO_3$ ).....	27
Fig. I.14 - Résistivités référencées dans la littérature (1970-2000) pour des TCO dopés et non dopés de matrice binaire de type $SnO_2$ ( $\square$ ), $In_2O_3$ ( $\Delta$ ) et $ZnO$ ( $\bullet$ ) [34].....	28
Fig. I.15 - Montage de dip-coating.....	29
Fig. I.16 – Transmittance, réflectance et absorbance pour un film d’ITO de 100 nm d’épaisseur [50]. Le pic d’absorption due à l’excitation plasmon est observé autour de 1800 nm.....	29
Fig. I.17 - Stratégies envisagées dans notre étude.....	31
Fig. I.18 - Fraction de lumière absorbée ( $A$ ), réfléchi ( $R$ ) et transmise ( $T$ ) pour un film dense et des épaisseurs de film de : a) 10 nm, b) 100 nm.....	32
Fig. I.19 - Procédé d'isolation des vitrages par dépôt de film mince.....	32
Fig. I.20 - Evolution des fractions absorbée et transmise en fonction de la longueur d’onde pour différentes épaisseurs de particules traversées (100 nm et 1 $\mu m$ ) en négligeant les fractions réfléchi et diffusée.....	33
Fig. I.21 – Evolution de la diffusion avec le diamètre des particules selon « Mie calculator » [58] et pour des paramètres d’entrée fixés.....	34

Fig. I.22 - Comparaison de la transmission à 600 nm selon le logiciel « Mie Calculator » pour des films de particules de ZnO ( $n_1 = 2$ ) de 100 nm dispersées dans un polymère ( $n = 1,4$ ) et ayant différentes morphologies : a) particules simples, b) particules cœur-écorce avec une écorce d'indice optique intermédiaire ( $e = 5\text{nm}$ ), c) particule cœur-écorce avec une écorce à gradient d'indice ( $e = 5\text{ nm}$ ). La concentration volumique en particules dans le film et l'épaisseur traversée sont fixées respectivement à 0,1 % et 0,5 mm (choix arbitraire pour traverser 500 nm de matière active). Le TAC correspond au coefficient d'atténuation du signal. Exprimé en $\text{mm}^{-1}$ , le TAC rend compte des phénomènes de diffusion. Il est à noter que, dans nos calculs, les réflexions aux interfaces du film polymère / air et polymère / verre sont négligées.....	35
Fig. I.23 - Procédé d'isolation des vitrages par un film composite amovible.....	36
Fig. I.24 - Images de microscopie électronique à balayage de quelques morphologies accessibles par CVD. a) nanobaguettes [73], b) nanofils [73], c) nanofeuillets [74], d) arrangement de nanofeuillets en 3D [74].....	38
Fig. I.25 – Images de microscopie électronique à balayage de films ZnO réalisés par Voie Pechini par Cai et coll. [80] avec différentes températures de recuit : a) 500°C, b) 600°C et c) 700°C.....	39
Fig. I.26 - Diagramme de Pourbaix du zinc à 25°C avec $[\text{Zn}_{(\text{aq})}]_{\text{tot}} = 10^{-6}\text{ M}$ [86].....	39
Fig. I.27 - Clichés de microscopie électronique en transmission de différentes morphologies de ZnO en voie polyol obtenues par Tseng et coll. a) Ethylene Glycol, b) Glycerol, c) Diéthylène Glycol [104].....	41
Fig. I.28 - Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de ZnO synthétisées dans le diéthylène glycol [105, 106].....	41
Fig. I.29 - Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde [139].....	43
Fig. I.30 – Couches de solvation à la surface d'un oxyde [139].....	44
Fig. I.31 - Représentations schématiques de la distribution des espèces chargées et de la variation de potentiel électrique en fonction de la distance à l'interface dans le modèle de la double couche électrique de Gouy-Chapman ( $\psi_0$ représente le potentiel de surface, $\psi_\beta$ le potentiel électrostatique au niveau de l'IHP, $\psi_d$ le potentiel électrostatique au niveau de l'OHP, et $\sigma_0$ , $\sigma_\beta$ et $\sigma_d$ les densités de charge de surface, de l'IHP et de l'OHP respectivement) [141].....	46
Fig. I.32 - Représentation schématique de l'énergie potentielle totale $V_T = V_A + V_R$ en fonction de la distance. a) les surfaces des particules se repoussent fortement ; b) les surfaces des particules sont en équilibre stable dans le minimum secondaire s'il est assez prononcé ; c) les surfaces des particules, en équilibre instable, donnent lieu à une agrégation limitée et une floculation lente des particules [142].....	47
Fig. I.33 – Stabilisation par adsorption de molécules chargées (voie électrostatique).....	48
Fig. I.34 – Stabilisation par adsorption de macromolécules ou de molécules tensioactives (voie stérique).....	48
Fig. I.35 - Diagrammes de stabilité d'un système $\text{ZnO}_{(\text{s})}\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C en fonction du pH [148].....	49
Fig. I.36 – Agents de fonctionnalisation envisagés pour la stabilisation électrostatique de ZnO.....	50
Fig. I.37 - Exemples d'agents de fonctionnalisation envisagés pour la stabilisation stérique de ZnO.....	51
Fig. I.38 – Image MET de nanoparticules d'Au fonctionnalisés par du dodécane-thiol [165].....	52
Fig. II.1 - Schéma du montage expérimental utilisé pour la synthèse de ZnO en milieu DEG.....	57

Fig. II.2 - Structure cristallographique de ZnO [173] et diffractogramme simulé des rayons X correspondant.....	58
Fig. II.3 – Diffractogrammes de rayons X et affinements Le Bail pour un modèle isotrope (a) et pour un modèle anisotrope selon l’axe (110) (b) de l’échantillon ZO-01. Pour chaque modèle, les données expérimentales sont présentées en rouge, les données calculées sont présentées en noir et la fonction différence apparaît en bleu.....	59
Fig. II.4 - Morphologie des particules de ZnO élaborées dans du DEG à 0,1 M et 160°C (échantillon ZO-01) : a) cliché MEB and b) cliché MET d’agrégats; schéma descriptif c) d’un agrégat et d) d’une cristallite.....	60
Fig. II.5 - Spectres de réflexion diffuse pour la poudre ZnO (ZO-01) issue de la synthèse en milieu DEG et comparaison avec des spectres obtenus pour des poudres de ZnO obtenues par procédé Pechini avec différentes températures de recuit [54].....	61
Fig. II.6 – Spectre d’ « absorbance » d’une dispersion de ZO-01 en milieu DEG.....	62
Fig. II.7– Nucléation et croissance selon le modèle de LaMer [175].....	62
Fig. II.8 – Suivi cinétique par spectroscopie en transmission de la synthèse de l’échantillon ZO-01.....	63
Fig. II.9 – Analyse dilatométrique d’une pastille de ZO-01 lors d’un phénomène de montée en température de la température ambiante à 1000°C (vitesse de montée en température : 2°C/min).....	65
Fig. II.10 - Diffractogrammes de rayons X des particules ZO-01 avant et après recuit à différentes températures.....	65
Fig. II.11 – Evolution de la taille des cristallites (a) et des surfaces spécifiques réelles et calculées (b) en fonction de la température de recuit.....	66
Fig. II.12 – Morphologie des particules de ZnO en fonction de la température de recuit. ....	67
Fig. II.13 - Influence de la température de palier sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	70
Fig. II.14 – Influence de la durée du palier sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	71
Fig. II.15 – Etude granulométrie en fonction de la température de synthèse et du temps de palier par traitement d’images MET (échantillons ZO-01, ZO-02, ZO-03, ZO-04 et ZO-05). ....	72
Fig. II.16 – Influence de la concentration en précurseur sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	73
Fig. II.17 - Clichés MET d’agglomérats de ZnO faiblement cohésifs et de nanocristallites dispersées : a,b) échantillon élaboré à 0,1 M, c,d) échantillon élaboré à 0,5 M et e,f) échantillon élaboré à 0,9 M.....	74
Fig. II.18 – Influence de la nature du polyol sur les diffractogrammes de rayons X de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	75
Fig. II.19 - Clichés MET d’agglomérats de ZnO faiblement cohésifs et de nanocristallites dispersées : a,b,c,d,e) clichés d’échantillons élaborés respectivement avec 0, 50, 75, 90 et 100 % d’hexanol, f) cliché à plus fort grossissement obtenu pour un échantillon élaboré avec 100 % d’hexanol.....	77
Fig. II.20 - Evolution des paramètres de maille extraits des affinements de diffraction de rayons X en fonction de la taille des cristallites, et cela pour différents composés ZnO.....	78

Fig. II.21 – Schéma explicitant le calcul des valences de liaison ( $bv$ ) pour des couches de liaisons successives, de la surface au cœur du matériau, en considérant le plan de coupe perpendiculaire à l'axe b.....	79
Fig. II.22 – Evolution calculée de la longueur de liaison ( $a$ ) et de l'épaisseur de couche ( $b$ et zoom) (d'après des projections sur l'axe vertical de la surface de coupe) pour des couches successives de liaisons, de la surface vers le cœur du matériau, comme illustré en Fig. II.21.....	80
Fig. II.23 - Coefficient d'expansion des paramètres de maille perpendiculaire à la section plan calculé en considérant les valences de liaison pour des plans successifs de la surface vers le cœur.....	81
Fig. II.24 – Représentation d'un site tétraédrique isotrope (à gauche), d'un site tétraédrique dans une structure würtzite (au milieu) et étalement des positions atomiques $z$ lors de la simulation de vibrations thermiques (à droite).....	82
Fig. II.25 – Relation linéaire entre la position atomique $z$ et le rapport $c/a$ pour des composés de type würtzite proposée par O'Keefe et Hyde (la loi est tracée en présence des valeurs expérimentales de la littérature [189]). Les valeurs obtenues par Albertsson <i>et coll.</i> [190] pour la zincite analysée à différentes températures sont aussi représentées dans la zone grisée.....	83
Fig. II.26 – Energie de valence en fonction du rapport $c/a$ et du paramètre de maille $a$ , calculé par DFT (approximation GGA), pour le groupe d'espace $P6_3mc$ . Dans chaque cas (c'est-à-dire pour des valeurs de $c/a$ et $a$ fixées), la valeur optimale pour la position $z$ a été calculée (valeur entre parenthèses).....	83
Fig. II.27 – Modélisation de l'évolution de la position atomique $z$ avec le rapport $c/a$ pour une maille de volume minimisée obtenue pour un composé de structure de type würtzite avec : différentes distances $L_0$ cation-anion mais avec des valences identiques (à gauche), différentes valeurs de valence mais avec des distances $L_0$ identiques (à droite).....	84
Fig. II.28 – Evolution des longueurs de liaison $L_1$ et $L_2$ en fonction de l'aplatissement/extension des tétraèdres pour une structure avec une valence $V = 2$ et un paramètre $r_0 = 1,723 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire des paramètres identiques à un composé ZnO de structure würtzite).....	85
Fig. II.29 – Représentation de la fonction $-(1/L_2+3/L_1)$ calculée pour différents rapports $c/a$ et différentes intensités de vibration de l'atome central : a) $\Delta z = 0$ , b) $\Delta z = 0,005$ , c) $\Delta z = 0,01$ .....	86
Fig. II.30 – Concentrations en $\text{Ga}^{3+}$ et $\text{In}^{3+}$ dans les particules de ZnO dopé au gallium et à l'indium par rapport à la concentration en dopant initialement dans le DEG.....	88
Fig. II.31 – Cliché MET d'un échantillon de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire.....	89
Fig. II.32 – Diffractogrammes de rayons X de particules dopées au gallium (image de gauche) et de particules dopées à l'indium (image de droite) élaborées en voie DEG.....	89
Fig. II.33 – Affinements de type Rietveld pour un échantillon ZnO pur (en haut) et un échantillon ZnO dopé avec 2,8 % molaire en gallium (en bas). Ici de la poudre LiF a été introduite dans des proportions similaires dans les deux échantillons (à savoir 10 % massique).....	90
Fig. II.34 – Evolution du rapport $c/a$ avec la concentration en dopant pour ZnO dopé au gallium (à gauche) et ZnO dopé à l'indium (à droite).....	92
Fig. II.35 – Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium (en haut) et des particules de ZnO dopé à l'indium (en bas).....	93
Fig. II.36 – Evolution de l'absorption infrarouge en fonction de la concentration en dopant dans le cas de particules dopées au gallium (à gauche) et dans le cas de particules dopées à l'indium (à droite).....	94

Fig. II.37 – Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire avant et après recuit sous air à différentes températures.....	95
Fig. II.38 - Spectres de réflexion diffuse des particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire recuites sous air puis réactivées sous argon. Ces spectres sont présentés en comparaison avec le spectre de référence obtenu pour les particules de ZnO dopé au gallium à 2,8 % molaire crues.....	96
Fig. II.39 – Diffractogrammes de rayons X de particules dopées au gallium à 2,8 % molaire avant et après recuit sous air pendant 3h et à différentes températures : 400, 600, 800 et 1000°C.....	96
Fig. II.40 – Diffractogrammes de rayons X et affinements Rietveld pour un modèle anisotrope selon l'axe (110) d'un échantillon de ZnO dopé à 2,8 % molaire de gallium. Les données expérimentales et calculées apparaissent superposées en haut de l'image, et la fonction différence est présentée en bas de l'image. Entourés en rouge, se trouvent les pics de diffraction correspondant à la phase ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	97
Fig. II.41 – Evolutions en « cloche » répertoriée dans la littérature pour la conductivité pour de films minces de ZnO dopé à l'aluminium [198] (a) ou au gallium [199] (b) en fonction du taux de dopant.....	98
Fig. II.42 – Comparaison de l'évolution de l'absorption dans le proche infrarouge (800-2500 nm) et de l'évolution de la concentration en densité électronique selon le modèle de « triple défaut » en fonction de la concentration en Ga <sup>3+</sup> .....	99
Fig. II.43 – Calculs de liaisons de valence autour d'un oxygène dans trois situations différentes : a) l'oxygène est entouré de quatre Zn <sup>2+</sup> , b) l'oxygène est entouré de trois Zn <sup>2+</sup> et d'un Ga <sup>3+</sup> , c) l'oxygène est entouré d'un Zn <sup>2+</sup> et d'un « triple défaut ».....	100
Fig. III.1 -Stratégies de mise en forme utilisées pour optimiser les propriétés de transmission dans le visible des dispersions de particules de ZnO synthétisées en voie polyol (cf. II.1.1).....	105
Fig. III.2 – Structure cristallographique du fluorure de zinc et du fluorure de magnésium (type rutile) avec les cations métalliques au centre des octaèdres formés par les ions fluor.....	106
Fig. III.3 – Courbe d'étalonnage de l'électrode spécifique de fluor (ici LaF3) par des solutions de NaF.....	107
Fig. III.4 – Clichés MET de particules a) avant (ZO-13) et b) après fluoration par plasma (exemple du ZO-ZF-01).....	108
Fig. III.5 – Comparaison des spectres XPS a) d'un échantillon de ZnO dopé au gallium (ZO-13) et b) d'un échantillon de ZnO dopé au gallium après fluoration par plasma de CF <sub>4</sub> à température ambiante (ZO-ZF-01).....	108
Fig. III.6 – Comparaison des spectres XPS haute résolution d'un échantillon de ZnO dopé au gallium après fluoration par plasma de CF <sub>4</sub> à température ambiante (ZO-ZF-01) et après fluoration par plasma de C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> à température ambiante (ZO-ZF-03). Les analyses ont été effectuées avant et après décapage ionique et sont centrées autour des pics caractéristiques du fluor.....	109
Fig. III.7 - Spectre d'absorbance d'une dispersion de ZO-13 et d'une dispersion ZO-ZF-01 dans l'éthanol....	110
Fig. III.8 – Caractérisation des propriétés optiques des poudres : a) phénomènes optiques lors d'une mesure en transmission à travers un film composite ; b) phénomènes optiques mis en jeu lors d'une mesure de réflexion diffuse d'un mélange de poudres ZnO et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	110
Fig. III.9 - Mesures de réflexion diffuse dans la gamme de longueur d'onde du visible et rapports (K/S) associés pour des mélanges 50/50 (rapport massique) de poudres : a) ZO-13/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et b) ZO-ZF-01/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	112



Fig. III.10 - K/S moyen sur la gamme du visible pour des mélanges ZO-13/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et ZO-ZF-01/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du pourcentage massique de « poudre blanche » (ZO-13 ou ZO-ZF-01 respectivement). Note : la poudre utilisée pour l'élaboration de ZO-ZF-01 par fluoration plasma n'est pas issue du même lot que la poudre ZO-13 analysée ; des différences de morphologie sont donc très probablement à l'origine du faible décalage du coefficient S. ....	112
Fig. III.11 - Représentation schématique du procédé d'encapsulation de particules de ZnO par des fluorures métalliques. Dans cette figure, S fait référence au solvant : méthanol pour MgF <sub>2</sub> , méthanol avec quelques traces d'eau pour ZnF <sub>2</sub> . P1 et P2 font référence aux pressions à l'intérieur du système.....	113
Fig. III.12 - (a) Image STEM d'un échantillon de ZnO@MgF <sub>2</sub> , (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn, Mg et F, (c-e) Cartographies STEM-EDX de Zn, Mg et F respectivement.....	115
Fig. III.13 - (a) Image STEM d'un échantillon de ZnO@ZnF <sub>2</sub> , (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn et F, (c-d) Cartographies STEM-EDX de Zn et F respectivement.....	116
Fig. III.14 - Diffractogrammes de rayons X de particules cœur-écorce ZnO@MgF <sub>2</sub> avant et après recuit à différentes températures (4 h sous atmosphère d'argon). Les pics de diffraction sont attribués à une structure de type würtzite ZnO (sur la figure de gauche). Le pic le plus intense de MgF <sub>2</sub> est exalté avec l'augmentation de la température de recuit (sur la figure de droite).....	117
Fig. III.15 - Mesures de réflexion diffuse dans la gamme de longueur d'onde du visible (400-800 nm) et rapports (K/S) associés pour des mélanges 50/50 (rapport massique) de poudres : a) ZnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) ZnO@MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , c) MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	118
Fig. III.16 - K/S moyen sur la gamme du visible pour des mélanges ZnO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO@MgF <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du pourcentage massique de ZnO, MgF <sub>2</sub> et ZnO@MgF <sub>2</sub> respectivement. Les valeurs réelles sont représentées par des points noirs alors que les traits en pointillés correspondent aux courbes issues des simulations. Les courbes K/S ont été modélisées à partir de l'équation III.5.....	118
Fig. III.17 - Schématisation de l'élaboration d'un film par sérigraphie.....	119
Fig. III.18 - Mesures de rugosité autour d'une marche pour un film de particules de ZnO élaboré par sérigraphie : cartographie de surface (à gauche) et profils selon z (c'est-à-dire en épaisseur) des coupes X et Y (à droite) autour d'une marche créée par abrasion du film.....	120
Fig. III.19 - Photographies (à gauche) des films obtenus par sérigraphie pour différents types de poudres : a) poudre de ZnO, b) mélange de poudres ZnO (98,7 % mass.) et MgF <sub>2</sub> (1,3 % mass.), c) poudre ZnO@MgF <sub>2</sub> , et mesures de transmission directe sur la gamme de longueur d'onde du visible associées (à droite).....	120
Fig. III.20 - Représentation schématique d'une particule cœur-écorce.....	122
Fig. III.21 - Schéma du procédé d'élaboration de coques de silice autour des particules de ZnO.....	122
Fig. III.22 - Micrographies MET d'agglomérats de ZnO submicroniques pour la réalisation de ZO-01@SiO <sub>2</sub> avant (a) et après (b-c) addition du TEOS dans le milieu réactionnel.....	123
Fig. III.23 - Images STEM d'un échantillon de ZO-01@SiO <sub>2</sub> pour une écorce de silice souhaitée de 30 nm (b) Cartographie STEM-EDX avec superposition des signaux de Zn et Si, (c-d) Cartographies STEM-EDX de Zn et Si respectivement.....	124
Fig. III.24 - Micrographies MET des particules de ZO-01@SiO <sub>2</sub> avant (a) et après (b) ajout d'HCl. Micrographies MET des particules de ZO-12@SiO <sub>2</sub> avant (c) et après (d) ajout d'HCl.....	125
Fig. III.25 - Clichés MET permettant d'apprécier les épaisseurs des coques de silice des particules ZO-01@SiO <sub>2</sub> et ZO-12@SiO <sub>2</sub> .....	125

Fig. III.26 – Spectres UV-Visible de dispersions de particules de ZnO et de ZnO@SiO <sub>2</sub> dans l'eau. A gauche, les courbes obtenues pour des agglomérats de ZnO submicroniques. A droite, les courbes obtenues pour des nanoparticules de ZnO de 30 nm. Les mesures ont été effectuées pour des concentrations en ZnO similaires (c'est-à-dire pour des valeurs d'absorption à 340 nm comparables).....	126
Fig. III.27- Spectres UV-Visible de dispersions de ZnO élaborées en milieu DEG pour différentes concentrations en ZnO. Il est à noter que la limite de détection de l'appareillage est atteinte pour des valeurs de $-\log(T)$ supérieures à 4. ....	128
Fig. III.28 – Comportement prévisionnel de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour une dispersion de ZnO de type agglomérats submicroniques pour différentes situations : dilution (flèche bleue), désagglomération (flèche verte) ou dissolution des particules (flèche rouge).....	129
Fig. III.29 – Suivi cinétique de spectres UV-Visible pour une solution de ZO-01-citrate et courbes représentants l'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm associée à ces mesures. En bleu, la courbe référence pour le ZO-01 dans un mélange DEG-eau-éthanol (50, 1 et 49 % volumique respectivement).....	132
Fig. III.30 – Suivi cinétique de spectres UV-Visible pour une solution de ZO-01-acétate et courbe représentant l'évolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm associée à ces mesures. En bleu, la courbe référence pour le ZO-01 dans du DEG.....	132
Fig. III.31 – Evolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm au cours du temps (de t <sub>0</sub> à plusieurs jours) pour différentes concentrations en acide acétique dans le mélange initial. En gris, la courbe référence pour le lot ZO-01.....	133
Fig. III.32 – Procédé de fonctionnalisation des particules de ZnO, élaborées au préalable par synthèse en milieu DEG, par un thioalcane. Ici, exemple de fonctionnalisation par l'hexadécane-thiol (HDT).....	134
Fig. III.33 – a) Photographie d'un échantillon de ZO-13-HDT dans CHCl <sub>3</sub> avant (à gauche) et après (à droite) passage aux ultrasons. b) Photographie d'un échantillon de ZO-13-DDT dans CHCl <sub>3</sub> .....	136
Fig. III.34 - Clichés MET d'échantillons de ZO-13, de ZO-13-HDT et de ZO-13-DDT.....	136
Fig. III.35 - Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de ZO-13-HDT.....	137
Fig. III.36 – Spectre FTIR mesuré par réflexion diffuse, après correction de la ligne de base, pour des échantillons a) ZO-13-HDT et b) ZO-13-DDT (à droite). Les courbes obtenues sont représentées par une ligne continue. En pointillés est représentée la référence pour l'échantillon ZO-13.....	138
Fig. III.37 - Spectres UV-Vis de suspensions de ZO-HDT-2 sans US et ZO-HDT-2 dans le chloroforme.....	139
Fig. III.38 – Evolution de l'absorption à 340 nm en fonction de la diffusion à 500 nm pour une suspension de ZO-13-HDT-2 dans le chloroforme en fonction du temps passé aux ultrasons. En gris, la courbe référence pour un lot de ZO-13 dans le chloroforme.....	139
Fig. III.39 - Spectres UV-Vis et NIR a) de suspensions de ZO-13-HDT et ZO-13-HDT-2 dans du chloroforme et b) d'une suspension de ZO-13-DDT dans le chloroforme.....	140
Fig. III.40 – Spectres de réflexion diffuse 200-2300 nm de poudres ZO-13, ZO-13-HDT et ZO-13-DDT.....	141
Fig. III.41 – Spectres de transmission dans le visible de dispersions de ZO-13-HDT dans le chloroforme pour différentes concentrations en HDT après passage aux ultrasons.....	142
Fig. IV.1 – Appareil d'analyse ICP-OES et schéma de principe d'un photomètre de flamme [231]. ....	151
Fig. IV.2– Schéma de principe d'une analyse CHNS [232].....	152

Fig. IV.3 - Interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [234].....	156
Fig. IV.4 – Éléments d'un microscope électronique à transmission [233].....	157
Fig. IV.5 – Schéma d'un profilomètre optique de type WYCO NT1100 de Veeco [235].....	159
Fig. IV.6 – Appareil de mesure de surface spécifique utilisé au laboratoire (modèle Autosorb-1 de Quantachrome).....	160
Fig. IV.7 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau lors d'une mesure en transmission.....	160
Fig. IV.8 – Schéma d'un dilatomètre horizontal à poussoir.....	161

# Liste des tableaux

Tableau I.1 - Récapitulatif des dopants pour les matrices TCO usuelles [25, 26, 29, 34, 35].....	27
Tableau I.2 – Limites de solubilité pour quelques matériaux ZnO dopés de type n selon la littérature.....	42
Tableau I.3 – Tableau récapitulatif des modes de stabilisation possible en fonction du milieu de dispersion.....	49
Tableau II.1 - Paramètres de maille, tailles de cristallites et facteurs de reliabilité pour l'échantillon ZO-01 déterminés par affinement selon un modèle isotrope et selon un modèle anisotrope selon l'axe (110).....	59
Tableau II.2 – Surfaces spécifiques mesurées par BET et surfaces spécifiques calculées, estimées en considérant la totalité de la surface développée par les cristallites, en fonction de la température de recuit.....	66
Tableau II.3 - Récapitulatif des conditions de synthèse étudiées pour l'élaboration de particules de ZnO.....	69
Tableau II.4 - Influence de la température de palier sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites selon les directions (100) et (002) de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	70
Tableau II.5 - Influence de la durée du palier sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	71
Tableau II.6 – Influence de la concentration en précurseur sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.	73
Tableau II.7 – Influence de la nature du polyol sur les paramètres de maille et sur la taille des cristallites, selon les directions (100) et (002), de particules de ZnO obtenues par le procédé polyol.....	76
Tableau II.8 – Résultats extraits des affinements Rietveld effectués sur les particules de ZnO dopé au gallium.....	91
Tableau II.9 - Résultats extraits des affinements Rietveld effectués sur les particules de ZnO dopé à l'indium.....	91
Tableau III.1 – Récapitulatif des échantillons réalisés par fluoration par plasma à partir du lot ZO-13 sur une durée de deux fois 2 h.....	106
Tableau III.2 - Taux de carbone (%) dans les poudres ZnO@ZnF <sub>2</sub> et ZnO@MgF <sub>2</sub> en fonction de la température de recuit (4h sous atmosphère d'argon).....	115
Tableau III.3 – Coefficients de diffusion des poudres ZnO, MgF <sub>2</sub> et ZnO@MgF <sub>2</sub> relativement au coefficient de diffusion d'une même poudre Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	119
Tableau III.4 – Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de particules cœur écorce ZO-01@SiO <sub>2</sub> et ZO-12@SiO <sub>2</sub> .....	123
Tableau III.5 – Valeurs de l'absorbance à 340 nm et à 500 nm pour des dispersions d'agglomérats submicroniques de ZnO dans le DEG.....	129
Tableau III.6 - Taux de carbone, d'hydrogène et de soufre (% mass.) dans les poudres ZnO avant et après fonctionnalisation à l'HDT.....	138
Tableau III.7 – Effet de la concentration en HDT sur la désagglomération des particules. ....	142



## Références bibliographiques

---

- [1] Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie. Indicateurs de développement durable nationaux. Consommation d'énergie des secteurs résidentiel et tertiaire. [www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr), consultée le 28.03.13.
- [2] L'Agence Locale de l'Energie de l'agglomération lyonnaise (ALE). Vitrages performants. [www.ale-lyon.org](http://www.ale-lyon.org), consultée le 10.06.13.
- [3] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Espace Eco-citoyens. Parois vitrées. [www.ecocitoyens.ademe.fr](http://www.ecocitoyens.ademe.fr), consultée le 28.03.13.
- [4] P. R. D. Marchio. *Introduction aux transferts thermiques*. Les Presses de l'École des Mines, 2003, ISBN 2-911762-44-4.
- [5] J. E. A.M. Bianchi, Y. Fautrelle. *Transferts thermiques*. Ed. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 2004, ISBN 2-88074-496-2.
- [6] L. Joret and A. Prost. Vitrages à isolation thermique renforcée. *Techniques de l'ingénieur*, réf. BE9080, 1999.
- [7] B. Valeur. *Lumière et luminescence : Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*. Belin, 2005, ISBN 978-2-7011-3603-5.
- [8] Saint-Gobain Glass. SGG Cool Lite® SKN. [www.saint-gobain-glass.com](http://www.saint-gobain-glass.com), consultée le 30.09.13.
- [9] M. Elias and J. Lafait. *La couleur. Lumière, vision et matériaux*. Belin, 2006, ISBN 2-7011-4192-3.
- [10] R. Tilley. *Colour and The Optical Properties of Materials : An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour*. Wiley, 2011, ISBN 978-0471851981.
- [11] C. F. Bohren, D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 1998, ISBN 0-471-29340-7.
- [12] M. Lechner. Influence of Mie scattering on nanoparticles with different particle sizes and shapes: Photometry and analytical ultracentrifugation with absorption optics. *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 70, n° 3, pp. 361–369, 2005.
- [13] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 2005, ISBN 978-2-10-049710-2.
- [14] T. Coutts, D. Young, and X. Li. Characterization of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 8, pp. 58–65, 2000.
- [15] I. Saadeddin. Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ceramics and thin films. *Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1*, 2007.
- [16] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color, The fifteen causes of color*. John Wiley & Sons, 2001, ISBN 0-471-39106-9, 2001.
- [17] Y. Caglar. Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 560, pp. 181–188, 2013.
- [18] Y. Zhu, R. Mendelsberg, J. Zhu, J. Han, and A. Anders. Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition. *Applied Surface Science*, vol. 265, pp. 738–744, 2013.

- [19] P. Callet. Couleur et apparence visuelle - L'aspect métallique. *Techniques de l'Ingénieur*, réf. AF3252, 2007.
- [20] P. Alippi, P. La Rocca, and G. Bachelet. Alkali-metal plasmons, pseudopotentials, and optical sum rules. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 55, n° 20, pp. 13835–13841, 1997.
- [21] B. Karlsson, E. Valkonen, T. Karlsson, and C.-G. Ribbing. Materials for solar-transmitting heat-reflecting coatings. *Thin Solid Films*, vol. 86, n° 1, pp. 91–98, 1981.
- [22] C. Guillén and J. Herrero. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 1–17, Oct. 2011.
- [23] R. Martín-Palma, R. Gago, M. Vinnichenko, and J. Martínez-Duart. In-depth optical and structural study of silver-based low-emissivity multilayer coatings for energy-saving applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, n) 11, pp. 1554–1557, 2004.
- [24] M. Bartek, J. Correia, and R. Wolffenbuttel. Silver-based reflective coatings for micromachined optical filters. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9, n° 2, pp. 162–165, 1999.
- [25] K. Chopra, S. Major, and D. Pandya. Transparent conductors – A status review. *Thin Solid Films*, vol. 102, n° 1, pp. 1–46, 1983.
- [26] R. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 8, pp. 52–57, 2000.
- [27] K. Badeker. Über die elektrische leitfähigkeit und die thermoelektrische kraft einiger schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.*, p. 749–766, 1907.
- [28] R. Chandiramouli and B. Jeyaprakash. Review of CdO thin films. *Solid State Sciences*, vol. 16, n° 0, pp. 102–110, Feb. 2013.
- [29] T. Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, n° 4, pp. S35–S44, 2005.
- [30] G. Exarhos and X.-D. Zhou. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 18, pp. 7025–7052, 2007.
- [31] H. Mizoguchi and P. Woodward. Electronic structure studies of main group oxides possessing edge-sharing octahedra: Implications for the design of transparent conducting oxides. *Chemistry of Materials*, vol. 16, n° 25, pp. 5233–5248, 2004.
- [32] H. Hosono, Y. Yamashita, N. Ueda, H. Kawazoe, and K.-I. Shimidzu. New amorphous semiconductor: 2CdO-PbO<sub>x</sub>. *Applied Physics Letters*, vol. 68, n° 5, pp. 661–663, 1996.
- [33] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, pp. 263–267, 2003.
- [34] T. Minami. New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 8, pp. 38–44, 2000.
- [35] A. Dawar and J. Joshi. Semiconducting transparent thin films: their properties and applications. *Journal of Materials Science*, vol. 19, n° 1, pp. 1–23, 1984.
- [36] A. Walsh, J. Da Silva, and S.-H. Wei. Multi-component transparent conducting oxides: Progress in materials modeling. *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 23, n° 33, 2011.
- [37] Y. Sato, J. Kiyohara, A. Hasegawa, T. Hattori, M. Ishida, N. Hamada, N. Oka, and Y. Shigesato. Study on inverse spinel zinc stannate, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 4, pp. 1304–1308, 2009.

- [38] D. Young, H. Moutinho, Y. Yan, and T. Coutts. Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate,  $Zn_2SnO_4$ , thin films. *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 1, pp. 310–319, 2002.
- [39] J. Phillips, J. Kwo, G. Thomas, S. Carter, R. Cava, S. Hou, J. Krajewski, J. Marshall, W. Peck, D. Rapkine, and R. Van Dover. Transparent conducting thin films of  $GaInO_3$ . *Applied Physics Letters*, vol. 65, n° 1, pp. 115–117, 1994.
- [40] D. O’Neil, V. Kuznetsov, R. Jacobs, M. Jones, and P. Edwards. Structural, optical and electrical properties of  $In_4Sn_3O_{12}$  films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 123, n° 1, pp. 152–159, 2010.
- [41] H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng, and C.-C. Tseng. The effect of ITO films thickness on the properties of flexible organic light emitting diode. *Optics Communications*, vol. 259, n° 1, pp. 187–193, 2006.
- [42] C. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, and D. Morel. Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 224–229, 2005.
- [43] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, vol. 432, n° 7016, pp. 488–492, 2004.
- [44] N. Dehuff, E. Kettenring, D. Hong, H. Chiang, J. Wager, R. Hoffman, C.-H. Park, and D. Keszler. Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer. *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 6, 2005.
- [45] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, n° 1, pp. 63–75, 2003.
- [46] B. Lewis and D. Paine. Applications and processing of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 8, pp. 22–27, 2000.
- [47] M. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro, and N. Al-Dahoudi. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials*, vol. 26, n° 2, pp. 155–162, 2004.
- [48] I. Hamberg, A. Hjortsberg, and C. Granqvist. High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide. *Applied Physics Letters*, vol. 40, n° 5, pp. 362–364, 1982.
- [49] J. Song, Y. Kim, and Y. Kang. Preparation of indium tin oxide nanoparticles and their application to near IR-reflective film. *Current Applied Physics*, vol. 6, n° 4, pp. 791–795, 2006.
- [50] K. Maki, N. Komiya, and A. Suzuki. Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD. *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, pp. 224–228, 2003.
- [51] Saint-Gobain Glass France. Vitrage muni d’un empilement de couches minces réfléchissant les infrarouges et/ou le rayonnement solaire. *Patent WO 03010105*, 2003.
- [52] Saint-Gobain Glass France. Substrat muni d’un empilement à propriétés thermiques. *Patent WO2009122090A2*, 2009.
- [53] 3M. Multilayer infrared reflecting optical body. *Patent US 6451414*, 2002.
- [54] H. Serier. Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques. *Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1*, 2009.
- [55] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, and L. Nicole. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, n° 1-2, pp. 3–39, 2010.



- [56] W. Tang and D. Cameron. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, vol. 238, no. 1, pp. 83–87, 1994.
- [57] M. Hilgendorff, L. Spanhel, C. Rothenhäusler, and G. Müller. From ZnO colloids to nanocrystalline highly conductive films. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 10, pp. 3632–3637, 1998.
- [58] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. Helms, and D. Milliron. Tunable infrared absorption and visible transparency of colloidal aluminum-doped zinc oxide nanocrystals. *Nano Letters*, vol. 11, n° 11, pp. 4706–4710, 2011.
- [59] S. Prahl. Mie Scattering Calculator. [http://omlc.ogi.edu/calc/mie\\_calc.html](http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html), consultée le 24.04.13.
- [60] Ü. Özgür, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 4, pp. 1–103, 2005.
- [61] L. Schmidt-Mende and J. MacManus-Driscoll. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, vol. 10, n° 5, pp. 40–48, 2007.
- [62] G. Luka, T. Krajewski, L. Wachnicki, B. Witkowski, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, E. Guzewicz, and M. Godlewski. Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 207, n° 7, pp. 1568–1571, 2010.
- [63] Q. Zhang, C. Dandeneau, X. Zhou, and C. Cao. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, vol. 21, n° 41, pp. 4087–4108, 2009.
- [64] N. Vorobyeva, M. Rumyantseva, D. Filatova, E. Konstantinova, D. Grishina, A. Abakumov, S. Turner, and A. Gaskov. Nanocrystalline ZnO(Ga): Paramagnetic centers, surface acidity and gas sensor properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 182, pp. 555–564, 2013.
- [65] S. Jha, J.-C. Qian, O. Kutsay, J. Kovac Jr, C.-Y. Luan, J. Zapien, W. Zhang, S.-T. Lee, and I. Bello. Violet-blue leds based on p-GaN/n-ZnO nanorods and their stability. *Nanotechnology*, vol. 22, n° 24, 2011.
- [66] Z. Deng, M. Chen, A. Gu, and L. Wu. A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n° 1, pp. 16–22, 2008.
- [67] H.-H. Ko, H.-T. Chen, F.-L. Yen, W.-C. Lu, C.-W. Kuo, and M.-C. Wang. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanocrystallite powders coated with 9 mol % ZnO for cosmetic applications in sunscreens. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 13, n° 2, pp. 1658–1669, 2012.
- [68] R. Hoffman, B. Norris, and J. Wager. ZnO-based transparent thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, vol. 82, n° 5, pp. 733–735, 2003.
- [69] D. Taïnoff. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. *Ph.D. dissertation, Université Claude - Bernard Lyon 1*, 2009.
- [70] K.-S. Kim, H. Kim, and C. Lee. Effect of growth temperature on ZnO thin film deposited on SiO<sub>2</sub> substrate. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 98, n° 2, pp. 135–139, 2003.
- [71] K. Haga, T. Suzuki, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. Zhang, and Y. Segawa. High-quality ZnO films prepared on Si wafers by low-pressure MO-CVD. *Thin Solid Films*, vol. 433, n° 1-2 SPEC., pp. 131–134, 2003.
- [72] X. Meng, B. Lin, and Z. Fu. Influence of CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> on the room temperature photoluminescence of ZnO films prepared by CVD. *Journal of Luminescence*, vol. 126, n° 1, pp. 203–206, 2007.
- [73] Y. Sun, D. Riley, and M. Ashfbld. Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 31, pp. 15186–15192, 2006.

- [74] T.-L. Phan, S. Yu, R. Vincent, N. Dan, and W. Shi. Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures. *Journal of Luminescence*, vol. 130, n° 7, pp. 1142–1146, 2010.
- [75] J.-H. Park and J.-G. Park. Synthesis of ultrawide ZnO nanosheets. *Current Applied Physics*, vol. 6, n° 6 SPEC. ISS., pp. 1020–1023, 2006.
- [76] C.-F. Jin, X. Yuan, W.-W. Ge, J.-M. Hong, and X.-Q. Xin. Synthesis of ZnO nanorods by solid state reaction at room temperature. *Nanotechnology*, vol. 14, n° 6, pp. 667–669, 2003.
- [77] S. Mishra, R. Srivastava, and S. Prakash. Photoluminescence and photoconductivity studies of ZnO nanoparticles prepared by solid state reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, n° 1, pp. 125–134, 2013.
- [78] T. Tsuzuki and P. McCormick. ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Scripta Materialia*, vol. 44, n° 8-9, pp. 1731–1734, 2001.
- [79] J. Lu, K. Ng, and S. Yang. Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 4, pp. 1095–1101, 2008.
- [80] B. Barros, R. Barbosa, N. Dos Santos, T. Barros, and M. Souza. Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, vol. 42, n° 12, pp. 1348–1351, 2006.
- [81] J. Cai, G. Ni, G. He, and Z. Wu. Red luminescence in ZnO films prepared by a glycol-based Pechini method. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, vol. 372, n° 22, pp. 4104–4108, 2008.
- [82] C. Sánchez, J. Doria, C. Paucar, M. Hernandez, A. Mósquera, J. Rodríguez, A. Gómez, E. Baca, and O. Morán. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, n° 17, pp. 3679–3684, 2010.
- [83] L. Tang, B. Zhou, J. Zhao, X. Lv, F. Sun, and Z. Wang. Synthesis of morphological ZnO particles by a facile solution-based chemical method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 332, n° 1, pp. 43–49, 2009.
- [84] Z. Zhou, Y. Ding, X. Zu, and Y. Deng. ZnO spheres and nanorods formation: their dependence on agitation in solution synthesis. *Journal of Nanoparticle Research*, pp. 1–8, 2010.
- [85] N. Pesika, Z. Hu, K. Stebe, and P. Searson. Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, n° 28, pp. 6985–6990, 2002.
- [86] M. Raula, M. Rashid, T. Paira, E. Dinda, and T. Mandal. Ascorbate-assisted growth of hierarchical ZnO nanostructures: Sphere, spindle, and flower and their catalytic properties. *Langmuir*, vol. 26, n° 11, pp. 8769–8782, 2010.
- [87] B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for zinc at 25–300°C. *Corrosion Science*, vol. 39, n° 1, pp. 107–114, 1997.
- [88] S. Xu, Z.-H. Li, Q. Wang, L.-J. Cao, T.-M. He, and G.-T. Zou. A novel one-step method to synthesize nano/micron-sized ZnO sphere. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 465, n° 1-2, pp. 56–60, 2008.
- [89] Q. Zhong and E. Matijević. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, n° 3, pp. 443–447, 1996.
- [90] Q. Xie, Z. Dai, J. Liang, L. Xu, W. Yu, and Y. Qian. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties. *Solid State Communications*, vol. 136, n° 5, pp. 304–307, 2005.
- [91] Y. Gao, W. Zhang, X. Wu, Y. Xia, G. Huang, L. Xu, J. Shen, G. Siu, and P. Chu. Hydrothermal self-assembling of ZnO nanorods into sphere-like superstructures and their optical characteristics. *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 5 part 1, pp. 1982–1987, 2008.

- [92] C.-L. Kuo, T.-J. Kuo, and M. Huang. Hydrothermal synthesis of ZnO microspheres and hexagonal microrods with sheetlike and platelike nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 43, pp. 20115–20121, 2005.
- [93] H. Zhang, D. Yang, S. Li, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, and D. Que. Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process. *Materials Letters*, vol. 59, n° 13, pp. 1696–1700, 2005.
- [94] H. Zhang, D. Yang, D. Li, X. Ma, S. Li, and D. Que. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process. *Crystal Growth and Design*, vol. 5, n° 2, pp. 547–550, 2005.
- [95] M. Mohajerani, M. Mazloumi, A. Lak, A. Kajbafvala, S. Zanganeh, and S. Sadrnezhad. Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route. *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 15, pp. 3621–3625, 2008.
- [96] P. Hoyer and H. Weller. Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n° 38, pp. 14096–14100, 1995.
- [97] J. Liu, E.-Z. Liu, H. Wang, N. Su, J. Qi, and J. Jiang. Surface magnetism in amine-capped ZnO nanoparticles. *Nanotechnology*, vol. 20, n° 16, 2009.
- [98] B. Cheng and E. Samulski. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chemical Communications*, vol. 10, n° 8, pp. 986–987, 2004.
- [99] C. Tay, S. Chua, and K. Loh. Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods on substrates pre-coated with ZnO nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 5, pp. 1278–1284, 2009.
- [100] F. Fievet, J. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics*, vol. 32-33, pp. 198–205, 1989.
- [101] D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, and F. Fievet. Preparation and morphological characterization of fine, spherical, monodisperse particles of ZnO. *Materials Science Forum*, vol. 152-153, pp. 339–342, 1994.
- [102] A. Müller, O. Heim, M. Panneerselvam, and M. Willert-Porada. Polyol method for the preparation of nanosized Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, boehmite and other oxides. *Materials Research Bulletin*, vol. 40, n° 12, pp. 2153–2169, 2005.
- [103] J. Wang, M. Yao, G. Xu, P. Cui, and J. Zhao. Synthesis of monodisperse nanocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, n° 1, pp. 6–9, 2009.
- [104] X. Hu, J. Gong, L. Zhang, and J. Yu. Continuous size tuning of monodisperse ZnO colloidal nanocrystal clusters by a microwave-polyol process and their application for humidity sensing. *Advanced Materials*, vol. 20, n° 24, pp. 4845–4850, 2008.
- [105] Y.-K. Tseng, M.-H. Chuang, Y.-C. Chen, and C.-H. Wu. Synthesis of 1d, 2d, and 3d ZnO polycrystalline nanostructures using the sol-gel method. *Journal of Nanotechnology*, 2012.
- [106] C. Li, Y. Zhao, L. Wang, G. Li, Z. Shi, and S. Feng. Polyol-mediated synthesis of highly water-soluble ZnO colloidal nanocrystal clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n° 2, pp. 217–220, 2010.
- [107] Y. Tay, S. Li, F. Boey, Y. Cheng, and M. Liang. Growth mechanism of spherical ZnO nanostructures synthesized via colloid chemistry. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 394, n° 2, pp. 372–376, 2007.
- [108] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, and F. Villain. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, n° 1-3, pp. 261–265, 2003.

- [109] A. Dakhlaoui, M. Jendoubi, L. Smiri, A. Kanaev, and N. Jouini. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 16, pp. 3989–3996, 2009.
- [110] B. Chieng and Y. Loo. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*, vol. 73, pp. 78–82, 2012.
- [111] Q. Zhang, T. Chou, B. Russo, S. Jenekhe, and G. Cao. Polydisperse aggregates of ZnO nanocrystallites: A method for energy-conversion-efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n° 11, pp. 1654–1660, 2008.
- [112] O. Yildirim and C. Durucan. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, n° 2, pp. 944–949, 2010.
- [113] P. Dolcet, M. Casarin, C. MacCato, L. Bovo, G. Ischia, S. Gialanella, F. Mancin, E. Tondello, and S. Gross, Miniemulsions as chemical nanoreactors for the room temperature synthesis of inorganic crystalline nanostructures: ZnO colloids. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 4, pp. 1620–1626, 2012.
- [114] M. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret. Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method. *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 11, pp. 2392–2397, 2006.
- [115] M. Monge, M. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret. Room-temperature organometallic synthesis of soluble and crystalline ZnO nanoparticles of controlled size and shape. *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 42, n° 43, pp. 5321–5324, 2003.
- [116] C. Pagès, Y. Coppel, M. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret. Self-assembly of ZnO nanocrystals in colloidal solutions. *ChemPhysChem*, vol. 10, n° 13, pp. 2334–2344, 2009.
- [117] M. Salavati-Niasari, F. Davar, and M. Mazaheri. Preparation of ZnO nanoparticles from [bis(acetylacetonato)zinc(ii)]-oleylamine complex by thermal decomposition. *Materials Letters*, vol. 62, n° 12-13, pp. 1890–1892, 2008.
- [118] M. Salavati-Niasari, N. Mir, and F. Davar. ZnO nanotriangles: Synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, n° 1-2, pp. 908–912, 2009.
- [119] J. Hu, Q. Li, N. Wong, C. Lee, and S. Lee. Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers. *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 3, pp. 1216–1219, 2002.
- [120] L. Khomenkova, P. Fernández, and J. Piqueras. ZnO nanostructured microspheres and elongated structures grown by thermal treatment of ZnS powder. *Crystal Growth and Design*, vol. 7, n° 4, pp. 836–839, 2007.
- [121] Y. Dai, Y. Zhang, Q. Li, and C. Nan. Synthesis and optical properties of tetrapod-like zinc oxide nanorods. *Chemical Physics Letters*, vol. 358, n° 1-2, pp. 83–86, 2002.
- [122] R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, A. Khorsand Zak, and M. Mahmoudian. Effect of indium concentration on morphology and optical properties of In-doped ZnO nanostructures. *Ceramics International*, vol. 38, n° 8, pp. 6295–6301, 2012.
- [123] L. Gong, Z. Ye, J. Lu, L. Zhu, J. Huang, X. Gu, and B. Zhao. Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films," *Vacuum*, vol. 84, n° 7, pp. 947–952, 2010.
- [124] K. Park, K. Ko, W.-S. Seo, W.-S. Cho, J.-G. Kim, and J. Kim. High-temperature thermoelectric properties of polycrystalline  $Zn_{1-x-y}Al_xTi_yO$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 2-3, pp. 813–817, 2007.
- [125] R. Wang, A. Sleight, and D. Cleary. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders. *Chemistry of Materials*, vol. 8, n° 2, pp. 433–439, 1996.

- [126] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, n° 1, pp. 85–90, 1997.
- [127] D. Nie, T. Xue, Y. Zhang, and X. Li. Synthesis and structure analysis of aluminum doped zinc oxide powders. *Science in China, Series B: Chemistry*, vol. 51, n° 9, pp. 823–828, 2008.
- [128] J. Jie, G. Wang, X. Han, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, and J. Hou. Indium-doped zinc oxide nanobelts. *Chemical Physics Letters*, vol. 387, n° 4-6, pp. 466–470, 2004.
- [129] H. Serier, M. Gaudon, and M. Ménétrier. Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties. *Solid State Sciences*, vol. 11, n° 7, pp. 1192–1197, 2009.
- [130] M. Snure and A. Tiwari. Band-gap engineering of  $Zn_{1-x}Ga_xO$  nanopowders: Synthesis, structural and optical characterizations. *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 7, 2008.
- [131] A. de Souza Gonçalves, S. Antonio Marques de Lima, M. Rosaly Davolos, S. Gutierrez Antônio, and C. de Oliveira Paiva-Santos. The effects of  $ZnGa_2O_4$  formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 5, pp. 1330–1334, 2006.
- [132] K. Cai, E. Müller, C. Drašar, and A. Mrotzek. Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 104, n° 1-2, pp. 45–48, 2003.
- [133] T. Strachowski, E. Grzanka, W. Lojkowski, A. Presz, M. Godlewski, S. Yatsunenko, H. Matysiak, R. Piticescu, and C. Monty. Morphology and luminescence properties of zinc oxide nanopowders doped with aluminum ions obtained by hydrothermal and vapor condensation methods. *Journal of Applied Physics*, vol. 102, n° 7, 2007.
- [134] H. Rafla-Yuan and J. Cordaro. Optical reflectance of aluminum-doped zinc oxide powders. *Journal of Applied Physics*, vol. 69, n° 2, pp. 959–964, 1991.
- [135] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, and C. Feldmann. Microwave-assisted polyol synthesis of aluminium- and indium-doped ZnO nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 334, n° 1, pp. 29–36, 2009.
- [136] Y. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann, and J. Schmedt Auf Der Günne. Structural investigation of aluminium doped ZnO nanoparticles by solid-state NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n° 33, pp. 11610–11625, 2012.
- [137] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. Aida, and N. Attaf. In doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 26, pp. 7267–7270, 2011.
- [138] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, and S. Bin-Omran. Structural, electronic and optical properties of spinel oxides  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnGa_2O_4$  and  $ZnIn_2O_4$ . *Solid State Sciences*, vol. 13, n° 8, pp. 1638–1648, 2011.
- [139] R. D. Shannon. English Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *English Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, n° SEP1, pp. 751–767, 1976.
- [140] J. L. J. P. Jolivet, M. Henry. *De la solution à l'oxyde*. InterEditions, 1994, ISBN 2-7296-0526-6.
- [141] F. Caruso. *Colloids and Colloid Assemblies : Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles*. Wiley - V. V. GmbH, 2004, ISBN 3-527-30660-9.
- [142] S. Lebrette. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux. Elaboration de couches céramiques par électrophorèse. *Ph.D. dissertation, Université de Limoges*, 2002.
- [143] S. Mornet. Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales. *Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1*, 2002.

- [144] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Oxford, 2001, ISBN 0-19-850502-7.
- [145] G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, and N. Wagner. Electrosteric stabilization of colloidal dispersions. *Langmuir*, vol. 18, n° 16, pp. 6381–6390, 2002.
- [146] R. Yoon, T. Salman, and G. Donnay. Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 70, n° 3, pp. 483–493, 1979.
- [147] L. Blok and P. Bruyn. The ionic double layer at the ZnO solution interface. I. the experimental point of zero charge. *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 32, n° 3, pp. 518–526, 1970.
- [148] N. Bogdanova, L. Ermakova, G. Strelkov, and E. Golikova. Colloido-chemical characteristics of zinc oxide in electrolyte solutions. *Colloid Journal*, vol. 75, n° 1, pp. 1–6, 2013.
- [149] S. Yamabi and H. Imai. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, n° 12, pp. 3773–3778, 2002.
- [150] S.-W. Bian, I. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, and V. Grassian. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: Influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. *Langmuir*, vol. 27, n° 10, pp. 6059–6068, 2011.
- [151] D. Segets, R. Marczak, S. Schäfer, and W. Peukert. Stabilization mechanism of ZnO quantum dots. *NSTI-Nanotech 2010*, vol. 1, 2010, ISBN 978-1-4398-3401-5.
- [152] D. Segets, R. Marczak, S. Schäfer, C. Paula, J.-F. Gnichwitz, A. Hirsch, and W. Peukert. Experimental and theoretical studies of the colloidal stability of nanoparticles—a general interpretation based on stability maps. *ACS Nano*, vol. 5, n° 6, pp. 4658–4669, 2011.
- [153] A. Stanković, S. Dimitrijević, and D. Uskoković. Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 102, pp. 21–28, 2013.
- [154] A. Aimable, M. Buscaglia, V. Buscaglia, and P. Bowen. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 2, pp. 591–598, 2010.
- [155] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, and Y.-P. Li. Effect of MA-Na copolymer adsorption on the colloidal stability of nano-sized ZnO suspension. *Materials Letters*, vol. 59, n° 27, pp. 3494–3497, 2005.
- [156] S.-H. Jeon, P. Xu, B. Zhang, N. Mack, H. Tsai, L. Chiang, and H.-L. Wang. Polymer-assisted preparation of metal nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 8, pp. 2550–2554, 2011.
- [157] M. Hossain, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, N. Ichikuni, and T. Tsukuda. High-yield synthesis of PVP-stabilized small Pt clusters by microfluidic method. *Catalysis Today*, vol. 183, n° 1, pp. 101–107, 2012.
- [158] C. Evangelisti, N. Panziera, A. D’Alessio, L. Bertinetti, M. Botavina, and G. Vitulli. New monodispersed palladium nanoparticles stabilized by poly-(n-vinyl-2-pyrrolidone): Preparation, structural study and catalytic properties. *Journal of Catalysis*, vol. 272, n° 2, pp. 246–252, 2010.
- [159] H. Shin, H. Yang, S. Kim, and M. Lee. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in gamma-irradiated silver nitrate solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, n° 1, pp. 89–94, 2004.
- [160] Y. Roig, S. Marre, T. Cardinal, and C. Aymonier. Synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals using continuous supercritical microfluidics. *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, n° 50, pp. 12071–12074, 2011.

- [161] L. Chen, J. Xu, J. Holmes, and M. Morris. A facile route to ZnO nanoparticle superlattices: Synthesis, functionalization, and self-assembly. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 5, pp. 2003–2011, 2010.
- [162] P. Crespo, M. García, E. Fernández-Pinel, J. De La Venta, J. Merino, A. Quesada, A. Hernando, A. Fernández, and S. Penadés. Permanent magnetism in thiol capped nanoparticles, gold and ZnO. *Acta Physica Polonica A*, vol. 113, n° 1, pp. 515–520, 2008.
- [163] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. Schiffrin, and C. Kiely. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 16, pp. 1655–1656, 1995.
- [164] A. Sugie, T. Hatta, K. Kanie, A. Muramatsu, and A. Mori. Synthesis of thiol-capped gold nanoparticles with organometallic reagents as a new class of reducing agent. *Chemistry Letters*, vol. 38, n° 6, pp. 562–563, 2009.
- [165] S. Moon, S.-I. Tanaka, and T. Sekino. Crystal growth of thiol-stabilized gold nanoparticles by heat-induced coalescence. *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, n° 5, pp. 813–817, 2010.
- [166] A. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun, and M. Rafailovich. Size-controlled synthesis and characterization of thiol-stabilized gold nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, n° 18, 2005.
- [167] M. Hostetler, J. Wingate, C.-J. Zhong, J. Harris, R. Vachet, M. Clark, J. Londono, S. Green, J. Stokes, G. Wignall, G. Glish, M. Porter, N. Evans, and R. Murray. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir*, vol. 14, n° 1, pp. 17–30, 1998.
- [168] R. Sardar, A. Funston, P. Mulvaney, and R. Murray. Gold nanoparticles: Past, present, and future. *Langmuir*, vol. 25, n° 24, pp. 13840–13851, 2009.
- [169] V. Agrawal, N. Varghese, G. Kulkarni, and C. Rao. Effects of changes in the interparticle separation induced by alkanethiols on the surface plasmon band and other properties of nanocrystalline gold films. *Langmuir*, vol. 24, n° 6, pp. 2494–2500, 2008.
- [170] C. Rhodes, S. Lappi, D. Fischer, S. Sambasivan, J. Genzer, and S. Franzen. Characterization of monolayer formation on aluminum-doped zinc oxide thin films. *Langmuir*, vol. 24, n° 2, pp. 433–440, 2008.
- [171] C. Allen, D. Baker, T. Brenner, C. Weigand, J. Albin, K. Steirer, D. Olson, C. Ladam, D. Ginley, R. Collins, and T. Furtak. Alkyl surface treatments of planar zinc oxide in hybrid organic/inorganic solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 16, pp. 8872–8880, 2012.
- [172] G. Jayalakshmi, K. Saravanan, and T. Balasubramanian. Impact of thiol and amine functionalization on photoluminescence properties of ZnO films. *Journal of Luminescence*, vol. 140, pp. 21–25, 2013.
- [173] N. Harris, G. Shen, N. Dawahre, D. Wilbert, W. Baughman, S. Balci, E. Rivera, J. Waters, T. Bryant, D. Nikles, P. Kung, and S. Kim. Hybrid nanostructures based on quantum dots and nanowires. *2011 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, pp. 23–27, 2011.
- [174] R. Escudero and R. Escamilla. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, vol. 151, n° 2, pp. 97–101, 2011.
- [175] R. Brayner, F. Fievet, and T. Coradin. *Nanomaterials: a Danger or a Promise? : A Chemical and Biological Perspective*. Springer London Ltd, 2012, ISBN 1447142128.
- [176] V. K. LaMer and R. H. Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of American Chemical Society*, vol. 72, pp. 4847–4854, 1950.
- [177] F. Zhang, S.-W. Chan, J. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. Robinson, and I. Herman. Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 1, pp. 127–129, 2002.

- [178] L. Wu, H. Wiesmann, A. Moodenbaugh, R. Klie, Y. Zhu, D. Welch, and M. Suenaga. Oxidation state and lattice expansion of  $\text{CeO}_{2-x}$  nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 69, n° 12, pp. 1254151–1254159, 2004.
- [179] R. Lamber, S. Wetjen, and N. Jaeger. Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B*, vol. 51, n° 16, pp. 10968–10971, 1995.
- [180] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J. Niepce. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vacancies ordering and lattice parameters. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 163, n° 2, pp. 459–465, 2002.
- [181] A. Kremenović, B. Jančar, M. Ristić, M. Vučinić-Vasić, J. Rogan, A. Pačevski, and B. Antić. Exchange-bias and grain-surface relaxations in nanostructured NiO/Ni induced by a particle size reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 7, pp. 4356–4364, 2012.
- [182] I. Brown. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 2002, ISBN 978-0199298815.
- [183] I. Trenque, S. Mornet, A. Villesuzanne, and M. Gaudon. Discussion on the structural anisotropy of wurtzite-type compounds. *Solid State Sciences*, vol. 21, pp. 81–84, 2013.
- [184] I. Brown and D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica*, vol. B41, Part 4, pp. 244–247, 1985.
- [185] M. O’Keeffe and B. Hyde. Non-bonded interactions and the crystal chemistry of structures related to the wurtzite type (B4). *Acta Crystallographica*, vol. B34, pp. 3519–3528, 1978.
- [186] B. Domenge’s, N. McGuire, and M. O’Keeffe. Bond lengths and valences in tungsten oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 56, n° 1, pp. 94–100, 1985.
- [187] T. Wagner and M. O’keeffe. Bond lengths and valences in aluminates with the magnetoplumbite and  $\beta$ -alumina structures. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 73, n° 1, pp. 211–216, 1988.
- [188] N. McGuire and M. O’Keeffe. Bond lengths in alkali metal oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 54, n° 1, pp. 49–53, 1984.
- [189] M. O’Keeffe, C. Shavers, and B. Hyde. Cation packing and molar volume in oxides and nitrides with the wurtzite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, n° 2, pp. 265–267, 1981.
- [190] D. Maouche, F. S. Saoud, and L. Louail. Dependence of structural properties of ZnO on high pressure. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 106, n° 1, pp. 11–15, 2007.
- [191] J. Albertsson, S. Abrahams, and A. Kvik. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Crystallographica*, vol. B45, pp. 34–40, 1989.
- [192] S. Lany and A. Zunger. Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. *Physical Review Letters*, vol. 98, n° 4, 2007.
- [193] S. Lany and A. Zunger. Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 72, n° 3, 2005.
- [194] H. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, vol. 22, pp. 151–152, 1966.
- [195] H. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Cr*, vol. 2, pp. 65–71, 1969.



- [196] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, and C.-M. Lei. Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, n° 1, pp. 216–222, 2012.
- [197] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, and M. Gaudon. Establishment of the correlation law between electron density, infrared absorption and doping concentration in Ga<sup>3+</sup>-doped ZnO. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, n° 3, pp. 1155–1159, 2013.
- [198] S. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, n° 7, pp. 0752051–0752057, 2001.
- [199] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, n° 20, 2006.
- [200] H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M. I. L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, and R. Asomoza. ZnO:Al thin films obtained by chemical spray: effect of the Al concentration. *Applied Surface Science*, vol. 193, n° 1, pp. 52–59, 2002.
- [201] J. Lucas, F. Smektala, and J. Adam. Fluorine in optics. *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 114, n° 2, pp. 113–118, 2002.
- [202] D. Popov. Optical properties of oxides and fluorides with a rutile-type structure in terms of the point-dipole model. *Crystallography Reports*, vol. 47, n° 5, pp. 829–831, 2002.
- [203] H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig, and U. Beck. Transparent MgF<sub>2</sub>-films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties. *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 12, pp. 4175–4177, 2008.
- [204] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama, and A. Tanaka. Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols. *Applied Optics*, vol. 45, n° 7, pp. 1465–1468, 2006.
- [205] F. Perales, J. Herrero, D. Jaque, and C. de las Heras. Improvement of MgF<sub>2</sub> thin coating films for laser applications. *Optical Materials*, vol. 29, n° 7, pp. 783–787, 2007.
- [206] K. Kawamata, T. Shouzu, and N. Mitamura. K-M-S (keep-molecules sputtering) deposition of optical MgF<sub>2</sub> thin films. *Vacuum*, vol. 51, n° 4, pp. 559–564, 1998.
- [207] S.-H. Woo, Y. Park, D.-H. Chang, K. Sobahan, and C. Hwangbo. Wideband antireflection coatings of porous MgF<sub>2</sub> films by using glancing angle deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 51, n° 4, pp. 1501–1506, 2007.
- [208] G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, and A. Tressaud. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study : I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds. *Carbon*, vol. 35, n° 2, pp. 175–194, 1997.
- [209] G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, and A. Tressaud. Fluorination of carbon blacks. An X-ray photoelectron spectroscopy study. Part II. XPS study of a furnace carbon black treated with gaseous fluorine at temperatures below 100 °C. Influence of the reaction parameters and of the activation of the carbon black on the fluorine fixation. *Carbon*, vol. 35, n° 3, pp. 371–388, 1997.
- [210] G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, and A. Tressaud. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: III. Fluorination of different carbon blacks with gaseous fluorine at temperatures below 100 °C. Influence of the morphology, structure and physico-chemical characteristics of the carbon black on the fluorine fixation. *Carbon*, vol. 35, n° 4, pp. 515–528, 1997.
- [211] N. Marchet. Synthèse et stabilisation de suspensions colloïdales d'oxydes en milieu organique : application à la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour des revêtements à très haute tenue au flux laser. *Ph.D. dissertation, Université de Tours*, 2008.

- [212] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, J. Majimel, A. Brüll, K. Teinz, E. Kemnitz, and M. Gaudon, Encapsulation of ZnO particles by metal fluorides: Towards an application as transparent insulating coatings for windows. *Optical Materials*, vol. 35, n° 3, pp. 661–667, 2013.
- [213] J. Krishna Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, and J. Winfield. Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 3, pp. 739–746, 2006.
- [214] S. Rüdiger and E. Kemnitz. The fluorolytic sol-gel route to metal fluoride—a versatile process opening a variety of application fields. *Dalton Transactions*, vol. 9, pp. 1117–1127, 2008.
- [215] C. Williams and M. Daoud. *La juste argile*. EDP SCIENCES, 1998, ISBN 2-86883-257-1.
- [216] B. Krishnan and V. Nampoore. Screen printed nanosized ZnO thick film. *Bulletin of Materials Science*, vol. 28, n° 3, pp. 239–242, 2005.
- [217] Q. Jiang, J. Zhong, X. Hu, F. Song, K. Ren, H. Wei, and L. Yi. Fabrication and optical properties of silica shell photonic crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 415, pp. 202–208, 2012.
- [218] B. Dutta, T. Abd Ellateif, and S. Maitra. Development of a porous silica film by sol-gel process. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 73, pp. 308–312, 2011.
- [219] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 26, n° 1, pp. 62–69, 1968.
- [220] K. Han, Z. Zhao, Z. Xiang, C. Wang, J. Zhang, and B. Yang. The sol-gel preparation of ZnO/silica core-shell composites and hollow silica structure. *Materials Letters*, vol. 61, n° 2, pp. 363–368, 2007.
- [221] M. Ogawa, D. Naito, and N. Shimura. Preparation of ZnO-core/nanoporous silica-shell particle and the conversion to hollow nanoporous silica particle. *Chemistry Letters*, vol. 36, n° 3, pp. 462–463, 2007.
- [222] F. Li, X. Huang, Y. Jiang, L. Liu, and Z. Li. Synthesis and characterization of ZnO/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocomposites and hollow SiO<sub>2</sub> nanostructures. *Materials Research Bulletin*, vol. 44, n° 2, pp. 437–441, 2009.
- [223] S. Mornet, C. Elissalde, V. Hornebecq, O. Bidault, E. Duguet, A. Brisson, and M. Maglione. Controlled growth of silica shell on Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles used as precursors of ferroelectric composites. *Chemistry of Materials*, vol. 17, n° 17, pp. 4530–4536, 2005.
- [224] S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang, and J.-J. Yang. Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 180, n° 1, pp. 237–241, 1996.
- [225] M. Tambasco, S. Kumar, and I. Szleifer. Quantitatively modeling the equilibrium properties of thiol-decorated gold nanoparticles. *Langmuir*, vol. 24, n° 16, pp. 8448–8451, 2008.
- [226] B. Smith. *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*. CRC Press, 1999, ISBN 978-0849324635.
- [227] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A : Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 1997, ISBN 0-471-16394-5.
- [228] M. Porter, T. Bright, D. Allara, and C. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, n° 12, pp. 3559–3568, 1987.
- [229] R. Gärd, Z.-X. Sun, and W. Forsling. FT-IR and FT-Raman studies of colloidal ZnS. 1. Acidic and alkaline sites at the ZnS/water interface. *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 169, n° 2, pp. 393–399, 1995.

- [230] V. Mote, V. Huse, and B. Dole. Crystallographic, FTIR and optical property studies on Co doped ZnS nanometer-sized crystals. *AIP Conference Proceedings*, vol. 1512, pp. 188–189, 2013
- [231] Y. Zhao, J.-M. Hong, and J.-J. Zhu. Microwave-assisted self-assembled ZnS nanoballs. *Journal of Crystal Growth*, vol. 270, n° 3-4, pp. 438–445, 2004.
- [232] J. Frayret, J. M. Mermet, and H. Paucot. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur*, réf. P2719, 2012.
- [233] J. F. Perrin. Photométrie d'émission atomique.  
[http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/cours\\_emissionatomique\\_v20062007.pdf](http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/cours_emissionatomique_v20062007.pdf), consulté le 03.09.13.
- [234] Brechbühler. CHN / CHNS determination.  
<http://www.brechbuehler.ch/CHN-CHNS-Determination.236.0.html>, consultée le 05.09.13
- [235] J. P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1997, ISBN 978-2100033676.
- [236] M. Karlik and B. Jouffrey. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'ingénieur*, réf. M4134, 2013.
- [237] Veeco. WYKO NT1100 optical profiling system.  
[http://www.veeco.com/pdfs/datasheets/NT1100%20RevA5%20Final\\_394.pdf](http://www.veeco.com/pdfs/datasheets/NT1100%20RevA5%20Final_394.pdf), consulté le 05.09.2013.
- [238] Quantachrome. Autosorb-1 Series - Surface area, pore size and chemisorption.  
[http://www.quantachrome.com/pdf\\_brochures/07101.pdf](http://www.quantachrome.com/pdf_brochures/07101.pdf), consulté le 05.09.2013

## Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR

### Résumé :

L'oxyde de zinc dopé de type  $n$  est un excellent candidat pour la réalisation de films transparents et isolants thermiques grâce à ses propriétés d'absorption et de réflexion limitées aux domaines UV et IR. La synthèse en milieu polyol de particules nanostructurées d'oxyde de zinc dopé par du gallium a été utilisée afin de maîtriser la morphologie des cristallites. Il a été démontré expérimentalement et théoriquement que le maximum d'efficacité d'absorption IR est atteint pour un taux de dopant de 2,6 % molaire. Des suspensions de haute transmission dans le visible et absorption infrarouge significative ont été obtenues par l'encapsulation des particules avec un matériau fluoré d'indice de réfraction intermédiaire entre l'oxyde et le milieu dispersant, ainsi que par l'optimisation de l'état de dispersion de suspensions colloïdales grâce à l'adsorption de thioalcanes en surface des cristallites de ZnO dopés.

### Mots clés :

- vitrages intelligents
  - oxydes transparents conducteurs
  - ZnO dopé Ga<sup>3+</sup>
  - fréquence plasma
  - absorption / réflexion NIR
  - diffusion / transparence
  - fonctionnalisation de Surface
  - cœur@écorces
- 

## Synthesis and characterization of ZnO metallic oxides: New strategies for IR absorbers elaboration

### Abstract:

Thanks to its absorption / reflexion properties limited to the UV and the IR range,  $n$ -doped zinc oxide is a promising candidate for the elaboration of transparent and insulating films in smart windows. Nanostructured particles of Ga-doped zinc oxide were elaborated by polyol process. Polyol process was used in order to control the size and the morphology of the particles. Both experimental and theoretical data show that a maximum of IR absorption efficiency is obtained for a doping rate of 2.6 molar percent. Colloidal suspensions with high transmission in the visible range combined with significant absorption of the near infrared range were obtained using two strategies. The first one is the encapsulation of the Ga-doped ZnO particles by a fluoride shells with an intermediate refractive index between ZnO and the dispersion medium. The second one is the optimization of the dispersion state of nano-colloidal suspensions thanks to the adsorption of thioalkanes on the Ga-doped ZnO crystallite surfaces.

### Keywords :

- smart windows
- transparent conductive oxides
- Ga<sup>3+</sup>-doped ZnO
- plasma frequency
- NIR absorption / reflection
- scattering / transparency
- surface functionalization
- core-shells