

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et de la technologie

Domaine des sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Mémoire de master

Thème

**Etude comparative des propriétés physiques des
nanomatériaux (effet de la dimensionnalité) :**

Calcul ab initio

Présenté par :

Hadj Ali Aya Leila

Soutenu le : 26/06/2022

Jury de soutenance :

Président
Encadreur
Examineur

Akmoum Khemisti
Moula Baghdadi
Lebga Noudjoud

MCB Univ BBA
MCB Univ BBA
MCA Univ BBA

2021-2022

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Illustration de définition des nanomatériaux dans le domaine nanométrique	5
I-2	Différentes catégories des nanomatériaux manufacturés	5
I-3	Représentation des différentes dimensions la gamme (1-100nm) des nanomatériaux	7
I-4	Représentation d'une nano capsule	9
I-5	Molécules de fullerène C60, C140, C260 et C960,	9
I-6	Formes allotropiques du carbone	10
I-7	Observation de nano tétrapodes à longues jambes de ZnO	11
I-8	Représentation de déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu	12
I-9	Variation de l'activité en oxydation du CO en fonction de la taille des clusters d'or (Valden et coll., 1998)	15
I-10	Les applications des nanomatériaux pour le sport	18
I-11	Les application des nanomatériaux pour les tissus	18
I-12	Les applications des nanomatériaux pour les automobiles	18
II-1	Les diverses formes du ZnO :a) sous forme de poudre, b) cristal massif (Zincite)	28
II-2	Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt(B1), (b) cubique zinc blende(B3), (c) hexagonal wurtzite(B4)	30
II-3	Structure cristalline du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c=5.2066 \text{ \AA}$	31
II-4	Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.	32
II-5	Différentes formes de nanostructures du ZnO : nano-fils, nanotubes, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices et nano-anneau	36
III-1	Variation de l'énergie totale du ZnO (CS) avec le rayon de coupure	48
III-2	Variation de l'énergie totale du ZnO cubique simple avec le nombre de points K	49
III-3	Maille élémentaire du ZnO cubique simple	50
III-4	Les structures nanométriques de différentes dimensions du ZnO a) 0D, b) 1D, c) 2D et d) 3D.	50
III-5	La densité d'états électroniques du ZnO cubique simple	52
III-6	Structure de bande du ZnO en structure cubique simple	52
III-7	La densité d'états des nanomatériaux ZnO de différentes dimensions : a) 0D, b) 1D, c) 2D et d) 3D	53

Liste des tableaux

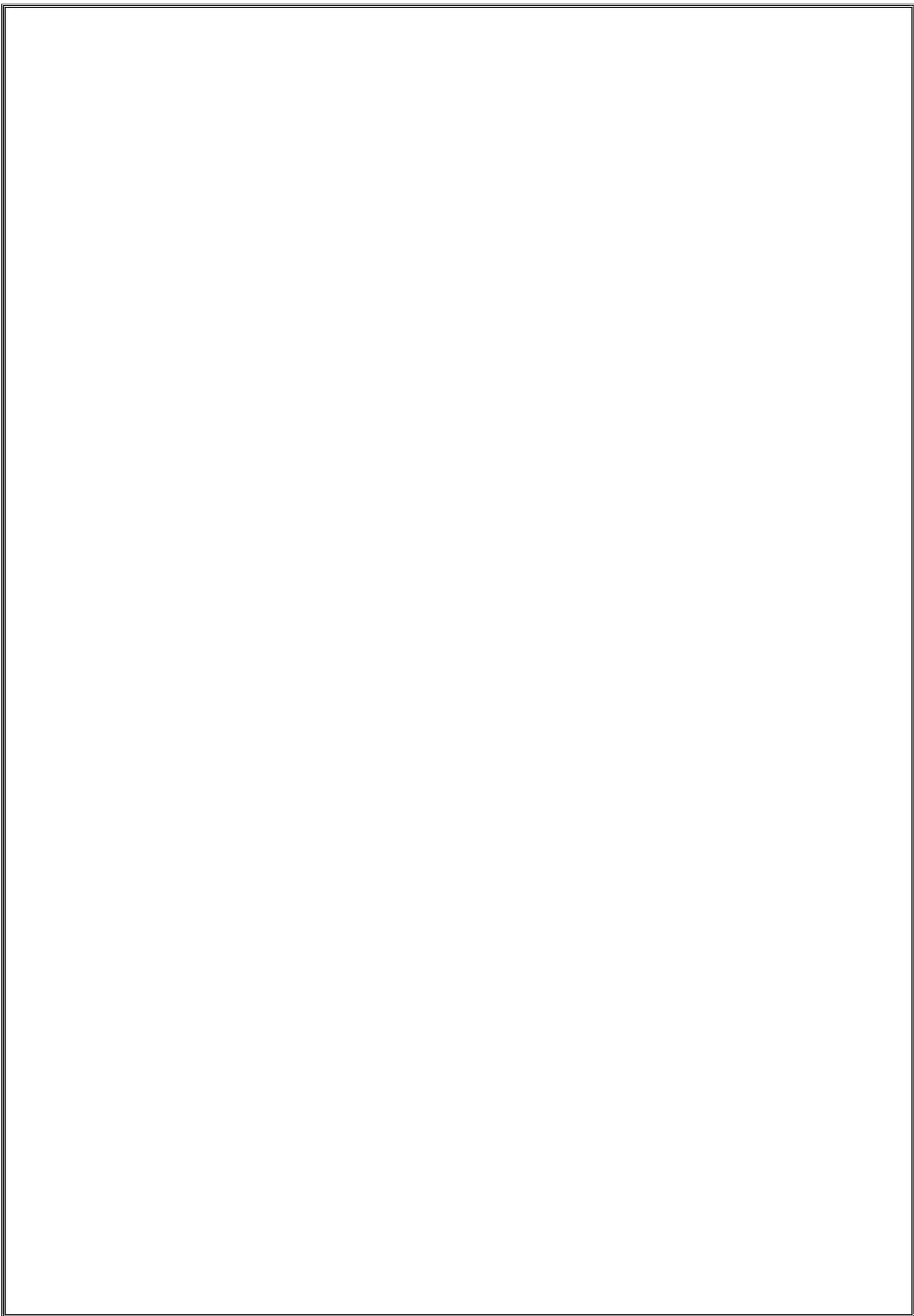
Tableau	Titre	Page
I-1	Modification de la conductivité électrique de l' Al_2O_3 suite à des ajouts de nanotubes de carbone (Zhan et coll., 2003)	13
I-2	Les domaines d'application par type des nanomatériaux	17
II-1	Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc	29
II-2	Les propriétés des deux structures de ZnO	30
II-3	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO	31
II-4	Quelques propriétés optiques de ZnO	34
III-1	Valeur du gap des nanomatériaux de ZnO	54

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Généralités sur les nanomatériaux	
I. Introduction.....	3
II. Définition des nanomatériaux.....	3
II. Classification des nanomatériaux selon la taille.....	5
III-1. Les nano-objets.....	6
III-2. Les matériaux nanostructurés.....	6
IV. Classification des nanomatériaux selon la dimension.....	7
IV-1. Nanomatériaux de dimension 0.....	8
IV-2. Nanomatériaux de dimension 1.....	9
IV-3. Nanomatériaux de dimension 2.....	11
IV-4. Nanomatériaux de dimension 3.....	11
V. Propriétés physiques des nanoparticules.....	11
V-1. Propriétés mécaniques.....	12
V-2. Propriétés électriques.....	12
V-3. Propriétés optiques.....	13
V-4. Propriétés magnétiques.....	14
V-5. Propriétés catalytiques.....	14
VI. Applications des nanomatériaux.....	14
VI-1. Applications dans l'environnement.....	15
VI-2. Applications dans l'énergie.....	15
IV-3.Applications en optique non linéaire.....	16
IV-4. Applications médicales.....	16
VII. Risques pour l'environnement et la santé humaine.....	19
VII-1. L'environnement.....	19
VII-2. La santé humaine.....	21

VIII. Techniques de fabrication des nanoparticules.....	22
VIII-1. Top-down Processus.....	22
VIII-2. Bottom-up Processus.....	22
Références.....	24
Chapitre II: Les nanomatériaux de ZnO	
I. Introduction.....	26
II. Oxyde de zinc (ZnO).....	27
II-1. ZnO sous forme massive.....	27
II-2. Propriétés de l'oxyde de Zinc.....	28
II-2-1. Propriétés structurales.....	28
II-2-2. Propriétés électroniques électro-optiques.....	32
II-2-3. Propriétés optiques.....	33
II-2-4. Propriétés magnétiques.....	34
III. Les nanostructures de l'oxyde de Zinc.....	35
III-1. Définition.....	35
III-2. Les propriétés des nanostructures de l'oxyde de Zinc.....	35
III-2-1. Propriétés structurales.....	35
III-2-2. Propriétés optiques.....	36
III-2-3. Les propriétés électriques et électroniques.....	37
III-3. Méthodes d'élaboration des nanomatériaux (ZnO).....	37
III-4. Applications du ZnO.....	38
Références.....	40
Chapitre III : Résultats et discussion	
I. Introduction.....	43
II. Bases théoriques.....	43
II-1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	43
II-1-1 Approximation de la densité locale (LDA).....	46
II-1-2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	46

II-2. Les pseudo-potentiels.....	46
III. Le code SIESTA.....	47
VI. Calcul des propriétés physiques des nanomatériaux de ZnO.....	48
VI-1. Tests de convergence.....	48
VI-1-1. Le rayon de coupure.....	48
VI-1-2. Le nombre de points K.....	49
VI-2. Les propriétés structurales.....	49
VI-3. Les propriétés électroniques.....	51
VI-4. Les propriétés magnétiques.....	54
V. Conclusion	54
Références.....	55
Conclusion générale.....	56



Introduction générale

Les nanomatériaux représentent un domaine de recherche scientifique très actif. Dans le domaine socioéconomique ils sont actuellement en pleine croissance à cause de leur large domaine d'exploitation technologique. Ils ont été connus pour la première fois par R.P. Feynman en 1959¹. Les propriétés physicochimiques des nanomatériaux sont, généralement, très différentes de celles dans l'état massif, ce qui leur confère un large domaine d'application dans notre vie quotidienne. Sur cette base, les chercheurs ont présenté un intérêt particulier pour dévoiler les différentes propriétés de cette classe de matériaux.

Bien que les nanomatériaux soient très intéressants dans le domaine technique, mais leur étude est une tâche très difficile surtout par des moyens expérimentaux. Les chercheurs ont réfléchi de remplacer les techniques expérimentales par d'autres techniques moins coûteuses, parmi ces techniques les calculs *ab initio* donnent des résultats très précis.

L'oxyde de zinc est un matériau présentant, dans son état massif, des propriétés très intéressantes telles que le gap énergétique qui le classe comme un matériau semi-conducteur. On cherche à synthétiser des nanomatériaux sur la base du ZnO afin d'améliorer ces propriétés et de prévoir d'autres applications technologiques. Notre idée est de fabriquer des nanomatériaux de différentes dimensions (0D, 1D, 2D et 3D) et de calculer leurs propriétés physiques pour savoir si ces propriétés changent avec les dimensions.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'utiliser le code SIESTA, puisque c'est un code spécialisé dans les nanomatériaux, fournit un moyen très simple à utiliser, très sophistiqué et donne souvent des résultats très précis. Ce code emploie une méthode basée sur une combinaison entre la théorie de la fonctionnelle de la densité et les pseudo-potentiels.

¹ RP Feynman. Plenty of room at the bottom. December 1959,
<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les nanomatériaux, leurs définitions, leur classification, leurs propriétés, leurs applications ...
- Dans le second chapitre, nous allons présenter un état de l'art des nanomatériaux de ZnO en utilisant les données de la littérature (thèses, articles, livres...)
- Dans le troisième chapitre, nous allons présenter nos résultats de calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux de ZnO à 0D, 1D, 2D et 3D.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

Généralités sur les nanomatériaux

I- Introduction

Pour expliquer le terme « nanomatériau », on commence d'abord par évoquer le sens du terme « nano », tel qu'il existe en plusieurs termes : nanoparticules, nanomatériaux, nano-objets, nanotechnologie...etc

Le préfixe « nano » fait référence à l'unité de mesure du nanomètre (nm) équivalent à un milliardième du mètre :

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

Sur cette base, il devient clair pour nous que l'échelle nanométrique explore la matière que nous ne pouvons pas voir à l'œil nu. L'ensemble des corps organiques ou inorganiques présents dans les organismes vivants et environnementaux, et à partir de cette mesure (échelle dimensionnelle) peut être désigné avec le préfixe « nano ».

On distingue entre les nanomatériaux d'origine naturelle de ceux d'origine anthropogénique [1].

On cite comme exemple de nanomatériaux d'origine naturelle les virus, la poussière des incendies de forêt et les éruptions volcaniques. Ces nanomatériaux sont toujours présents dans notre environnement.

Tandis que ceux d'origine anthropogénique se divisent en deux catégories :

- Les nanomatériaux non volontairement produits qui regroupent les nanoparticules issues des moteurs à combustion, des opérations de soudage des métaux etc...
- Les nanomatériaux manufacturés par l'homme afin de les utiliser dans des applications diverses de notre vie quotidienne.

Ce premier chapitre vise à rassembler des informations disponibles dans la bibliographie sur ce type de matériaux, leur classification, leurs propriétés physicochimiques leur utilité pratique, leurs avantages et inconvénients...

II- Définition des nanomatériaux

On peut citer comme définition académique des nanoparticules en se basant sur la terminologie prénormative telle que définie par l'ISO publiée à la fin de septembre 2008 sous le numéro ISO/TS27687i ou la définition nanométrique considère le domaine de dimensions

compris entre (1-100nm). Les nano-objets sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique [2, 3].

Le ministère de la santé au Canada introduit une définition provisoire des nanomatériaux « tout produit manufacturé, matériaux, substance, dispositif, système ou structure peut être considéré comme nanomatériaux ». Ils ont abordé de façon précise que l'échelle nanométrique signifie 1 à 100 nm, c'est ce que l'ISO exprime [2,4].

En octobre 2011 la commission européenne (CE) a proposé une définition plus précise pour les nanomatériaux dans le cadre d'une recommandation qui adopte les critères suivants [2,5] :

- Un nanomatériau est un matériau naturel qui se forme accidentellement ou manufacturièrement. Il est constitué de particules libres comme des agrégats ou agglomérats.
- Il est composé de particules avec au moins une dimension dans la gamme (1-100nm).
- Il a une structuration interne ou de surface avec au moins une dimension dans la gamme (1-100 nm).
- Le rapport surface/volume est inférieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, à l'exclusion des matériaux constitués de particules de taille inférieure à 100nm.

A cette occasion ils ont proposé une recommandation : « Les membres de l'agence européenne de l'industrie sont invités à employer cette définition du terme nanomatériaux lorsqu'ils adoptent et implémentent des réglementations à des programmes concernant les produits issus des nanotechnologies » [2].

L'initiative nationale de la nanotechnologie aux États-Unis (NNI) a proposé en 2004 la définition suivante des Nanomatériaux : « matériaux dont les dimensions sont d'environ 1 à 100 nm, où les phénomènes permettent de nouvelles applications » [5].

La définition de la Commission européenne semble détaillée et difficile, alors que la définition proposée par NNI (USA) est quelque peu vague, mais les deux mettent en évidence un aspect important de Nanomatériaux, ce qui signifie que la taille de l'échelle nanométrique est nécessaire mais pas suffisante, L'échelle définit la limite de la taille entre les champs « macro » et « nano » pour les différents matériaux et/ou propriétés. Ainsi la définition précise des « nanomatériaux » doit prendre en compte les deux aspects : « Les nanomatériaux sont des matériaux ayant au moins une échelle de longueur caractéristique dans la plage de 1 à 100

nm, avec au moins une caractéristique significativement différente de celle du groupe Isotopes résultant de dimensions nanométriques ».

Afin de clarifier la définition du nanomètre, nous suggérons l'échelle des dimensions des molécules en nanomètres, qui représente l'échelle des petites choses la figure (I-1) présente une illustration de ces matériaux.

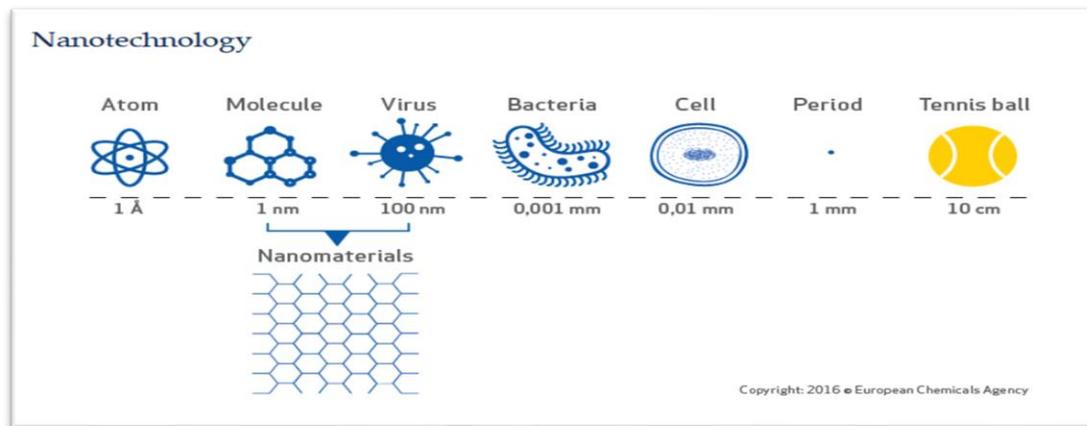


Figure I-1: Illustration de la définition des nanomatériaux dans le domaine nanométrique [6]

III–Classification des nanomatériaux selon la taille

Selon leur taille, Hansen (2007) a proposé une classification en trois catégories des nanomatériaux. Cette classification a été adoptée par INRS (2012) et elle est représentée sur la figure La figure I-2 [1].

- La première catégorie de nano-objets comporte des particules libres qui se présentent sous différentes formes (sphère, fibre, feuillet, forme aciculaire...), ou sous forme de poudre représentée en agglomérations.
- La deuxième catégorie comporte des matériaux nanostructurés en surface tels que les nano-objets. C'est une nanostructure de surface où une ou plusieurs parties liées et constitutives sont une nano-région, elles forment les éléments de revêtement de surface. Ces nano-objets sont incorporés aux produits dans une matrice.

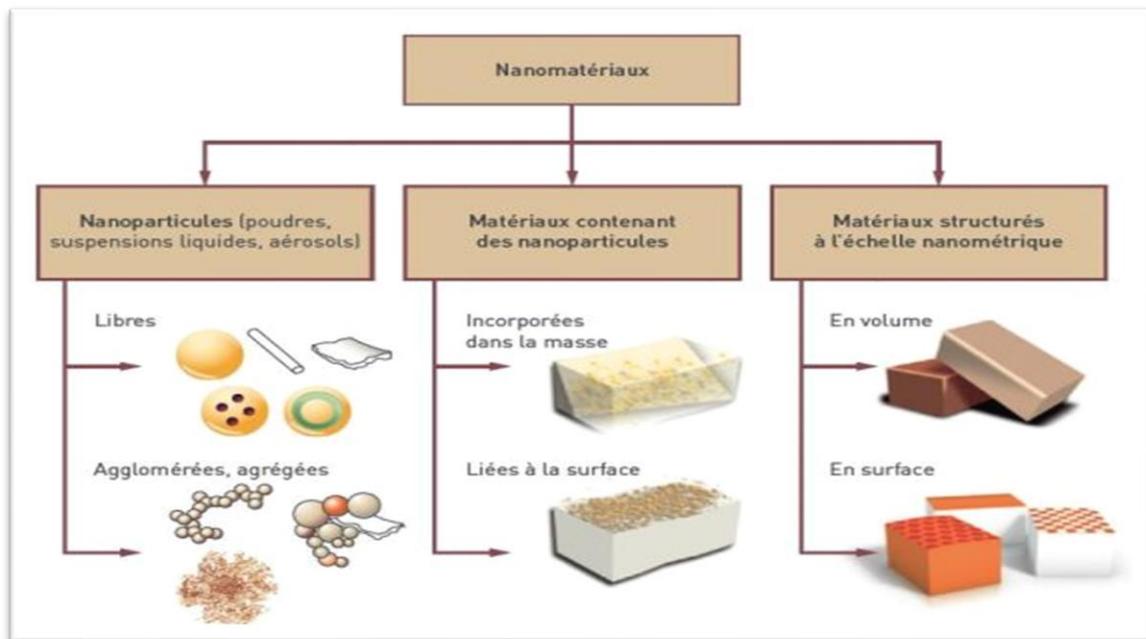


Figure I-2 : Différentes catégories des nanomatériaux manufacturés [7]

- La troisième catégorie est représentée par les nano-objets qui ont des structures de surface ou de volume et ont des dimensions nanométriques.

Pour les nanomatériaux, la taille est un attribut physique important, et selon leur taille, les nanomatériaux sont souvent classés en fonction du nombre de leurs dimensions à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux [8,9] :

III.1- Les nano-objets

On peut présenter trois types de nano-objets :

- **Les nanoparticules** : ils désignent des nano-objets dont trois dimensions sont à l'échelle nanométrique et dont il n'y a significativement aucune différence entre les axes le plus long et le plus court par exemple (d'oxyde de zinc, de fer et de Cérium, ect ...).
- **Les nano-fibres (nanotube) ou nanorods (les solides)** : Ce sont des matériaux avec deux dimensions à l'échelle nanométrique par exemple (nanotubes de carbone, nanotubes de bore, ect...).
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** : Ce sont des matériaux à une dimension à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont

significativement supérieures par exemple (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc ...).

III.2- Les matériaux nanostructurés

Sur la base des phases de la matière contenues dans ces matériaux possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, ils sont classés en quelques familles [8, 9] :

- **Les nanocomposites** : Ce sont des matériaux solides contenant au moins une région physiquement ou chimiquement distincte avec au moins une région (des nano-objets) qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques dont les dimensions sont à l'échelle nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques ...ect, par exemple : Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids.
- **Les nanomousses** : Ils contiennent une matrice liquide ou solide, remplie d'une phase gazeuse et l'une des deux phases a des dimensions à l'échelle nanométrique.
- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets** : C'est un assemblage de nano-objets représenté soit individuellement, soit sous forme d'agglomérations collectives dont la taille est supérieure à 100 nm.

IV- Classification des nanomatériaux selon la dimension

On peut considérer que la notion de dimensions est très utile dans la classification des nanomatériaux, qui est représentée en quatre classes (0D, 1D, 2D, 3D) Comme le montre la figure I-3 [5] :

- **Les nanomatériaux de dimension zéro (0-D)** : Ce sont des matériaux inférieurs à 100nm dans toutes les directions sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (Par exemple, nanoparticules, nanopores, les fluides magnétiques).
- **Les nanomatériaux de dimension (1-D)** : Cesont des matériaux inférieurs à 100nm de taille dans deux directions seulement (par exemple : les nano-bâtonnets, nano-fils, nanotubes).

- **Les nanomatériaux de dimension (2-D) :** Ce sont des matériaux inférieurs à 100nm uniquement dans le sens de l'épaisseur (par exemple : les films minces, les nanoplaques).
- **Les nanomatériaux de dimension (3-D) :** Ce sont des matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

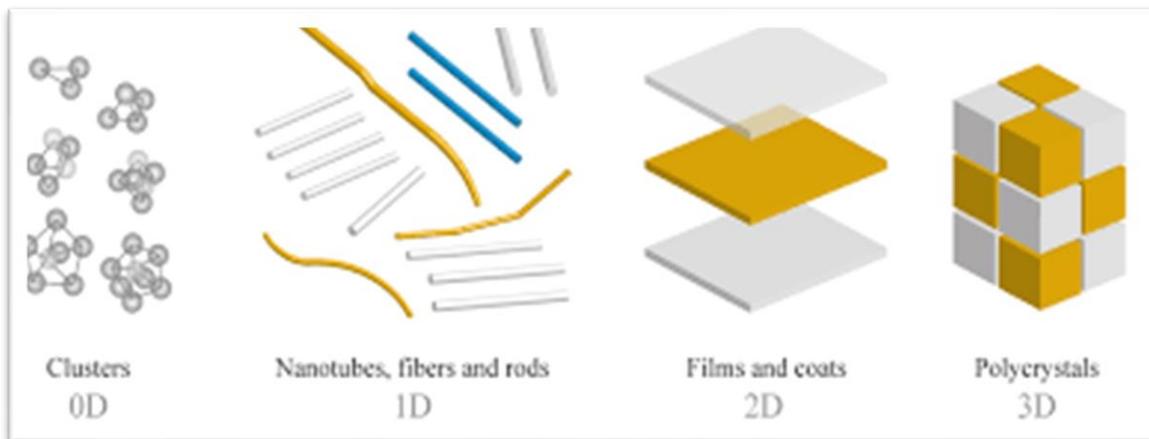


Figure (I- 3) : Représentation des différentes dimensions de la gamme (1-100nm) des nanomatériaux [10]

Et pour une explication détaillée sur ces quatre familles, il est peut-être nécessaire de spécifier si ces nanomatériaux se présentent sous une forme nano- ou mésoporeuse.

IV.1- Nanomatériaux de dimension 0 : nanopoudres et poudres ultrafines

L'importance des nanoparticules est due à leur taille, où plus la particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. Et donc les interactions entre la particule et son environnement sont plus importantes. Sur cette base, le pourcentage de nanoparticules utilisées sur le marché des particules a augmenté à 95%, notamment celles qui ne nécessitent pas de structure spécifique et peuvent être utilisées directement. Un exemple concret de ceci est : (Nano capsules, La molécule de fullerène ...ect) [11].

- **Les nano capsules :** ce sont des nanoparticules creuses à l'intérieur desquelles des substances peuvent être ajoutées (fragrances, enzymes, catalyseurs, huiles, adhésifs, polymères, autres nanoparticules ou même des cellules biologiques). Dans la vie pratique, ce type de nanomatériaux est utile dans plusieurs domaines tels que la

médecine puisqu'il est utilisé pour le transport de médicaments parce qu'il est caractérisé par une grande solubilité et une résistance aux enzymes de l'estomac et la facilité de diriger le médicament vers la cible. Il est également utilisé dans d'autres domaines (l'administration de médicaments, l'agrochimie, les cosmétiques, le traitement des eaux usées et des produits de nettoyage).

- **La molécule de fullerène** : C'est un type de carbone pur composé de 60 atomes de carbone. Il est formé de 20 hexagones et de 12 pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique, son diamètre est d'environ un nanomètre. Il est caractérisé comme antioxydante et il est utilisé dans plusieurs applications telles que (lubrifiant, catalyseur, stockage de l'hydrogène, renforcement des propriétés des polymères, dispositifs nanoélectroniques de mémoire, télécommunications, batteries Li-ion à longue vie, applications médicales).

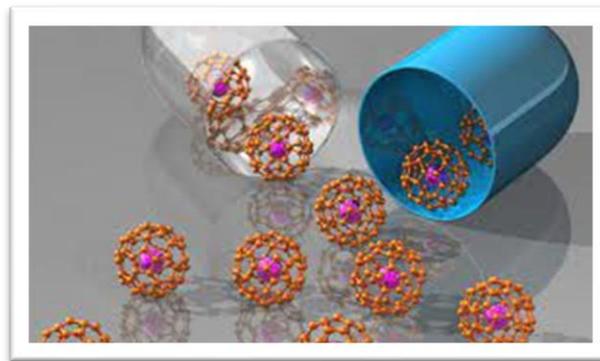


Figure I-4 : Représentation d'une nano-capsule [12]

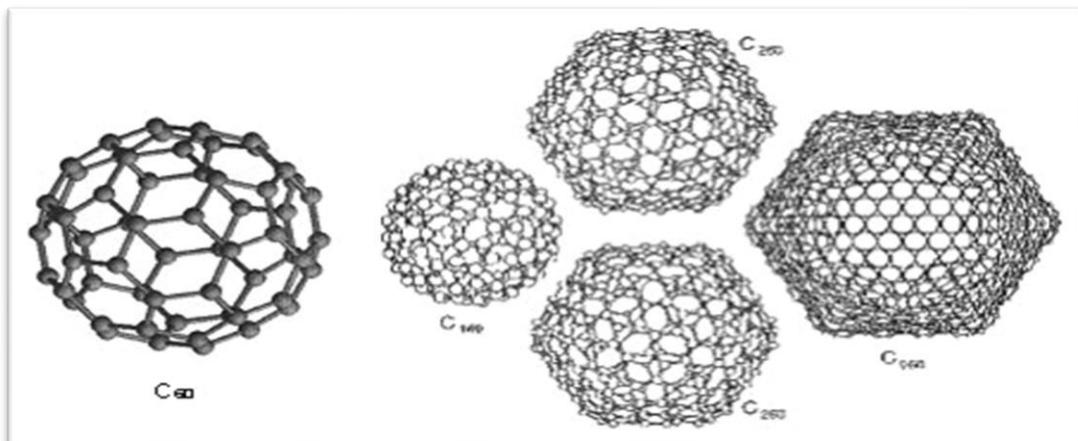


Figure I-5 : Molécules de fullerène C₆₀, C₁₄₀, C₂₆₀ et C₉₆₀ [13]

IV.2-Nanomatériaux de dimension 1

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, Il s'agit de présenter les exemples suivants : (les nano-fils, les nanotubes et les tétrapodes) [11].

- **Nano-fils** : Généralement, il s'agit des nano-objets dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur, et est utilisé pour la transmission de signaux électriques et optiques.
- **Les nanotubes (de carbone)** : C'est l'un des tubes les plus concentriques composé de carbone disposé sous la forme d'un maillage hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité, Il existe deux types des nanotubes (simple « sa longueur plus grande que de 5 μm et son diamètre varie de 0,7 à 1,5 nm », multiple « son diamètre varie de de 2 à 50 nm »)

Ils sont flexibles et leur structure est cent fois plus résistante et six fois plus légère que l'acier, et il présente des propriétés particulières, notamment :

- Une très grande force de tension et de compression.
- Une « poudre » de nanotubes offre une grande surface de contact avec l'air (250 m^2/g). Cette propriété est importante pour les processus de catalyse chimique, de stockage de gaz et de filtrage de polluants.
- A température ambiante, les nanotubes de carbone conduisent mieux l'électricité que le cuivre.

Parmi ses applications, mentionnons :

- Pour les textiles : les fils constitués de nanotubes de carbone multi parois sont à la fois solides et flexibles, ce qui permet de les nouer en gardant leurs propriétés mécaniques. Une application potentielle est la fabrication de textiles ultra résistants.
 - Dans le secteur de l'énergie : électrodes de batteries, stockage de l'hydrogène.
 - Dans le secteur biomédical : muscles artificiels, transport de médicaments.
- **Tétrapodes** : Les tétrapodes de ZnO qui ont une longueur de jambes généralement inférieure à 20 μm . Ils ont aussi des propriétés physiques particulières, notamment optiques, et des propriétés de semi-conduction, piézo-électriques et pyroélectriques particulières.

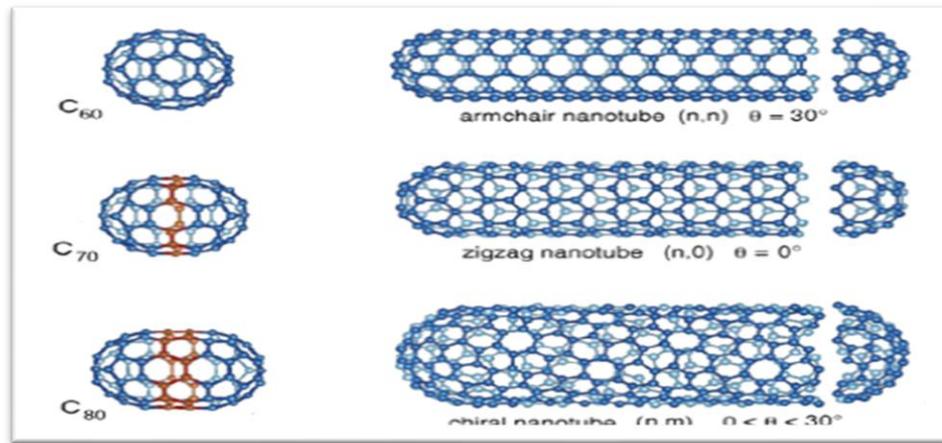


Figure I-6 : Formes allotropiques du carbone [14]

Ils peuvent avoir des applications telles que l'augmentation de la résistance de composites en polymères ou l'absorption de microondes.

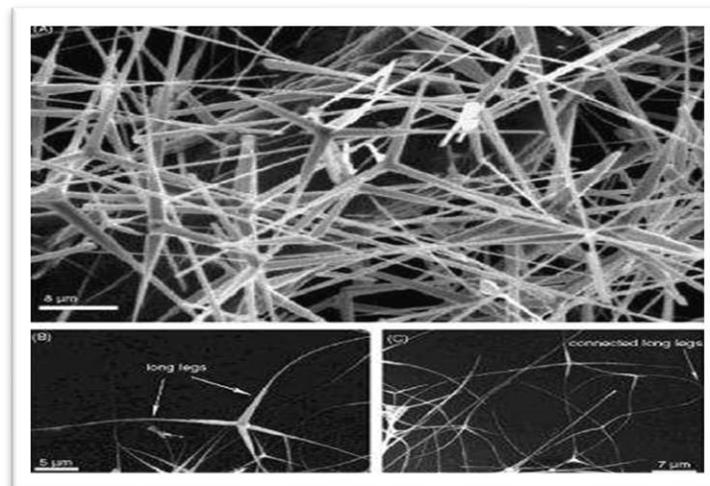


Figure I-7 : Observation de nano-tétrapodes à longues jambes de ZnO [11]

IV.3- Nanomatériaux de dimension 2

Les matériaux pour revêtements de surface sont faits de nanomatériaux. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de multi nano-couches pour doter la surface des propriétés mécaniques, biologiques, électroniques, magnétiques ou optiques.

Ces revêtements sont fabriqués par dépôt physique ou chimique pour des besoins dans le domaine de l'électronique et des circuits intégrés ou encore dans le domaine des surfaces pour applications tribologiques [11].

IV.4- Nanomatériaux de dimension 3

Il s'agit de matériaux de dimensions nanométrique suivant les trois directions cristallographiques. Ce type de nanomatériaux est souvent classé dans la classe des matériaux nanostructures discutés précédemment.

V- Propriétés physiques des nanoparticules

Lorsque les particules ont des dimensions nanométriques en raison de la diminution de leur taille, leurs propriétés considérées comme fixes et spécifiques peuvent changer ainsi que leurs différents comportements et caractéristiques et cela est dû à l'effet de la taille. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées par ces modifications : (les métaux, les céramiques, les polymères et les composites). En conséquence, les nanoparticules ont des caractéristiques différentes, notamment les propriétés mécaniques, électriques, optiques, magnétiques, catalytiques) [15].

V.1- Propriétés mécaniques

On sait que la dureté des matériaux cristallins augmente généralement avec la diminution de la taille des cristaux et que la force mécanique est représentée dans la transformation de la structure métallique et céramique « ayant une taille cristalline inférieure à plusieurs centaines de nanomètres ».

L'effet de la nanostructure produit par le phénomène de superplastifiants représente la propriété mécanique, L'exemple ci-dessous présente un allongement du métal de cuivre. Il s'étend jusqu'à plusieurs milliers de fois de sa taille d'origine à la température élevée plus de 50% du point de fusion,

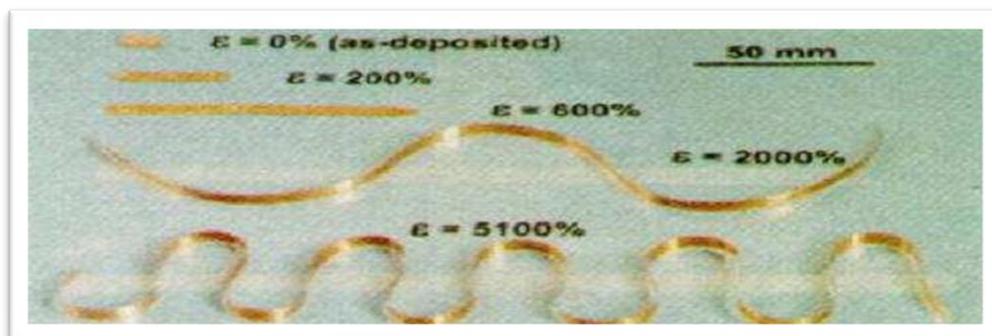


Figure I-8 : Représentation de la déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu [11]

En se basant sur cela, les industriels japonais (Mitsubishi Gas et NGK) et américains (Lockheed)s'appuient sur cet effet pour un certain nombre de leurs applications, pour améliorer la résistance des matériaux.

V.2- Propriétés électriques

Pour les matériaux isolants, si on insère des nanoparticules ou des nanotubes ou en diminuant la taille du matériau isolant (une couche mince, par exemple), ou si on empile des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, cela conduira à un changement radical de leur conductivité électrique.

Dans l'exemple ci-dessous, la conductivité électrique atteint 3345 S/m pour un ajout de 15 % du volume de nanotubes de carbone de type mono-feuillet dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13ordres de grandeur de la valeur initiale [15].

Tableau I-1 : Modification de la conductivité électrique de l'Al₂O₃ suite à des ajouts de nanotubes de carbone (Zhan et coll., 2003) [11]. (NTC : nanotube de carbone)

Matériaux	Conditions de fabrication	Densité relative (% TD)	Taille du grain (nm)	Conductivité électrique (S/m)
Al ₂ O ₃ pur	SPS 1150 °C / 3 min	100	350	10-12
5,7-vol % noir de carbone / Al ₂ O ₃	SPS 1150 °C / 3 min	100	200	15
5,7-vol % NTC monofeuillet / Al ₂ O ₃	SPS 1150 °C / 3 min	100	200	1050
10-vol % NTC monofeuillet / Al ₂ O ₃	SPS 1200 °C / 3 min	99	100	1510
15-vol % NTC monofeuillet / Al ₂ O ₃	SPS 1150 °C / 3 min	99	100	3345
8,5-vol % NTC/ 4,3-vol % Fe/Al ₂ O ₃	HP 1500 °C / 15 min	88,7	300	40-80
10-vol % NTC/ 4,3-vol % Fe/ Al ₂ O ₃	HP 1500 °C / 15 min	87,5	300	280-400
20-vol % NTC multifeuillets / polymère	~ 30

V.3- Propriétés optiques

Il est connu que l'intensité d'absorption spectrale est définie à partir de la taille des nanoparticules qui absorbent la lumière à une longueur d'onde spécifique qui est déterminée par la concentration du tensioactif utilisé pour leur préparation. Par exemple le cas des nanoparticules d'or, il est rapporté que la longueur d'onde d'absorption maximale de la lumière est de 525 nm pour les particules de 15 nm.

D'autre part Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), et chaque fois que la taille des particules est réduite, la diffusion des particules devient petite, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité de l'émission de lumière, de sorte que nous pouvons obtenir une transparence et une saturation des couleurs élevées. D'après tout ça qui, il est clair que les propriétés optiques changent radicalement en passant du matériau massif au nanomatériaux [15].

V.4- Propriétés magnétiques

Les dimensions cristallines ont une influence très importante sur le comportement magnétique des matériaux. L'aimantation du matériau répond instantanément au champ magnétique externe lorsque les particules sont suffisamment petites (comme dans l'ordre moins d'environ 1 mm) et diminue progressivement à mesure que la taille des particules est plus grande.

Les microparticules magnétiques ont un champ magnétique individuel, cependant, elles interagissent collectivement en tant qu'agents magnétiques dans leur ensemble dans la même direction que le champ magnétique externe, et en conséquence il y a un changement dans les propriétés magnétiques des nanoparticules.

V.5- Propriétés catalytiques

En général, l'or n'a pas de propriétés stimulantes spécifiques, mais au cours des deux années (1997-1998), l'étude la plus précieuse sur de la cinétique de l'oxydation de CO à basse température sur des clusters d'or de différentes tailles supportés sur titane en couches minces a montré une augmentation de l'activité spécifique pour des clusters d'or de 3,2 nm Cette sensibilité est probablement issue du changement des propriétés électroniques des clusters d'or en fonction de la taille et il est possible qu'un optimum existe à 2-3 nm (voir la figure I-9) Les catalyseurs à base d'or ont aussi montré leur activité dans d'autres réactions catalytiques[15].

VI- Applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux et leurs applications sont un domaine de recherche et de développement très intense, car leurs technologies connaissent un développement considérable, et cela est dû aux propriétés et aux capacités variées et souvent inédites de ces nanomatériaux. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activités.

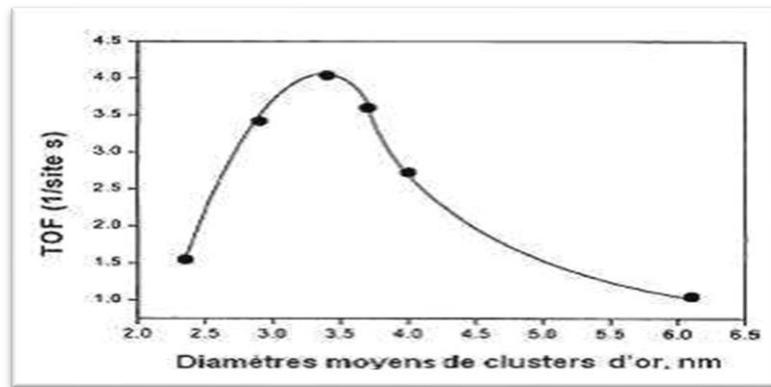


Figure I-9 : Variation de l'activité en oxydation du CO en fonction de la taille des clusters d'or (Valden et coll., 1998) [11]

VI.1- Applications dans l'environnement

En ce qui concerne l'environnement, il est possible d'utiliser des nanomatériaux afin d'améliorer les technologies appliquées telles que :

- La réduction des émissions de polluants.
- Le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz.
- La production d'eau ultrapure à partir de l'eau de mer.

Les chercheurs ont travaillé également sur le développement de ces nanomatériaux notamment pour obtenir la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d'aérogels [16].

VI.2- Applications dans l'énergie

Les nanomatériaux sont souvent utilisés dans le domaine énergétique, on peut citer quelques exemples :

- Amélioration des performances des systèmes énergétiques.
- Développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone).
- Développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques.
- Développement des matériaux isolants plus efficaces [17].

IV.3- Applications en optique non linéaire

Comme exemple d'applications dans ce domaine, les limiteurs optiques qui ont pour but de protéger les utilisateurs contre les radiations ou des réflexions accidentelles d'un faisceau laser, et aussi pour diminuer l'énergie lumineuse transmise brusquement, pour limiter son danger pour l'utilisateur lorsqu'il est touché par un faisceau puissant [18].

IV.4- Applications médicales

L'agence européenne des médicaments à usage humain (EMA) a été informé à propos de la nanotechnologie en tant que production et application de structures caractérisées par la forme du volume des matériaux à l'échelle nanométrique allant du niveau atomique (situé à environ 0.2 nm) jusqu'à environ 100 nm, et utilisé dans le but de traiter ou de prévenir les maladies ou d'établir un diagnostic médical, Parmi ces nanoparticules, nous citons les suivantes [19] :

- **Les nano-objets biodégradables** : Ils se caractérisent par leur propriété de pouvoir être métabolisés et/ou dégradés par l'organisme, par exemple : Les nano-émulsions et liposomes :
 - Les émulsions** : ils sont constitués d'un mélange d'huile dans l'eau, il stabilise la taille et la forme des particules.
 - Les liposomes** : Ce sont des systèmes biodégradables composés d'une ou plusieurs bicouches de phospholipides, Il est utilisé pour transporter et améliorer l'efficacité et la sécurité des ingrédients médicinaux.
- **Les nanoparticules non biodégradables** : Ce sont des nanoparticules métalliques, dont l'échelle nanométrique est déterminée par le type du métal à partir duquel elles sont formées. Ils possèdent des propriétés super-paramagnétique, Comme l'or sous forme de nanoparticules sphériques, qui lui confèrent des propriétés optiques, Ils ont une polarité électrique, utilisées en thérapeutique et en imagerie biomédicale, la réparation des tissus, la vectorisation des médicaments et il détruit les cellules cancéreuses en se concentrant à l'intérieur sans endommager les cellules saines.

Ils existent plusieurs autres domaines d'applications par type de nanomatériaux, et le tableau suivant donne quelques exemples de ces applications :

Tableau (I-2) : Les domaines d'application par type des nanomatériaux [19].

Nanomatériaux	Domaines d'applications
Nanocéramiques	Matériaux composites structuraux - Composants anti-UV - Polissage mécano-chimique des substrats (wafers) dans la microélectronique - Applications photocatalytiques
Nanométalliques	Secteurs antimicrobiens et/ou de la catalyse - Couches conductrices des écrans, les capteurs ou encore les matériaux énergétiques
Nanoporeux	Aérogels pour isolation thermique dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de la catalyse - Domaine bio-médical pour des applications de type vectorisation ou encore implants
Nanotubes	Nano composites conducteurs électriques - Matériaux structuraux - Les nanotubes mono feuillets pour des applications dans le domaine de l'électronique, les écrans
Nanomatériaux massifs	Revêtements durs - Composants structuraux pour l'industrie aéronautique, l'automobile, les conduites pour les industries pétrolières et gazières, le domaine sportif ou encore le secteur anticorrosion
Fullerènes	Secteurs du sport (nano composites) et des cosmétiques
Nanofils	Applications dans les couches conductrices des écrans ou encore les cellules solaires ainsi que les dispositifs électroniques



Figure I-10 : Les applications des nanomatériaux dans le domaine sportif [20]



Figure I-11 : L'application des nanomatériaux pour les tissus [20]



Figure I-12 : Les applications des nanomatériaux pour les automobiles [20]

VII- Risques pour l'environnement et la santé humaine

La manipulation des nanoparticules à travers leurs dimensions peut soulever un grand d'interrogations. À l'heure actuelle, leur toxicité et leur réactivité qui ne sont toujours pas comprises, et ils n'ont pas été en mesure de le décrypter.

Un grand effort a été fait pour évaluer et contrôler ces complications et risques qui accompagnent l'émergence de ces nouveaux matériaux, par exemple :

- NMS: qui peut être considéré comme un nano-carburant, car il existe des tests de laboratoires confirmés, les NMS ont en effet un potentiel pour réduire divers moteurs diesel nocifs émissions, telles que (NOx, HC et CO).Il améliore également certains aspects de la qualité de l'air urbain et atténue les problèmes de réchauffement climatique, cependant, il augmente pratiquement inévitablement l'émission de comptage de PM (rayonnement particulaire nocif), plus que les additifs NM peuvent même faciliter la formation de nouvelles particules métalliques auto nucléées, c'est une raison de grave préoccupation puisque les NM peuvent avoir des effets assez nocifs sur l'environnement et la santé humaine.

Malheureusement, des tests en laboratoire ont montré que même si les FAP à haut rendement peut faire un très bon travail, une certaine quantité de NM est toujours émise dans l'environnement avec les gaz d'échappement du moteur Les NM émis directement dans le environnement, même en petites quantités, sont certainement un sujet de préoccupation, il y a une autre question préoccupante. À savoir, les NM accumulés dans le DPF sont également très problématiques si le DPF n'est pas éliminé ou recyclé correctement. Dans un tel cas, par exemple, si les DPF sont éliminés dans des dépôts inappropriés, les NM peuvent tôt ou tard se retrouver également en milieu naturel [21].

VII.1- L'environnement :

Les NM issus des nano-carburants pénètrent dans l'environnement naturel à partir de deux sources des gaz d'échappement des moteurs : ils sont libérés dans l'atmosphère d'où ils sont progressivement éliminés par la précipitation, la sédimentation sous forme de poussière et coagulation avec un aérosol naturel et puis nous ne pouvons pas les séparer. Les NM aéroportés se retrouvent tôt ou tard dans les milieux terrestres et aquatiques, puisque les NM ne s'évaporent pas et qu'il n'y a pas de transport diffusif des NM dans la direction opposée, les

NM à partir de DPF¹ mal éliminés : Une fois que les NM² pénètrent dans l'environnement naturel, ils commencent souvent à interagir avec leur entourage de diverses manières. Ses transformations et ses propriétés sont soumises à différentes conditions.

Ces transformations peuvent être classées en trois groupes comme suit :

- Transformations physiques (agrégation et/ou agglomération, adsorption, dépôt)
- Transformations chimiques (réactions redox, dissolution et interaction avec macromolécules)
- Les transformations biologiques (biodégradation et bio modifications).

Le type et l'étendue de ces transformations dépendent principalement de la surface caractère chimique, revêtement de surface, forme et taille des particules de NMs.

Plus loin les facteurs d'influence sont les conditions environnementales de l'atmosphère (oxygène, NP solides, lumière ultraviolette, ozone), du sol (valeur pH, teneur en eau, texture, organismes, force ionique, matière organique) et de l'eau (valeur pH, lumière, matière organique naturelle, organismes, force ionique, température, cations).

A travers ce qui précède, on peut dire que c'est un impact négatif grave à long terme sur les organismes vivants et la terre, par exemple :

Une fois que les NMs de l'échappement du moteur sont libérés dans l'atmosphère ils peuvent avoir tendance à s'agréger, s'agglomérer ou subissent des réactions redox. Soit sous sa forme originale, soit en particules plus grosses, ils agissent comme des noyaux de condensation des nuages et favorisent la formation de nuages de poussière.

Cela peut dégrader la qualité de l'air et influencer l'absorption de la lumière et la diffusion, qui affecte les processus de réchauffement climatique et les plus problématiques sont les conséquences des expositions aux NM atmosphériques par inhalation, la peau, les feuilles des plantes et les membranes cellulaires. Par exemple, les tests de laboratoire

¹DPFS : C'est un appareil qui filtre, capte, stocke et recycle les nanoparticules de taille (50 nm), Il fonctionne en déterminant le diamètre des pores, l'épaisseur de la paroi, la conception, la densité cellulaire et la capacité volumétrique de ces molécules.

²Les NMS : ce sont des particules magnétiques de taille nanométrique pénètrent dans l'environnement à partir de plusieurs sources ;

- les gaz d'échappement des moteurs émis par l'atmosphère
- à partir de DPF mal éliminés
- de gaz d'échappement des moteurs diesel

Il a une réactivité chimique et une activité biologique élevée. Elle se caractérise par la diversité de ses transformations selon la diversité des propriétés du milieu qui la compose.

indiquent que les feuilles de diverses plantes peuvent absorber et capturer les NMs en suspension dans l'air.

Cela peut causer des dommages aux plantes, ce qui peut avoir une incidence négative sur la salubrité des aliments pour les humains et les animaux [21].

VII.2- La santé humaine :

Les émissions des moteurs diesel sont l'une des principales sources de pollution en milieu urbain. En général la plupart des particules provenant des gaz d'échappement des moteurs diesel sont de taille nanométrique, ce sont les polluants les plus préoccupants pour leurs effets sur la santé de l'homme, les particules nanométriques des moteurs diesel peuvent facilement pénétrer dans les poumons humains ; ils peuvent traverser les membranes cellulaires et étendre leur impact toxicologique sur d'autres organes. On pense que ces particules causent des problèmes respiratoires aigus et chroniques, il est hautement toxique dans les lignées cellulaires pulmonaires cancérigène, par exemple :

- Les NMs de carburants sont des molécules présentes dans les gaz d'échappement des moteurs, ils sont capables de traverser les membranes biologiques et d'atteindre cellules, là où des études des laboratoires ont été menées sur de longues périodes de temps pour connaître ses effets sur le corps vivant. Malheureusement, des recherches récentes ont soulevé des inquiétudes plutôt sérieuses quant à la sécurité de l'utilisation des nano-carburants, principalement liée à des effets néfastes à long terme sur la santé humaine, en raison de sa forte réactivité chimique et de son activité biologique.

En tant que tel, il peut devenir extrêmement nocif une fois qu'il pénètre dans la circulation sanguine en la pénétrant la peau, l'inhalation ou l'ingestion d'eau et de nourriture, entraînant une génotoxicité et toxicité biochimique. Évidemment, la toxicité spécifique du nanomètre dépend son utilisation. En outre, les effets indésirables dépendent également du dosage, du temps d'exposition, des effets d'agrégation et de concentration ainsi que de la taille, la forme, la surface et la structure cristalline. Il a été rapporté que ce NM a la capacité d'endommager les tissus pulmonaires en produisant des espèces réactives de l'oxygène.

Enfin, il devrait être clair que l'exposition humaine aux radiations nucléaires portées par les nano-combustibles peut entraîner un certain nombre d'effets néfastes. Selon la courante connaissance, ces effets comprennent les dommages et les maladies des organes, cellulaires et génétiques et des effets et changements biochimiques, malheureusement, les effets de l'utilisation des NMs sur la santé humaine sont encore

très modestes. Il semble donc clair que ce sujet requerra toute l'attention à l'avenir afin d'éviter d'éventuelles conséquences négatives à long terme et de permettre un partage sécuritaire des additifs de carburant à valeur ajoutée NM [21].

VIII-Techniques de fabrication les nanoparticules

Les nanomatériaux peuvent être fabriqués à l'aide des méthodes variées, qui peuvent être classées en deux catégories [5] :

VIII.1- Top-down Processus : dans lequel la matière est retirée d'un objet de plus grande taille pour créer des nanomatériaux, à l'aide de faisceaux d'électrons, d'ions faisceaux ou de rayons X, (Par exemple : la lithographie où est largement utilisée dans l'industrie de traitement des semi-conducteurs pour fabriquer des circuits intégrés et des composants optoélectroniques). Le matériau peut être décomposé en plus petites particules, jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique (broyage à boulets à haute énergie). Ce procédé est largement utilisé pour fabriquer des nanomatériaux sous forme de poudres.

VIII.2- Bottom-up Processus : Dans lesquels les blocs de construction (atomes, molécules) sont assemblés en structures de plus en plus grandes jusqu'à ce que l'échelle nanométrique soit atteinte. Bottom-up, peuvent être exécutés de nombreuses manières, riches des différents nanomatériaux. Un bref aperçu de quelques méthodes plus courantes sont présentées ci-dessous :

1- Méthodes de dépôt en phase vapeur

Cette méthode peut être classée comme dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

La CVD implique la réaction ou décomposition thermique des espèces en phase gazeuse (précurseurs) à haute température (500–1000 °C) suivi d'un dépôt sur un substrat. Une variation très importante de cette technique est ce qu'on appelle l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), dans laquelle les précurseurs sont déposés directement sur le substrat, permettant une épitaxie atomique couche par couche à cultiver. Les couches atomiques peuvent être séquentiellement développées les unes sur les autres donnant des couches minces avec des épaisseurs qui peuvent être contrôlées avec une précision atomique. Selon la nature du précurseur, cette technique peut également être qualifiée. Le paradigme des nanosciences : La

taille compte l'épitaxie par faisceau chimique (CBE), MBE métal organique (MOMBE) ou métal organique CVD (MOCVD).

Ces techniques sont largement utilisées pour fabriquer des couches minces, des multicouches, des nanotubes ou des nanoparticules (autoportants sous forme de poudres ou intégré dans des films d'un autre matériau. La technique peut également être utilisée pour développer des nanoparticules semi-conductrices confinées « 0D » intégrées dans une matrice d'un semi-conducteur à bande interdite plus large, en utilisant des conditions qui favorisent le mode de croissance Stranski-Krastanow.

2-La méthode Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Ou les nanoparticules sont déposées sur un substrat et chauffées au-dessus de la température eutectique pour le système métal-semi-conducteur de choix, en présence d'une phase vapeur source du semi-conducteur, résultant en une gouttelette liquide de l'alliage métal semi-conducteur. L'alimentation continue du semi-conducteur (par exemple, Si, GaAs, ...etc.) dans la gouttelette de liquide sursature l'eutectique, entraînant la nucléation et la croissance du solide semi-conducteur à l'interface solide-liquide. Il en résulte la croissance d'un nano-fil avec la goutte d'alliage sur son dessus.

3-LA Méthode en phase liquide

Cette méthode peut être divisé en: Méthodes colloïdales, Modèle de croissance et méthode sol-gel.

- **Méthodes sol-gel:**

Dans ce cas, les précurseurs métalliques subissent une hydrolyse et des réactions de condensation, formant des sols colloïdaux qui s'agrègent ensuite dans un réseau poreux humide (gel). Lors du vieillissement, le gel subit un processus de densification (synérèse) par laquelle les pores se contractent et expulsent le solvant. Les gels peuvent ensuite être séchés pour donner une structure nanoporeuse (xérogel ou aérogel). Alternativement, le gel séché peut être traité thermiquement pour donner un verre monolithe. Les méthodes sol-gel sont également largement utilisées pour fabriquer des nanopoudres, (50–500 nm) films, fibres.

Référence :

- [1] Claire, DAZON Généralités sur les nanomatériaux et leur problématique en hygiène du travail ; (Ed.). (2016).
- [2] Comptes Rendus Physique Volume 12, Issue 7, September 2011, Pages 648-
- [3] Comptes Rendus Physique Volume 12, Issue 7, September 2011, Pages 648- 658. Copyright © 2011 Académie des sciences.
- [4] Celso, Mello Donegá. (2014). Springer Heidelberg New York Dordrecht London: Library of Congress Control.Doi:10.1007/978-3-662-44823-6
- [5] Comptes Rendus Physique Volume 12, Issue 7, Septembere 2011, Pages 648-658. Copyright © 2011 Académie des sciences
- [7] Claire, DAZON (Ed.). (2016 Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur (p. 5).
- [9] <https://fr.jf-parede.pt/what-are-nanomaterials-classification>
- [10] www.inrs.fr/risques/nanomateriaux
- [12] Michèle, Froment-Védrine. (2006). DESCRIPTIF DES GRANDES FAMILLES DE NANOMATERIAUX. (p. 14).
- [17] MAKIO, TOYOKAZU KOUHEI HOSOKAWA, M. N., TOYOKAZU YOKOYAMA, KOUHEI HOSOKAWA KIYOSHI NOGI (Ed.). (2018). Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles.
- [19] Omar BAJJOU Méthodes de synthèse des nanomatériaux ; mémoire online
- [20] https://www.memoireonline.com/11/12/6461/m_Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux5.html#google_vignette
- [21] DJEGHBOUB WIDED mémoire de Magister ; Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation (2010)

[22] Eric Gaffet Directeur de recherche au CNRS, Nanomaterials Research Group/ UMR CNRS 5060, n° 64 septembre 2008 Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés.

[24] Tina, Anita, Marko, Breda, T. K. • A. K. K. • M. K. • B. K. (Trans.). (2017). Practical Viability of Nanofuels Usage in Diesel Engines. In Nanomaterials for Environmental Application (p. 165).

Les nanomatériaux de ZnO

I- Introduction

Ces dernières années, une grande attention a été accordée aux recherches et aux études sur les nanomatériaux en raison de la diversité de leurs applications en optique, biologie, médecine,... etc.

De plus, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques et optiques, les recherches intenses ont été relancées sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO), en raison de sa disponibilité à la surface de la Terre, son non toxicité et de sa propriété fondamentale attractive (sa large bande interdite directe (3.37 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV)).

Le ZnO est un semiconducteur II-VI. Il se présente plus couramment dans une structure hexagonale Wurtzite stable dans des conditions ambiantes. Le ZnO se présente comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3.37 eV à température ambiante). Le ZnO possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'applications :

- Utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires En couches minces.
- Utilisée comme capteurs de gaz en raison de sa bonne propriété de détection.
- Aussi il existe des applications dans le domaine biomédical par des nanostructures de l'oxyde de zinc avec de nombreux avantages, y compris la non-toxicité, la compatibilité biologique, la stabilité chimique, le taux de transfert d'électrons rapides, la préparation facile et le point isoélectrique (IEP) élevé. Le point isoélectrique du ZnO est de l'ordre de 9.5, ce qui lui permet d'immobiliser les biomolécules de faibles IEP (protéines, ADN...) par adsorption électrostatique dans des solutions tampons appropriées et, donc il est adapté pour les appareils intégrant sur ou dans le corps humain.

L'oxyde de zinc est présent sous diverses formes (massive ou nanostructure tels que les nano-fils, les nano-belts, les nano-tiges et les nano-walls...ect).

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanostructures du ZnO tels que la méthode sol gel, la méthode chimique humide, le dépôt chimique et physique en phase vapeur, la méthode vapeur-liquide-solide, la pulvérisation cathodique et le spray pyrolyse ... [1,2]

Ce deuxième chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc dans les deux cas (des nanostructures de ZnO, ZnO sous forme massive).

Dans une première partie, nous nous intéressons à détailler les propriétés de l'oxyde de zinc (électroniques, optiques, magnétiques, structurales).

Ensuite, nous poursuivons en présentant les domaines des applications de l'oxyde de zinc.

Enfin nous terminons ce chapitre par une présentation des applications de l'oxyde de zinc et une description des différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de l'oxyde de zinc (des nanostructures de ZnO, ZnO sous forme massive).

II-Oxyde de zinc (ZnO)

II.1- ZnO sous forme massive

Au niveau structural, L'oxyde de zinc (ZnO) est un cristal de forme wurtzite, composé d'un réseau hexagonal et d'un motif de deux atomes (zinc et oxygène) sur chaque nœud du réseau, (Zinc est un élément de la famille des métaux de transition, de numéro atomique (Z=30)et Sa configuration électronique est représentée par : [Ar] 3d¹⁰ 4s²) et (l'oxygène est le premier élément du groupe des chalcogènes, son numéro atomique est (Z=8).Sa configuration électronique est représentée par :[He] 2s² 2p⁴).

Il se trouve dans la nature sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé jaune pâle ou sous forme de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral de zincite (minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge)



Figure II-1 : Les diverse formes du ZnO : a) sous forme de poudre, b) cristal massif (Zincite).

[4]

L'oxyde de zinc est un composé inorganique. C'est un semi-conducteur du groupe II-VI. Il possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. La couleur du ZnO varie selon les impuretés qu'il contient. Les caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau II-1 [2] :

II.2- Propriétés de l'oxyde de Zinc

II-2-1. Propriétés structurales (cristallographiques)

Ce que l'on sait de l'oxyde de zinc que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines :

La première est la structure Wurtzite hexagonale (B4) stable et non centrosymétrique dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique (B3), qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure RockSalt (B1) qui apparaît sous même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). A température et pression ambiante.

Tableau II-1 : les propriétés physiques de l'oxyde de zinc [6]

Propriétés	Valeurs
Masse Volumique (Kg/m ³)	5606
Température de fusion (°C)	1975
Conductivité thermique (W/cm°K)	0.6 - 1.2
Energie de Gap (eV)	3.0 – 3.3
Indice de réfraction	2.008, 2.029
Concentration des porteurs (cm ⁻¹)	Intrinsèque :10 ⁶ Type p :<10 ¹⁷ Type n >10 ²⁰
Masse effective de l'électron	0.24 m _e
Mobilité des électrons à 300 °K	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (conduction de type n)
Masse effective des trous	0.59 m _e
Mobilité des trous à 300 °K	5 – 50 m ² V ⁻¹ s ⁻¹ (conduction de type p)
Résistivité intrinsèque 300°K (Ωcm)	10 ¹⁰
Dopants type n	Ga Al In
Résistivité type n (Ω cm)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹
Dopants type p	Li Cu N
Résistivité type p (Ω cm)	10 ⁶ – 10 ¹²

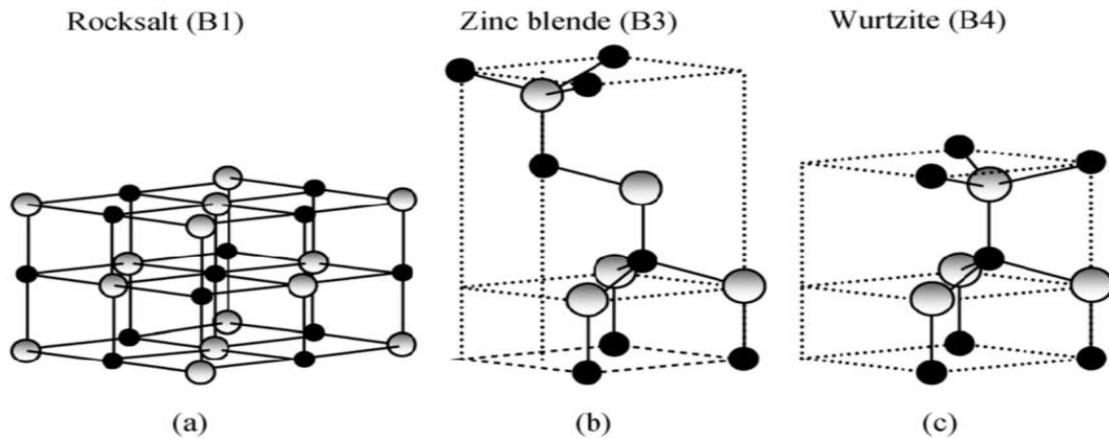


Figure II-2 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt(B1), (b) cubique zinc blende (B3), (c) hexagonal wurtzite(B4) [7]

On va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines et pour ces raisons le tableau II-2 illustre la différence entre ces deux structures :

Tableau II-2 : Les propriétés des deux structures de ZnO

Paramètre de réseau	Structure wurtzite	Structure cubique
Coordination (Z)	$a=3,2498 \text{ \AA}$ $c=5,2066 \text{ \AA}$ $c/a=1,5787$	$a=4,28 \text{ \AA}$
Densité (g/cm ³)	2	4
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	5.6	6.9

Pour le zinc de structure de type Wurtzite (la structure la plus courante), les propriétés suivantes (tableau II-3) sont envisagées.

Tableau II-3 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [8]

Paramètres de maille	a=3,2498 Å c=5,2066 Å c/a=1,5787
Distance entre O ₂₋ et Zn ₂₊ Suivant l'axe c Pour les autres voisins	d=1,96 Å d=1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn ₂₊ =0,60 Å O ₂₋ =1,38 Å
Rayon atomique	Zn =1, 31 Å O =0,66 Å

Le ZnO se cristallise dans la structure la plus stable, c'est-à-dire la structure wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace P63mc. Cette structure est un empilement compact de doubles couches (Zn et O) selon la direction [0002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32498$ nm, $c = 0.52066$ nm et $\beta = 120^\circ$ [9], avec un rapport de $c/a=1.5787$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement, et la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène).

La structure Wurtzite est non centrosymétrique donc le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur -0.05 C m⁻² [10].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II-3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [12], laissant des espaces vides de rayon $0,95$ Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux

phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [9].

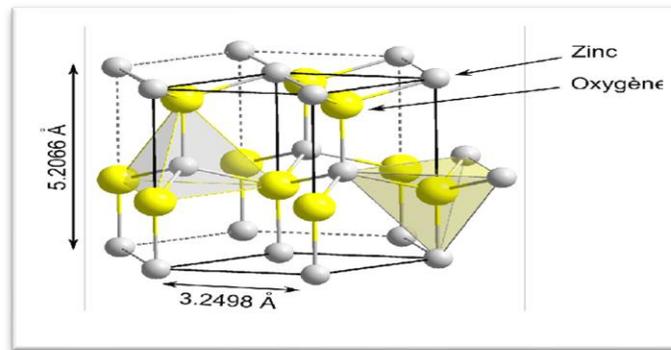


Figure II-3 : Structure cristalline du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$ [11]

II-2-2. Propriétés électroniques électro-optiques

Comme déjà mentionné que le ZnO est composé d'un réseau hexagonal et d'un motif de deux atomes (zinc et oxygène) sur chaque nœud du réseau appartenant au II et VI groupes du tableau périodique des éléments, et les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc où il est exprimé comme suit :

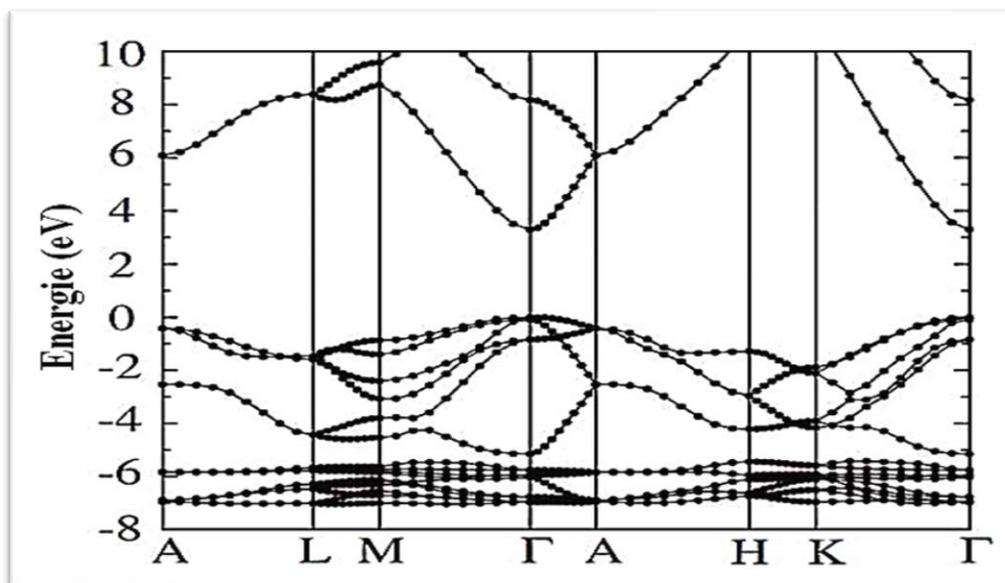
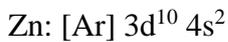


Figure II-4 : diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [6]

D'après La figure II-4 qui représente la structure de bande du ZnO non dopé, où on voit que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène (la bande de valence du semi-conducteur du ZnO), et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc (la bande de conduction du semi-conducteur du ZnO). La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique du ZnO est très importante en optique, puisque sa forte liaison excitonique est de l'ordre de 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. Cette propriété est souvent citée comme la recombinaison radiative du paire électron trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée [10].

II-2-3. Propriétés optiques

Les transitions excitoniques dans ZnO, et la singularité d'absorption autour du gap sont les propriétés optiques qui ont été sujet de débat scientifique depuis les années 50 du dernier siècle.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 sous forme de couche mince, en général, selon l'avis des chercheurs l'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.70 et 2.20 [15,16] et aussi son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration.

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide), et dans un rapport de l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible qui peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau, et le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence.

Ils ont rapporté que le ZNO peut être utilisé en luminescence sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons et différentes bandes de photoluminescence : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm) la

plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation. [11 ,12]

D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte soit provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film du ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [19,20]. Dans les couches minces stœchiométriques du ZnO, en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [21] et de plus, le ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Ce phénomène correspond à la luminescence, en fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs puisque la luminescence dépend du dopage du matériau, et on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage en couleurs, la signalisation ou l'éclairage.

Tableau II-4 : Quelques propriétés optiques de ZnO [13]

Constante diélectrique	$\epsilon = 8.7$
Coefficient d'absorption	104 cm ⁻¹
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-2
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90%

II-2-4. Propriétés magnétiques

En particulier Les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) ont reçu une grande attention actuellement et de nombreuses études se sont basées sur ces matériaux. Le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40% suivant l'ion inséré) [13] pour améliorer les propriétés magnétiques du ZnO, par exemple [14] :

- L'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante
- Des couches dopées de magnésium (Mn) ont un couplage antiferromagnétique fort

III- Les nanostructures de l'oxyde de Zinc

III.1- Définition

Le terme nano veut dire une référence à la signification de 1×10^{-9} mètre, et le mot nanoparticule peut être défini d'une façon pratique, comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm, autrement dit, ce sont des nanoparticules constituées par pas plus de 10^6 atomes.

Au cours des dernières années, les matériaux semi-conducteurs nanométriques à grand espace, tels que les nano-tiges, les nano-fils et les nano-courroie sont suscité un intérêt croissant en raison de leur importance tant dans la recherche scientifique que dans les applications technologiques potentielles, y compris les dispositifs nano-optiques,

L'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur composé II-VI à large gap direct de bande interdite d'environ 3,37 eV à température ambiante. C'est un matériau bien connu et approprié pour générer de la lumière ultraviolette (UV). De plus, une grande énergie de liaison des excitons d'environ 60 meV en ZnO, qui est nettement plus grande que l'énergie thermique à température ambiante (26 meV), ce qui peut assurer l'émission un exciton efficace à température ambiante sous faible énergie d'excitation [15,16].

III.2- Les propriétés des nanostructures de L'oxyde de Zinc

III-2-1. Propriétés structurales

Comme le montre un grand nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années, il y a un intérêt pratique particulier dans les couches minces 2D, les nanopiliers 1D et autres nanoparticules 0D et des nanostructures du ZnO) un cristal polaire et sa polarité se situe le long de la direction [0001], comme les nano rubans, les nano tétrapodes, les nano roses des sables, nano hélices, etc...). Ces structures constituent probablement la famille des nanostructures la plus riche parmi tous les matériaux [17, 18].

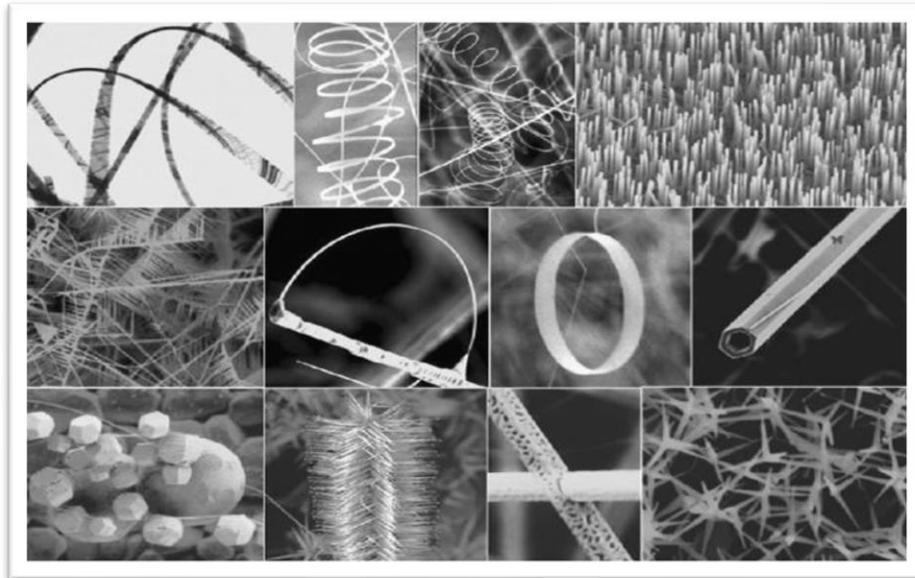


Figure II-5 : Différentes formes de nanostructures du ZnO : nano-fils, nanotubes, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices et nano-anneau [2]

III-2-2. Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de l'oxyde de Zinc dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Plusieurs travaux de recherche récents sur ZnO ont montré que la variation de la taille ainsi que la présence des défauts à la surface des nanoparticules, influencent les spectres de diffusion RAMAN et d'émission photo lumineuse. Il a été démontré que le ZnO dopé au métal de transition a le potentiel d'être un matériau multifonctionnel avec des propriétés optiques, semi-conductrices et magnétiques, il permet la création de sous-niveaux d'énergie dans la bande interdite pour l'utiliser comme détecteur UV et émetteur de lumière.

Le ZnO est un bon candidat car c'est un matériau de dispositif optoélectronique destiné à être utilisé dans les régions du bleu et du violet, et sa structure cristalline orientée vers l'axe c est souhaitable pour les applications où l'anisotropie cristallographique est nécessaire en telle que dispositif piézoélectrique à ondes acoustiques de surface. Diverses autres propriétés telles que la transparence optique dans la région du visible, non-linéarité, haute tension-courant, la stabilité chimique, la biocompatibilité, etc..., imposent le matériau ZnO dans différentes applications telles que les dispositifs électroluminescents à courte longueur d'onde, les électrodes transparentes, les capteurs de gaz et les cellules solaires [19,20].

III-2-3. Les propriétés électriques et électroniques

Les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux parce qu'il passe du massif à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet [8].

Les propriétés électroniques des nano cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques, Les porteurs des charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont, dans un nano cristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

- L'apparition des transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Les nanomatériaux possèdent une grande densité des défauts de structure (défauts ponctuels, joints des grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique [21].

III.3- Méthodes d'élaboration des nanomatériaux (ZnO)

L'oxyde de zinc est une source de grand intérêt dans des études à grande échelle en raison des nombreuses applications sur lesquelles il repose en conséquence, les nanomatériaux peuvent être fabriqués par diverses méthodes, notamment [22] :

- La méthode Sol-Gel
- Pyrolyse par Spray
- Elaboration de nano poudres par SPVD
- Elaboration par des procédés mécaniques
- Epitaxie par jet moléculaire EJT
- La pulvérisation cathodique
- Ablation laser
- Evaporation thermique

III.4- Applications du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents, cela est dû à certains progrès des avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. De plus, sa capacité à absorber les rayons UV lui confère un large domaine d'applications, on cite par exemple :

- Le domaine de l'industrie des pneus (36%), des céramiques (26%), et chimique (fabrication de stéarates, phosphates) (20%), dans l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobine ferrite, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires).
- LED/nanoLED/Laser : l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV, il est formé d'un élément important pour génération des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (DEL) dans le spectre UV ou pour obtenir des diodes laser qui permettraient la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante [2].

- L'électronique transparente, basée sur la grande bande interdite de ZnO, sous forme de transistors à effet de champ (FET) ou des transistors transparents en couches minces (TFT ou TTFT, respectivement), qui ne nécessitent pas forcément de jonction pn [24].
- TCO (transparent conducting oxide) : diversifier les moyens de production d'énergie à pousser ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques, et l'oxyde de zinc a joué un rôle ici, à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV, Le ZnO est donc transparent dans le spectre visible. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.
L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nano-structurée de ZnO comme support, on peut l'envisager pour augmenter la surface effective de la cellule et améliorer le rendement [2].
- L'utilisation de ZnO comme un capteur de gaz, en raison de sa forte sensibilité de sa conductivité de surface en présence de certains gaz environnants [23].
- L'utilisation des pointes de nanotubes ZnO en tant qu'émetteurs à effet de champ [23].
- L'utilisation du ZnO pour la piézoélectricité conduit à la fabrication de capteurs de vibrations, de nano-résonateurs qui peuvent être utilisés pour contrôler le mouvement des pointes en microscopie à sonde locale ; de nano-générateurs, qui peuvent être utilisés dans la construction de capteurs sans fil, des dispositifs biomédicaux implantables et d'électronique portable. Les nano générateurs sont basés sur la piézoélectricité et ils ont le potentiel de convertir l'énergie mécanique, vibratoire, hydraulique en électricité et d'alimenter des nano dispositifs [23].
- L'application dans les cellules solaires : Il est à noter que 100 000 tonnes de ZnO par an sont déjà utilisées comme additif au béton ou à la gomme des pneus et en plus petites quantités comme additif pour l'alimentation humaine et animale, comme bloqueur UV dans les crèmes soleils, comme anti-inflammatoires dans les crèmes et les onguents, comme pigment blanc dans les peintures et les verres, comme catalyseur... etc [23].

Références

- [1] Open, Access (Ed.). (2018). Fabrication and Characterization of ZnONano-Clips by the Polyol-Mediated Process. National Laboratory of Solid State Microstructures, 8. Doi : 10.1186/s11671-018-2458-9
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> .
- [2] Asma, B. (2015). synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales, thèse de docteur en physique.
- [3] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, mémoire de Magister (2007), Université Mentouri de Constantine
- [4] A. dahmoune et S. Gherbi ; Elaboration et caractérisation des nanostructures D'oxyde De Zinc Par Le Procédé Chimique (CBD), Mémoire de Magister (2013)
- [5] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 627.
- [6] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, 26 (2004) 23.
- [7] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 366 (2000) 107.
- [8] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and . Se Solid State Commun., 103 (1997) 459.
- [9] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug. Electrochimica Acta 56 (2011) 10543– 10549, Stéphane Brochen. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Autre.Université de Grenoble, 2012. Français. FfNNT : 2012GRENI079ff. fftel-00872067ff.
- [10] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin., 54 (1992) 35.
- [11] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) 15
- [12] Z. L. Wang, J. Phys. Condens. Matter 16, (2004)

- [13] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy Clément, *Compte- Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [14] WANG, Z. L. *Advanced Functional Materials* 18.22, (2008) 3553–3567.
- [15] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [16] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*.Vol. 42 (2007) 246–250.
- [17] X.L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, G.X. Li. *Biosensors and Bioelectronics* 22, (2007) 1600–1604.
- [18] Singh,S.P.,Arya,S.K.,Pandey,P.,Malhotra,B.D.,Saha,S.,Sreenivas,K.,Gupta, V.,*Applied Physics Letters*, 91 (2007) 63901–63903
- [19] T. okada ☒ b.h. agung y. nakata, t. okada ☒ b. h. agung y. nakata. (2004). ZnO nano-rods synthesized by nano-particle-assisted pulsed-laser deposition. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 3. Doi :10.1007/s00339-004-2797-5
okada@ees.kyushu-u.ac.jp
- [20] S. Saha, S.K. Arya, S.P. Singh, K. Sreenivas, B.D. Malhotra, V. Gupta. *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 2040-2045.
- [21] Rai • Jo • Lee • Yu, P. R. • J.-N. J. • I.-H. L. • Y.-T. Y. (2011). Ultrasonic synthesis of ZnO nano/micro structures and their photoluminescence property. College of Engineering, Chonbuk National University Jeonju, 7. Doi: 10.1007/s10854-010-0258-9. yeontae@chonbuk.ac.kr
- [22] MUSA, I. (2011). THÈSE DE DOCTORAT, Physique, Spécialité : Sciences des Nanomatériaux, Optical properties of ZnO nanostructures and ZnO/polymer composites.
- [23] Merzouk • Chelouche • Saoudi • Djouadi • Aksas, H. • A. • S. • D. • A. (2012). Influence of Mn doping on structural and optical properties of ZnO nano thin films

synthesized by sol–gel technique. Laboratoire Du Génie de l’Environnement (LGE),
Université de Béjaia, Béjaia, Algérie, 4. Doi: 10.1007/s00339-012-7379-3
hamid.merzouk@yahoo.fr

[24] Z. L. Wang, J. Phys. Condens. Matter. 16, R829 (2004).

[25] Abdellah, E. (2015). Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, MEMOIRE de MASTER.

Résultats et discussion

I-Introduction

Le comportement macroscopique des matériaux dépend de plusieurs paramètres et phénomènes extérieurs qui peuvent influencer son état et ses propriétés physicochimiques. L'étude de ces propriétés et de leur dépendance de son environnement (température, pression ...) est une tâche très difficile par des moyens expérimentaux puisque ce type de traitement est très coûteux. Les chercheurs ont pensé de remplacer ces méthodes expérimentales par des méthodes moins coûteuses et sur sa d'autre de méthodes de caractérisation des matériaux sont actuellement disponibles. Ces méthodes sont soit purement théoriques telles que la méthode *ab initio* qui emploie des données fondamentales du système étudié sans faire intervenir des données expérimentales, ou semi empiriques où on intervient des résultats expérimentaux pour les implanter dans des modèles de calcul semi empirique.

Les méthodes *ab initio* sont purement théoriques et emploient la théorie dans leur recherche des propriétés physicochimiques des matériaux. Parmi les théories employées, la DFT est une théorie récente qui peut des donner des résultats très précis et qui rend plus facile et plus simple la caractérisation des matériaux.

Plusieurs codes de calcul utilisent la DFT dans leur base théorique, comme exemple de ces codes, on peut citer SIESTA, ABINIT, QUNATUM ESPRESSO, CASTEP...

Parmi tous ces codes, nous avons choisi de travailler par le code SIESTA, car c'est un code simple à employer et il donne des résultats très précis.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés de faire une étude sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux de ZnO en essayant de prédire l'effet de la dimensionnalité de ces nanomatériaux sur ces propriétés.

II. Bases théoriques

Le code SIESTA utilise comme base théorique une combinaison entre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les pseudopotentiels. Dans cette partie, on expose brièvement ces deux théories.

II-1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette théorie notée souvent DFT de l'anglais (Density Functional theory) a été fondée au début du 20^{ème} siècle par Hohenberg et Kohn dans leurs fameux théorèmes. Il s'agit d'un moyen de résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes compliqués et qui nécessitent des approximations pour faciliter cette résolution. Il est connu que plusieurs approximations ont précédé la DFT et que ces approximations ont présenté quelques inconvénients, par exemple : l'approximation adiabatique, approximation de Hartree et Hartree-Fock. Il est à noter que l'équation de Schrödinger est une équation qui peut contenir toutes les informations du système étudié et est notée :

$$H\psi = E\psi \dots\dots\dots (III-1)$$

Ici, H représente l'Hamiltonien du système :

$$H = \frac{-\hbar^2}{4\pi m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{-\hbar^2}{4\pi M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

..... (III-2)

$\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$: représente les coordonnées d'espace.

M_n, m_e : représente la masse en interaction avec N_n noyaux de charge Z.

Et ψ représente la fonction d'onde du système (fonction propre)

E est l'énergie du système (valeur propre)

La DFT est basée sur deux théorèmes dites théorèmes de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham ont proposé une méthode pratique permettant d'approfondir la DFT connue actuellement. Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière. L'objectif de cette approche est de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules.

Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-

corrélation Exc.Kohn et Sham ont décrit l'énergie totale pour un système électronique comme suit [1] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (III-4)$$

Où:

$T_0[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: est le potentiel externe du aux noyaux atomiques.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham estde la forme (Pour résoudre le système d'équations il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation) :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \dots\dots\dots(III-5)$$

Où:

$V_{eff}(r)$: représente le potentiel effectif, tel que défini par :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]\dots\dots\dots (III-6)$$

Avec $V_H[\rho(r)]$: représente le potentiel de Hartree des électrons. Il est défini par :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \dots\dots\dots (III-7)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \dots\dots\dots (III-8)$$

$V_{xc}[\rho(r)]$: représentée le potentiel d'échange et de corrélation.

Un problème apparait pendant la résolution de l'équation de Shrodinger par la DFT, c'est bien l'apparition du terme du potentiel d'échange et corrélation. Ce potentiel peut être présenté par deux approximations différentes : la LDA et la GGA.

II-1-1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est considérée comme l'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Cette approximation est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation, elle correspond assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal et elle est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains inconvénients, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais elle peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu [2].

II-1-2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale, et sur cette base les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité.

La GGA (generalized gradient approximation) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. La GGA corrige également LDA mais de manière excessive, ce qui le rend non systématique [2].

II-2. Les pseudo-potentiels

Les méthodes de description par pseudo-potentiel sont présentées par un ensemble de méthodes visant à substituer le potentiel d'interaction coulombienne du noyau et les effets des électrons dits « de cœur ». L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence, et cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie [3].

III. Le code SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un programme informatique basé sur l'implémentation d'une méthode originale, afin de réaliser des calculs efficaces de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire, par la méthode *ab initio*, des molécules et de solides.

Ce code de calcul est fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il utilise également des fonctionnelles d'échange et de corrélation basées sur la densité locale ou sur le gradient généralisé. Ses principales caractéristiques sont [4, 5] :

- Il utilise la méthode de la fonctionnelle de densité auto cohérente standard de Kohn-Sham dans l'approximation de densité (LDA-LSD) ou de gradient généralisé (GGA).
- Il utilise des pseudo-potentiels de norme conservée de Kleinman-Bylander.
- Il utilise des orbitales atomiques comme ensemble de base ce qui permet une forme numérique spéciale caractéristique du système étudié. La forme numérique de chaque orbitale peut être utilisée et fournie par l'utilisateur, à la seule condition qu'elle doit être de support fini, c'est-à-dire qu'il doit être strictement nul au-delà d'une distance fournie par l'utilisateur du noyau correspondant.
- Il projette les fonctions d'onde et la densité des électrons sur une grille de l'espace réel afin de calculer les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et leurs éléments matriciels.
- Il peut être compilé pour une exécution en série ou en parallèle.
- Il est écrit en Fortran et la mémoire est allouée dynamiquement.

La méthode de calcul consiste à préparer un fichier d'entrée de format spécial appelé fichier *fdf*. Il contient toutes les informations nécessaires pour exécuter le calcul. En plus de ce fichier, l'utilisateur doit introduire, dans le dossier de calcul, les pseudo-potentiels de tous les éléments présents dans le système. Ces fichiers ont une extension compatible pour qu'ils soient facilement lus par le programme.

Après une exécution réussite du programme, les résultats se trouvent rassemblés dans le dossier de calcul, sous forme de fichiers dont chacun présente une caractéristique du système étudié. En plus de ça, un fichier *out* contient tous les propriétés qui découlent du calcul.

IV. Calcul des propriétés physiques des nanomatériaux de ZnO

Afin de déterminer les propriétés physiques des nanomatériaux de ZnO à 0D, 1D, 2D et 3D, nous avons suivi une méthode de deux étapes. Au premier lieu on détermine les paramètres de convergence du calcul : le rayon de coupure (meshcutoff) et le nombre de point K. Pour déterminer ces deux paramètres nous avons utilisé le matériau ZnO dans sa forme massive. La deuxième étape consiste à calculer les différentes propriétés physiques pour les structures nanométriques étudiées.

IV-1. Tests de convergence

IV-1-1. Le rayon de coupure

Le rayon de coupure est une énergie (mesurée en Rydberg) qui définit la finesse de la grille de l'espace réciproque sur laquelle le calcul est effectué. Plus que la valeur du rayon de coupure (Meshcutoff) est grande, le calcul devient précis mais le coût temporel devient plus grand. On cherche, donc, une valeur qui donne une précision acceptable avec un temps de calcul le plus petit possible. Pour trouver cette valeur, nous avons varié le rayon de coupure et étudié la variation de l'énergie totale du ZnO (phase cubique simple). La figure III-1 représente la variation de l'énergie avec le rayon de coupure.

Il est clair d'après cette figure que l'énergie se stabilise à partir de 200 Ry pour l'énergie de coupure. On peut, donc adopter cette valeur dans la suite des calculs.

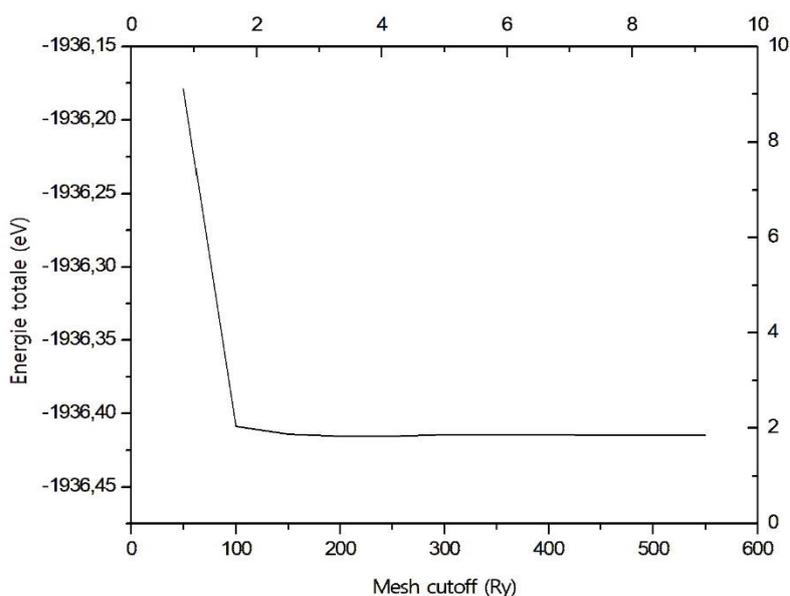


Figure III-1 : Variation de l'énergie totale du ZnO (CS) avec le rayon de coupure

IV-1-2. Le nombre de points K

Dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque, le nombre de points K a une importance capitale, il a une influence sur la précision du calcul exécuté. En fait, plus que le nombre de points K est grand, les résultats obtenus deviennent plus précis, mais l'augmentation de ce nombre de points K fait augmenter en parallèle le temps de calcul. Il est, donc, nécessaire d'ajuster ce nombre afin d'avoir en même temps une précision acceptable pendant un temps relativement court. Pour avoir ce résultat, nous avons varié le nombre de points K par le biais d'un bloc dans le fichier d'entrée (fdf), c'est le bloc « block kgrid_Monkhorst_Pack ».

La figure III-2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.

D'après cette figure, on constate que l'énergie du système (ZnO cubique simple) se stabilise à partir d'un nombre de points K égal à 296. Donc, dans la suite des calculs, nous allons adopter ce résultats dans les fichiers d'entrées des différentes structures.

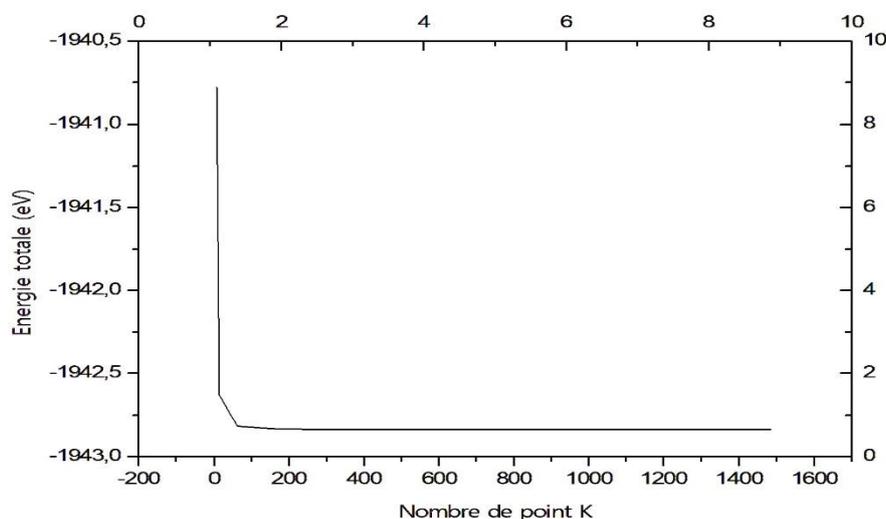


Figure III-2 : Variation de l'énergie totale du ZnO cubique simple avec le nombre de points K

IV-2. Les propriétés structurales

Il est connu que le ZnO cristallise dans plusieurs phases différentes. Les quatre structures possibles sont : structure Wurtzite, structure Zinc blinde et parfois cubique simple. Dans notre cas, nous avons choisi de tailler les nanostructures étudiées à partir d'un

échantillon du ZnO cubique simple de paramètre de maille 2.69 Å et de groupe d'espace $pm\bar{3}m$ (figure III-3). Un programme de visualisation permet de tailler des structures nanométriques de différentes dimensions (0D, 1D, 2D et 3D). Ces structures sont représentées sur la figure III-4.

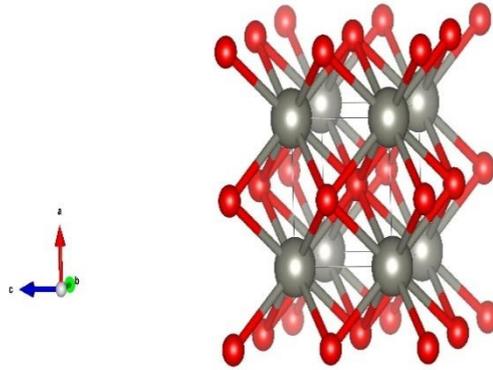


Figure III-3 : Maille élémentaire du ZnO cubique simple

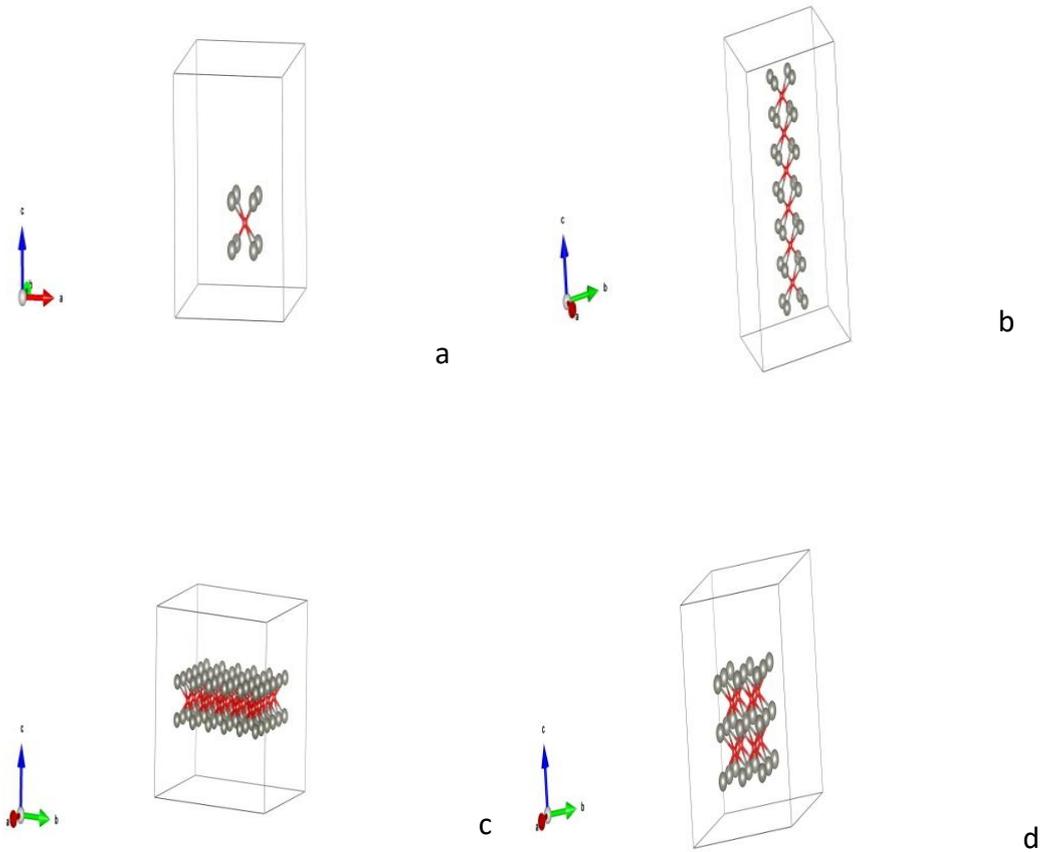


Figure III-4 : Les structures nanométriques de différentes dimensions du ZnO a) 0D, b) 1D, c) 2D et d) 3D.

La nanostructure ZnO 0D est un cluster contenant 9 atomes (8 atomes de Zinc et 1 atome d'oxygène). La forme de cette nanostructure est presque cubique, elle reflète la même structure du système massif avec un ajustement des positions des atomes afin de chercher la structure la plus stable.

La nanostructure 1D est sous forme petit bâtonnet allongé suivant l'axe oz. Tout en restant dans la gamme du nanomètre, la structure 1D présente donc une dimension plus grande que les deux autres dimensions. Le programme de calcul ajuste les positions des atomes afin de trouver une structure stable. Comme l'on observe sur la figure b, les atomes de zinc occupent les positions extérieures tandis que les atomes d'oxygène sont à l'intérieur de la structure.

La nanostructure 2D est une couche mince de trois plans atomiques, deux plans de zinc intercalés par un plan d'oxygène. Une dimension (épaisseur de la couche mince) est négligeable devant les deux autres dimensions. La structure cristalline de cette couche adopte comme base, le ZnO CS (corps massif).

En augmentant la taille du cluster dans les trois directions cristallographiques, on obtient une structure assimilée au ZnO massif (structure cubique simple), c'est la structure 3D. La taille reste toujours à l'échelle nanométrique et des plans atomiques de Zn sont alternés avec ceux d'oxygène suivant les trois directions cristallographiques.

IV-3. Les propriétés électroniques

Comme on le sait que Les propriétés électroniques des nanoparticules dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux, et Lorsque la taille des matériaux varie entre la forme massif et l'échelle nanométrique, ceci induit des propriétés différentes de l'état massif du matériau étudié.

Dans cette partie de notre travail, on détermine les propriétés électroniques des nanomatériaux de ZnO. On cherche à calculer le gap énergétique afin de savoir la nature du matériau. Un moyen de détermination du gap est l'étude de la densité d'états électronique (DOS).

Pour le ZnO dans son état massif, la figure III-5 présente la densité d'états électronique, où on constate qu'aux alentours du niveau de Fermi le gap énergétique est absent, c'est-à-dire il y a une continuité entre la bande de valence et celle de conduction. Cette caractéristique montre que le ZnO cubique simple est un matériau conducteur. Ce résultat est confirmé par la structure de bandes électronique représentée sur la figure III-6, où on observe un chevauchement des bandes de valence et de conduction qui montre clairement le caractère conducteur de ce matériau.

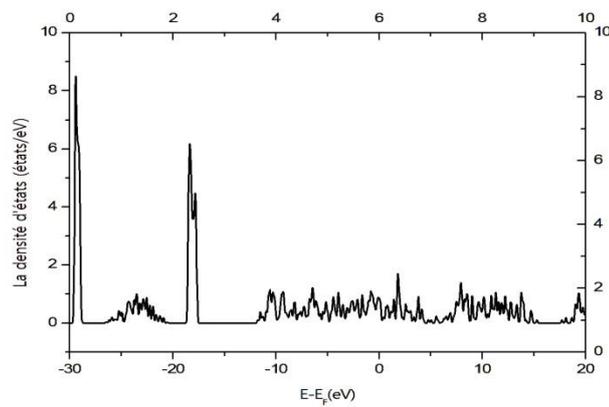


Figure III-5 : La densité d'états électronique du ZnO cubique simple

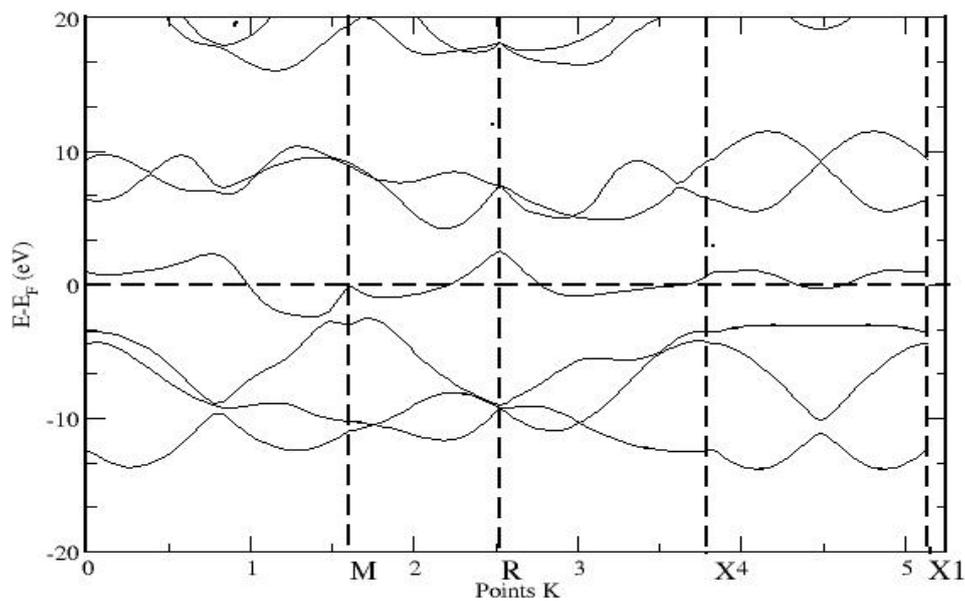


Figure III-6 : Structure de bande du ZnO en structure cubique simple.

Pour les nanomatériaux de ZnO, la densité d'états électronique est représentée sur la figure III-7. On observe que le gap énergétique devient différent de zéro, c'est-à-dire que le matériau devient progressivement semi-conducteur de très faible gap.

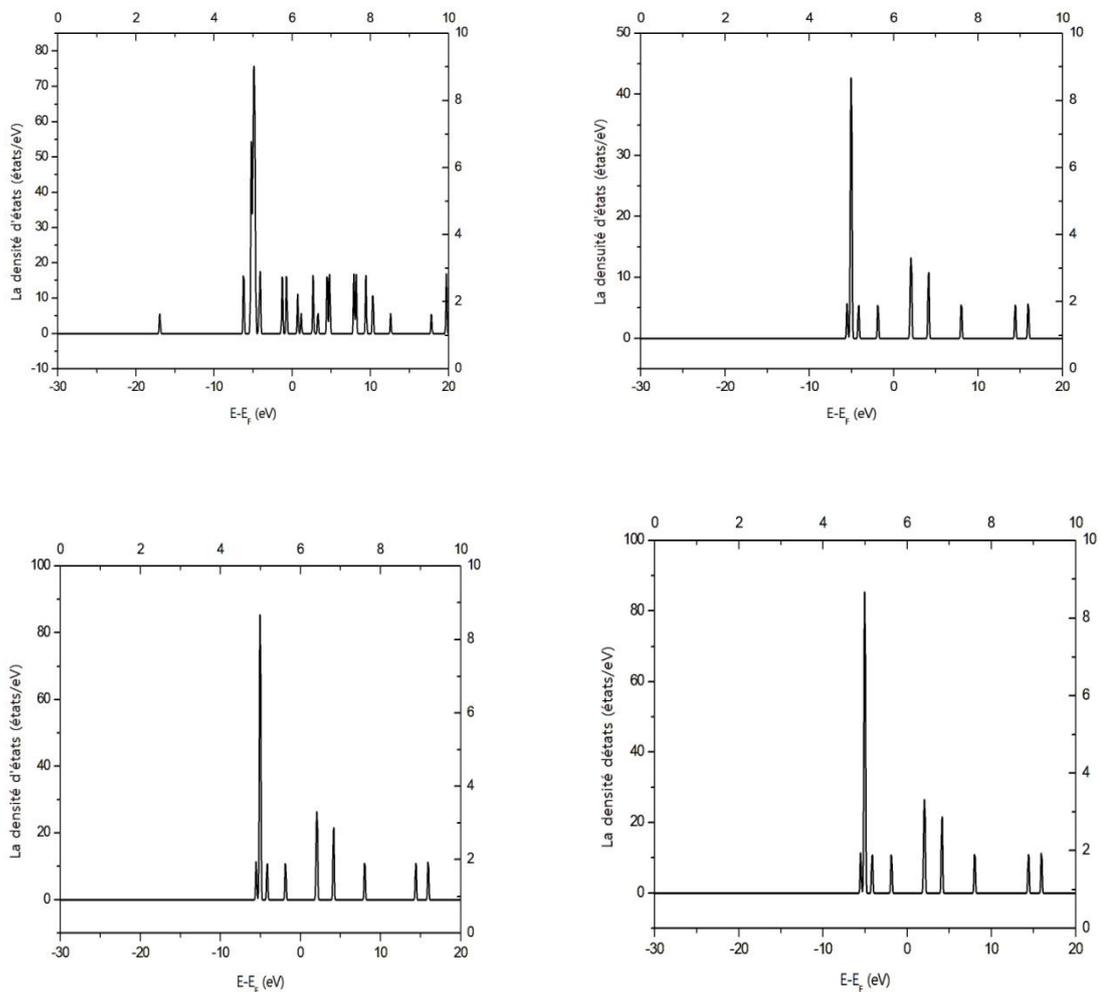


Figure III-7 : La densité d'états des nanomatériaux ZnO de différentes dimensions : a)0D, b) 1D, c) 2D et d) 3D.

Le tableau III-1 représente les valeurs du gap énergétique des structures nanométriques de ZnO. Pour la nanostructure 0D, le gap est de l'ordre de 1 eV, ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur. En augmentant la dimensionalité, c'est-à-dire

pour les structures 1D, 2D et 3D le nanomatériau est toujours un semi-conducteur mais le gap direct de valeur plus importante (3.35 eV). Ce résultat est comparable à plusieurs travaux tels que Chun et al. [6], V. Parihar et al. [7], P. Judith et al. [8], et S. Mangavati et al. [9]. Le tableau III-1 représente les valeurs du gap dans les différents nanomatériaux en plus des valeurs déjà publiées.

Tableau III-1 : Valeur du gap des nanomatériaux de ZnO

Nanostructure	Valeur du gap (eV) (notre calcul)	Autres résultats
0D	1	3.37 ^[6,7] 3.3 ^[8] 3.2-3.5 ^[9] 3.1-3.37 ^[10]
1D	3.35	
2D	3.35	
3D	3.35	

IV-4. Les propriétés magnétiques

Pour les nanomatériaux des ZnO la dimensionalité n'a aucune influence sur la valeur du moment magnétique totale du système. Le matériau garde son caractère non magnétique soit pour la structure massive ou pour les nanomatériaux de différentes dimensions, la valeur du moment magnétique est nulle dans tous les cas.

V. Conclusion

Nous avons choisi d'utiliser la structure cubique simple comme structure de base du ZnO pour tailler les différentes nanostructures étudiées. Après avoir déterminé les paramètres de convergences tels que le rayon de coupure et le nombre de points K. Ces paramètres sont introduits dans le fichier d'entrée (fdf) pour déterminer les propriétés physiques des structures étudiées. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques et magnétiques des nanomatériaux de ZnO dans les formes proposées (0D, 1D, 2D et 3D) sont en accord avec d'autres travaux.

Références

- [1] Hamida, B. (2018). Chapitre 1 : les outils théoriques. In Thèse MASTER EN PHYSIQUE Étude par la méthode ab initio des propriétés magnétiques des agrégats de fer et de phosphore Fe_nP (n=1-10) (p. 11).
- [2] Virginie, T. (2006). Chapitre 1 Approche ab initio. In Thèse Docteur Étude ab initio et simulation à l'échelle atomique des transitions de phase du titane (p. 13). Français.
- [3] [Pseudo-potentiel - Définition et Explications www.techno-science.net](http://www.techno-science.net)
- [4] User guide of SIESTA
- [5] E. Artacho, J.M. Cella, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal and J.M. Soler. INTRODUCTION. (2016). In User's Guide SIESTA (p. 6).
- [6] Chun Fu Lin et al, The electrical and physical characteristics of Mg-doped ZnO sensing membrane in EIS (electrolyte–insulator–semiconductor) for glucose sensing applications, Department of Electronic Engineering, Chang Gung University, 2020, (p.12).
- [7] Vandana Parihar et al, A BRIEF REVIEW OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES, Centre for Advanced Materials Research, School of Engineering and Technology, Jagran Lakecity University, 2018, (p.12).
- [8] Paula Judith Perez Espitia et al, Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications, Food Technology Department, Federal University of Viçosa, 2012, DOI 10.1007/s11947-012-0797-6. (p. 19)
- [9] Suraj Mangavati et al, Defects and band gap shrinkage in ZnO/rGO composite nanoparticles prepared by solid–state reaction, 2022, (p.11)
- [10] Kinton Davis et al, band gap engineered zinc oxide nanostructures a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, 2019, DOI 10.1039/c9ra0209th. (p.11)

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons essayé de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux de ZnO, en considérant les quatre dimensionalités possibles (0D, 1D, 2D et 3D). Le code utilisé dans le calcul est un code espagnol dit « Spanish Initiative Electronic Simulation with Thousands of Atoms » (SIESTA). Ce code est un programme de calcul de la structure électronique des matériaux se basant sur une combinaison entre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de pseudo-potentiels, en fait c'est une méthode de calcul *ab initio*.

Le calcul s'effectue par étapes dont la première consiste à effectuer des tests de convergence sur le matériau dans son état massif (cubique simple dans notre cas). Ces tests permettent de déterminer les paramètres de simulation qui seront introduit dans le fichier d'entrée (fdf). En fait, cette première étape permet de déterminer le rayon de coupure (mesh cutoff) et le nombre de points K de la première zone de Brillouin de l'espace réciproque.

Dans la deuxième étape de calcul on injecte les paramètres de convergence trouvés précédemment dans le fichier d'entrée du système étudié pour déterminer les différentes propriétés qu'on veut calculer.

Les calculs effectués sur les nanostructures de différentes dimensionalités du ZnO ont permis de trouver de résultats comparables et même parfois identiques aux résultats trouvés dans la bibliographie.

Bien que le ZnO dans sa phase cubique simple est un matériau conducteur, chose confirmée par la densité d'états électroniques qui montre l'absence du gap énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence, la situation devient complètement différente dans le cas des nanomatériaux (0D, 1D, 2D et 3D) qui deviennent des semiconducteurs. On peut attribuer ce changement dramatique de cette propriété au changement de la taille du matériau puisqu'on passe de l'état massif à l'échelle nanométrique.

En ce qui concerne le moment magnétique total, on constate que ce dernier reste nul pour toutes les structures étudiées, c'est-à-dire que le matériau étudié est un matériau non magnétique et la dimensionalité n'a pas d'effet sur cette propriété.

Comme perspective à notre étude, nous souhaitons que d'autres travaux se feront pour étudier les autres propriétés physiques de ces nanomatériaux et pour voir l'effet de la taille pour chaque classe de ces nanomatériaux.

Résumé

Dans ce travail nous avons calculé par la méthode ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux de ZnO (0D, 1D, 2D et 3D). Le code utilisé (SIESTA) emploie une combinaison entre la DFT et les pseudopotentiels. Les résultats obtenus montrent, par contre à l'état massif CS, que les nanomatériaux étudiés sont des semi-conducteurs à gap direct et que ce sont des matériaux non magnétiques.

Mots clés : DFT, SIESTA, pseudopotentiels, nanomatériaux, ZnO

Abstract

In this work we have calculated with ab initio method, the structural, electronic and magnetic properties of ZnO nanomaterials (0D, 1D, 2D and 3D). The code used (SIESTA) use a combination of DFT and pseudopotentials. The obtained results show, contrarily to the massif state SC, that the studied nanomaterial are semiconductors with direct gap and non-magnetic materials.

Key words: DFT, SIESTA, Pseudopotentials, nanomaterials, ZnO

ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب، بطريقة ab initio، الخصائص البنوية والإلكترونية والمغناطيسية لبعض البنى النانومترية لمادة أكسيد الزنك بأبعاد مختلفة (0D, 1D, 2D, 3D). للقيام بالحسابات استعملنا برنامج الحساب SIESTA الذي يستعمل توليفة بين نظرية دالية الكثافة وأشبه الكمونات. النتائج المتحصل عليها تبين أن المواد المدروسة هي أشباه نواقل ذات فارق طاقي مباشر كما أنها من بين المواد الغير مغناطيسي.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة، أشباه الكمونات، SIESTA، المواد النانومترية، أكسيد الزنك