THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A IFP ENERGIES NOUVELLES

Ecole doctorale Carnot Pasteur n°553

Doctorat de Chimie

Par

M. Perrin Kévin

Etude des phénomènes de diffusion à l'état solide impliqués dans les réactions hétérogènes gaz-solide : Application à la sulfuration de l'oxyde de zinc

Thèse présentée et soutenue à Solaize, le 06 avril 2018

Composition du Jury :

Mme Florence Ansart	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Président du jury
M. Loïc Favergeon	Maître assistant HDR, Ecole des Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
M. Stéphane Mathieu	Professeur, Université de Lorraine Nancy	Rapporteur
Mme Christine Mottet	Directeur de Recherche CNRS, CINaM, Marseille	Examinateur
M. Sébastien Chevalier	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
M. Olivier Politano	Maître de Conférence HDR, Université de Bourgogne	Co-encadrant de thèse
M. David Chiche	Docteur Ingénieur de Recherche, IFPEN	Co-encadrant de thèse
M. Javier Perez-Pellitero	Docteur Ingénieur de Recherche, IFPEN	Co-encadrant de thèse

ECOLE DOCTORALE
CARNOT - PASTEUR

Titre : Etude des phénomènes de diffusion à l'état solide impliqués dans les réactions hétérogènes gaz-solide : Application à la sulfuration de l'oxyde de zinc

Mots clés : ZnO, diffusion à l'état solide, défauts ponctuels, dynamique moléculaire

Résumé : Les phénomènes de transformation de phases avec interface réactionnelle mobile interviennent dans une grande variété de réactions chimiques et d'applications. Les réactions de sulfuration d'oxydes métalliques mènent par exemple à la formation de phases sulfures dans des applications concernant la purification de gaz ou la préparation de catalyseurs. Ces réactions impliquent entre autres des phénomènes de diffusion des espèces réactives à l'état solide (sous forme atomique ou ionique) à travers la couche de produit formée lors de la réaction (phase oxyde, sulfure ou métal). Dans de nombreux cas, les phénomènes de diffusion à l'état solide ont un impact direct sur les mécanismes ainsi que sur la cinétique globale des réactions, et déterminent le sens de croissance des phases formées. Cette thèse a pour objectif d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion d'espèces réactives à l'état solide impliqués dans les réactions hétérogènes gaz-solide. En particulier, cette étude porte sur le cas de la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc par H_2S menant à la formation de ZnS. L'influence de la structure cristalline, de la présence d'impuretés et/ou de défauts ponctuels natifs ou extrinsèques et l'impact des phénomènes de diffusion sur la cinétique réactionnelle globale ont été étudiés. La stratégie de recherche proposée comporte un volet expérimental via la synthèse et la caractérisation de matériaux dopés, et l'étude de la cinétique de la réaction de sulfuration par thermogravimétrie sous atmosphère réactive. Le travail expérimental a été complété par une approche théorique par dynamique moléculaire permettant la détermination de coefficients de diffusion dans différents systèmes (ZnO et ZnS), mono/polycristallins, et avec/sans présence de dopants. La détermination des processus de diffusion et des paramètres qui la gouvernent permet d'aboutir, in fine, à une meilleure compréhension des réactions hétérogènes solide-gaz.

Title : Study of solid-state phenomena involved in heterogeneous gas-solid reactions: Application to zinc oxide sulfidation reaction

Keywords : ZnO, solid-state diffusion, point defects, molecular dynamics

Abstract : Phase transition phenomena involving the mobility of the reaction interface are involved in a wide variety of chemical reactions and applications. A good example is the sulfidation reaction experienced by the metal oxide-based materials used in the framework of gas purification or catalysts preparation applications. These reactions involve solid-state diffusion phenomena of the reactive species (atomic or ionic form) through the layer of product formed during the reaction (oxide, sulfide, or metal phase). In many cases, solid-state diffusion has a direct impact on the reaction mechanisms while determining the growth direction of the formed phases, as well as the overall kinetics of the reactions. This PhD-thesis work aims at providing a better understanding of the solid-state diffusion phenomena of reactive species involved in gas-solid heterogeneous reactions. In particular, the study is focused on zinc oxide sulfidation reaction with H_2S, in which the influence of the crystal structure of solids, the presence of impurities and / or native or extrinsic point defects, and the impact of diffusion phenomena on the overall reaction kinetics were evaluated. The research strategy relies on a first experimental approach via the synthesis and characterizations of doped materials, followed by the determination of their sulfidation reaction kinetics by thermogravimetry under reactive atmosphere. The experimental work was combined to a theoretical approach based on Molecular Dynamics, which allows the determination of diffusion coefficients in different systems (ZnO and ZnS), mono/polycrystalline, and with/without presence of doping elements. Knowledge of the diffusion processes and of key parameters involved leads to a better understanding of solid-gas heterogeneous reactions.

UBFC
UNIVERSITE
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besançon

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans la division Catalyse et Séparation au sein du site d'IFP Énergies Nouvelles de Lyon, en collaboration avec le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (LICB) de l'Université de Bourgogne Franche-Comté. À ce titre, je remercie pour leur accueil et la confiance placée en ces travaux M. Denis Guillaume et M. Luc Nougier, directeurs de la Direction Catalyse et Séparation; ainsi que M. Alain Méthivier et Mme Julia Magne-Drisch, chef du département Séparation.

Un grand merci à mes quatre encadrants, David Chiche, Javier Perez-Pellitero, Olivier Politano et Sébastien Chevalier, sans qui ces travaux n'auraient pu être réalisés. Cela a été un réel plaisir de travailler avec chacun de vous. Vous avez su jouer des rôles complémentaires les un par rapport aux autres ayant toujours permis de faire avancer mon sujet. J'espère avoir été à la hauteur de vos exigences.

David, ton expertise scientifique, ta rigueur, ton soutien, tes conseils et nos nombreuses discussions mon vraiment beaucoup apportés et m'ont fait, je pense, gagner en maturité. Tu as été présent au jour le jour pour me guider et m'orienter. J'ai appris de nombreuses choses à tes côtés.

Javier, c'est avec toi que j'ai réalisé mon premier code, le fameux « echo Hello world ! ». Nous avons un peu complexifié le problème par la suite, mais il fallait bien commencer par quelque chose. Je n'oublierais pas non plus nos nombreux échanges et le soutien que tu m'as apporté. Avec David, tu m'as également suivi au jour le jour et tu as su répondre présent à chaque fois que cela été nécessaire.

Olivier, tu m'as fait découvrir ce côté obscur des sciences qui est la modélisation moléculaire. Ne comprenant pas grand-chose à la programmation à mes débuts, tu as su m'expliquer, me guider et me donner les outils me permettant d'avancer, tout en apportant une rigueur et une critique scientifique aux différents résultats que j'ai obtenu.

Sébastien, l'aventure avait commencé quelques mois avant entre nous. Je ne saurais que trop peu te remercier, tu m'as beaucoup apprit et ouvert de nombreuses portes. Tout d'abord en tant que professeur à l'ESIREM, puis au sein de l'équipe M4Oxe et enfin en m'accordant ta confiance pour mener à bien ce sujet de thèse. Ton expérience et ta vision plus générale de ce projet ont su me guider et me remettre dans le droit chemin lorsque cela était nécessaire.

Je souhaite également remercier M. Loïc Favergeon et M. Stéphane Mathieu pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs, ainsi que Mme Florence Ansart et Mme Mme Christine Mottet d'avoir accepté de participer au jury, respectivement en tant que président du jury et examinateur.

Je tiens à remercier spécialement Christine et Jean Pierre, avec qui j'ai passé de nombreuses heures devant ma (capricieuse ?!) thermobalance. Vos conseils et votre expérience m'ont permis de surmonter les nombreux défis expérimentaux et problèmes techniques de cette thèse.

J'aimerais aussi remercier particulièrement les autres personnes avec qui j'ai évolué au jour le jour, les membres de l'équipe Séparation. De façon générale, merci, pour votre aide, votre bonne humeur, les nombreux échanges, lors des pauses café, rencontre de couloir, pic-nic et autres moments.

Je n'aurais pu mener à bien ces travaux sans l'aide de nombreuses autres personnes :

- Tous d'abord, je tiens à remercier tous les membres de la division Physiques et Analyses, qui ont mené à bien les différentes analyses et caractérisations présentes dans ce manuscrit.
- Merci à Charles-Philippe Lienemann, Christine Gleyzes (UT2A) et Laurie Labeyrie (UT2A) pour les travaux qu'ils ont menés par ETV-ICP-AES sur mes solides. Ce projet complémentaire a été un réel plus à mes travaux. Ce fût également un réel plaisir de travailler avec vous.
- Merci également à Alain Portavoce (IM2NP) et Marion Descoins (IM2NP) pour les analyses par sonde atomique tomographique. Bien que ces travaux non pus réellement aboutir, cela m'a tout de même permit de gagner en compréhension sur mes solides. J'aurais aimé aller plus loin avec cette technique, malheureusement le temps m'a manqué. Ce fût un plaisir de vous rencontrer dans vos laboratoires et découvrir cette technique si particulière. Merci à Loic Sorbier pour le soutient qu'il m'apporté sur ce projet.
- Je remercie aussi le département Génie des matériaux divisés, pour le prêt du matériel m'ayant permit de synthétiser mes solides et les conseils qu'ils m'ont donné pour les mener à bien.

- Enfin je souhaite remercier tous les membres de l'équipe M4Oxe de l'ICB pour leur accueil lors de mes déplacements à Dijon. Merci à Ioana Popa pour les analyses Rietveld qu'elle a réalisée sur mes échantillons.

Une thèse à l'IFP ce n'est pas que du travail sur son sujet de thèse, c'est aussi une formation. Merci à Andreas Ehinger et Anne Danre Duclos du collège doctorale d'IFPEN pour les différents séminaires, formations et autres activités qu'ils organisent chaque année.

C'est également une superbe aventure avec l'ADIFP, l'association des doctorants dont j'ai fait partie durant ma seconde année. Merci à Anouk, Virginie, Wei et Mamady pour tous les projets que nous avons mené pour cette association et les moments inoubliables que nous avons passé ensemble.

De plus, c'est aussi de superbes rencontres, de personnes qui sont dans la même situation que nous. La rencontre de « compagnons de galère » comme dit mon ami Svetan, avec qui on se serre les coudes pendant trois années, je parle bien-sur des autres doctorants. Merci les amis, vous avez été l'un de mes plus gros soutien, je ne serais pas arrivé au bout sans vous. J'ai passé des moments avec vous qui resteront gravé dans ma mémoire. Vous êtes trop nombreux pour que je vous cite tous donc je ferais simplement une dédicace à mes co-bureaux, Matthieu, Izabel, Céline, Angélique et Yoldès, merci à vous.

Enfin j'aimerai terminer ces remerciements par quelques mots pour mes amis et ma famille.

Moms, Matthieu (tu as vu je t'ai cité deux fois) , Svetan (et toi aussi), Joris, Juliette, Anthony, Stéphanie, Kewin, Cindy, Lolita, Stéphane, Marine, Gaetan, Mélanie, Fafa, Sophie, Ana-Rita, Clément, Charlotte, Dina, Zlatko, Lina, Céline, Caro, Cora, Etienne, Leonor, Ruben, Sonia, Louis-Marie, Soazig, Ariel, Guillaume, Aurèl, Julien, Marisa, Robin, David, Rick, Wei et tous ceux que j'oublie, merci à vous d'être et d'avoir été présent, j'espère que je resterai en lien avec vous malgré la distance et les évènements. Je vous embrasse les amis.

Papa, Maman, Fanny, Mémé, Dominique, Aline, Gérard, vous m'avez toujours soutenu et poussé dans mes différents projets (même si parfois vous ne savez pas trop en quoi ça consiste) et je sais que vous continuerai encore à le faire. Je n'ai pas de mot assez fort pour vous remercier donc sachez simplement que je vous aime plus que tout.

A mon grand-père et mes grand-mères

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS 7

1. INTRODUCTION 11

2. LES REACTIONS HETEROGENES GAZ-SOLIDE 11

2.1. DEFINITION 12

2.2. REACTIVITE DE SURFACE 15

2.3. PHENOMENES DE DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE 16

2.3.1. Généralités sur les défauts ponctuels *16*

2.3.2. Diffusion et transport de matière dans les solides *17*

2.3.3. Mécanisme élémentaire de diffusion *19*

2.3.4. Influence de la microstructure sur la diffusion solide et classification de Harrison *21*

3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLIDES 25

3.1. L'OXYDE DE ZINC 25

3.1.1. Propriétés structurales de ZnO *25*

3.1.2. Défauts ponctuels dans ZnO *26*

3.1.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnO *33*

3.2. LES SULFURES DE ZINC 35

3.2.1. Propriétés structurales *35*

3.2.2. Défauts ponctuels dans ZnS *36*

3.2.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnS *38*

4. LA REACTION DE SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC 38

4.1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES 39

4.2. INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES GAZ SUR LA CINETIQUE DE SULFURATION 40

4.2.1. Influence de la pression partielle d'H_2S *40*

4.3. MECANISME DE SULFURATION DE ZNO 40

4.3.1. La réaction de surface *40*

4.3.2. Mécanisme global de sulfuration de ZnO *42*

4.4. LOI CINETIQUE ET REGIME LIMITANT 45

5. METHODES D'ETUDE ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX, DES DEFAUTS PONCTUELS ET DE LA DIFFUSION 48

5.1. IDENTIFICATION DES DEFAUTS PONCTUELS 48

5.1.1. Spectroscopie Raman *48*

5.1.2. Spectroscopie Infrarouge 49
5.1.3. Cathodoluminescence et photoluminescence 50
5.1.4. Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse 51
5.1.5. Spectroscopie RPE 53
5.1.6. Spectroscopie RMN du solide 55
5.2. CARACTERISATION DE LA DIFFUSION 56
5.2.1. Analyses thermogravimétriques 56
5.2.2. SIMS (Spectroscopie de masse d'ions secondaires) 58
5.2.3. Radiotraceur 59
5.2.4. Sonde atomique tomographique 60
5.3. METHODES NUMERIQUES 61
6. BILAN DE L'ETAT DE L'ART 62
7. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE PROPOSEE 63
REFERENCES 65

CHAPITRE 2 : SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES SOLIDES 75

1. SYNTHESES PAR VOIE SECHE 79
1.1. METHODE ET PARAMETRES DE SYNTHESE PAR VOIE SECHE 79
1.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS PAR VOIE SECHE 80
1.2.1. Calcination de l'hydroxyde de carbonate de zinc 80
1.2.2. Calcination du nitrate de zinc 82
2. SYNTHESES PAR VOIE HUMIDE 83
2.1. METHODE ET PARAMETRES DE SYNTHESE PAR VOIE HUMIDE 83
2.2. DOPAGE DES OXYDES 84
2.2.1. Sélection des dopants 84
2.2.2. Effet des dopants 87
2.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS 88
2.3.1. ZnO copré-nitrate (Solide de référence) 88
2.3.2. ZnO dopés à l'aluminium 91
2.3.3. ZnO imprégné avec de l'aluminium 96
2.3.4. ZnO dopé au gallium 100
2.3.5. ZnO dopé au lithium 102
3. CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE PAR ETV-ICP-AES 103
3.1. PRINCIPE DE L'ETV-ICP-AES 103

3.2. METHODE 104
3.3. RESULTATS 107
4. CONCLUSIONS 112
REFERENCES 114

CHAPITRE 3 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC 117

1. SUIVI DE LA REACTION DE SULFURATION PAR THERMOGRAVIMETRIE : PRINCIPE 121
2. IMPACT DE LA TEMPERATURE SUR LE MECANISME DE SULFURATION ET LOI D'AFFINITE 123
2.1. METHODOLOGIE 123
2.2. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE A TEMPERATURE MODEREE 124
2.3. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE A HAUTE TEMPERATURE 128
3. INFLUENCE DU DOPAGE SUR LA CINETIQUE DE SULFURATION DE ZNO 132
3.1. SULFURATION DES OXYDES DE ZINC DOPES A L'ALUMINIUM 132
3.2. SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE AU GALLIUM 140
3.3. SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE LITHIUM 143
4. CONCLUSIONS 145
REFERENCES 147

CHAPITRE 4 : MODELISATION DE LA DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE 149

1. INTRODUCTION A LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE ET PRESENTATION DU POTENTIEL 153
1.1. METHODES PAR CHAMP DE FORCE 153
1.2. DEFINITION DU POTENTIEL DE COULOMB-BUCKINGHAM 154
1.3. LA POLARISATION IONIQUE 156
2. PARAMETRES DU POTENTIEL DE COULOMB-BUCKINGHAM ET CONCENTRATION DE DEFAUTS 158
2.1. POTENTIEL INTERATOMIQUE POUR ZNO 158
2.2. POTENTIEL INTERATOMIQUE POUR ZNS 159
2.3. CALCUL DE LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 161
2.3.1. Défauts de Schottky 161
2.3.2. Défauts de Frenkel 163
2.3.3. Energie de formation des défauts et stabilité 164
1.3.4 Lien entre coefficients de diffusion calculés et coefficients de diffusion « réels » 170

3. DIFFUSION DANS UN MONOCRISTAL DE ZNO 170

3.1. DIFFUSION LACUNAIRE 170

3.1.1. Méthode 170

3.1.2. Résultats 173

3.2. DIFFUSION INTERSTITIELLE 177

3.2.1. Méthode 177

3.2.2. Résultats 177

3.3. DISCUSSION 182

3.4. EXTRAPOLATION DES RESULTATS A LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 183

4. DOPAGE CATIONIQUE DE ZNO 188

4.1. METHODE 188

4.2. DOPAGE PAR UN CATION MONOVALENT 189

4.3. DOPAGE PAR UN CATION TRIVALENT 191

5. DIFFUSION DANS ZNS 192

5.1. METHODE 192

5.2. DIFFUSION LACUNAIRE 193

5.3. DIFFUSION INTERSTITIELLE 196

5.4. DISCUSSION 201

5.5. EXTRAPOLATION DES RESULTATS A LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 201

6. DIFFUSION DANS UN POLYCRISTAL DE ZNS 205

6.1. METHODE 205

6.1.1. Création du polycristal 205

6.1.2. Paramètres des simulations 206

6.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS 207

7. DISCUSSION 211

8. CONCLUSIONS 214

RÉFÉRENCES 216

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 221

ANNEXES 227

Introduction générale

Introduction Générale

Les phénomènes de transformation ou de changement de phases avec une interface réactionnelle mobile interviennent dans un grand nombre de domaines. Ces phénomènes se retrouvent par exemple lors des réactions d'oxydation et de réduction d'oxydes métalliques qui sont à la base de nombreux procédés industriels comme la combustion en boucle chimique,[1] la régénération de catalyseurs métalliques,[2] ou l'élimination du CO dans les gaz,[3] mais aussi lors de phénomènes naturels comme la corrosion des métaux. Certaines réactions menant à l'empoisonnement des catalyseurs industriels peuvent également s'accompagner de la formation de phases inactives ou de couches de passivation sur les particules de catalyseur selon le même type de processus.[4] On peut par exemple citer les cas de l'empoisonnement de catalyseurs métalliques ou oxydes par les produits soufrés menant à la formation d'une couche de sulfure métallique, à l'oxydation de catalyseurs métalliques,

La sulfuration d'oxydes métalliques menant à la formation de phases sulfures est un autre exemple de réaction possédant des intérêts industriels, notamment dans le domaine de la catalyse,[5] ou de la purification de gaz.[6,7] Par exemple, certains matériaux à base d'oxyde de zinc sont largement utilisés à l'échelle industrielle pour l'élimination de l'H_2S présent dans les gaz naturels ou les gaz de synthèse composés de CO et H_2.

Dans chacun de ces cas, les réactions impliquent des transformations de phase intervenant lors de la réaction entre un gaz et un solide. Lors de ces transformations, des phénomènes de diffusion des espèces réactives (atomiques, ioniques) à l'état solide interviennent dans les phases réactives et produites (phase oxyde, sulfure ou métal). Dans de nombreux cas, les phénomènes de diffusion à l'état solide ont un impact direct sur les mécanismes de transformation (sens de croissance des phases formées), et sur la cinétique globale des réactions (lorsque la diffusion est l'étape limitante). Des effets sont aussi observés à l'échelle macroscopique à travers l'efficacité des procédés qui dépend souvent des cinétiques des réactions mises en jeu. Ces effets sont encore observables *via* les modifications des propriétés texturales des matériaux et autres conséquences engendrées par les transformations de phase. La diffusion des espèces à l'état solide intervient *via* les défauts cristallins des différentes phases solides présentes dont la nature et la concentration peuvent favoriser la diffusion de certains composés au détriment d'autres.[8]

L'objectif principal de cette étude est d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion à l'état solide des espèces réactives impliquées dans les réactions hétérogènes gaz-solide avec transformation de phase. La connaissance des processus de diffusion et des paramètres la gouvernant (structure cristalline, nature et concentration des défauts ponctuels, impuretés, ...) permettra d'aboutir à des solutions concrètes visant à favoriser les cinétiques de diffusion, voire modifier le sens de croissance des phases formées (impact sur les performances des matériaux, résistance mécanique). En particulier, ce travail portera sur l'étude de la sulfuration par H_2S d'un matériau de référence, l'oxyde de zinc. Outre l'intérêt industriel de cette réaction pour le traitement et la purification de gaz, il s'agit aussi d'une réaction pouvant être considérée comme un système modèle. En effet, une littérature abondante est disponible concernant la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc, tant au plan de l'étude de la cinétique de la réaction et de la caractérisation des matériaux.

Dans ce travail, nous chercherons notamment à déterminer l'influence de la présence d'impuretés et/ou de défauts ponctuels natifs ou extrinsèques dans les oxydes ou phases sulfures formées à l'issue de la réaction de sulfuration, ainsi que l'impact des phénomènes de diffusion sur la cinétique globale de la réaction de sulfuration. L'approche proposée repose ainsi sur un premier volet expérimental focalisé sur la synthèse de matériaux de référence de propriétés physico-chimiques variées (morphologie des particules, dopage), et sur l'étude de la sulfuration de ces solides (propriétés macroscopiques). Dans un second volet, les phénomènes microscopiques de diffusion à l'état solide ont été étudiés *via* des méthodes de simulation numérique (par dynamique moléculaire).

Le premier chapitre de ce document dresse un état de l'art sur les réactions hétérogènes gaz-solide, les défauts cristallins et les mécanismes de diffusion atomique, ainsi que sur les techniques de caractérisation associées. Un résumé des études portant sur la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc sera également présenté, ainsi qu'une description des matériaux mis en jeu lors de la réaction (phases ZnO et ZnS). Une méthodologie d'étude sera proposée au regard de l'état de l'art existant. Les chapitres suivants portent sur la synthèse et la caractérisation des matériaux de l'étude, sur l'étude de la réaction sulfuration par thermogravimétrie sous atmosphère réactive, puis sur la simulation des phénomènes de diffusion à l'état solide par dynamique moléculaire.

Références

1 J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and L. F. De Diego, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, **38**, 215–282.

2 A. M. Saib, D. J. Moodley, I. M. Ciobîc, M. M. Hauman, B. H. Sigwebela, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet and J. Van De Loosdrecht, *Catalysis Today*, 2010, **154**, 271–282.

3 X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim and J. A. Rodriguez, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 13667–13673.

4 C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **212**, 17–60.

5 P. Raybaud and H. Toulhoat, *Catalysis by Transition Metal Sulphide : From Molecular Theory to Industrial Application*, Editions Technip, Paris, France, 2013.

6 D. Chiche, C. Diverchy, A.-C. Lucquin, F. Porcheron and F. Defoort, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2013, **68**, 707–723.

7 A. de Angelis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **113**–**114**, 37–42.

8 J. Philibert, *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*, Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

Chapitre 1

Etat de l'art et objectifs

1. INTRODUCTION 11

2. LES REACTIONS HETEROGENES GAZ-SOLIDE 11

2.1. DEFINITION 12

2.2. REACTIVITE DE SURFACE 15

2.3. PHENOMENES DE DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE 16

2.3.1. Généralités sur les défauts ponctuels 16

2.3.2. Diffusion et transport de matière dans les solides 17

2.3.3. Mécanisme élémentaire de diffusion 19

2.3.4. Influence de la microstructure sur la diffusion solide et classification de Harrison 21

3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLIDES 25

3.1. L'OXYDE DE ZINC 25

3.1.1. Propriétés structurales de ZnO 25

3.1.2. Défauts ponctuels dans ZnO 26

3.1.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnO 33

3.2. LES SULFURES DE ZINC 35

3.2.1. Propriétés structurales 35

3.2.2. Défauts ponctuels dans ZnS 36

3.2.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnS 38

4. LA REACTION DE SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC 38

4.1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES 39

4.2. INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES DES GAZ SUR LA CINETIQUE DE SULFURATION 40

4.2.1. Influence de la pression partielle d'H_2S 40

4.3. MECANISME DE SULFURATION DE ZNO 40

4.3.1. La réaction de surface 40

4.3.2. Mécanisme global de sulfuration de ZnO 42

4.4. LOI CINETIQUE ET REGIME LIMITANT 45

5. METHODES D'ETUDE ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX, DES DEFAUTS PONCTUELS ET DE LA DIFFUSION 48

5.1. IDENTIFICATION DES DEFAUTS PONCTUELS 48

5.1.1. Spectroscopie Raman 48

5.1.2. Spectroscopie Infrarouge 49

5.1.3. Cathodoluminescence et photoluminescence 50

5.1.4. Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse 51

5.1.5. Spectroscopie RPE 53

5.1.6. Spectroscopie RMN du solide 55

5.2. CARACTERISATION DE LA DIFFUSION 56
5.2.1. Analyses thermogravimétriques 56
5.2.2. SIMS (Spectroscopie de masse d'ions secondaires) 58
5.2.3. Radiotraceur 59
5.2.4. Sonde atomique tomographique 60
5.3. METHODES NUMERIQUES 61
6. BILAN DE L'ETAT DE L'ART 62
7. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE PROPOSEE 63
REFERENCES 65

1. Introduction

Les gaz naturels, composés principalement de méthane, contiennent généralement des quantités importantes de disulfure d'hydrogène (H_2S), qui doivent être éliminées.[1] En effet, l'H_2S est problématique à bien des égards; il s'agit d'un gaz très corrosif au niveau industriel, il présente une toxicité aiguë, et est responsable de graves dommages environnementaux. Enfin, les composés soufrés sont des poisons pour les catalyseurs métalliques utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière. Pour toutes ces raisons, les contraintes en H_2S et autres teneurs en composés soufrés présents dans les gaz naturels sont particulièrement strictes et les teneurs résiduelles doivent être de l'ordre du ppm, voir du ppb selon les procédés industriels.[2] Cette désulfuration profonde d'un gaz peut être réalisée en utilisant des masses de captation d'H_2S à base d'oxyde métallique. Des oxydes tels que ZnO, CuO ou NiO sont utilisés à l'échelle industrielle à cet effet, car ils sont capables de réagir avec H_2S pour former le sulfure métallique correspondant. Ces travaux se concentreront sur la réaction de sulfuration de ZnO :

$$ZnO_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow ZnS_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{Réaction 1. 1}$$

A basse température, malgré une thermodynamique de réaction très favorisée, la cinétique de la réaction de sulfuration du ZnO est fortement limitée. Des études antérieures ont mis en évidence l'existence de limitations dues à la diffusion à l'état solide, à la fois dans la couche de ZnS formée pendant la réaction, et à l'interface ZnO/ZnS.[3,4]

Ce premier chapitre est dédié à l'établissement des bases de l'étude, concernant les réactions hétérogènes gaz-solide et les mécanismes de diffusion à l'état solide. Un état de l'art plus spécifique sera également présenté, portant sur la sulfuration du ZnO d'une part, et l'étude des défauts et de la diffusion dans les phases ZnO et ZnS d'autre part.

2. Les réactions hétérogènes gaz-solide

Les principes et généralités présentées dans cette section sont tirés des ouvrages de *M. Soustelle*,[5] *J. Philibert*,[6] *H. Mehrer*[7] *et J. Bénard*.[8]

2.1. Définition

Une réaction hétérogène gaz-solide consiste en la réaction entre un composé gazeux et un solide, aboutissant à la consommation des deux réactifs (contrairement à une réaction de type catalyse hétérogène). On peut écrire une équation bilan présentant un cas général de ce type de réaction :[3,5]

$$\mathbf{A_{(s)} + \nu_B\, B_{(g)} \rightarrow \nu c\, C_{(s)} + \nu_D\, D_{(g)}} \qquad \textbf{Réaction 1. 2}$$

avec ν_i les coefficient stœchiométrique de chaque composé *i*.

Les réactions de combustion sont par exemple un cas typique de réaction hétérogène gaz-solide, aboutissant à la formation de composés gazeux (par exemple la combustion de carbone : $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$). Les réactions de corrosion de métaux sont un autre exemple courant de ce type de réaction, avec la formation la plupart du temps d'une seule phase solide (par exemple l'oxydation du fer : $2\ Fe_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}$). Les réactions de décomposition thermiques des solides constituent également un cas particulier de réaction hétérogènes gaz_solide correspondant à la décomposition d'une phase solide seul en une seconde phase solide et/ou une phase gaz. Nous nous intéresserons par la suite aux réactions hétérogènes aboutissant à la formation d'au moins une phase solide.

Ces phénomènes de réaction entre un gaz et un solide dépendent de deux processus distincts, la germination et la croissance.[9] En reprenant la Réaction 1. 2, la germination peut être définie comme l'apparition de petits domaines de la phase solide C en surface de la phase A ; ces zones sont appelées germes. Il y a alors formation d'interfaces réactionnelles. La croissance est définie par l'accroissement de germes aux dépends de la phase A. La différence entre les deux processus est que lors de la croissance il n'y a pas apparition de nouveaux germes de la phase C mais un déplacement de l'interface réactionnelle entre les phases A et C. Deux familles de modèles existent lors de transformation gaz-solide. Une première famille dite des cas limites, où l'un des processus est considéré comme instantané par rapport à l'autre et le comportement de chaque particule est identique. Dans une seconde famille dite des cas complexes, les deux processus ont lieu simultanément et chaque particule évolue de façon indépendante.

Le processus de croissance peut se faire de différentes manières et est composé d'une succession d'étapes élémentaires pouvant se dérouler dans une ou plusieurs zones réactionnelles (*cf.* Figure 1. 1).

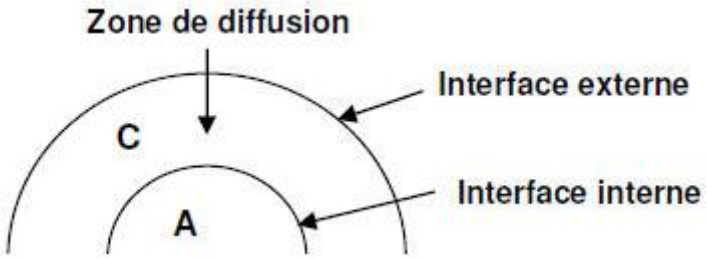


Figure 1. 1 : Description des zones réactionnelles au cours de la croissance. A et C représentent les deux phases solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.[3]

De plus, la nature des espèces chimiques et leur sens de diffusion à travers la couche de produit formée peuvent induire un sens de développement différent, interne ou externe (*cf.* Figure 1. 2).

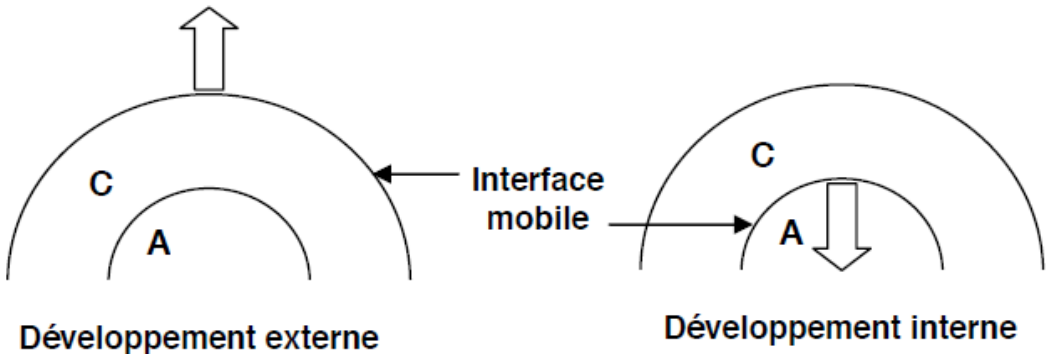


Figure 1. 2 : Sens de développement interne ou externe au cours de la croissance. A et C représentent les deux phases solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.[3]

Enfin, deux modes de croissance sont possibles. Soit la particule A est recouverte par une fine couche de produit C (encapsulation), la croissance est dite alors anisotrope. Soit elle se fait sous forme d'îlots dont le développement peut être interne ou externe au grain. Elle est alors dite isotrope (*cf.* Figure 1. 3).

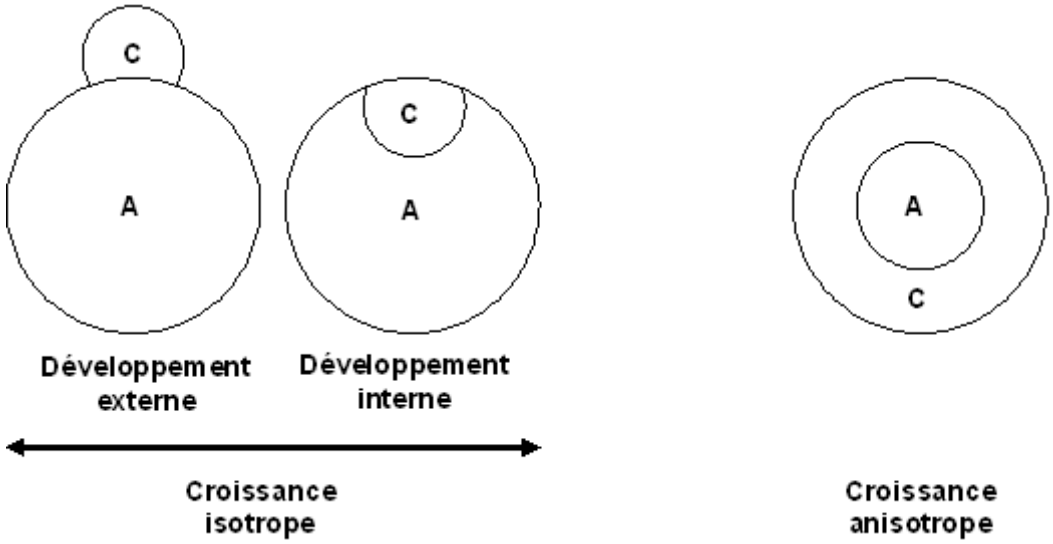


Figure 1. 3 : Représentation schématique des processus de croissance isotrope ou anisotrope. A et C représentent les deux phases solides dans la réaction : $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$. [3]

Parmi les modèles largement utilisés dans les études de la littérature pour décrire les réactions solide-gaz, celui explicité par *Szekely et al.*[10] dit de modèle à cœur rétrécissant (*cf.* Figure 1. 4) est souvent employé pour décrire les réactions en cas limite à germination instantanée, avec croissance anisotrope et développement interne de la phase solide formée. Cependant, ce modèle nécessite la validation de plusieurs hypothèses :

- Le solide A est non poreux,
- La particule présente une forme sphérique,
- La réaction est du premier ordre par rapport au gaz réactif,
- La germination est instantanée par rapport à la croissance du produit,
- La croissance du produit a lieu avec un développement interne,
- La pression partielle du gaz réactif est constante lors de la réaction,
- La température de la particule est constante lors de la réaction.

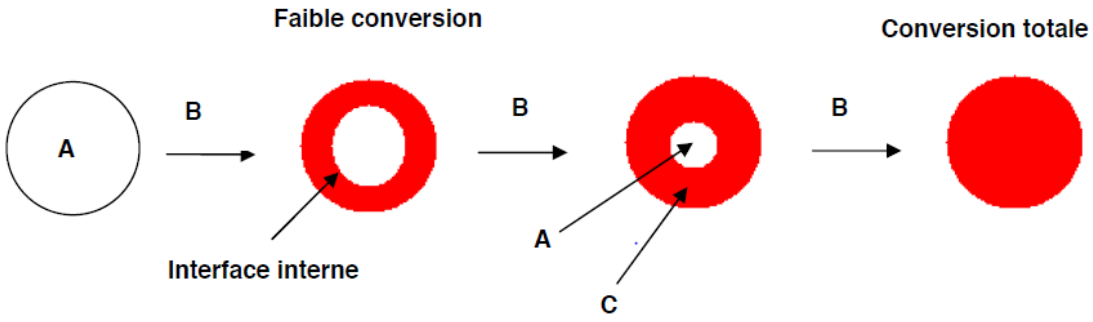


Figure 1. 4 : Représentation schématique du modèle à cœur rétrécissant pour une réaction gaz-solide du type $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$.[3,10]

2.2. Réactivité de surface

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un solide, il est admis qu'à chaque fois des phénomènes d'adsorption ont lieu, c'est-à-dire qu'il y a fixation de molécules de gaz à la surface du solide. Différents types d'interaction sont impliqués dans les phénomènes d'adsorption :

- Soit la molécule de gaz est dite physisorbée. La liaison responsable de la fixation de la molécule à la surface du solide correspond à des forces de type Van Der Waals. La physisorption d'un gaz produit un dégagement de chaleur de faible énergie (≈ 20 kJ.mol^{-1}). Ce phénomène se produit généralement à basse température et n'est pratiquement pas activé par la température. Le phénomène de physisorption et ses propriétés sont par exemple exploités pour la caractérisation de la porosité et de la surface des solides (par adsorption d'azote ou de krypton).

- Soit la molécule est dite chimisorbée ; la liaison responsable de la fixation est alors de type iono-covalente et se traduit par une exothermicité du phénomène de plus haute énergie (≈ 150 kJ.mol^{-1}). C'est ce phénomène qui a lieu lors d'une réaction chimique entre un gaz et un solide. Il s'agit d'un phénomène activé thermiquement, possédant une vitesse mesurable.

Si un gaz est produit lors de la réaction, des phénomènes de désorption ont alors lieu. Ce phénomène est alors endothermique et se produit par exemple lors de la réaction de

sulfuration de l'oxyde de zinc *via* le départ de molécules d'eau à la surface de la couche de sulfure.

La cinétique de chimisorption qui est activée thermiquement peut dans certaines conditions être l'étape limitante d'une réaction. Elle doit donc être prise en compte dans le calcul global d'une cinétique de réaction, et peut être modélisée *via* le modèle de Langmuir en admettant qu'une seule monocouche de gaz au maximum n'est fixée à la surface du solide. De plus, ce phénomène peut parfois se produire en plusieurs étapes selon le type de molécule adsorbée. En effet des molécules de gaz stables et saturées comme $H_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$ ne peuvent pas former de liaison supplémentaire avec la surface. Afin que le phénomène ait lieu, il faut donc qu'il y ait dissociation de la molécule avant ou pendant l'adsorption, ce phénomène est appelé adsorption dissociative.

2.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide

2.3.1. Généralités sur les défauts ponctuels

Un cristal est dit parfait lorsqu'il ne possède pas de défaut ponctuel. Dans la nature, sauf au zéro absolu, aucun cristal n'est parfait et ne peut exister sous cette forme. En effet, la présence de défauts ponctuels modifie de nombreuses propriétés physico-chimiques des cristaux telles que la coloration, les propriétés électroniques (isolant, semi-conducteur, conducteur), les propriétés catalytiques de surface, ou encore les phénomènes de diffusion.

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels :

- Les lacunes : une position du réseau cristallin est laissée vide, elle est notée V_x selon la notation Kröger et Vink[11] avec *x* représentant la position.

- Les atomes interstitiels : un atome est placé dans un site octaédrique ou tétraédrique du réseau cristallin. Il est alors noté A_i (avec *A* représentant l'élément chimique).

- Les atomes antisites : ce type de défaut ponctuel ne pouvant exister que pour les solides possédant plus d'un élément chimique. Un atome du réseau se place dans la position d'un autre atome du réseau de nature différente. Il est noté A_B pour un solide *AB* dont un atome *A* est placé en site *B*.

Dans le cas d'un cristal iono-covalent, comme ZnO ou ZnS, l'électroneutralité globale du système doit être respectée. Un défaut ne peut donc pas se créer seul et sera toujours accompagné par la création d'un défaut de charge opposée (*cf.* Figure 1. 5). On parle alors de défauts de :

- Schottky : lorsqu'il y a création d'une lacune anionique accompagnée d'une lacune cationique de charge opposée.

- Frenkel : lorsqu'il y a création d'un atome interstitiel accompagné d'une lacune dans un site de même nature que l'atome interstitiel créé.

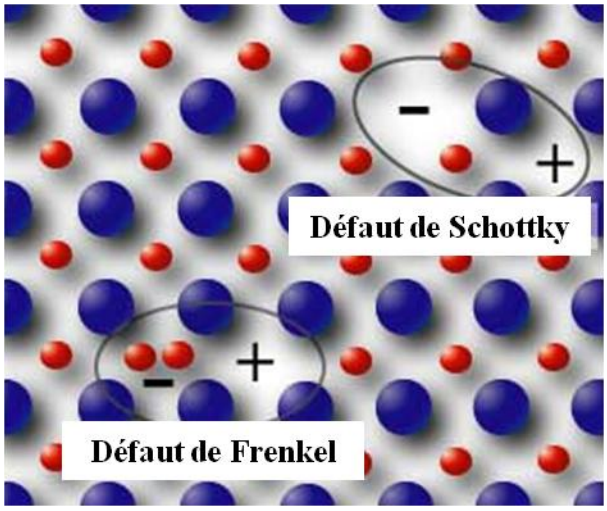


Figure 1. 5 : Représentation schématique d'un défaut de Schottky et de Frenkel. Les sphères bleues correspondent aux cations et les rouges aux anions. Les charge + et – correspondent à la charge du site par rapport à sa charge normale sans défaut.

2.3.2. Diffusion et transport de matière dans les solides

Un grand nombre de réactions et de processus importants dans le traitement des matériaux reposent sur un transfert de matière s'effectuant soit à l'intérieur d'un solide, soit à partir d'un liquide, d'un gaz ou d'une autre phase solide. Ce transfert s'accomplit toujours par diffusion. Ce terme désigne le mouvement d'un ensemble de particules dans un milieu sous l'action d'une différence de concentration ou de température, par exemple, tendant à l'égalisation de ces grandeurs. Le déplacement des atomes par diffusion à l'état solide résulte d'un grand nombre de sauts d'atomes dans des directions aléatoires. Ces sauts dépendent des mécanismes de diffusion.

A l'exception du zéro absolu, les atomes d'un corps solide sont en vibration autour de leurs positions d'équilibre et leur énergie cinétique moyenne est une mesure de température. Tous les atomes n'ont cependant pas la même énergie, et seuls ceux possédant une énergie suffisante pourront changer de position dans le réseau cristallin.

On distingue cependant deux types de diffusion de la matière :

- Lorsque la diffusion est régie uniquement par le mouvement d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique (le mouvement Brownien par exemple), elle est appelée auto-diffusion.

- La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'un gradient de concentration. Dans ce cas, ce mouvement se superpose et se combine à l'auto-diffusion et est appelée simplement diffusion.

De plus, en l'absence de défauts dans un solide cristallin, la diffusion est quasiment impossible. Dans une solution solide de substitution, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes (diffusion lacunaire). Un atome change de position en sautant dans une lacune voisine. Dans une solution solide d'insertion, la diffusion ne requiert pas la présence de lacunes, chaque saut se fait d'un site interstitiel à un autre.

En présence d'un gradient de concentration, il s'établit un flux de particules dans le sens descendant le gradient. On détermine ce flux, *J*, par unité de surface et de temps (atomes.m^{-2}.s^{-1}) grâce à la 1ère loi de Fick. Elle exprime le flux de particules, de molécules, d'atomes ou d'ions en fonction d'une force motrice, le gradient de concentration, et d'une force de frein, le coefficient de diffusion. Ce coefficient de diffusion, *D*, est de l'ordre de 10^{-25} à 10^{-16} cm^2.s^{-1} dans un solide, de 10^{-7} à 10^{-4} cm^2.s^{-1} dans un liquide et d'environ 10^{-2} cm^2.s^{-1} dans un gaz.

Au processus de diffusion peut s'ajouter l'action d'une force extérieure ou force de transport sous l'effet de laquelle les particules se déplacent à une certaine vitesse moyenne <*v*> qui donne naissance à un flux *C* <*v*>. La 1ère loi de Fick peut alors s'exprimer sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{J_i = -D\,\frac{\partial C}{\partial x} + C < v >} \qquad \textbf{Equation 1. 1.}$$

La première loi de Fick ainsi que sa généralisation à trois dimensions n'est guère utilisable qu'en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le flux ne dépend pas du temps. Dans la plupart

des cas, les conditions du régime permanent ne sont pas établies. Le gradient de concentration n'est pas uniforme et varie à la fois dans l'espace et le temps. La diffusion se fait alors hors équilibre et il faut tenir compte de l'influence du temps pour connaitre la concentration en espèce diffusante en un point donné du solide. La 1ère loi de Fick n'est alors plus applicable d'où la 2ème loi de Fick :

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right) \qquad \textbf{Equation 1. 2.}$$

Si le coefficient de diffusion *D* est indépendant de la concentration, et en l'absence d'un terme de transport, l'équation devient alors :

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad \textbf{Equation 1. 3.}$$

Ce qui conduit à la loi de Fick généralisée :

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - < v > \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \qquad \textbf{Equation 1. 4.}$$

Enfin, la diffusion est un processus activé thermiquement et suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \textbf{Equation 1. 5,}$$

avec *D* le coefficient de diffusion, D_0 le facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation, *R* la constante des gaz parfait et *T* la température.

2.3.3. Mécanisme élémentaire de diffusion

Les phénomènes de diffusion à l'état solide peuvent se manifester selon divers mécanismes décrits ci-après.[6,7] Une représentation schématique des mécanismes possibles est donnée sur la Figure 1. 6.

L'échange direct :

Ce mécanisme est le plus simple mais également le plus improbable et presque impossible à observer dans une structure compacte. Deux atomes plus proches voisins échangent leur position l'un par rapport à l'autre (*cf.* Figure 1. 6.1). Dans la position intermédiaire, les forces de répulsions sont considérables (atomes très proches). L'énergie nécessaire à l'échange direct est par exemple évaluée à 10 eV pour le cuivre.[8]

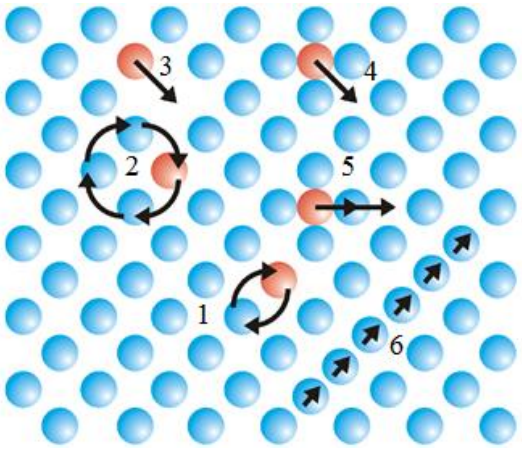


Figure 1. 6 : Représentation schématique des principaux mécanismes de diffusion à l'état solide : 1) échange direct, 2) échange cyclique, 3) mécanisme lacunaire, 4) mécanisme interstitiel direct, 5) mécanisme interstitiel indirect, 6) crowdion.[6]

L'échange cyclique :

Ce mécanisme met à profit les forces de répulsions, chaque atome semble pousser son voisin dans une permutation circulaire (*cf.* Figure 1. 6.2). L'énergie nécessaire pour observer ce mécanisme est inférieure à celle de l'échange direct. Ce mécanisme proposé dans les années 60 est maintenant abandonné au profit du mécanisme lacunaire dont les supports théoriques et expérimentaux sont bien établis.

Le mécanisme lacunaire :

Il nécessite un site vacant du réseau. Si un site est vacant, un atome peut sauter sur ce site en faisant apparaitre une lacune au site qu'il vient de quitter (*cf.* Figure 1. 6.3). Le nombre total de lacunes est conservé. Ce mécanisme est le plus fréquemment rencontré dans les métaux. Le saut exige une énergie dite d'enthalpie de migration, correspondant à l'énergie qu'il faut fournir pour écarter les atomes voisins (deux dans le plan et deux hors du plan). Cette énergie est évaluée à environ 1,0 eV pour le cuivre métallique.[8]

Le mécanisme interstitiel direct :

L'atome saute de site interstitiel en site interstitiel voisin (*cf.* Figure 1. 6.4). C'est le cas des atomes en solution solide d'insertion. Dans la plupart des métaux, la diffusion est plus rapide en interstitiel qu'en substitutionnel. Dans les métaux la position interstitielle n'est pas

énergétiquement favorable pour l'auto-interstitiel. L'atome est l'un de ses voisins forment un doublet sur un des sites du réseau. On parle alors d'interstitiel dissocié en « dumbbell ».

Le mécanisme interstitiel indirect :

L'atome passe successivement d'un site interstitiel à un site substitutionnel (*cf.* Figure 1. 6.5). Il existe un cas particulier de mécanisme interstitiel indirect appelé Crowdion (*cf.* Figure 1. 6.6). Le défaut est alors étalé sur plusieurs atomes le long d'une rangée atomique.

2.3.4. Influence de la microstructure sur la diffusion solide et classification de Harrison

La structure cristalline peut également affecter les mécanismes de diffusion et les coefficients de diffusion associés. Par exemple, la diffusion d'un même élément est plus rapide dans le fer cubique centré que dans le fer cubique à faces centrées à la même température. En effet, une structure cubique à faces centrées possède une compacité et une coordinance supérieure par rapport à une structure cubique centrée. Il y a donc moins de liaisons à rompre au cours du déplacement et donc une énergie moindre dans une structure cubique centrée, plus ouverte.[6,7]

De plus, la diffusion est plus rapide dans les joints de grains ou *via* les dislocations que dans les grains, car il y a plus de volume libre disponible. Enfin, la diffusion se fait encore plus rapidement en surface qu'aux joints de grains pour les mêmes raisons, les joints de grains et surfaces étant par ailleurs énergétiquement moins stables. Les surfaces ou interfaces, joints de grains et dislocations peuvent ainsi agir comme des courts-circuits de diffusion.

Trois régimes de diffusion sont distingués, dépendant des paramètres de structure ainsi que de la température, et sont traditionnellement désignés par les lettres A, B et C selon la classification de Harrison.[12] Ces régimes de diffusion diffèrent par la nature des chemins de diffusion empruntés, selon que la diffusion des espèces se produit principalement *via* les joints de grains (ou autres défauts 2D ou 1D) ou dans le volume (défauts 0D). Une représentation schématique des trois régimes de diffusion possibles est donnée sur la Figure 1. 7.

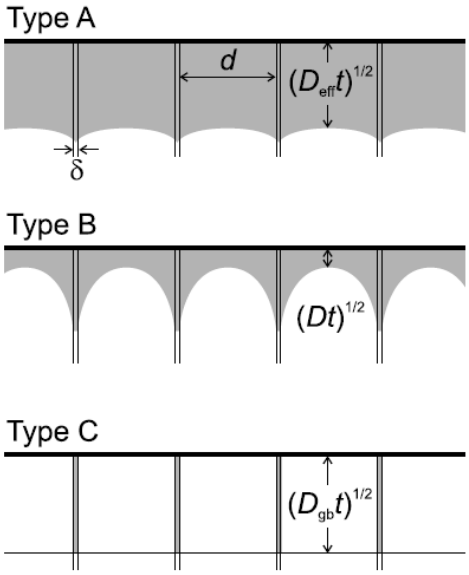


Figure 1. 7 : Illustration des régimes de diffusion de type A, B et C dans un polycristal selon la classification de Harrison. *D et* D_{eff} représentent le coefficient de diffusion de l'espèce considérée *via* les défauts ponctuels, D_{gb} le coefficient de diffusion aux joints de grains, *d* la distance entre deux joints de grains.[6,12]

Il est généralement admis que la diffusion *via* les courts-circuits est généralement plus favorable qu'au travers des défauts ponctuels, notamment lorsque la température est inférieure à 0,5 fois la température de fusion du matériau.[6]

Régime de diffusion de type A :[6,7]

Ce régime est rencontré à haute température, lors de temps longs ou/et sur des matériaux possédant une petite taille de grains. Il apparait lorsque $(D_{eff} \cdot t)^{1/2} \geq d/0{,}8$ (*cf.* Figure 1. 7).[13] La diffusion s'effectue pour des vitesses équivalentes dans le volume du cristal *via* les défauts ponctuels ainsi que *via* les courts-circuits de diffusion (dislocations, joints de grains). Le profil de concentration peut être déterminé par la résolution de l'équation de Fick pour un système homogène. Cependant, le coefficient de diffusion alors mesuré est un coefficient de diffusion apparent, donné par l'équation de Hart suivante :[14]

$$\boldsymbol{D_{eff} = (1 - f)D_V + fD_{gb}} \qquad \textbf{Equation 1. 6}$$

où f est la fraction volumique de sites situés dans les courts-circuits de diffusion, D_V le coefficient de diffusion dans le volume et D_{gb} le coefficient de diffusion au sein des courts-circuits de diffusion. Pour un réseau de dislocations :

$$f = \pi a^2 \rho_d \qquad \textbf{Equation 1. 7}$$

avec a le paramètre de maille et ρ_d la densité de dislocation.

Tandis que pour un joint de grains :

$$f = \frac{q\delta}{d} \qquad \textbf{Equation 1. 8}$$

où q est un facteur numérique dépendant de la forme du joint de grains, et δ l'épaisseur des défauts 1D ou 2D. Par exemple q = 1 pour des joints de grains parallèles et q = 3 pour des grains cubiques.

L'ajout d'atomes étrangers (dopants par exemple) fait apparaitre une composante supplémentaire, le facteur de ségrégation s de l'élément dopant, qui est définie selon la loi de Henry comme :

$$c_{gb} = s \times c \qquad \textbf{Equation 1. 9}$$

Avec c et c_{gb} respectivement les concentrations dans le volume et aux joints de grains de l'élément dopant.

Pour ce type d'atomes, le coefficient de diffusion apparent devient alors :

$$D_{eff} = (1 - sf)D_V + sfD_{gb} \qquad \textbf{Equation 1. 10}$$

Si $d >> s{\cdot}\delta/2$, sinon :

$$D_{eff} = (1 - \tau)D_V + \tau D_{gb} \qquad \textbf{Equation 1. 11}$$

Avec τ et 1-τ les fractions de temps passées par l'élément dopant dans les joints de grains et le volume respectivement, τ étant égal à :

$$\tau = \frac{fc_{gb}}{fc_{gb}+(1-f)c} \approx \frac{sf}{1+sf} = \frac{qs\delta/d}{1+qs\delta/d} \qquad \textbf{Equation 1. 12}$$

Régime de diffusion de type B : [6,7]

Ce régime de diffusion est celui rencontré le plus souvent. Comme pour le régime de type A, la diffusion se fait *via* le volume et les courts-circuits de diffusion mais avec une contribution plus importante de ces derniers. Elle apparait à plus basse température et/ou lors de durées d'expérimentation relativement plus courtes que le type A, et le matériau doit posséder une

taille de particule monocristalline suffisamment grande. Il faut alors que la condition suivante soit respectée :

$$\delta \ll \sqrt{D_V t} \ll d$$

Ou encore dans le cas de la diffusion d'atomes étrangers :

$$s\delta \ll \sqrt{D_V t} \ll d$$

Avec *d* le diamètre des particules monocristallines, δ l'épaisseur des défauts 1D ou 2D, et *s* le coefficient de ségrégation, D_V le coefficient de diffusion dans le volume de l'espèce considérée.

La détermination du coefficient de diffusion apparent est alors compliquée et prend en compte trois types de contribution :

- Diffusion de la surface au volume.
- Diffusion en volume latéral à deux courts-circuits.
- Diffusion *via* les courts-circuits (dépendant du type de court-circuit).

Régime de diffusion de type C :[6,7]

Il s'agit du cas opposé au régime de type A. La diffusion se fait majoritairement *via* les courts-circuits et la diffusion en volume peut être négligée. Ce type de régime apparait à basse température (température < $T_{Tamman} \simeq 0{,}5\ T_f$) et/ou sur des durées d'expérimentation très courtes. Le régime de type C intervient ainsi lorsque la condition suivante est respectée :

$$\sqrt{D_V t} \ll \delta$$

Ou encore dans le cas de la diffusion d'atomes étrangers :

$$\sqrt{D_V t} \ll s\delta$$

Avec δ l'épaisseur des défauts 1D ou 2D, *s* le coefficient de ségrégation, D_V le coefficient de diffusion dans le volume de l'espèce considérée.

Le profil de concentration peut être déterminé directement par la résolution de l'équation de Fick, et correspond à un profil de forme gaussienne dans le cas où la concentration de surface de l'élément diffusant n'est pas constante :

$$\overline{c} = \overline{c}_{gb} \propto exp\left(-\frac{z^2}{4D_{gb}t}\right) \qquad \textbf{Equation 1. 13}$$

Le profil de concentration s'exprime de la manière suivante dans le cas où la concentration de surface est constante :

$$\overline{c} = \overline{c}_{gb} \propto erfc\left(\frac{z}{2\sqrt{(D_{gb}t)}}\right) \qquad \textbf{Equation 1. 14}$$

Cependant, la détermination expérimentale du coefficient de diffusion *via* les joints de grains D_{gb} (ou plus généralement *via* les défauts 1D et 2D) se révèle généralement compliquée, en raison des très faibles concentrations à détecter au niveau des courts-circuits de diffusion, rendant très difficile l'étude des régimes de diffusion de type C.

3. Propriétés physico-chimiques des solides

3.1. L'oxyde de zinc

3.1.1. Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de zinc cristallise sous la forme wurtzite, structure de type hexagonale compacte (*cf.* Figure 1. 8) de groupe d'espace P63mc. Les atomes de zinc et d'oxygène sont placés dans des sites tétraédriques. Les paramètres de maille de cette phase cristalline sont a = 3,25 Å et c = 5,20 Å.[15]

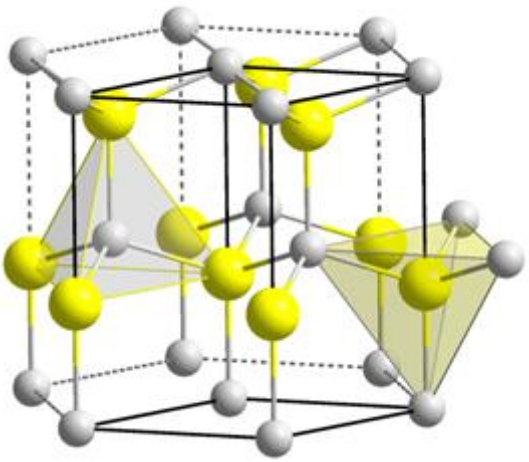


Figure 1. 8 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type wurtzite.[3]

Cet oxyde a la particularité d'être sur-stœchiométrique en zinc,[16] ce qui lui confère des propriétés de semi-conduction intrinsèque de type *n*. En d'autres termes, cela signifie qu'il possède des électrons excédentaires venant neutraliser les atomes de zinc en positions interstitielles, ce que l'on peut résumer selon la notation de Kröger-Vink suivante :[11]

$$Zn_{(1+x)}O \equiv Zn_{Zn} + O_O + x\ Zn_i^{\circ\circ} + (1-x)\ V_i + 2\ x\ e^{'}$$

Le band gap de cette structure a été identifié à 3,37 eV, correspondant à une longueur d'onde d'absorption de 365 nm en UV.[17]

3.1.2. Défauts ponctuels dans ZnO

La nature des défauts ponctuels de ZnO a largement été étudiée dans le cadre de travaux portant sur les propriétés de semi-conduction de l'oxyde.[18–27] Un semi-conducteur peut être de deux types, *n* ou *p*. Il sera de type *n* si les défauts ponctuels qu'il possède ont tendance à donner des électrons dans la bande de conduction ; on parle alors de défauts donneurs. De plus, pour faire apparaitre des propriétés de semi-conduction, ces défauts doivent posséder des niveaux d'énergie proches de la bande de conduction, on parle alors de défauts peu profonds.

Au contraire, un semi-conducteur de type *p* possède des défauts qui ont tendance à capter des électrons ou à former des trous d'électrons, on parle alors de défauts accepteurs. De plus, ils doivent avoir des niveaux d'énergie proches de la bande de valence. Il existe toutefois des défauts qui ne sont ni proches de la bande de valence, ni proches de la bande de conduction. Ces défauts sont alors classifiés de profonds et n'interviennent pas dans les propriétés de semi-conduction car très stables et ont donc peu tendance à s'ioniser. La Figure 1. 9 donne une représentation schématique de la structure du band gap d'un matériau semi-conducteur, ainsi que la position des différents défauts. Dans notre cas, nous nous intéresserons à tous les types de défauts, chacun d'eux pouvant intervenir dans les phénomènes de diffusion. Leur enthalpie de formation nous permet de prédire leur probabilité de présence. Plus elle sera faible, plus ces défauts auront tendance à être présents en grande concentration et ainsi être susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de diffusion.

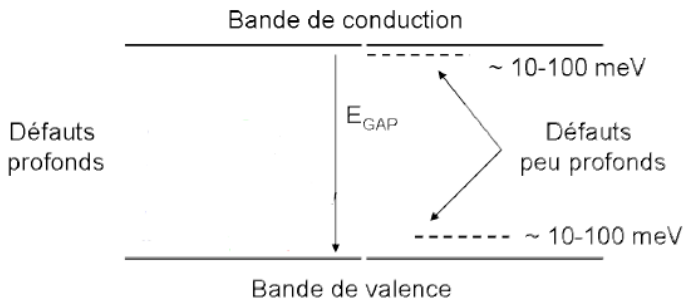


Figure 1. 9 : Représentation schématique de la structure du bang gap d'un semi-conducteur. Les défauts de type donneur se trouvent proches de la bande de conduction et les défauts de type accepteur proches de la bande de valence.[19]

Dans un souci de compréhension de la littérature sur les propriétés de semi-conduction de l'oxyde de zinc, différentes règles ont été établies afin de déterminer l'effet *n* ou *p* des différents défauts dans les différentes études résumées ci-après :[21]

Conditions d'obtention d'un caractère de type *n* :

(1) Les défauts donneurs possèdent des niveaux peu profonds (shallow) par rapport au minimum de la bande de conduction ; ils produisent ainsi facilement des électrons.

(2) Ils possèdent une enthalpie de formation faible même si leur position dans le gap est élevée.

(3) Les défauts accepteurs (Electron-killer centers) possèdent une enthalpie de formation élevée même si leur position dans le gap est haute.

Conditions d'obtention d'un caractère de type *p* :

(a) Les défauts accepteurs possèdent des niveaux peu profonds par rapport au maximum de la bande de valence.

(b) Ils possèdent une enthalpie de formation faible même si leur position dans le gap est faible.

(c) Les défauts donneurs (hole-killer centers) possèdent une enthalpie de formation élevée même si leur position dans le gap est basse.

Les conditions (2), (3), (b) et (c) dépendent de la valeur du potentiel chimique μ.

Différents types de défauts ponctuels sont rencontrés dans l'oxyde de zinc. En effet, en plus des atomes de zinc en position interstitielle Zn_i, des lacunes de zinc V_{Zn}, d'oxygène V_O, des atomes d'oxygène en position interstitielle O_i et des atomes de zinc et d'oxygène en position antisite Zn_O et O_{Zn} sont présents dans la structure. *Sokol et al.*[28] ont démontré par modélisation moléculaire que l'énergie de formation d'atomes de zinc en position interstitielle (donneur peu profond) serait faible et proche de l'énergie de formation de lacunes d'oxygène dans une atmosphère réductrice. A l'opposé, l'énergie de formation d'atomes d'oxygène en position interstitielle serait la plus faible parmi tous les défauts intrinsèques dans une atmosphère oxydante. Les énergies de formation de ces différents défauts sont répertoriées sur la Figure 1. 10.

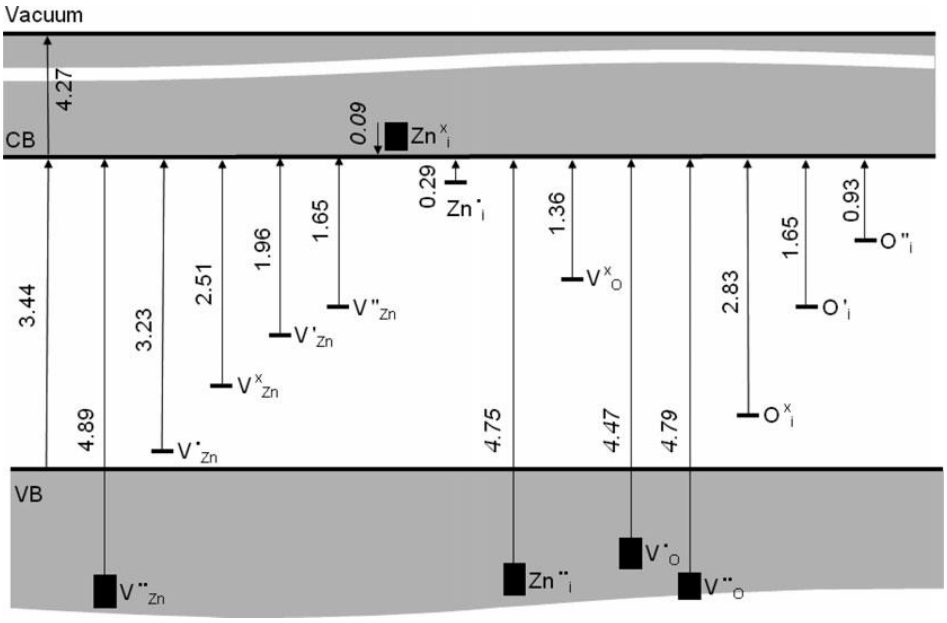


Figure 1. 10 : Niveaux des défauts donneurs dans ZnO. Les énergies sont exprimées en eV.[28]

Zhang et al.[21] *via* des calculs réalisés par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouvent des résultats légèrement différents et vont plus loin dans la compréhension du caractère *n* de ZnO. Ils démontrent que l'effet *n* provient de Zn_i qui est un défaut peu profond (condition (1) respectée) et possède une enthalpie de formation faible que ce soit pour des conditions riches en zinc ou en oxygène (condition (2) respectée). Zn_O est aussi un défaut peu profond (condition (1) respectée) mais possède une énergie de formation élevée (condition (2) non respectée). Quand à V_O, il possède un niveau profond dans le gap (condition (1) non respectée) et n'influe donc pas sur le caractère de type *n*. Enfin, les défauts accepteurs peu profonds susceptibles de compenser l'effet de type *n* (electron killer center) sont O_i et V_{Zn}. Ils

possèdent tous les deux une enthalpie de formation importante et sont donc présents en faible quantité dans des conditions riches en zinc (condition (3) respectée). La réponse est plus ambiguë pour des conditions riches en oxygène.

Concernant un dopage intrinsèque de type *p* de ZnO, la condition (a) n'est respectée que pour V_{Zn} qui est donc un défaut accepteur peu profond. La condition (b) est respectée pour V_{Zn} et O_i mais seulement dans une atmosphère riche en oxygène. Cependant, la condition (c) n'est pas respectée quelle que soit l'atmosphère.

On en conclut donc que ZnO ne peut pas être dopé *p* intrinsèquement. Son caractère type *n* peut cependant prendre des valeurs plus ou moins grandes selon son atmosphère de formation (*cf.* Figure 1. 11).

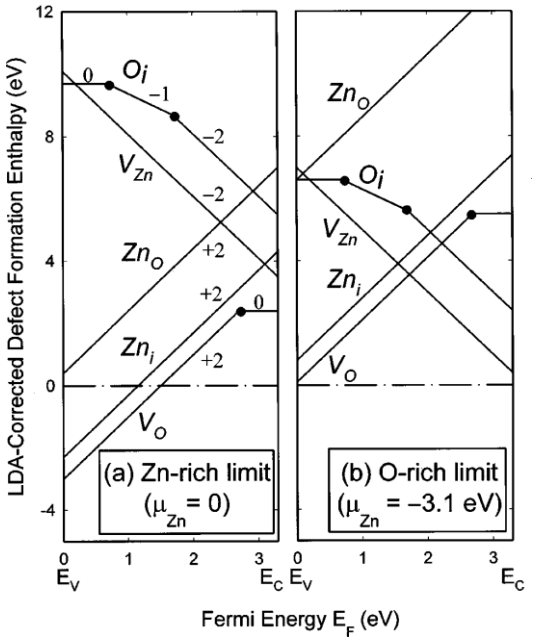


Figure 1. 11 : Calcul DFT corrigé des enthalpies de formation des défauts dans ZnO en fonction de l'énergie de Fermi E_F et de l'atmosphère (riche en zinc (a), riche en oxygène (b)) selon *Zhang et al.* [21] Les énergies de transition des défauts sont représentées par les points.

Janotti et al.[23] proposent (*cf.* Figure 1. 12) une description très proche de celle de *Zhang et al*. [21], à la différence près qu'ils obtiennent une enthalpie de formation pour Zn_i élevée (condition (2) non respectée). Ils calculent une enthalpie de formation de 6 eV contre 4 eV pour *Zhang et al.* [21] sous atmosphère riche en zinc. De plus, trois autres types de défauts sont pris en compte par les auteurs, O_{Zn} qui est un accepteur profond possédant une énergie de formation élevée donc très peu présent, ainsi que $O_{i(split)}$ et $O_{i(split)*}$ qui sont des atomes interstitiels dans deux

positions octaédriques décalés (stable et métastable) par rapport à la position octaédrique normale et formant une liaison O-O avec un oxygène en position O_O (*cf.* Figure 1. 13). Il s'agit toutefois d'un défaut accepteur profond, possédant une énergie de formation importante. Ils en concluent au final que le caractère de type *n* de ZnO est dû à la présence de lacunes d'oxygène, malgré le fait qu'il s'agisse d'un défaut donneur profond possédant une énergie de formation élevée dans des conditions riches en oxygène.

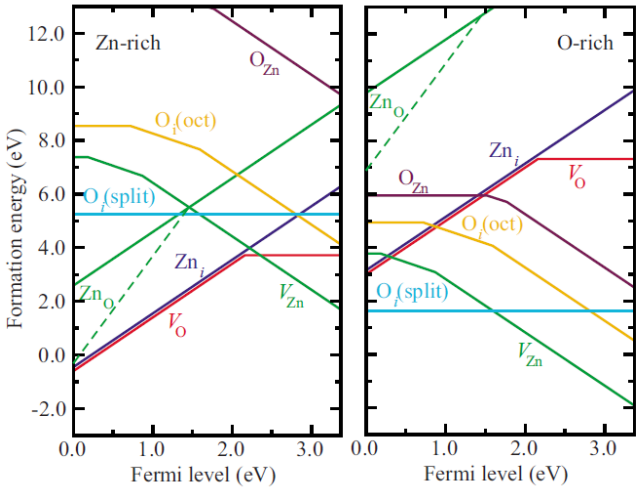


Figure 1. 12 : Calcul DFT corrigé des enthalpies de formation des défauts dans ZnO en fonction de l'énergie de Fermi E_F et de l'atmosphère (riche en zinc (a), riche en oxygène (b)) selon *Janotti et al.* [23]

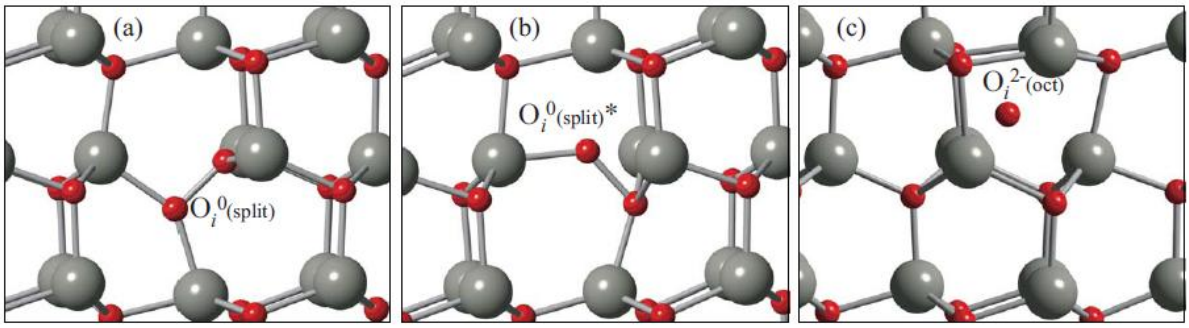


Figure 1. 13 : Géométrie atomique locale de l'oxygène électriquement neutre en position split interstitielle (a) dans la configuration la plus stable [$O_{i(split)}$] et (b) dans la configuration métastable [$O_{i(split)*}$]. (c) Géométrie atomique locale de l'oxygène de charge -2 en position interstitielle dans un site octaédrique. [23]

Dans d'autres études, *Janotti et al.*[24] et *Van de Walle et al.*[25] proposent néanmoins une autre approche concernant le caractère type *n* de ZnO. En effet, il ne serait pas d'origine intrinsèque

mais extrinsèque, et dû à la présence d'hydrogène dans la structure qui agirait comme dopant en se plaçant dans les positions interstitielles ou en substitution de l'oxygène selon les réactions suivantes :

$$\tfrac{1}{2}\,H_{2(g)} \rightarrow H_i^{\circ} + 1\,e' \qquad \textbf{Réaction 1. 3}$$

$$\tfrac{1}{2}\,H_{2(g)} + V_O^{\cdot\cdot} \rightarrow H_O^{\cdot} + 1\,e' \qquad \textbf{Réaction 1. 4}$$

$$\tfrac{1}{2}\,H_{2(g)} + V_O^{*} \rightarrow H_O^{\circ} + 1\,e' \qquad \textbf{Réaction 1. 5}$$

Cette impureté non contrôlable lors de la synthèse de ZnO car en très faible quantité serait à l'origine de la difficulté, voire de l'impossibilité d'obtenir une semi-conduction de type *p*. Les calculs DFT (*cf.* Figure 1. 14) montrent que l'hydrogène agirait comme un défaut donneur peu profond et possèderait une énergie de formation favorable. De plus, les Réactions 1. 4 et 1. 5 sont favorisées à faible pression partielle d'oxygène. En effet, plus la pression partielle d'oxygène est faible, plus l'énergie de formation de V_O est faible (et donc une concentration de défaut plus élevée est obtenue). Le nombre de sites disponibles pour la formation de H_O sera donc plus important. De plus, on observe une augmentation de la conductivité électrique à faible pression partielle d'oxygène, induite par la formation de défauts donneurs peu profonds comme H_O, alors que les lacunes d'oxygène V_O sont des défauts donneurs profonds.

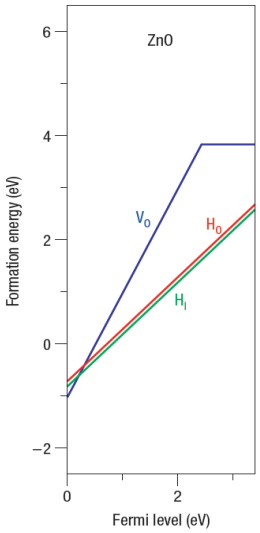


Figure 1. 14 : Calcul DFT corrigé des enthalpies de formation en fonction de l'énergie de Fermi E_F de l'hydrogène placé dans une lacune d'oxygène H_O, de l'hydrogène en position interstitielle H_i et des lacunes d'oxygène dans ZnO.[24]

Windisch et al.[26] ont également constaté une influence de l'hydrogène sur ZnO. La spectroscopie Raman montre qu'un traitement thermique à 400°C sous 7% de H_2 dans N_2 ou dans l'air entraîne une extinction de la bande située à 573 cm^{-1} et correspond à la présence de défauts ponctuels de type Zn_i et/ou V_O. Cette observation est en accord avec l'hypothèse que l'hydrogène aurait la capacité de combler les lacunes d'oxygène présentes dans cet oxyde. De plus, il est constaté que ce phénomène serait réversible puisqu'un traitement sous N_2 ou air pur permettrait de revenir à l'état initial.

Kim et Park[29] présentent une autre théorie concernant le caractère de type *n*. Individuellement $Zn_i^{\circ\circ}$ donneur peu profond et V_O^{*} donneur profond possèdent des énergies de formation élevées. Cependant, une force d'interaction coulombienne se crée entre ces deux défauts, et a pour effet de diminuer leur énergie de formation et donc de les stabiliser. Deux types de positions stables ont été identifiés pour $Zn_i^{\circ\circ}$, l'une en position octaédrique proche de la lacune d'oxygène et la seconde en lieu et place de lacune d'oxygène créant ainsi un défaut antisite $Zn_O^{\circ\circ}$, donneur peu profond stable (*cf.* Figure 1. 15). De plus, il existerait une corrélation entre la concentration de lacunes d'oxygène et de zinc interstitiels. En effet, à partir d'une concentration de 10^{19} cm^{-3} de V_O, la concentration $Zn_i^{\circ\circ}$ augmente de façon drastique due à l'interaction coulombienne plus forte.

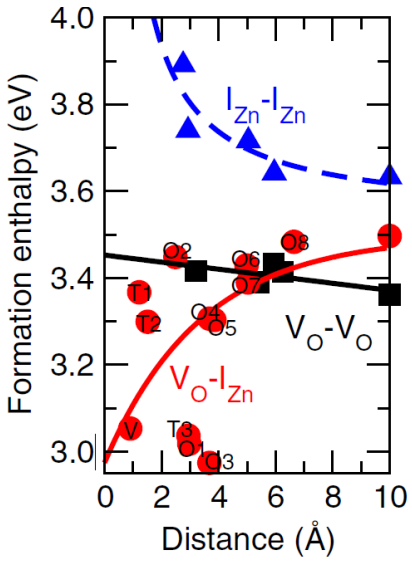


Figure 1. 15 : Enthalpies de formation calculées pour les paires V_O-Zn_i (●), V_O-V_O (□) et Zn_i-Zn_i (Δ) en fonction de leur distance.[29]

En résumé et par rapport à la problématique qui nous intéresse, indépendamment du caractère *n* ou *p* d'un matériau, nous retiendrons que **les défauts ayant la plus grande probabilité de présence dans ZnO seraient Zn_i et V_O dans une atmosphère riche en zinc**, ainsi que **O_i et V_{Zn} dans une atmosphère riche en oxygène**. Ces quatre types de défauts peuvent donc être considérés comme régissant la diffusion à l'état solide dans le ZnO.

3.1.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnO

Diffusion du zinc :

D'après la littérature, il apparaît difficile de donner des valeurs exactes des énergies d'activation de la diffusion et des incertitudes subsistent quant au type de mécanisme gouvernant la diffusion. En effet, les énergies de formation des défauts ponctuels peuvent être très variables selon l'environnement externe (atmosphère riche ou pauvre en cation ou anion) ou la présence d'impuretés.

Tomlins et al.[30] donnent une valeur d'énergie d'activation d'autodiffusion de 3,86 eV pour Zn dans ZnO et associe cette valeur à un mécanisme de diffusion lacunaire. Il reporte aussi une barrière de migration de 0,55 eV pour Zn_i. Ces valeurs sont obtenues de manière expérimentale par suivi isotopique du profil de ^{70}Zn par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) implanté préalablement dans un monocristal de ZnO.

Une valeur d'énergie d'activation de 0,57 eV pour la diffusion des atomes de zinc interstitiels a été déterminée par DFT par *Janotti et al.*[23] Selon les auteurs, Zn_i ne pourrait pas être présent dans ZnO car sa barrière de migration serait trop faible, ce qui signifierait une autodiffusion rapide permise dès la température ambiante. Les atomes de zinc interstitiels migreraient donc jusqu'à la surface du cristal par le biais d'un mécanisme interstitiel indirect possédant une énergie d'activation faible. Une fois à la surface du cristal, ces atomes se retrouveraient en position normale du réseau, et auraient eu finalement un temps de vie très faible en tant qu'atome de zinc interstitiel. De plus, malgré une barrière de migration plus haute pour les lacunes de zinc (1,40 eV), leur énergie de formation est plus faible que celle de Zn_i et serait donc plus favorable à l'autodiffusion. Le Tableau 1. 1 répertorie les énergies barrière, les énergies d'activation ainsi que les températures d'activation de diffusion de différents défauts déterminées par DFT.

Tableau 1. 1 : Energie barrière ($E_{b)}$, Energie d'activation (E_a) et température d'activation ($T_{activation}$) de la diffusion pour différents défauts dans ZnO. Les énergies d'activation sont données en fonction de l'énergie de Fermi (E_f) par rapport au bad gap (E_g). Résultats obtenus par DFT.[17]

Défauts	E_b (eV)	E_a (eV)		$T_{activation}$ (K)
		$E_f = E_g$	$E_f = E_g/2$	
Zn_i^{2+}	0,57	6,98	3,55	219
V_{Zn}^{2-}	1,4	2,97	6,4	539
V_O^{2+}	1,7		4,53	655
V_O^0	2,36	6,08		909
$O_{i\,(split)}^0$	0,87	6,11	6,11	335
$O_{i\,(split)}^{2-}$	1,14	5,14	8,57	439

Diffusion de l'oxygène :

Tomlins et al.[31] reportent une énergie d'activation comprise entre 3,6 eV et 4,2 eV pour la diffusion de l'oxygène dans ZnO par suivie isotopique par SIMS de ^{18}O. Le défaut ponctuel responsable de cette diffusion serait V_O par le biais d'un mécanisme lacunaire. En effet, l'autodiffusion de l'oxygène dans ZnO ne pourrait se faire par le biais des défauts O_i car elle impliquerait un mécanisme interstitiel indirect possédant une énergie d'activation trop importante pour être envisagé. *Janotti et al.*[23] en arrivent aux mêmes conclusions lors de leurs travaux s'appuyant sur la DFT.

Erhart et Albe[32], lors de simulations *ab initio* et de modélisation moléculaire, pensent au contraire que la diffusion se fait bien par le biais d'un mécanisme interstitiel indirect, mais que l'oxygène au lieu de se placer en position $O_{i(split)}$ et $O_{i(split)*}$ (*cf.* Figure 1. 13), comme défini par *Janotti et al*[23], se placerait en deux positions Dumbbell différentes (normale ou retournée) dans les sites O_O du réseau. La migration se ferait alors de manière transitoire par les sites octaédriques avec une énergie d'activation plus faible.

3.2. Les sulfures de zinc

3.2.1. Propriétés structurales

Le sulfure de zinc ZnS existe sous deux formes cristallines,[33] la sphalérite (forme cubique) et la wurtzite (forme hexagonale).

La sphalérite correspond à une structure cubique à face centrée de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (*cf.* Figure 1. 16) et de paramètre de maille a = 5,409 Å. Les atomes de zinc et de soufre occupent les postions tétraédriques cationiques et anioniques du réseau. Il s'agit d'un solide sous-stœchiométrique en zinc ($Zn_{1-x}S$), qui en fait un semi-conducteur de type *p* (il a la capacité de capter des électrons).[33,34]

$$Zn_{(1-x)}S \equiv 1\text{-}x\ Zn_{Zn} + S_S + x\ V_{Zn}'' + 2x\ h^\circ$$

La sphalérite est connue pour être la phase stable de ZnS à basse température et dans les conditions normales de pression, avec une transition vers la phase wurtzite à 1020°C sous la pression atmosphérique.

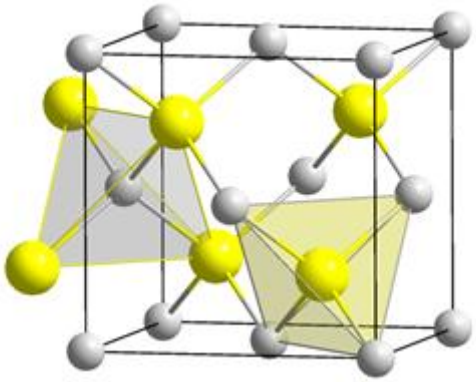


Figure 1. 16 : Structure cristalline du sulfure de zinc de type sphalérite.[3]

La phase wurtzite correspond à la même structure que l'oxyde de zinc (hexagonale compacte) et au même groupe d'espace ($P6_3mc$) (*cf.* Figure 1. 8). Les atomes de zinc et de soufre sont également placés dans les positions tétraédriques cationiques et anioniques. Les paramètres de maille de ce solide sont a = 3,811 Å et c = 6,234 Å. Il s'agit d'un solide sous-stœchiométrique en soufre (ZnS_{1-x}), ce qui en fait un semi-conducteur de type *n* tout comme ZnO.[33,34]

$$ZnS_{(1-x)} \equiv Zn_{Zn} + (1\text{-}x)\ S_S + x\ V_S^{\circ\circ} + 2x\ e'$$

Cette phase est stable à haute température (> 1020°C). Une transition de phase depuis la structure sphalérite peut intervenir au-delà de 1020°C, selon la réaction suivante : [27]

$$ZnS_{(1-x)}^{(wurtzite)} + \frac{1}{2}\left(x - 1 + \frac{1}{1-y}\right)S_2 \leftrightarrow \left(\frac{1}{1-y}\right)Zn_{(1-y)}S^{(sphalérite)} \qquad \textbf{Réaction 1. 6}$$

Selon cette équation, la formation de la phase sphalérite serait favorisée dans une atmosphère riche en soufre ou pauvre en zinc.

Par ailleurs, des études expérimentales et théoriques ont montré que la température de transition sphalérite → wurtzite diminuait avec la taille des particules de ZnS formées (jusqu'à 200°C), traduisant une stabilisation des nanoparticules de wurtzite.[35–39]

L. Neveux[3] a également montré dans sa thèse que la wurtzite était majoritairement obtenue lors de la sulfuration du ZnO malgré de faibles températures de sulfuration (200 – 500°C) et de fortes pressions partielles en H_2S. La phase wurtzite ZnS qui est normalement déficitaire en soufre, pourrait dans ces conditions présenter des stœchiométries en zinc ou en soufre différentes étant donné les fortes pressions partielles en H_2S lors des expériences de sulfuration.

3.2.2. Défauts ponctuels dans ZnS

Li et al.[40] ont réalisés une étude DFT similaire à celles réalisées sur ZnO, mais appliquée à la détermination des défauts ponctuels de ZnS sphalérite sous différentes atmosphères. Tout d'abord sous condition riche en zinc, les résultats montrent que les enthalpies de formation de Zn_S, S_{Zn}, $Zn_{S\text{-}i}$, $S_{Zn\text{-}i}$, et $S_{S\text{-}i}$ sont élevées par rapport à $Zn_{Zn\text{-}i}$ et V_S ; ces défauts ponctuels seraient donc présents en faibles quantités au sein du matériau quelle que soit l'énergie de Fermi. Au contraire, les enthalpies de formation de V_S et $Zn_{Zn\text{-}i}$ plus faibles indiquent une présence de ces défauts en plus grande quantité. Cependant, pour des conditions riches en soufre, les enthalpies de formation de tous les défauts (Zn_S, S_{Zn}, V_S, $Zn_{Zn\text{-}i}$, $Zn_{S\text{-}i}$, $S_{S\text{-}i}$, $S_{Zn\text{-}i}$) sont élevées, ce qui n'indique pas de formation de défaut préférentiel.

Seule l'enthalpie de formation de V_{Zn} ne dépend pas des conditions riches en zinc ou en soufre, mais du niveau de Fermi, ou en d'autres termes de la disponibilité des électrons dans le système, par exemple *via* un dopage. Par conséquent, plus ZnS sera *p*, plus l'enthalpie de formation de V_{Zn} sera faible.

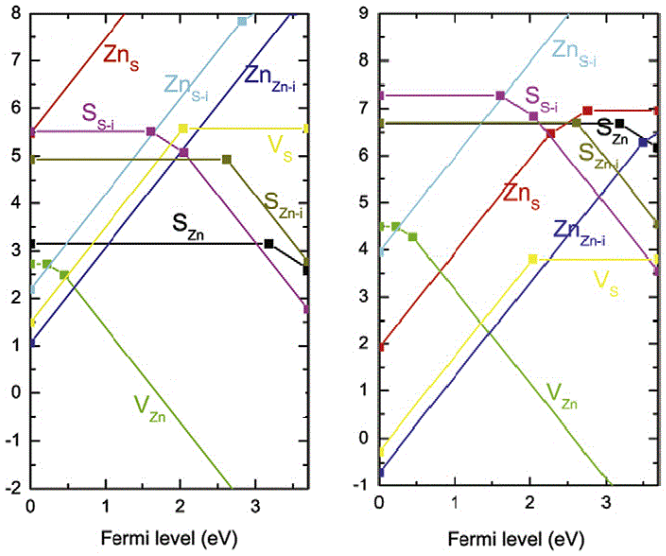


Figure 1. 17 : Calcul DFT corrigé des enthalpies de formation des défauts dans ZnS en fonction de l'énergie de Fermi E_F et de l'atmosphère (riche en soufre à gauche et riche en zinc à droite) selon *Li et al.*[40] Les énergies de transition des défauts sont représentées par les points.

Gai et al.[41] trouvent par DFT également des résultats similaires mais ne considèrent qu'une seule configuration interstitielle pour chacun des atomes. Ils en concluent que S_i possèderait une enthalpie de formation faible pour une atmosphère riche en soufre, et serait donc l'un des défauts ponctuels les plus favorisés.

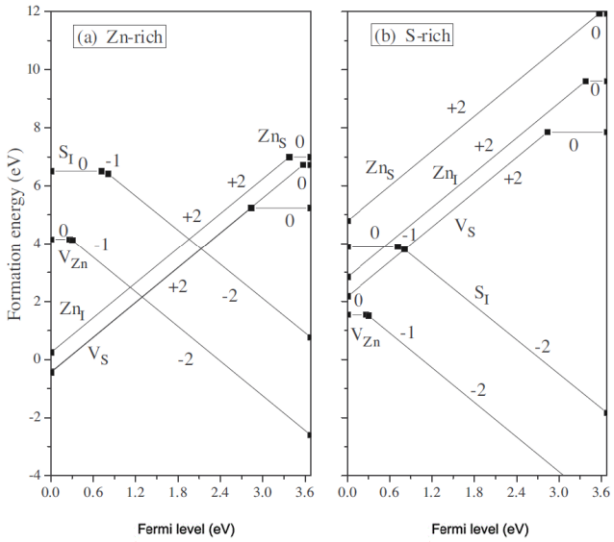


Figure 1. 18 : Calcul DFT corrigé des enthalpies de formation des défauts dans ZnS en fonction de l'énergie de Fermi E_F et de l'atmosphère (riche en zinc (a), riche en soufre (b)) selon *Gai et al.* [41] Les énergies de transition des défauts sont représentées par les points.

3.2.3. Phénomènes de diffusion à l'état solide dans ZnS

D'après *Neveux et al.*[42], la couche de ZnS formée lors de la sulfuration de particules monocristallines d'oxyde de zinc peut être assimilée à un film mince polycristallin constitué de particules de taille nanométrique.

Bacaksiz et al.[43,44] ont étudié la diffusion de particules d'argent et de cuivre à travers un film mince (épaisseur ≈ 3 µm) de ZnS polycristallin. Les coefficients de diffusion ont été déterminés en réalisant un profil de concentration couche par couche par fluorescence X *via* des attaques chimique de la surface. Les coefficients de diffusion obtenus sont exprimés de la manière suivante :

$D = 8{,}0.\,10^{-9} exp\left(-\frac{0{,}10}{RT}\right)$ en $cm^2.s^{-1}$ pour les atomes d'argent

$D = 1{,}4.\,10^{-10} exp\left(-\frac{0{,}18}{RT}\right)$ en $cm^2.s^{-1}$ pour les atomes de cuivre

La faible valeur des énergies d'activation (0,10 eV pour la diffusion de Ag dans ZnS et 0,18 eV pour Cu dans ZnS) et par conséquent des coefficients de diffusion élevés, indiquent que ces éléments diffuseraient *via* les joints de grains, qui sont généralement considérés comme étant des courts-circuits de diffusion. La diffusion aux joints de grains se fait généralement à basse température. Les expériences présentées ici ont eu lieu entre 80°C et 400°C, ce qui est relativement bas comparé à la température de fusion de ZnS (1800°C). Ils ont aussi constaté, lors des expériences à 400°C, un changement du caractère semi-conducteur de ZnS (*n* vers *p*). Ce résultat laisserait supposer un dopage de ZnS par l'argent ou le cuivre et donc une diffusion dans ZnS *via* les défauts ponctuels lors d'expériences à plus haute température. Des résultats similaires ont également été observés par *Magnea et al.*[45] et *Poolton*[46] lors d'expériences suivies par photoluminescence sur ZnTe et ZnS.

4. La réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc

Nous nous intéresserons par la suite à la réaction de sulfuration entre ZnO et H_2S qui a déjà fait l'objet de nombreuses études,[10–13] en raison des applications de ZnO pour la désulfuration des gaz. ZnO réagit avec H_2S selon la réaction suivante :

$$ZnO_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow ZnS_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{Réaction 1. 1}$$

Cette réaction a beaucoup été étudiée, notamment *via* des expériences de thermogravimétrie, ou *via* des mises en œuvre des solides à base de ZnO en lit fixe afin de réaliser des modèles prédictifs de performances de procédés de désulfuration. Des études ont utilisé le modèle du grain à rayon variable pour modéliser la cinétique de la réaction,[47–49] en utilisant des échantillons de ZnO sous forme de pastilles. Elles ont permis de déterminer plusieurs paramètres dans différentes conditions, comme la constante cinétique des phénomènes de frittage, la diffusivité du gaz réactif dans la porosité des grains, ou encore l'énergie d'activation apparente de la réaction.

4.1. Aspects thermodynamiques

La sulfuration de l'oxyde zinc par $H_2S_{(g)}$ est exothermique,[50] les valeurs des constantes thermodynamiques pour cette réaction sont données dans le Tableau 1. 2.

La formation de sphalérite lors de la sulfuration est favorisée pour des températures inférieures à 500°C, tel que montré sur la Figure 1. 19. La constante d'équilibre vaut $1{,}68.10^7$ à 300°C avec formation de sphalérite.

Tableau 1. 2 : Valeurs des constantes thermodynamiques pour la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc (les valeurs de ΔG°r à 300°C ont été calculées à partir des valeurs de ΔH°r et S°r de la littérature).[39]

Oxyde	Sulfure	ΔH°r (kJ.mol^{-1})	S°r (J.mol^{-1}.K^{-1})	ΔG°r à 300°C (kJ.mol^{-1})
ZnO	ZnS_{sphal}	-76	-3	-74,43
	ZnS_{wurtz}	-9,8	81,6	-56,56

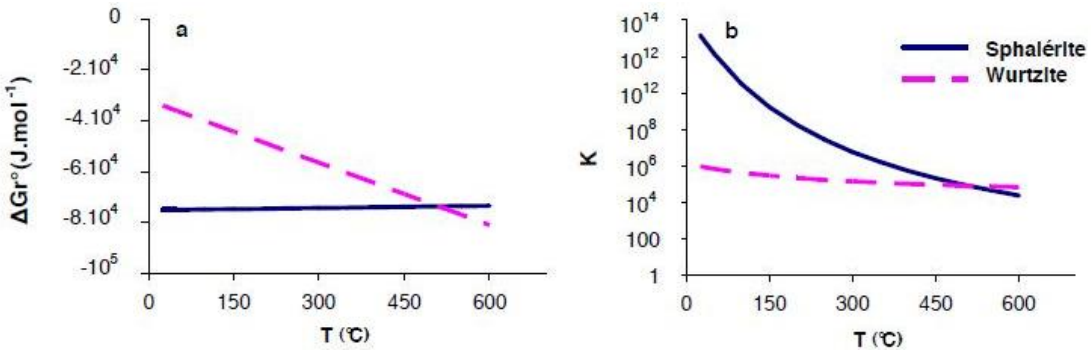


Figure 1. 19 : Variation de l'enthalpie libre (a) et de la constantante d'équilibre (b) de la réaction de sulfuration de ZnO en fonction de la température.[3]

4.2. Influence des pressions partielles des gaz sur la cinétique de sulfuration

4.2.1. Influence de la pression partielle d'H_2S

La réaction a été déterminée comme étant d'ordre 1 par rapport à la concentration d'H_2S pour une gamme de pression partielle comprise entre 0,0026 et 0,0128 bar, en conditions isothermes et isobares entre 200 et 600°C.[51,52] Il est intéressant de noter qu'aucun travail ne présente l'influence de la pression partielle d'H_2S sur la réaction de sulfuration de ZnO à des pressions partielles en H_2S supérieures à 0,04 bar.

En partant de ce constat, *L. Neveux*[3] a étudié l'influence de la pression partielle d'H_2S sur la vitesse de la réaction de sulfuration par thermogravimétrie sur un domaine compris entre 0,025 bar et 1 bar. Elle a observé que la vitesse de réaction augmentait avec la pression partielle d'H_2S. De plus, la dépendance de la vitesse de la réaction par rapport à P_{H2S} apparaît non linéaire sur le domaine exploré, et semble varier en première approche en suivant une loi exponentielle de type $y = k.x^b$ avec $b < 1$. La loi cinétique de sulfuration de l'oxyde de zinc proposée *in fine* est détaillée Section 4.4 de ce chapitre.

4.2.2. Influence de la pression partielle d'H_2O

L'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction est également controversée. D'après certaines études, la présence de vapeur d'eau semble ralentir la réaction de sulfuration.[53] Il apparaît que la présence de vapeur d'eau lors de la réaction de sulfuration déplace l'équilibre de la réaction vers la formation de ZnO et H_2S.[54,55] D'autres études font apparaitre que la vapeur d'eau catalyserait la réaction entre ZnO et H_2S.[56,57] Enfin, une étude de *Lew et al.*[58] ne montre aucun effet de l'eau sur la vitesse initiale de sulfuration de ZnO, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par *L. Neveux*.[3]

4.3. Mécanisme de sulfuration de ZnO

4.3.1. La réaction de surface

Le mécanisme de sulfuration de ZnO comporte plusieurs étapes, dont la première consiste en l'adsorption et la dissociation de la molécule d'H_2S à la surface de ZnO.

Rodriguez et al. [59,60]ont montré *via* des calculs réalisés par DFT que les énergies de liaison des adsorbats sur une surface de ZnO augmentent selon la séquence suivante : H_2S < HS < S .Ce phénomène est expliqué par le faible pouvoir ionique de ZnO, conduisant à une plus grande densité d'électrons autour des atomes de zinc et donc une meilleure réactivité par rapport aux molécules contenant du soufre. La géométrie des liaisons lors de la dissociation d'H_2S sur la surface d'un oxyde a également été décrite (*cf.* Figure 1. 20). Les distances des liaisons métal-S et SH, ainsi que les angles des liaisons métal-S-H ont été calculés et optimisés par les calculs DFT.

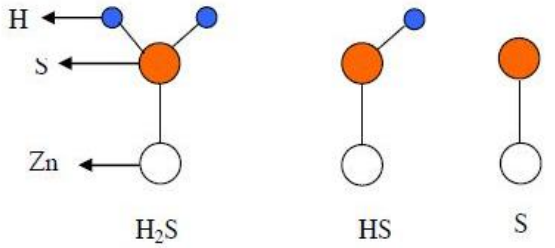


Figure 1. 20 : Géométrie de liaison entre H_2S, HS^-, S^{2-} et la surface de l'oxyde (axe de liaison perpendiculaire à la surface de l'oxyde).[60]

Les auteurs ont également mis en évidence une corrélation entre la réactivité des oxydes et la taille de leur bande interdite, l'adsorption étant favorisée lorsque la valeur de la bande interdite diminue. Par exemple, la vitesse d'adsorption d'H_2S sur une surface de Cu_2O/ZnO serait est plus grande que sur une surface de ZnO pur. Ces observations sont corrélées avec celles de *Lin et al.*[61] réalisées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Ils montrent également que l'adsorption et la dissociation d'H_2S sont plus favorisées sur Cu_2O que sur ZnO. Cu_2O permettrait donc la dissociation de la molécule d'H_2S à plus basse température que ZnO, ce qui rejoint les observations de *Bezverkhyy et al.*[4]

Cependant, ces études portent sur l'adsorption d'H_2S à la surface du ZnO, processus ayant lieu en début de réaction. En effet, ZnO est rapidement recouvert d'une couche de ZnS et l'adsorption d'H_2S a alors lieu sur ZnS et non sur ZnO. De plus, aucune étude ne met en évidence une différence de nature de site à la surface de l'oxyde pour l'adsorption du soufre et de l'hydrogène. L'adsorption de la molécule d'H_2S pourrait alors s'apparenter à l'équilibre observé entre l'eau et la surface d'un oxyde métallique représenté sur la Figure 1. 21.[62] L'atome de soufre s'adsorberait sur un élément métallique, légèrement électropositif, alors que les protons de la molécule d'H_2S s'adsorberaient plutôt sur des groupements hydroxylés, légèrement électronégatifs.

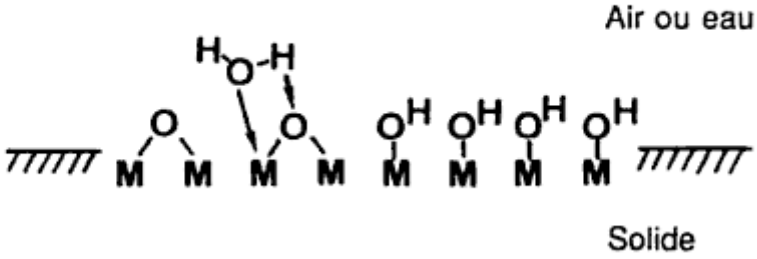


Figure 1. 21 : Représentation schématique de la chimisorption d'eau sur un oxyde métallique, avec M représentant un élément métallique.[62]

4.3.2. Mécanisme global de sulfuration de ZnO

Très peu d'études proposent des mécanismes de sulfuration de ZnO. Une étude menée par DRIFTS (spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse à transformée de Fourier) peut être citée, pour laquelle cette technique a été utilisée afin d'élucider le mécanisme de la réaction de H_2S avec la surface de ZnO.[63] Un mécanisme composé des étapes suivantes a été proposé : la chimisorption d'eau en tant qu'ions hydroxydes sur les faces polaires de l'oxyde, suivie d'un transfert de protons de la molécule d'H_2S vers les ions hydroxydes en plusieurs phases. Un mécanisme de transport du cœur du solide vers l'interface réactive a également été postulé dans cette étude : il pourrait y avoir une diffusion du cation Zn^{2+} et de protons dans ZnS permettant la formation de ZnS en couche sur le ZnO. Les protons réagiraient ensuite avec les ions O^{2-} à l'interface externe pour former de l'eau.

Quelques études concernent plus particulièrement la caractérisation des espèces lors de la réaction de sulfuration. Certains travaux ont porté sur la caractérisation des états des différents éléments zinc, oxygène et soufre ainsi que leur évolution lors de la réaction de sulfuration. D'après une expérience de suivi de la réaction par spectrométrie d'absorption des rayons X, il semble que le soufre reste à l'état d'oxydation –II tout au long de la réaction.[64,65] De plus, les analyses révèlent que la phase ZnS croît sous forme d'îlots bidimensionnels en surface de ZnO. Les atomes de soufre sont directement coordinés aux atomes de zinc en position tétraédrique à une distance de 2,27 Å et non aux atomes d'oxygène. Une autre interaction S-Zn a été mise en évidence avec une distance de 2,71 Å. A noter que ces études se limitent vraisemblablement à de faibles taux d'avancement, ces expériences de sulfuration étant réalisées à 50°C.

Plus récemment, *L. Neveux*[3] a démontré dans sa thèse que la croissance de la phase sulfure formée se produisait par développement externe, et non par développement interne comme précédemment postulé. La couche de ZnS formée est de nature polycristalline avec une taille de particules déterminées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique en transmission (MET) comprises entre 6 et 10 nm.[66] L'apparition de cavités à l'interface ZnO/ZnS est observée lors de la sulfuration. Ce phénomène peut mener à l'extrême à la formation de particules de ZnS creuses et est caractéristique d'un mécanisme de croissance par développement externe de la phase produite (*cf.* Figure 1. 22 et Figure 1. 23).

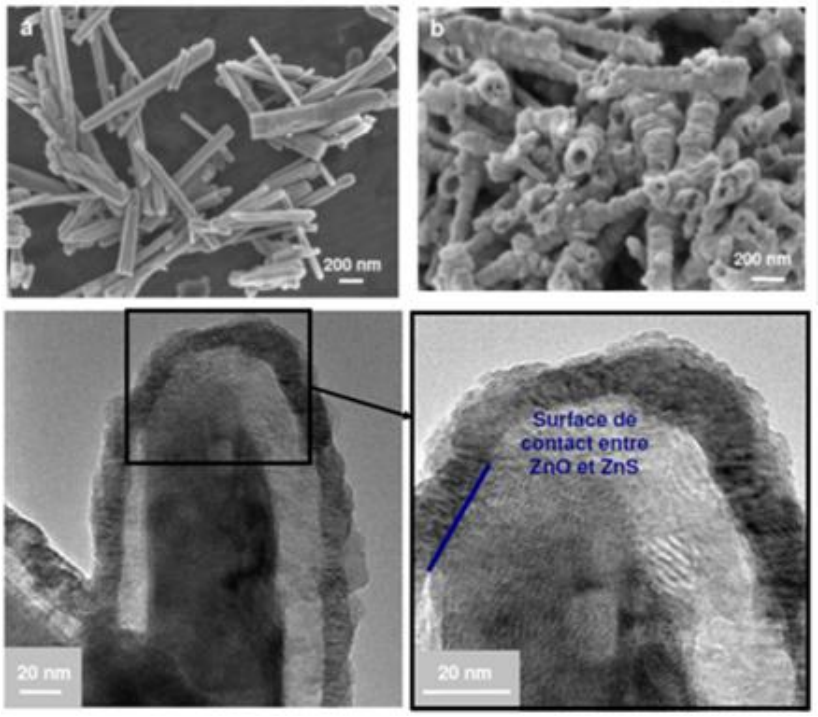


Figure 1. 22 : Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (En haut) de particules de ZnO avant (a) et après (b) sulfuration. Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (en bas) de l'interface interne d'une particule de ZnO partiellement sulfurée.[3]

Une étude de *Bezverkhyy et al.*[4] vient appuyer cette hypothèse et met en évidence l'apparition de cavités à l'interface ZnO/ZnS lors de la sulfuration d'oxyde de zinc pur à 250°C. Ces cavités montrent que la formation de ZnS se fait par croissance externe. L'apparition de cavités à l'interface interne entre ZnO et ZnS serait due à une diffusion des cations favorisée par rapport à la diffusion des espèces anioniques ; ce phénomène est appelé effet Kirkendall. Des expériences à 350°C ont également été réalisées et montrent une disparition des cavités à l'interface interne. Les lacunes anioniques seraient donc moins stables à plus haute

température et diffuseraient plus rapidement entre les deux interfaces. Dans une seconde partie de leur étude, des expériences de sulfuration d'oxyde de zinc dopé au cuivre ont été réalisées. Les résultats montrent qu'il n'y aurait pas formation de cavités entre les deux interfaces, en raison de la présence de cuivre I (Cu^{+}) qui augmenterait la mobilité des ions S^{2-} au sein de la couche de ZnS, ayant pour effet de changer le mécanisme de la réaction. Dans ce cas précis, la sulfuration ne se ferait plus par un mécanisme de croissance externe mais *via* un mécanisme de croissance interne comme rapporté dans l'étude de *Skrzypski et al.*[67]

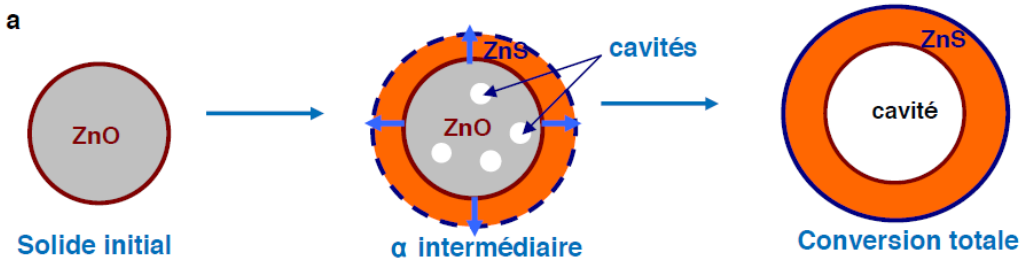


Figure 1. 23 : Représentation schématique de la croissance de la phase ZnS par développement externe lors de la réaction de sulfuration de ZnO. Les flèches représentées dans la phase ZnS indiquent le sens de diffusion des espèces impliquées dans la croissance de ZnS. L'interface mobile est représentée en pointillés. [3]

Un modèle se divisant en huit étapes élémentaires décrivant le mécanisme de cette réaction a ainsi été proposé par *L. Neveux* (*cf.* Figure 1. 23) :[3]

1. Adsorption dissociative d'H_2S à l'interface externe :

$$H_2S + 2\ s + s' \rightarrow 2\ H\text{-}s + S\text{-}s'$$

s et s' désignant des sites libres à la surface de ZnS

2. Réaction d'interface externe avec désorption d'H_2O :

$$2\ H\text{-}s + O_i^{''}{}_{ext} + 2\ h^{\circ}_{ext} \rightarrow H_2O + 2\ s$$

3. Réaction d'interface externe avec création d'une unité de construction ZnS à la surface de la phase ZnS :

$$S\text{-}s' \rightarrow S_{S\ ext} + s' + V^{''}_{Zn\ ext} + 2\ h^{\circ}_{ext}$$

4. Diffusion des atomes de zinc *via* les lacunes de zinc de l'interface interne ZnO/ZnS vers l'interface externe à travers la couche de ZnS :

$$Zn_{Zn\ int} \rightarrow Zn_{Zn\ ext} \qquad (V''_{Zn\ ext} \rightarrow V''_{Zn\ int})$$

5. Diffusion des atomes d'oxygène à travers la couche de ZnS de l'interface interne vers l'interface externe de la phase de ZnS *via* des sites interstitiels :

$$O_i''_{int} \rightarrow O_i''_{ext}$$

6. Réaction d'interface interne avec création du défaut anionique dans la phase ZnS :

$$O_{O(ZnO)} \rightarrow V_O{}^{\circ\circ}{}_{(ZnO)} + O_i''_{int}$$

7. Réaction d'interface interne avec création des lacunes d'oxygène et de zinc dans la phase ZnO :

$$Zn_{Zn(ZnO)} + V''_{Zn\ int} \rightarrow Zn_{Zn\ int} + V''_{Zn(ZnO)}$$

8. Réaction d'annihilation entre les lacunes de zinc et d'oxygène conduisant progressivement à la formation de cavités dans la phase ZnO :

$$V''_{Zn(ZnO)} + V_O{}^{\circ\circ}{}_{(ZnO)} \rightarrow Ø$$

On constate que ce modèle est valable à condition que la thermodynamique des réactions de formation des lacunes de zinc et d'atomes d'oxygène en position interstitielle soit favorable pour le sulfure de zinc, ainsi que la création des lacunes de zinc et d'oxygène pour l'oxyde de zinc. Ce mécanisme est en faveur d'une diffusion des espèces réactives vers l'extérieur (développement externe), soit de l'interface ZnO-ZnS vers la surface externe du ZnS. Il est en accord avec diverses données cinétiques, et est contrôlé par des phénomènes de diffusion à l'état solide, notamment :

- *via* la diffusion des espèces réactives à travers le ZnS formé,
- et *via* la formation de cavités à l'interface ZnO-ZnS qui laisse envisager de possibles limitations diffusionnelles aux interfaces ZnO-ZnS voire dans le ZnO initial.

4.4. Loi cinétique et régime limitant

A partir du mécanisme présenté Section 4.3.2 de ce chapitre, un modèle cinétique de la réaction a été proposé par *L. Neveux* en fonction de la pression partielle d'H_2S et se présente sous la forme suivante :[3]

$$v_{2,5} = \frac{k_2 K_1 K_3 K_6 K_7 K_8 P(H_2S) D_{O^{"}i} S_{m2} S_{m5}}{k_2 K_1 K_3 K_7 K_8^{1/2} P(H_2S) S_{m2} + D_{O^{"}i} S_{m5}} \qquad \textbf{Equation 1. 15}$$

Avec K_i la constante d'équilibre et k_i la constante cinétique de l'étape élémentaire (i) et $D_{O^{"}i}$ le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de ZnS formée *via* un mécanisme interstitiel. S_{m2} et S_{m5} sont les fonctions d'espace relatives aux étapes (2) et (5) du mécanisme réactionnel et représentent la surface d'une particule pour S_{m2}, et l'épaisseur de la couche de ZnS pour S_{m5}. Ces fonctions dépendent donc de la géométrie des particules et s'écrivent de la manière suivante :

- Pour un cylindre :

$$S_{m2} = \frac{2V_{mZnO}}{r_0}(1 + z\alpha)^{1/2} \qquad \textbf{Equation 1. 16}$$

$$S_{m5} = \frac{4 l_0 V_{mZnO}}{r_0^2 Ln(1+z\alpha)} \qquad \textbf{Equation 1. 17}$$

- Pour une sphère :

$$S_{m2} = \frac{3V_{mZnO}}{r_0}(1 + z\alpha)^{2/3} \qquad \textbf{Equation 1. 18}$$

$$S_{m5} = \frac{3 l_0 V_{mZnO}(1+z\alpha)^{1/3}}{r_0^2\left[(1+z\alpha)^{1/3}-1\right]} \qquad \textbf{Equation 1. 19}$$

Avec V_{mZnO} le volume molaire de ZnO ($1{,}43.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$),

z le coefficient d'expansion volumique de la réaction (V_{mZnS} /V_{mZnO} = 1,66),

r_0 le rayon initial de la particule de ZnO (m),

α le degré d'avancement de la réaction.

Cependant, ce modèle ne suffit pas à décrire parfaitement la vitesse de réaction de sulfuration de ZnO. L'apparition des cavités à l'interface interne en ZnO et ZnS doit également être prise en compte. Ces cavités se forment probablement *via* la création et l'agglomération de lacunes à la surface de ZnO (et donc à l'interface interne). Elles ont pour effet de diminuer la surface contact entre ZnO et ZnS au cours de la réaction. Ce phénomène de croissance de cavités se comporte comme une barrière à la diffusion au niveau de l'interface interne et limite cinétiquement la réaction. La croissance de ces cavités a pu être modélisée par un modèle de germination croissance de Mampel.[68] Ce modèle permet de corriger la fonction S_{m5} correspondant à la zone de diffusion en la pondérant par un terme décrivant l'évolution de la

surface de contact entre la phase ZnO et ZnS. La fonction S_{m5} est calculée en considérant une surface interne ZnO/ZnS constante, or les observations expérimentales réfutent cette hypothèse (*cf.* Figure 1. 22). La fraction de surface de contact entre les deux phases à l'interface interne $F_c(\alpha)$ peut être définie selon :

$$F_c(\alpha) = \frac{S_c(\alpha)}{S_0} \qquad \textbf{Equation 1. 20}$$

Avec $S_c(\alpha)$ la surface de contact entre les phases ZnO et ZnS,

S_0 la surface initiale de la particule de ZnO.

L'expression de la vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v_{2,5} = \frac{cS_{m2}F_c(\alpha)S_{m5}}{S_{m2}+dF_c(\alpha)S_{m5}} \qquad \textbf{Equation 1. 21}$$

La Figure 1. 24 présente une comparaison entre la courbe de vitesse expérimentale de sulfuration d'un échantillon de ZnO, la vitesse calculée selon l'Equation 1. 15 (sans prise en compte de la fonction $F_c(\alpha)$), et la vitesse calculée selon l'Equation 1. 21 considérant la diminution de surface de l'interface interne ZnO/ZnS (prise en compte de $F_c(\alpha)$).[3]

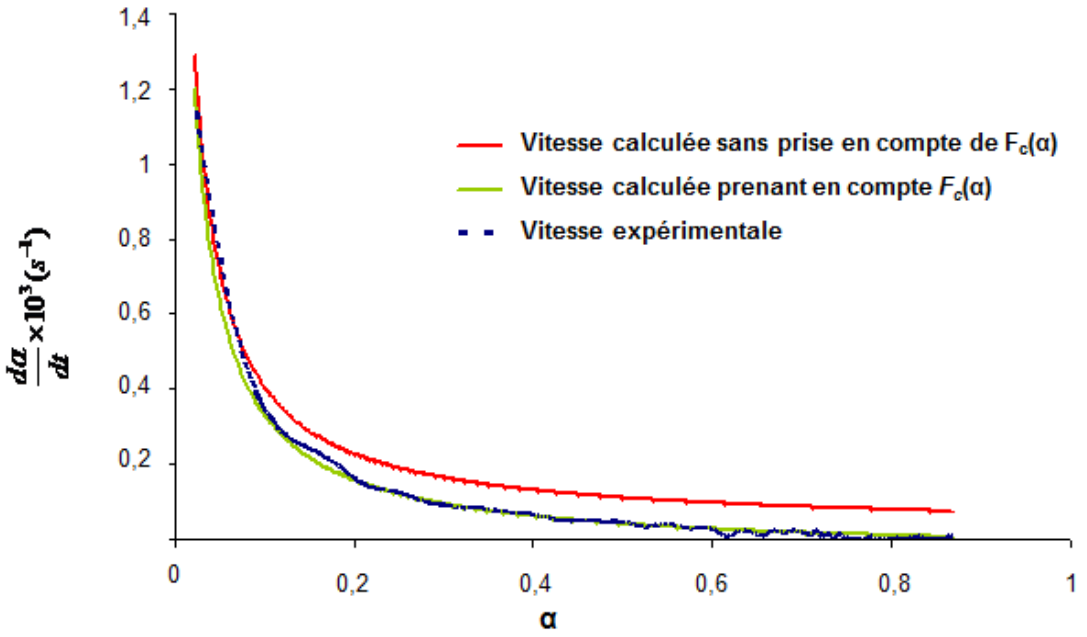


Figure 1. 24 : Comparaison entre la vitesse expérimentale de sulfuration à 310°C sous P(H_2S) = 0,05 bar d'un échantillon de ZnO, la vitesse calculée selon l'Equation 1. 15, et la vitesse calculée prenant en compte la diminution de surface de l'interface interne ZnO/ZnS selon l'Equation 1. 21.[3]

5. Méthodes d'étude et de caractérisations des matériaux, des défauts ponctuels et de la diffusion

5.1. Identification des défauts ponctuels

5.1.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle reposant sur la capacité d'un échantillon à diffuser de manière inélastique la lumière. Lors de l'excitation par une puissante onde monochromatique (typiquement Laser), le faisceau est dans sa quasi-totalité transmis par réflexion tandis qu'une infime partie de la lumière est diffusée de manière aléatoire dans toutes les directions de l'espace. Parmi ces faisceaux diffusés, deux types de rayon sont distingués :

- Ceux diffusés de manière élastique, c'est la diffusion Rayleigh.
- Ceux diffusés de manière inélastique (fréquence modifiée), c'est-à-dire dont une partie de l'énergie a été absorbé ou transmise par l'échantillon lors de transitions vibrationnelles fondamentales des molécules. Ces transitions vibrationnelles correspondent donc à des modes vibrationnels caractéristiques de l'échantillon appelés modes de phonons actifs, c'est la diffusion Raman.

La théorie des groupes prédit que ZnO wurtzite possède huit modes de phonons actifs optiquement. Cependant, seuls les modes A_1, E_1, (A_1+E_1) et E_2 sont visibles par spectroscopie Raman.[69,70] *Hou et al.*[71] distinguent jusqu'à quatre bandes selon les traitements thermiques effectués sur des fleurs de ZnO (*cf.* Figure 1. 25). La bande *1* située à 328 cm^{-1} est attribuée à une diffusion Raman de second ordre, appelé E_{2H}-E_{2L}.[72] La bande *2* située à 378 cm^{-1} est assignée au mode optique transverse A_{1T}.[73] La bande *3* située à 437 cm^{-1} est affectée au mode E_2, elle permet d'apprécier la qualité de cristallinité.[74,75] On remarque que la cristallinité est supérieure pour l'oxyde traité sous air (atmosphère riche en oxygène) par rapport à celui traité sous azote. Enfin, la bande *4* située à 580 cm^{-1} est allouée au mode optique longitudinale E_{1L}. Elle donne une information relative à la présence de défauts ponctuels ou d'impuretés.[76]

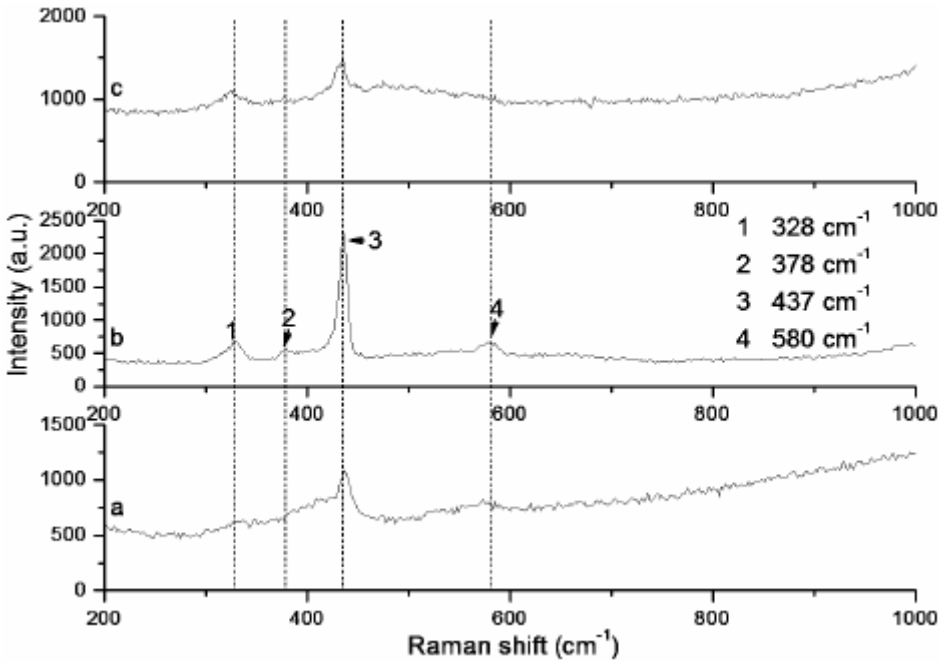


Figure 1. 25 : Spectres Raman d'oxyde de zinc (a), traité à 500°C pendant 3h sous air (b), sous azote (c).[64]

Des études sur des films minces montrent l'apparition d'une large bande aux environs de 200 cm^{-1} relatant également la présence de lacunes d'oxygène en surface.[76] *Xu et al.*[77] montrent que cette bande disparait au profit d'une autre située à 580 cm^{-1} lorsque l'épaisseur du film augmente, laissant penser à l'apparition de défauts au sein de la structure cristalline.

Windisch *et al.*[26] ont étudié l'influence de l'hydrogène sur les défauts de ZnO par le biais de caractérisations par spectroscopie Raman.

5.1.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur le même principe que la spectroscopie Raman. Dans ce cas, l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman est observée lorsque le mouvement de vibration étudié entraîne une variation de la polarisabilité moléculaire. Ainsi, les liaisons polaires présentant un moment dipolaire seront facilement caractérisée en infrarouge, tandis les liaisons covalentes le seront par spectroscopie Raman, ces techniques sont donc généralement complémentaires.[78]

La spectroscopie infrarouge a notamment été utilisée pour la caractérisation d'oxydes de zinc dopés ou non. En particulier, une bande d'absorption située aux alentours de 500 cm^{-1} est assignée à la bande de vibration (stretching) de la liaison Zn-O. Cette bande peut se retrouver décalée vers de plus petits nombres d'onde (plus grandes longueurs d'onde) suite à un dopage du matériau, mais également selon la morphologie des particules.[79–81] *Xiong et al.*[82] relient l'intensité ce cette bande d'absorption au ratio Zn/O de la structure et donc à la concentration de défauts présents dans la structure. D'autres bandes d'absorption comprises entre 1000 et 3000 cm^{-1} peuvent être observées, correspondant à des impuretés (précurseurs) restant au sein du matériau.

5.1.3. Cathodoluminescence et photoluminescence

La cathodoluminescence et la photoluminescence sont des techniques similaires, leur différence réside dans la source d'excitation de l'échantillon. Il s'agit d'électrons pour la cathodoluminescence et de photons pour la photoluminescence. Cependant, la cathodoluminescence possède une meilleure résolution, notamment en profondeur qui peut être ajustée grâce à la puissance des électrons incidents. Cette technique est généralement adaptée sur un microscope électronique à balayage et réside en l'analyse du rayonnement luminescent émis par un échantillon dans une large gamme du spectre allant de l'infrarouge à l'ultra-violet. La luminescence observée est due à une recombinaison radiative d'une paire électron-trou suite à une excitation (*cf.* Figure 1. 26). Elle permet donc, à l'échelle locale, l'identification des défauts ponctuels et des impuretés contenues dans un matériau. Elle permet de détecter des variations de concentrations d'impuretés de l'ordre de 10^{14} atomes.cm^{-3}.[83]

L'oxyde de zinc a été largement étudié par cette technique afin de lever l'ambiguïté sur le type de défauts qui régit son caractère semi-conducteur. L'énergie d'émission de différents défauts a été ainsi répertoriée. Par photoluminescence, les lacunes V_{Zn} et V_O seraient responsables des émissions situées à 2,35 eV et 2,53 eV respectivement selon *Børseth et al.*[84] Tandis que *Vanheusden et al.*[85] donnent une énergie d'émission de 2,42 eV pour V_O. De plus, O_{Zn} et Cu (défaut extrinsèque) ont été identifiés à 2,38 eV[86] et 2,4 eV[87] respectivement. Par

cathodoluminescence, V_{Zn} a également été identifié à 1,6 eV[88] et 1,75 eV[89]. Enfin, *Knutsen et al.* [89] émettent l'hypothèse que O_i serait responsable de l'émission située à 2,45 eV.

Brillson et al.[20] ont étudié le dopage de ZnO par le biais de cette technique. En couplant leurs résultats avec des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), le positionnement en interstice ou substitution d'atomes de lithium et gallium a pu être défini en fonction de la température et des temps de recuit.

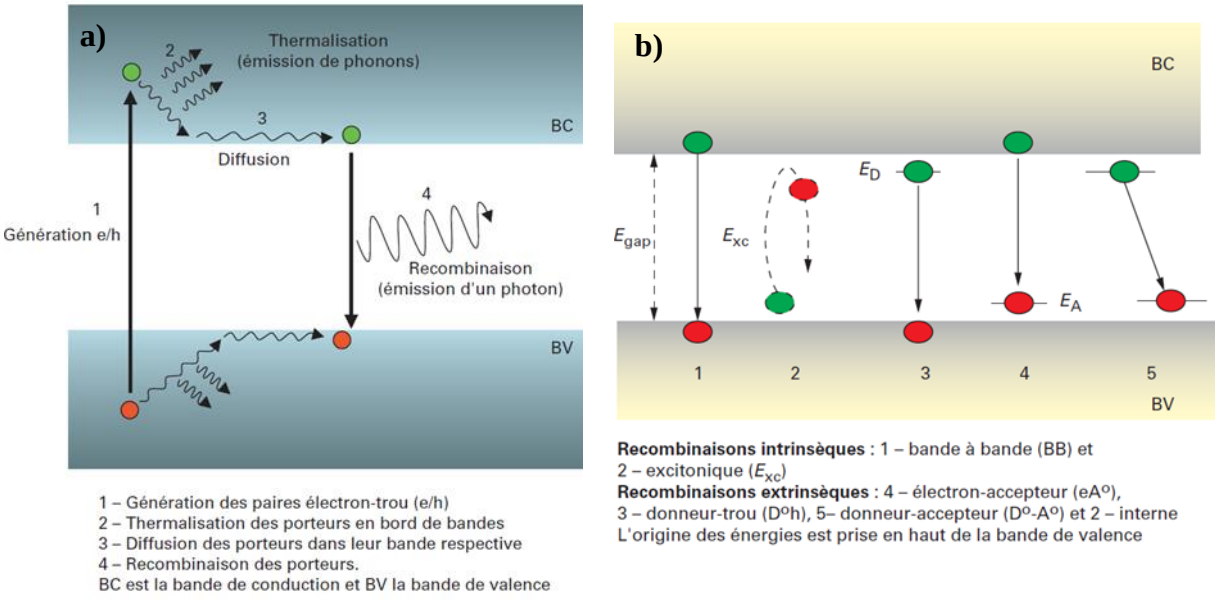


Figure 1. 26 : a) Mécanismes de création et recombinaison de paires électron-trou ; b) Mécanismes de recombinaison intrinsèque et extrinsèque obtenus par photoluminescence et cathodoluminescence.[83,90]

5.1.4. Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

La spectroscopie d'absorption UV-visible permet d'obtenir une information sur les propriétés électronique d'un matériau. L'absorption d'un rayonnement situé dans le domaine de l'UV-visible est responsable de la transition énergétique d'un électron de l'état fondamental vers un état excité. Elle permet donc une détermination rapide du band gap des matériaux semi-conducteurs. C'est ainsi que le band gap de l'oxyde de zinc a été déterminé comme égal à 3,37 eV à 365 nm.[17] L'ajout de dopant dans un semi-conducteur peut modifier le band gap d'un matériau si le résultat permet la formation de défauts ponctuels inexistants dans la matrice pure. La Figure 1. 27 représente les spectres UV-visible en réflectance diffuse obtenus dans une étude de *Kim et al.*[91] sur des nanotiges d'oxyde de zinc pur, dopées à l'aluminium (AZO), au gallium (GZO) et à l'indium (IZO) à 2% at. Les spectres donnés dans

la Figure 1. 27 (a) représentent la variation des coefficients d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde, obtenu à partir de l'équation $I = I_0.e^{-\alpha d}$, où I et I_0 sont les intensités de la lumière transmise et incidente, respectivement, et d l'épaisseur des nanotiges. En général, le facteur de transmission optique peut être affecté par les valeurs de d, α, et de la rugosité de surface. Le coefficient d'absorption ($\alpha(\lambda)$) des matériaux peut être calculé à partir de la transmittance optique (T) par l'équation suivante :[92]

$$\boldsymbol{T = e^{[-\alpha(\lambda).d]}} \qquad \textbf{Equation 1. 22}$$

En comparaison avec ZnO, AZO possède une meilleur transmittance. IZO montre une transmittance plus renforcée dans le domaine du visible. Malgré une croissance des nanotiges de GZO plus faible en comparaison avec les autres nanotiges, leurs valeurs de transmittance ont été plus faibles que celle représentée par les nanotiges de ZnO. Cela peut être dû à une résonance localisée de plasmon de surface, entrainée par un dépôt de Ga en surface des particules lors de la synthèse.[93,94] De plus, les limites d'absorption des échantillons de AZO et IZO sont décalées vers le bleu du fait de la présence des différents dopants, tandis GZO a été décalé vers le rouge. Il est à noter que les différences dans les longueurs des nanotiges et de distorsions dans le réseau de ZnO, ainsi que les différences dans les longueurs des liaisons Zn-O peuvent influer sur les changements dans les limites d'absorption. La largeur de bande interdite optique (band gap) des échantillons peuvent être obtenues en analysant les limites d'absorption et en appliquant le model de Tauc qui est représenté par la relation suivante :[95]

$$\boldsymbol{\alpha.h.v = B\left[(h.v) - E_g\right]^{1/2}} \qquad \textbf{Equation 1. 23}$$

où h est la constante de Planck, v est la fréquence des photons incidents, et B est une constante qui dépend de la mobilité des pairs électron-trou. La Figure 1. 27.b montre les courbes de $(\alpha.h.v)^2$ en fonction de l'énergie des photons pour ZnO, AZO, GZO, et IZO. Les valeurs de largeurs de bande optiques de ZnO, AZO, GZO et IZO ont été ainsi calculées à 3,245 eV, 3,251 eV, 3,218 eV, et 3,262 eV, respectivement, ce qui implique que la bande interdite optique a été affectée par les différents dopants. Par rapport au ZnO, les valeurs de band gap de AZO et IZO sont clairement décalées vers le bleu et celle de GZO vers le rouge. Les valeurs de band gap sont donc modifiées proportionnellement avec le décalage des limites d'absorption.

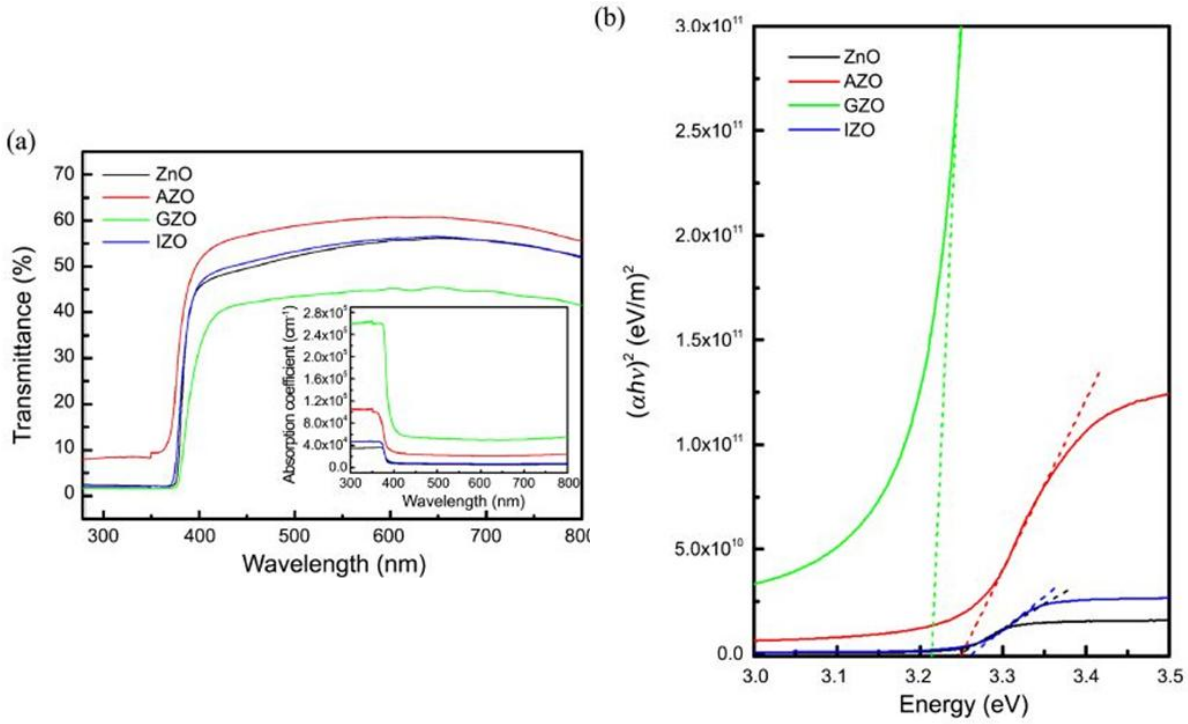


Figure 1. 27 : (a) Spectres UV-visible de transmittance optique par réflectance diffuse d'oxyde de zinc pur, dopés aluminium (AZO), gallium (GZO) et indium (IZO). (b) Tracé du Tauc plot.[91]

5.1.5. Spectroscopie RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique spectroscopique permettant une détection directe des espèces paramagnétiques, tels que les défauts ponctuels, caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés.[96] Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman ; soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H, les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en (2S + 1) états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S (m_S = -S, -S+1, -S+2, ..., S).[97] L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_s . g . \mu_B . H$, où g est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr (μ_B = 9,2741.10^{-24} J.T^{-1}). Lorsqu'il s'agit d'un électron libre, g vaut g_e = 2,002319. Sous l'action d'un second champ magnétique (champ micro-onde) perpendiculaire au premier, d'amplitude beaucoup plus faible, et de fréquence v, un photon d'énergie $h.v$ (avec h = 6,6261.10^{-34} J.s la constante de Planck) peut être absorbé si la séparation énergétique entre les deux niveaux concernés, c'est-à-dire si $g.\mu_B.H$ se trouve égal à $h.v$. A cette valeur particulière de H, le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$\boldsymbol{h.v = E_f - E_i = g.\mu_B.H} \qquad \textbf{Equation 1. 24}$$

Avec E_f l'énergie de l'état final et E_i l'énergie de l'état initial.

La RPE peut être une technique quantitative et possède une sensibilité de l'ordre du ppm. De nombreuses études ont été réalisées sur l'oxyde de zinc depuis les années 60, la plupart d'entre elles cherchant à comprendre ses propriétés de semi-conduction. L'enjeu était d'identifier les signaux RPE observés. La méthodologie a été pour tous les auteurs d'essayer de moduler les propriétés de conduction donc le nombre de défauts de ZnO. Il en résulte aujourd'hui de nombreuses interprétations d'attribution de défauts ou d'espèces différentes à un facteur de Landé. Le Tableau 1. 3 répertorie les résultats d'attribution d'espèces de quelques publications. L'attribution de certains signaux reste cependant soumise à controverse (cas des lacunes d'oxygène à g = 1,96), en raison de la présence d'impuretés pouvant fortement influencer l'allure des spectres obtenus.

Tableau 1. 3 : Signature RPE des défauts de ZnO et attributions correspondantes proposées dans la littérature, selon la notation de l'auteur.[96]

Type de défaut invoqué	Valeurs de g	Références
V_{Zn}	g= 2,0155 ; g= 2,0024; g= 2,0165	[98,99]
V_{Zn}^{-} ; V_{Zn}^{-}:Zn_i ; O_i	$g_{\perp}$= 1,9962 ; $g_{//}$= 1,9948	[100]
Défauts créés par tribologie :		
V_{Zn}^{-}:Zn_i	g= 2,019	
V_{Zn}^{-}	g= 2,013	
$(V_{Zn}^{-})_2^{-}$	g= 2,0075 ; g= 2,0060 ; g= 1,9950	[101]
V_O°	$g_{\perp}$= 1,9965 ; $g_{//}$= 1,9950	
centre donneur peu profond	g= 1,9640	
O_2^{-} chimisorbés	g= 2,003	[85,99]
V_O° à la surface de nanocristallites	g= 2,0109 ; g= 2,0106; g= 2,11	[102,103]
V_O° ou impuretés	g= 1,96	[85,104–108]

5.1.6. Spectroscopie RMN du solide

Dans les liquides, les mouvements browniens entrainent des réorientations très rapides de molécules, de sorte que seule la moyenne des interactions prise sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, ce n'est pas le cas puisque les mouvements des molécules sont souvent beaucoup plus lents que la mesure du signal RMN. Les spectres de poudres sont parfois très larges si le milieu est très anisotrope ; les spectres se superposent et la séparation d'espèces chimiques différentes en fonction de leur déplacement chimique n'est pas aussi facile que dans les liquides. Dans les années 1960, *Andrew* a montré cependant qu'il était possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $\theta = 54{,}74°$ par rapport au champ magnétique.[109] Cet angle est appelé, l'angle magique, et la technique de rotation à l'angle magique est en général désignée par son acronyme anglais MAS (pour Magic Angle Spinning).

La spectroscopie RMN du solide peut être utilisée pour caractériser certains dopants (actifs par RMN) tel que l'aluminium ^{27}Al. Elle permet de détecter les isotopes actifs de l'élément même si ceux-ci sont présents en faible quantité (< 1%) et d'obtenir une information chimique telle que la coordinance de l'élément, ce qui permet de déterminer sa position.

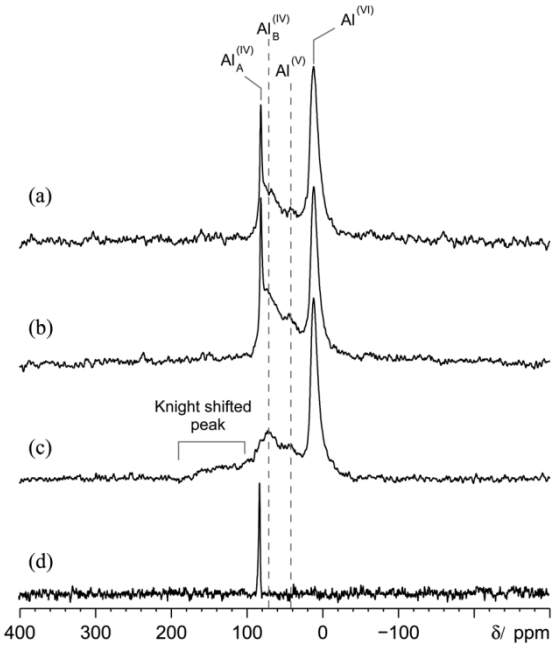


Figure 1. 28 : Spectres RMN ^{27}Al d'oxydes de zinc dopés avec 1,8% d'Al (AZO). (a) AZO post-traitement, (b) AZO traité 30 min à 400°C sous air, (c) AZO traité 30 min à 400°C sous air puis réduit 60 min à 400°C sous 10% H_2/N_2, (d) AZO post-traitement obtenu par soustraction de deux spectres possédant des temps d'acquisitions différents.[110]

Avadhut et al.[110] et *Schilling et al.*[111] ont obtenu des spectres similaires pour des solides ZnO:Al quel que soit le taux de dopant et concluent à la même attribution des déplacements chimiques. Au regard du spectre (b) de la Figure 1. 28, le pic situé à 82 ppm correspond à de l'aluminium coordiné à quatre atomes d'oxygène Al_A^{IV}. Le pic large, compris entre 80 et 50 ppm, et le second, compris entre 50 et 30 ppm, sont respectivement assignés à des sites aluminium quatre Al_B^{IV} et cinq fois Al^V coordinés. Enfin, le pic situé à 12 ppm correspond à un site aluminium coordiné à six atomes d'oxygène Al^{VI}. La fine largeur de raie du pic Al_A^{IV} indique un environnement cristallin très ordonné.[112,113] L'atome d'aluminium se trouve alors en substitution d'un atome de zinc Al_{Zn}. Au contraire, les signaux de Al_B^{IV}, Al^V et Al^{VI}possèdent des largeurs de raie importante, indiquant un environnement désordonné et asymétrique. La raie Al^{VI} serait due à la formation d'une phase microcristalline spinelle $ZnAl_2O_4$ d'après la littérature. La RMN ^{27}Al-^{1}H corrélée montre que les raies Al_B^{IV} et Al^Vse trouvent dans un milieu hydrogéné, correspondant au diéthylène glycol résiduel employé lors de la synthèse des solides.

5.2. Caractérisation de la diffusion

5.2.1. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre une réaction par évolution de la masse d'un échantillon au cours du temps. En se plaçant dans les conditions adéquates, c'est-à-dire si la réaction n'est pas limitée par d'autres phénomènes physico-chimiques que la réaction elle-même (comme l'apport de matière dans les réactions gaz solide par exemple), il est possible de remonter à la cinétique de cette réaction et d'en déduire les mécanismes réactionnels associés. En faisant l'hypothèse d'une réaction pseudo-stationnaire, le degré d'avancement est défini par $\alpha = \Delta m(t)/\Delta m(total)$, où $\Delta m(t)$ représente le gain de masse expérimental à l'instant t et $\Delta m(total)$ représente le gain de masse théorique pour une conversion totale. Dans le cas de la transformation de ZnO en ZnS, le gain de masse théorique est de 20% de la masse initiale de ZnO. La Figure 1. 29 représente les vitesses de réaction de sulfuration pour différents échantillons de ZnO, c'est-à-dire la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, en fonction du degré d'avancement.[3]

Dans ce cas précis, l'allure des courbes en forme de cloche en début de réaction est due à une augmentation de la pression partielle d'H_2S dans la balance jusqu'à la pression partielle de travail (conditions non isobares au début de la sulfuration, lors de l'introduction des gaz réactifs). Les différences de vitesse observées sont dues à la différence de granulométrie des échantillons, une vitesse de sulfuration plus grande représente ici une surface spécifique de l'échantillon plus importante et donc une taille de particule plus petite. De plus, un blocage cinétique est observé pour tous les échantillons de ZnO au-delà d'une certaine valeur de degré d'avancement variable selon l'échantillon de ZnO. En effet, la vitesse de la réaction est fortement ralentie à conversion partielle jusqu'à devenir presque nulle pour tous les échantillons de ZnO, et la conversion totale ($\alpha = 1$) n'est jamais atteinte. Ce blocage cinétique est attribué à la formation de cavités à l'interface ZnO/ZnS tel que précédemment explicité dans la Section 4.3.2 de ce chapitre.

L'utilisation de la thermogravimétrie permet ainsi d'étudier la cinétique globale d'une réaction hétérogène, et de caractériser l'étape limitante telle que l'étape de diffusion dans le cas de la réaction de sulfuration du ZnO.

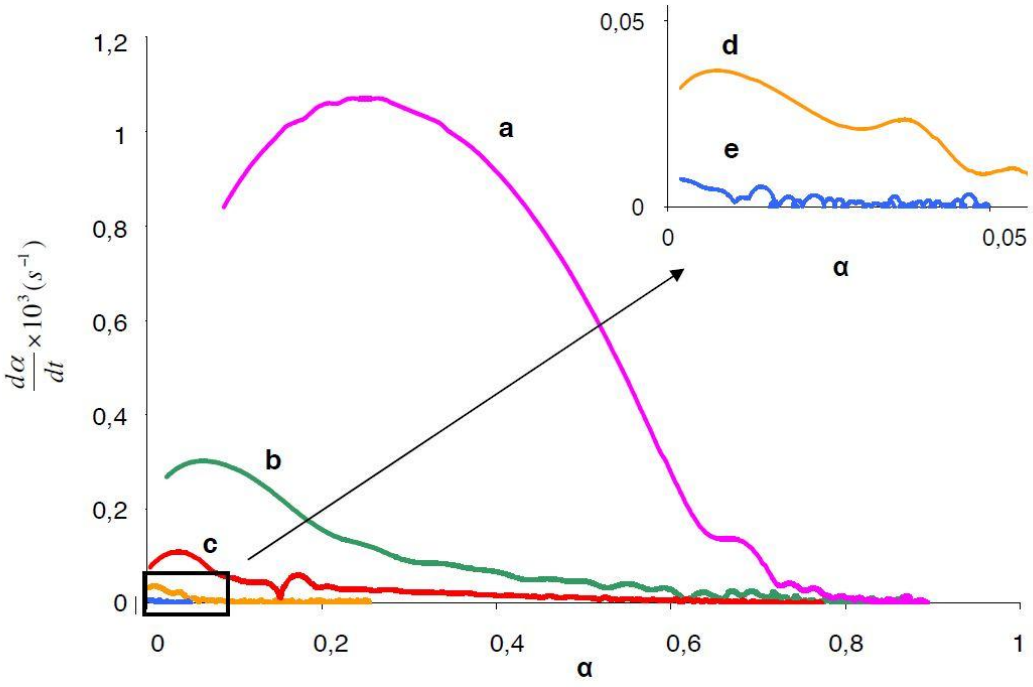


Figure 1. 29 : Variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement α lors de la réaction de sulfuration à 310°C de différents échantillons de ZnO, P(H_2S) = 0,05 bar, P(H_2O) = 0,025 bar.[3]

5.2.2. SIMS (Spectroscopie de masse d'ions secondaires)

Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique de caractérisation destructive de surface et de cœur d'un matériau. Son principe de fonctionnement réside en la pulvérisation de l'échantillon par un faisceau d'ions.[114] Les atomes arrachés de l'échantillon sont ensuite captés et analysés par spectroscopie de masse. Il existe deux types de modes de fonctionnement, statique et dynamique. Le mode statique permet l'analyse de surface, le faisceau d'ions incident est alors de faible énergie et provoque l'arrachement de quelques couches atomiques. Le mode dynamique permet quant à lui d'analyser le cœur de l'échantillon. Le faisceau incident est alors de plus forte énergie et creuse l'échantillon couche par couche jusqu'à une épaisseur de quelques micromètres. Ce mode permet ainsi l'obtention d'une cartographie en profondeur de l'échantillon avec une très bonne résolution verticale (≈ 1 nm). La résolution latérale est cependant limitée par l'épaisseur du faisceau incident et est de l'ordre de 0,2 µm. Ce dernier point en fait une technique non appropriée à l'analyse de poudre pulvérulente.

Cependant, cette technique est très utilisée pour caractériser les phénomènes de diffusion à l'état solide, notamment lors de la corrosion haute température de matériau métallique par le biais d'un marquage isotopique.[115] De l'oxygène ^{18}O est introduit à la place de l'oxygène ^{16}O lors d'un cycle de corrosion. Une analyse par SIMS dynamique post corrosion permet alors de retrouver l'emplacement de l'isotope dans l'échantillon. Connaissant sa position lors de son ajout pendant le traitement thermique, la durée du traitement thermique et sa position à la fin du traitement thermique, le coefficient de diffusion peut être déterminé. La position finale de l'isotope permet aussi de déterminer le sens de la diffusion lors de la réaction (cation qui diffuse vers la surface pour réagir avec l'oxygène ou diffusion de l'oxygène anionique au cœur du métal). De plus, ce type d'étude ne se limite pas à l'oxygène mais peut aussi être utilisé avec tout type d'isotope de faible abondance naturelle (^{2}H, ^{13}C, ^{29}Si, etc...).

Tomlins et al.[30,31] ont utilisé ce procédé à partir des isotopes ^{70}Zn et ^{18}O implantés dans de l'oxyde de zinc monocristallin. La Figure 1. 30 présente le profil de concentration des atomes de zinc en fonction de la profondeur de pénétration obtenu par analyse SIMS. Ils ont pu déterminer par cette méthode une énergie d'activation de 3,87 eV pour le zinc et comprises entre 2,0 et 4,0 eV pour l'oxygène selon la nature de l'échantillon.

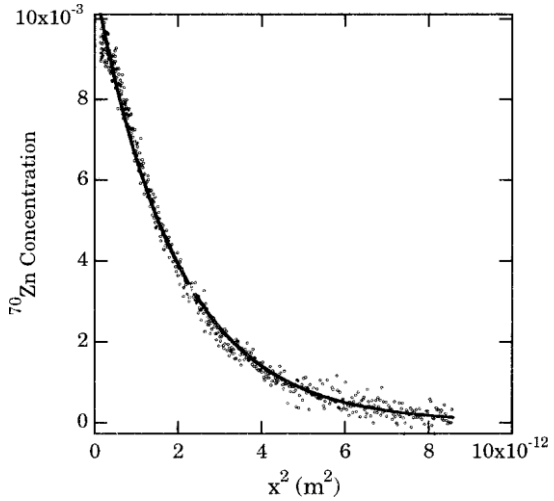


Figure 1. 30 : Concentration de ^{70}Zn dans ZnO en fonction de la profondeur selon l'axe c mesurée par SIMS.[30]

5.2.3. Radiotraceur

La méthode par radiotraceur est similaire à la détermination de coefficients de diffusion par SIMS, à la différence que le traceur utilisé est un radio-isotope. La surface de l'échantillon est mise en contact avec le radiotraceur (soit par déposition en surface ou mis en présence d'un gaz) pendant un temps et à une température définis par l'expérimentateur. L'échantillon est ensuite sectionné en différentes couches selon la direction de propagation du radio-isotope. La radioactivité de chaque section est ensuite mesurée, permettant de remonter à la concentration de radiotraceur et donc au coefficient de diffusion du radiotraceur. Cette technique d'analyse possède une sensibilité avec une incertitude inférieure à 20% sur le calcul des coefficients de diffusion.

De nombreuses publications sont apparues dans les années 60, traitant de la diffusion de ^{65}Zn ou ^{18}O radioactif dans ZnO. Selon les études, les énergies d'activation calculées pour la diffusion en volume d'atome de zinc sont comprises entre 1,0 et 4,0 eV, et entre 4,0 et 8 eV pour l'oxygène ce qui suggère que la diffusion du zinc serait plus favorisée.[116–124]

5.2.4. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) repose sur le principe de l'ionisation et l'évaporation atomes par atomes d'une fine pointe par effet de champ (*cf.* Figure 1. 31). Les atomes évaporés sont identifiés par spectrométrie de masse à temps de vol et une reconstruction numérique en trois dimensions de l'échantillon est réalisée.[125]

L'échantillon à caractériser est réduit sous forme de pointe, généralement taillée à l'aide d'un faisceau d'ion focalisé (FIB) couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) dans un matériau massif ou un film mince.

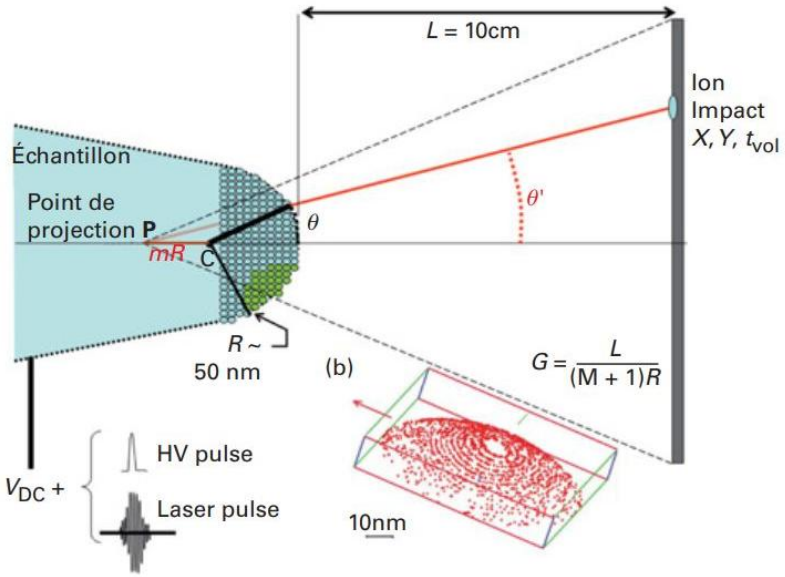


Figure 1. 31 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.[125]

Cette technique permet ainsi de visualiser directement en trois dimensions le profil de concentration d'un échantillon (*cf.* Figure 1. 32). La présence de joints de grains, dislocations ou encore de précipités peut ainsi être révélée, pouvant fournir des informations utiles à la compréhension des phénomènes de diffusion.

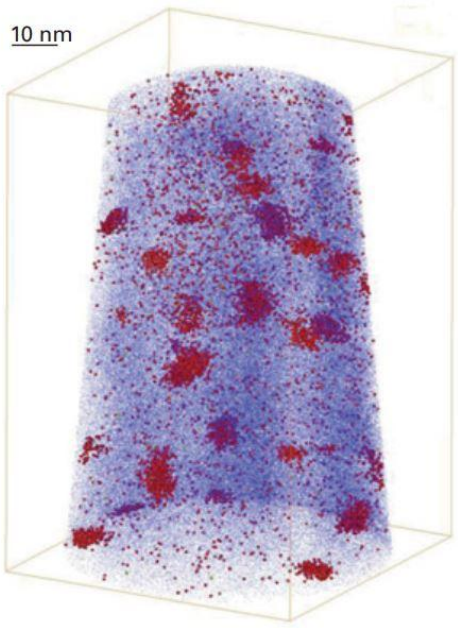


Figure 1. 32 : Reconstruction tridimentionnelles par SAT d'un alliage CuCrFe. Le cuivre est représenté en bleu, le chrome en rouge et le fer en jaune. [125]

La préparation de l'échantillon étant relativement spécifique, il est parfois difficile de l'adapter à tout type d'échantillon. Quelques études montrent qu'il est possible sans préparation préalable d'analyser directement une particule, si sa forme et taille permet de créer un effet de champ (nanotube par exemple).[126] Très peu d'études ont été réalisées sur l'oxyde de zinc *via* cette technique du fait de son apparition récente. La plupart d'entre elles traitent de la faisabilité et de la calibration des paramètres permettant d'obtenir le meilleur résultat possible sur ce type de substrat.[126,127] Seul *Park et al.*[128] ont étudiés la diffusion d'atomes d'aluminium dans une couche de ZnO polycristalline entre 900°C et 1000°C. L'analyse révèle une diffusion/ségrégation de l'aluminium au niveau des joints de grains de ZnO.

5.3. Méthodes numériques

Nous avons vu dans les Sections 3.1 et 3.2 qu'une large place était donnée dans la littérature à certaines méthodes numériques pour l'étude des défauts cristallins et de la diffusion dans les oxydes et sulfures.[23,28,37,40,41] En particulier des méthodes de calcul quantique *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de calculer les énergies de formation des défauts ponctuels, de barrière de migration ou encore

d'activation de la diffusion (égale à la somme de l'énergie barrière et de l'énergie formation du défaut). Ces méthodes se limitent cependant à des systèmes de relativement faible dimension (une centaine d'atomes maximum) dans une configuration fixée, à 0 K et à un instant donné. Elles permettent de calculer des barrières d'énergie entre deux configurations et ne calculent pas un coefficient de diffusion à proprement parler.[129]

D'autres méthodes existent, regroupées dans la catégorie de la modélisation moléculaire, sont situées à la jonction entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Il s'agit par exemple de la dynamique moléculaire ou de la méthode Monte-Carlo. L'utilisation de ces méthodes consiste à décrire les matériaux à l'échelle atomique en appliquant des potentiels empiriques ou semi-empiriques afin de prédire leur comportement macroscopique.[129,130] En particulier, ces modèles permettent de décrire les phases cristallines, leur stabilité thermique, leur enthalpie de changement d'état ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique). Ils permettent aussi de prévoir les mécanismes d'endommagement et de rupture ou encore de déterminer les phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre les phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement. Ces méthodes ont notamment déjà été utilisées pour l'étude de ZnO et de ZnS par *D. J. Binks*[116] et *Wright et Jackson*[131] respectivement. Elles seront présentées et utilisées dans le Chapitre 4.

6. Bilan de l'état de l'art

Dans les applications de traitement de gaz, les procédés d'élimination d'H_2S sont basées sur l'utilisation d'oxydes métalliques (tel que l'oxyde de zinc), qui réagissent avec H_2S pour former une phase sulfure solide. Les réactions mises en œuvre dans ce type de procédé constituent des cas typiques de réactions hétérogènes gaz-solide s'accompagnant d'une transformation de phase.

Dans le cas particulier de la sulfuration du ZnO, une littérature abondante existe qui nous renseigne sur certains aspects des mécanismes réactionnels. En particulier, la réaction entre H_2S et ZnO aboutit à la formation d'une couche de ZnS sur l'oxyde initial, dont la croissance s'effectue par développement externe. Un fort ralentissement de la réaction est observé, expliqué par la formation de cavités à l'interface ZnO/ZnS bloquant le transfert de matière à l'état solide du ZnO vers le ZnS. Le sens particulier de croissance de la phase ZnS ainsi que la formation de cavités aux interfaces réactionnelles sont la conséquence de mécanismes

spécifiques de diffusion à l'état solide non connus (nature des espèces diffusantes et chemins empruntés).

L'état de l'art nous renseigne sur les mécanismes généraux de diffusion à l'état solide à travers les défauts ponctuels ou étendus, les méthodes d'étude des défauts et de la diffusion. Des informations sur la nature des défauts cristallins présents dans les phases ZnO et ZnS et concernant les transferts de matière à l'état solide sont disponibles, obtenues à partir d'études spécifiques menées dans le cadre d'autres applications. En particulier, le dopage des matériaux est largement employé afin de modifier la population de défauts cristallins et la diffusion des espèces. Par ailleurs, la caractérisation des défauts cristallins et de la diffusion nécessitent souvent l'utilisation de méthodes et des équipements spécifiques (SIMS, SAT, RPE, photoluminescence, cathodoluminescence, supercalculateur pour les méthodes numériques, …).

7. Objectifs et méthodologie proposée

L'objectif de ce travail porte donc sur l'étude des phénomènes de diffusion à l'état solide intervenant lors de la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc. Cette réaction constitue un cas d'étude intéressant permettant d'appréhender au niveau macroscopique l'influence des phénomènes de diffusion à l'état solide, qui impactent directement les cinétiques réactionnelles et l'évolution texturale des solides. La compréhension de ces phénomènes de diffusion et la connaissance des espèces réactives et des chemins de diffusion impliqués représentent un grand intérêt pour les applications mettant en œuvre la sulfuration de l'oxyde de zinc, et plus largement la sulfuration des oxydes métalliques. Cet intérêt est également étendu à l'étude des réactions hétérogènes gaz-solide au sens large.

Dans un premier temps, des synthèses d'oxyde de zinc ont été réalisées, afin de disposer de solides présentant des morphologies de particules différentes et des teneurs en impuretés contrôlées par dopage. Selon la littérature, le dopage peut en effet permettre de modifier la population des défauts cristallins dans les solides. Une difficulté porte en revanche sur la caractérisation du dopage et des défauts cristallins générés, nécessitant l'utilisation de techniques et équipements très spécifiques pas toujours disponibles pour l'étude.

Outre la caractérisation des défauts ponctuels, l'étude de la diffusion à l'échelle atomique des éléments constitue également un défi. Là aussi, des outils existent mais ne sont pas toujours

applicables aux matériaux pulvérulents tels que la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Les synthèses ayant pour objectif de changer la nature et les concentrations des défauts ponctuels (influant sur les mécanismes de diffusion), et le fait que la réaction de sulfuration semble régie par des phénomènes de diffusion, nous avons cherché à caractériser la diffusion de manière indirecte *via* l'étude de la cinétique de sulfuration du ZnO par analyse thermogravimétrique sous atmosphère réactive. Des caractérisations post-sulfuration par microscopies électroniques notamment ont été réalisées afin d'identifier d'éventuelles modifications du sens de croissance de la phase ZnS ou sur la formation des cavités. L'impact des différents paramètres de synthèse des matériaux (dopage, …) sur la cinétique et les mécanismes de sulfuration a ainsi été étudié.

Parallèlement à l'étude expérimentale, les processus de diffusion à l'état solide impliqués dans la réaction de sulfuration de ZnO ont été investigués à travers une approche complémentaire basée sur la modélisation moléculaire. Le logiciel LAMMPS[132] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) a été utilisé pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire permettant d'étudier la diffusion de l'oxygène, du soufre et du zinc dans ZnO et ZnS. Le modèle utilisé est construit autour du potentiel de Coulomb-Buckingham, bien adapté aux systèmes étudiés (oxydes des métaux de transitions, alcalins et alcalino-terreux). L'influence de la présence d'éléments dopants monovalents ou trivalents a été étudiée pour des systèmes monocristallins. Des systèmes polycristallins ont également été envisagés afin de prendre en compte la diffusion au travers les défauts étendus (joints de grains).

Enfin, une proposition de mécanisme de diffusion sera présentée à partir des informations obtenues provenant de la littérature, de l'expérience et des méthodes numériques.

Références

1 A. de Angelis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **113**–**114**, 37–42.

2 A. Kohl and R. Nielsen, *Gas purification*, Elsevier, 1997.

3 L. Neveux, *Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H2S.*, Génie des procédés, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 2011.

4 I. Bezverkhyy, J. Skrzypski, O. Safonova and J.-P. Bellat, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 14423–14430.

5 M. Soustelle, *Cinétique hétérogène*, Lavoisier, 2006.

6 J. Philibert, *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*, Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

7 H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion controlled processes ; with 27 tables*, Springer, Berlin and Heidelberg, 2007, vol. 155.

8 J. Bénard, A. Michel, J. Philibert and J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson et Cie, 1969.

9 P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, 1973.

10 J. Szekely, J. W. Evans and H. Y. Sohn, *Gas-solid reactions*, 1976, vol. Londres: A.

11 F. A. Kröger and H. J. Vink, in *Solid State Physics Advances in Research and Applications*, ed. Frederick Seitz and David Turnbull, Academic Press, 1956, vol. 3, pp. 307–435.

12 L. G. Harrison, *Transactions of the Faraday Society*, 1961, **57**, 1191–1199.

13 I. V. Belova and G. E. Murch, *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 2001, **81**, 2447–2455.

14 E. W. Hart, *Acta Metallurgica*, 1957, **5**, 597–597.

15 U. Rossler, *Landolt-Bornstein, New Series, Group III*, Heidelberg, Springer., 1999.

16 M. Soustelle, in *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*, Paris, 1990.

17 U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**, 41103–41301.

18 S. Brochen, *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*, Science des matériaux, Thèse de l'Unversité de Grenoble, 2012.

19 D. Taïnoff, *Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO.*, Physique de la matière condensée, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2009.

20 L. J. Brillson, Z. Zhang, D. R. Doutt, D. C. Look, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov and F. Tuomisto, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2013, **250**, 2110–2113.

21 S. B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger, *Physical Review B*, 2001, **63**, 75205.

22 A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, van Dam,H. J. J. and P. Sherwood, *Faraday Discussions*, 2007, **134**, 267–282.

23 A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Physical Review B*, 2007, **76**, 165202.

24 A. Janotti and Van de Walle, Chris G, *Nature materials*, 2007, **6**, 44–47.

25 Van de Walle, Chris G., *Physical Review Letters*, 2000, **85**, 1012–1015.

26 C. F. J. Windisch, G. J. Exarhos, C. Yao and L. Wang, *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**, 123711.

27 Y.-S. Kim and C. H. Park, *Physical Review Letters*, 2009, **102**, 86403.

28 A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, H. J. J. van Dam and P. Sherwood, *Faraday Discussions*, 2007, **134**, 267–282.

29 K. Kim and N. Park, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2010, **27**, 1715–1717.

30 G. W. Tomlins, J. L. Routbort and T. O. Mason, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 117–123.

31 G. W. Tomlins, J. L. Routbort and T. O. Mason, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**, 869–876.

32 P. Erhart and K. Albe, *Physical Review B*, 2006, **73**, 115207.

33 D. J. Vaughan, *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*, Geochemical Society and Mineralogical Society of America, 2006, vol. 61.

34 S. D. Scott and H. L. Barnes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, **36**, 1275–1295.

35 M. B. Geilikman, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, **8**, 2–7.

36 F. Huang and J. F. Banfield, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 4523–4529.

37 H. Z. Zhang, F. Huang, B. Gilbert and J. F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 13051–13060.

38 S. Li, J. S. Lian and Q. Jiang, *Chemical Physics Letters*, 2008, **455**, 202–206.

39 S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray and B. R. Ratna, *Physical Review B*, 1999, **60**, 9191–9193.

40 P. Li, S. Deng, L. Zhang, G. Liu and J. Yu, *Chemical Physics Letters*, 2012, **531**, 75–79.

41 Y. Gai, J. Li, B. Yao and J.-B. Xia, *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**, 113704.

42 L. Neveux, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, L. Favergeon and M. Pijolat, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181**–**182**, 508–515.

43 E. Bacaksiz, O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz and M. Altunbas, *Materials Letters*, 2007, **61**, 5239–5242.

44 E. Bacaksiz, T. D. Dzhafarov, V. D. Novruzov, K. Öztürk, M. Tomakin, T. Küçükömeroğlu, M. Altunbas, E. Yanmaz and B. Abay, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 2004, **201**, 2948–2952.

45 N. Magnea, D. Bensahel, J. L. Pautrat and J. C. Pfister, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 1979, **94**, 627–639.

46 N. R. J. Poolton, *Journal of physics C : Solid state Physics.*, 1987, **20**, 5867–5876.

47 P. V Ranade and D. P. Harrison, *Chemical Engineering Science*, 1981, **36**, 1079–1089.

48 F. Huiling, L. Yanxu, L. Chunhu, G. Hanxian and X. Kechang, *Fuel*, 2002, **81**, 91–96.

49 F. Huiling, C. H. Li, H. X. Guo and K. C. Xie, *Energy Sources*, 2003, **25**, 395–404.

50 M. Binnewies and E. Milke, *Thermochemical data of elements and compounds*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002, vol. 2.

51 E. A. Efthimiadis and S. V Sotirchos, *Chemical Engineering Science*, 1993, **48**, 1971–1984.

52 Y. X. Li, H. X. Guo, C. H. Li and S. B. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, 3982–3987.

53 H. Y. Yang, R. Sothen, D. R. Cahela and B. J. Tatarchuk, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, 10064–10070.

54 I. I. Novochinskii, C. Song, X. Ma, X. Liu, L. Shore, J. Lampert and R. J. Farrauto, *Energy & Fuels*, 2004, **18**, 576–583.

55 E. Sasaoka, S. Hirano, S. Kasaoka and Y. Sakata, *Energy & Fuels*, 1994, **8**, 1100–1105.

56 J. M. Davidson, C. H. Lawrie and K. Sohail, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, **34**, 2981–2989.

57 J. M. Davidson, J. D. Denny and C. H. Lawrie, *Journal of Chemical Society*, 1989, 1695–1696.

58 S. Lew, A. F. Sarofim and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, **31**, 1890–1899.

59 J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, M. Kuhn and J. Hrbek, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 5511–5519.

60 J. A. Rodriguez and A. Maiti, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 3630–3638.

61 J. Lin, J. A. May, S. V Didziulis and E. I. Solomon, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 4718–4727.

62 J. P. Jolivet, M. Henry and J. Livage, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions et CNRS Editions, 1994.

63 J. M. Davidson and K. Sohail, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, **34**, 3675–3677.

64 J. Evans, J. M. Corker, C. E. Hayter, R. J. Oldman and B. P. Williams, *Chemical Communications*, 1996, 1431–1432.

65 C. E. Hayter, J. M. Corker, J. Evans and R. J. Oldman, *Journal de Physique Iv*, 1997, **7**, 521–522.

66 L. Neveux, D. Chiche, J. Pérez-Pellitero, L. Favergeon, A.-S. Gay and M. Pijolat, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, **15**, 1532–1545.

67 J. Skrzypski, I. Bezverkhyy, O. Heintz and J. P. Bellat, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 5714–5722.

68 K. L. Mampel, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 1940, **187A**, 235–249.

69 J. M. Calleja and Manuel Cardona, *Physical Review B*, 1977, **16**, 3753–3761.

70 A. Umar and Y. B. Hahn, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 2174–2180.

71 Y. Hou, M. Yang, G. Pang and S. Feng, *Crystal Research and Technology*, 2007, **42**, 1068–1072.

72 H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, U. Gosele, F. Heyroth, C. Eisenschmidt, T. Hempel and J. Christen, *Applied Physics A*, 2004, **79**, 1895–1900.

73 C. Geng, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshitz and S. T. Lee, *Advanced Functional Materials*, 2004, **14**, 589–594.

74 Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang and D. P. Yu, *Applied Physics Letters*, 2003, **83**, 1689–1691.

75 G. J. Exarhos and S. K. Sharma, *Thin Solid Films*, 1995, **270**, 27–32.

76 X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, G. Y. Chen and B. K. Tay, *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**, 201–205.

77 J. Xu, W. Ji, X. Wang, H. Shu, Z. Shen and S. Tang, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998, **29**, 613–615.

78 M. Dalibart and L. Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Techniques de l'ingénieur, 2000, vol. P2845.

79 N. Rajamanickam, R. N. Mariammal, S. Rajashabala and K. Ramachandran, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **614**, 151–164.

80 S. Muthukumaran and R. Gopalakrishnan, *Optical Materials*, 2012, **34**, 1946–1953.

81 L. Wu, Y. Wu, X. Pan and F. Kong, *Optical Materials*, 2006, **28**, 418–422.

82 G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer and R. T. Williams, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2006, **3**, 3577–3581.

83 B. Sieber, *Cathodoluminescence : Principes physiques et systèmes de détection*, Techniques de l'ingénieur, 2012, vol. P3792.

84 T. M. Borseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao and M. Willander, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 262112.

85 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, *Applied Physics Letters*, 1996, **68**, 403–405.

86 B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 943–945.

87 R. Dingle, *Physical Review Letters*, 1969, **23**, 579–581.

88 Y. Dong, F. Tuomisto, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov and L. J. Brillson, *Physical Review B*, 2010, **81**, 81201.

89 K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. C. Farlow, B. G. Svensson and A. Y. Kuznetsov, *Physical Review B*, 2012, **86**, 121203.

90 B. G. Yacobi and D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Springer US, 1990.

91 S. Kim, G. Nam, H. Park, H. Yoon, S.-H. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Kim, S.-O. Kim and J.-Y. Leem, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, **34**, 1205–1211.

92 M. S. Kim, K. G. Yim, S. Kim, G. Nam, D.-Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim and J.-Y. Leem, *Acta Physica Polonica A*, 2012, **121**, 217–220.

93 P. Mulvaney, *Langmuir*, 1996, **12**, 788–800.

94 W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature*, 2003, **424**, 824–830.

95 A. Jain, P. Sagar and R. M. Mehra, *Solid-State Electronics*, 2006, **50**, 1420–1424.

96 Drouilly C., *Etude de la réactivité basique de l'oxyde de zinc.*, Physique et chimie des matériaux Paris VI, Université Pierre et Marie Curie, 2011.

97 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon P., Oxford, 1970.

98 D. Galland and A. Herve, *Physics Letters A*, 1970, **33**, 1–2.

99 D. Galland and A. Herve, *Solid State Communications*, 1974, **14**, 953–956.

100 J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Villafuerte, J. P. Heluani, S. A. Pöppl and K. Eisinger, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, 73530.

101 N. G. Kakazey, T. V Sreckovic and M. M. Ristic, *Materials Science*, 1997, **32**, 4619–4622.

102 B. Yu, C. Zhu, F. Gan and Y. Huang, *Materials Letters*, 1998, **33**, 247–250.

103 L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai and H. Guo, *Materials Science and Engineering A*, 2002, **332**, 356–361.

104 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt and B. E. Gnade, *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**, 7983.

105 P. H. Kasai, *Physical Review*, 1963, **130**, 989–995.

106 A. Pöppl and G. Völkel, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1991, **125**, 571–581.

107 F. Morazzoni, R. Scotti, P. D. Nola, C. Milani and D. Narducci, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, **88**, 1691–1694.

108 A. B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu and M. A. Vannice, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **162**, 287–295.

109 M. J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, Malden, 2005.

110 Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann and J. Schmedt auf der Günne, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2012, **14**, 11610–11625.

111 C. Schilling, M. Zähres, C. Mayer and M. Winterer, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**, 2506.

112 R. Noriega, J. Rivnay, L. Goris, D. Kälblein, H. Klauk, K. Kern, L. M. Thompson, A. C. Palke, J. F. Stebbins, J. R. Jokisaari, G. Kusinski and A. Salleo, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 74312.

113 T. Kemmitt, B. Ingham and R. Linklater, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 15031–15039.

114 E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier and P. Lehuédé, *Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Procédures d'analyse et performances*, Techniques de l'ingénieur, 2015, vol. P2619.

115 G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz and S. Chevalier, *Scripta Materialia*, 2007, **57**, 671–674.

116 D. J. Binks, *Computational modelling of Zinc Oxide & related oxide ceramics*, Chimie, Thèse de l'Université de Surrey, 1994.

117 R. Lindner, *Acta chemica scandinavica*, 1952, **6**, 457–467.

118 J. W. Moore and E. L. Williams, *Discussion of the Faraday Society*, 1959, **28**, 86–93.

119 E. A. Secco and W. J. Moore, *The Journal of Chemical Physics*, 1957, **26**, 942–948.

120 E. A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, 1964, **39**, 1544–1548.

121 T. Bansagi, E. A. Secco, O. K. Srivastava and R. R. Martin, *The national research council of Canada*, 1968, **46**, 2881–2886.

122 H. L. Lamatsch, Thèse de l'Université de Erlangen, 1959.

123 M. A. Nogueira, W. B. Ferraz and A. C. S. Sabioni, *Materials Research*, 2003, **6**, 167–171.

124 J. W. Hoffman and I. Lauder, *Transactions of the Faraday Society*, 1970, **60**, 2346–2353.

125 D. Blavette and B. Deconihout, *Sonde atomique tomographique SAT*, Techniques de l'ingénieur, 2013, vol. P900v2.

126 N. Amirifar, R. Lardé, E. Talbot, P. Pareige, L. Rigutti, L. Mancini, J. Houard, C. Castro, V. Sallet, E. Zehani, S. Hassani, C. Sartel, A. Ziani and X. Portier, *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**, 215703.

127 K. Stiller, L. Viskari, G. Sundell, F. Liu, M. Thuvander, H. O. Andrén, D. J. Larson, T. Prosa and D. Reinhard, *Oxidation of Metals*, 2013, **79**, 227–238.

128 S. Park, W. Jung and C. Park, *Metals and Materials International*, 2013, **19**, 1117–1121.

129 A. R. Leach, *Molecular modelling: Principles and applications*, Longman, Harlow, England, 1996.

130 P. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin and F. Montel, *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*, Editions Technip, Paris, 2005.

131 K. Wright and R. A. Jackson, *Journal of Materials Chemistry*, 1995, **5**, 2037–2040.

132 S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1–19.

Chapitre 2

Synthèses et caractérisations des solides

1. SYNTHESES PAR VOIE SECHE 79

1.1. METHODE ET PARAMETRES DE SYNTHESE PAR VOIE SECHE 79

1.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS PAR VOIE SECHE 80

1.2.1. Calcination de l'hydroxyde de carbonate de zinc 80

1.2.2. Calcination du nitrate de zinc 82

2. SYNTHESES PAR VOIE HUMIDE 83

2.1. METHODE ET PARAMETRES DE SYNTHESE PAR VOIE HUMIDE 83

2.2. DOPAGE DES OXYDES 84

2.2.1. Sélection des dopants 84

2.2.2. Effet des dopants 87

2.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS 88

2.3.1. ZnO copré-nitrate (Solide de référence) 88

2.3.2. ZnO dopés à l'aluminium 91

2.3.3. ZnO imprégné avec de l'aluminium 96

2.3.4. ZnO dopé au gallium 100

2.3.5. ZnO dopé au lithium 102

3. CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE PAR ETV-ICP-AES 103

3.1. PRINCIPE DE L'ETV-ICP-AES 103

3.2. METHODE 104

3.3. RESULTATS 107

4. CONCLUSIONS 112

REFERENCES 114

Lors de précédents travaux, *L. Neveux*[1] a étudié la transformation de ZnO en ZnS entre 200°C et 400°C. Elle a observé que la réaction était très dépendante de la surface spécifique du matériau et que la cinétique était gouvernée par un régime mixte dépendant de la diffusion à l'état solide au sein de la phase ZnS et de la désorption d'H_2O en surface du ZnS formé. Par ailleurs, *Bezverkhyy et al.*[2,3] ont montré qu'un dopage par le cuivre de nanoparticules de ZnO a pour effet de changer le sens de croissance de la phase sulfure entre 250°C et 350°C et donc de modifier les mécanismes de diffusion, évitant ainsi la formation de cavités à l'interface interne.

Dans l'objectif de compléter les précédentes études, notamment à plus haute température, et d'étudier l'influence des défauts cristallins sur la réaction qui semblent gouverner les phénomènes de diffusion à l'état solide, nous avons cherché à synthétiser des matériaux possédant des propriétés définies et contrôlées. Dans un premier temps, nous avons cherché à synthétiser des solides possédant des surfaces spécifiques variées afin de pouvoir étudier la réaction de sulfuration sur une large gamme de conditions opératoires. Un des objectifs sera de mettre en évidence d'éventuelles évolutions ou changements de mécanisme réactionnel en fonction de la température. Dans un second temps, nous avons cherché à modifier la concentration de défauts ponctuels de l'oxyde de zinc dans le but d'étudier leur influence sur la réaction de sulfuration. Plusieurs méthodes ont été envisagées pour atteindre cet objectif, soit en réalisant des calcinations sous différentes atmosphères, oxydante ou réductrice, soit par l'intégration de dopants cationiques, monovalents ou trivalents lors de synthèses hydrothermales. Une première partie est dédiée à la description des synthèses par voie sèche et à la caractérisation des matériaux préparés par calcination de différents précurseurs (carbonates et nitrates). La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse par voie humide de matériaux dopés par différents cations et également à leurs caractérisations. Les outils de caractérisations employés sont présentés en Annexe 1.

1. Synthèses par voie sèche

1.1. Méthode et paramètres de synthèse par voie sèche

Plusieurs types de synthèses peuvent être envisagées par voie sèche, telles que celles basées sur la décomposition de précurseurs minéraux (i.e. carbonate, nitrate…). Celle-ci peut se faire sous différentes atmosphères : oxydante, réductrice ou inerte.[4–9] La nature de

l'atmosphère peut influencer le type et la concentration des défauts cristallins créés tel que commenté dans la Section 3.1.2 du Chapitre 1.

Dans notre étude, des calcinations ont été réalisées sous air ou sous azote à une température de 500°C afin d'éviter la sublimation de zinc métallique pouvant intervenir en atmosphère réductrice. Ces calcinations sont réalisées dans un four tubulaire en lit léché (flux de gaz parallèle au lit de poudre). Les débits de gaz sont fixés à 50 $NL.h^{-1}$.

1.2. Caractérisation des matériaux obtenus par voie sèche

1.2.1. Calcination de l'hydroxyde de carbonate de zinc

La calcination de l'hydroxyde de carbonate de zinc permet d'obtenir à partir de 130°C de l'oxyde zinc selon la réaction de décomposition :[10]

$$[ZnCO_3]\text{-}[Zn(OH)_2]_{3(s)} \rightarrow 4\ ZnO_{(s)} + CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{Réaction 2. 1}$$

Cet oxyde se présente sous la forme d'agglomérats pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres (Figure 2. 1). Ces agglomérats sont composés de particules isotropes ne possédant pas de formes particulières et de taille inférieure à 100 nm. Cet échantillon possède une surface spécifique élevée pour ce type de matériau de l'ordre de 32,0 ± 1,6 $m^2.g^{-1}$ déterminée par adsorption d'azote.

Afin d'étudier l'impact de l'atmosphère de calcination lors de la réaction de sulfuration, ce matériau a été synthétisé sous air et sous azote pur. La calcination sous azote a pour but d'augmenter la stœchiométrie en zinc en appauvrissant l'apport en oxygène (par exemple par la création de lacunes d'oxygènes supplémentaires), voire de réaliser un dopage par l'azote.[6,11]

Cependant, les caractérisations menées par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (Figure 2. 2) ne montrent aucune modification du « band gap » qui est évalué à 3,39 eV quelle que soit l'atmosphère de calcination (air ou azote). Il n'est donc pas possible de conclure quant à un dopage par l'azote ou à une modification de la stœchiométrie en zinc lors de calcination sous azote. De plus, étant donné sa très grande surface spécifique, cet échantillon possède une cinétique de sulfuration très rapide, ce qui ne permet pas d'étudier la sulfuration par thermogravimétrie dans les conditions de température et de pression que nous avons fixées. Il ne sera donc pas considéré pour la suite de l'étude.

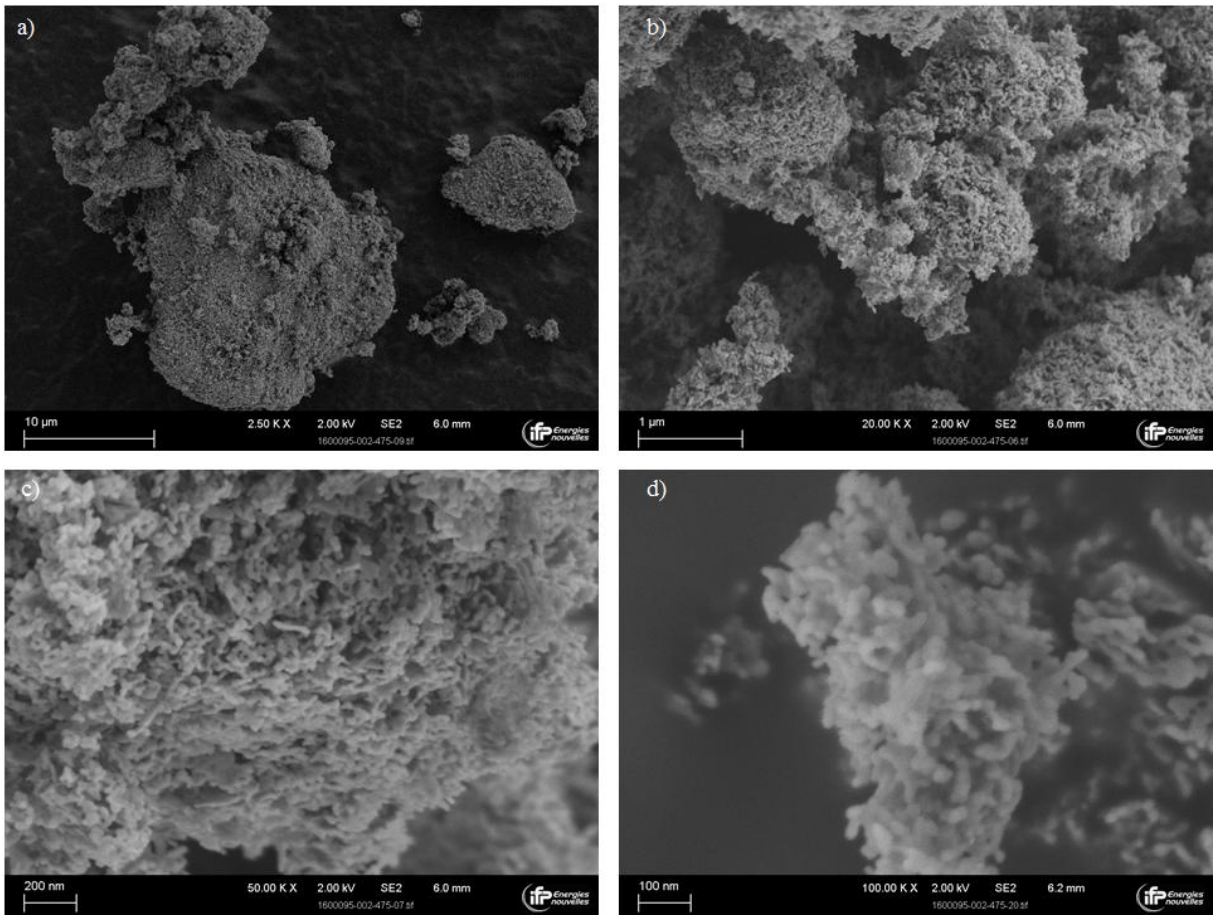


Figure 2. 1 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB), en mode électrons secondaires, de poudre de ZnO obtenue par calcination de carbonate de zinc.

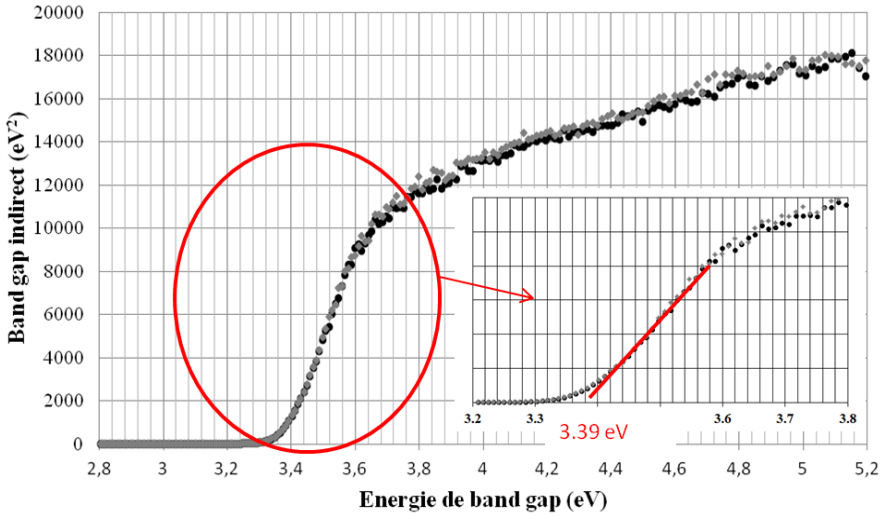


Figure 2. 2 : Spectres UV-visible en réflectance diffuse de ZnO obtenus par calcination de carbonate de zinc sous air (en noir) et sous azote (en gris). Le « band gap » indirect est évalué à 3,39 eV pour les deux échantillons. L'axe des ordonnées représente la transformée de Kubelka-Munk.[12]

1.2.2. Calcination du nitrate de zinc

Le nitrate de zinc se décompose aux alentours de 338°C pour former de l'oxyde zinc selon la réaction :[10]

$$Zn(NO_3)_{2(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2\ NO_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \qquad \textbf{Réaction 2. 2}$$

Contrairement à la calcination du carbonate de zinc, l'oxyde obtenu ici est formé de particules facettées de taille supérieure à 50 µm pouvant former des agglomérats de plus d'une centaine de micromètres (Figure 2. 3). La surface spécifique de cet échantillon mesurée par physisorption d'azote est d'environ 0,05 $m^2.g^{-1}$.

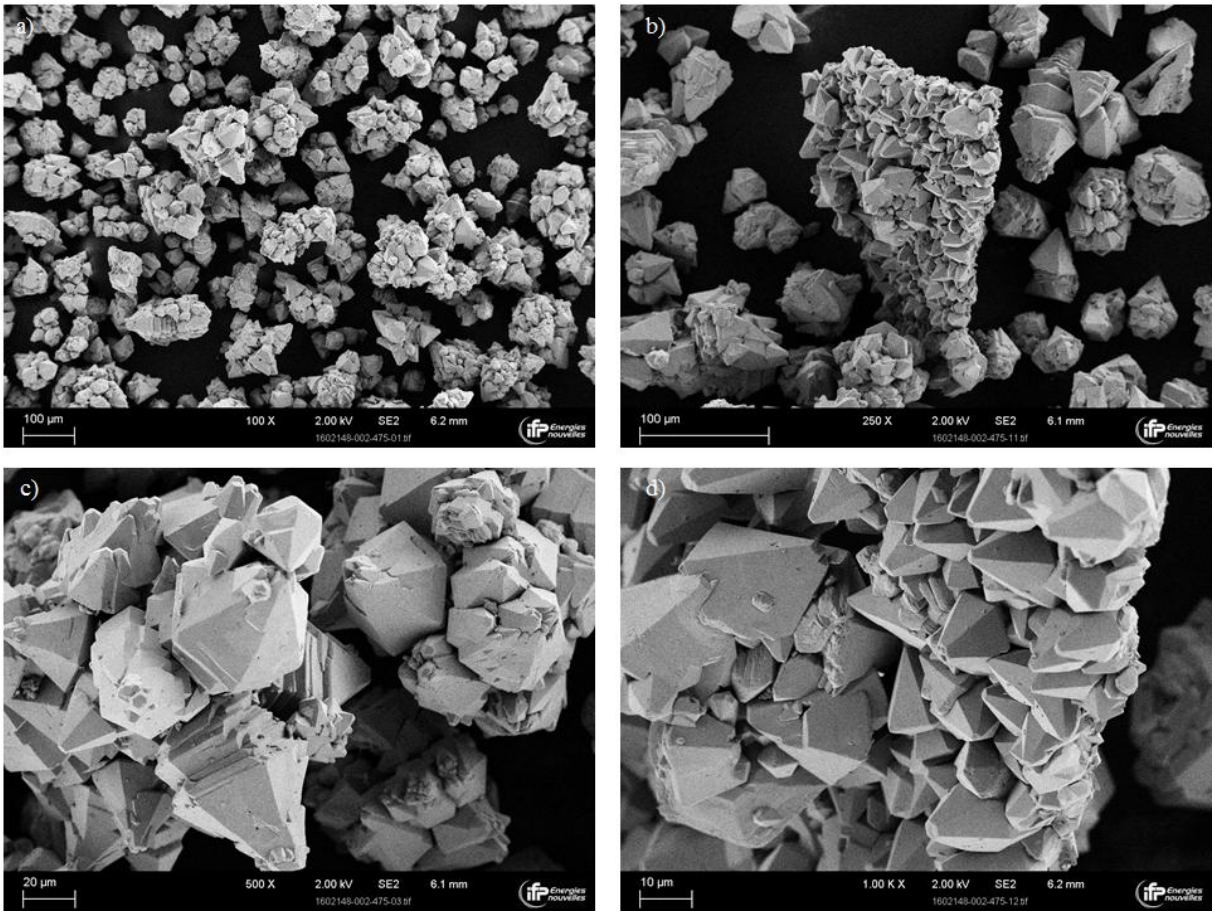


Figure 2. 3 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de poudre de ZnO obtenue par calcination de nitrate de zinc.

2. Synthèses par voie humide

2.1. Méthode et paramètres de synthèse par voie humide

L'étude de la diffusion à l'état solide nécessite un contrôle des caractéristiques et des propriétés des matériaux étudiés. La synthèse par voie humide permet, *via* la définition de nombreux paramètres expérimentaux, de contrôler les caractéristiques du matériau fabriqué, comme par exemple sa surface spécifique, sa pureté, la forme et la taille des particules ou encore leur homogénéité.

En se basant sur le protocole défini par *Music et al.*[13] et après ajustement de certains paramètres comme la température, le temps de murissement, le pH, le volume et la concentration des solutions, un protocole de synthèse a été défini.

Ces synthèses sont réalisées par précipitation en milieu basique. Une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration égale à 1 $mol.L^{-1}$ est ajoutée au goutte-à-goutte à une solution de nitrate de zinc de concentration égale à 0,1 $mol.L^{-1}$ de volume égal à 120 mL jusqu'à pH=9, sous agitation. Ce pH correspond au point de formation du complexe de charge nulle $Zn(OH)_2$ comme le montre la Figure 2. 4.[14] La solution obtenue possède alors un volume final d'environ 160 mL. Cette solution est ensuite introduite dans une bombe hydrothermale de 200 mL. Ce réacteur est placé dans une étuve à 120°C durant 24h. Cette étape correspond au murissement d'Ostwald des particules. Après murissement, la solution est centrifugée à 5000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 minutes. Le solide obtenu est alors dispersé dans de l'eau distillée puis à nouveau centrifugé à 5000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 minutes. Cette dernière étape est réalisée deux fois consécutivement et permet le lavage des particules. Le solide obtenu est ensuite placé à l'étuve à 80°C pendant une nuit pour séchage.

Nous avons cherché par cette méthode à synthétiser des oxydes dopés par des cations de valence supérieure ou inférieure à celle de Zn^{2+}, en ajoutant dans le milieu réactionnel l'espèce ionique correspondante avant l'étape de précipitation par ajout d'ammoniaque.

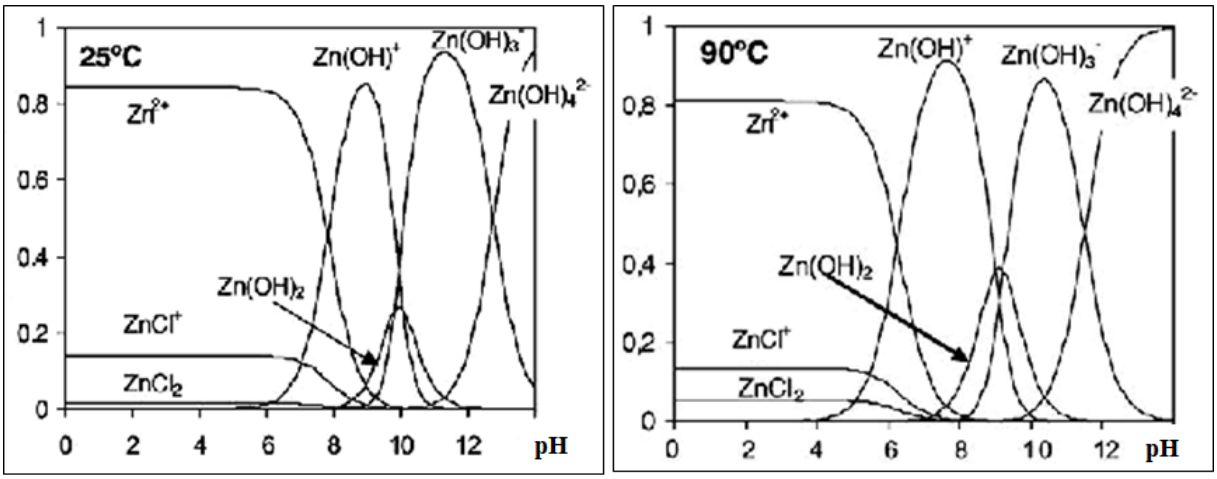


Figure 2. 4 : Diagramme de prédominance des complexes aqueux du zinc en fonction du pH à 25°C (à gauche) et 90°C (à droite). Le point de solubilité le plus bas du complexe à charge nulle est obtenu à pH = 9. La plage de prédominance de ce complexe augmente avec la température. [14]

2.2. Dopage des oxydes

L'oxyde de zinc étant un semi-conducteur, un dopage par de faibles quantités d'un autre élément peut influencer le type et la concentration de défauts qu'il possède. Les mécanismes de diffusion étant aussi régis par le type et la concentration de défauts, l'ajout d'un élément dopant pourrait, dans certains cas, avoir une influence sur les phénomènes de diffusion à l'état solide.

2.2.1. Sélection des dopants

Le dopage de l'oxyde de zinc a été étudié dans de nombreuses publications, notamment pour des applications en optoélectronique puisque celui-ci possède un band gap intéressant pour ce type d'applications.[15,16] La plupart de ces études[17–20] vise à l'obtention d'oxyde de zinc possédant des propriétés de semi-conduction de type *p* stables, ce qui est contraire au caractère naturel de ZnO. Les propriétés de semi-conduction de type *p* correspondent à l'obtention de défauts accepteurs peu profonds (dont le niveau d'énergie est proche de la bande de conduction, *cf.* Chapitre 1, Section 3.1.2, Figure 1. 9). Dans la plupart des études concernant ce type de solide, le ZnO de type *p* a par exemple été obtenu sur des films minces par pulvérisation laser ou dépôts CVD.[21] Dans le cas présent, la problématique est différente puisque seul un changement de la concentration, ou du type de défaut cristallin est recherché, sans prétention d'obtention de propriétés de semi-conduction de type *p* ou *n*. L'objectif est ici d'observer l'influence des défauts ponctuels sur la réaction de sulfuration (impact sur la

cinétique, voire sur les mécanismes réactionnels). La Figure 2. 5 présente les principaux éléments déjà étudiés comme dopants de l'oxyde zinc, et qui pourraient être considérés pour cette étude.

Afin d'effectuer un dopage d'intérêt à l'étude de la diffusion à l'état solide, nous avons défini un certain nombre de critères pour le choix des éléments dopants. Ils doivent de préférence :

- être insensibles à la sulfuration, afin d'éviter l'occurrence de réactions complémentaires (ou parasites), susceptibles de fausser l'interprétation,
- avoir des rayons ioniques proches du zinc pour les cations et proches de l'oxygène pour les anions, afin que le dopage puisse se faire aussi bien en substitution et que en interstitiel.
- présenter un pH de précipitation proche de l'oxyde de zinc lors des synthèses par voie aqueuse (pH compris entre 5 et 9),[14,22]
- présenter des degrés d'oxydation différents du zinc ou de l'oxygène, afin qu'ils puissent modifier les concentrations de défauts ponctuels et pas seulement modifier la mobilité des porteurs de charges,
- posséder dans la limite du possible un seul degré d'oxydation, afin de pouvoir définir la nature des défauts créés,
- posséder une solubilité minimale dans la matrice.

Les éléments des colonnes IA et IB du tableau périodique permettent un dopage par un cation monovalent.

Concernant les éléments de la colonne IA (hydrogène et alcalins), l'hydrogène est un cas particulier, cet élément étant soupçonné de conférer certaines propriétés semi-conductrices intrinsèques à l'oxyde de zinc du fait d'impuretés natives (*cf*. Chapitre 1, Section 3.1.2). Le lithium est, quant à lui, un dopant potentiel. Il ne possède qu'un seul degré d'oxydation +I, ce qui pourrait favoriser la création de défauts ponctuels améliorant la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc tel que le montre l'étude de *Bezverkhyy et al.*[2] lors de dopages par le cuivre Cu(+I). Li(+I) possède un rayon ionique de 59 pm en coordinence IV[23] (qui correspond à la coordinence du zinc dans la phase wurtzite), ce qui est adéquat pour un dopage en substitution. Sa caractérisation est cependant difficile étant donné sa faible masse atomique, et un dopage serait difficile à contrôler puisque le lithium pourrait également se placer dans les

sites interstitiels.[20] Le lithium est, de plus, totalement soluble dans l'eau quel que soit le pH, rendant très difficile une intégration éventuelle au ZnO par synthèse hydrothermale. Le sodium et le potassium ne sont pas envisagés car ils possèdent des rayons ioniques trop importants. De plus, leur très grande abondance naturelle dans l'environnement général ne permet pas un contrôle efficace de leur teneur.

Les éléments de la Colonne IB et leurs formes cationiques, telles que Cu^{2+}…, n'ont pas été considérés, car ils sont sensibles à la sulfuration, ce qui pourrait entraîner des réactions supplémentaires qu'il faudrait prendre en compte lors de la détermination des mécanismes ou de la modélisation.

Les éléments de la colonne IIIA permettent un dopage par un cation trivalent. Les éléments de cette colonne semblent être les plus simples à incorporer comme dopants de ZnO. Les rayons ioniques des cations correspondant (Al^{3+} = 39 pm ; Ga^{3+} = 47 pm ; In^{3+} = 62 pm et Tl^{3+} = 75 pm en coordinence IV)[23] seraient compatibles avec une substitution du zinc en position tétraédrique dans la phase wurtzite ZnO, et permettraient un dopage de l'ordre de 1% at..[22,23] Leur intégration a déjà été réalisée avec succès par certaines méthodes en voie liquide proches de celle utilisée dans ce travail.[24–27] De plus, ces éléments ne possèdent qu'un seul degré d'oxydation et leurs pH de solubilité minimale sont proches de celui du zinc(+II) (pH situé entre 5 et 9).[14,23] Un intérêt supplémentaire de l'aluminium réside dans les possibilités de caractérisation par RMN ^{27}Al.

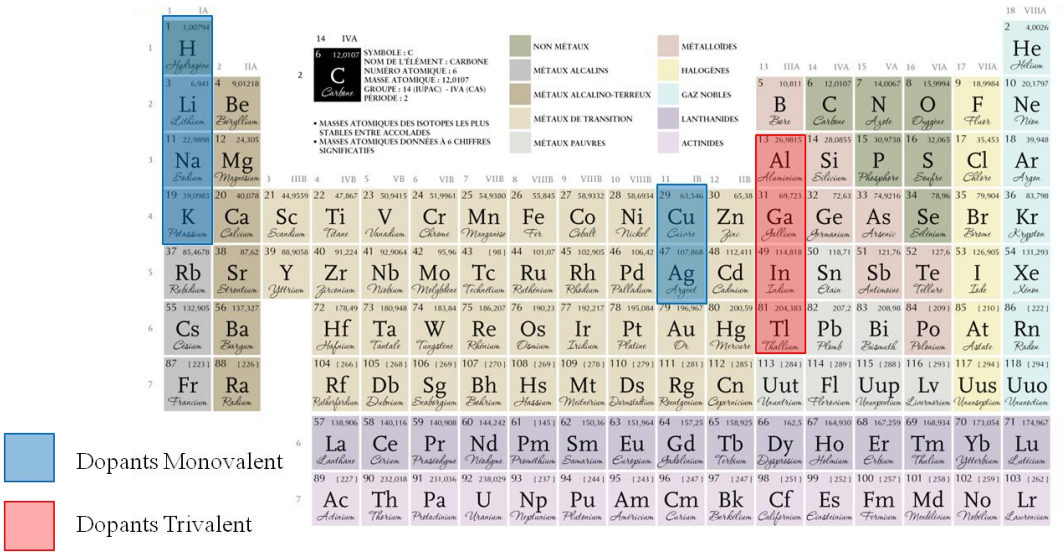


Figure 2. 5 : Classification périodique des éléments. Les éléments surlignés en bleu correspondent à des dopants potentiels monovalents de ZnO et les éléments surlignés en rouge à des dopants potentiels trivalents.

2.2.2. Effet des dopants

Lors de la synthèse des matériaux, la position de l'élément dopant devra être caractérisée car son effet sur les concentrations en défauts ponctuels peut être différent selon qu'il se place en position interstitielle ou substitutionnelle. La présence de dopants peut théoriquement influencer la nature des défauts ponctuels de différentes manières, telles que par exemple par les réactions suivantes écrites selon la notation de Kröger-Vink :[28]

- Cas du dopage par un cation de valence III
  - en substitution :

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_{Zn}^{\circ} + 3\,O_O + 2\,e^-$$

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_{Zn}^{\circ} + 2\,O_O + O_i''$$

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_{Zn}^{\circ} + 3\,O_O + V_{Zn}''$$

  - en interstitiel :

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_i^{\circ\circ\circ} + 3\,O_O + 6\,e^-$$

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_i^{\circ\circ\circ} + 3\,O_i''$$

$$M_2O_3 \rightarrow 2\,M_i^{\circ\circ\circ} + 3\,O_O + 3\,V_{Zn}''$$

Que ce soit en substitution ou en interstitiel, le dopage est susceptible d'entraîner la formation de lacunes de zinc ou d'oxygène interstitiel. L'effet semble renforcé lors d'un dopage interstitiel.

- Cas du dopage par un cation de valence I
  - en substitution :

$$M_2O \rightarrow 2\,M_{Zn}' + O_O + 2\,h^{\circ}$$

$$M_2O \rightarrow 2\,M_{Zn}' + O_O + V_O^{\circ\circ}$$

$$M_2O \rightarrow 2\,M_{Zn}' + O_O + Zn_i^{\circ\circ}$$

Un tel dopage peut notamment aboutir à la création d'atomes de zinc en positions interstitielles ou de lacunes d'oxygène.

- En interstitiel :

$$M_2O \rightarrow 2\ M_i^{\circ} + O_O + 2\ e^-$$

$$M_2O \rightarrow 2\ M_i^{\circ} + O_i^{''}$$

$$M_2O \rightarrow M_i^{\circ} + M_{Zn}^{'} + O_O$$

Il y a de nouveau création d'oxygènes interstitiels ; par ailleurs, un dopage substitutionnel peut être directement compensé par le dopage interstitiel, annihilant les défauts ponctuels. Cependant, la concentration en défauts majoritaires peut être plus ou moins modifiée dans un sens ou dans l'autre, et donc avoir un impact sur les phénomènes de diffusion à l'état solide.

2.3. Caractérisation des matériaux obtenus

2.3.1. ZnO copré-nitrate (Solide de référence)

Les solides obtenus après synthèse ont été caractérisés en premier lieu par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases obtenues et de contrôler leur pureté. La Figure 2. 6 présente le diffractogramme obtenu pour l'oxyde de zinc non dopé qui sert de solide de référence à cette étude dont la désignation usuelle sera ZnO copré-nitrate. La phase obtenue correspond bien à l'oxyde de zinc attendu (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2). Ce diffractogramme montre également que l'échantillon est très bien cristallisé, et ne possède pas d'impuretés cristallisées apparentes en DRX.

Les observations MEB révèlent que le solide se présente sous la forme d'agglomérats de bâtonnets courts dont la taille varie entre 5 et 700 µm (Figure 2. 7). La longueur des bâtonnets varie entre 50 nm à 400 nm, pour une largeur comprise entre 100 nm et 200 nm environ.

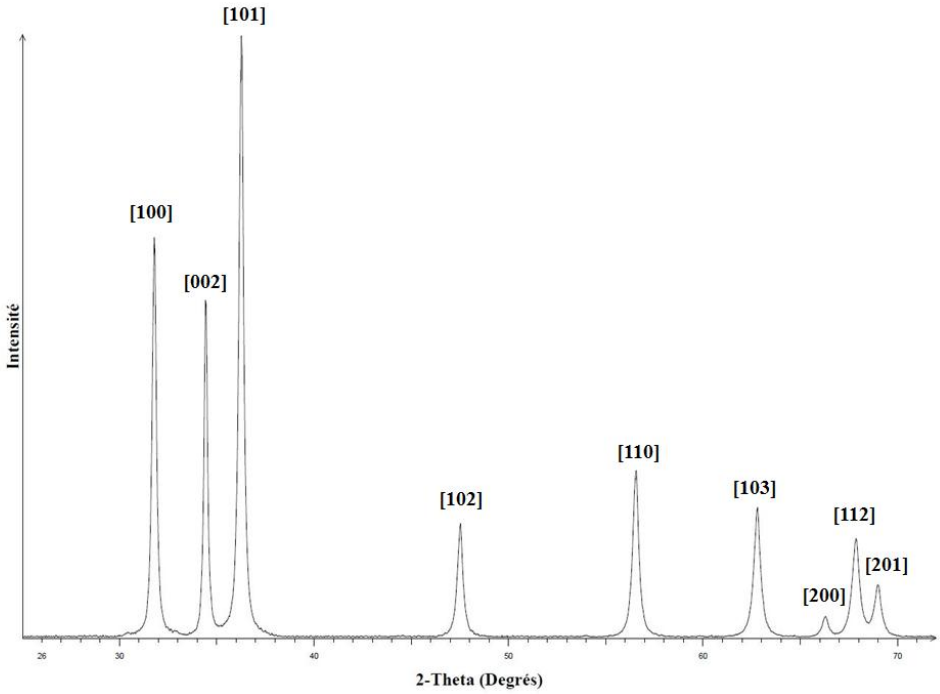


Figure 2. 6 : Diffractogramme du ZnO copré-nitrate.

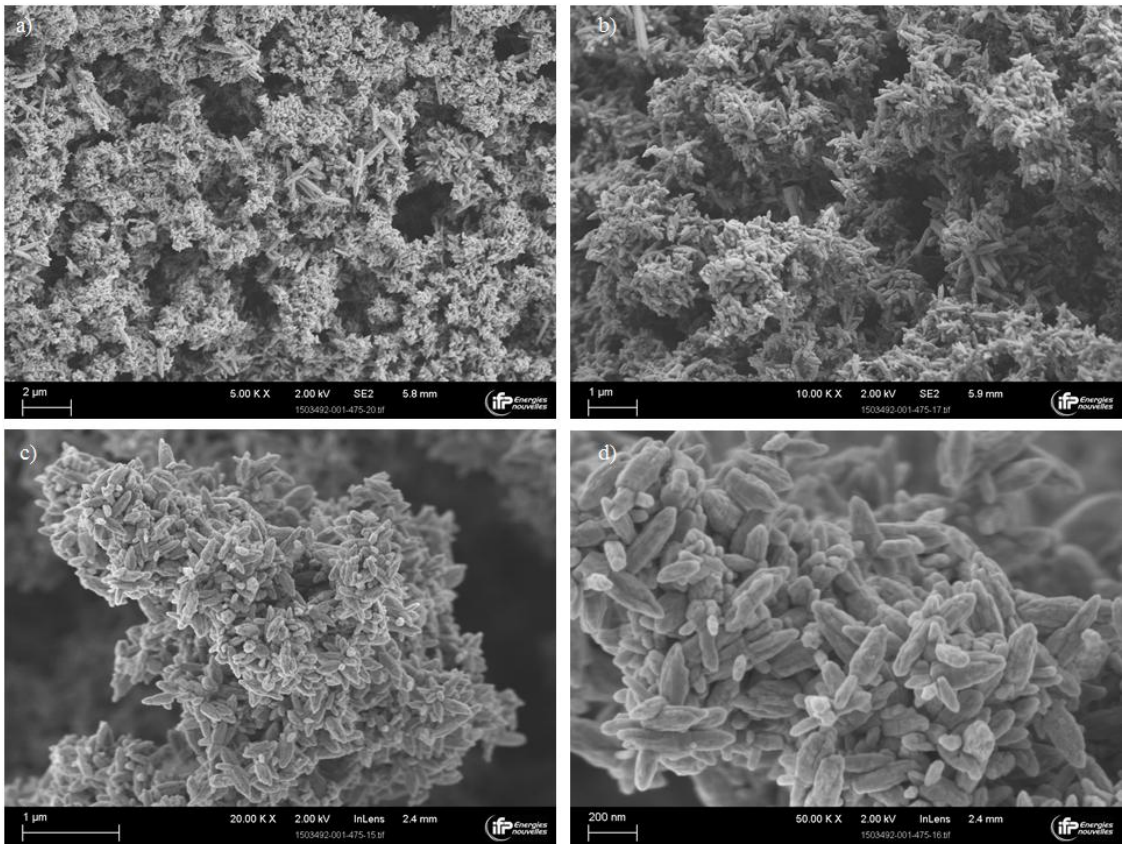


Figure 2. 7 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon de ZnO copré-nitrate.

Des observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur ces échantillons afin de déterminer leur nature mono- ou polycristalline. Elles confirment la forme et la taille des bâtonnets (Figure 2. 8). L'observation perpendiculaire à l'axe du bâtonnet montre une morphologie hexagonale. Le cliché obtenu en microdiffraction indique qu'il s'agit bien de ZnO et prouve le caractère monocristallin des particules. A noter que le cliché de diffraction électronique ne montre pas de symétrie hexagonale, le cliché n'ayant probablement pas été pris dans l'axe de zone.

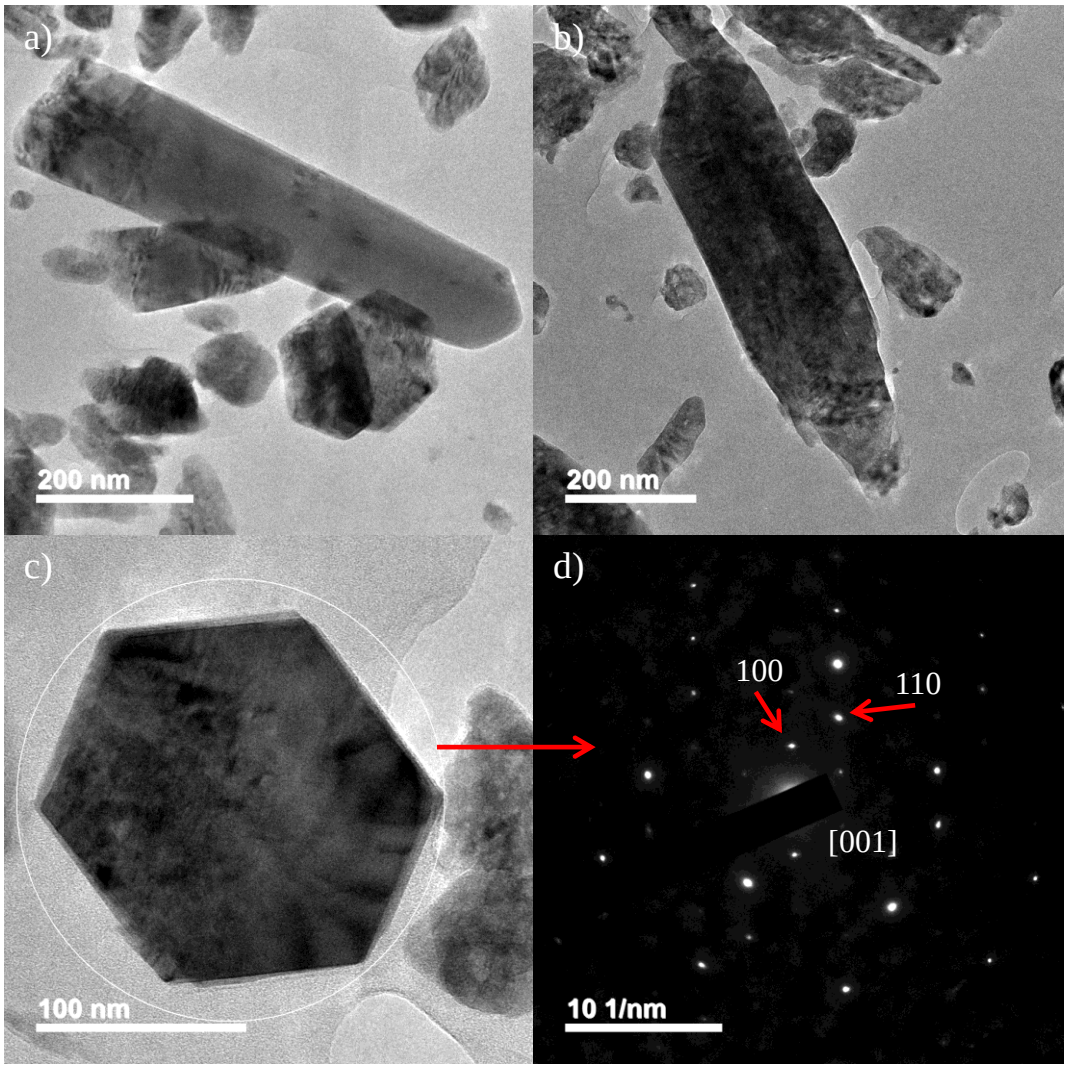


Figure 2. 8 : Clichés MET (a,b,c) et diffraction électronique (d) de particules d'oxyde de zinc pur. La diffraction électronique révèle la présence de particules monocristallines.

Les mesures de physisorption de Kr montrent que cet échantillon possède une surface spécifique de 7,80 ± 0,8 $m^2.g^{-1}$.

2.3.2. ZnO dopés à l'aluminium

Quatre échantillons de ZnO ont été préparés en ajoutant un volume compris entre 1 et 4,5 mL d'une solution de nitrate d'aluminium de 4.10^{-2} mol.L^{-1} ou 20.10^{-2} mol.L^{-1} au mélange réactionnel de nitrate de zinc avant précipitation par la solution d'ammoniaque. Les quantités d'aluminium introduites sont comprises entre 0,5% et 2% at. par rapport au zinc présent en solution. Le but est de réaliser un dopage de l'oxyde de zinc par l'aluminium selon différentes teneurs, en vue de créer des lacunes de zinc ou des oxygènes interstitiels.

Le Tableau 2. 1 répertorie les résultats obtenus par ICP semi-quantitative donnant les quantités d'aluminium présentes dans les différents solides exprimées en pourcentage atomique d'aluminium rapporté au zinc (pourcentage d'erreur non défini), ainsi que leurs surfaces spécifiques déterminées par adsorption de Krypton.

Tableau 2. 1 : Pourcentages atomiques d'aluminium (correspondant au ratio atomique Al/Zn) obtenus par ICP semi-quantitative et surfaces spécifiques calculées par analyse BET d'adsorption de Kr des différents échantillons dopés à l'aluminium. L'incertitude associée à la mesure des surfaces spécifiques est de 10%.

% at. d'aluminium. introduit dans le milieu de synthèse	% at. Al mesuré par ICP dans le solide	S_{BET} Kr ($m^2.g^{-1}$)
0,5	0,44	9,0
1,0	0,78	6,7
1,5	1,37	11,9
2,0	1,77	13,0

Les caractérisations par DRX (Figure 2. 9) ne révèlent qu'une seule phase correspondant à la phase wurtzite de l'oxyde de zinc pour chacun des échantillons (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2).

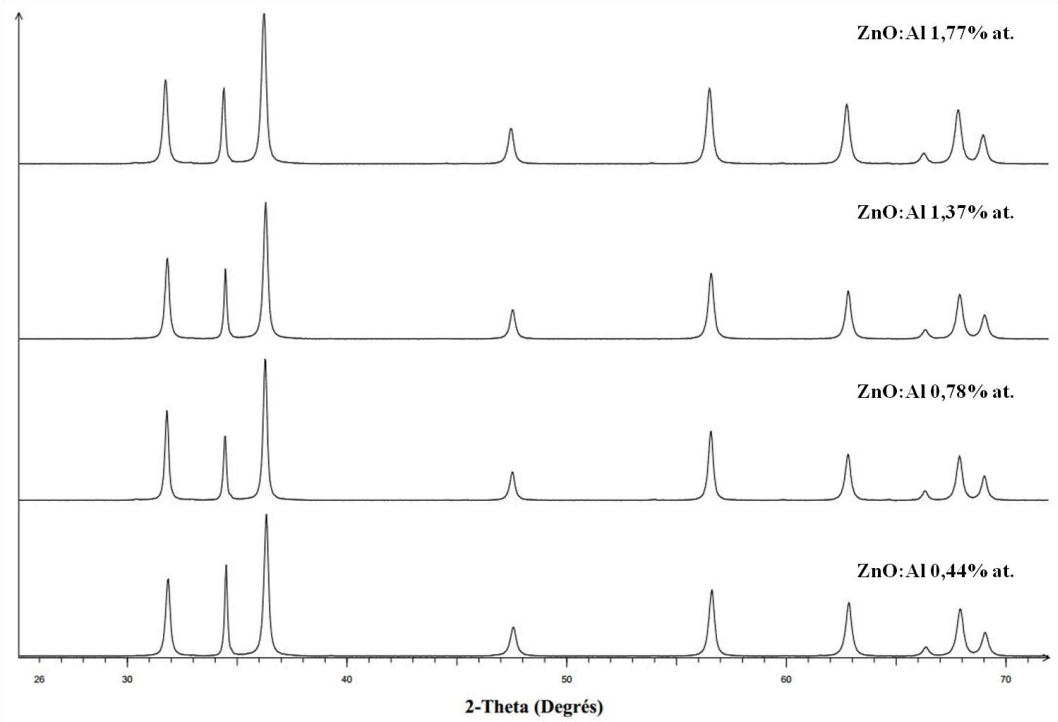


Figure 2. 9 : Diffractogrammes des échantillons de ZnO dopé à l'aluminium selon différentes teneurs. Les pourcentages indiqués correspondent aux teneurs en aluminium déterminées par ICP.

Afin de déterminer l'environnement chimique de l'aluminium présent, des caractérisations par spectroscopie RMN du solide (Résonance Magnétique Nucléaire) ont été réalisées. Potentiellement, la RMN MAS ^{27}Al (Magic Angle Spining ou rotation à l'angle magique) pour la caractérisation de substance solide permet de distinguer trois types d'atome d'aluminium dont les déplacements chimiques sont compris :[29]

- entre 70 et 50 ppm : atomes d'aluminium de charpente de type tétra-coordinés, notés Al^{IV},
- entre 40 et 20 ppm : atomes d'aluminium considérés comme penta-coordinés, notés Al^{V} ou attribués aux Al^{IV} de charpente perturbés,
- entre 10 et - 20 ppm : atomes d'aluminium de type hexa-coordinés, notés Al^{VI}.

Les spectres RMN MAS ^{27}Al obtenus pour le solide dopé à 0,78% at., ainsi que pour l'échantillon ZnO copré-nitrate sont reportés sur la Figure 2. 10. Ceux-ci révèlent l'absence d'aluminium dans le solide non dopé et la présence de celui-ci dans l'échantillon dopé. La majorité de l'aluminium se présente sous la forme hexa-coordinée, semblable à l'environnement chimique d'une phase type $ZnAl_2O_4$ ou d'une phase boehmite AlOOH.[30,31]

Une partie de l'aluminium détecté (12% at. relatif) correspondrait à des atomes d'aluminium tétra-coordinés, ce qui pourrait correspondre à l'environnement chimique d'atomes d'aluminium en substitution du zinc dans la structure ZnO wurtzite (positions tétraédriques). On peut donc conclure que les échantillons d'oxyde de zinc dopés aluminium sont en réalité composés de deux phases. Une première phase majoritaire d'oxyde de zinc wurtzite pouvant être potentiellement dopée par l'aluminium et une seconde phase, minoritaire, de type $ZnAl_2O_4$ ou AlOOH contenant la majorité de l'aluminium introduit lors de la synthèse.

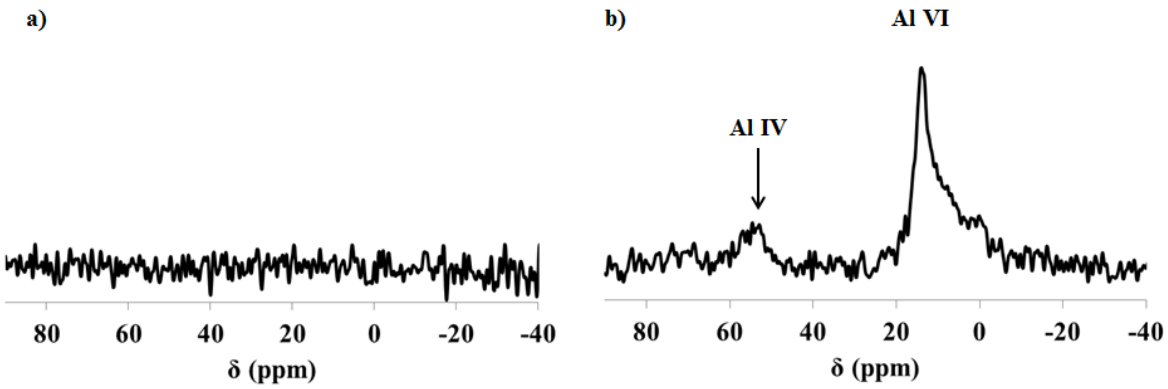


Figure 2. 10 : Spectres RMN ^{27}Al MAS (a) du solide de référence (ZnO copré-nitrate) exempt d'aluminium, (b) d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium à 0,78% at. et dont l'aluminium est présent sous forme hexa-coordiné majoritairement et tétra-coordiné minoritairement.

La microscopie électronique à balayage (Figure 2. 11) montre que ces solides se présentent sous la forme d'agglomérats de taille de l'ordre de 200 µm environ. Ces agglomérats sont formés de bâtonnets enchevêtrés de section hexagonale et de longueur comprise entre 1 et 3 µm environ. Le diamètre moyen des bâtonnets mesurés est de l'ordre de 150 nm, bien que certaines particules isolées puissent atteindre jusqu'à 1 µm de diamètre (minoritaires dans l'échantillon). Comparativement au solide non dopé (ZnO copré-nitrate), les particules de ZnO de cet échantillon ne possèdent pas tout à fait la même morphologie, les bâtonnets étant ici bien facettés et présentant une anisotropie plus marquée. De plus, on constate pour les échantillons ZnO:Al 0,78% at., 1,37% at. et 1,77% at. la présence de petites particules (< 20 nm) en surface des échantillons sur les clichés d, f et h. Ces particules de morphologie différente du reste de l'échantillon peuvent marquer la présence d'une phase secondaire différente de ZnO.

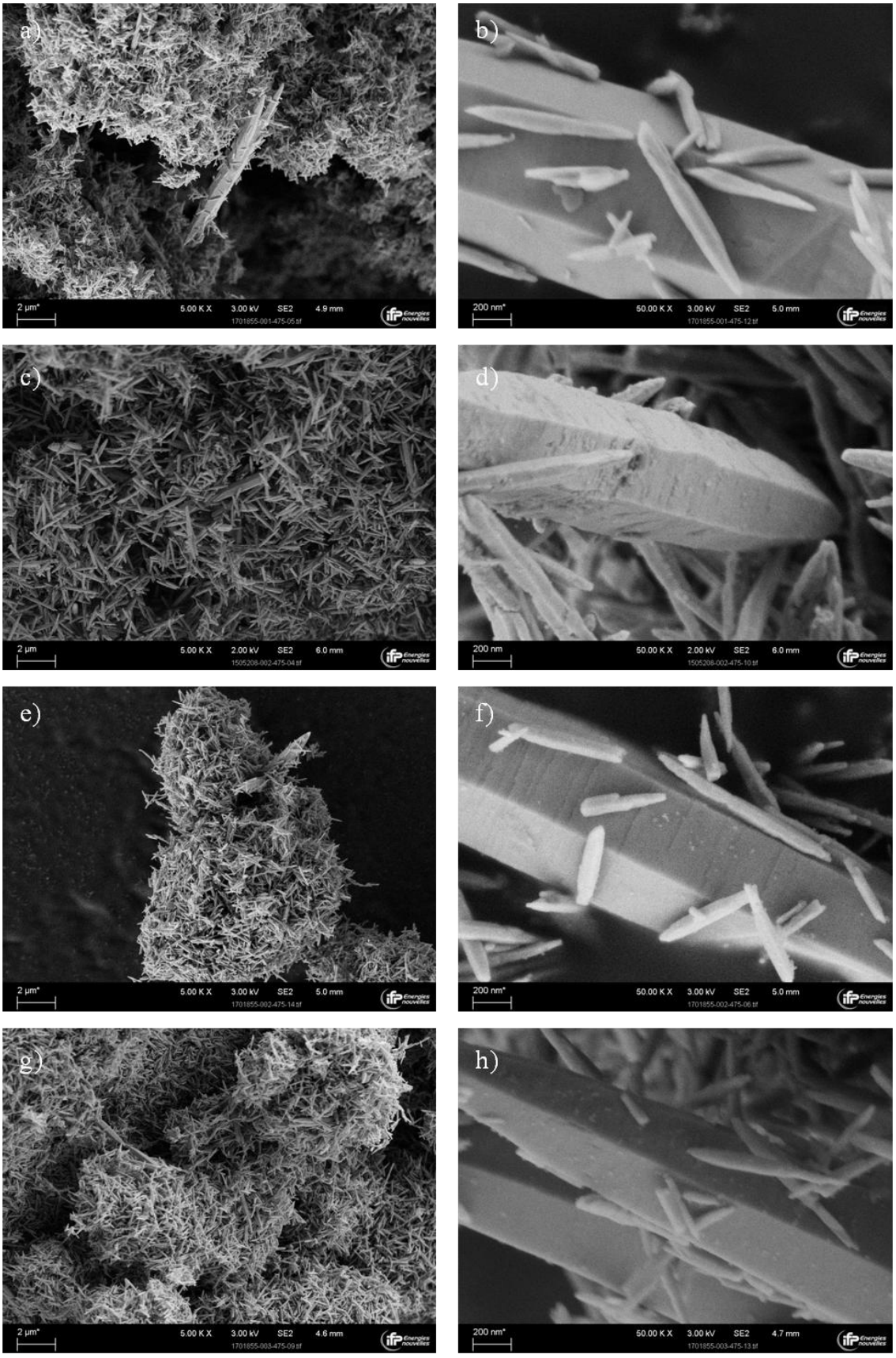


Figure 2. 11 : Clichés MEB en mode électrons secondaires d'oxydes de zinc dopés à l'aluminium à (a et b) 0,44% at., (c et d) 0,78% at., (e et f) 1,37% at. et (g et h) 1,77% at. d'aluminium.

Afin d'identifier la nature des petites particules présentes en surface des bâtonnets, un échantillon supplémentaire comportant 5 % at. d'aluminium par rapport au zinc dans le milieu réactionnel a été synthétisé. Les observations par microscopie électronique à balayage (*cf.* Figure 2. 12) montrent la formation d'un nombre beaucoup plus important de petites particules en surface des bâtonnets. Cet échantillon n'a pas été retenu pour la suite de l'étude.

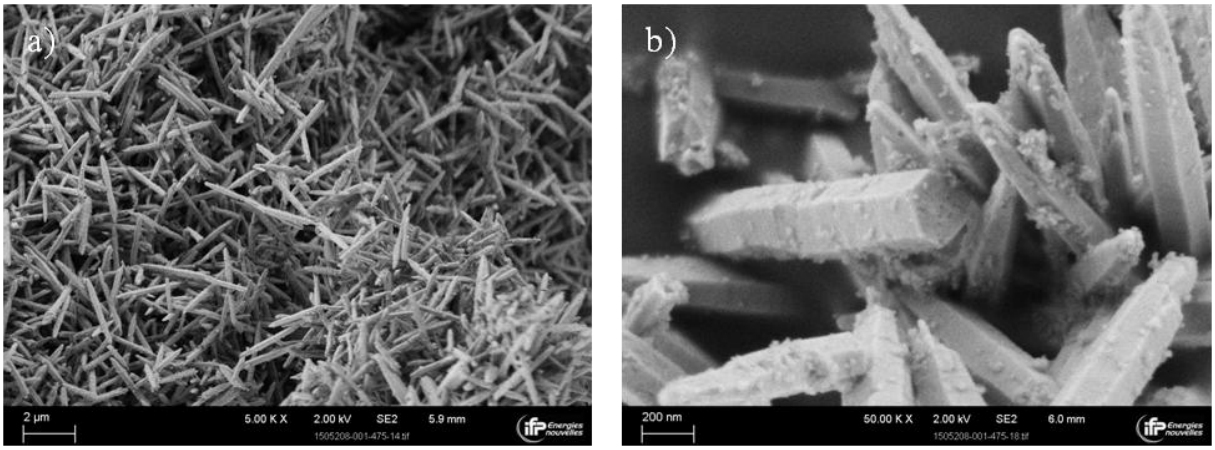


Figure 2. 12 : Clichés MEB en mode électrons secondaires d'oxydes de zinc dopés avec 5% at. d'aluminium par rapport au zinc dans le milieu de synthèse.

Toutefois, des caractérisations supplémentaires par microscopie électronique en transmission (Figure 2. 13) ont été réalisées sur cet échantillon. Ces particules mesurent environ 20 nm de diamètre. Les distances inter-réticulaires d_1= 2,89 Å ; d_2= 2,47 Å ; d_3= 2,02 Å ; d_4= 1,57 Å et d_5= 1,44 Å mesurées sur le cliché de diffraction (Figure 2. 13 (b)) correspondent respectivement aux distances d_{220}= 2,86 Å ; d_{311}= 2,44 Å ; d_{400}= 2,02 Å ; d_{511}= 1,56 Å et d_{440}= 1,43 Å de la phase $ZnAl_2O_4$ cubique à face centrée (fiche ICDD n° 00-005-0669, Annexe 2). Ce résultat est en partie confirmé par l'analyse EDS (Electron Diffraction Spectroscopy) qui montre que ces particules sont composées majoritairement de zinc, d'oxygène et d'aluminium (*cf.* Figure 2. 13 (c)). Le silicium et le cuivre détectés proviennent de la grille utilisée pour la préparation de l'échantillon.

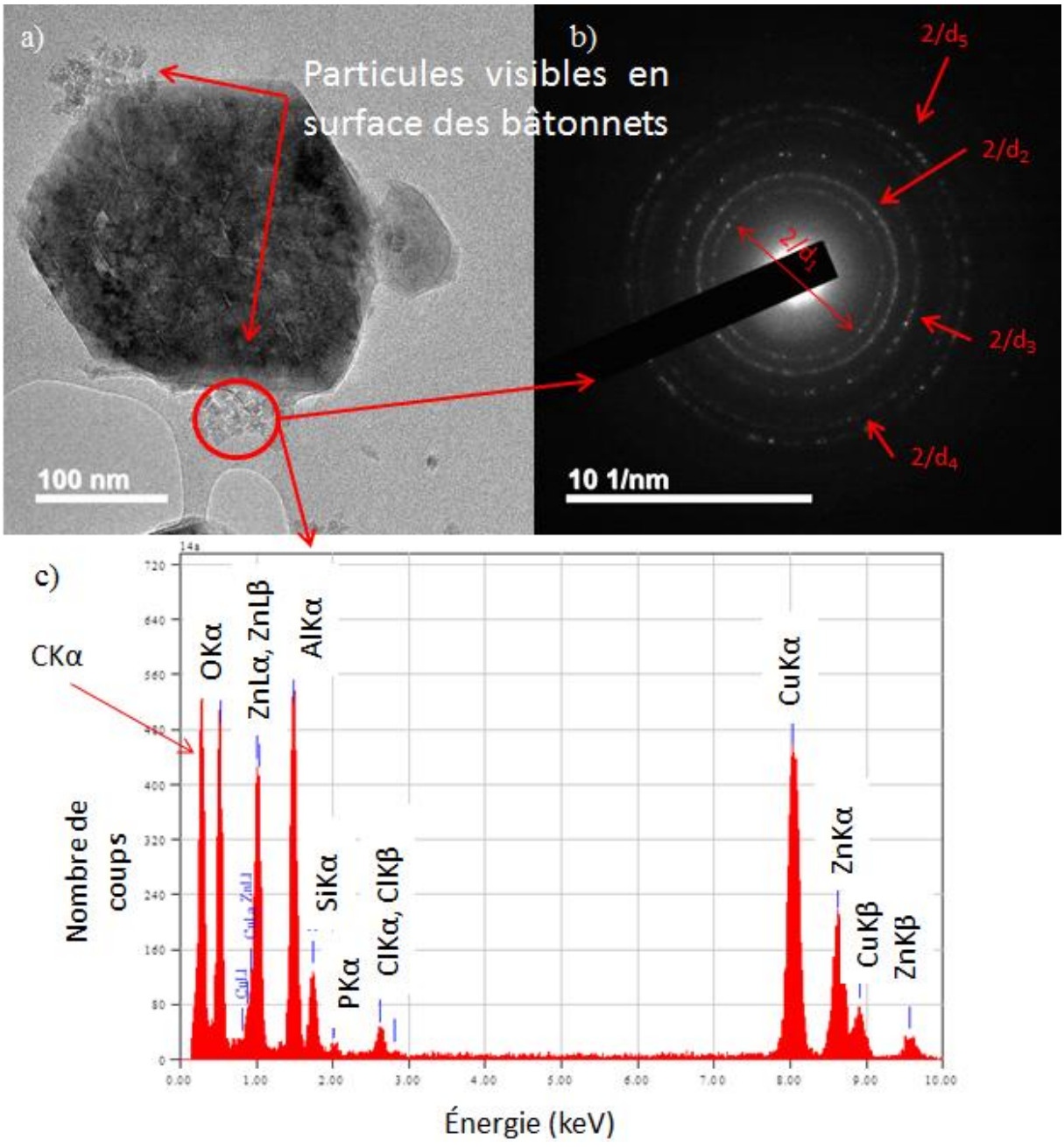


Figure 2. 13 : (a) Cliché MET en coupe transverse d'une particule d'oxyde de zinc dopé avec de l'aluminium à 0,78% at., (a) présence de particules nanométriques en surface, (b) cliché de diffraction électronique des particules nanométriques correspondant à la phase $ZnAl_2O_4$, (c) spectre EDS obtenu sur la zone contenant des particules nanométriques composées majoritairement de Zn, O et Al. Le Si et Cu détectés proviennent de la grille utilisée pour la préparation de l'échantillon.

2.3.3. ZnO imprégné avec de l'aluminium

Afin de dissocier les différentes contributions possibles des phases contenant de l'aluminium, que ce soit en réponse aux différentes caractérisations (physisorption de Kr ou

N_2, RMN) mais aussi sur la cinétique de sulfuration, un échantillon de ZnO imprégné de particules de boehmite (AlOOH) a été réalisé. De l'oxyde de zinc pur a été synthétisé comme précédemment (solide de référence, ZnO copré-nitrate) puis re-dispersé dans environ 100 mL d'eau déminéralisée. Une quantité de boehmite commerciale a été introduite dans le mélange de manière à obtenir un ratio Al/Zn de 1% at. sur le solide final après imprégnation. L'échantillon a ensuite été centrifugé puis séché durant une nuit à 80°C. La Figure 2. 14 montre les diffractogrammes obtenus avant (ZnO copré-nitrate (2)) et après imprégnation (ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH). Ceux-ci sont caractéristiques de l'oxyde de zinc pur (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2) ; aucune phase complémentaire ou correspondant à de la boehmite n'est détectée après imprégnation. Ceci peut s'expliquer par les faibles quantités de boehmite introduites.

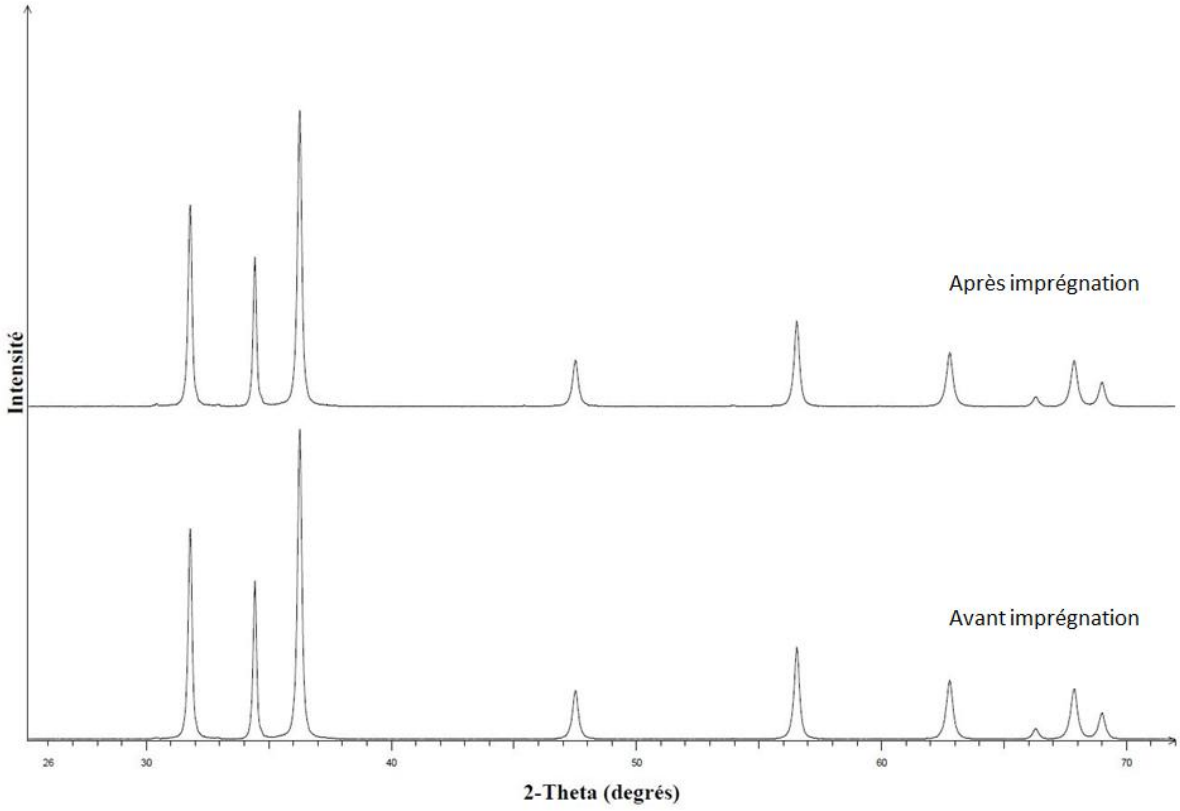


Figure 2. 14 : Diffractogrammes d'échantillon de ZnO pur avant imprégnation (en bas) et après imprégnation de particules de boehmite (en haut). Aucune différence n'est constatée après imprégnation.

Avant imprégnation, les observations MEB (Figure 2. 15) montrent que les particules de ZnO se présentent sous la forme d'agglomérats d'environ 100 µm constitués d'aiguilles de forme hexagonale d'environ 1 à 2 µm de longueur et de 200 à 300 nm de diamètre. Après

imprégnation (Figure 2. 16) la forme et la taille des particules de ZnO sont conservées ; cependant, de nouvelles particules de forme sphérique d'environ 50 µm de diamètre sont apparues. Ces particules sont très dispersées au sein de l'échantillon et correspondent à des agglomérats poreux composés de particules nanométriques. Ces agglomérats sont associés aux particules de boehmite ajoutées lors de l'imprégnation car ils sont similaires aux particules visibles sur le cliché MEB de la boehmite seule (Figure 2. 16 (d)).

Les caractérisations par physisorption de Kr montrent que la présence de boehmite entraîne une modification de la surface spécifique de l'échantillon. Avant imprégnation, l'échantillon possède une surface spécifique de 3,2 ± 0,3 $m^2.g^{-1}$, alors qu'après imprégnation la surface mesurée est de 5,3 ± 0,5 $m^2.g^{-1}$.

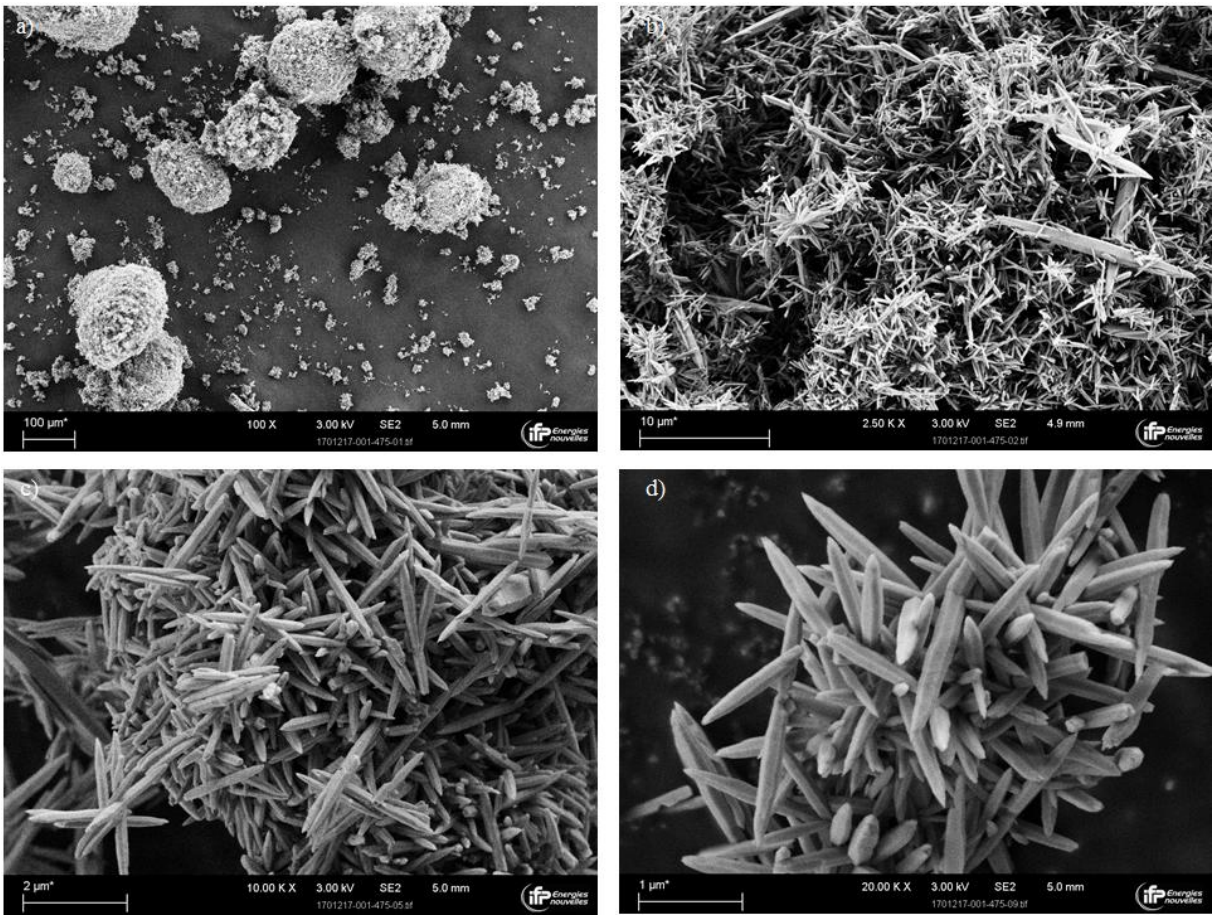


Figure 2. 15 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon ZnO copré-nitrate (2) avant imprégnation de particules de boehmite.

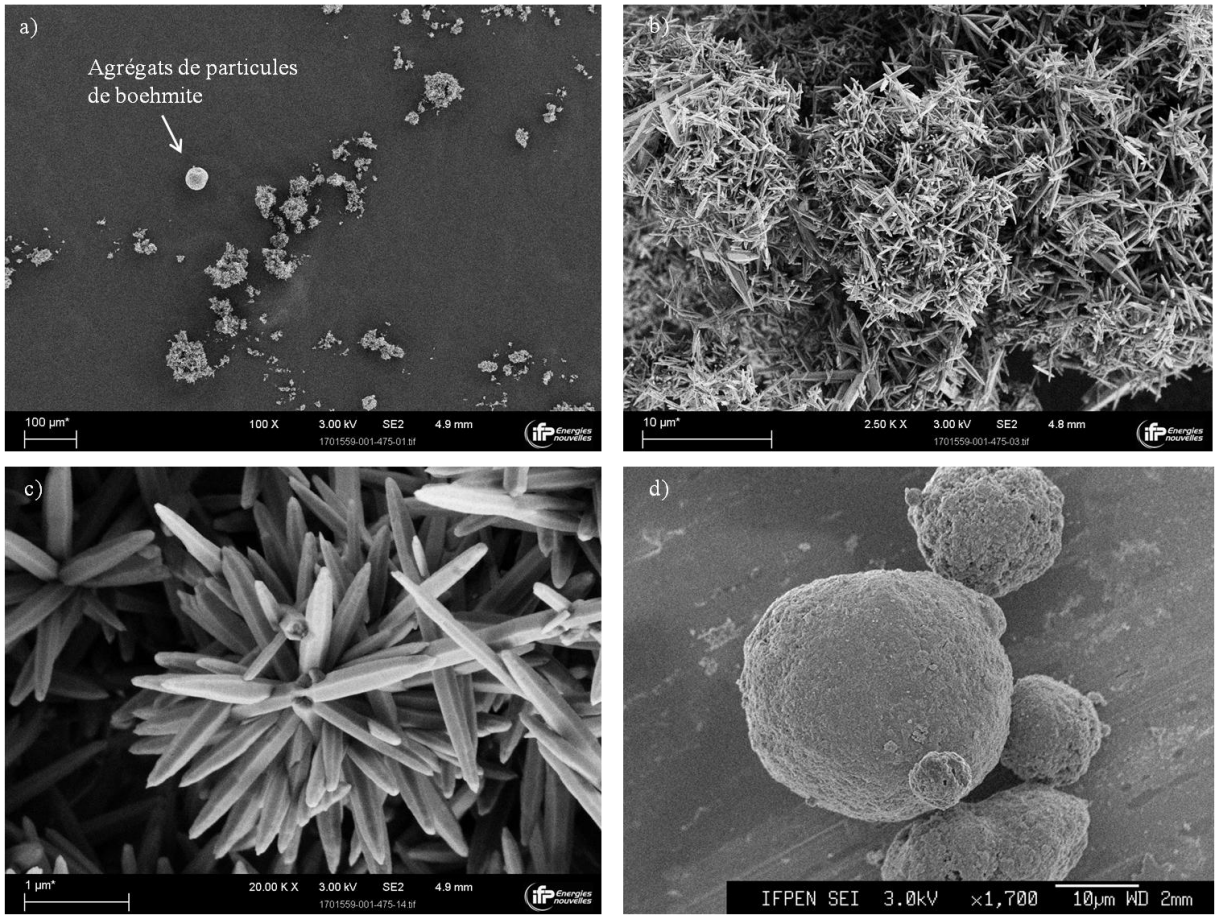


Figure 2. 16 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH, (a) à (c). Des agglomérats de boehmite sont présents en très faible quantité dans l'échantillon. L'image (d) correspond à un agglomérat isolé de particules de boehmite.

La spectroscopie RMN MAS ^{27}Al du solide (Figure 2. 17) confirme la présence d'aluminium dans l'échantillon après imprégnation. L'aluminium se présente sous la forme hexa-coordiné dont la réponse est centrée aux alentours de 5-10 ppm, similaire au spectre obtenu pour la boehmite pure (Figure 2. 17 (b)). Enfin, l'analyse ICP révèle une fraction atomique d'aluminium x_{Al} = 0,65% at. dans l'échantillon après imprégnation, légèrement inférieure à la quantité introduite.

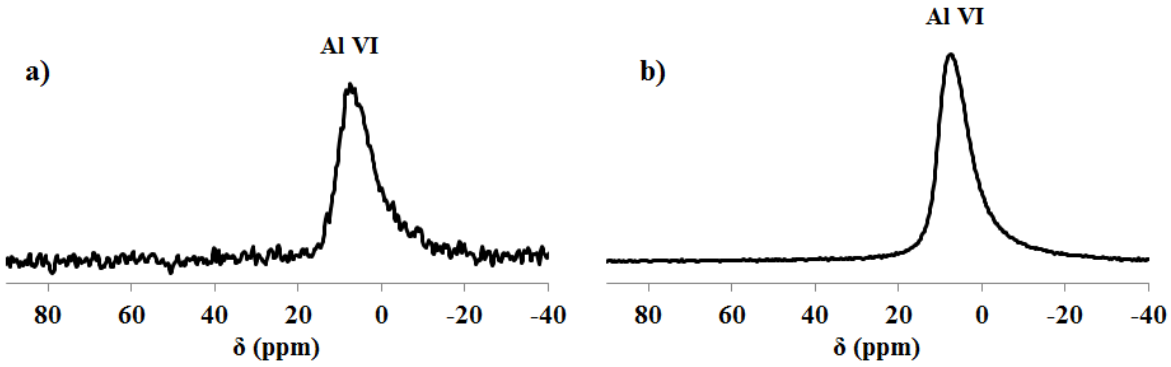


Figure 2. 17 : Spectres RMN ^{27}Al MAS (a) obtenus pour l'échantillon de ZnO copré nitrate (2) imprégné AlOOH, (b) et pour la boehmite seule. L'aluminium est présent uniquement sous la forme hexa-coordinée dans les deux cas.

2.3.4. ZnO dopé au gallium

Comme pour le ZnO dopé avec de l'aluminium, 3 mL de nitrate de gallium à 4.10^{-2} mol.L^{-1} ont été introduits dans le mélange réactionnel avant précipitation par l'ammoniaque. Les caractérisations par DRX (Figure 2. 18) ne révèlent pas d'impuretés cristallisées présentes dans l'échantillon, et le diffractogramme correspond à la phase ZnO pure (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2).

Ce solide se présente sous la forme d'agglomérats (Figure 2. 19) pouvant mesurer 200 µm environ, composés de bâtonnets de section hexagonale, enchevêtrés les un aux autres. Ces bâtonnets possèdent un diamètre compris entre 130 et 200 nm et une longueur de l'ordre de 2 à 5 µm.

Les caractérisations par physisorption de Kr indiquent une surface spécifique de $7,3 \pm 0,7$ m^2.g^{-1}, comparable à celle du solide de référence. Enfin, l'analyse élémentaire par ICP permet de déterminer une fraction molaire de gallium x_{Ga} = 0,63% at.

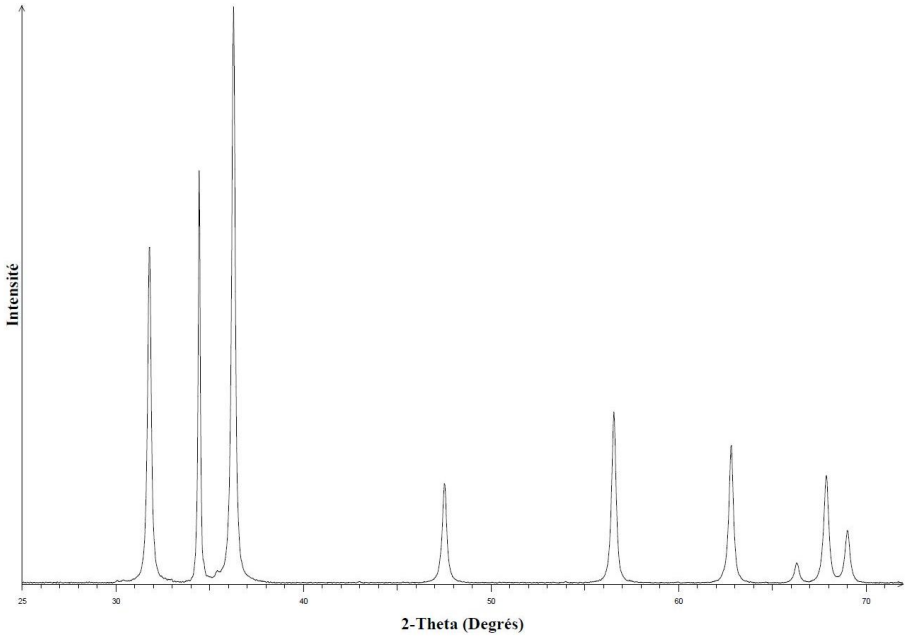


Figure 2. 18 : Diffractogramme de l'échantillon d'oxyde de zinc dopé au gallium. Le diffractogramme correspond à de l'oxyde de zinc pur. Aucune phase cristalline secondaire ou impureté n'est détectée.

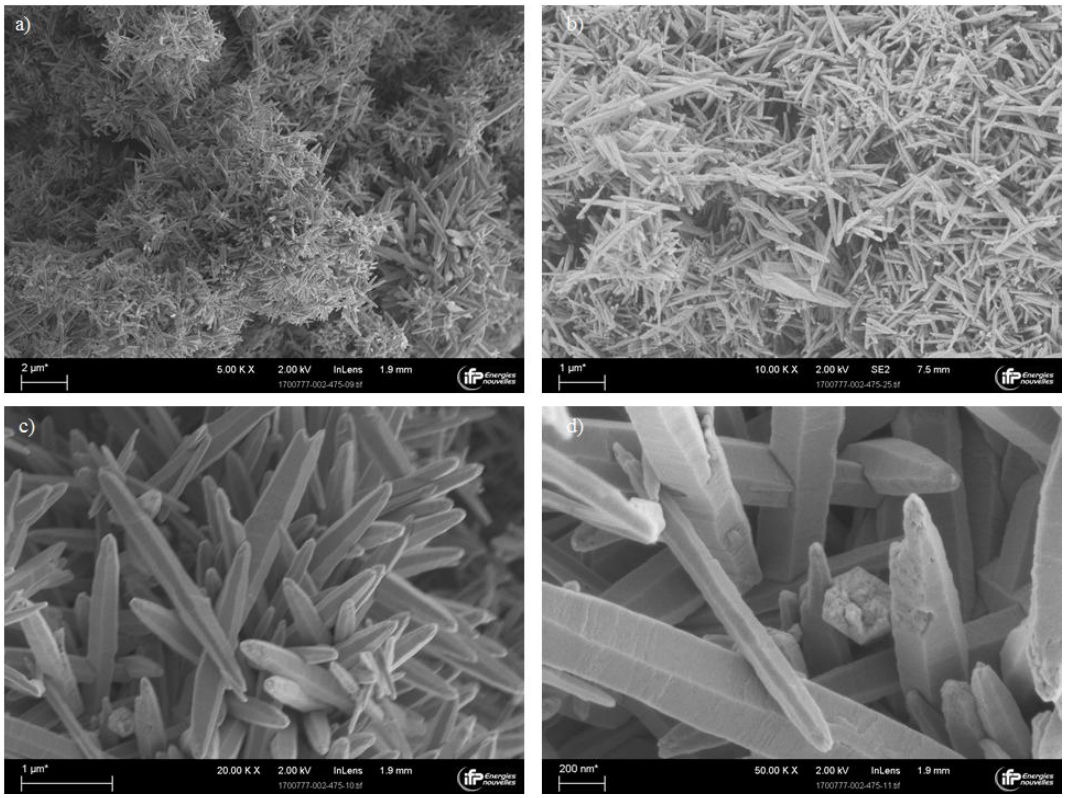


Figure 2. 19 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon de ZnO dopé au gallium. Contrairement aux synthèses de ZnO en présence d'aluminium, on ne constate pas du dépôt de particules d'une phase secondaire en surface des bâtonnets de ZnO.

2.3.5. ZnO dopé au lithium

Le lithium étant très soluble dans l'eau, une quantité plus importante a été utilisée de l'ordre de $R_{Li/Zn}$ = 10% at.. Un volume de 1,5 mL de nitrate de lithium à 8.10^{-1}mol.L^{-1} a été introduit dans le milieu réactionnel avant précipitation par l'ammoniaque. Comme pour les autres oxydes dopés, la DRX (Figure 2. 20) révèle une seule phase correspondant à celle de l'oxyde de zinc pur (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2).

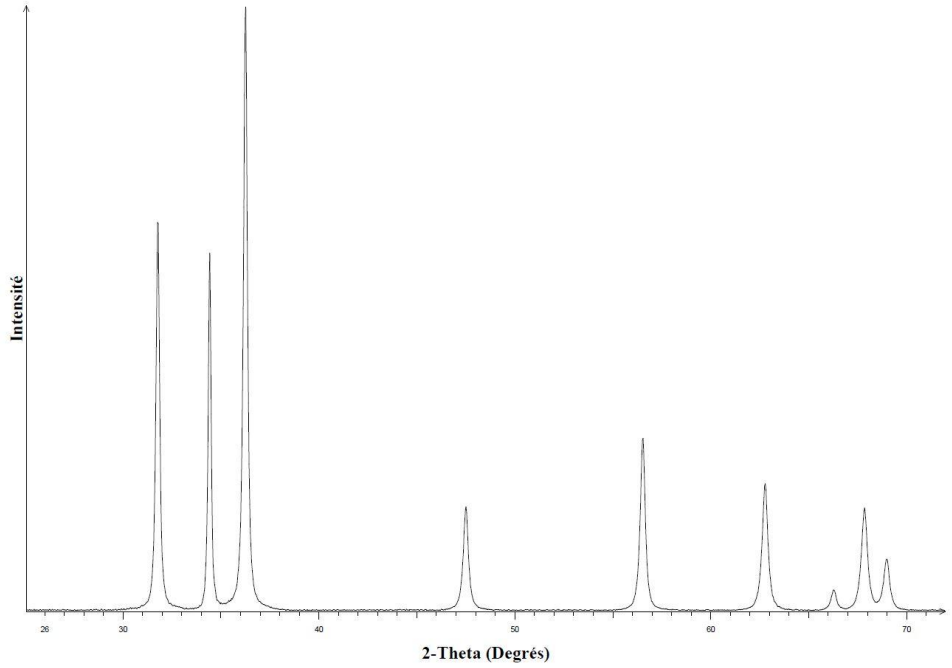


Figure 2. 20 : Diffractogramme de l'échantillon de ZnO dopé au lithium. Le diffractogramme correspond à de l'oxyde de zinc pur. Aucune phase cristalline secondaire ou impureté n'est détectée.

La morphologie des particules est similaire à celle obtenue pour l'échantillon ZnO:Ga avec des agglomérats enchevêtrés de bâtonnets de section hexagonale d'environ 200 µm. Les dimensions des bâtonnets sont de 130 nm à 200 nm de diamètre pour une longueur comprise entre 2 et 5 µm (Figure 2. 21).

Ces résultats sont en accord avec les caractérisations par physisorption de Kr puisque la surface spécifique est de 7,1 ± 0,7 m^2.g^{-1} ce qui est proche de la valeur obtenue pour l'échantillon ZnO:Ga.

L'analyse ICP indique cependant que très peu de lithium a précipité ; l'échantillon ne contient qu'une fraction molaire x_{Li} = 0,02% at., soit 0,2% de la quantité initiale introduite dans le

mélange réactionnel. Ceci est cohérent avec la forte solubilité du lithium, qui vraisemblablement reste en solution lors de la précipitation de l'oxyde de zinc.

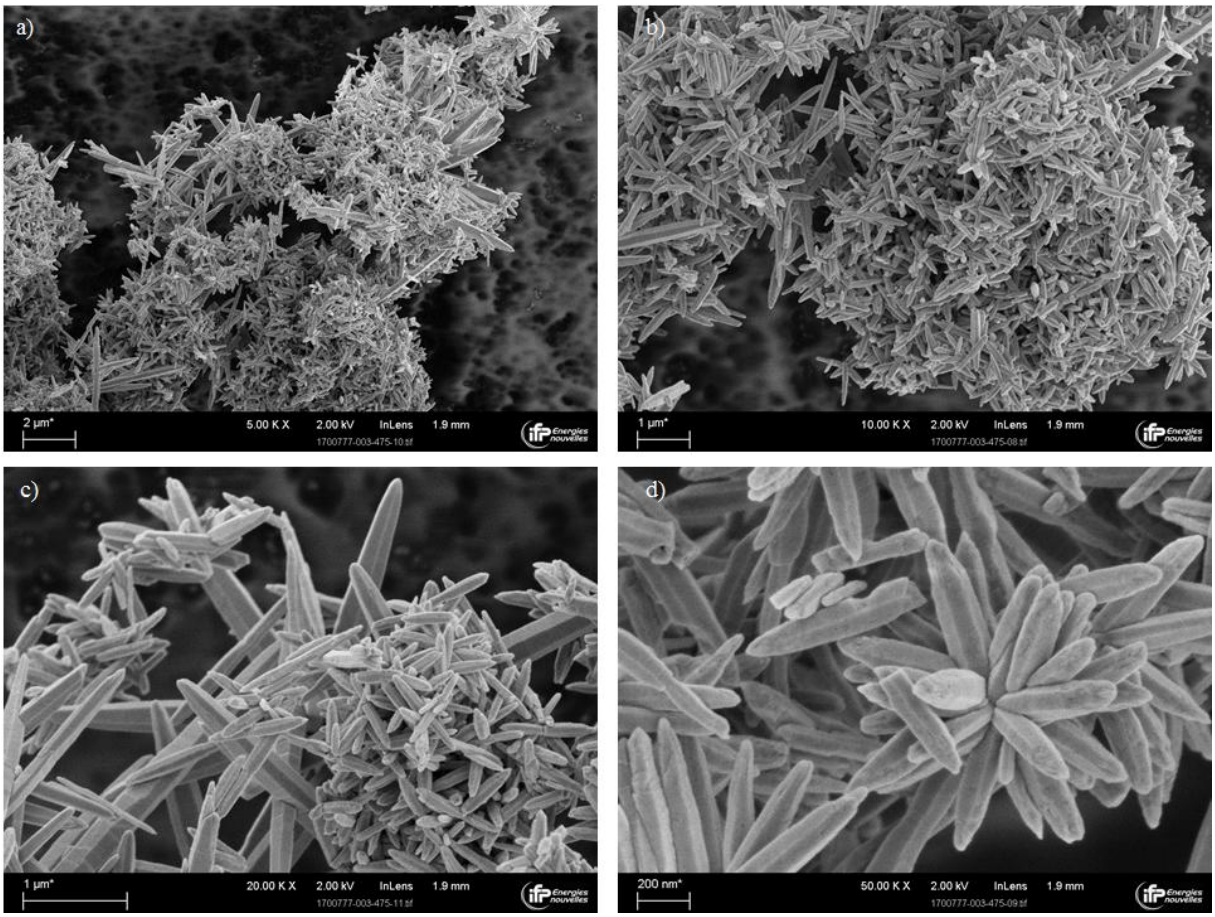


Figure 2. 21 : Clichés MEB en mode électrons secondaires de l'échantillon de ZnO dopé au lithium. On ne note pas de particules supplémentaires visibles en surface des bâtonnets de ZnO.

3. Caractérisation Complémentaire par ETV-ICP-AES

3.1. Principe de l'ETV-ICP-AES

L'ETV-ICP-AES[32] (ElectroThermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) permet l'analyse directe d'un échantillon solide sans minéralisation (dissolution en phase liquide) préalable comme cela est nécessaire lors d'analyses ICP-AES classiques. Cela permet :

- un gain de temps significatif,

- un gain de la sensibilité d'analyse (pas de facteur de dilution),
- une réduction des probabilités de contamination par un élément extérieur,
- une bonne limite de détection par introduction directe et complète de l'échantillon,
- une réduction de la perte d'élément volatil lors de la décomposition.

Cette analyse nécessite une faible quantité d'échantillon (de l'ordre de quelques µg) dont la préparation peut se révéler difficile dans le cas d'échantillons massiques. La prise d'essai introduite doit également être représentative de l'échantillon global, ce qui nécessite une bonne homogénéité de celui-ci.

En outre, cette technique permet de réaliser une spéciation des différentes phases présentes dans l'échantillon analysé grâce à la différence de température de vaporisation de chacune des phases et le contrôle de la rampe de température du four. C'est cette particularité de la technique que nous avons cherché à exploiter afin de caractériser les échantillons de l'étude. En particulier, l'objectif premier était de caractériser l'environnement des dopants introduits lors de la synthèse du ZnO, à savoir à l'intérieur de phases secondaires minoritaires ou à l'intérieur de ZnO.

3.2. Méthode

Les analyses ont été réalisées en collaboration et au sein du laboratoire UT2A (Ultra Traces Analyses Aquitaine) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Le four ETV utilisé est de marque Spectral Systems ETV 4000c (Fürstenfeldbruck, Allemagne) tandis que la détection élémentaire a été réalisée à l'aide d'un spectromètre SPECTRO ARCOS ICP (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Allemagne) en visée radiale enregistrant le spectre complet simultanément entre 130 et 770 nm dans un intervalle de deux secondes. Les conditions opératoires de l'analyseur sont répertoriées dans le Tableau 2. 2.

Une représentation schématique du système est présentée dans la Figure 2. 22. Le solide à analyser est vaporisé dans un four ETV (type tube graphite) puis transporté à sa sortie à l'aide d'un gaz vecteur (argon). Un second flux de gaz (argon également), injecté par l'intermédiaire d'un « by-pass », permet de refroidir les vapeurs sortantes du four et de créer un aérosol sec. Cela évite la re-déposition de l'échantillon sur les parois du tube de transfert en téflon (zone

froide) et conduit l'aérosol jusqu'à une chambre de nébulisation à double entrée, elle-même reliée à l'analyseur ICP-AES. La chambre de nébulisation crée un plasma humide stable et permet de constater une éventuelle baisse de puissance du plasma *via* l'introduction d'un étalon interne de rhodium (10 mg.L^{-1}).

Tableau 2. 2 : Conditions opératoires de l'analyseur ICP-AES.

Puissance	**1650 W**
Observation Plasma	Radiale (côté de la flamme)
Nébuliseur	Modèle SeaSpray
Débit de gaz de refroidissement	15 $L.min^{-1}$
Débit de gaz auxiliaire	1,8 $L.min^{-1}$
Temps d'intégration	10 ms

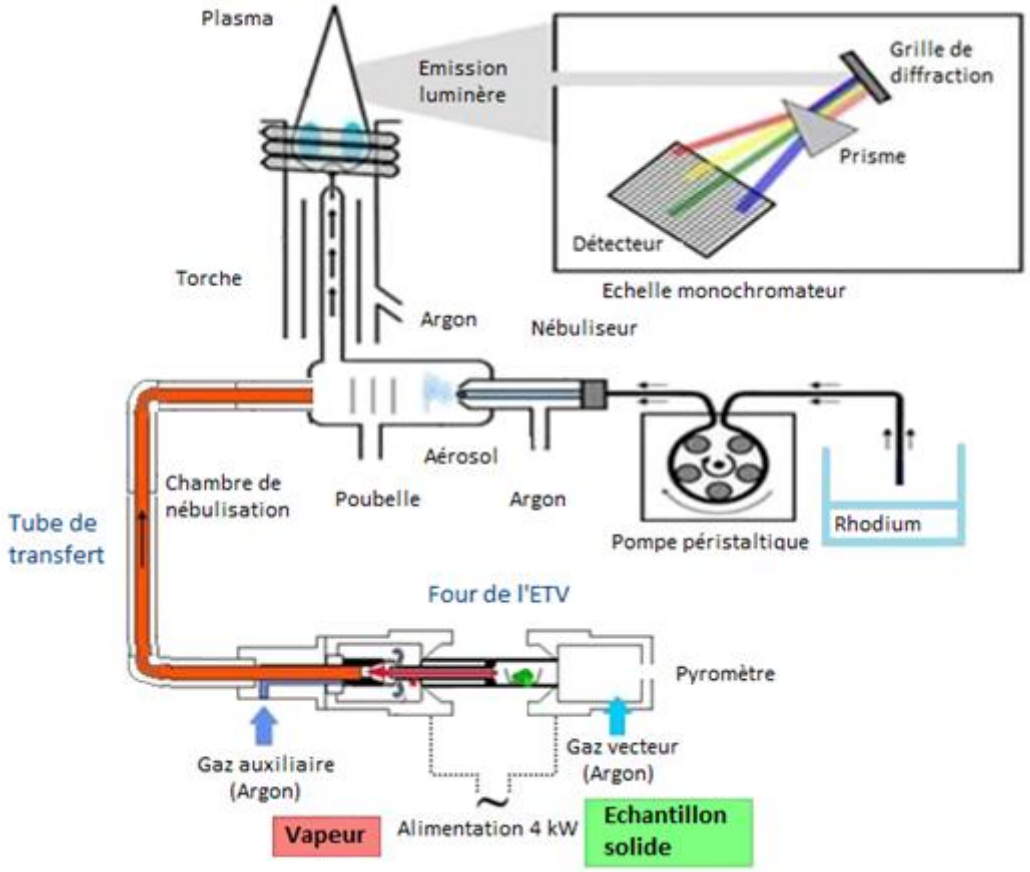


Figure 2. 22 : Schéma de principe du couplage ETV-ICP-AES.[25]

Nous avons cherché à utiliser l'ETV-ICP-AES afin de caractériser les températures de vaporisation des différents éléments inorganiques présents dans les échantillons, à savoir le zinc et les impuretés ajoutées lors de la synthèse telles que l'aluminium ou le gallium. En particulier, il s'agit de vérifier l'intégration des hétéroéléments dans la phase ZnO (comme dopant de cette phase) ou dans une phase secondaire minoritaire non caractérisée par DRX Afin d'illustrer la méthodologie d'étude envisagée, voici quelques cas de figure auxquels on peut s'attendre :

- Temps de sortie différents pour le zinc et l'impureté inorganique introduite lors de la synthèse : la vaporisation du zinc et de l'impureté n'interviennent pas dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à des températures différentes. Cela est théoriquement caractéristique de la présence d'une phase secondaire contenant l'impureté minérale, ayant une température de vaporisation différente de celle du ZnO.
- Temps de sortie identique pour le zinc et l'impureté inorganique introduite lors de la synthèse : cela indique des conditions de vaporisation similaires de l'impureté du zinc. Ceci peut être interprété comme une indication d'une possible intégration de l'impureté dans la phase ZnO (dopage). Il est dans ce cas nécessaire de vérifier les temps de sortie (température de vaporisation) de matériaux de référence contenant l'impureté afin de s'assurer que les autres phases potentiellement présentes ne se vaporisent pas dans les mêmes conditions que le ZnO.

Une optimisation des paramètres de température du four ETV et des débits de gaz vecteur et de « by-pass » a été réalisée afin d'obtenir une bonne séparation entre l'aluminium provenant d'un échantillon de boehmite pure et le zinc provenant du ZnO copré-nitrate, considérant des températures de vaporisation différentes pour ces phases. Le programme a également été optimisé afin d'obtenir des pics de détection les plus fins possibles.

Les débits de gaz vecteur et de « by-pass » ont été fixés respectivement à 0,18 $L.min^{-1}$ et 0,52 $L.min^{-1}$. Le programme de température résultant de cette optimisation est présenté sur la Figure 2. 23. L'introduction de l'échantillon dans le four ETV étant réalisée entre 30°C et 80°C et la première rampe de température étant fixée à 33°$C.min^{-1}$, on considérera qu'un décalage inférieur à deux secondes lors de la détection d'un élément par l'analyseur n'est pas significatif.

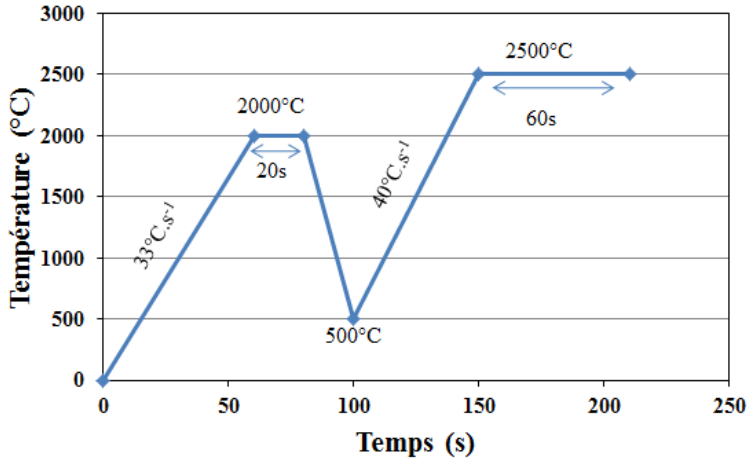


Figure 2. 23 : Programme de température du four ETV optimisé pour la spéciation des échantillons.

3.3. Résultats

Une spéciation des oxydes dopés aluminium en se focalisant sur la longueur d'onde d'émission de cet élément (167,078 nm) a été réalisée afin de déterminer sous quelle forme l'aluminium précipite (AlOOH, $ZnAl_2O_4$ ou comme dopant dans la phase ZnO). Les analyses ont été réalisées sur les solides suivants :

- la boehmite pure utilisée pour l'imprégnation,
- le ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH,
- les échantillons ZnO :Al 0,44% at., 0,78% at., 1,37% at. et 1,77% at.,
- un $ZnAl_2O_4$ commercial.

Les Figure 2. 24 et 2. 25 représentent respectivement la détection de l'aluminium et du zinc en fonction du temps de sortie pour les différents échantillons. Le temps de sortie d'un élément est fixé par la nature de la phase dans laquelle il est présent (température de vaporisation), du programme de température et des débits de gaz fixés. On constate sur la Figure 2. 24 que malgré l'optimisation du programme, il n'est pas possible d'obtenir un pic fin d'aluminium. De plus, pour tous les échantillons contenant de l'aluminium, l'aluminium est détecté à partir de 150 secondes, soit au début du dernier palier à 2400°C. Il n'est ainsi pas possible de différencier la nature de l'aluminium détecté, dans la mesure où les échantillons d'AlOOH et de $ZnAl_2O_4$ présentent des signaux d'allure similaire. Les temps de sortie (selon le programme de température) dépendent théoriquement des températures de vaporisation des différentes phases présentes (*cf.* Tableau 2. 3).

Tableau 2. 3 : Températures de vaporisation des principales phases pouvant être rencontrées dans les solides analysés.

Phase	Température de vaporisation
Zn métal	420°C
ZnO	2360°C
Al métal	2470°C
AlOOH	décomposition en Al_2O_3 à 500°C
Al_2O_3	2977°C
$ZnAl_2O_4$	*n.c.*
Ga métal	2204°C
Ga_2O_3	*n.c.*

Il est à noter que la température de vaporisation de $ZnAl_2O_4$ n'est pas connue, possiblement comprise entre celle de ZnO (2360°C) et celle de l'alumine (2977°C). Dans chaque échantillon, l'aluminium n'est détecté qu'à partir de 146 secondes soit à environ 2400°C ce qui est proche de la température d'ébullition de l'aluminium métal (2470°C). Il est très probable que le signal mesuré corresponde en réalité à la vaporisation d'aluminium métallique, par exemple déposé sur les parois du tube de transfert lors de l'analyse des échantillons contenant de l'aluminium. L'aluminium n'est ensuite détecté que lorsque la température du four est suffisamment élevée pour vaporiser les dépôts présents sur le tube de transfert.

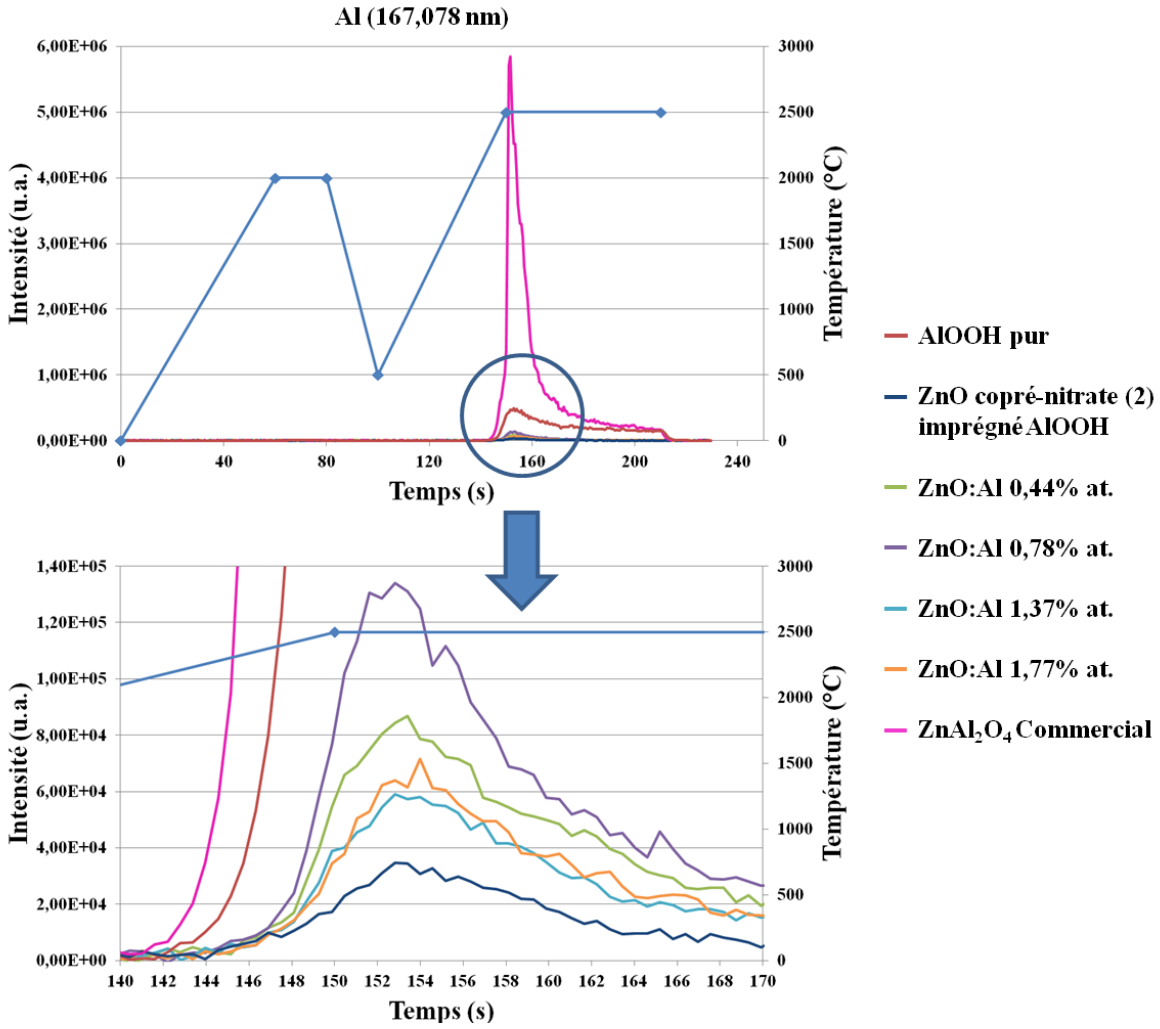


Figure 2. 24 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES d'un échantillon de boehmite AlOOH, d'un échantillon de $ZnAl_2O_4$ et des échantillons de ZnO imprégné avec AlOOH et dopés Al. La détection ICP-AES est centrée sur l'observation de l'aluminium correspondant à une longueur d'onde de 167,078 nm.

La caractérisation de l'aluminium n'étant pas possible, il a donc été décidé de se focaliser sur le pic de détection du zinc (202,613 nm). L'échantillon de ZnO pur utilisé pour l'imprégnation (présenté Section 2.3.3 de ce chapitre) a été intégré au plan expérimental. Les résultats sont présentés sur la Figure 2. 25. Les temps de sortie du zinc sont compris entre 50 et 62 secondes. Des différences significatives sur les temps de sortie du zinc sont cette fois observées selon les échantillons analysés. Les temps de sortie du zinc des échantillons de ZnO avant et après imprégnation par AlOOH sont similaires, et se situent aux alentours de 50 secondes. Ceci indique que la présence de boehmite AlOOH n'a pas d'impact sur le temps de sortie du zinc. En revanche, les échantillons de ZnO:Al possèdent des temps de sortie globalement supérieurs à celui de ZnO pur avant imprégnation par AlOOH, et sont compris

entre 53 et 56 secondes. De plus, cette tendance semble s'accroître lorsque la concentration en aluminium augmente. Ces observations laissent supposer une bonne intégration de l'aluminium dans la phase ZnO et une modification de l'environnement du zinc lorsque l'aluminium est intégré dans la phase ZnO sous la forme de dopant. Les analyses de reproductibilité présentées Annexe 3 confirment ces tendances.

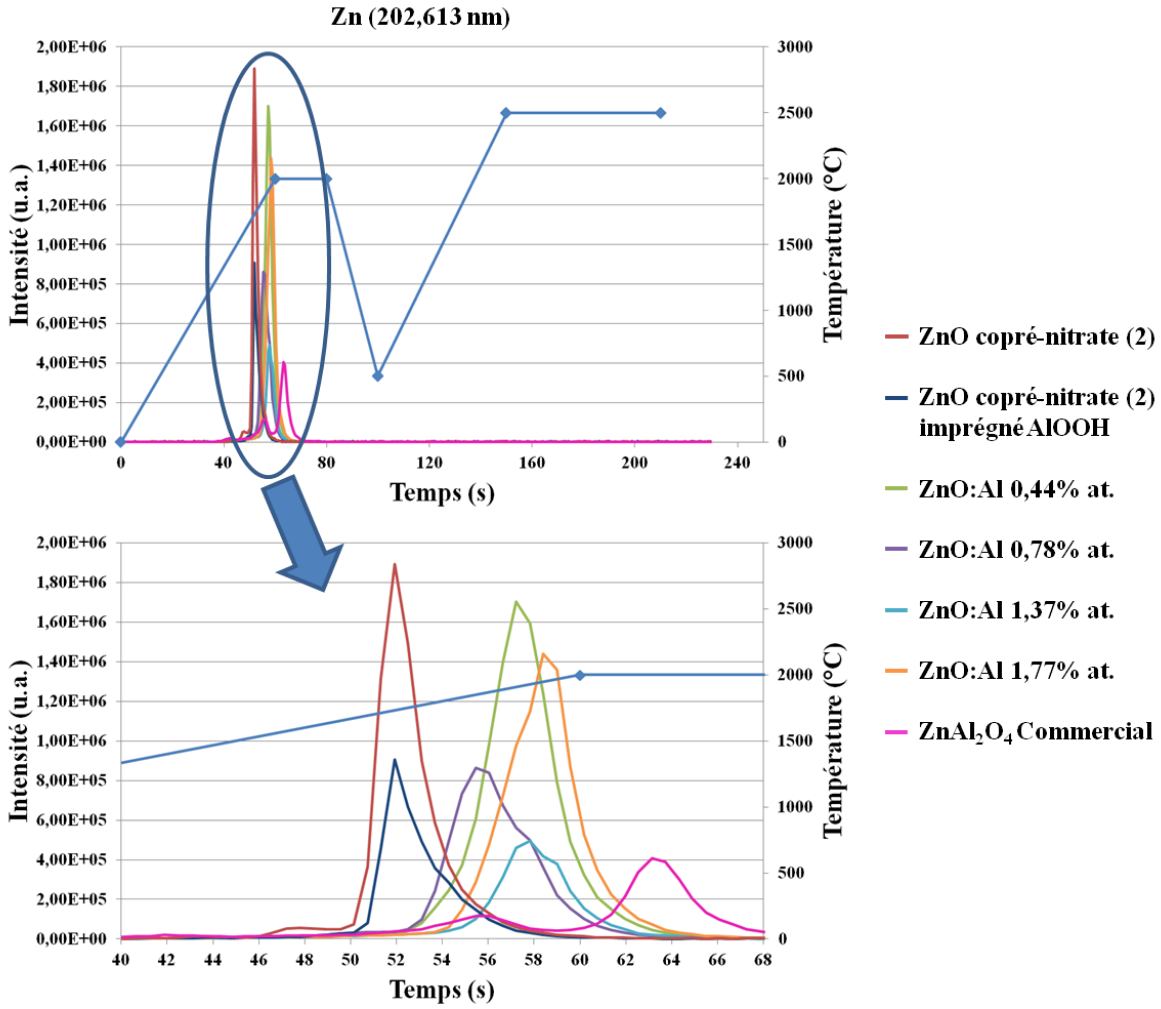


Figure 2. 25 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES des échantillons de ZnO pur avant et après imprégnation par AlOOH, des différents ZnO dopés Al et d'un $ZnAl_2O_4$ commercial. La détection ICP-AES est centrée sur l'observation du zinc correspondant à une longueur d'onde de 202,613 nm.

Concernant l'échantillon de $ZnAl_2O_4$ commercial, deux pics sont distingués : l'un aux alentours de 54 secondes et un second aux environs de 62 secondes. Le premier pic est attribué à la présence d'une phase ZnO similaire aux échantillons ZnO:Al et le second à la phase $ZnAl_2O_4$. Cette attribution est confirmée par diffraction des rayons X, dont le diffractogramme présenté Annexe 4 révèle la présence de deux phases majoritaires dans

l'échantillon, l'une de ZnO type wurtzite (fiche ICDD n° 00-036-1451, Annexe 2) et une seconde de type $ZnAl_2O_4$ (fiche ICDD n° 00-005-0669, Annexe 2). En revanche, on ne distingue qu'un seul pic de vaporisation de zinc pour les échantillons de ZnO:Al, alors que la microscopie électronique en transmission révèle la présence de la phase $ZnAl_2O_4$, présente sous forme de petites particules en surface des particules de ZnO (*cf.* Section 2.3.3. du ce chapitre). La concentration de cette phase n'est peut-être pas assez élevée pour en permettre la détection par l'analyseur ICP-AES.

Un phénomène similaire à celui des échantillons ZnO:Al est observé pour l'échantillon de ZnO:Ga dont les résultats sont présentés sur la Figure 2. 26. Le temps de sortie du zinc pour cet échantillon est d'environ 53 secondes, tandis que que pour l'échantillon de ZnO pur ce temps se situe aux alentours de 50 secondes. On constate également une détection du gallium autour de 55 secondes, indiquant une probable intégration du gallium dans la structure de ZnO. Ce résultat est en accord avec les observations par microscopie électronique, où la présence de particules fines n'est pas constatée (en opposition aux échantillons dopés aluminium). Ce résultat reste toutefois à modérer puisque nous n'avons pas réalisé de caractérisation de références d'hydroxyde ou d'oxyde gallium par ETV-ICP-AES. Les temps de sortie du gallium correspondant à l'analyse de ces phases ne sont donc pas connus.

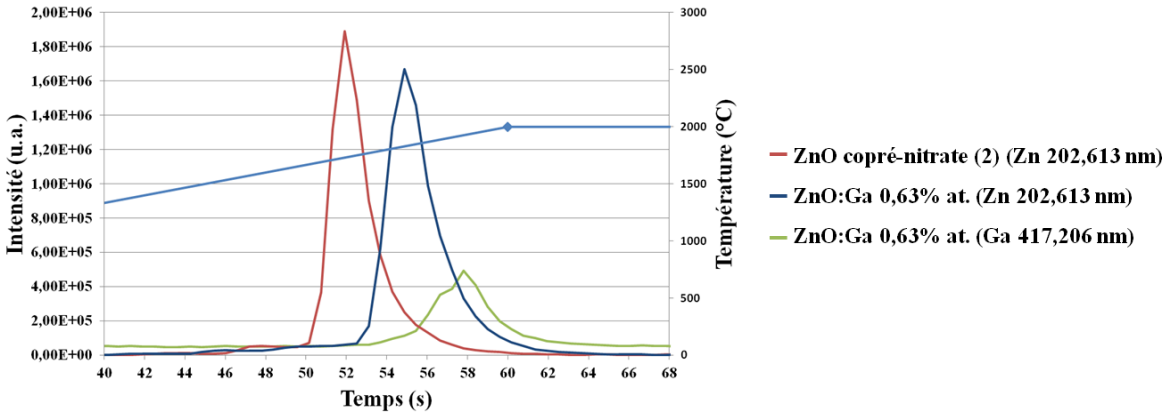


Figure 2. 26 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES de l'échantillon ZnO:Ga 0,63% at.. Le temps de sortie du zinc est comparé à celui de l'échantillon de ZnO pur avant imprégnation par AlOOH.

4. Conclusions

Un récapitulatif des différents échantillons synthétisés est présenté dans le Tableau 2. 4. Les synthèses par calcination ont permis de préparer des solides possédant des surfaces spécifiques et des morphologies relativement différentes selon le précurseur utilisé. En particulier, la calcination de particules de nitrate de zinc permet d'obtenir un oxyde possédant une très faible surface spécifique.

Tableau 2. 4 : Récapitulatif des différents solides synthétisés. L'incertitude associée à la mesure des surfaces spécifiques est de 10%.

Type de synthèse	Désignation échantillon	Teneur atomique de dopant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Morphologie
Calcination	ZnO calci-carbonate	/	32	forme isotrope
Calcination	ZnO calci-nitrate	/	0,05	particules facettées
Co-précipitation	ZnO copré-nitrate (solide de référence)	/	7,8	grains de riz
Co-précipitation	ZnO:Al 0,44% at.	0,44% at.	9,0	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO:Al 0,78% at.	0,78% at.	6,7	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO:Al 1,37% at.	1,37% at.	11,9	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO:Al 1,77% at.	1,77% at.	13,0	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO copré-nitrate (2)	/	3,24	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH	0.65% at.	5,3	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO:Ga	0.63% at.	7,3	bâtonnets hexagonaux
Co-précipitation	ZnO:Li	0.02% at.	7,1	bâtonnets hexagonaux

Les synthèses par co-précipitation présentent une bonne répétabilité, les échantillons obtenus possèdent des morphologies proches et des surfaces spécifiques comprises entre 3 et 13 $m^2.g^{-1}$. Hormis pour le lithium, les différentes analyses élémentaires conduites par ICP

montrent la présence des éléments dopants dans des concentrations proches de celles attendues. Cependant, un doute subsiste quant à l'intégration de ces dopants au sein de la structure ZnO, notamment pour l'aluminium dont l'analyse par microscopie électronique en transmission révèle la présence d'une phase secondaire (bien qu'en très faible quantité) de type $ZnAl_2O_4$. Des analyses par ETV-ICP-AES ont donc été réalisées afin de réaliser une spéciation élémentaire, susceptible de mettre en évidence différentes configurations environnementales des atomes de zinc, d'aluminium et de gallium. Elles révèlent que la présence de boehmite introduite par imprégnation du ZnO n'a pas d'impact sur les temps de sortie du zinc et ne modifie donc pas les propriétés de ZnO de ce point de vue. Ces analyses montrent cependant que l'aluminium et le gallium introduits lors de la synthèse semblent altérer les temps de sortie du zinc, ce qui interroge quant à une possible intégration dans la structure ZnO pour les échantillons ZnO:Al et ZnO:Ga. Des analyses par cathodoluminescence[33] auraient pu permettre de lever cette ambiguïté comme le montre l'étude de *Brillson et al.*,[34] qui ont réussi à déterminer le positionnement interstitiel ou substitutionnel de dopants dans la structure ZnO *via* cette technique. D'autres techniques telle que la photoluminescence ou la résonnance paramagnétique électronique (RPE) peuvent également permettre d'étudier l'influence du dopage et les défauts ponctuels dans le ZnO.[35] De plus, d'autres voies de synthèse existent et auraient été *a posteriori* potentiellement plus adaptées telles que les méthodes solvothermales organiques (par exemple la voie alcoxyde),[36,37] L'utilisation de ligands aqueux[38] différents aurait peut être également permis d'obtenir de meilleurs résultats, notamment pour la synthèse de l'échantillon ZnO:Li.

Toutefois, malgré un doute subsistant quant à l'introduction des dopants dans la structure du ZnO, nous avons cherché à étudier l'influence du mode de synthèse sur les propriétés des ZnO obtenus, et en particulier sur les cinétiques et mécanismes de sulfuration par H_2S. L'étude de la sulfuration des échantillons de ZnO est traitée dans le Chapitre 3.

Références

1 L. Neveux, *Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H2S.*, Génie des procédés, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 2011.

2 I. Bezverkhyy, J. Skrzypski, O. Safonova and J.-P. Bellat, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 14423–14430.

3 J. Skrzypski, I. Bezverkhyy, O. Heintz and J. P. Bellat, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 5714–5722.

4 Y. Hou, M. Yang, G. Pang and S. Feng, *Crystal Research and Technology*, 2007, **42**, 1068–1072.

5 C. F. J. Windisch, G. J. Exarhos, C. Yao and L. Wang, *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**, 123711.

6 X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang and C. Yang, *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **388**, 145–152.

7 B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, D.-S. Kim, W. Lee and J.-M. Myoung, *Journal of Crystal Growth*, 2005, **281**, 475–480.

8 Y. Huang, Q. Cao, Z. Li, H. Jiang, Y. Wang and G. Li, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**, 2129–2131.

9 S.-S. Lin, J.-L. Huang and P. Šajgalik, *Surface and Coatings Technology*, 2004, **185**, 254–263.

10 D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 2004, vol. 85th.

11 P. Nunes, E. Fortunato and R. Martins, *Thin Solid Films*, 2001, **383**, 277–280.

12 P. Kubelka and F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik*, 1931, **12**, 593–601.

13 S. Music, D. Dragcevic, M. Maljkovic and S. Popovic, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**, 521–530.

14 C. F. Baes and R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York, 1976.

15 W. Li, C. Kong, G. Qin, H. Ruan and L. Fang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **609**, 173–177.

16 B. K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner and J. Sann, *Applied Physics A*, 2007, **88**, 119–123.

17 Y. Li, X. Zhao and W. Fan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 3552–3557.

18 V. I. Kushnirenko, I. V Markevich and T. V Zashivailo, *Journal of Luminescence*, 2012, **132**, 1953–1956.

19 Q. Wan, Z. Xiong, J. Dai, J. Rao and F. Jiang, *Optical Materials*, 2008, **30**, 817–821.

20 S. Brochen, *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*, Science des matériaux, Thèse de l'Unversité de Grenoble, 2012.

21 J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang and K. V Rao, *Progress in Materials Science*, 2013, **58**, 874–985.

22 J. Kragten, *Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution*, E. Horwood and Halsted Press, Chichester, Eng. and New York, 1978.

23 R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751–767.

24 L. Zhang, T. Tosho, N. Okinaka and T. Akiyama, *Materials Transactions*, 2008, **49**, 2868–2874.

25 X. Zhang, X. Pu, Y. Chen, X. Gu, Di Xu and S. Zhang, *Materials Letters*, 2013, **112**, 129–132.

26 K. F. Cai, E. Müller, C. Drašar and A. Mrotzek, *Materials Science and Engineering: B*, 2003, **104**, 45–48.

27 S. Kim, G. Nam, H. Park, H. Yoon, S.-H. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Kim, S.-O. Kim and J.-Y. Leem, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, **34**, 1205–1211.

28 F. A. Kröger and H. J. Vink, in *Solid State Physics Advances in Research and Applications*, ed. Frederick Seitz and David Turnbull, Academic Press, 1956, vol. 3, pp. 307–435.

29 J. J. Fitzgerald, G. Piedra, S. F. Dec, M. Seger and G. E. Maciel, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 7832–7842.

30 C. Schilling, M. Zähres, C. Mayer and M. Winterer, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**, 2506.

31 Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann and J. Schmedt auf der Günne, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2012, **14**, 11610–11625.

32 J. Frayret and C. Gleyzes, *Spectra Analysis*, 2015, **302**, 79–86.

33 B. Sieber, *Cathodoluminescence : Principes physiques et systèmes de détection*, Techniques de l'ingénieur, 2012, vol. P3792.

34 L. J. Brillson, Z. Zhang, D. R. Doutt, D. C. Look, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov and F. Tuomisto, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2013, **250**, 2110–2113.

35 C. Drouilly, J. M. Krafft, F. Averseng, S. Casale, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq, H. Vezin, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 21297–21307.

36 S. Majumdar and P. Banerji, *Superlattices and Microstructures*, 2009, **45**, 583–589.

37 C. Li, J. Lv and Z. Liang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, **23**, 1673–1677.

38 S. Ghosh, G. G. Khan, K. Mandal, S. Thapa and P. M. G. Nambissan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **590**, 396–405.

Chapitre 3

Etude expérimentale de la sulfuration de l'oxyde de zinc

1. SUIVI DE LA REACTION DE SULFURATION PAR THERMOGRAVIMETRIE : PRINCIPE 121

2. IMPACT DE LA TEMPERATURE SUR LE MECANISME DE SULFURATION ET LOI D'AFFINITE 123

2.1. METHODOLOGIE 123

2.2. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE A TEMPERATURE MODEREE 124

2.3. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE A HAUTE TEMPERATURE 128

3. INFLUENCE DU DOPAGE SUR LA CINETIQUE DE SULFURATION DE ZNO 132

3.1. SULFURATION DES OXYDES DE ZINC DOPES A L'ALUMINIUM 132

3.2. SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE AU GALLIUM 140

3.3. SULFURATION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE LITHIUM 143

4. CONCLUSIONS 145

REFERENCES 147

Dans ce chapitre, nous avons cherché à identifier l'impact des caractéristiques physico-chimiques des échantillons présentés dans le Chapitre 2 sur la réaction de sulfuration. Pour ce faire, les échantillons ont été sulfurés sous atmosphère d'H_2S en thermobalance afin de déterminer leur cinétique de sulfuration. Dans un premier temps, nous avons cherché à étudier si le mécanisme réactionnel était dépendant de la température. Dans une précédente étude, *L. Neveux*[1] a déterminé l'énergie apparente de réaction entre 250°C et 350°C *via* la détermination d'une loi d'affinité ; un mécanisme pour la réaction de sulfuration du ZnO a également été proposé. Nous avons donc cherché à confirmer ces résultats en réalisant les mêmes expériences dans des conditions de pression et température similaires en utilisant l'échantillon ZnO de référence copré-nitrate. Cet échantillon possède des caractéristiques texturales similaires au ZnO utilisé par *Neveux et al.*[2] Ensuite, nous avons cherché à établir les éventuelles variations de l'énergie apparente de la réaction ainsi que les mécanismes associés à plus haute température, soit entre 400°C et 700°C. L'échantillon ZnO calci-nitrate, possédant des caractéristiques légèrement différentes en termes de morphologie et de surface spécifique, a été utilisé. Dans un second temps, nous avons cherché à identifier l'impact de la présence d'agents dopants sur les cinétiques de sulfuration.

1. Suivi de la réaction de sulfuration par thermogravimétrie : principe

Le suivi des réactions de sulfuration des échantillons de ZnO a été réalisé par thermogravimétrie. Pour ce faire, une thermobalance à suspension magnétique Rubotherm non symétrique a été utilisée. La thermobalance est couplée à un système de dilution de gaz et le tout piloté par le logiciel Rubotherm MessPro. La sensibilité de la thermobalance annoncée par le fabriquant est de 1 µg, la pression totale dans la balance peut varier entre 0,01 et 1 bar, le débit de gaz entre 0 et 12 $NL.h^{-1}$, et la température entre 150°C et 900°C.

Dans le cadre de notre étude, la réaction a été étudiée à des températures comprises entre 250°C et 700°C. La pression totale est régulée à 950 mbar afin de se placer en dépression par rapport à l'atmosphère et éviter toute fuite de gaz vers l'extérieur. La pression partielle de H_2S utilisée est de 47,5 mbar (H_2S 5%v.), dilué dans l'azote avec un débit total d'environ 3 $NL.h^{-1}$. Une pression partielle en vapeur d'eau, allant de 0 à 400 mbar, peut également être introduite grâce à un saturateur ; cependant, ce système n'a pas été utilisé, les précédentes études ayant démontré que la sulfuration n'était pas impactée de manière significative par ce paramètre.[1]

La mesure de la masse est réalisée *via* un système de couplage magnétique entre un aimant permanent et le système de suspension auquel est attachée la nacelle. L'enceinte de mesure est ainsi isolée de la tête de balance, ce qui permet l'utilisation de gaz corrosifs tels que H_2S sans endommager l'électronique de la tête de balance. Le schéma de principe de la thermobalance et du système de dilution de gaz associé sont présentés sur la Figure 3. 1, tandis que le système de couplage magnétique est présenté en Annexe 5.

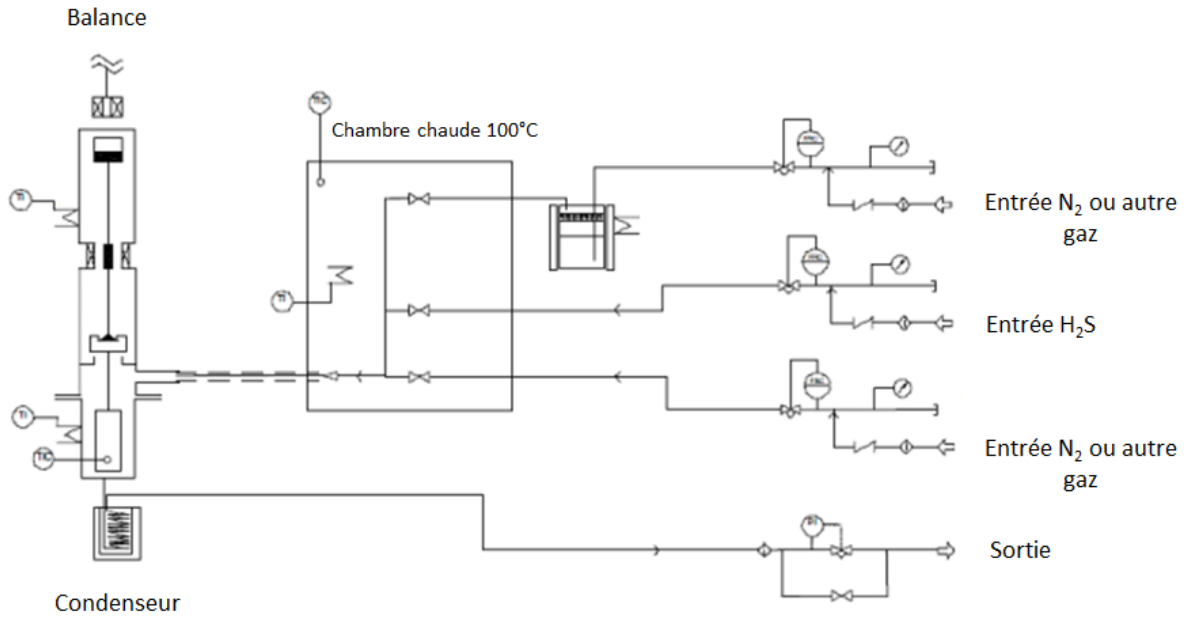


Figure 3. 1 : Schéma de principe de la thermobalance Rubotherm et du système de dilution de gaz.

Le creuset en quartz possède un diamètre externe de 1,5 cm et une hauteur de 1,0 cm. Le fond du creuset est constitué d'un fritté poreux permettant le passage du gaz, ce qui permet un contact optimal entre le gaz et le lit de poudre. Les prises d'essais utilisées lors de chaque mesure sont d'environ 10 mg. La poudre est déposée de façon uniforme sur le fond du creuset afin d'éviter d'éventuelles limitations dues à l'apport de matière, c'est-à-dire pour limiter la formation d'un gradient de concentration au sein du lit de poudre. La masse de poudre mise en œuvre a été optimisée en ce sens, après la réalisation de tests spécifiques visant à vérifier les conditions permettant de s'affranchir des limitations d'apport de matière

Le degré d'avancement est calculé en faisant l'hypothèse d'une réaction pseudo-stationnaire, et est défini par $\alpha = \Delta m(t)/\Delta m(total)$, où $\Delta m(t)$ représente la variation de masse de l'échantillon à l'instant t, et $\Delta m(total)$ représente la variation de masse théorique attendue pour une conversion totale de ZnO en ZnS, soit un gain de masse de 19,74% de la masse

initiale de ZnO introduite. L'évolution du degré d'avancement α en fonction du temps peut ainsi être déduite des variations de masse mesurées. L'Annexe 6 montre qu'une bonne reproductibilité est obtenue, avec une incertitude de mesure d'environ 4% sur le degré d'avancement. En terme de masse, cette valeur correspondant à une incertitude d'environ 77 µg sur la prise de masse mesurée (pour une masse de ZnO initiale de 10 mg, et une variation de masse totale théorique de 1,97 mg).

2. Impact de la température sur le mécanisme de sulfuration et loi d'affinité

La première partie de l'étude a porté sur l'influence de la température sur la cinétique et les mécanismes de sulfuration. Dans ce but, nous avons cherché à calculer les énergies d'activation apparente pour la réaction de sulfuration du ZnO, dans plusieurs gammes de température. Les matériaux obtenus ont également été caractérisé après sulfuration.

2.1. Méthodologie

L'énergie d'activation apparente d'une réaction chimique peut être calculée par la détermination d'une loi d'affinité. Le degré d'avancement α d'une réaction est fonction de la constante cinétique apparente k_x de la réaction au temps t_x : $\alpha = f(k_x, t_x)$. Une affinité orthogonale peut alors être recherchée entre deux courbes cinétiques obtenues en condition isobare ou isotherme pour un degré d'avancement donné (*cf.* Figure 3. 2). Dans le cas d'une affinité orthogonale, l'ensemble des points constituant une première courbe cinétique est superposable aux points d'une seconde courbe cinétique par le biais d'un coefficient multiplicatif.

Ainsi $\alpha(t) = f(k_r.t_r) = f(k_s.t_s)$ d'où $k_r.t_r = k_s.t_s$

Le point M est donc superposable au point N selon $t_s = b^r_s.t_r$ avec $b^r_s = k_r/k_s$ le rapport d'affinité. Lorsque les valeurs de b^r_s sont constantes pour tous les couples (M, N) des courbes $\alpha(t)$, on peut considérer que le mécanisme de réaction ne subit pas de modifications au cours de l'avancement de la réaction dans les domaines de température et de pression considérés. L'énergie d'activation apparente de la réaction peut alors être calculée selon la loi d'Arrhenius :

$$\ln b_s^r = \ln \frac{k_r}{k_s} = \ln \frac{t_s}{t_r} = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_r}\right)$$

L'énergie d'activation apparente est estimée par régression linéaire de l'équation précédente en fonction de 1/*T*.

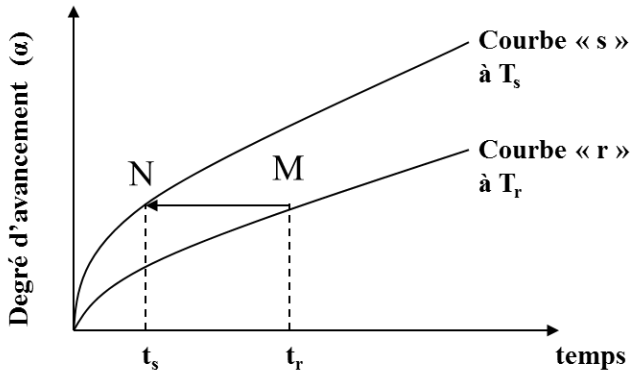


Figure 3. 2 : Construction graphique du calcul d'une loi d'affinité.

2.2. Calcul de l'énergie d'activation apparente à température modérée

Les mesures sont réalisées sur l'échantillon de ZnO pur de référence obtenu par co-précipitation de nitrate de zinc. Les sulfurations sont réalisées entre 230°C et 330°C sous une pression partielle de H_2S de 47,5 mbar. Les courbes d'avancement en fonction du temps sont présentées sur la Figure 3. 3. Comme attendu, on constate une augmentation de la vitesse de sulfuration quand la température augmente. Les valeurs de $ln\ b^r_s$ ont été calculées pour chacune des courbes pour des valeurs de degrés d'avancement égales à 0,15 ; 0,30 ; 0,50 et 0,75. L'expérience conduite à 280°C (T_r) est utilisée comme courbe de référence.

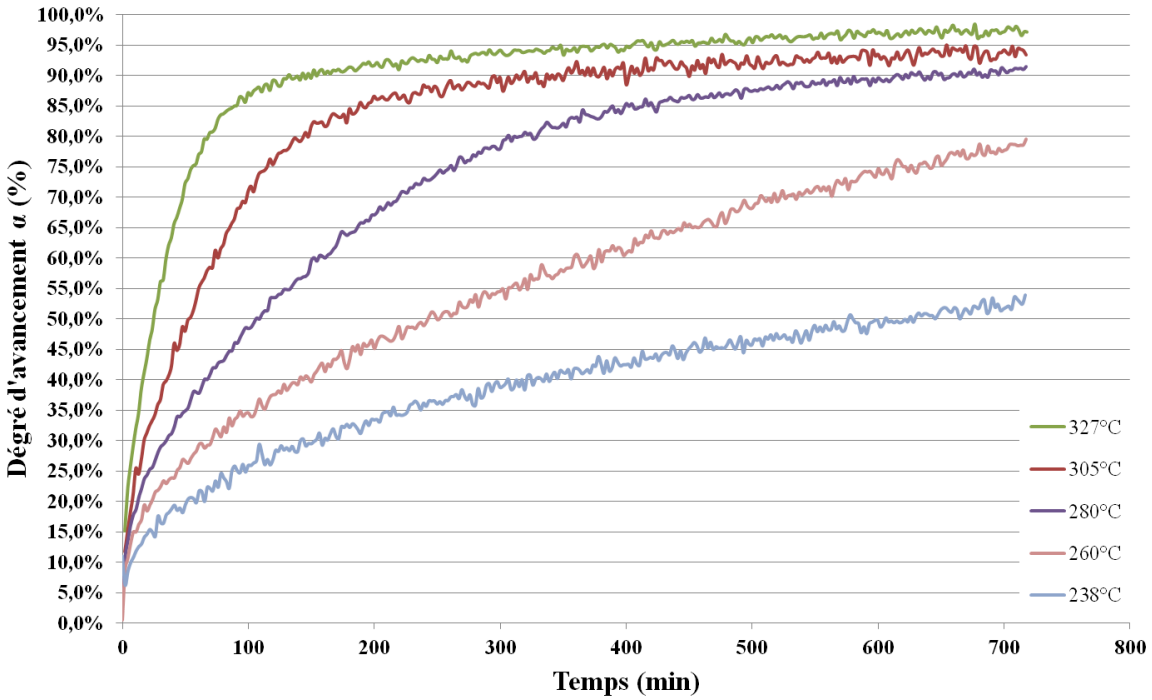


Figure 3. 3 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration du solide de référence ZnO copré-nitrate à 238°C, 260°C, 280°C, 305°C et 327°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les diagrammes de type Arrhenius montrant la variation de $ln\ b^r_s$ en fonction de la température inverse sont présentées sur la Figure 3. 4. On constate que pour chaque degré d'avancement, les droites obtenues sont pratiquement superposables, même si celle correspondant à un degré d'avancement de 0.15 semble impactée par une incertitude plus élevée. Ce fait, indique qu'il n'y a pas de modification du mécanisme de sulfuration, ou du moins que l'étape limitante de la réaction est identique dans les conditions de température et de pression considérées. Pour α = 0,50, la pente de la droite correspondant à E_a/R est évaluée à 10829 K^{-1}, soit une énergie d'activation apparente de réaction égale à 90 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur est relativement proche de la valeur obtenue par *L. Neveux*[1] (E_a = 95 $kJ.mol^{-1}$) pour un échantillon de ZnO obtenu par co-précipitation d'un nitrate de zinc et un avancement de sulfuration α = 0,4 dans les mêmes conditions de température et pression. On observe cependant que les énergies d'activation augmentent lorsque le degré d'avancement augmente (une estimation de E_a étant faite pour chaque valeur de α), celles-ci étant comprises entre 55 et 95 $kJ.mol^{-1}$ selon les valeurs de α.

On constate également qu'il n'est pas possible d'établir une loi d'affinité au-delà de 75% d'avancement. Dans ces conditions, la réaction est notablement ralentie et un tel taux de

conversion du ZnO n'est atteint qu'aux plus hautes températures pour les solides les plus réactifs. Ce phénomène a été précédemment expliqué par la croissance externe du ZnS formé s'accompagnant de la formation de cavités à l'interface interne entre ZnO/ZnS.[2,3]

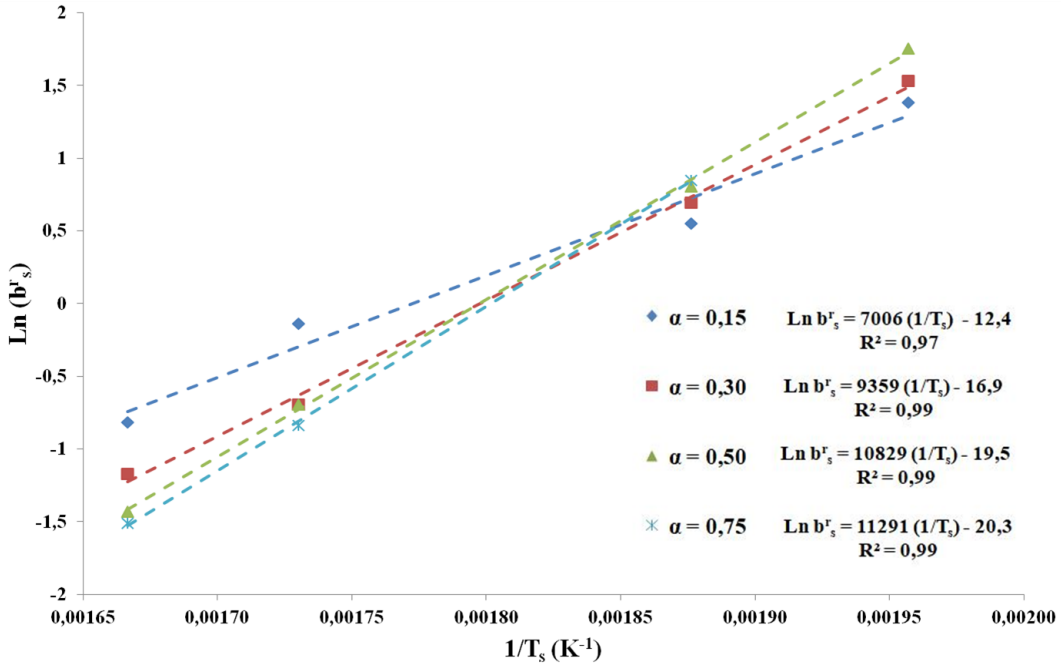


Figure 3. 4 : Tracé du ln b^r_s en fonction de $1/T_S$ pour des degrés d'avancement de 0,15 ; 0,30 ; 0,50 et 0,75 lors de la sulfuration de l'échantillon de référence de ZnO copré-nitrate. Les températures de sulfuration utilisées varient entre 230°C et 330°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les observations MEB de l'échantillon sulfuré à 300°C, dont des clichés sont reportés sur la Figure 3. 5, révèlent la présence d'agglomérats de particules soudées les unes aux autres. On peut voir que certaines particules se présentent sous la forme de tubes creux, indiquant une croissance externe de la phase ZnS. Les caractérisations par diffraction des rayons X de cette même poudre (Figure 3. 6) révèlent la présence de trois phases :

- une phase ZnS wurtzite (fiche ICDD 00-036-1450, Annexe 2), révélant comme attendu la formation de particules de ZnS de dimensions inférieures à 10 nm. (*cf.* Chapitre 1, Section 3.2).[4–9] On constate que certains pics de diffraction sont absents du diffractogramme correspondant aux directions [102] et [202]. Les pics correspondant aux directions [101] et [103] sont également très larges par rapport aux autres pics. Les particules de ZnS croissent donc de manière défavorable selon les directions de la famille de plan ⟨101⟩.

- Une phase ZnO wurtzite (fiche ICDD 00-036-1451, Annexe 2), en faible quantité, correspondant à la partie du réactif n'ayant pas réagi (conversion d'environ 95% du ZnO).
- Enfin, un pic de faible intensité situé vers 33° qui pourrait correspondre au pic [200] de la phase ZnS sphalérite (fiche ICDD 00-005-0566, Annexe 2), dont la présence minoritaire serait plausible. La sphalérite pourrait être obtenue par transformation directe du ZnO en ZnS, ou par conversion de la forme wurtzite du ZnS en sphalérite. D'après la littérature,[4–9] il existe en effet un équilibre entre les phases ZnS wurtzite et sphalérite, dépendant de la température, la nature de l'atmosphère ainsi que la taille des particules. La formation de wurtzite serait ainsi favorisée par une faible taille de particule ou dans une atmosphère pauvre en soufre ou riche en zinc (*cf.* Section 3.2. du Chapitre 1). Les autres pics de diffraction attendus pour cette phase se trouvent cependant aux mêmes positions que les pics de diffraction des phases ZnO et ZnS wurtzite.

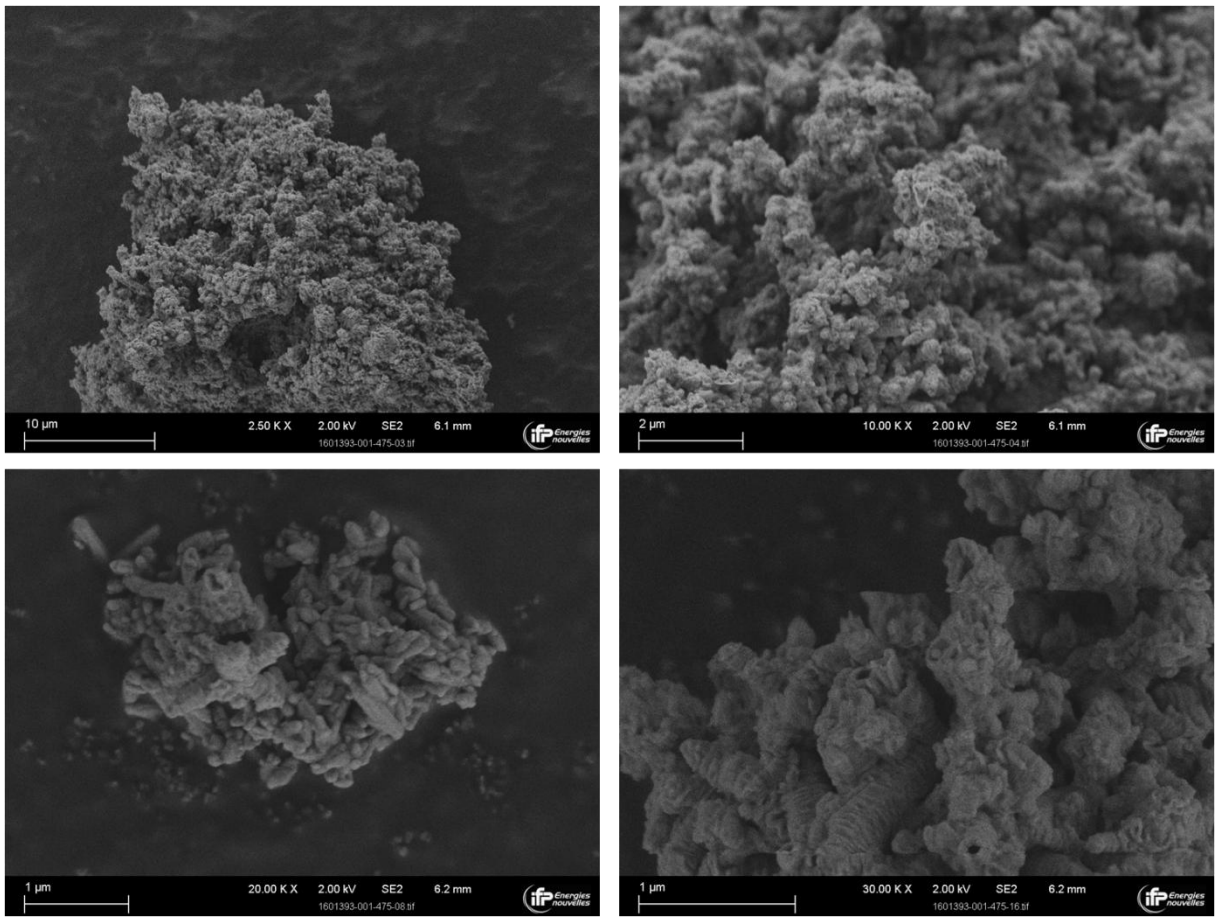


Figure 3. 5 : Clichés MEB de l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate sulfuré à 305°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Sur les deux clichés en bas, on peut observer la présence de quelques tubes creux de ZnS.

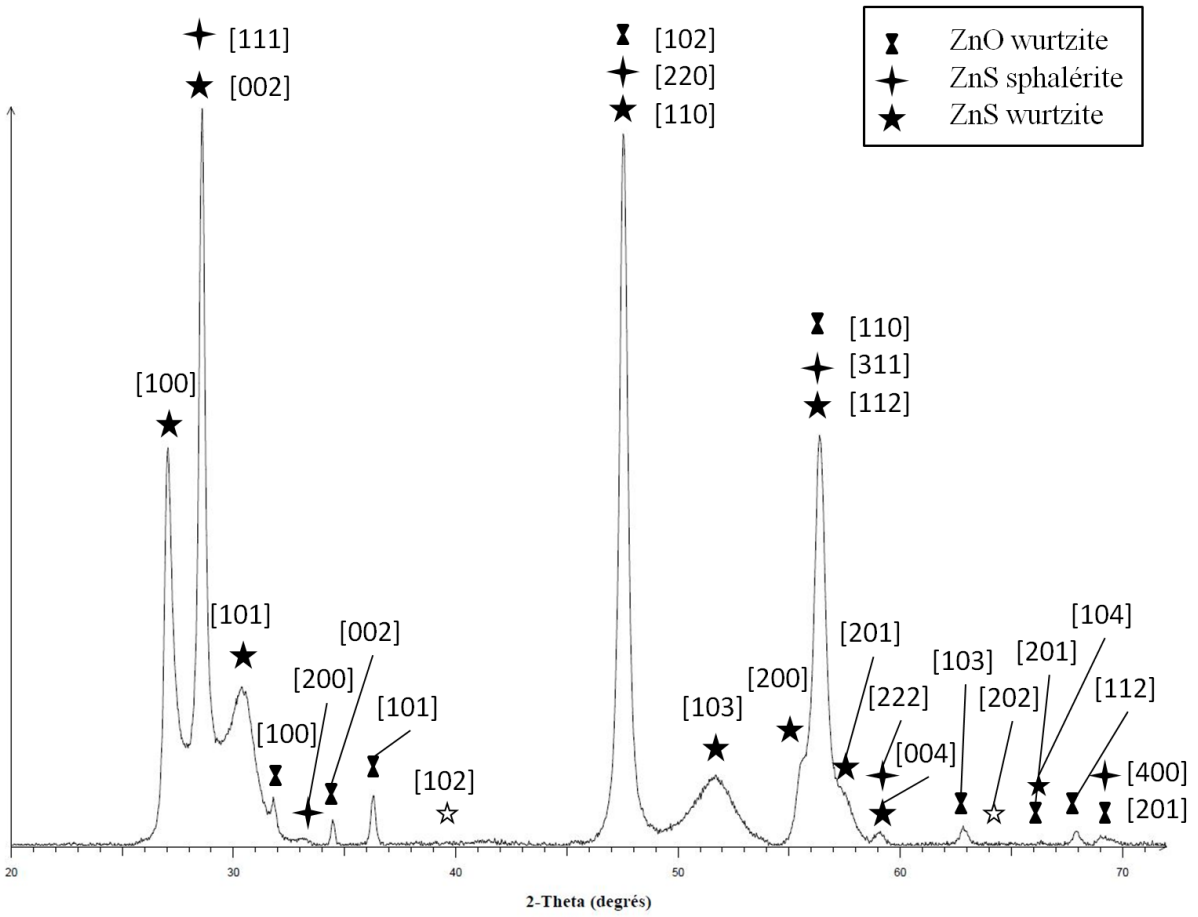


Figure 3. 6 : Diffractogramme de l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate après sulfuration à 305°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Présence des phases ZnO wurtzite, ZnS wurtzite et ZnS sphalérite. Les étoiles à fond vide correspondent aux positions des pics de diffraction de la phase ZnS wurtzite devant apparaître mais qui ne sont pas détectés.

2.3. Calcul de l'énergie d'activation apparente à haute température

Afin de compléter l'étude précédente, un second test d'affinité a été réalisé à plus haute température, entre 400°C et 700°C, la pression partielle de H_2S restant fixée à 0,47 bar. Dans ces conditions de température, la vitesse de la réaction de sulfuration est considérablement augmentée, et la comparaison entre les données récoltées est rendue plus difficile sur l'échantillon de référence de ZnO copré-nitrate en raison de sa réactivité importante. Afin que les données obtenues par thermogravimétrie soient exploitables, des expériences de sulfuration ont été réalisées sur l'échantillon ZnO calci-nitrate. Cet échantillon, qui possède la particularité d'avoir une très faible surface spécifique ($S_{spé}$ = 0,05 $m^2.g^{-1}$) et une réactivité moindre vis-à-vis de la réaction avec H_2S, rend possible une étude à plus haute température. Les courbes donnant l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps pour les

différentes températures sont présentées Figure 3. 7. Les résultats bruts étant très bruités, les courbes ont été lissées afin d'être plus lisibles par la méthode des moindres carrés *via* le logiciel Indigo (logiciel développé par IFPEn, non-référencé). On constate que même à 700°C, le degré d'avancement ne dépasse pas une valeur de 0,35 ce qui contraint de réaliser le test d'affinité pour des degrés d'avancement plus faibles que précédemment. Les valeurs de $ln\ b^r_s$ ont donc été calculées pour des taux d'avancement de 0,05 ; 0,10 et 0,15. La courbe cinétique obtenue lors de l'expérience de sulfuration conduite à 600°C est utilisée comme courbe de référence (T_r).

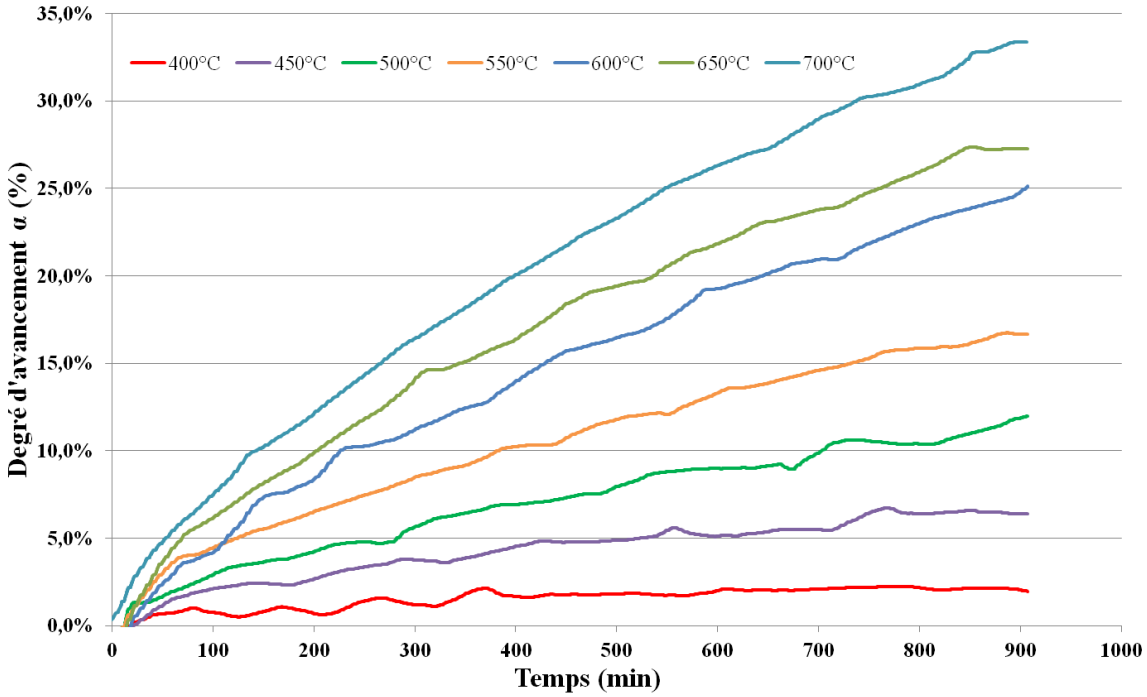


Figure 3. 7 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration de l'échantillon de ZnO calci-nitrate à 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C et 700°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les diagrammes de type Arrhenius montrant la variation de $ln\ b^r_s$ en fonction de la température inverse sont présentées sur la Figure 3. 8. Les pentes des droites de régression obtenues aux différentes valeurs d'avancement sont également très similaires. Les énergies d'activation apparentes calculées sont comprises entre 45 et 55 kJ.mol^{-1} selon les valeurs d'avancement. Ces valeurs sont proches de celles obtenues à plus basse température pour un faible avancement (E_a = 58 kJ.mol^{-1} à α = 0,15), ce qui tendrait à indiquer que l'étape limitante de la réaction reste identique entre 230°C et 700°C.

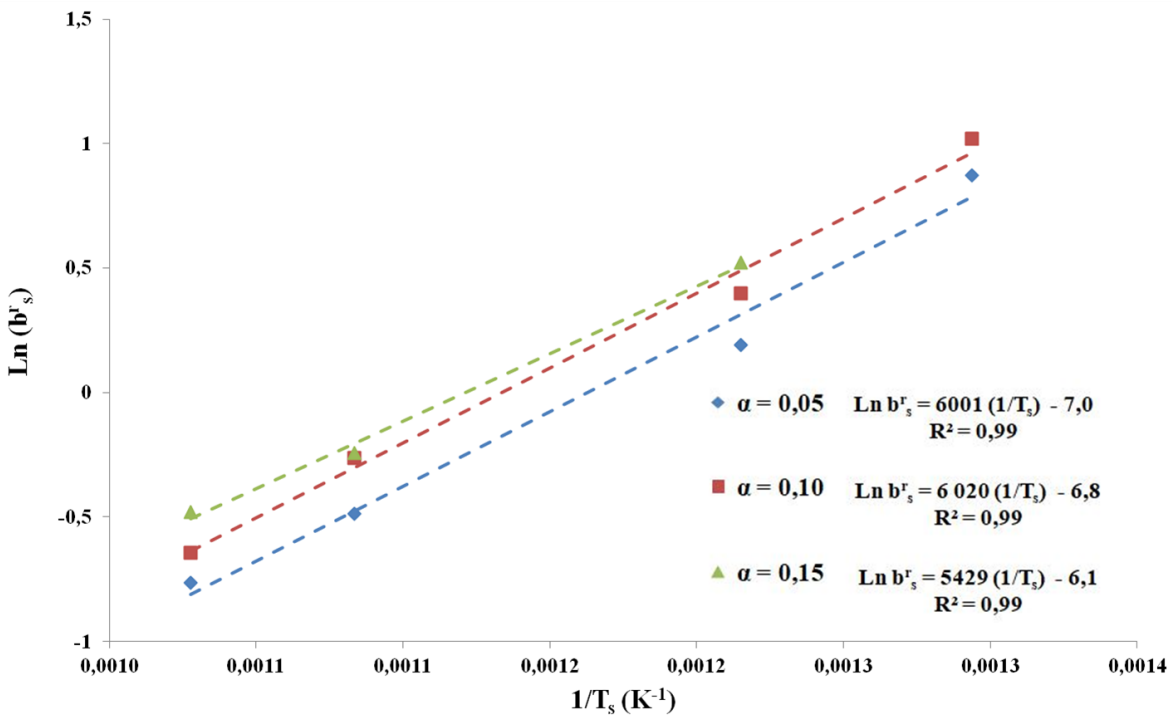


Figure 3. 8 : Tracé du ln b^r_s en fonction de $1/T_S$ pour des degrés d'avancement de 0,05 ; 0,10 et 0,15 lors de la sulfuration du ZnO calci-nitrate entre 400°C et 700°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les observations par microscopie électronique (Figure 3. 9) montrent la formation d'une couche de ZnS d'apparence plus rugueuse en surface des particules (clichés c, d, e et h). En effet, la surface des particules de ZnO initiale (clichés a et b) semble être totalement recouverte par ZnS même lorsque l'avancement de la réaction est très faible. Ceci est constaté de manière particulière sur l'échantillon sulfuré à 400°C (clichés c et d) pour lequel le degré d'avancement ne dépasse pas 2,5%. La présence de petites cavités est constatée sur les particules de ZnO sulfurées à 550°C (cliché f). Il est à noter que des cavités de plus faible diamètre sont visibles sur l'échantillon de ZnO calci-nitrate avant sulfuration (cliché b), probablement formées par l'évacuation des gaz produits par la réaction de synthèse du ZnO lors de la calcination du précurseur nitrate de zinc hydraté (formation de NO_3, O_2 et H_2O). De plus, la présence de particules complètement creuses sur l'échantillon sulfuré à 700°C (cliché g) indique que la croissance de la couche de sulfure de zinc semble toujours se faire *via* un mécanisme de croissance externe, comme pour l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate et donc quelle que soit la température de réaction.

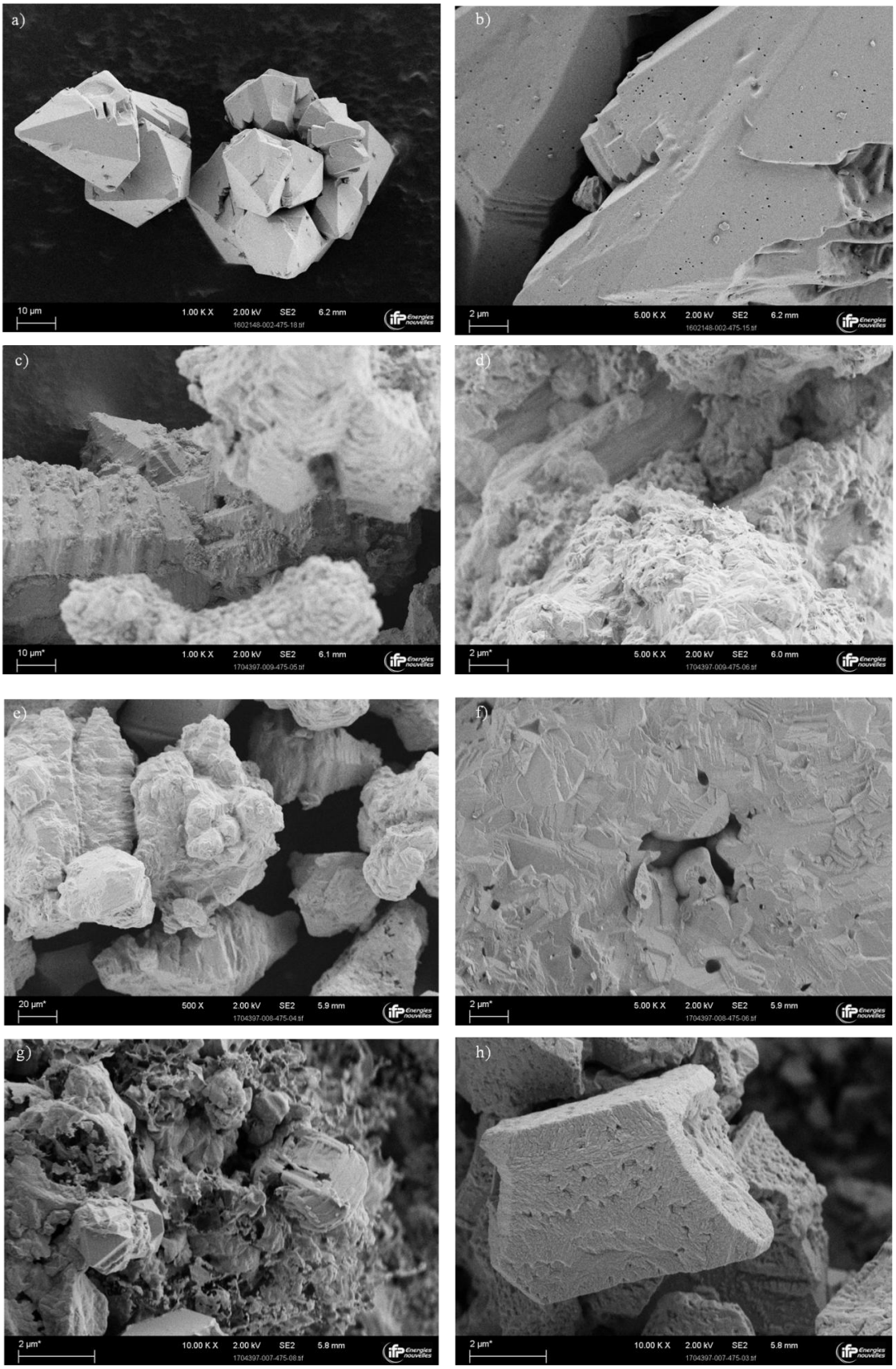


Figure 3. 9 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO calci-nitrate avant (a et b) et après sulfuration à 400°C (c et d), à 550°C (e et f) et 700°C (g et h) sous P_{H2S} = 47 mbar.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus par *L. Neveux*[1], nous observons que les énergies d'activation E_a varient beaucoup selon les caractéristiques du ZnO utilisé. Les valeurs de E_a reportées par *L. Neveux*[1] sont comprises entre 95 et 180 kJ.mol^{-1} selon le degré d'avancement et le type d'échantillon de ZnO étudié (ZnO issus de différentes méthodes de synthèse et présentant des morphologies variées) lors d'expériences de sulfuration réalisées dans des conditions de température et de pression similaires. Par ailleurs, les observations menées par microscopie électronique à balayage indiquent que la croissance de ZnS semble toujours se faire *via* un mécanisme de croissance externe quelle que soit la température. Ceci tendrait à suggérer *a minima* que les mécanismes des phénomènes de diffusion à l'état solide à l'origine du sens de croissance sont inchangés sur toute la gamme de température considérée et ce, quelle que soit la morphologie des particules de ZnO.

Dans la suite, nous nous intéresserons à la réaction de sulfuration de particules de ZnO dopées.

3. Influence du dopage sur la cinétique de sulfuration de ZnO

La cinétique de sulfuration de ZnO étant limitée par la diffusion des éléments à l'état solide, nous cherchons à étudier l'impact du dopage de l'oxyde de zinc initial. L'amélioration de la compréhension de ce phénomène, qui est un des objectifs majeurs de cette étude, permettrait de contrôler la vitesse de réaction (en l'augmentant ou la ralentissant) en ouvrant la porte à des potentielles améliorations sur différentes applications. Pour ce faire, les échantillons de ZnO dopés par l'aluminium, le gallium et le lithium dont les synthèses et les caractérisations ont été présentées dans le Chapitre 2 Section 2.3, ont été sulfurés à 300°C sous P_{H2S}=47 mbar en thermobalance. Les courbes cinétiques, ainsi que les caractérisations des solides obtenus, ont ensuite été comparées aux données de l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate, afin d'observer d'éventuelles modifications de mécanisme ou de cinétique.

3.1. Sulfuration des oxydes de zinc dopés à l'aluminium

Concernant les échantillons dopés à l'aluminium, on constate sur la Figure 3. 10 que les vitesses de sulfuration des échantillons sont qualitativement du même ordre de grandeur comparées à la vitesse de sulfuration de l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate préparé dans les mêmes conditions. L'ensemble des résultats obtenus montre globalement une

diminution de la vitesse de sulfuration pour les échantillons dopés à l'aluminium. Cependant, une corrélation directe entre la concentration d'agent dopant et la vitesse n'est pas observée. Un comportement substantiellement différent est observé pour l'échantillon ZnO:Al 0,78% at., pour lequel une diminution plus marquée de la vitesse de sulfuration est observée.. Ces résultats sont de prime abord en contradiction avec les valeurs de surface spécifique des échantillons de ZnO:Al, toutes au moins supérieures ou équivalentes à celle du ZnO copré-nitrate de référence. En se basant uniquement sur cette constatation, une augmentation de la vitesse de sulfuration pour les échantillons dopées à l'aluminium serait attendue par rapport à l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate.

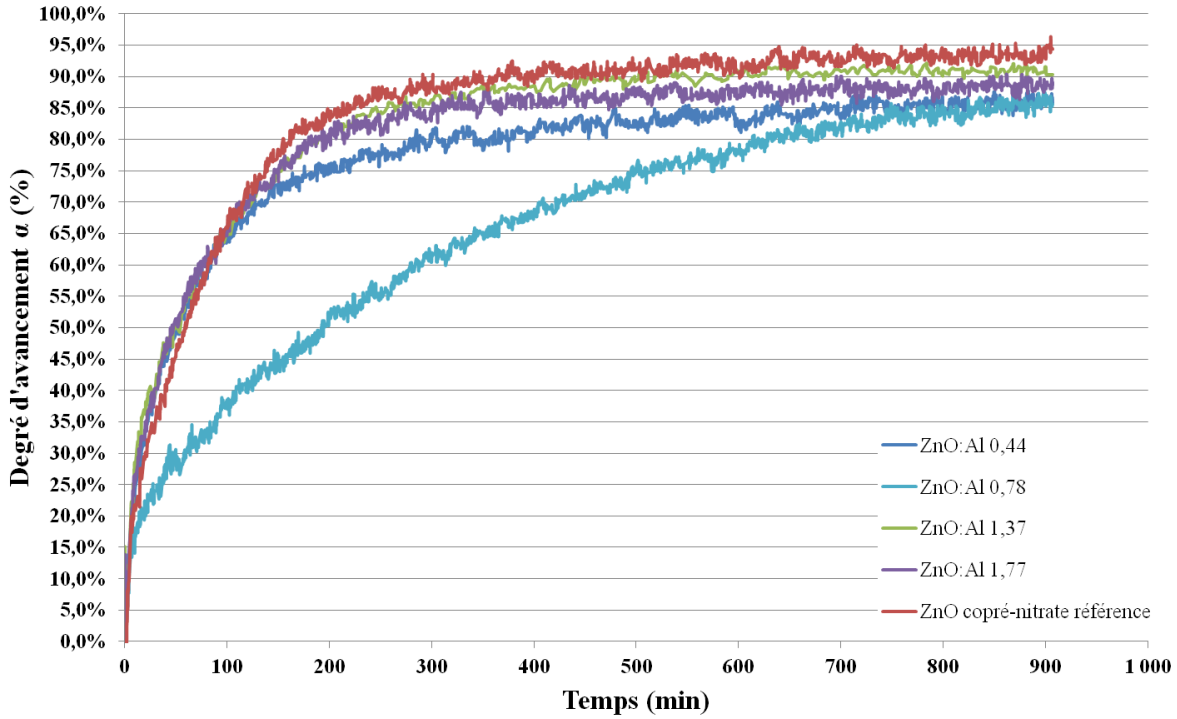


Figure 3. 10 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration des échantillons ZnO copré-nitrate (référence) et ZnO:Al 0,44%at., 0,78%at., 1,37%at. et 1,77%at. à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les caractérisations par DRX des différents échantillons, reportées sur la Figure 3. 11, montrent un léger changement concernant le nombre de phases formées. Quelle que soit la teneur d'aluminium introduite dans les échantillons dopés, la phase ZnS sphalérite (pic situé à 33°) n'est pas détectée. Par ailleurs, la présence de ZnO est constatée pour chacun des échantillons.

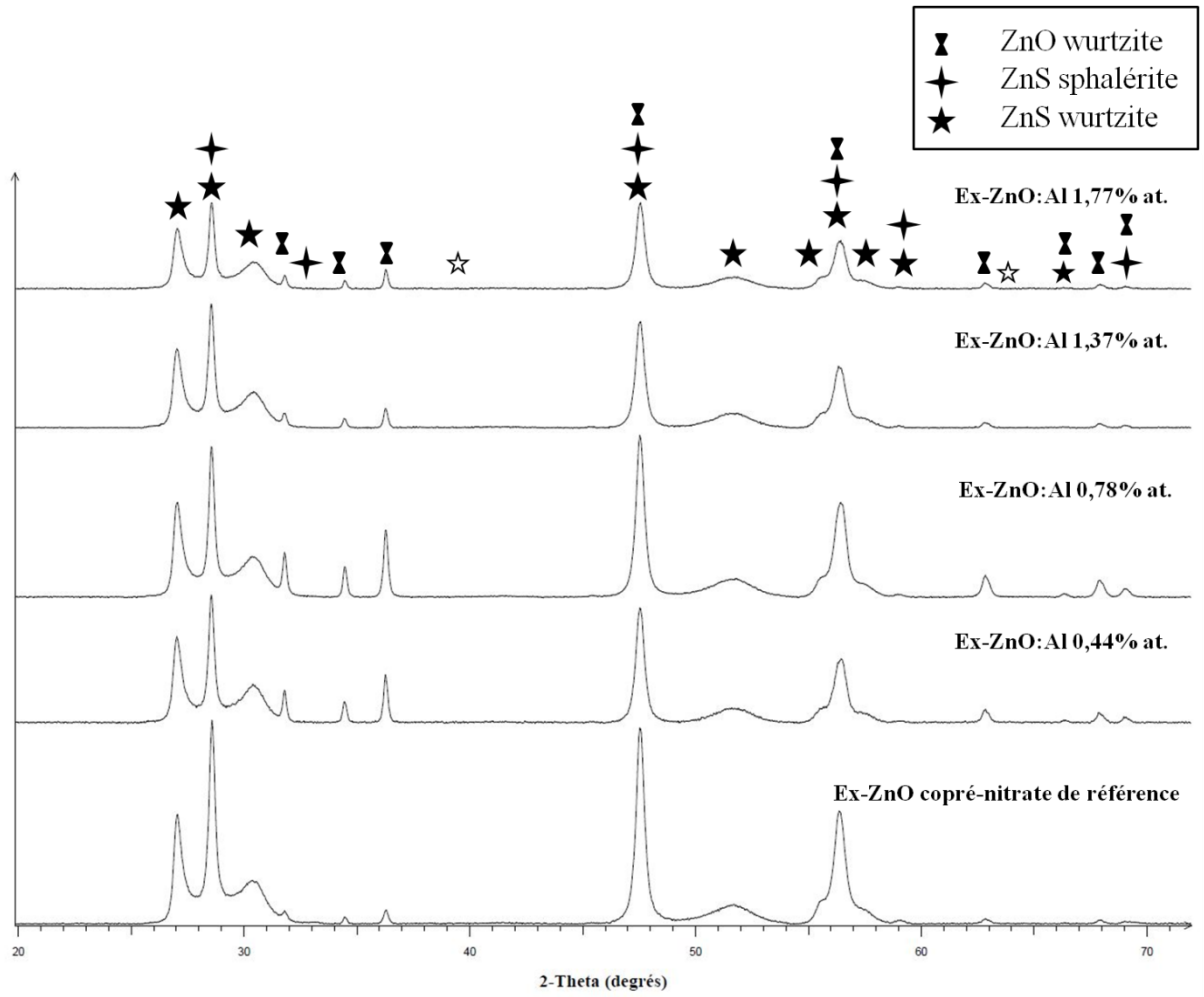


Figure 3. 11 : Diffractogrammes des échantillons de référence ZnO copré-nitrate et ZnO:Al après sulfuration à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Présence des phases ZnO wurtzite, ZnS wurtzite et ZnS sphalérite dans chacun des échantillons. Les étoiles à fond vide correspondent aux positions des pics de diffraction de la phase ZnS wurtzite devant apparaître mais qui ne sont pas détectés.

Les clichés obtenus par MEB reportés sur la Figure 3. 12 sont très similaires quel que soit le type d'échantillon. On observe la formation de tubes creux de particules de ZnS dont la surface est d'aspect très striée. Certaines particules semblent soudées entre elles. Du fait de la présence de cavités toujours visibles (particules creuses), le sens de croissance de la couche de ZnS reste *a priori* inchangé.

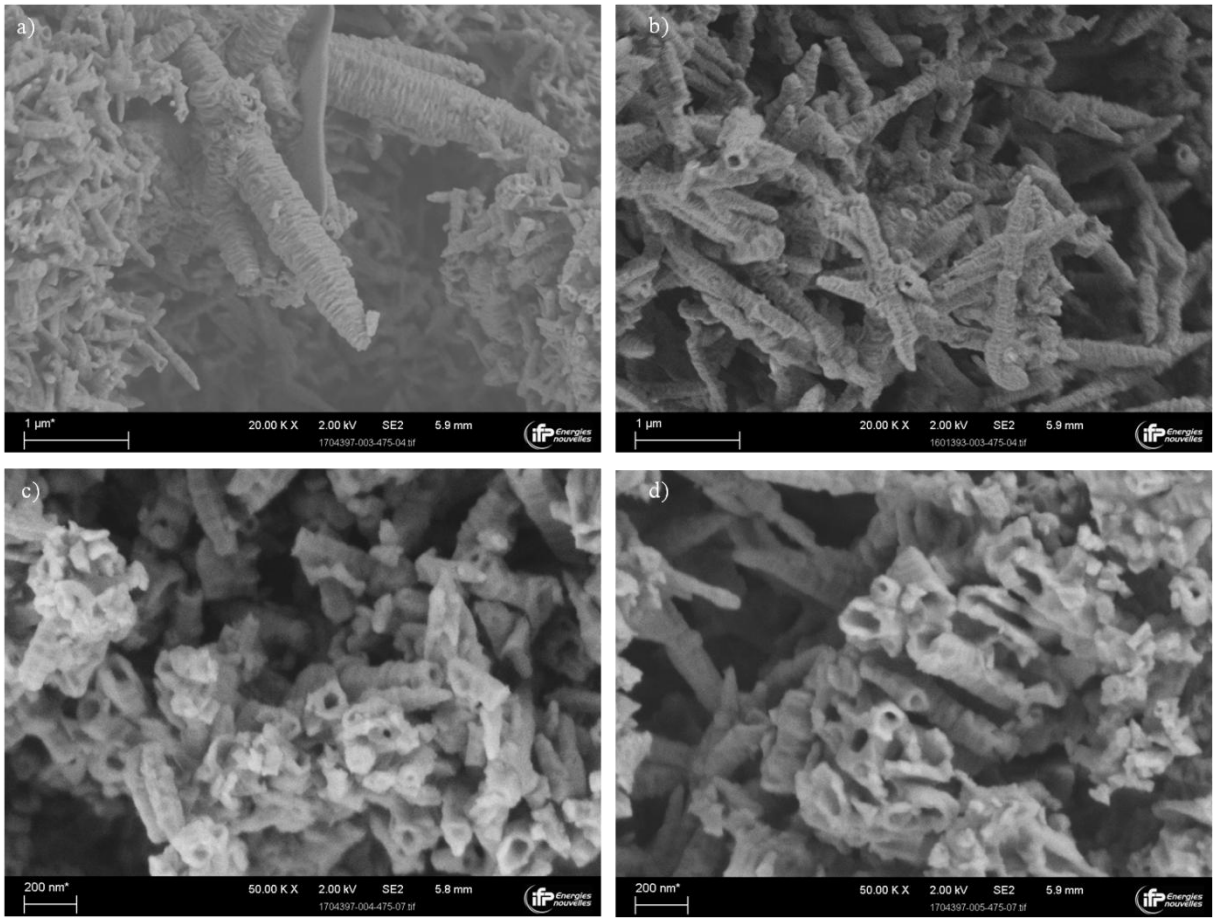


Figure 3. 12 : Clichés MEB des échantillons ZnO:Al a) 0,44% at., b) 0,78% at., c) 1,33% at. et d) 1,77% at. sulfurés à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Des expériences ont été réalisées sur l'échantillon de ZnO copré-nitrate (2), avant et après imprégnation de particules de boehmite. L'étape d'imprégnation de l'échantillon de ZnO par des particules de boehmite (*cf.* Chapitre 2 Section 2.3.3) entraîne une augmentation de la surface spécifique de l'échantillon, attribuable à la présence de particules de boehmite de surface spécifique supérieure à celle des particules de ZnO de départ.

En effet, considérant la surface spécifique des particules de boehmite utilisées pour l'imprégnation du ZnO (320 $m^2.g^{-1}$) ainsi que les quantités introduites, on peut estimer la surface spécifique correspondant aux particules de ZnO contenues dans l'échantillon imprégné (*cf.* Equation 3.1). Ce faisant, on retrouve effectivement la valeur de surface spécifique de l'échantillon avant imprégnation dont les valeurs sont présentées Tableau 3. 1.

Tableau 3. 1 : Surfaces spécifiques de l'échantillon ZnO copré-nitrate (2) avant et après imprégnation mesurées par adsorption de Kr. Estimation de la surface spécifique attribuée aux particules de ZnO après imprégnation. L'incertitude associée à la mesure est de 10%.

Echantillon	$S_{Spécifique\ mesurée}$ ($m^2.g^{-1}$)	$S_{Spécifique\ ZnO\ accessible}$ ($m^2.g^{-1}$)
ZnO copré-nitrate(2)	3,2	/
ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH	5,3	3,2

Des expériences de sulfuration suivies par ATG réalisées dans les mêmes conditions de température et de pression ont été réalisées sur les deux échantillons. Les expériences révèlent des cinétiques de sulfuration similaires pour les deux échantillons (Figure 3. 13). Malgré des valeurs de surface spécifique différentes, la présence de particules de boehmite en surface du ZnO ne semble donc pas influencer la cinétique de sulfuration.

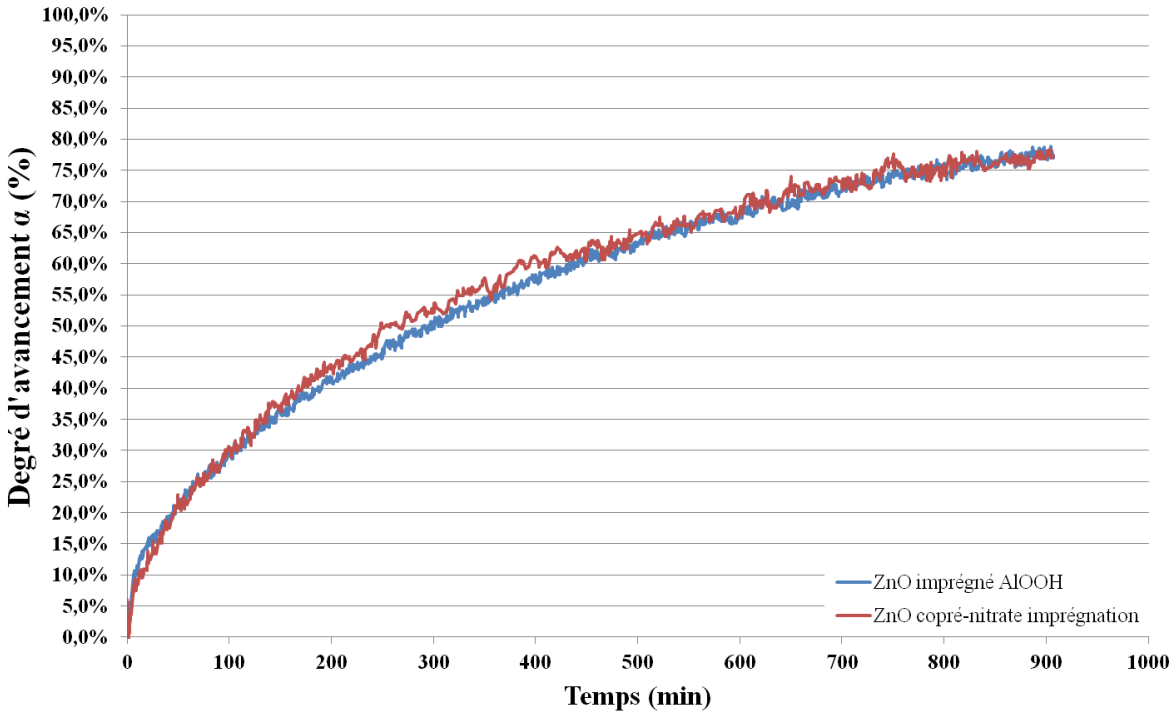


Figure 3. 13 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration du ZnO copré-nitrate (2) et du ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Les caractérisations DRX présentées sur la Figure 3. 14 et les clichés MEB reportés sur la Figure 3. 15 de la phase sulfurée sont similaires aux résultats obtenus pour l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate. On constate par ailleurs que la phase ZnS sphalérite est à nouveau détectée. Les particules de boehmite visibles sur les clichés (c) et (d) ne semblent pas avoir été impactées par l'étape de sulfuration et possèdent une texture similaire à l'échantillon avant sulfuration.

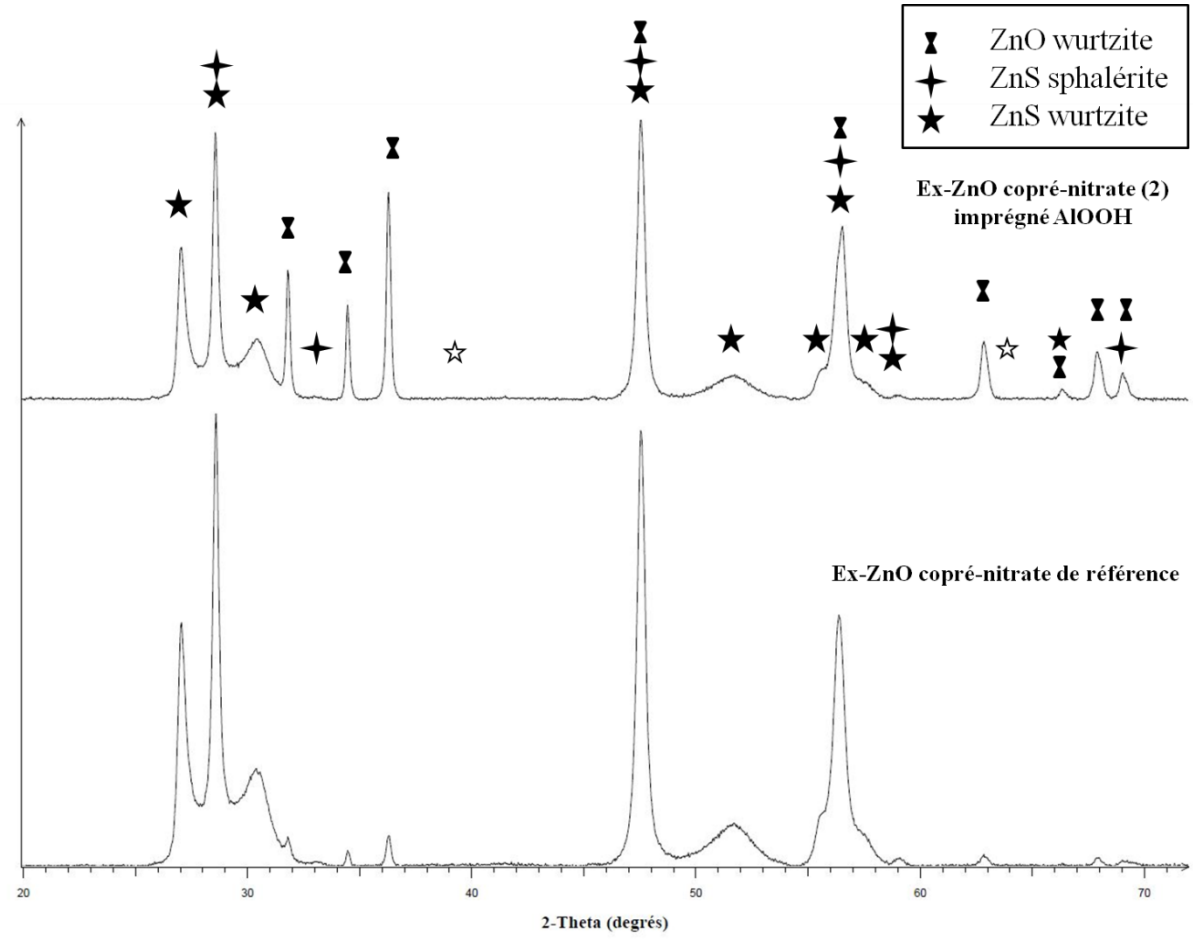


Figure 3. 14 : Diffractogrammes des échantillons de ZnO copré-nitrate (2) imprégné AlOOH et de l'échantillon de référence ZnO copré-nitrate après sulfuration à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Présence des phases ZnO wurtzite, ZnS wurtzite et ZnS sphalérite dans chacun des échantillons. L'échantillon sulfuré de ZnO copré-nitrate (2) avant imprégnation par AlOOH n'est pas représenté car la trop faible quantité d'échantillon récoltée après sulfuration n'a pas permis de réaliser l'analyse. Les étoiles à fond vide correspondent aux positions des pics de diffraction de la phase ZnS wurtzite devant apparaître mais qui ne sont pas détectés.

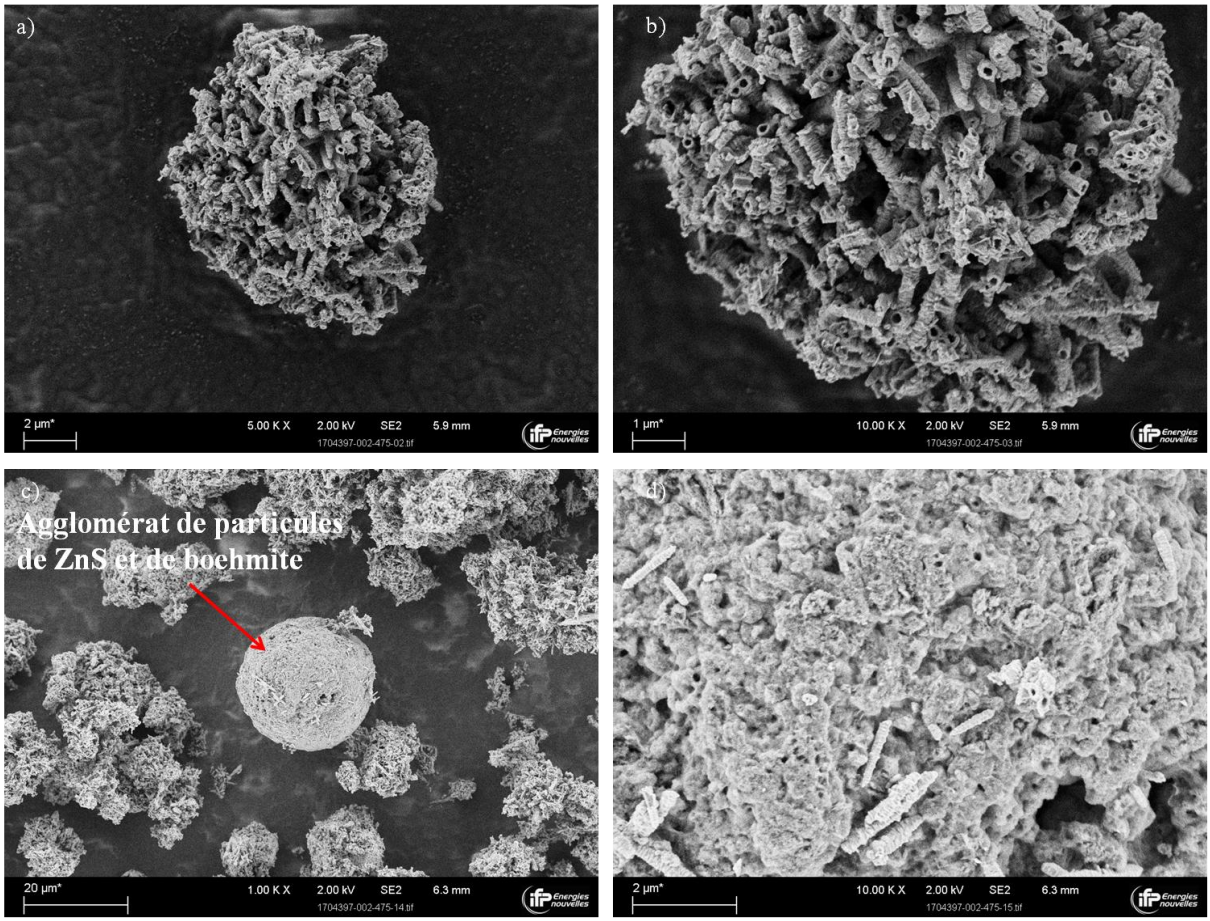


Figure 3. 15 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO copré-nitrate (2) imprégné avec AlOOH sulfuré à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Les différents clichés correspondent à des agglomérats de particules de ZnS et de particules de boehmite. Le cliché (d) est un agrandissement de la surface de l'agglomérat de boehmite et de particules de ZnS situé au centre du cliché (c).

Ces observations peuvent être utilisées pour interpréter les résultats obtenus dans le cas des échantillons ZnO:Al. En effet, on sait des caractérisations détaillées de ces solides dans la Section 2.3.2 que la synthèse par précipitation des échantillons ZnO:Al s'est accompagnée de la formation de petites particules d'une phase secondaire, potentiellement de type boehmite AlOOH ou $ZnAl_2O_4$. Du fait des petites dimensions de ces particules en comparaison des particules de ZnO, celles-ci peuvent potentiellement développer une surface spécifique importante.

On constate que les échantillons ZnO:Al 0,44% at., 0,78% at., 1,37% at. et 1,77% at. présentent effectivement des valeurs de surface spécifique mesurées par adsorption de Kr supérieures à celle de l'échantillon de ZnO de référence (*cf.* Tableau 3. 2). En revanche, les particules de boehmite AlOOH et de $ZnAl_2O_4$ ne sont pas sensibles à la sulfuration.[10,11] On a

cherché à estimer par le calcul la valeur de la surface spécifique attribuable aux particules de ZnO (boehmite exclue) réactives avec H_2S. Pour cela, la formation de boehmite AlOOH comme phase secondaire non sensible à la sulfuration a été supposée, dans la mesure où elle est obtenue typiquement lors de la précipitation d'ions aluminium seuls en solution. Une surface spécifique similaire à celle de la boehmite utilisée lors de l'imprégnation a été considérée pour cette phase, soit 320 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur est par ailleurs cohérente en terme d'ordre de grandeur pour des particules de boehmite obtenues par précipitation dans des conditions similaires.[12] On a également supposé que l'ensemble de l'aluminium introduit lors de la synthèse précipitait sous forme de boehmite AlOOH (pas d'intégration à la phase ZnO). La surface spécifique du ZnO réellement disponible pour la réaction de sulfuration a été estimée par soustraction de la surface spécifique de la boehmite en fonction du taux d'aluminium présent dans l'échantillon selon l'Equation 3.1.

$$S_{spécifique\ ZnO\ accessible} = S_{Spécifique\ mesurée} - S_{Spécifique\ boehmite} \times x_{Al} \qquad \textbf{Equation 3.1}$$

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3. 2.

Tableau 3. 2 : Surfaces spécifiques des échantillons des solides ZnO:Al et de référence ZnO copré-nitrate mesurées par adsorption de Kr, et par estimation de la surface spécifique attribuée aux particules de ZnO. L'incertitude associée à la mesure des surfaces spécifiques est de 10%.

Echantillon	$S_{Spécifique\ mesurée}$ ($m^2.g^{-1}$)	$S_{SpécifiqueZnO\ accessible}$ ($m^2.g^{-1}$)
ZnO:Al 0,44%	9,0	7,6
ZnO:Al 0,78%	6,7	4,2
ZnO:Al 1,37%	11,9	7,6
ZnO:Al 1,77%	13,0	7,5
ZnO copré-nitrate	7,8	/

On constate que les valeurs de surface attribuables aux particules de ZnO sont bien inférieures aux valeurs mesurées par adsorption de Kr. Si on considère les hypothèses précédentes (aluminium non inséré dans la phase ZnO, et présent sous forme de particules d'oxyde de forte surface spécifique), les particules de ZnO des échantillons possédant 0,44%, 1,37% et 1,77% at. d'aluminium auraient alors une surface spécifique similaire à celle du ZnO copré-nitrate. Ceci pourrait ainsi expliquer le comportement similaire observé pour ces échantillons lors des expériences de sulfuration suivies par ATG. D'après les valeurs brutes mesurées et

estimées, les particules de ZnO contenues dans l'échantillon possédant 0,78% at. d'aluminium présenteraient une surface spécifique plus faible, ce qui expliquerait dans ce cas particulier la cinétique de sulfuration plus lente constatée par rapport au solide de référence.

Ces observations tendent à indiquer que la majorité de l'aluminium présent n'est pas intégrée à la phase ZnO, et que sa présence supposée majoritairement sous forme de particules d'oxyde autre que ZnO n'affecte pas de manière significative la réaction de sulfuration. Les différences constatées en termes de conversion des échantillons de ZnO:Al (excepté le solide ZnO:Al 0,78% at.) ne sont pas facilement interprétables, voir significatives, contenu des incertitudes de mesure et liées aux caractérisations des solides.

3.2. Sulfuration de l'oxyde de zinc dopé au gallium

Des expériences de sulfuration de l'oxyde de zinc dopé gallium ont été réalisées par ATG. Les courbes obtenues donnant le degré d'avancement en fonction du temps sont présentées sur la Figure 3. 16. Afin de répondre aux questions soulevées à la fin de la Section 3.1, deux expériences identiques ont été réalisées avec l'objectif d'estimer la répétabilité de la mesure. Les résultats obtenus sont parfaitement reproductibles. On constate que la cinétique de sulfuration de cet échantillon est légèrement plus lente que celle du ZnO copré-nitrate de référence, bien que les deux échantillons possèdent des surfaces spécifiques proches (7,3 $m^2.g^{-1}$ pour l'échantillon ZnO :Ga 0,68 % at. contre 7,8 $m^2.g^{-1}$ pour l'échantillon ZnO copré-nitrate, la différence est inférieure à l'incertitude de mesure).

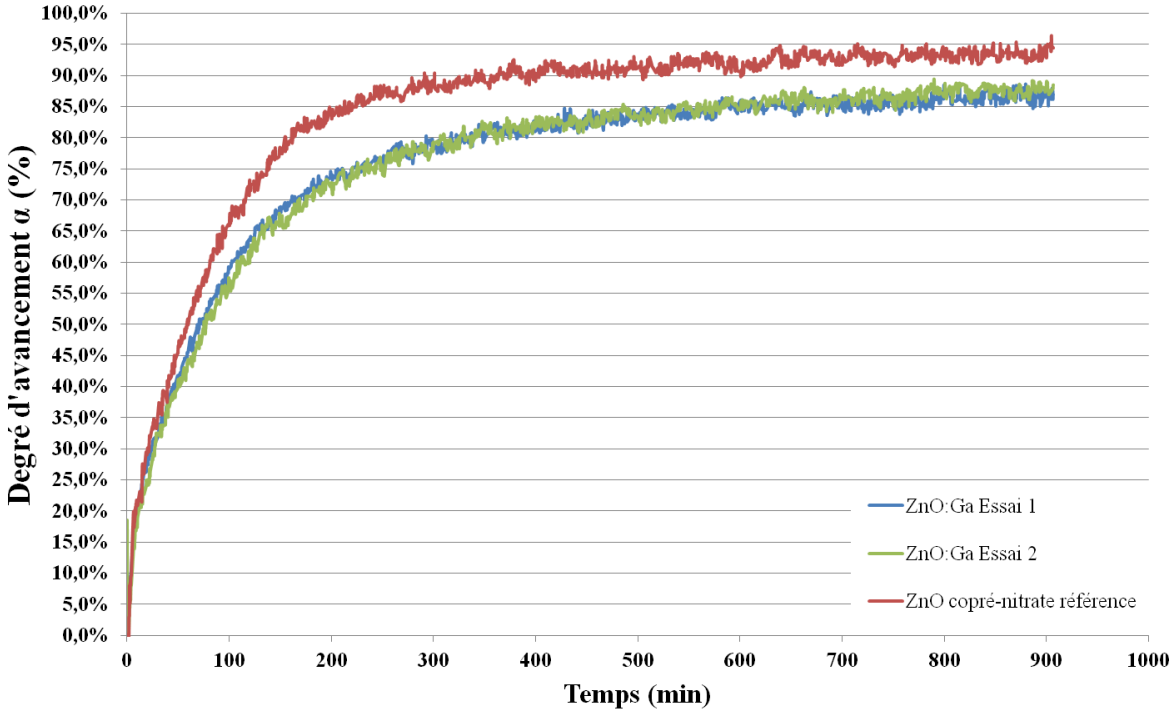


Figure 3. 16 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration des échantillons ZnO copré-nitrate (référence) et ZnO:Ga 0,68% at. à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Le diffractogramme reporté sur la Figure 3. 17 ne révèle aucune phase supplémentaire ou différente mettant en jeu du gallium. Après sulfuration, la présence de ZnO résiduel est plus importante dans l'échantillon ZnO:Ga que dans l'échantillon ZnO copré-nitrate, en accord avec les avancements de réaction plus faibles déterminés par ATG. Les observations microscopiques réalisées sur les échantillons après sulfuration (Figure 3. 18) révèlent la formation des objets habituels, à savoir des tubes de ZnS creux. Il est toutefois difficile de conclure quant à une modification de la cinétique due à la présence de gallium, les écarts constatés pouvant également être liés à une différence de morphologie des particules (facteur S_{m2} et S_{m5} de la loi cinétique présentée Section 4.4 du Chapitre 1). Afin de pouvoir conclure concernant de potentiels effets consécutifs à la présence de gallium, il aurait été nécessaire de synthétiser des échantillons possédant des concentrations de gallium différentes et des surfaces spécifiques proches, tel que réalisé lors de l'étude sur l'aluminium.

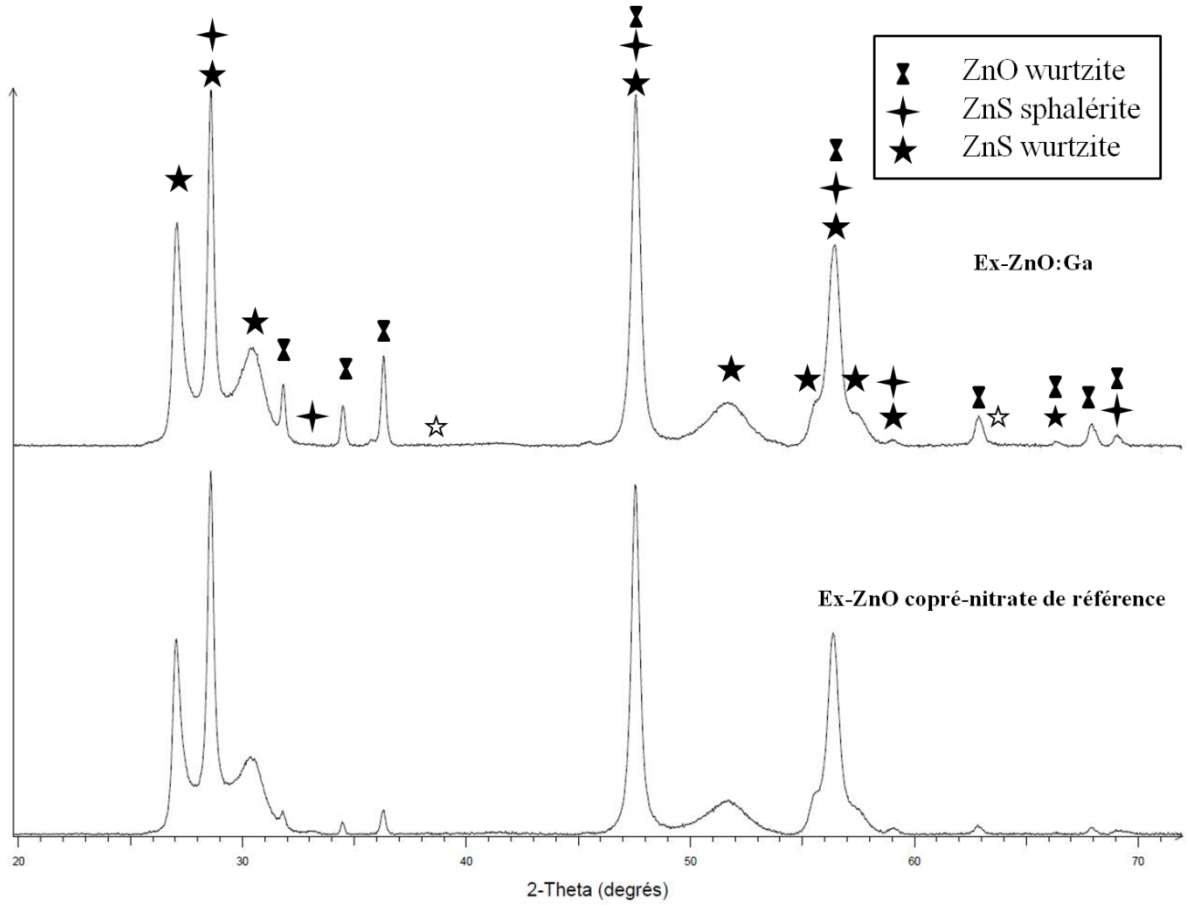


Figure 3. 17 : Diffractogrammes des échantillons de ZnO:Ga 0,68% at. et ZnO copré-nitrate (référence) après sulfuration à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Présence des phases ZnO wurtzite, ZnS wurtzite et ZnS sphalérite dans chacun des échantillons. Les étoiles à fond vide correspondent aux positions des pics de diffraction de la phase ZnS wurtzite devant apparaître mais qui ne sont pas détectés.

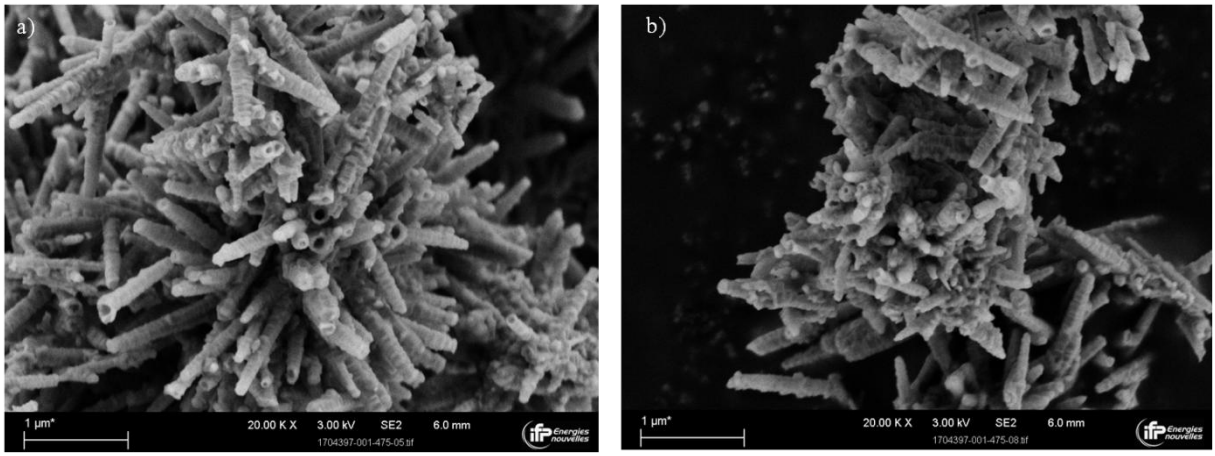


Figure 3. 18 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO:Ga 0,68% at. sulfuré à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

3.3. *Sulfuration de l'oxyde de zinc dopé lithium*

On constate une légère différence entre les cinétiques de sulfuration des solides ZnO copré-nitrate de référence et ZnO:Li (*cf.* Figure 3. 19). Etant donné la faible quantité de lithium (0,02% at.) présente dans l'échantillon dopé, ainsi que les incertitudes associées aux mesures de cinétique de sulfuration par ATG, on ne peut pas considérer les écarts constatés comme exclusivement attribuable au dopage. Cet écart, faible, est aussi potentiellement attribuable aux différences de surface spécifique et de morphologie entre les deux échantillons.

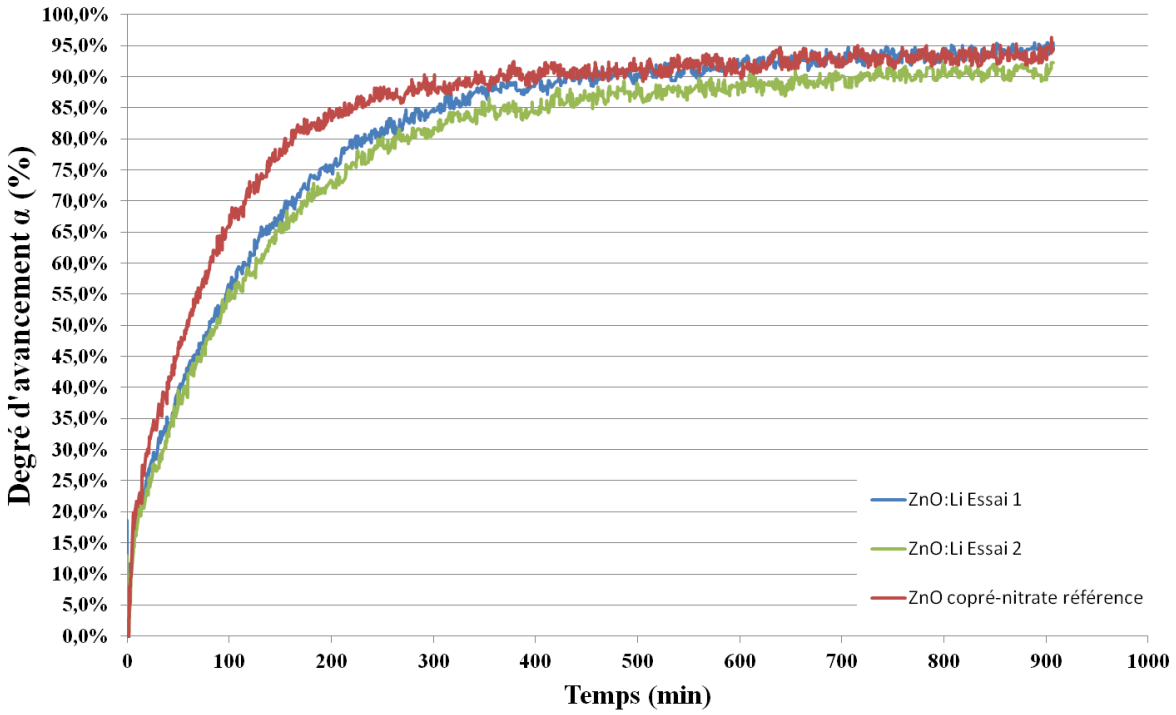


Figure 3. 19 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration des échantillons ZnO copré-nitrate (référence) et ZnO:Li 0,02% at. à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

Comme le laissaient présager les expériences de sulfuration et les caractérisations du solide initial, les diffractogrammes (Figure 3. 20) et les clichés MEB des solides après sulfuration (Figure 3. 21) ne montrent aucun changement par rapport au ZnO copré-nitrate. Les phases détectées correspondent par ordre d'abondance aux phases ZnS wurtzite, ZnO wurtzite et ZnS sphalérite. Le sens de croissance de la phase ZnS reste inchangé, la formation de particules creuses de ZnS étant toujours observée.

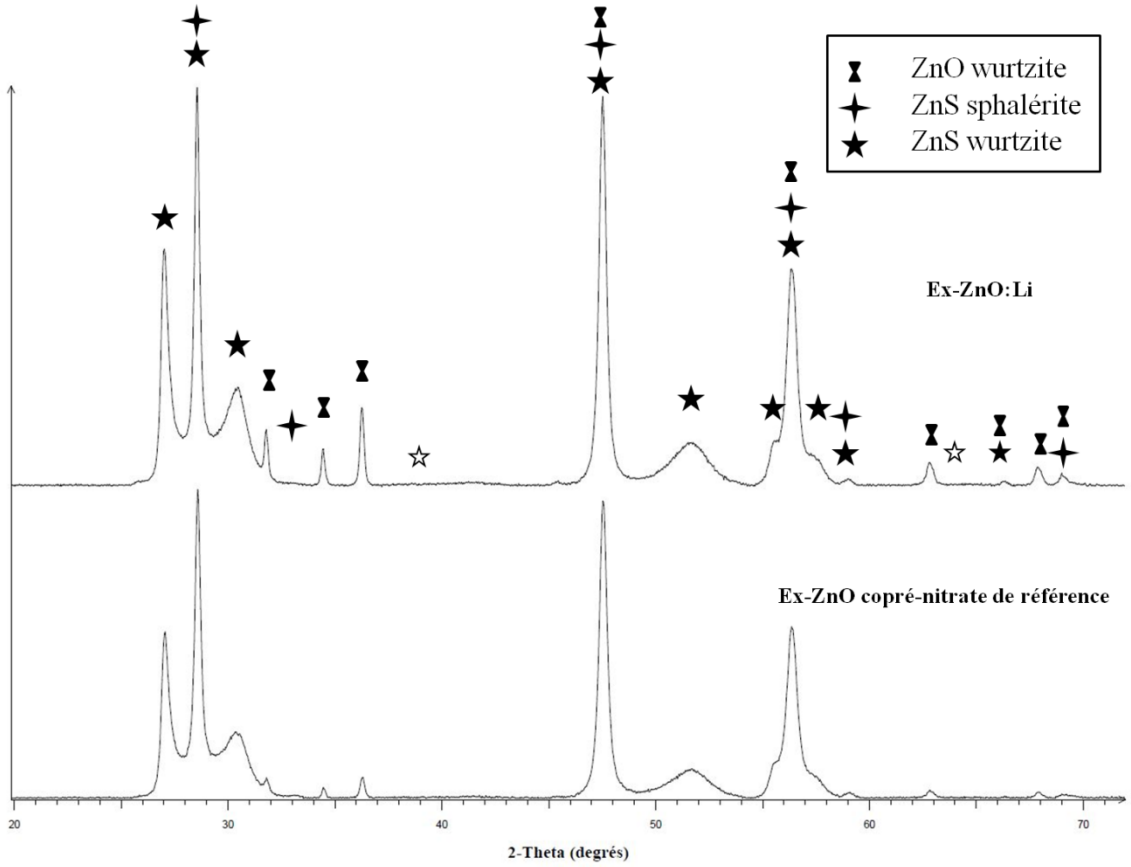


Figure 3. 20 Diffractogrammes des échantillons ZnO:Li 0,02% at. et ZnO copré-nitrate (référence) après sulfuration à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Présence des phases ZnO wurtzite, ZnS wurtzite et ZnS sphalérite dans chacun des échantillons. Les étoiles à fond vide correspondent aux positions des pics de diffraction de la phase ZnS wurtzite devant apparaître mais qui ne sont pas détectés.

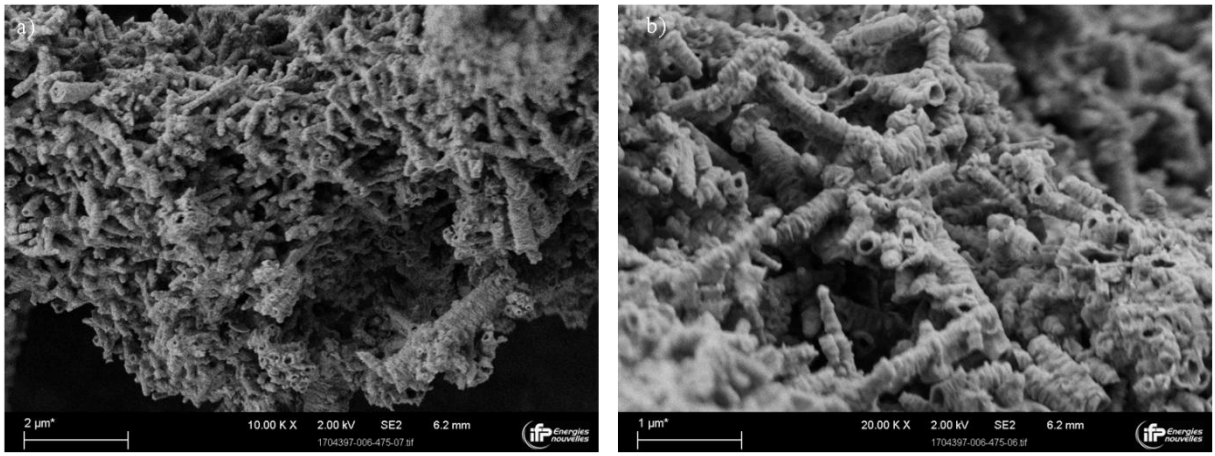


Figure 3. 21 : Clichés MEB de l'échantillon de ZnO:Li 0,02% at. après sulfuration à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar.

4. Conclusions

En résumé des observations faites lors de cette étude, indépendamment de la morphologie et de la surface spécifique de l'échantillon initial, les énergies d'activation apparentes de la réaction de sulfuration de ZnO sont identiques pour un degré d'avancement donné, sur une plage de température de 230°C à 700°C. Par conséquent, sur la plage de conditions opératoires explorées, la température ne semble pas avoir d'influence sur l'étape limitante de la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc.

Une seconde partie de ce travail expérimental a été consacrée à l'étude de l'influence du dopage de ZnO sur la cinétique de la réaction de sulfuration. La méthodologie mise en place n'a cependant pas permis de conclure quant à un effet de la présence de dopant sur les cinétiques de réaction. Le dopage de l'oxyde de zinc a été très difficile à réaliser et à contrôler avec les méthodes de synthèse mises en œuvre (présence de phase AlOOH ou $ZnAl_2O_4$ dans les échantillons préparés en présence d'aluminium par exemple). Comme mentionné précédemment dans le Chapitre 2 Section 4, d'autres voies de synthèse existent et auraient été *a posteriori* probablement plus adaptées. Les expériences de sulfuration de l'échantillon ZnO:Ga semblent tout de même indiquer quelques différences par rapport à l'échantillon ZnO copré-nitrate de référence, bien que les deux échantillons possèdent des surfaces spécifiques très proches. L'échantillon Zn:Ga possède une cinétique de sulfuration plus lente, même s'il n'a pas été possible de conclure quant à l'origine exacte des différences observées. Ces différences de réactivité peuvent potentiellement provenir de la morphologie des particules légèrement différente entre les deux échantillons (« grain de riz » dans le cas du ZnO copré nitrate de référence, et bâtonnets hexagonaux d'anisotropie plus marquée dans l'échantillon ZnO:Ga). La morphologie des particules est un paramètre influant sur la cinétique de sulfuration mais qui est resté difficilement contrôlable lors de la synthèse. Bien que non démontré ici, un autre phénomène pouvant expliquer des différences de réactivité entre les solides pourrait être lié à la présence de gallium en insertion ou substitution dans la structure ZnO. Un tel dopage aurait pour effet de modifier la concentration de défauts ponctuels et donc d'impacter la diffusivité des éléments dans les phases ZnO ou ZnS.

Afin de compléter les observations expérimentales, mais également de palier certaine des limitations rencontrées, nous avons cherché à étudier dans la suite de ces travaux les phénomènes de diffusion à l'état solide dans les phases ZnO et ZnS par le biais de méthodes numériques. Au cours de cette approche numérique, nous avons cherché à estimer les

coefficients de diffusion des éléments dans les différentes phases, et à étudier l'impact de la présence de dopants et du caractère mono- ou polycristallin des particules. *In fine*, l'objectif est de préciser la nature des éléments diffusant et les mécanismes de diffusion gouvernant la réaction de sulfuration.

Références

1 L. Neveux, *Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H2S.*, Génie des procédés, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 2011.

2 L. Neveux, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, L. Favergeon and M. Pijolat, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181**–**182**, 508–515.

3 L. Neveux, D. Chiche, J. Pérez-Pellitero, L. Favergeon, A.-S. Gay and M. Pijolat, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, **15**, 1532–1545.

4 S. D. Scott and H. L. Barnes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, **36**, 1275–1295.

5 H. Z. Zhang, F. Huang, B. Gilbert and J. F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 13051–13060.

6 F. Huang and J. F. Banfield, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 4523–4529.

7 S. Li, J. S. Lian and Q. Jiang, *Chemical Physics Letters*, 2008, **455**, 202–206.

8 S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray and B. R. Ratna, *Physical Review B*, 1999, **60**, 9191–9193.

9 M. B. Geilikman, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, **8**, 2–7.

10 S. Y. Jung, S. J. Lee, T. J. Lee, C. K. Ryu and J. C. Kim, *Catalysis Today*, 2006, **111**, 217–222.

11 I. Untea, M. Dancila, E. Vasile and M. Belcu, *Powder Technology*, 2009, **191**, 27–33.

12 D. Chiche, *Synthèse de la boehmite AlOOH en milieu aqueux en présence de complexants organiques polyfonctionnels : contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules*, Science des matériaux, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2007.

Chapitre 4

Modélisation de la diffusion à l'état solide par dynamique moléculaire

1. INTRODUCTION A LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE ET PRESENTATION DU POTENTIEL 153

1.1. METHODES PAR CHAMP DE FORCE 153
1.2. DEFINITION DU POTENTIEL DE COULOMB-BUCKINGHAM 154
1.3. LA POLARISATION IONIQUE 156

2. PARAMETRES DU POTENTIEL DE COULOMB-BUCKINGHAM ET CONCENTRATION DE DEFAUTS 158

2.1. POTENTIEL INTERATOMIQUE POUR ZNO 158
2.2. POTENTIEL INTERATOMIQUE POUR ZNS 159
2.3. CALCUL DE LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 161
2.3.1. Défauts de Schottky 161
2.3.2. Défauts de Frenkel 163
2.3.3. Energie de formation des défauts et stabilité 164
1.3.4 Lien entre coefficients de diffusion calculés et coefficients de diffusion « réels » 170

3. DIFFUSION DANS UN MONOCRISTAL DE ZNO 170

3.1. DIFFUSION LACUNAIRE 170
3.1.1. Méthode 170
3.1.2. Résultats 173
3.2. DIFFUSION INTERSTITIELLE 177
3.2.1. Méthode 177
3.2.2. Résultats 177
3.3. DISCUSSION 182
3.4. EXTRAPOLATION DES RESULTATS A LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 183

4. DOPAGE CATIONIQUE DE ZNO 188

4.1. METHODE 188
4.2. DOPAGE PAR UN CATION MONOVALENT 189
4.3. DOPAGE PAR UN CATION TRIVALENT 191

5. DIFFUSION DANS ZNS 192

5.1. METHODE 192
5.2. DIFFUSION LACUNAIRE 193
5.3. DIFFUSION INTERSTITIELLE 196
5.4. DISCUSSION 201
5.5. EXTRAPOLATION DES RESULTATS A LA CONCENTRATION DE DEFAUTS A L'EQUILIBRE 201

6. DIFFUSION DANS UN POLYCRISTAL DE ZNS 205

6.1. METHODE 205
6.1.1. Création du polycristal 205

6.1.2. Paramètres des simulations 206

6.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS 207

7. DISCUSSION 211

8. CONCLUSIONS 214

RÉFÉRENCES 216

Le Chapitre 1 a montré qu'une large place était donnée dans la littérature aux méthodes numériques pour l'étude des défauts cristallins et de la diffusion dans les oxydes et sulfures. Sont utilisées en particulier des méthodes de calcul quantique *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent de calculer les énergies de formation des défauts ponctuels, de barrière de migration ou encore d'activation de la diffusion. La DFT impose cependant certaines contraintes, en limitant les études à des systèmes de relativement faible dimension (une centaine d'atomes maximum) dans une configuration fixée et à un instant donné, et ne permettent donc pas de remonter à un coefficient de diffusion. Par ailleurs, les techniques de modélisation moléculaire consistent à décrire les matériaux à l'échelle atomique en appliquant des potentiels empiriques ou semi-empiriques afin de prédire leur comportement macroscopique.[1,2]

Ces différentes approches ont notamment été utilisées par *D.J. Binks*[3] et *Wright et Jackson*[4] qui ont proposé un jeu de paramètres pour le potentiel de Buckingham permettant l'étude par dynamique moléculaire des structures ZnO et ZnS. A la lecture de ces travaux, nous avons souhaité mettre en œuvre une approche par dynamique moléculaire pour étudier la diffusion dans ces systèmes. C'est l'objet de ce chapitre dans lequel nous présenterons d'abord brièvement la méthode employée, puis les résultats obtenus pour les phases d'oxyde et de sulfure de zinc éventuellement dopées, et pour des systèmes mono- ou polycristallins.

1. Introduction à la dynamique moléculaire et présentation du potentiel

1.1. Méthodes par champ de force

Les méthodes qui utilisent un champ de force (ou potentiel empirique) consistent à décrire un matériau à l'échelle atomique en appliquant des potentiels empiriques ou semi-empiriques afin de prédire son comportement macroscopique.[1,2] Dans le cas qui nous occupe, ces modèles permettent de décrire les phases cristallines, leur stabilité thermique, leur enthalpie de changement d'état ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique). Ils permettent aussi de prévoir les mécanismes d'endommagement et de rupture ou encore de déterminer les phénomènes de diffusion. Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre les phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

Afin d'extraire ces informations, il est nécessaire de générer un ensemble de configurations représentatif du système étudié permettant de moyenner les propriétés du système au long de la simulation. Dans ce but, la dynamique moléculaire résout la seconde loi de Newton au cours du temps. Elle permet de déterminer les propriétés dites de type dynamique (*i.e.* coefficient de diffusion, mécanismes de diffusion, etc.). Dans ce travail, les simulations ont principalement été réalisées dans l'ensemble NVT (nombre de particules, volume et température constants) et l'ensemble NPT (nombre de particules, pression et température constants).

Lors d'une simulation moléculaire par champ de force la masse du noyau atomique (la masse des électrons étant négligée) est soumise à des forces d'interaction avec les autres atomes voisins. L'ensemble des forces d'interaction considérées constitue le champ de force, qui considère ainsi l'ensemble de tous les potentiels/termes d'interaction interatomique agissant dans le système. Cette définition très large est adaptée à l'étude de tout type de systèmes en passant par les molécules organiques, les métaux, les céramiques ou encore les matériaux ioniques. En règle générale, un champ de force classique est constitué de plusieurs termes qui permettent chacun de reproduire un type de liaison chimique particulier (caractère covalent ou ionique ou métallique). Dans le cas de notre étude, les solides considérés présentent des liaisons iono-covalentes (où les deux caractères sont présents). Les différents termes du champ de force (potentiel de Coulomb Buckingham) seront donc paramétrés afin d'optimiser la description du système ainsi que le temps de calcul.

1.2. Définition du potentiel de Coulomb-Buckingham

Le potentiel de Buckingham[5] a été proposé par Richard Buckingham et est une variante du potentiel de Lennard-Jones. Il décrit a) les énergies de répulsion de Pauli et b) les énergies de Van der Waals (dispersion) entre deux atomes qui ne sont pas directement liés en fonction de leur distance interatomique. Il s'exprime selon la manière suivante :

$$\boldsymbol{\Phi_{12}(r) = A\,exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}} \qquad \textbf{Equation 4. 1}$$

A, ρ et *C* sont des constantes et *r* la distance interatomique.

Le potentiel de Buckingham est applicable à l'étude théorique des équations d'états des gaz Hélium, Néon et Argon. Une extension de ce potentiel appelé potentiel de Coulomb-Buckingham peut être utilisée pour l'étude de systèmes ioniques comme le ZnO :

$$\boldsymbol{\Phi_{12}(r) = A\,exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}} \qquad \textbf{Equation 4. 2}$$

Le terme additionnel sert à la prise en compte des interactions électrostatiques, avec q_1 et q_2 les charges respectives des atomes *1* et *2* formant la liaison et ε_0 la permittivité du vide.

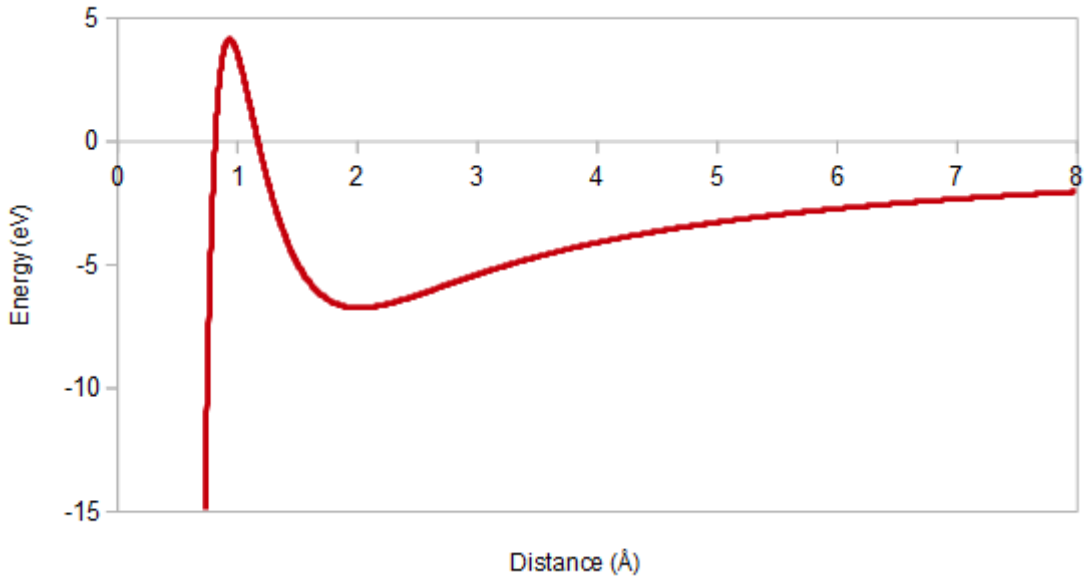


Figure 4. 1 : Représentation du potentiel de Coulomb-Buckingham.

Ce potentiel n'est en revanche pas applicable à des systèmes possédant des distances interatomiques faibles comme le montre la Figure 4. 1.[6] En effet, en dessous de 1 Å, la répulsion de Pauli n'est plus prise en compte par le potentiel. Le paramètre de maille d'un oxyde est en règle générale supérieur à cette valeur. Cependant, lors de la programmation, une condition limite à ne pas dépasser devra être appliquée afin d'éviter l'interpénétration des atomes.

Bien que ce potentiel soit souvent utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire et a servi à modéliser avec succès une variété de systèmes,[7] les paramètres affectés aux systèmes ioniques supposent que les densités d'électrons des ions soit fixées, ce qui ne permet pas de représenter de façon exacte toutes les caractéristiques d'un système ionique.

1.3. La polarisation ionique

Afin de reproduire des caractéristiques telles que la constante diélectrique, qui est unitaire au sein du modèle de l'ion rigide, et des modes de phonons optiques, il est nécessaire de tenir compte de la polarisabilité électronique. Cela devient également important lorsque des défauts chargés sont introduits dans le système, conduisant à un changement significatif du champ électrique dans le réseau entourant immédiatement le défaut. Toutefois, la prise en compte de la polarisabilité produit une augmentation considérable du nombre de degrés de liberté d'un système, augmentant considérablement les temps de calculs et obligeant à réduire la taille maximum du système qui peut être modélisé. Afin d'éviter cet effort de calcul supplémentaire, une approximation est souvent adoptée selon laquelle seules les espèces anioniques sont considérées comme polarisables. Cette approximation a été utilisée dans de nombreuses études, en raison de la nature additive de la polarisabilité, qui traduit généralement une description adéquate de la polarisabilité totale de l'ensemble du système.[69]

Le modèle le plus réussi intégrant la polarisation est le modèle de Shell conçu par *Dick et Overhauser*.[8] Dans ce schéma, le modèle de l'ion rigide est remplacé par deux espèces, un noyau et une enveloppe sphérique (*cf*. Figure 4. 2). L'enveloppe a une masse effective de zéro et est reliée à la base par une force harmonique de constante *k*, dans laquelle la totalité de la masse est concentrée. La charge totale de l'ion est distribuée entre le noyau et l'enveloppe telle que $X + Y$ = charge ionique totale.

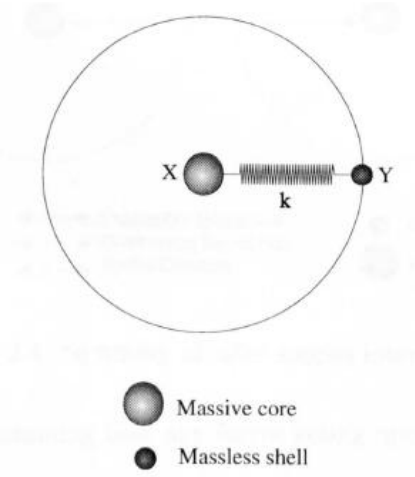


Figure 4. 2 : Schéma représentant le modèle de Shell.[3]

En utilisant ce modèle, il est possible de produire des dipôles par petits déplacements de l'enveloppe par rapport au noyau. La facilité avec laquelle un tel déplacement peut se produire (due par exemple à la polarisabilité de l'espèce) est commandée par une combinaison de la constante de force *k*, la magnitude des charges *X* et *Y* et les interactions noyau/enveloppe de l'espèce tel que défini par les paramètres du potentiels à courte portée. La polarisabilité α ($Å^3$) d'une espèce isolée est alors égale à :

$$\boldsymbol{\alpha = 14.3993 \left(\frac{Y^2}{k}\right)} \qquad \textbf{Equation 4. 3}$$

Où *Y* est la charge de la coque (eV) et *k* est la constante de force (eV $Å^2$). Ce modèle est supérieur au modèle des points d'ions polarisables (PPI) car il comprend le couplage nécessaire entre les interactions à courte portée et la polarisation (*cf.* Figure 4. 3).[3]

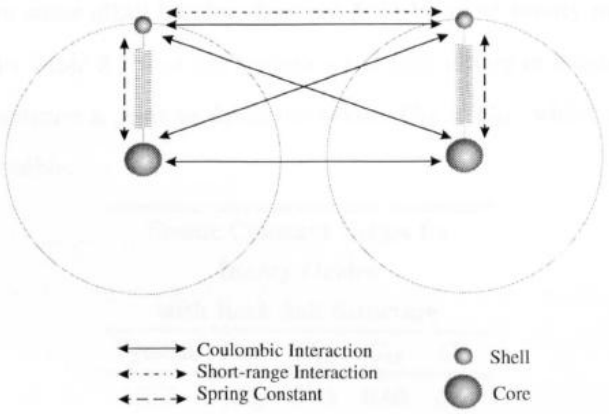


Figure 4. 3 : Schéma récapitulatif des interactions prises en compte par le modèle de Shell.[3]

Ceci suppose que toutes les forces agissant sur une espèce avec une enveloppe interviennent *via* l'enveloppe et non le noyau, et que toutes les enveloppes interagissent avec tous les autres noyaux et enveloppes à l'exception du noyau à laquelle cette enveloppe est attachée. Bien que le modèle de Shell fonctionne extrêmement bien, il est difficile d'accorder de l'importance physique à la position de l'enveloppe ou aux charges relatives noyau/enveloppe. Une hypothèse courante est que l'enveloppe représente les électrons de valence libre.

2. Paramètres du potentiel de Coulomb-Buckingham et concentration de défauts

Dans la suite, nous utiliserons le logiciel LAMMPS[9] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) pour réaliser les calculs de dynamique moléculaire avec le potentiel de Coulomb-Buckingham.[5]

2.1. Potentiel interatomique pour ZnO

Les paramètres du potentiel de Coulomb-Buckingham proviennent pour la plupart de la thèse de *D.J. Binks*.[3] Ils sont répertoriés dans le Tableau 4. 1.

Tableau 4. 1 : Paramètres du potentiel de Buckingham utilisés lors des simulations de l'oxyde de zinc.

Interaction	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å^6)	Ref.
O^{2-} - O^{2-}	9547,96	0,2192	32,0	[3]
Cation - Cation	0,0	0,0	0,0	[3]
Zn^{2+} - O^{2-}	529,70	0,3581	0,0	[3]
Li^{+} - O^{2-}	828,01	0,2793	0,0	[3]
Ag^{+} - Ag^{+}	1335,89	0,1424	0,0	[3]
Ag^{+} - O^{2-}	1417,03	0,2851	0,0	[3]
Ga^{3+} - O^{2-}	1625,72	0,3019	0,0	[10]

En règle générale, la prise en compte des interactions cation-anion et anion-anion sont suffisantes pour représenter correctement un système cristallin. Les paramètres cation-cation sont donc fixés à zéro et ne sont donc pris en compte que par le terme coulombien du potentiel.

Tableau 4. 2 : Comparaison des propriétés physiques calculées et issues de la littérature pour un cristal de ZnO. Soit *a* et *c* les paramètres de la maille, *V* le volume de la maille, *U* l'énergie interne du système et C_{ij} les constantes élastiques.

	Valeurs calculées	*Binks*[3]	Données expérimentales[3]	Ecart données calculées *vs.* expérimentales (%)e
a (Å)	3,237	3,271	3,253	< 1 %
c (Á)	5,286	5,139	5,213	-1 %
c/a	1,633	1,571	1,603	-2 %
V ($Å^3$)	47,979	47,618	47,773	< 1 %
U (eV/ZnO)	-39,33	-39,34		
C_{11} (GPa)	234,7	232	209,7	-12 %
C_{12} (GPa)	96,9	95,2	121,1	20 %
C_{13} (GPa)	69,8	85,6	105,1	34 %
C_{33} (GPa)	214,5	210,4	210,9	-2 %
C_{44} (GPa)	70,2	74,6	42,5	65 %
C_{66}(GPa)	67,2	68,6	44,3	-52 %

Une validation du potentiel est réalisée en calculant différentes propriétés telles que les constantes élastiques, les paramètres de maille, le volume de la maille ou encore l'énergie interne d'un cristal parfait de ZnO (*cf.* Tableau 4. 2). Quelques différences sont à noter sur le calcul des constantes élastiques même si ces valeurs restent proches de celles obtenues dans les travaux de *D.J. Binks*[3]. Pour rappel les paramètres du potentiel sont issus de ces mêmes travaux, à la différence près que les interactions Core-Shell ont été négligées (consommatrices en temps de calcul et souvent négligées dans la littérature).[11]

2.2. Potentiel interatomique pour ZnS

Les paramètres utilisés (*cf.* Tableau 4. 3) pour décrire les interactions atomiques dans ZnS sont issus des travaux de *Wright et Jackson*.[4] Les interactions cation-cation sont fixées à 0.

Tableau 4. 3 : Paramètres du potentiel de Buckingham utilisés lors des simulations du sulfure de zinc

Interaction	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å^6)	Ref.
S^{2-} - S^{2-}	1200,0	0,149	120,0	[4]
Cation - Cation	0,0	0,0	0,0	[4]
Zn^{2+} - S^{2-}	613,356	0,399	0,0	[4]

Tableau 4. 4 : Comparaison entre les propriétés physiques calculées et issues de la littérature pour un cristal de ZnS. Soient *a* et *c* les paramètres de maille, *V* le volume de la maille, *U* l'énergie interne du système et C_{ij} les constantes élastiques.

	Valeurs calculées	*Wright*[4]	Valeurs expérimentales[4]	Ecart données calculées *vs.* expérimentales (%)
a (Å)	3,851	3,91	3,85	< 1 %
c (Á)	6,289	6,05	6,29	< 1 %
c/a	1,632	1,547	1,634	< 1 %
V (Å^3)	80,771	80,18	84,75	5 %
U (eV/ZnS)	-33,59			
C_{11} (GPa)	120,0	108,5	131,2	9 %
C_{12} (GPa)	52,9	54,9	66,3	20 %
C_{13} (GPa)	43,1	53,2	50,9	15 %
C_{33} (GPa)	114,6	86,8	140,8	19 %
C_{44} (GPa)	28,4	26,8	28,6	< 1 %
C_{66} (GPa)	31,9	34,4	32,4	2 %

Comme pour ZnO, une vérification des propriétés physiques du cristal a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4. 4. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les données expérimentales avec un pourcentage d'erreur ne dépassant pas 2% pour les paramètres de maille et 20% pour les constantes élastiques. Les valeurs calculées sont parfois plus proches des valeurs expérimentales que celles obtenues par *Wright et Jackson*.,[4] bien que ces derniers auteurs aient utilisé des termes additionnels à ceux donnés dans l'Equation 4. 2 du potentiel de Coulomb-Buckingham. Les termes en question correspondent à la prise en compte des interactions de type « Core-Shell », ainsi qu'à une contribution tenant compte de l'énergie de torsion d'angles dièdres.

2.3. Calcul de la concentration de défauts à l'équilibre

2.3.1. Défauts de Schottky

Soit n_s le nombre de défauts de Schottky, N le nombre de sites cationiques ou anioniques dans le cristal et ΔH_f^s l'enthalpie de formation d'un défaut de Schottky, si l'on considère que la concentration en défauts est très faible, les interactions entre défauts peuvent alors être ignorées. Par conséquent, l'énergie libre de formation des défauts est indépendante de leur concentration :

$$\frac{\partial\, \Delta H_f^s}{\partial n_s} = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 4.}$$

On peut déterminer l'enthalpie libre de formation des n_s défauts de Schottky selon :

$$\Delta H_f^{(n_s\ Schottky)} = n_s . \Delta H_f^s \qquad \textbf{Equation 4. 5.}$$

Dans un cristal la variation d'énergie libre due à l'insertion des n_s défauts peut s'exprimer selon :

$$\Delta G = n_s . \Delta H_f^s - T\, \Delta S_{config} \qquad \textbf{Equation 4. 6,}$$

où l'entropie configurationnelle du cristal ΔS_{config} est définie comme la variation d'entropie par rapport au cristal parfait :

$$\Delta S_{config} = S_{cristal\ avec\ défauts} - S_{cristal\ parfait} \qquad \textbf{Equation 4. 7.}$$

Si l'on fait appel à la définition de l'entropie du point de vue de la thermodynamique statistique $S = k.\ln(\Omega)$ avec Ω le nombre de configurations possibles, il est évident que pour un cristal parfait $S_{cristal\ parfait} = 0$. Par conséquent l'Equation 4. 7 se réduit à :

$$\Delta S_{config} = S_{cristal\ avec\ défauts} = k.ln\,(\Omega) \qquad \textbf{Equation 4. 8.}$$

Dans un cristal réel, N-n_s sites cationiques ou anioniques comportent des atomes. Le nombre possible de configurations $\Omega_{Schottky}$ des n_s défauts de Schottky dans l'ensemble N est égal à :

$$\Omega_{schottky} = \Omega_{cation} . \Omega_{anion} = \left[\frac{N!}{n_s!(N-n_s)!}\right] . \left[\frac{N!}{n_s!(N-n_s)!}\right] = \left[\frac{N!}{n_s!(N-n_s)!}\right]^2 \qquad \textbf{Equation 4. 9,}$$

d'où :

$$\boldsymbol{\Delta S_{config} = k.\, ln\left[\frac{N!}{n_s!(N-n_s)!}\right]^2 = 2k[ln(N!) - ln(n_s!) - ln\{(N-n_s)!\}]}$$ **Equation 4. 10.**

En utilisant l'approximation de Stirling :

$$\ln(n!) = [n\ln(n) - n],$$

on peut écrire que :

$$\Delta S_{config} = 2k[\{N\ln(N) - N\} - \{n_s\ln(n_s) - n_s\} - \{(N-n_s)\ln(N-n_s) - (N-n_s)\}]$$

$$\boldsymbol{\Delta S_{config} = 2k[N\, ln(N) - n_s\, ln(n_s) - (N-n_s)\, ln(N-n_s)]}$$ **Equation 4. 11.**

Pour une température donnée *T*, la concentration de défauts de Schottky à l'équilibre doit satisfaire la condition d'équilibre :

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_s}\right|_T = \frac{\partial (n_s.\Delta H_f^S)}{\partial n_s} - T\frac{\partial \Delta S_{config}}{\partial n_s} = 0,$$

d'où

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_s}\right|_T = \Delta H_f^s + n_s\frac{\partial \Delta H_f^S}{\partial n_s} - 2kT\frac{\partial[N\ln(N) - n_s\ln(n_s) - (N-n_s)\ln(N-n_s)]}{\partial n_s} = 0$$

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_s}\right|_T = \Delta H_f^s - 2kT\left[0 - \left\{\ln(n_s) + n_s\frac{1}{n_s}\right\} - \left\{(-\ln(N-n_s)) + \frac{(N-n_s)}{(N-n_s)}\right\}\right] = 0$$

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_s}\right|_T = \Delta H_f^s - 2kT[\ln(N-n_s) - \ln(n_s)] = \Delta H_f^s - 2kT\ \ln\left(\frac{N-n_s}{n_s}\right) = 0$$

$$\frac{\Delta H_f^S}{2kT} = \ln\left(\frac{N-n_s}{n_s}\right)$$

$$\exp\frac{\Delta H_f^S}{2kT} = \frac{N}{n_s} - 1.$$

Enfin si l'on considère que $n_s << N$ (ou que $N/n_s >> 1$), la concentration de défauts de Schottky à l'équilibre peut s'exprimer comme :

$$\boxed{n_s = N\, exp\left(-\frac{\Delta H_f^s}{2kT}\right)} \qquad \textbf{Equation 4. 12.}$$

A température ambiante, la concentration de défauts de Schottky à l'équilibre dans ZnO est alors de l'ordre de 10^{-53}, exprimant la fraction du nombre de défauts par rapport au nombre total de sites occupés, ce qui confirme l'hypothèse initiale que les interactions entre défauts peuvent être négligées du fait de la très faible concentration.

2.3.2. Défauts de Frenkel

Dans le cas de défauts de type Frenkel, l'expression donnant la concentration à l'équilibre dans un cristal réel est légèrement différente. Soit N le nombre de sites cationiques ou anioniques, N_i le nombre de sites interstitiels, n_f le nombre de défauts de Frenkel dans le cristal réel et ΔH_f^f l'enthalpie de formation d'un défaut de Frenkel et en appliquant le même raisonnement que pour les défauts de Schottky, on obtient les Equations 4. 13; 4. 14 ; 4. 15 et 4. 16 :

$$\frac{\partial \Delta H_f^f}{\partial n_f} = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 13,}$$

$$\Delta G = n_f . \Delta H_f^f - T\, \Delta S_{config} \qquad \textbf{Equation 4. 14,}$$

$$\Delta S_{config} = S_{cristal\ avec\ défauts} = k . ln\ (\Omega) \qquad \textbf{Equation 4. 15,}$$

$$\Omega_{frenkel} = \Omega_{ion} . \Omega_{interstitiel} = \left[\frac{N!}{n_f!(N-n_f)!}\right] . \left[\frac{N_i!}{n_f!(N_i-n_f)!}\right] \qquad \textbf{Equation 4. 16,}$$

Avec Ω_{ion} le nombre de configurations possibles pour les n_f lacunes dans les N sites du réseau. $\Omega_{interstitiel}$ est le nombre de configurations possibles pour les n_f atomes interstitiels dans les N_i positions interstitielles.

En remplaçant la valeur de $\Omega_{frenkel}$ dans l'Equation 4. 15, on obtient :

$$\Delta S_{config} = k \ln\left(\left[\frac{N!}{n_f!\,(N-n_f)!}\right] . \left[\frac{N_i!}{n_f!\,(N_i-n_f)!}\right]\right)$$

$$\Delta S_{config} = k\left[ln(N!) - ln(n_f!) - ln(N-n_f)! + ln(N_i!) - ln(n_f!) - ln(N_i-n_f)!\right]$$

Equation 4. 17.

Si l'on utilise une nouvelle fois l'approximation de Stirling :

$$\Delta S_{config} = k\left[N\ln(N) - 2n_f\ln(n_f) - (N-n_f)\ln(N-n_f) + N_i\ln(N_i) - (N_i-n_f)\ln(N_i-n_f)\right] \qquad \textbf{Equation 4. 18.}$$

Pour une température donnée *T*, la concentration de défauts de Frenkel à l'équilibre doit satisfaire la condition d'équilibre :

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_f}\right|_T = \frac{\partial (n_f.\Delta H_f^f)}{\partial n_f} - T\frac{\partial \Delta S_{config}}{\partial n_f} = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 19,}$$

d'où, d'après l'Equation 4. 18, on obtient en simplifiant:

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_f}\right|_T = \Delta H_{ff} - kT\left[ln\frac{(N-n_f)(N_i-n_f)}{{n_f}^2}\right] = 0 \qquad \textbf{Equation 4. 20.}$$

En considérant que $N_i >> n_f$ et que $N >> n_f$

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n_f}\right|_T = \Delta H_f^f - kT\ln\left[\frac{(N.N_i)}{{n_f}^2}\right] = 0$$

$$\frac{\Delta H_f^f}{kT} = \ln\left[\frac{(N.N_i)}{{n_f}^2}\right]$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_f^f}{kT}\right) = \frac{{n_f}^2}{(N.N_i)}$$

$$\boxed{n_f = (N.N_i)^{1/2} exp\left(-\frac{\Delta H_f^f}{2kT}\right)} \qquad \textbf{Equation 4. 21.}$$

La structure wurtzite est composée de deux sous-réseaux de type hexagonal compact imbriqués l'un dans l'autre. L'un est occupé par les anions et le second par les cations. La translation d'un anion vers un cation se fait de telle sorte que les cations occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques du réseau hexagonal des anions. Sachant qu'il y a 2 *N* sites tétraédriques et *N* sites octaédriques dans la structure hexagonale compacte, la structure wurtzite possède donc N_i = 2 *N* sites interstitiels.

2.3.3. Energie de formation des défauts et stabilité

L'enthalpie de formation d'un défaut de Schottky ΔH_f^s est obtenue à partir de la différence suivante :

$$\Delta H_f^s = H_{(défaut)} - \left(\frac{N_t - 2}{N_t}\right) \times H_{(parfait)} \qquad \textbf{Equation 4. 22,}$$

où $H_{(parfait)}$ représente l'enthalpie d'un système parfait avec N_t atomes (cations + anions) et $H_{(défaut)}$, l'enthalpie de la même boite de simulation contenant N_t *-2* atomes et un défaut de Schottky, c'est-à-dire une lacune anionique et une lacune cationique. Ces deux lacunes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour pouvoir négliger leur interaction. Lors des relaxations de nos solides à pression et température nulles, l'enthalpie est obtenue à partir de l'énergie potentielle car le terme *PV* (*H=U+PV*) tend vers 0.

L'enthalpie de formation d'un défaut de Frenkel ΔH_f^f est obtenue à partir de la différence suivante :

$$\Delta H_f^f = H_{(défaut)} - H_{(parfait)} \qquad \textbf{Equation 4. 23,}$$

où $H_{(parfait)}$ représente l'enthalpie d'un système parfait avec N_t atomes et $H_{(défaut)}$, l'enthalpie totale de la même boite de simulation contenant un défaut de Frenkel, c'est-à-dire une lacune anionique (cationique) et un anion (cation) en position interstitielle.

Ces grandeurs sont obtenues numériquement. Pour cela, nous créons un système contenant initialement 1792 atomes (896 cations + 896 anions). Nous réalisons alors à 0 Kelvin une relaxation du système où l'on autorise à la fois la variation des positions atomiques et des dimensions de la boite de simulation. Cette configuration est de nouveau relaxée à volume constant et nous permet d'obtenir l'énergie du système relaxé $E_{(parfait)}$. Nous introduisons ensuite un défaut de Frenkel ou de Schottky avant de procéder à une nouvelle relaxation des positions atomiques à volume constant permettant d'accéder à $E_{(défaut)}$. Dans le cas du défaut de Schottky, on supprime un anion et un cation éloignés le long de l'axe Z, d'une distance *d* = 20,78 Å. Dans le cas du défaut de Frenkel, l'atome interstitiel et la lacune sont éloignées d'une distance *d* = 21,35 Å. Ces deux distances sont très supérieures au rayon de coupure du potentiel (égal à 8,5 Å) afin de pouvoir considérer les défauts comme isolés. La différence des énergies obtenues permet de calculer l'énergie de formation du défaut.

Les énergies de formation des défauts que nous avons estimées et celles obtenues par *D.J. Binks*[3] et *Wright et Jackson*[4] pour ZnO et ZnS, sont présentées dans le Tableau 4. 5.

Tableau 4. 5 : Energies de formation des défauts de Schottky et Frenkel estimées dans les phases ZnO et ZnS. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles obtenues par *D.J. Binks*[3] dans ZnO et par *Wright et Jackson*[4] dans ZnS.

$\Delta H_f^{isolé}$ (eV)	Cation Frenkel	Anion Frenkel	Schottky
ZnO	8,28 (8,80)	8,18 (8,64)	6,28 (7,04)
ZnS	7,40 (7,80)	7,11 (8,50)	6,79 (6,70)

Hormis le cas des anions en position Frenkel dans ZnS, les valeurs calculées sont relativement proches de celles présentées dans la littérature avec des écarts inférieurs à 10%. Les différences constatées sont probablement dues à la non prise en compte des interactions de type « Core-Shell ». Les énergies de formation des différents défauts sont relativement élevées, ce qui indique que les quantités de défauts intrinsèques au sein de la phase ZnO et ZnS sont relativement faibles.

Il est rapporté dans la littérature que les lacunes et les interstitiels peuvent se rassembler sous la forme de clusters comportant plusieurs défauts voisins. Ces clusters se forment selon la nomenclature de *Kroger et Vink* :[12]

- $\varnothing \rightarrow [V''_{Zn} : V^{\circ\circ}_{X}]$ lors de la création d'un défaut de Schottky *via* le regroupement de lacunes ; il peut se produire dans le cas présent la création d'une cavité si un nombre suffisant de lacunes se regroupe.
- $\varnothing \rightarrow [V''_{Zn} : V^{\circ\circ}_{X}] + [Zn_i^{\circ\circ} : X_i'']$ lors de la création d'un défaut de Frenkel anionique et cationique *via* des atomes interstitiels et des lacunes liées deux à deux.

Les lacunes contenues dans un défaut de Schottky sont de signes opposées. Elles subissent alors une attraction coulombienne. Si la température est suffisante pour activer leur mobilité, elles vont se déplacer dans le cristal et se rassembler tout en formant un cluster. Il apparait dans la littérature que ces clusters de défauts dans un matériau ionique tel que UO_2 sont moins mobiles que les défauts isolés puisque leur déplacement requiert un mouvement concerté d'atomes de différentes espèces.[13]

En outre, l'énergie de formation d'un cluster de défauts (*i.e.* deux défauts premiers voisins) est inférieure à celle de défauts isolés puisque sa création nécessite la rupture d'un plus petit nombre de liaisons lors de la suppression des atomes (*cf.* Tableau 4. 6). Les valeurs calculées pour les clusters de Schottky sont obtenues de la même manière que précédemment, à la

différence près qu'un cation et un anion premier voisin sont supprimés lors de la création du défaut de Schottky. Nous n'avons pas réalisé les calculs pour les clusters de Frenkel du fait de l'ambigüité concernant la définition de ce type de défaut selon les auteurs[*], d'autant plus que nous négligerons ce type de défaut par la suite.

Tableau 4. 6 : Energies de formation des défauts de Schottky et Frenkel sous forme de clusters recalculées dans les phases ZnO et ZnS. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles obtenues par *D.J. Binks*[3] dans ZnO et par *Wright et Jackson*[4] dans ZnS. Les valeurs obtenues par *D. J. Binks*[3] dépendent légèrement de l'orientation du cluster, nous reportons donc ici uniquement l'énergie moyenne.

$\Delta H_f^{cluster}$ (eV)	Cluster Frenkel*	Cluster Schottky
ZnO[1]	(6,10)	4,42 (4,24)
ZnS[3]	(5,8 (Zn) / 6,4 (S))	4,64 (4,4)

Les énergies de formations de défauts nous permettent de calculer les concentrations de défauts à l'équilibre. On considère que la concentration de défauts à l'équilibre est égale à la somme des concentrations des défauts isolés et sous forme de clusters :

$$C_{eq}^{totale} = C_{eq}^{isolé} + C_{eq}^{cluster} \qquad \textbf{Equation 4. 24,}$$

$C_{eq}^{isolé}$ est la concentration à l'équilibre de défauts isolés calculée directement d'après les équations 4.12 et 4.21 selon qu'il s'agisse de défauts de Schottky ou de Frenkel. $C_{eq}^{cluster}$ est la concentration à l'équilibre d'un défaut de Schottky dont les lacunes sont liées dans un cluster. Elle peut être estimée en faisant l'analogie avec la formation d'une bi-lacune dans un métal. D'après *Mehrer*,[14] la concentration à l'équilibre d'une bi-lacune métallique peut s'écrire :

$$C_{eq}^{cluster} = \frac{Z}{2} exp\left(\frac{E_b}{k_b T}\right) \times \left(C_{eq}^{isolé}\right)^2 \qquad \textbf{Equation 4. 25,}$$

avec ($C_{eq}^{isolé}$) la concentration à l'équilibre du défaut *isolé*, *Z* le nombre de coordination et E_b l'énergie libre de Gibbs d'interaction entre les défauts :

$$E_b = \Delta H_f^{isolé} - \Delta H_f^{cluster} \qquad \textbf{Equation 4. 26.}$$

[*] *Wright et Jackson* possèdent une définition différente (non mentionnée dans leur publication) de *D.J. Binks* concernant la formation de clusters de Frenkel. Ils considèrent probablement l'agglomération de Frenkel de même nature (plusieurs Frenkel soit cationiques, soit anioniques), alors que la définition de *D. J. Binks* que nous avons retenue considère l'agglomération de Frenkel de nature différentes.

Si l'on assimile la formation d'un cluster de Schottky dans ZnO (correspondant à la formation d'une lacune cationique et d'une lacune anionique premières voisines) au cas de la bi-lacune dans un métal, nous pouvons estimer la valeur de $C_{eq}^{cluster}$ en prenant Z = 12 pour une structure de type HCP, $\Delta H_{f\ isolé}$ = 6,28 eV, $\Delta H_{f\ cluster}$ = 4,42 eV et $C_{eq}^{isolé}$ = 1,51.10^{-16} (concentration exprimée par la fraction du nombre de défauts par rapport au nombre total de sites occupés). Avec ces valeurs on obtient pour la concentration de défauts Schottky de type cluster à l'équilibre :

$$C_{eq}^{cluster} = \frac{12}{2}\exp\left(\frac{6{,}28-4{,}42}{k_b T}\right) \times (1{,}51.10^{-16})^2 = 2{,}03.10^{-22}.$$

On remarque que $C_{eq}^{cluster} << C_{eq}^{isolé}$, la concentration de défauts liés dans un cluster peut donc être négligée et C_{eq}^{totale} devient :

$$C_{eq}^{totale} = C_{eq}^{isolé}.$$

Par conséquent, nous considérerons par la suite que tous les défauts se forment de manière isolée.

La concentration totale de défauts à l'équilibre pour des températures comprises entre 800 et 1600 K est estimée à partir des équations 4.10 et 4.19 pour la structure ZnO et ZnS (*cf.* Figure 4. 4 et Figure 4. 5).

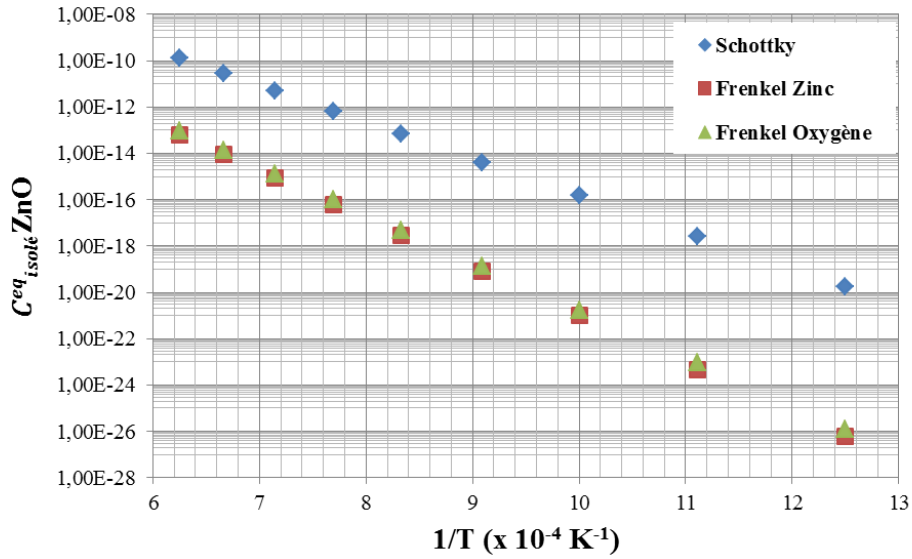


Figure 4. 4 : Concentrations de défauts de Schottky et Frenkel à l'équilibre calculées dans la phase ZnO wurtzite en fonction de la température inverse.

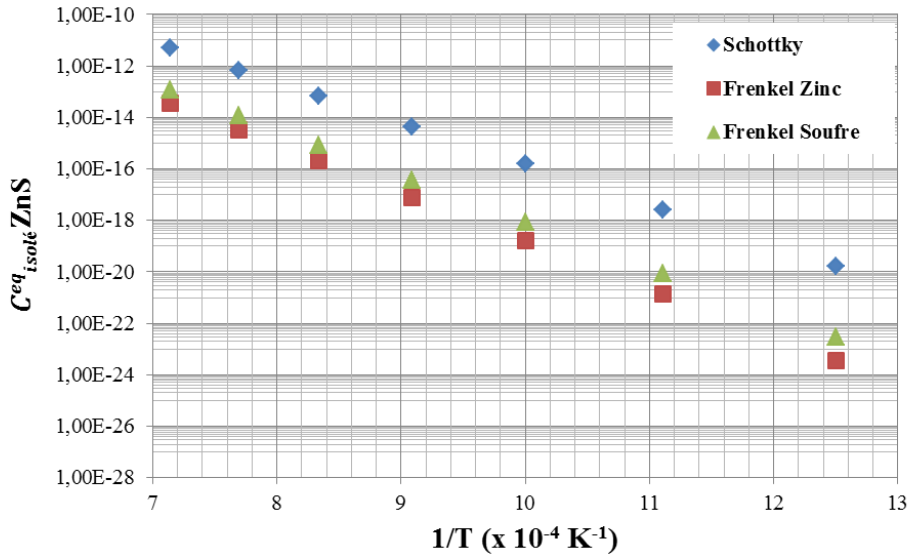


Figure 4. 5 : Concentrations de défauts de Schottky et Frenkel à l'équilibre calculées dans la phase ZnS wurtzite en fonction de la température inverse.

On constate, pour la phase ZnO, que la concentration en défauts de Schottky est entre quatre à six ordres de grandeur supérieure à celles des défauts de Frenkel (anioniques ou cationiques). Cela suggère qu'il existe très peu de défauts interstitiels dans la phase ZnO et que la sur-stœchiométrie en zinc constatée expérimentalement ne résulte pas de la présence de défauts ponctuels intrinsèques. Dans nos simulations, il nous est impossible de tenir compte de ladite sur-stœchiométrie en raison de l'électroneutralité globale du système qui doit être respectée.

Dans le cas de ZnS, cet écart n'est seulement que de deux ordres grandeur alors qu'il s'agit d'une phase définie comme sous-stœchiométrique en soufre (qui devrait donc facilement former des lacunes).[15]

Toutefois, les défauts de Schottky et Frenkel peuvent être simultanément présents dans un composé stœchiométrique, même si l'un d'entre eux prédomine le plus souvent. Une bonne approximation consiste à admettre que la présence de défauts de Schottky est favorisée dans les cristaux lorsque cations et anions sont de rayons ioniques comparables, alors que celle de défauts de Frenkel est favorisée par la présence d'ions de rayons ioniques différents. Ce comportement est constaté dans le cas présent puisque l'écart entre les rayons ioniques du cation et de l'anion dans ZnS est plus important que dans le cas de ZnO. En conséquence, nous constatons que la formation de défauts de Frenkel est plus favorisée dans la phase ZnS que dans la phase ZnO, notamment à basse température.

1.3.4 Lien entre coefficients de diffusion calculés et coefficients de diffusion « réels »

Selon le raisonnement suivi par *Mendelev et al.*,[16] le coefficient de diffusion calculé au cours de la simulation (D_{sim}) peut être ramené à un coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) en tenant compte de la concentration de défauts :

$$\boldsymbol{D_{eff} = \frac{D_{sim}}{C_{sim}^{total}}} \qquad \textbf{Equation 4. 27,}$$

où C_{sim}^{total} est la concentration de défauts présents dans la boite de simulation. Le coefficient de diffusion à la concentration de défauts à l'équilibre est égal au produit du coefficient de diffusion effectif par la concentration de défauts à l'équilibre (C_{eq}^{total})

$$\boldsymbol{D = C_{eq}^{total} \times D_{eff}} \qquad \textbf{Equation 4. 28.}$$

Il en résulte que le coefficient de diffusion « réel » peut être déduit des simulations en utilisant l'expression $D = \left(\frac{C_{eq}^{total}}{C_{sim}^{total}}\right) \times D_{sim}$ avec $C_{eq}^{total} = \frac{n_f}{N_t} = C_{Frenkel}$ pour les défauts de Frenkel et $C_{eq}^{total} = \frac{n_s}{N_t} = C_{Schottky}$ pour ceux de Schottky.

3. Diffusion dans un monocristal de ZnO

3.1. Diffusion lacunaire

3.1.1. Méthode

Différents systèmes sont créés pour représenter un monocristal de ZnO. Ils sont obtenus en répliquant dans les trois directions de l'espace (tout en appliquant des conditions périodiques aux limites) une maille élémentaire ZnO wurtzite jusqu'à l'obtention d'un cristal de dimensions 98,10 x 141,60 x 133,50 Å, soit N_t = 150000 atomes. Un nombre n_v d'atomes est ensuite retiré aléatoirement afin de créer des lacunes. Lorsqu'un cation est retiré du système, un anion l'est également afin de conserver l'électroneutralité du système. Il se produit, donc, la création de paires de lacunes correspondant à des défauts de Schottky. Les différents systèmes considérés se différencient par la quantité de lacunes créées.

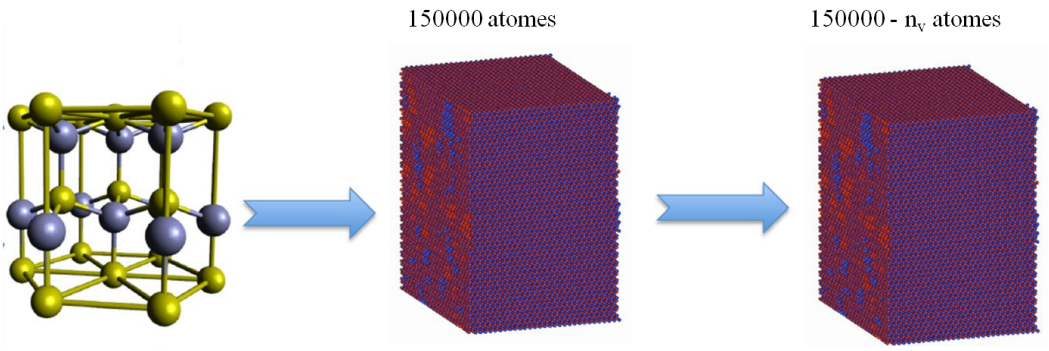


Figure 4. 6 : Représentation schématique du processus de création des boites de simulation. La maille de ZnO wurtzite est d'abord répliquée dans les trois directions de l'espace (conditions périodiques aux bords). Une fois la taille désirée atteinte, un certain nombre d'atomes sont supprimés aléatoirement pour créer les défauts.

Nous étudions tout d'abord, l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température *via* des simulations dans l'ensemble NPT (Nombre d'atomes, Pression et Température fixes) en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover[17] et le barostat de Parrinello-Rahman[18] avec des boites de simulations contenant 768 atomes (et en l'absence de défauts) de dimensions 19,62 Å x 22,66 Å x 21,36 Å. La taille de la boite est déterminée à différentes températures à partir de simulations d'une durée de 150 ps (avec un pas d'intégration de 1 fs). Le rayon de coupure du potentiel interatomique est fixé à 8,5 Å. Une correction pour les interactions à longue portée est introduite en utilisant la méthode « Ewald »[19] (implémentée dans le logiciel LAMMPS avec une précision de résolution de 1.10^{-4} eV/Å). La taille de la boite obtenue pour chaque température permet d'obtenir le coefficient de dilatation thermique et d'évaluer les paramètres de maille *a* et *c* (en Å) avec les relations $a(T)=3{,}45725.10^{-5}\bullet T + 3{,}2687$ et $c(T) = 4{,}31516.10^{-5}\bullet T+5{,}13741$.

Des simulations sont ensuite réalisées afin de déterminer les coefficients de diffusion. Les systèmes contenant diverses concentrations de défauts lacunaires sont d'abord créés en utilisant les valeurs adéquates du paramètres de maille. Ils sont ensuite « thermalisés » à la température de l'étude pendant 40 ps (avec un pas d'intégration de 1 fs) dans l'ensemble NVT (Nombre d'atomes, Volume et Température fixes). Après cette étape préliminaire, le déplacement quadratique moyen (ou *MSD* pour Mean Square Displacement) des atomes (moyenne quadratique de la distance parcourue par chacun des atomes par rapport à leur position d'origine en fonction du temps) est calculé pendant 5 ns (5.10^6 pas) dans l'ensemble NVE (Nombre d'atomes, Volume et Energie fixes). La température du système est fixée à

l'aide d'un thermostat de type Nosé-Hoover. Le rayon de coupure reste fixé à 8,5 Å ; cependant la correction apportée aux interactions à longue portée est introduite en utilisant la méthode « Particle-Particle Particle-mesh »[20] (PPPM, implémentée dans le logiciel LAMMPS avec une précision de résolution de 1.10^{-4} eV/Å). Cette méthode est beaucoup moins coûteuse en temps de calcul que la méthode « Ewald ». La valeur du rayon de coupure et la méthode PPPM seront conservées pour toutes les simulations présentées dans la suite de ce chapitre.

Enfin, une opération de post-traitement des résultats (*cf.* Figure 4. 7) permet de déterminer les coefficients de diffusion des atomes pour la concentration de défauts considérée grâce à la relation d'Einstein :

$$\boldsymbol{D_{sim} = lim_{t\to\infty} \frac{1}{2dt} \underbrace{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}_{MSD}} \qquad \textbf{Equation 4. 29,}$$

avec d =1, 2 ou 3 un facteur lié à la dimensionnalité du système.

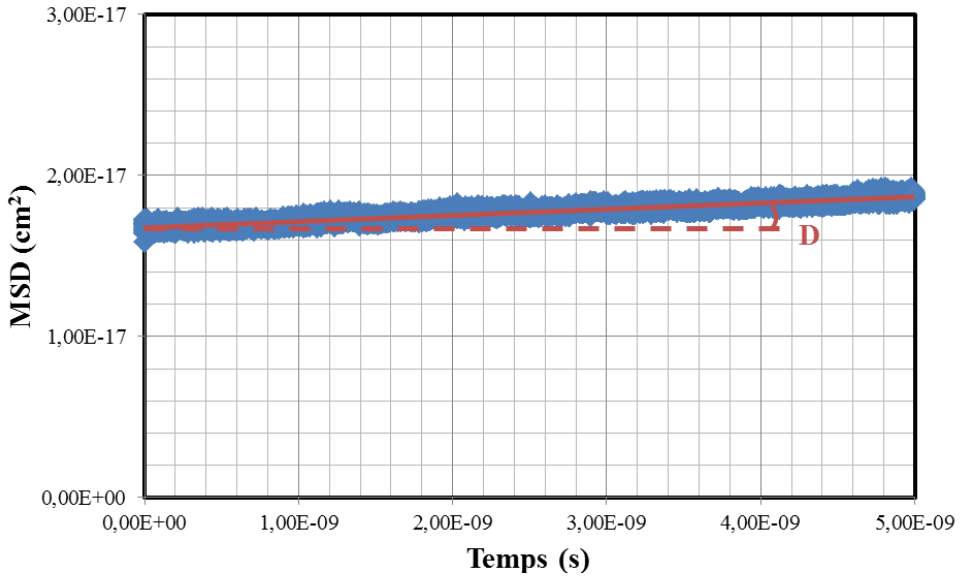


Figure 4. 7 : Représentation schématique de calcul du parcours quadratique moyen (ou *MSD* pour Mean Square Displacement) des atomes de Zinc en fonction du temps dans une structure ZnO lacunaire. La pente du *MSD* permet de remonter au coefficient de diffusion *via* la relation d'Einstein.

Les coefficients de diffusion obtenus seront ensuite présentés en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$D_{sim} = D_0 \, exp - \frac{E_a}{k_B T} \qquad \textbf{Equation 4. 30.}$$

En utilisant une représentation *ln* D_{sim} en fonction de la température inverse *1/T*, l'énergie d'activation apparente de diffusion (E_a) de chacun des systèmes est obtenue à partir de la pente de la droite. L'ordonnée à l'origine permet de retrouver le terme pré-exponentiel D_0.

3.1.2. Résultats

Les résultats obtenus numériquement pour les quatre températures et pour des systèmes contenant entre 10 et 200 défauts de Schottky sont regroupés sur la Figure 4. 8 et la Figure 4. 9 pour le zinc et l'oxygène respectivement. Nous pouvons observer que les coefficients de diffusion de Zn et de O évoluent linéairement avec la concentration de défauts. La pente des droites permet de remonter à D_{eff}^{v}, correspondant au coefficient de diffusion effectif pour la diffusion lacunaire (c'est-à-dire le coefficient de diffusion par concentration de défauts).

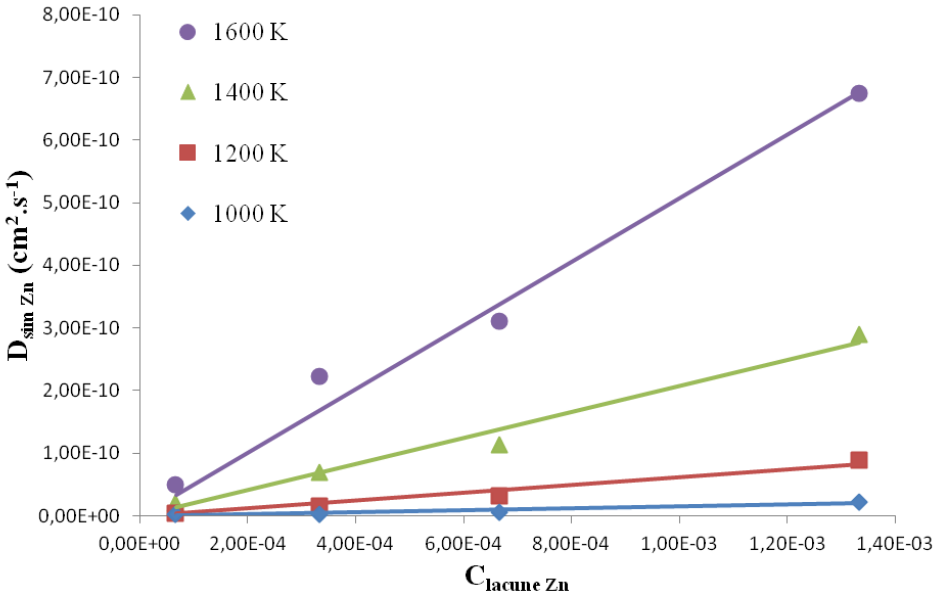


Figure 4. 8 : Coefficients de diffusion des atomes de zinc en fonction de la concentration de lacunes de zinc pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D_{eff}^{v}.

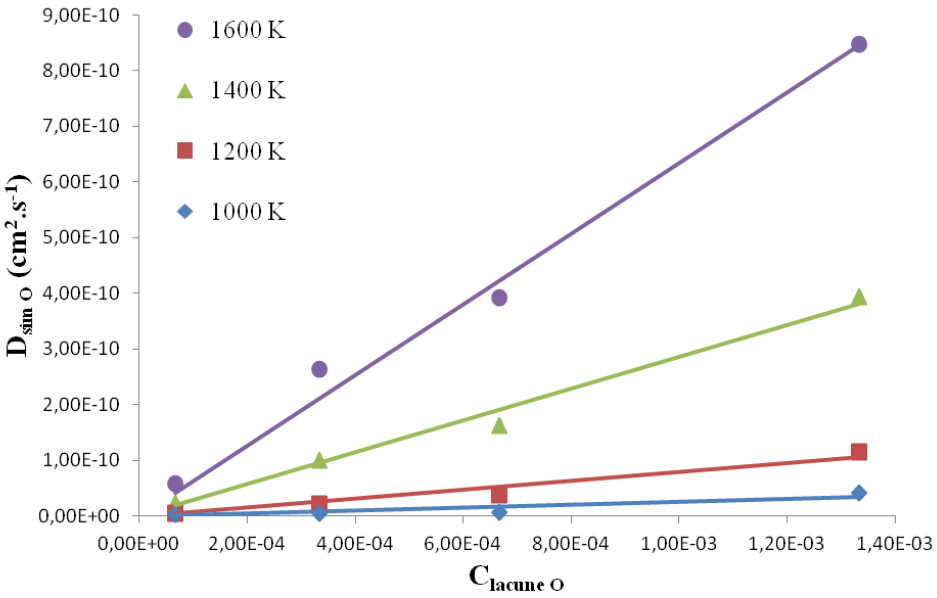


Figure 4. 9 : Coefficients de diffusion des atomes d'oxygène en fonction de la concentration de lacunes d'oxygène pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D_{eff}^{v}.

Les valeurs de D_{eff}^{v} pour chaque température sont regroupées dans le Tableau 4. 7.

Tableau 4. 7 : Coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et d'oxygène obtenus pour des systèmes comportant des défauts de Schottky à différentes températures.

Température (K)	D_{eff}^{v} (cm^2.s^{-1}) zinc	D_{eff}^{v} (cm^2.s^{-1}) oxygène
1000	1,47E-08	2,54E-08
1200	6,19E-08	7,89E-08
1400	2,08E-07	2,86E-07
1600	5,07E-07	6,34E-07

Si l'on regarde plus précisément les résultats obtenus, on observe une légère dispersion des valeurs du coefficient de diffusion sur la Figure 4. 8 et la Figure 4. 9 autour des droites de régression. Deux raisons sont probablement à l'origine de cette dispersion : 1) à basse température et faible concentration de défauts notamment, les valeurs des coefficients de diffusion sont relativement faibles et les déplacements quadratiques moyens calculés évoluent très peu en fonction du temps. Cela rend le calcul de leur pente peu précis, et il en résulte une source d'erreur importante sur les valeurs de D_{sim}. 2) L'hypothèse selon laquelle les défauts

présents dans la boite de simulation n'interagissent pas entre eux n'est pas vérifiée lorsque l'on augmente la température et leur nombre. En effet, comme nous avons pu le mentionner dans la partie 1.3.3, des clusters de défauts peuvent se former. C'est notamment le cas des lacunes qui vont s'agglomérer lorsqu'elles vont, au gré de leur diffusion, se retrouver au voisinage l'une de l'autre.

Pour chaque concentration de défauts, en traçant la variation du coefficient de diffusion simulé en fonction de la température, nous obtenons une loi de type Arrhenius à partir de laquelle, il est aisé de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a et du facteur pré-exponentiel D_0 dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 4. 8. Dans le cas présent, l'énergie d'activation correspond à la barrière énergétique qu'un atome doit franchir pour passer de sa position d'origine à une autre. Dans ce système, le déplacement d'un atome se fera préférentiellement d'une position normale du réseau dans une lacune appartenant à un site de même nature. Le terme pré-exponentiel regroupe de nombreuses contributions telles que le facteur de corrélation, des facteurs géométriques liés à la structure (longueur de sauts, nombre de premiers voisins), la fréquence de saut ou un facteur entropique.[21,22]

Tableau 4. 8 : Energies d'activation et termes pré-exponentiels obtenus pour un cristal de ZnO wurtzite avec un nombre croissant de défauts de Schottky. Les énergies d'activation E_a et termes pré-exponentiels D_0 sont déterminés *via* le tracé d'un graphique d'Arrhenius pour D_{sim}.

Atome considéré	Nombre de défauts de Schottky	E_a (eV)	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)
Zn	10	0,81	1,53E-08
	50	1,01	2,97E-07
	100	0,90	2,05E-07
	200	0,79	2,02E-07
O	10	0,78	2,08E-08
	50	0,96	2,59E-07
	100	0,98	4,95E-07
	200	0,71	1,35E-07

Selon les simulations, nous remarquons que les énergies d'activation sont comprises entre 0,70 et 1,00 eV, alors que les termes pré-exponentiels sont compris entre $2{,}00.10^{-8}$ et $5{,}0.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$.

Les Figure 4. 10 (a) et (b) montrent l'évolution du coefficient de diffusion des atomes de zinc et d'oxygène en fonction de la température inverse. Ceux-ci sont compris entre $1{,}0.10^{-9}$ et

$1{,}0.10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$. On constate que les coefficients de diffusion augmentent avec le nombre de lacunes et la température.

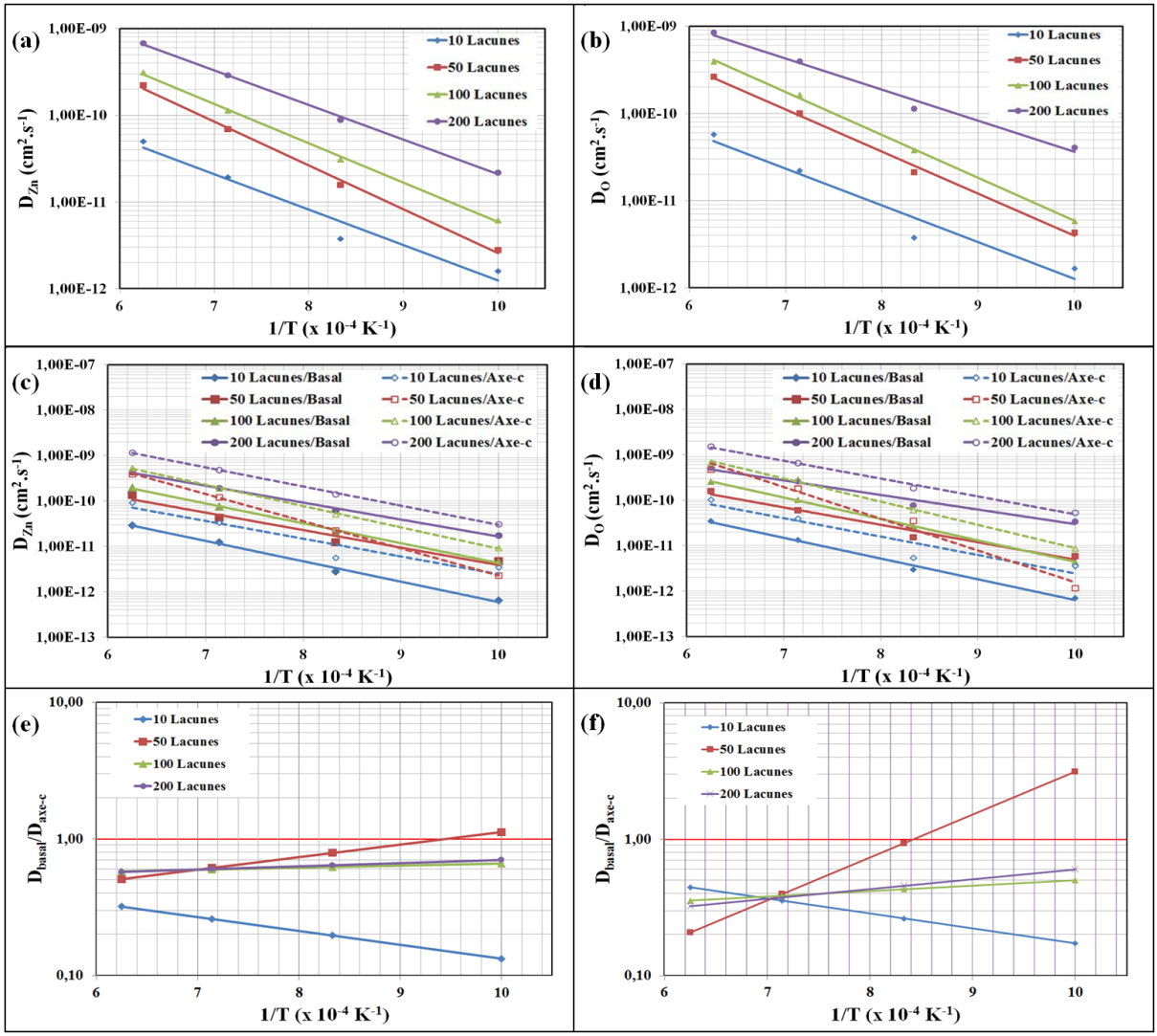


Figure 4. 10 : Résultats obtenus pour la diffusion du zinc (gauche) et de l'oxygène (droite) dans un système de ZnO (wurtzite) avec un nombre croissant de lacunes. Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} des atomes de zinc et d'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Les courbes (c) et (d) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le plan basal (D_{basal} en traits pleins) et l'axe-c ($D_{axe\text{-}c}$ en pointillés). Les courbes (e) et (f) représentent le rapport $D_{basal}/D_{axe\text{-}c}$ en fonction de l'inverse de la température.

Si l'on regarde les coefficients de diffusion des atomes de zinc et d'oxygène dans le plan basal et selon l'axe-c [*cf.* Figure 4. 10 (c) et (d)], on constate que la diffusion selon l'axe-c semble plus rapide. Le rapport $D_{basal}/D_{axe\text{-}c}$ en fonction de l'inverse de la température (*cf.* Figure 4. 10 (e) et (f)) est globalement inférieur à 1. On constate que pour une faible

concentration de lacunes, la diffusion selon l'axe-c semble favorisée à basse température alors que pour des concentrations plus élevées, elle sera favorisée à haute température.

3.2. Diffusion interstitielle

3.2.1. Méthode

Afin de simuler le déplacement des atomes *via* un mécanisme interstitiel, une seconde série de simulations a été réalisée. Des boites comportant toujours un nombre initial N = 150000 atomes sont créées. A cette occasion, un nombre n_i de cations est aléatoirement introduit dans des positions interstitielles cationiques du cristal. Pour étudier la diffusion interstitielle des anions, on procède de même en introduisant cette fois-ci des anions en position interstitielle dans le réseau. Afin de respecter l'électroneutralité globale du système, la charge induite par la présence des cations ou des anions interstitiels est compensée par une légère modification de la charge des contres-ions du réseau. A titre illustratif, pour un cristal comportant une concentration d'atomes interstitiels d'environ 2700 ppm (400 atomes de zinc interstitiel dans un cristal parfait de 150000 atomes, N_t = 150400 atomes), la charge des atomes d'oxygène se voit modifiée de 1,06%. Cette stratégie a été adoptée compte tenu des difficultés rencontrées pour introduire simultanément des cations et des anions interstitiels dans un même système (ce qui aurait eu pour effet de compenser les charges directement). En effet, la trop forte concentration de défauts déstabilisait le système, qui finissait par perdre toute cohésion physique. Le protocole et les paramètres (pas d'intégration, taille de boite, cutoff, thermostat etc…) utilisés dans LAMMPS pour réaliser cette série de simulations restent identiques à ceux du système lacunaire présenté dans la Section 3.1.1.

3.2.2. Résultats

Les résultats issus des simulations obtenus pour l'ensemble des températures et concentrations de défauts interstitiels considérées sont regroupés sur la Figure 4. 11 et la Figure 4. 12. Nous pouvons observer que les coefficients de diffusion (aussi bien Zn que O) évoluent linéairement avec la concentration de défauts. Cependant, on constate que les valeurs calculées présentent une plus forte dispersion (autour des droites de régression) que celle retrouvée dans les cas considérés précédemment, notamment pour le système comportant des atomes d'oxygène interstitiels.

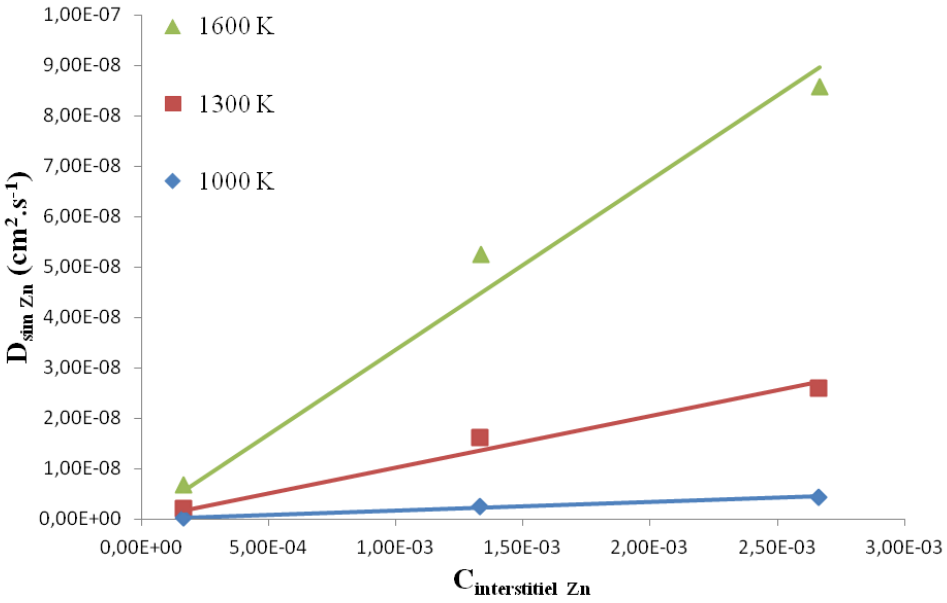


Figure 4. 11 : Coefficients de diffusion simulés pour les atomes de zinc en fonction de la concentration d'atomes interstitiels présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif par défaut D^i_{eff}.

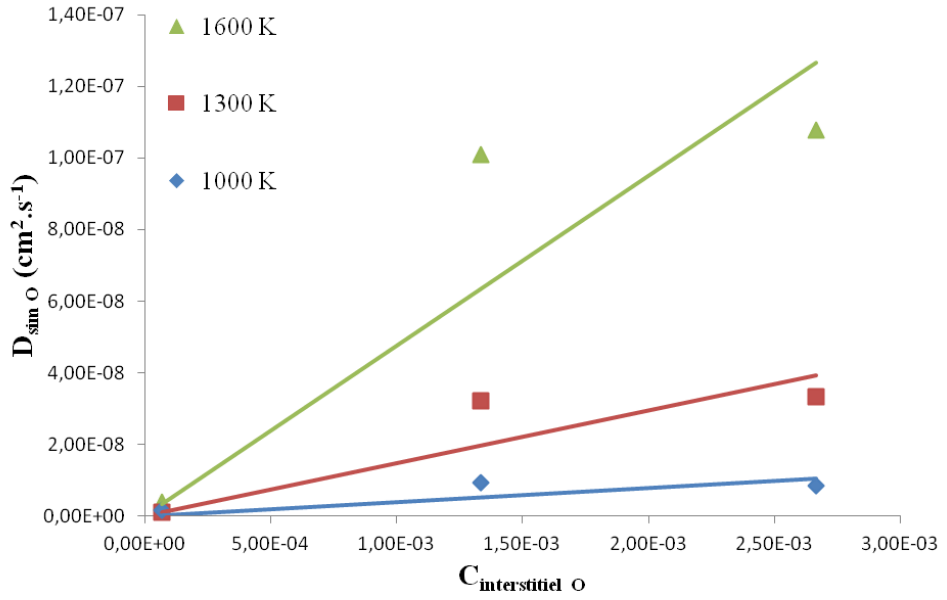


Figure 4. 12 : Coefficients de diffusion simulés des atomes d'oxygène en fonction de la concentration d'atomes d'oxygène interstitiels présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D^i_{eff}.

De manière analogue au cas des défauts de Schottky, la pente des droites permet d'accéder aux valeurs des coefficients de diffusion effectif D^i_{eff} correspondant à la diffusion interstitielle pour les différentes températures (*cf.* Tableau 4. 9). On constate que ces valeurs

sont environ deux ordres de grandeur au-dessus de celles obtenues dans le cas de la diffusion lacunaire, ce qui tend à indiquer que la diffusion *via* un mécanisme interstitiel serait plus rapide que *via* un mécanisme lacunaire.

Tableau 4. 9 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et d'oxygène obtenues pour des systèmes comportant des défauts interstitiels de zinc ou d'oxygène à différentes températures.

Température (K)	D^i_{eff} ($cm^2.s^{-1}$) zinc	D^i_{eff} ($cm^2.s^{-1}$) oxygène
1000	1,70E-06	3,87E-06
1300	1,02E-05	1,48E-05
1600	3,36E-05	4,75E-05

Les valeurs des énergies d'activation E_a et des facteurs pré-exponentiels D_0 obtenues à partir de ces simulations sont regroupées dans le Tableau 4. 10. Les énergies d'activation sont légèrement plus faibles que pour les systèmes lacunaires avec des valeurs qui se situent entre 0,61 eV et 0,68 eV. Les valeurs du terme pré-exponentiel sont légèrement supérieures au cas des défauts de Schottky et sont comprises entre $9{,}0.10^{-7}$ et $1{,}0.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$.

Tableau 4. 10 : Energies d'activation et termes pré-exponentiels calculés lors de la diffusion dans un cristal de ZnO wurtzite comportant un nombre croissant d'atomes de zinc ou d'oxygène interstitiels. Les énergies d'activation E_a et termes pré-exponentiels D_0 sont déterminés *via* le tracé d'un graphique Arrhenius pour D_{sim}.

Atome considéré	Nombre d'atomes interstitiels	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)
Zn	25	8,83E-07	0,68
	200	7,14E-06	0,68
	400	9,64E-06	0,66
O	10	5,72E-07	0,66
	200	1,02E-05	0,66
	400	8,77E-06	0,61

Les courbes (a) et (b) sur la Figure 4. 13 montrent que les coefficients de diffusion sont compris entre $3{,}0{\cdot}10^{-10}$ et $8{,}0{\cdot}10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$. Ils augmentent avec la température et avec la concentration d'atomes interstitiels introduits, tout comme pour le système lacunaire. Les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène sont globalement plus élevés que ceux des atomes de zinc, tandis que les énergies d'activation sont légèrement plus faibles.

Si l'on s'intéresse aux coefficients de diffusion des atomes présents initialement en position normale (c'est-à-dire $D_{Zn\ Réseau}$ ou $D_{O\ Réseau}$) ou en position interstitielle (D_{Zni} ou D_{Oi}), on observe des valeurs très proches. C'est notamment le cas à haute température comme nous pouvons le voir pour les systèmes comportant 400 atomes de zinc ou d'oxygène interstitiel (*cf.* Figure 4. 13 (c) et (d)). Deux phénomènes différents sont proposés pour expliquer ce comportement : soit la diffusion se produit *via* un mécanisme interstitiel indirect, signifiant qu'il y a échange entre des atomes du réseau et des atomes initialement placés en position interstitielle à $t = 0$, soit ce phénomène est un artefact lié à l'excès de charge imposé aux atomes d'oxygène pour garantir l'électroneutralité du système. Une visualisation des systèmes à différents instants réalisée à l'aide du logiciel OVITO[23] montre l'existence de nombreux échanges de positions entre atomes du réseau et atomes interstitiels (*cf.* Figure 4. 14). On peut donc raisonnablement écarter la seconde hypothèse et considérer la présence d'un mécanisme interstitiel indirect. Lors d'un échange interstitiel ↔ substitutionnel, un atome initialement interstitiel devient substitutionnel. Après un certain nombre de pas, le calcul du *MSD* des atomes initialement en position interstitielle est donc faussé car il comporte un nombre non négligeable d'atomes qui sont passés en position substitutionnelle. Finalement, nous ne sommes plus capables de différencier le coefficient de diffusion des ions initialement en position interstitielle de ceux en position normale du réseau.

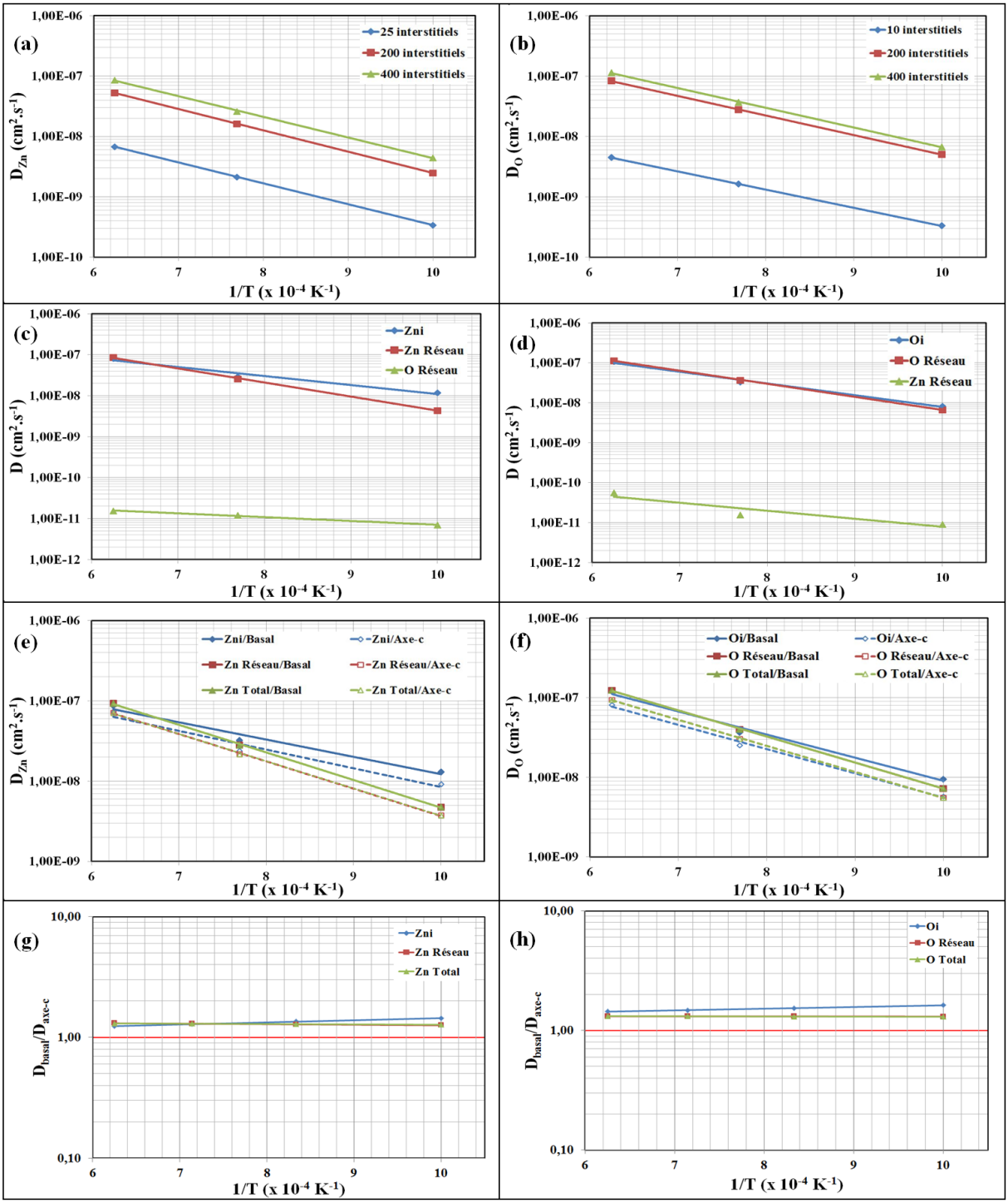


Figure 4. 13 : Résultats obtenus pour la diffusion de systèmes ZnO wurtzite possédant des atomes de zinc interstitiels (à gauche) et des atomes d'oxygène interstitiels (à droite). Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} du zinc et de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Les courbes (c), (d), (e), (f), (g) et (h) correspondent aux résultats obtenus pour les systèmes possédant 400 atomes de zinc ou d'oxygène interstitiels. Les courbes (c) et (d) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le type d'atome. Les courbes (e) et (f) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le plan basal (D_{basal} en traits pleins) et l'axe-c (D_{axe-c} en pointillés). Les courbes (g) et (h) représentent le rapport D_{basal}/D_{axe-c} en fonction de l'inverse de la température.

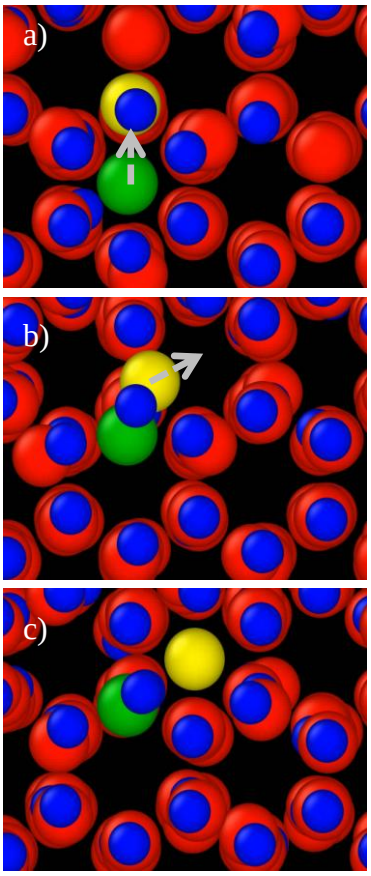


Figure 4. 14 : Série de clichés tirés des simulations montrant le déplacement d'un atome de zinc *via* un mécanisme interstitiel indirect. Les atomes en bleu correspondent aux atomes d'oxygène du réseau. Les atomes en rouge et en jaune sont des atomes de zinc en position normale du réseau au départ des simulations. L'atome en vert correspond à un atome de zinc placé en position interstitielle en début de simulation. Les images a), b) et c) correspondent respectivement aux temps t=0, t+Δt et t+2Δt, avec $\Delta t = 0,001\ ps$. Nous observons que l'atome en vert (interstitiel) vient chasser l'atome en jaune (en position normale). Le diamètre des sphères a été réduit de manière arbitraire afin d'augmenter la lisibilité.

Le coefficient de diffusion des atomes correspondant aux contres-ions sont quant à eux bien plus faibles, ce qui correspond à l'évolution attendue puisqu'aucun défaut n'est intégré dans leur sous-réseau.

Les rapports entre les coefficients de diffusion sur le plan basal et sur l'axe-c en fonction de la température sont, dans leur totalité, supérieurs à 1, quel que soit le groupe d'atomes considéré (*cf.* Figure 4. 13 (e), (f), (g) et (h)). Les valeurs se situent aux alentours de 1,10, ce qui suggère une légère anisotropie de la diffusion favorisée dans le plan basal. Cette tendance tend même à augmenter lorsque la température diminue pour les atomes se trouvant en position interstitielle.

3.3. Discussion

La Figure 4. 15 regroupe les résultats obtenus pour les coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et d'oxygène des systèmes lacunaires et interstitiels présentés

précédemment. On constate que les coefficients de diffusion des atomes d'oxygène sont légèrement plus élevés que ceux du zinc pour un même mécanisme.

Indépendamment de la nature de l'atome considéré, les coefficients de diffusion pour les systèmes avec des défauts interstitiels sont les plus élevés (2 à 3 ordres de grandeur supérieurs à ceux obtenus pour les systèmes lacunaires). Le mécanisme interstitiel possède également une énergie d'activation plus faible que pour le système lacunaire. La diffusion *via* un mécanisme interstitiel est donc énergétiquement favorable par rapport au mécanisme lacunaire. La visualisation des déplacements atomiques à travers d'une étude de configurations permet d'observer une diffusion *via* un mécanisme interstitiel indirect.

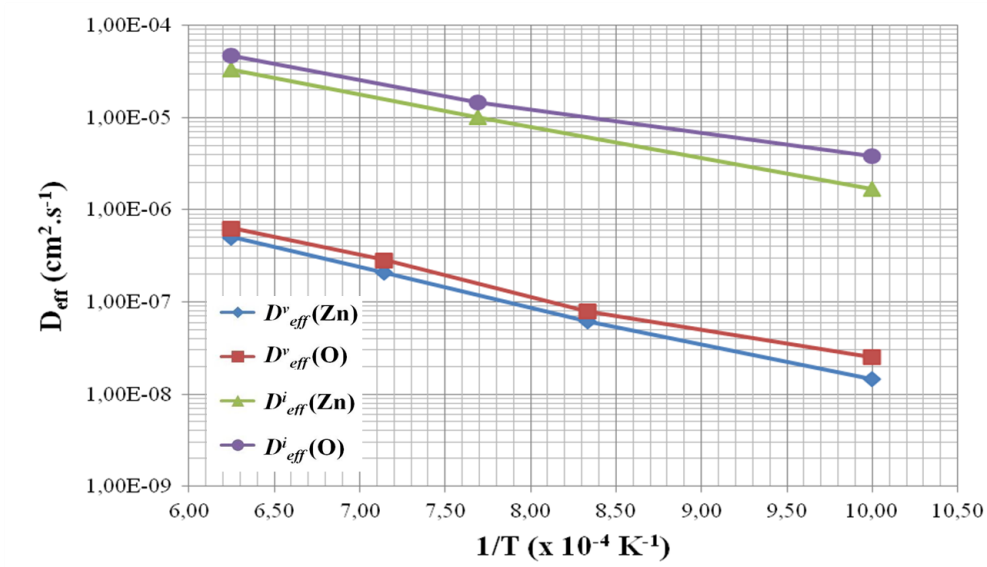


Figure 4. 15 : Comparaison des coefficients de diffusion des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO en fonction de la température inverse pour différents systèmes à iso-concentration de défauts, avec D^{v}_{eff} la diffusivité effective obtenue pour le mécanisme lacunaire, et D^{i}_{eff} selon le mécanisme interstitiel.

Afin de comparer ces résultats avec un système réel, les coefficients de diffusion doivent être pondérés par la concentration de défauts à l'équilibre dans un système réel.

3.4. Extrapolation des résultats à la concentration de défauts à l'équilibre

En présence de lacunes et d'interstitiels, le coefficient de diffusion est égal à :

$$\boldsymbol{D = C_v \times D_{eff}^{v} + C_i \times D_{eff}^{i}} \qquad \textbf{Equation 4. 31,}$$

avec C_v la concentration de lacunes présentes dans le système et D_{eff}^{v} le coefficient de diffusion effectif pour le mécanisme lacunaire. C_i est la concentration d'atomes interstitiels et D_{eff}^{i} le coefficient de diffusion effectif pour ces mêmes atomes. Dans le système ZnO, la présence d'atomes en position interstitielle résulte de la formation de défauts de Frenkel. La présence de lacunes résulte de la formation de défauts de Schottky et de Frenkel. Le mécanisme de diffusion observé dans ZnO (lacunaire ou interstitiel) va donc dépendre des concentrations relatives en défauts de Schottky ou de Frenkel. Si l'on se place à la température correspondant aux conditions expérimentales de sulfuration de ZnO utilisés dans le Chapitre 3 (600 K), nous obtenons une concentration en défauts de Schottky de l'ordre de 10^{-27} alors que celle pour les défauts de Frenkel est voisine de 10^{-35} (concentrations exprimées par la fraction du nombre de défauts par rapport au nombre total de sites occupés). Cela reste encore valable à plus haute température (1000 K) avec des concentrations de 10^{-16} et 10^{-22} pour les défauts de Schottky et Frenkel respectivement. La présence de défauts de Frenkel peut donc être négligée et nous admettrons que la diffusion résulte principalement de la mobilité d'atomes en position normale du réseau *via* un mécanisme lacunaire. La concentration de lacunes dépend principalement de la formation de défauts de Schottky et l'on estime donc que $C_v \approx C_{Schottky}$. Le coefficient de diffusion *D* devient :

$$D = C_{Schottky} \times D_{eff}^{v}$$

Les simulations ayant été réalisées avec un nombre arbitraire de défauts, nous allons corriger (*via* l'équation précédente) les coefficients de diffusion effectifs afin de tenir compte de la concentration de défauts à l'équilibre. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus deviennent de cette manière comparables aux données de la littérature.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4. 16 et la Figure 4. 17 pour le zinc et l'oxygène respectivement. Nous y avons superposé les valeurs obtenues expérimentalement et calculées par des méthodes *ab-initio*.

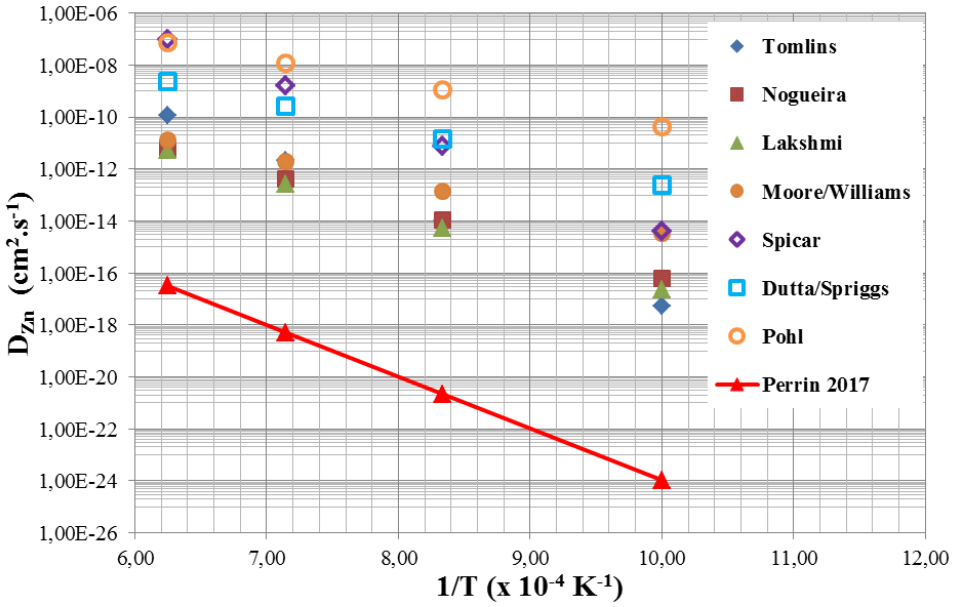


Figure 4. 16 : Coefficients de diffusion des atomes de zinc dans la phase ZnO wurtzite à la concentration de défauts à l'équilibre issus de la littérature et de nos calculs en fonction de l'inverse de la température.

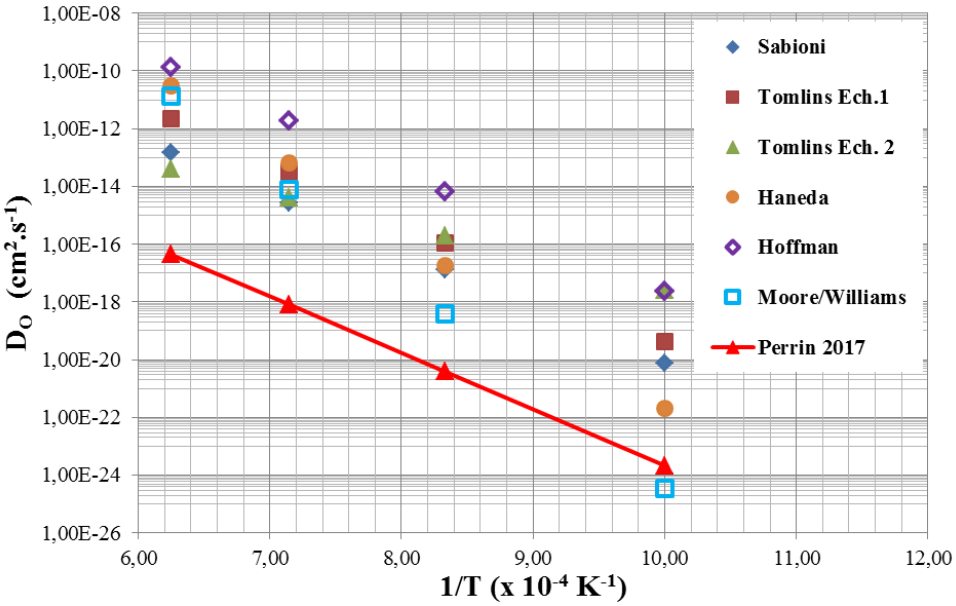


Figure 4. 17 : Coefficient de diffusion des atomes d'oxygène dans la phase ZnO wurtzite à la concentration de défauts à l'équilibre issus de la littérature et de nos calculs en fonction de l'inverse de la température.

Nous observons que les coefficients de diffusion extrapolés à partir des calculs sur les défauts isolés sont très inférieurs aux valeurs de la littérature. Ceci s'explique en grande partie par la différence de valeurs des termes pré-exponentiels D_0, les valeurs d'énergies d'activation (Ea = 3,95 eV pour Zn et 3,89 eV pour O) se trouvant dans les ordres de grandeur de la littérature. Il faut mentionner qu'il existe une très grande dispersion entre les différentes valeurs

disponibles pour D_0 dans la littérature (*cf.* Tableau 4. 11 et Tableau 4. 12). De plus, nous avons observé que la valeur de D_0 varie fortement avec la concentration de défauts à l'équilibre. Le modèle utilisé pour calculer la concentration de défauts à l'équilibre est peut-être trop « simpliste » et conduit à une sous-estimation du nombre de défauts. On peut ajouter par ailleurs qu'il est mentionné dans la littérature que la diffusion dans ZnO serait majoritairement due à la présence de défauts extrinsèques, ignorés ici.

Tableau 4. 11 : Récapitulatif des données liées à la diffusion des atomes de zinc dans la structure ZnO wurtzite déterminées par simulation et disponibles dans la littérature (aussi bien expérimentales que théoriques).

Méthode	Auteur	Année	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)	Réf.
Diffusion isotopique	Tomlins	2000	1,73E+02	3,87	[24]
Radiotraceur	Nogueira	2003	1,70E-03	2,66	[25]
	Kim	1963	4,90E-06	1,75	[3]
	Lindner	1952	1,30E+00	3,90	[26]
	Moore/Williams	1959	1,30E-05	1,90	[27]
	Spicar	1956	1,80E+05	3,90	[3]
	Secco/Moore	1956	4,80E+00	3,20	[28]
	Secco	1964	3,00E-07	1,10	[29]
	Bansagi	1968	5,00E+00	3,20	[30]
	Lamatsch	1959	1,70E+02	3,30	[3]
Conductivité Electronique	Pohl	1959	1,60E-02	1,70	[31]
Oxydation	Gebhardt	1946	2,50E-07	1,10	[32]
	Moore/Lee	1951	3,30E-07	1,30	[33]
Frittage	Gupta	1967	3,00E+00	2,60	[3]
	Dutta/Spriggs	1971	9,48E-03	2,10	[34]
Ab-initio	Lakshmi	2011	4,54E-03	2,84	[35]
Dynamique Moléculaire	**Perrin**	**2017**	**9,01E-05**	**3,95**	

Tableau 4. 12 : Récapitulatif des données liées à la diffusion des atomes d'oxygène dans la structure ZnO wurtzite déterminées par simulation et disponibles dans la littérature.

Méthode	Auteur	Année	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)	Réf.
Diffusion isotopique	Tomlins Ech. 1	1998	1,52E+01	4,08	36
	Tomlins Ech. 2		4,00E-07	2,22	
	Haneda	2000	1,20E+08	5,91	37
	Sabioni	2003	2,05E-01	3,86	38
Radiotraceur	Moore	1959	6,52E+11	7,20	27
	Hoffman	1970	1,05E+03	4,10	39
Dynamique Moléculaire	**Perrin**	**2017**	**6,86E-05**	**3,87**	

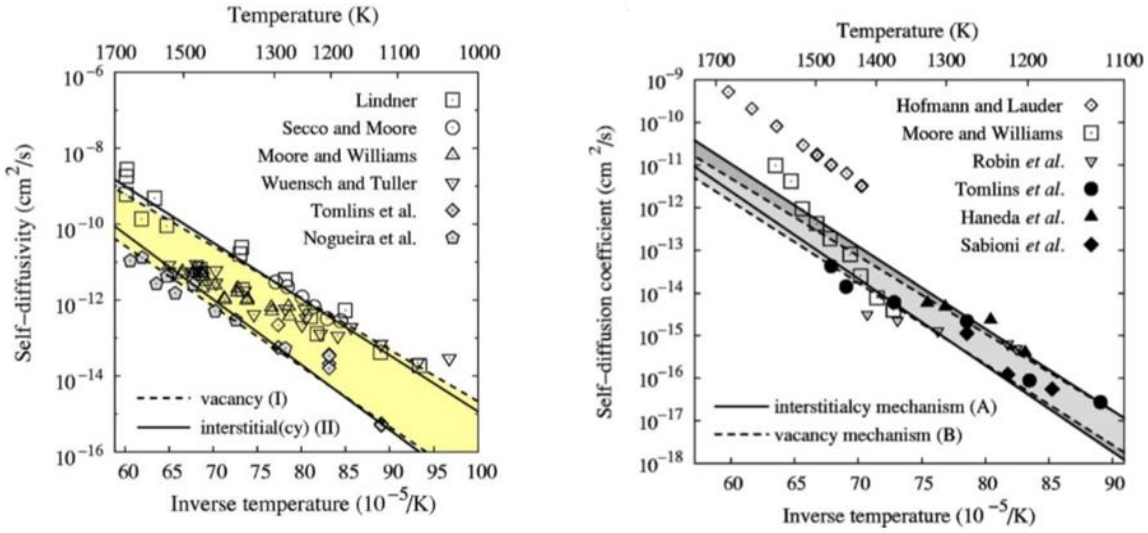


Figure 4. 18 : Coefficients de diffusion des atomes de zinc (à gauche) et d'oxygène (à droite) en fonction de la température inverse issus de la thèse de *Erhart*.[40] Les zones entre pointillées correspondent à des coefficients de diffusion *via* des mécanismes lacunaires. Les zones entre traits pleins à des mécanismes interstitiels direct et indirect. Ces figures montrent que les deux mécanismes sont prépondérants.

Nos calculs montrent que bien qu'ils soient du même ordre de grandeur, le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène est légèrement plus élevé que celui des atomes de zinc. Or, comme le montre la Figure 4. 18, en règle générale, la littérature s'accorde à dire que le coefficient de diffusion des atomes de zinc est supérieur à celui des atomes d'oxygène, dont l'écart peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur. De plus, cette figure indique également que la diffusion *via* un mécanisme lacunaire est du même ordre de grandeur que la diffusion *via*

un mécanisme interstitiel indirect que nous avons négligé du fait de la très faible concentration d'atomes interstitiels calculée à l'équilibre.

Erhart[40] fait une synthèse plutôt exhaustive concernant les phénomènes de diffusion gouvernant dans la phase ZnO. Les concentrations de défauts dépendent fortement de l'atmosphère (riche en zinc ou en oxygène) dans laquelle se trouve le cristal. Cette caractéristique est montrée comme déterminant le type de mécanisme (lacunaire ou interstitiel) prépondérant.

4. Dopage cationique de ZnO

Des simulations ont également été réalisées en présence de différents dopants cationiques mono- ou trivalents en substitution d'atomes de zinc dans la phase ZnO. Le but étant :

- D'améliorer la compréhension à l'échelle atomique dans ce type de système.
- De comprendre l'impact qu'un élément dopant peut avoir sur les mécanismes de diffusion.
- Dans une perspective plus éloignée, d'étudier l'impact qu'un élément dopant peut avoir sur la cinétique de sulfuration de l'oxyde de zinc, comme nous avons cherché à le faire à l'échelle macroscopique dans les chapitres précédents.

4.1. Méthode

L'étude de l'effet d'un élément dopant sur les coefficients de diffusion est réalisée à T = 1400 K en suivant une démarche similaire à celle utilisée pour l'étude de la diffusion Schottky dans ZnO (*cf.* partie 3.1.1). A l'exception près, que des cations de valence supérieure et inférieure à +II sont insérés en substitution d'atomes de zinc. Les potentiels disponibles dans la littérature (*cf.* Tableau 4. 1) ont permis l'étude de trois éléments différents qui sont le lithium, l'argent et le gallium, dont hormis pour l'argent, l'impact sur la sulfuration a été étudié dans le Chapitre 3. Pour chaque élément, trois systèmes comportant respectivement 25, 50 ou 100 défauts de Schottky sont considérés. Ils correspondent à l'état initial avant dopage. Pour chacun de ces systèmes, quatre sous-systèmes « dopés » sont réalisés en substituant 20, 50, 100 ou 200 atomes de zinc. L'excès de charge résultant de l'introduction du dopant est compensé par l'introduction de lacunes de zinc ou d'oxygène supplémentaires. Ainsi, une

lacune de zinc est créée pour l'ajout de deux cations trivalents Ga^{3+}, symbolisé dans l'équation suivante par l'insertion en substitution de M_2O_3 dans la structure ZnO :

$$M_2O_3 \rightarrow 2\ M^{\circ}_{Zn} + V''_{Zn} + 3\ O_O$$

Et une lacune d'oxygène est créée pour l'ajout de deux cations monovalents Ag^+ ou Li^+, symbolisé dans l'équation suivante par l'insertion en substitution d'un oxyde de type M_2O dans la structure ZnO :

$$M_2O \rightarrow 2\ M'_{Zn} + V^{\circ\circ}_{O} + O_O$$

L'électroneutralité globale du système est ainsi préservée.

4.2. Dopage par un cation monovalent

La Figure 4. 19 montre l'impact du dopage par le lithium ou l'argent en substitution d'atomes de zinc sur les coefficients de diffusion des atomes de zinc et d'oxygène. Les systèmes 1, 2 et 3 correspondent à l'insertion de 25, 50 ou 100 défauts de Schottky dans le cristal initial. Les courbes (a), (b), (e), et (f) représentent l'évolution du coefficient de diffusion des atomes de zinc ou d'oxygène en fonction de la concentration de dopant Ag^+ ou Li^+, pour les trois systèmes.

On constate que la diffusion des atomes de zinc n'est pas impactée par le dopage. Les différences observées proviennent de la différence de concentrations de défauts de Schottky insérés initialement dans chacun des systèmes.

A contrario, une nette augmentation des coefficients de diffusion des atomes d'oxygène est visible lorsque la concentration de dopant augmente. Cette augmentation semble similaire quelle que soit la nature du dopant (Ag^+ ou Li^+), hormis pour le système 3 où les coefficients de diffusion de l'oxygène sont plus élevés lors du dopage par l'argent que par le lithium. Ce phénomène peut potentiellement être lié à l'incertitude de calcul.

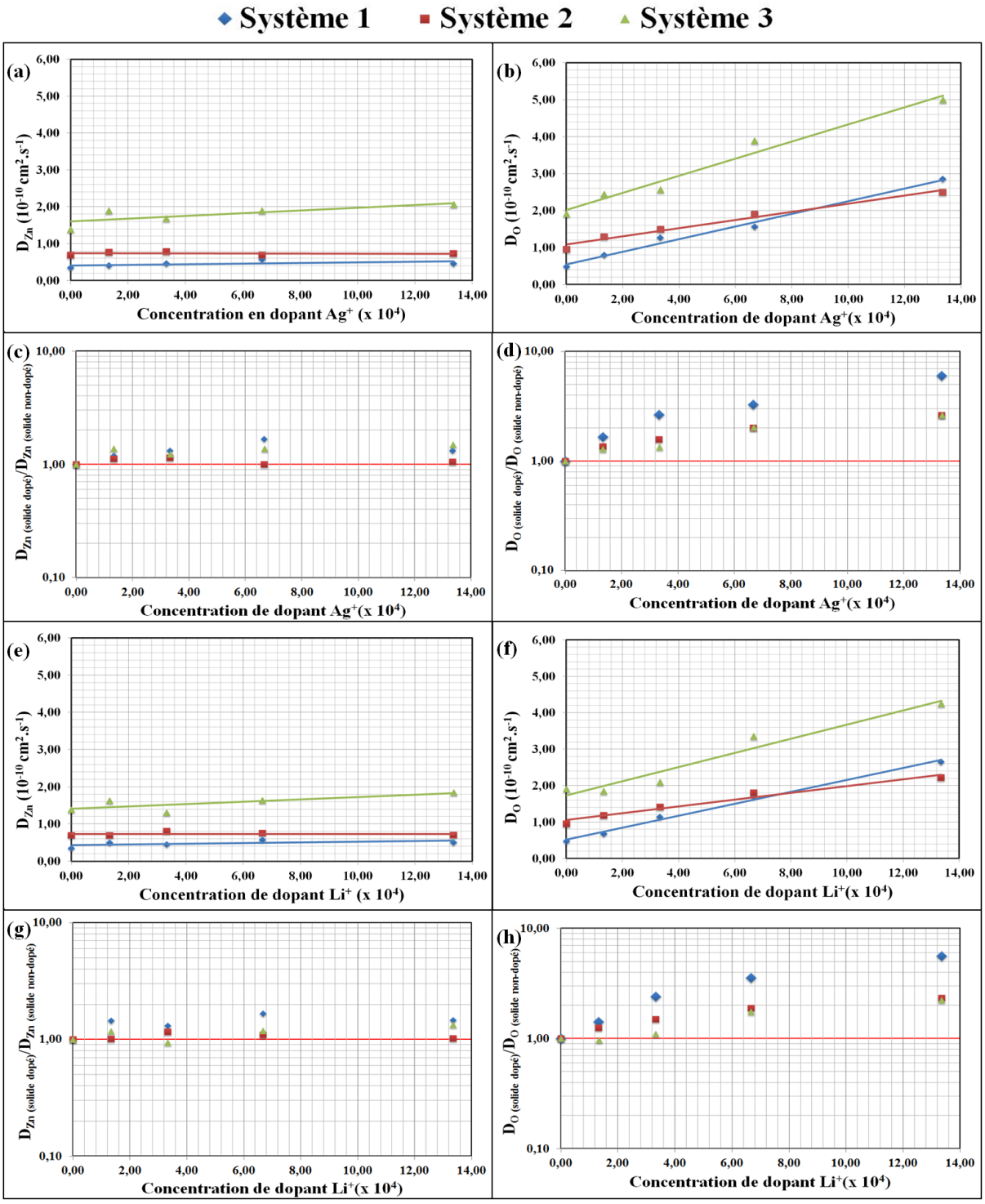


Figure 4. 19 : Les systèmes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'introduction de 25, 50 ou 100 défauts de Schottky dans le cristal initial. Les courbes (a), (b), (e), et (f) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} des atomes de zinc ou d'oxygène en fonction de la concentration de dopant Ag^+ ou Li^+. Les courbes (c), (d), (g) et (h) représentent le rapport des coefficients de diffusion des atomes zinc ou d'oxygène dans les systèmes dopés sur ceux du système non dopé en fonction de la concentration de dopant, pour les trois systèmes. La colonne de gauche correspond aux résultats obtenus pour les atomes de zinc et la colonne de droite à ceux des atomes d'oxygène.

Les courbes (c), (d), (g) et (h) représentent l'évolution du rapport entre les coefficients de diffusion (pour les différentes espèces) déterminés pour les systèmes dopés et ceux des systèmes non dopés en fonction de la concentration de dopant. Ce rapport est proche de 1 pour les atomes de zinc, ce qui indique que les coefficients de diffusion sont similaires à ceux des systèmes non dopés. Concernant les atomes d'oxygène, le rapport augmente de façon linéaire avec la concentration de dopant. De plus, on constate que le rapport est plus élevé pour le système 1 que pour le système 2, lui-même plus élevé que celui du système 3. Cette observation indique que l'amplitude de l'impact sur les coefficients de diffusion est liée à l'intégration des lacunes supplémentaires permettant de compenser la charge totale du système. Les coefficients de diffusion sont moins impactés lorsque le système contient une quantité de lacunes intrinsèques initiales plus élevée.

4.3. Dopage par un cation trivalent

La Figure 4. 20 montre l'effet de l'ajout d'un dopant trivalent (Ga^{3+}) en substitution d'atomes de zinc dans la structure ZnO wurtzite. Les systèmes 1, 2 et 3 correspondent, comme précédemment, à 25, 50 ou 100 défauts de Schottky initialement présents. Les courbes (a) et (b) représentent respectivement les coefficients de diffusion des atomes de zinc et d'oxygène en fonction de la concentration de dopant. Les courbes (c) et (d) présentent quant à elles les rapports des coefficients de diffusion des atomes de zinc ou d'oxygène dans la structure « dopée » sur ceux de la structure « non dopée » en fonction de la concentration en Ga^{3+}.

On constate que l'effet sur le coefficient de diffusion est inversé par rapport à celui observé lors du dopage par un élément monovalent : les coefficients de diffusion de l'oxygène ne sont pas modifiés, tandis que ceux des atomes de zinc augmentent de manière linéaire avec la concentration de dopant introduite.

Les rapports entre les coefficients de diffusion des systèmes dopés et non dopés évoluent de la même manière. Le rapport des diffusivités de l'oxygène dans les différents systèmes est proche de 1 avec une légère variation sans doute liée à l'incertitude de calcul, alors que concernant les atomes de zinc celui-ci augmente avec la concentration de dopant. On observe également un moindre impact du dopage sur les coefficients de diffusion quand la concentration de défauts de Schottky intrinsèque initiale est élevée.

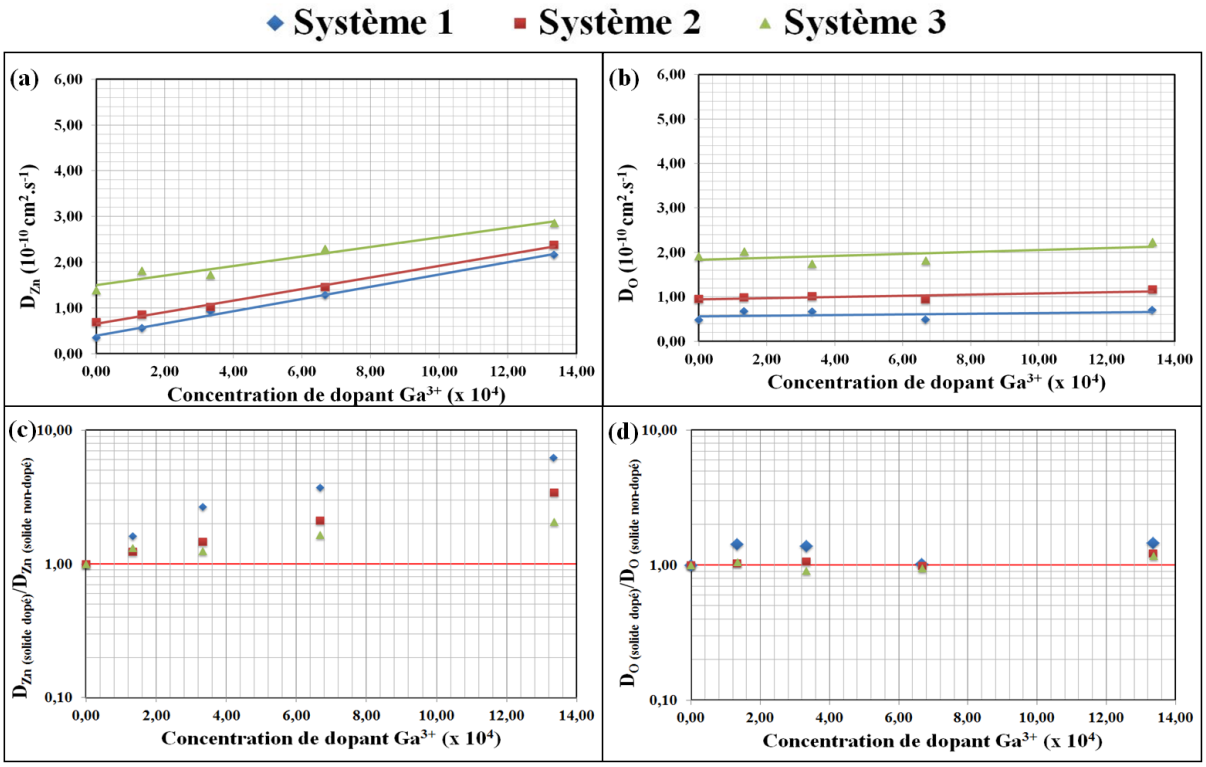


Figure 4. 20 : Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} des atomes de zinc ou d'oxygène en fonction de la concentration de dopant Ga^{3+}. Les systèmes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'introduction de 25, 50 ou 100 défauts de Schottky dans le cristal initial. Les courbes (c) et (d) représentent le rapport des coefficients de diffusion des atomes zinc ou d'oxygène dans les systèmes dopés sur ceux du système non dopé en fonction de la concentration de dopant, pour les trois systèmes. La colonne de gauche correspond aux résultats obtenus pour les atomes de zinc et la colonne de droite à ceux des atomes d'oxygène.

5. Diffusion dans ZnS

5.1. Méthode

La méthode utilisée pour réaliser les simulations de la phase ZnS est identique à celle appliquée pour la phase ZnO présentée dans les sections 3.1.1 et 3.2.1 pour la diffusion lacunaire et la diffusion interstitielle respectivement. Les paramètres du potentiel interatomique de Buckingham et de paramètres de mailles sont évidemment ceux correspondant au ZnS. Les cristaux utilisés possèdent toujours un nombre initial avant création des défauts N_t = 150000 atomes mais ont pour dimensions 116,7 x 168,4 x 158,8 Å. L'évolution des paramètres de maille avec la température déterminée dans l'ensemble NPT sur un cristal de plus petite dimension suit les lois :

$a(T) = 4{,}922699.10^{-5}T + 3{,}887359$ et $c(T) = 4{,}812863.10^{-7}T + 6{,}019054$.

Les paramètres du potentiel de Buckingham utilisés sont résumés dans le Tableau 4. 3.

5.2. Diffusion lacunaire

Les coefficients de diffusion simulés obtenus pour des systèmes contenant entre 10 et 200 défauts de Schottky à différentes températures sont présentés sur la Figure 4. 21 et la Figure 4. 22 pour le zinc et le soufre respectivement. Là encore, nous observons que les coefficients de diffusion de Zn et de S évoluent linéairement avec la concentration de défauts ; cependant une plus grande dispersion des valeurs autour des droites de régression est visible par rapport à la phase ZnO. Ce comportement est plus marqué notamment à basse température et faible concentration de défauts. Les pentes des droites correspondant aux coefficients de diffusion effectifs par défaut D_{eff}^{v} sont répertoriées Tableau 4. 13.

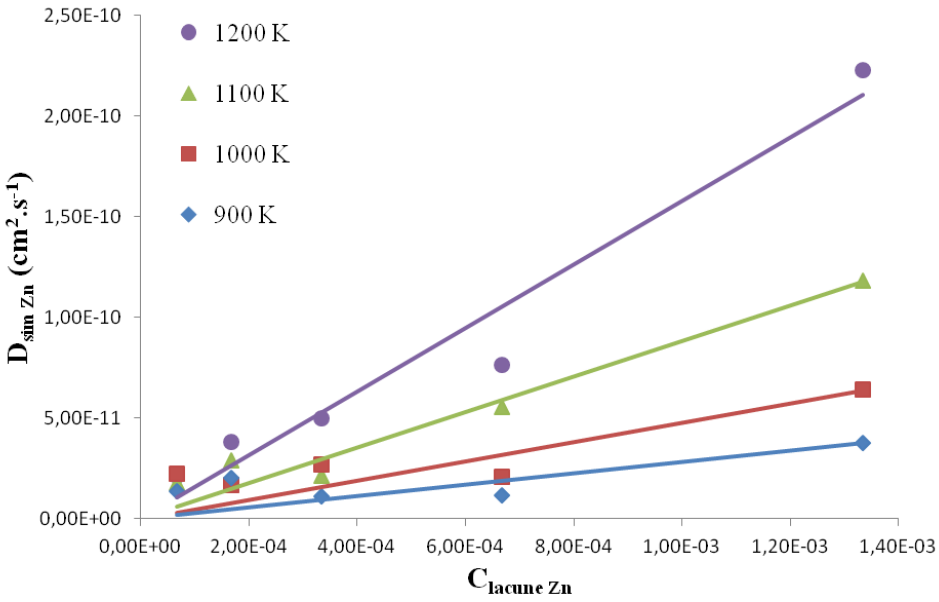


Figure 4. 21 : Coefficients de diffusion calculés pour les atomes de zinc dans la phase ZnS wurtzite en fonction de la concentration de lacunes de zinc présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D_{eff}^{v}.

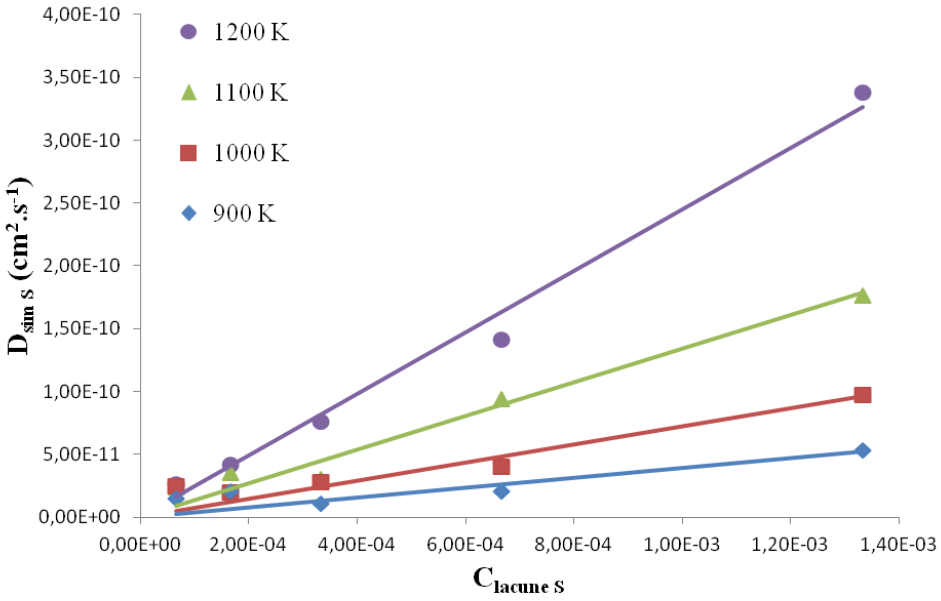


Figure 4. 22 : Coefficients de diffusion calculés pour les atomes de soufre dans la phase ZnS wurtzite en fonction de la concentration de lacunes de soufre présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D_{eff}^{v}.

Tableau 4. 13 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et de soufre obtenus pour des systèmes comportant des défauts de Schottky à différentes températures.

Température (K)	D_{eff}^{v} (cm^2.s^{-1}) zinc	D_{eff}^{v} (cm^2.s^{-1}) soufre
900	1,43E-08	3,94E-08
1000	4,78E-08	7,22E-08
1100	8,81E-08	1,34E-07
1200	1,58E-07	2,45E-07

Le Tableau 4. 14 répertorie les énergies d'activation et les termes pré-exponentiels obtenus pour les atomes de zinc et de soufre pour les différentes concentrations de défauts de Schottky.

Tableau 4. 14 : Energies d'activation et termes pré-exponentiels calculés lors de la diffusion dans un cristal de ZnS wurtzite comportant un nombre croissant de défauts de Schottky. Les énergies d'activation E_a et termes pré-exponentiels D_0 sont déterminés *via* le tracé de Ln D_{sim} = f(1/T).

Atome considéré	Nombre de défauts de Schottky	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)
Zn	10	6,03E-11	0,10
	25	2,33E-10	0,19
	50	6,72E-10	0,27
	100	1,33E-09	0,30
	200	3,90E-08	0,54
S	10	3,75E-11	0,04
	25	3,40E-10	0,22
	50	7,42E-10	0,27
	100	8,57E-09	0,44
	200	6,45E-08	0,55

On constate une augmentation des énergies d'activation quand les quantités de défauts deviennent plus importantes. Celles-ci sont comprises entre 0,10 et 0,54 eV pour le zinc et entre 0,04 et 0,55 eV pour le soufre. Les valeurs des termes pré-exponentiels augmentent également avec la concentration de défauts, et sont comprises entre $6{,}03.10^{-11}$ et $9{,}90.10^{-8}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le zinc et $3{,}75.10^{-11}$ et $6{,}45.10^{-8}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le soufre. Ce résultat paraît surprenant, tant il diffère de celui obtenu pour le système ZnO dans lequel les valeurs d'énergies d'activation et des termes pré-exponentiels sont, bien que du même ordre de grandeur, constants avec la concentration de défauts.

Les courbes (a) et (b) de la Figure 4. 23 présentant les coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température entre 900 K et 1200 K. On constate une augmentation des coefficients de diffusion quand la concentration de défauts et la température sont accrues. Si l'on regarde les coefficients de diffusion selon les différentes directions cristallographiques [courbes (c) et (d)], ainsi que le rapport entre les deux directions [courbes (e) et (f)], on constate que la diffusion est plus rapide selon l'axe-c pour des températures supérieures à 900 K.

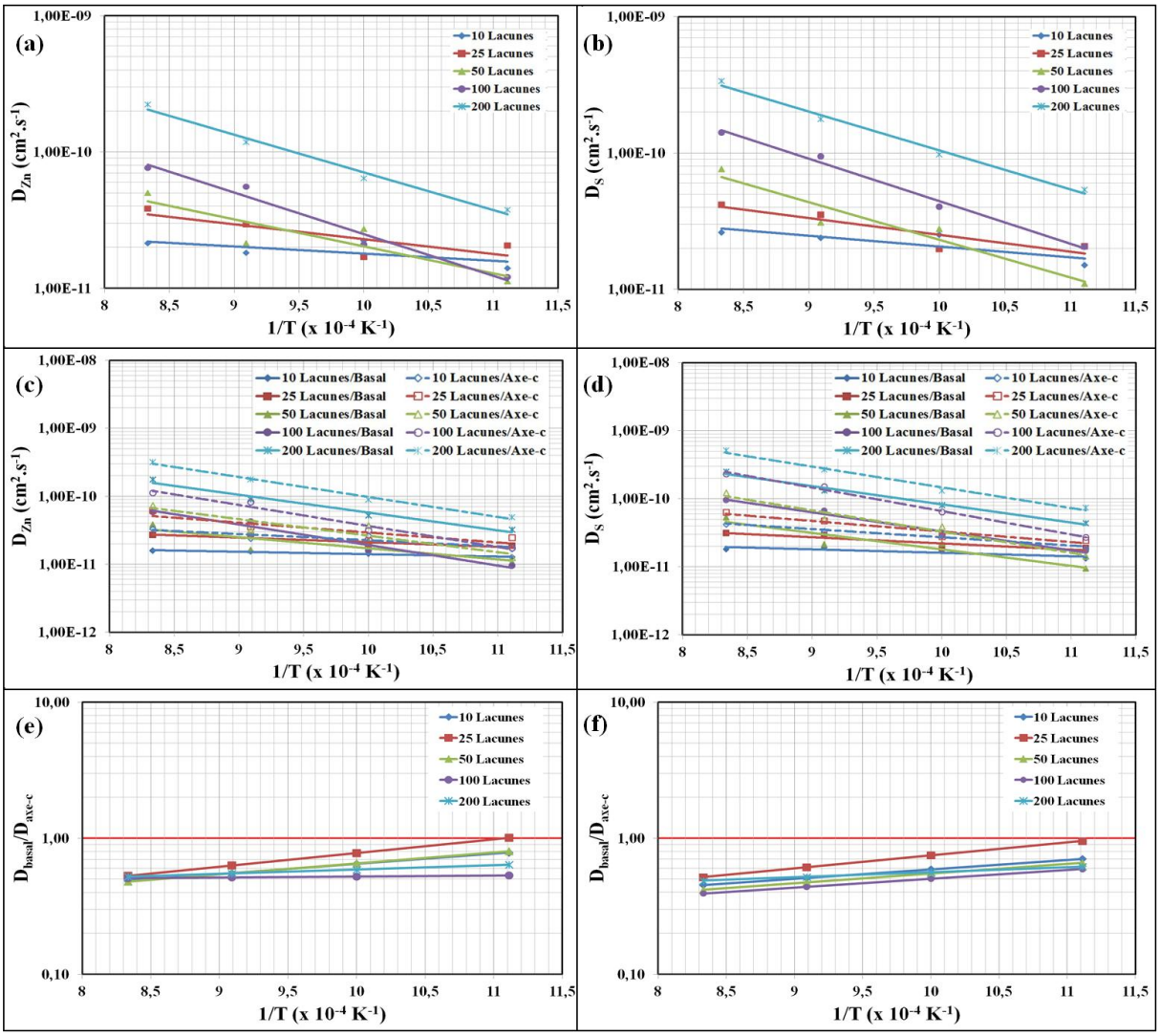


Figure 4. 23 : Résultats obtenus pour la diffusion du zinc (gauche) et de soufre (droite) dans un système de ZnS (wurtzite) avec un nombre croissant de lacunes. Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} des atomes de zinc et de soufre en fonction de l'inverse de la température. Les courbes (c) et (d) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le plan basal (D_{basal} en traits pleins) et l'axe-c ($D_{axe\text{-}c}$ en pointillés). Les courbes (e) et (f) représentent le rapport $D_{basal}/D_{axe\text{-}c}$ en fonction de l'inverse de la température.

5.3. Diffusion interstitielle

Les valeurs des coefficients de diffusion simulés D_{sim} en fonction de la concentration d'atomes interstitiels de zinc ou de soufre pour les différentes températures sont présentées dans la Figure 4. 24 et la Figure 4. 25. A l'inverse des cas précédents, une plus faible dispersion des résultats est constatée. Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs D_{eff}^{i} déterminées à partir des droites de régression sont répertoriées sur le Tableau 4. 15.

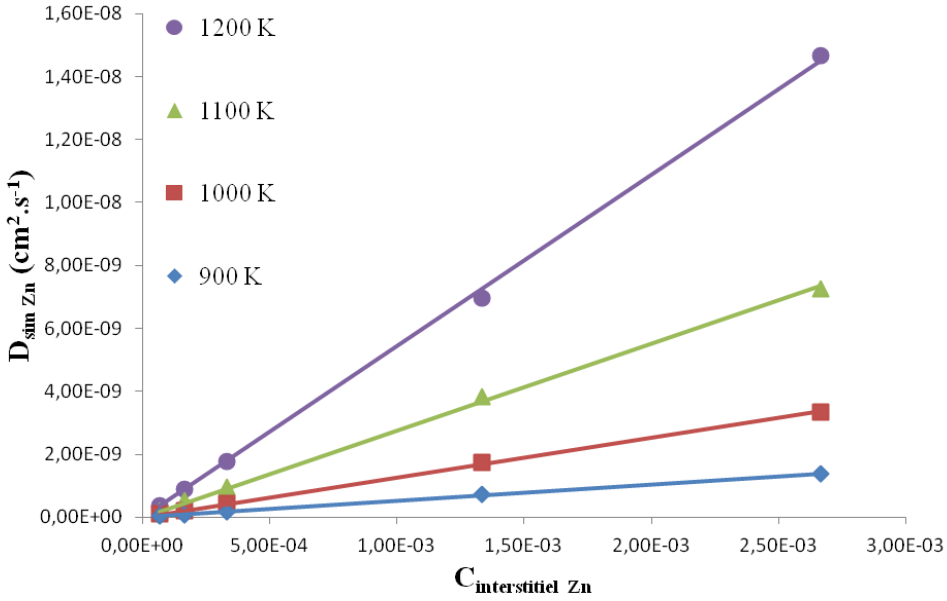


Figure 4. 24 : Coefficients de diffusion calculés pour les atomes de zinc dans la phase ZnS wurtzite en fonction de la concentration d'atomes de zinc interstitiels présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D^i_{eff}.

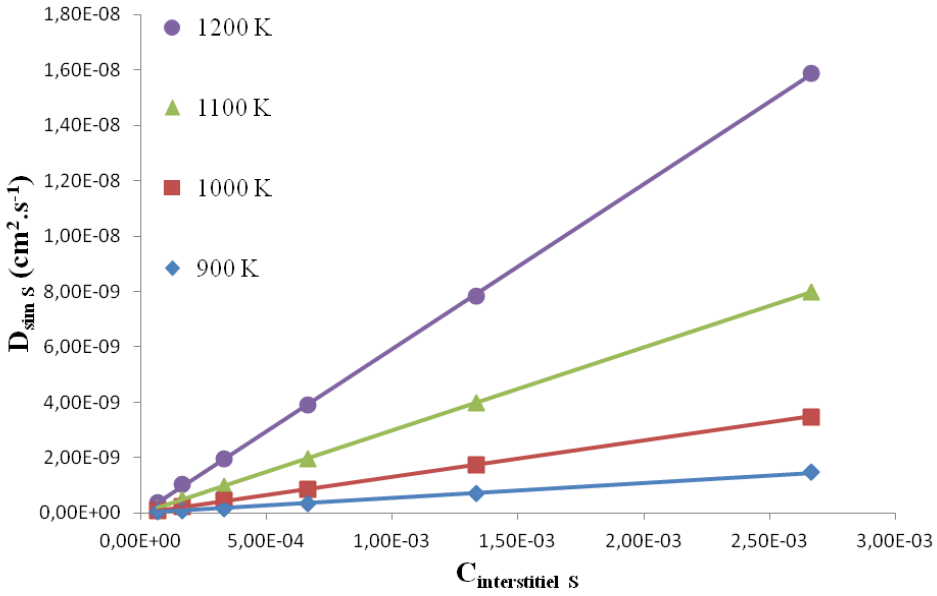


Figure 4. 25 : Coefficients de diffusion calculés pour les atomes de soufre dans la phase ZnS wurtzite en fonction de la concentration d'atomes de soufre interstitiels présente dans la boite de simulation pour différentes températures. La pente des droites permet de déterminer D^i_{eff}.

Tableau 4. 15 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et soufre obtenus pour des systèmes comportant des défauts interstitiels en zinc ou soufre à différentes températures.

Température (K)	D^i_{eff} ($cm^2.s^{-1}$) zinc	D^i_{eff} ($cm^2.s^{-1}$) soufre
900	5,24E-07	5,48E-7
1000	1,26E-06	1,31E-06
1100	2,76E-06	2,99E-06
1200	5,44E-06	5,93E-06

Le Tableau 4. 16 présente les énergies d'activation et les termes pré-exponentiels, obtenus pour les atomes de zinc et de soufre (réseau + interstitiels) pour différentes concentrations d'atomes interstitiels (de zinc ou de soufre) dans les deux types de systèmes considérés.

Tableau 4. 16 : Energies d'activation et termes pré-exponentiels calculés lors de la diffusion dans un cristal de ZnS comportant un nombre croissant d'atomes de zinc ou de soufre interstitiels. Les énergies d'activation E_a et termes pré-exponentiels D_0 sont déterminés *via* le tracé d'un graphique Arrhenius pour D_{sim}.

Atome en position interstitiel	Nombre d'atomes interstitiels	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)
Zn	10	9,20E-08	0,58
	25	4,56E-07	0,65
	50	2,57E-07	0,56
	200	3,62E-06	0,65
	400	9,20E-06	0,68
S	10	1,04E-07	0,59
	25	6,36E-07	0,67
	50	1,94E-06	0,72
	200	4,85E-06	0,67
	400	1,35E-05	0,70

Les énergies d'activation varient entre 0,58 eV et 0,68 eV pour le Zinc et 0,59 et 0,72 eV pour le soufre, tandis que les termes pré-exponentiels sont compris entre $9{,}20.10^{-8}$ et $9{,}20.10^{-6}$ pour le zinc et $1{,}04.10^{-7}$ et $1{,}35.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le soufre. Cette fois, seule la valeur des termes pré-exponentiels augmente avec la concentration de défauts, ce qui est également contraire à

ce qui est attendu et obtenu dans le cas du système ZnO. Les valeurs des énergies d'activation sont quant à elles constantes et du même ordre de grandeur que dans le système ZnO.

Comme attendu, on constate sur les courbes (a) et (b) de la Figure 4. 26 une augmentation des coefficients de diffusion lorsque les concentrations de défauts et la température augmentent.

Les graphes (c) et (d) montrent que les coefficients de diffusion des atomes en position interstitielle ne varient que très peu avec la température. Les coefficients de diffusion des atomes en position normale du réseau augmentent avec la température. Lesdits coefficients de diffusion sont similaires à ceux des atomes en position interstitielle à haute température (1200 K) mais bien plus faibles à basse température (< 1000 K). Ce phénomène est contraire à celui observé dans la phase ZnO où les coefficients de diffusion des atomes en position normale du réseau et en position interstitielle sont relativement proches quelle que soit la température. La diffusion des atomes semble donc se faire plutôt *via* un mécanisme interstitiel direct à basse température, et *via* un mécanisme interstitiel indirect à haute température. Les coefficients de diffusion des contres-ions dans les deux systèmes (soufre pour le système comportant des Zn_i et zinc pour le système comportant des S_i) varient très peu avec la température et sont inférieurs aux autres coefficients de diffusion. Les courbes (e), (f), (g) et (h) montrent que la diffusion est relativement isotrope selon les différentes directions cristallographiques. La diffusion selon l'axe-c semble légèrement plus rapide à basse température pour les atomes en position interstitielle.

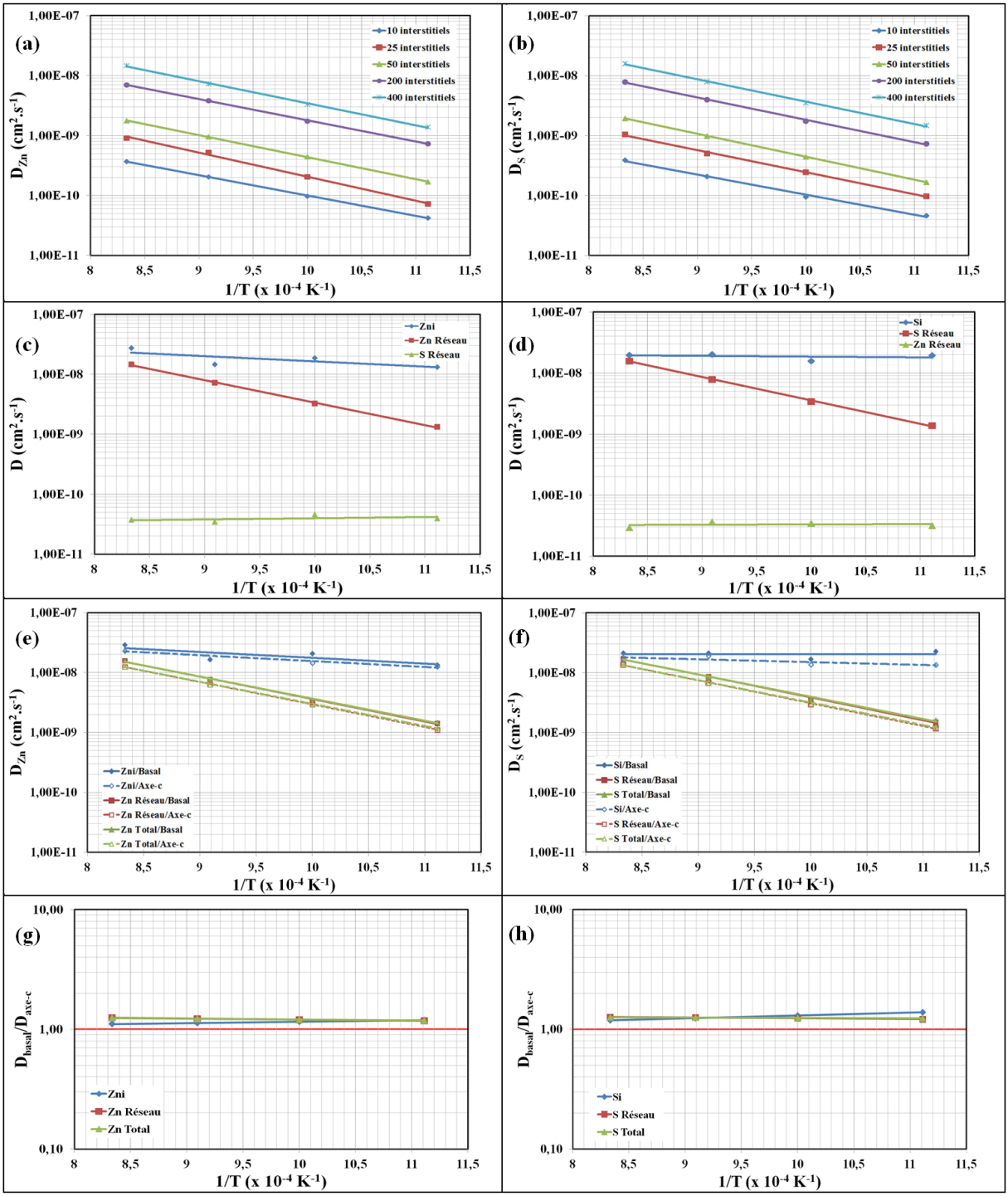


Figure 4. 26 : Résultats obtenus pour la diffusion de systèmes ZnS wurtzite possédant des atomes de zinc interstitiels (à gauche) et de soufre interstitiels (à droite). Les courbes (a) et (b) représentent l'évolution du coefficient de diffusion D_{sim} du zinc et du soufre en fonction de l'inverse de la température. Les courbes (c), (d), (e), (f), (g) et (h) correspondent aux résultats obtenus pour les systèmes possédant 400 atomes de zinc ou de soufre interstitiels. Les courbes (c) et (d) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le type d'atome. Les courbes (e) et (f) représentent l'évolution des coefficients de diffusion selon le plan basal (D_{basal} en traits pleins) et l'axe-c (D_{axe-c} en pointillés). Les courbes (g) et (h) représentent le rapport D_{basal}/D_{axe-c} en fonction de l'inverse de la température.

5.4. Discussion

La Figure 4. 27 présente les coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et de soufre en fonction de l'inverse de la température. On constate que les coefficients de diffusion des atomes de soufre dans le système lacunaire sont légèrement plus élevés que ceux des atomes de zinc. A titre de comparaison, leurs valeurs sont équivalentes dans le système interstitiel. Les coefficients de diffusions obtenus selon le mécanisme interstitiel sont également plus élevés par rapport aux valeurs calculées pour le mécanisme lacunaire. Ces résultats sont similaires à ceux observés dans la phase ZnO, mais doivent également être recalculés pour une concentration de défauts à l'équilibre.

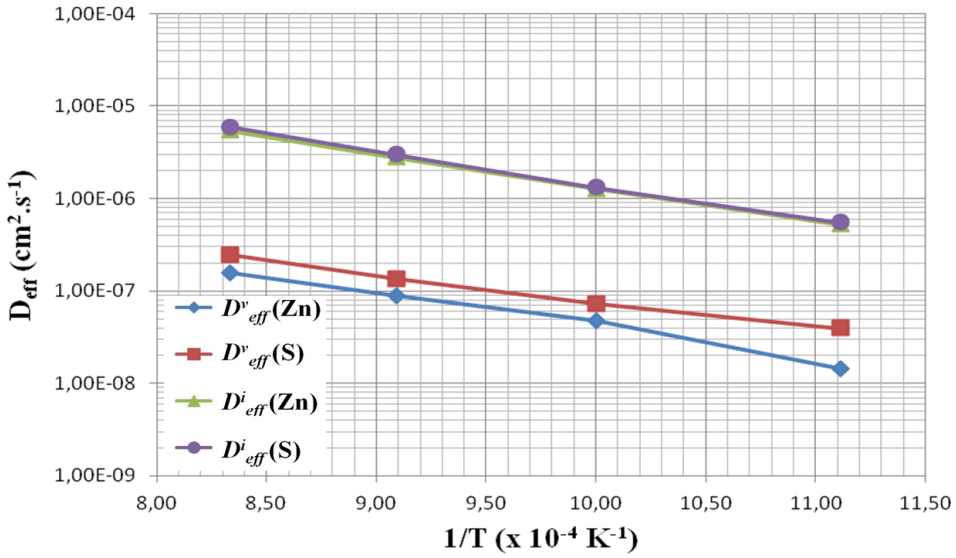


Figure 4. 27 : Comparaison des coefficients de diffusion effectifs des atomes de zinc et de soufre dans ZnS en fonction de la température inverse pour différents systèmes, avec D^{v}_{eff} la diffusivité effective obtenue pour le mécanisme lacunaire, et D^{i}_{eff} selon le mécanisme interstitiel.

5.5. Extrapolation des résultats à la concentration de défauts à l'équilibre

Contrairement au ZnO, dans le cas du ZnS la concentration en défauts de Frenkel ne peut être négligée à haute température, puisqu'à 1000 K celle-ci est de l'ordre de 10^{-18} (10^{-31} à 600 K) contre 10^{-16} (10^{-27} à 600 K) en défauts de Schottky (concentrations exprimées par la fraction du nombre de défauts par rapport au nombre total de sites occupés). L'écart entre les deux concentrations de défauts n'est pas suffisant pour pouvoir négliger l'un ou l'autre type de défauts (< 10^{4}). De plus, l'écart $\Delta D_{eff} = \left|D^{i}_{eff} - D^{v}_{eff}\right|$ constaté entre la diffusion

interstitielle (générée par la présence de défauts de Frenkel) et la diffusion lacunaire (générée par la présence de défauts de Schottky et de Frenkel) est d'environ 10^2 à 1000 K.

Dans le cas présent, l'Equation 4. 31 devient :

$$D = C_v \times D^v_{eff} + C_i \times D^i_{eff} = \left(C_{Schottky} + C_{Frenkel}\right) \times D^v_{eff} + C_{Frenkel} \times D^i_{eff} .$$

La Figure 4. 28 et la Figure 4. 29 présentent les coefficients de diffusion du zinc et du soufre respectivement, rapportés à la concentration de défaut à l'équilibre et comparés à la littérature.

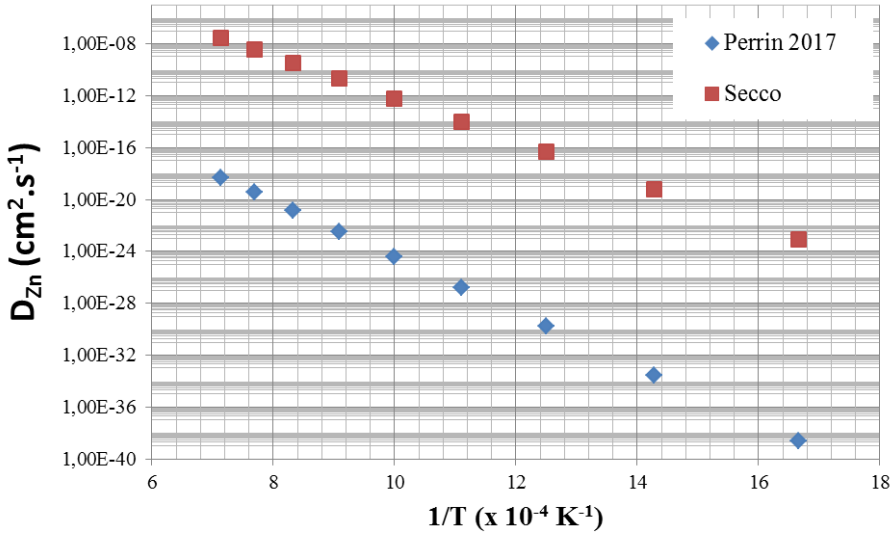


Figure 4. 28 : Coefficients de diffusion des atomes de zinc dans la phase ZnS wurtzite à la concentration de défauts à l'équilibre issus de la littérature et selon nos calculs, en fonction de l'inverse de la température.

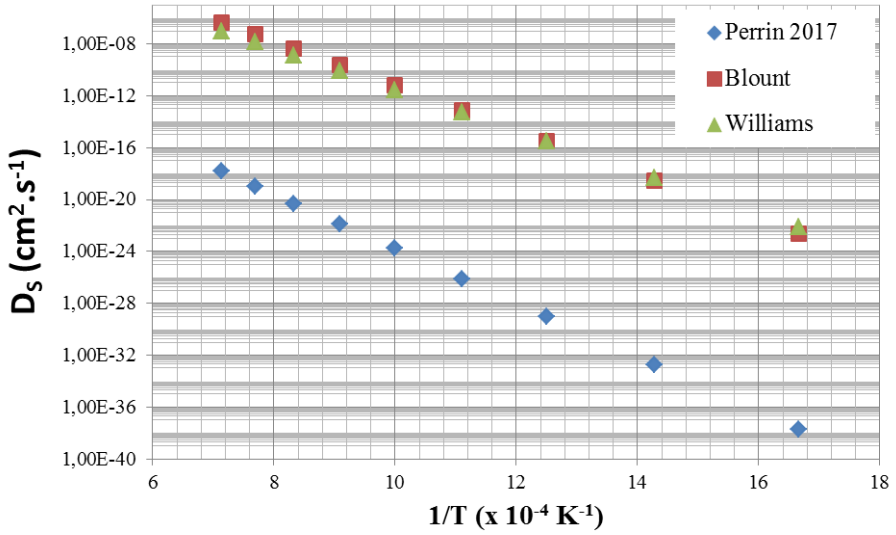


Figure 4. 29 : Coefficients de diffusion des atomes de soufre dans la phase ZnS wurtzite à la concentration de défauts à l'équilibre issus selon la littérature et nos calculs en fonction de l'inverse de la température.

Comme pour la phase ZnO, les coefficients de diffusion calculés sont de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux rapportés dans la littérature. On constate sur le Tableau 4. 17 que cet écart provient une nouvelle fois essentiellement de la valeur du facteur pré-exponentiel D_0 calculé, les énergies d'activation étant relativement proches (moins de 1 eV de différence). On notera également le nombre limité de références bibliographiques traitant de la diffusion du zinc ou du soufre dans un monocristal de ZnS comparé à la littérature de ZnO. Lors de l'analyse de leurs résultats, *Wright et Jackson* trouvent une bonne corrélation entre le calcul de l'énergie d'activation pour les atomes de zinc et la littérature, tandis que les valeurs d'énergie d'activation associées à la diffusion du soufre semblent plus éloignées.[4] Des valeurs comprises entre 4,58 et 4,75 eV sont rapportées pour la diffusion du zinc, et entre 4,90 et 6,20 eV pour le soufre. Ils émettent donc l'hypothèse que la diffusion du soufre n'aurait pas lieu par un simple mécanisme interstitiel ou lacunaire mais par un mécanisme impliquant plusieurs défauts.

Tableau 4. 17 : Récapitulatif des données de la littérature et calculées, des énergies d'activation et termes pré-exponentiels liés à la diffusion des atomes de zinc et de soufre dans la structure ZnS wurtzite.

Elément diffusant	Méthode	Auteur	Année	D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	E_a (eV)	Ref.
Zn	Radiotraceur	Secco	1958	1,50E04	3,25	[41]
	Dynamique Moléculaire	**Perrin**	**2017**	**8,90E-04**	**4,24**	
S	Radiotraceur	Blount	1967	8,00E05	3,40	[42]
		Williams	1972	2,16E04	3,15	[43]
	Dynamique Moléculaire	**Perrin**	**2017**	**1,32E-03**	**4,15**	

Si l'on compare les coefficients de diffusion dans la phase ZnO et ZnS que nous avons obtenus à la concentration de défauts à l'équilibre (*cf.* Figure 4. 30), nous constatons que la diffusion dans la phase ZnO est légèrement plus rapide que dans la phase ZnS notamment à basse température. Or selon *Secco*,[28,41] qui a étudié la diffusion du zinc dans les deux systèmes (expériences de diffusion par la méthode des radiotraceurs sur des monocristaux de ZnS et ZnO) le coefficient de diffusion du zinc dans ZnS est plus élevé que dans ZnO bien que les énergies d'activation calculées dans leur étude soient relativement proches pour les deux systèmes (0,05 eV de différence).

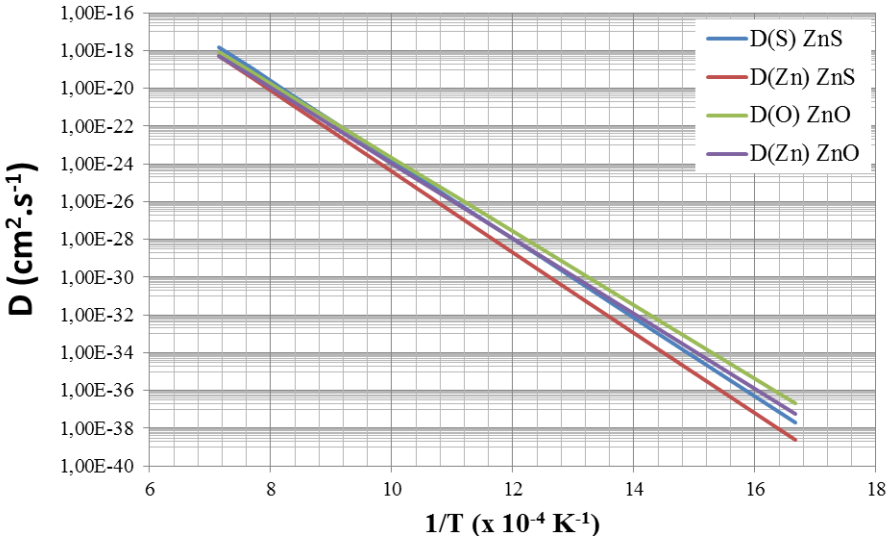


Figure 4. 30 : Coefficients de diffusion des atomes de zinc, de soufre et d'oxygène, dans les phases ZnO et ZnS wurtzite monocristallines calculées à la concentration de défauts à l'équilibre.

Comme mentionné dans le Chapitre 1 Section 4.3.2, la réaction de sulfuration de particules monocristallines de ZnO s'accompagne de la formation d'une couche de ZnS polycristalline. Une croissance externe du ZnS est observée expérimentalement, accompagnée de la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS. Le mécanisme proposé afin d'expliquer ces observations repose sur une diffusion des atomes de zinc depuis l'interface ZnO/ZnS vers l'extérieur, permettant ainsi la croissance externe de la phase ZnS. La formation des cavités pourrait quant à elle s'expliquer par une différence entre les coefficients de diffusion des différents éléments et du zinc en particulier dans les phases ZnO initiale et ZnS formée.

Considérant les calculs présentés dans notre étude ou selon la littérature, les écarts entre les valeurs des coefficient de diffusion constatés dans les différentes phases semblent trop faibles pour expliquer la formation de cavités lors de la réaction de sulfuration d'une particule de ZnO. Cependant, des systèmes monocristallins ont été considérés jusqu'à présent pour les phases ZnO et ZnS, alors que les observations expérimentales montrent la formation d'une couche de ZnS polycristalline lors de la réaction. Dans la suite, nous avons cherché à déterminer l'influence de la nature polycristalline du ZnS sur la diffusion des espèces à l'état solide.

6. Diffusion dans un polycristal de ZnS

Un système ZnS polycristallin a été simulé afin d'étudier l'impact de défauts de plus grande dimension sur la diffusion. Les grains de ZnS monocristallins qui composent le système polycristallin possèdent des dimensions proches de celle observée expérimentalement pour les particules de ZnS formées lors de la réaction de sulfuration de ZnO. Expérimentalement, les monocristaux de ZnS formés ont un diamètre de l'ordre de 6 à 10 nm, déterminé par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.[44] Notre étude a été menée à des températures relativement faibles afin de se rapprocher le plus possible des expériences présentées dans le Chapitre 3.

6.1. Méthode

6.1.1. Création du polycristal

Une boite de simulation de dimensions 185,88 Å x 185,88 Å x 185,88 Å est créée. Le polycristal est alors généré en utilisant une construction en cellules de Voronoi dans laquelle on fait croitre des grains orientés aléatoirement à partir de centres fixes. La position des centres des grains est également déterminée de manière aléatoire, avec la contrainte que deux centres de grains voisins ne peuvent pas être séparés par une distance inférieure à 8 nm ni supérieure à 10 nm. Les atomes se chevauchant à l'interface entre deux grains sont supprimés si la distance qui les sépare est inférieure à 2,26 Å. L'électroneutralité du système est établie grain par grain en supprimant les atomes superflus. Chaque grain monocristallin possède alors un diamètre moyen compris entre 8 et 10 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que les grains de ZnS formés lors de la réaction de sulfuration (*cf.* Chapitre 3). Les atomes se situant dans le volume (« bulk ») et ceux se situant dans les joints de grains sont identifiés avec une analyse de type Ackland.[45] Cette technique permet de distinguer les atomes se trouvant dans un environnement correspondant à une phase déterminée telles que par exemple en phase cc, cfc, icosaédrique, hc ou amorphe grâce à l'analyse de leur environnement local (notamment l'angle des liaisons entre les premiers voisins). De cette manière, les atomes respectant la symétrie wurtzite (hc) sont classés comme étant des atomes de volume, tandis que ceux ne possèdent pas de symétrie particulière sont classés comme appartenant aux joints de grains. De par la construction en cellules de Voronoi, les joints de grains formés sont amorphes. Le

diamètre des joints de grains est évalué à trois fois le paramètre de maille « *a* », soit environ 1,2 nm. La Figure 4. 31 représente la boite de simulation à l'instant *t*=0.

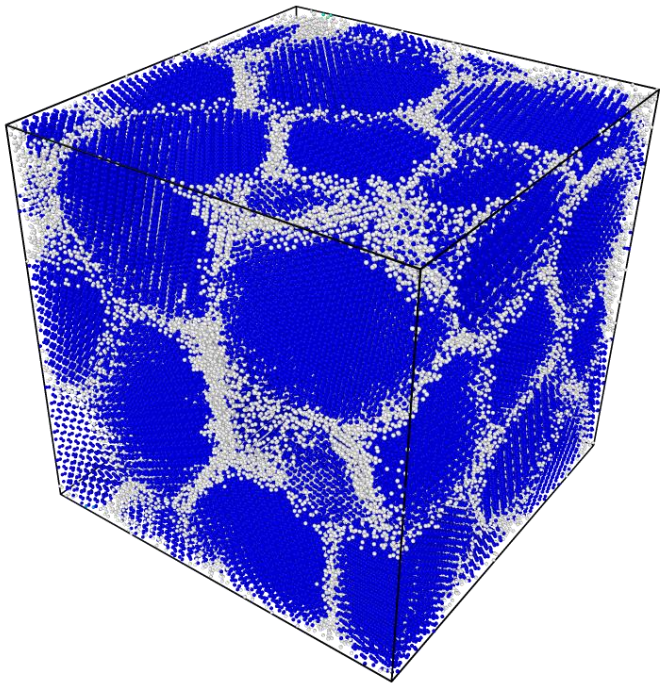


Figure 4. 31 : Représentation de la boite de simulation à *t*=0 du système polycristallin ZnS wurtzite. Les atomes en bleu correspondent à des atomes appartenant au volume des grains (symétrie wurtzite) et les atomes en blanc à ceux des joints de grains (identifiés comme amorphes). Cette représentation a été réalisée à l'aide de l'outil OVITO et de la méthode « identify diamond structure ».[23,42, 43]

6.1.2. Paramètres des simulations

Les simulations sont réalisées entre 500 K et 1200 K afin de se rapprocher des températures mises en œuvre lors de l'étude expérimentale de la réaction de sulfuration. Le potentiel et les différents paramètres liés aux simulations (rayon de coupure, corrections des interactions de longue portée, pas d'intégration, thermostat, …) restent identiques aux simulations réalisées pour les phases monocristallines.

Après création, les systèmes sont relaxés à 10 K dans l'ensemble NVT puis dans l'ensemble NPT durant 20 ps. Ils sont ensuite thermalisés à la température de l'étude durant 10 ps supplémentaires dans l'ensemble NPT puis une nouvelle fois relaxés à la température de l'étude dans l'ensemble NVT durant 20 ps (20000 pas). Le déplacement quadratique moyen des atomes est ensuite calculé dans l'ensemble NVE pendant 5 ns.

6.2. Résultats et discussions

La Figure 4. 32 présente les coefficients de diffusion D_{sim} des atomes de zinc et de soufre obtenus au sein du polycristal à différentes températures. On constate que la diffusion des atomes de soufre est toujours plus rapide que celle des atomes de zinc quelle que soit la température. Cependant, à l'inverse des systèmes monocristallins, une rupture de pente est constatée à T = 800 K, traduisant probablement un changement de régime de diffusion comme défini par la classification de Harrison.[47] Les données accessibles dans nos simulations ne nous permettant pas de déterminer le type de régime de diffusion, nous nous sommes basés sur des observations du polycristal lors de l'étape de thermalisation du système pour les différentes températures à l'aide du logiciel OVITO.[23]

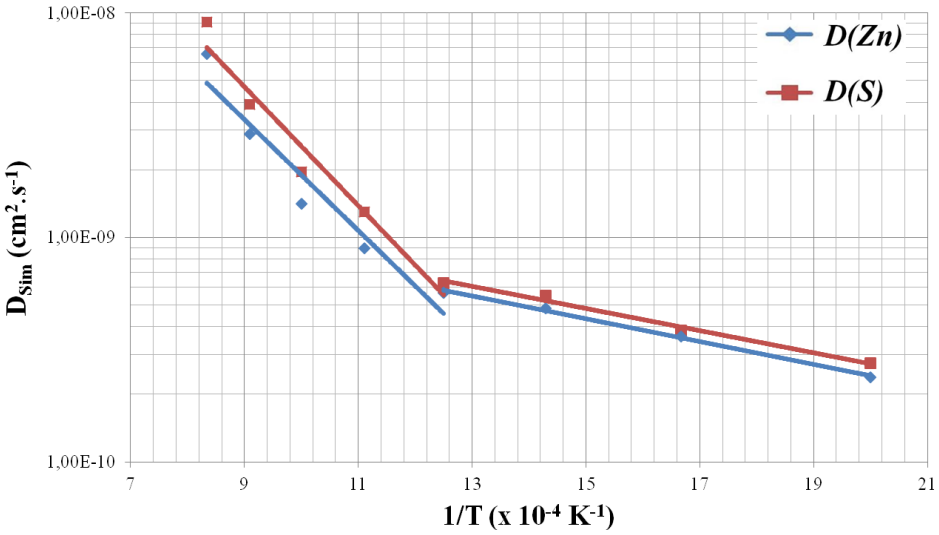


Figure 4. 32 : Coefficients de diffusion (D_{sim}) des atomes de zinc et de soufre calculés dans le système ZnS wurtzite polycristallin en fonction de l'inverse de la température.

La Figure 4. 33 représente l'évolution du système lors de la thermalisation (c'est-à-dire la montée en température) du système. Ces images montrent que pour des températures de thermalisation supérieures à 800 K, il y a apparition de défauts ponctuels au sein du volume des grains, dont la formation prend source au niveau des joints de grains. Cependant, il n'est pas possible de remonter à la nature des défauts créés, mais il s'agit probablement de lacunes ou d'atomes interstitiels. La diffusion se faisant dans le volume et au niveau des joints de grains, il s'agit probablement d'un régime de diffusion de type A en accord avec la nomenclature de Harrison.[47] Ces observations montrent également que pour des températures inférieures à 800 K, la diffusion semble se faire majoritairement *via* les joints de grains, ou

aux abords des joints de grains (une légère modification du volume des joints de grains est constatée), traduisant un changement de régime de diffusion (vers un régime de type B ou C). On constate également une faible création de défauts dans le volume des grains. Ces observations expliquent ainsi la rupture de pente constatée sur les coefficients de diffusion en fonction de la température.

Le Tableau 4. 18 présente les pourcentages d'atomes possédant une symétrie wurtzite à la fin de la thermalisation (t=50 ps). On constate une augmentation du désordre lorsque la température augmente (diminution du nombre d'atomes possédant une symétrie wurtzite), ce qui confirme les observations de la Figure 4. 33.

Tableau 4. 18 : Pourcentage d'atomes dans les différents systèmes possédant une symétrie wurtzite après thermalisation aux températures expérimentales souhaitées.

Température du système (K)	% d'atomes possédant une symétrie wurtzite à t=50 ps
500	64,5%
600	64,1%
700	63,6%
800	62,9%
900	62,2%
1000	61,1%
1100	58,9%
1200	56,1%

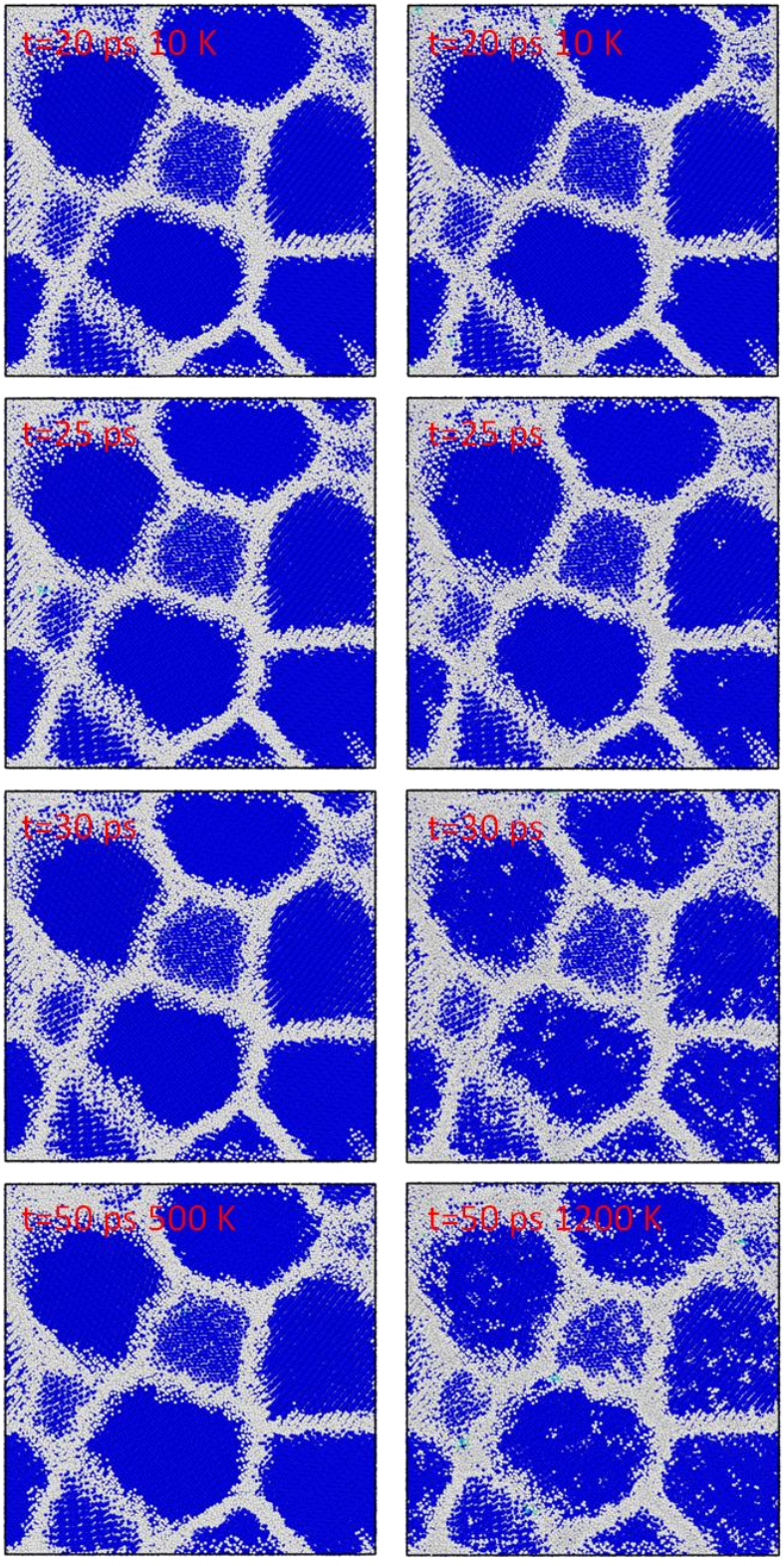


Figure 4. 33 : Série d'images instantanées du système lors de la thermalisation des systèmes 500 K (colonne de gauche) et 1200 K (colonne de droite). La température initiale des deux systèmes est fixée à 10 K et ils sont progressivement chauffés pendant 50 ps pour atteindre la température de l'étude. Les atomes en bleu correspondent à des atomes possédant une symétrie wurtzite et les atomes en blanc sont sans symétrie particulière.

Etant donné la présence de joints de grains et l'apparition/disparition de défauts ponctuels, il n'est pas possible de calculer aisément la concentration de défauts présents dans la simulation (C_{sim}^{total}) et d'en déduire un coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour chacun des systèmes. L'extrapolation des résultats à la concentration d'équilibre n'est donc pas possible à ce stade de l'étude et ces résultats ne peuvent pas être comparés à ceux des systèmes précédents ou issus de la littérature. Nous noterons juste que les valeurs de coefficients de diffusion obtenues sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs dans les systèmes polycristallins.

De plus, il n'existe pas de données dans la littérature concernant l'autodiffusion du zinc et du soufre dans un polycristal de ZnS. A titre qualitatif, nous nous réfèrerons alors aux expériences de *Bacaksiz et al.*[48,49] portant sur la diffusion d'atomes d'argent et de cuivre au sein d'un film mince de ZnS (sphalérite polycristalline) entre 80°C et 400°C. Les résultats issus de ces travaux sont présentés dans la Figure 4. 34. Etant donné la faible température à laquelle ont été réalisées ces expériences et les faibles valeurs d'énergies d'activation calculées (E_a = 0,10 eV et 0,18 eV, pour l'argent et le cuivre respectivement), les auteurs suggèrent que la diffusion intervient essentiellement *via* les joints de grains comme nous le proposons également pour cette gamme de température.

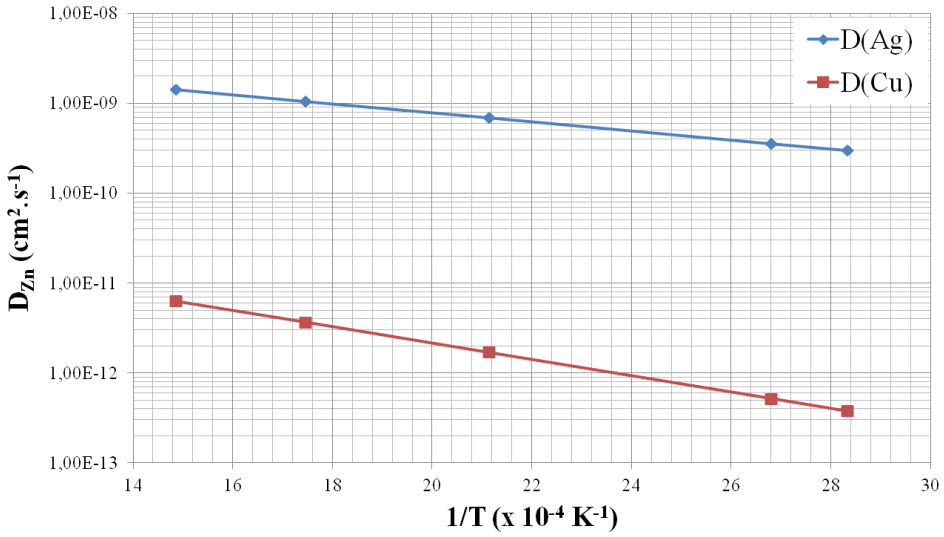


Figure 4. 34 : Coefficients de diffusion des atomes d'argent et de cuivre dans un film mince de ZnS polycristallin obtenus par *Bacaksiz et al.*[48,49]

7. Discussion

Les coefficients de diffusion dans les phases ZnO et ZnS du zinc et des anions correspondant ont été estimés par dynamique moléculaire. Dans un premier temps, les systèmes monocristallins ont été considérés pour la modélisation des phases ZnO et ZnS. Un système polycristallin pour le ZnS a ensuite été simulé afin de rendre compte de l'influence de la présence de joints de grains sur la diffusion à l'état solide.

Les calculs présentés précédemment aux concentrations de défauts à l'équilibre montrent que les coefficients de diffusion en volume dans les phases ZnO et ZnS sont globalement comparables (*cf.* Figure 4. 30 Section 5.5). Les écarts relativement faibles observés montreraient plutôt une diffusion plus rapide dans ZnO. En parallèle, les simulations réalisées sur les systèmes polycristallins de ZnS mettent en évidence des régimes de diffusion différents selon la température. À basse température (T < 800 K), la diffusion a lieu préférentiellement au niveau des joints de grains (*cf.* Section 6.2), correspondant ainsi à un régime de Harrison de type C. Au-delà de 800 K, la diffusion des atomes de zinc et de soufre augmente plus rapidement avec la température, et implique également les atomes en volume des particules monocristallines constituant le système. Ce dernier cas correspondrait à un régime de type A ou B selon Harrison.[47] Dans tous les cas, les diffusivités des atomes de zinc et de soufre dans les systèmes polycristallins de ZnS sont plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux coefficients calculés dans des monocristaux de ZnS ou de ZnO.

En marge des calculs réalisés, selon les observations expérimentales décrites dans les Chapitres 1 et 3, la sulfuration de particules monocristallines de ZnO aboutit à la formation d'une couche de ZnS polycristalline dont la croissance s'effectue par développement externe. Tel qu'illustré sur la Figure 4. 35 la croissance de ZnS s'accompagne de la formation de cavités à l'interface interne ZnO/ZnS, aboutissant en fin de réaction à l'obtention de particules polycristallines creuses de ZnS. Afin d'interpréter la croissance externe du ZnS et la formation des cavités, des mécanismes ont été proposés dans la littérature selon lesquels les atomes de zinc diffusent de l'interface ZnO/ZnS à travers la couche de ZnS formée (*cf.* Chapitre 1 Section 4.3.2).[44,50–52] Selon le mécanisme proposé par *Neveux et al.*[44], la diffusion du zinc s'accompagne de la diffusion d'atomes d'oxygène du ZnO de l'interface interne ZnO/ZnS vers l'interface externe, et permet de maintenir l'électroneutralité du système. La loi cinétique proposée, ajustée sur des données expérimentales de

thermogravimétrie, considère notamment l'étape de diffusion de l'oxygène comme cinétiquement limitante couplée à une réaction d'interface externe (*cf.* Chapitre 1 Section 4.4).

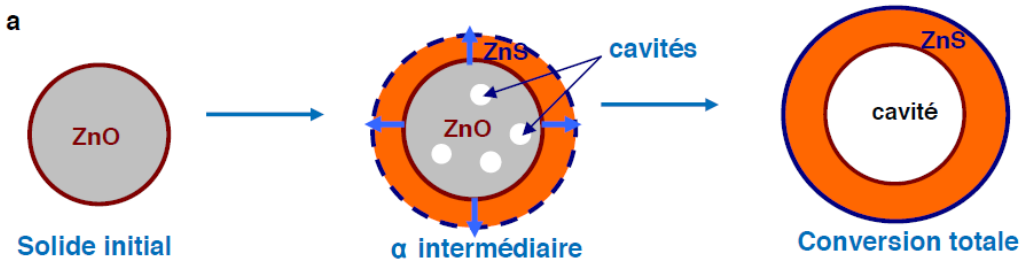


Figure 4. 35 : Représentation schématique de la croissance de la phase ZnS par développement externe lors de la réaction de sulfuration de ZnO. Les flèches représentées dans la phase ZnS indiquent le sens de diffusion des espèces impliquées dans la croissance de ZnS. L'interface mobile est représentée en pointillés.[53]

Si on revient aux calculs réalisés, ceux-ci montrent bien un transfert de matière plus rapide à travers le ZnS polycristallin que dans les monocristaux de ZnO ou de ZnS. Les joints de grains présents dans la couche polycristalline de ZnS agissent ainsi comme des courts-circuits à la diffusion, la diffusion dans le volume (*i.e.* dans les particules monocristallines) étant négligeable. Bien que non simulée dans le cadre de cette étude, on peut supposer que l'interface ZnO/ZnS, assimilable à un défaut étendu, puisse présenter un comportement comparable à un joint de grains du point de vue de la diffusion. Par conséquent, les transferts de matière attendus seraient significativement plus importants aux interfaces ZnO/ZnS et ZnS/ZnS (joints de grains) par rapport aux phénomènes de diffusion en volume dans les particules monocristallines de ZnO et ZnS.

En première approche, si on suppose une diffusion du zinc et de l'oxygène vers l'extérieur des particules, ceci va dans le sens de la formation de cavités au niveau de l'interface interne ZnO/ZnS, conséquence d'une diffusion plus rapide des atomes de zinc à l'interface ZnO/ZnS par rapport au volume de ZnO. Ce transfert de matière de l'interface ZnO/ZnS vers l'interface externe et *via* les joints de grains dans le ZnS polycristallin entrainerait ainsi en premier lieu une consommation des atomes de zinc et d'oxygène présents à l'interface ZnO/ZnS (*cf.* Figure 4. 36). Lorsqu'ils sont consommés aux joints de grains, des lacunes de zinc et d'oxygène sont formées au niveau de l'interface interne qui en s'agglomérant vont former des cavités. Une fois les cavités formées, des mécanismes de diffusion de surface ($D_{surface} > D_{jdg} > D_{volume}$ d'après *Philibert et al.*[54]) doivent avoir lieu en surface des cavités, accentuant le

grossissement de ces mêmes cavités jusqu'à la perte de la surface de contact ZnO/ZnS, entrainant le blocage de la réaction.

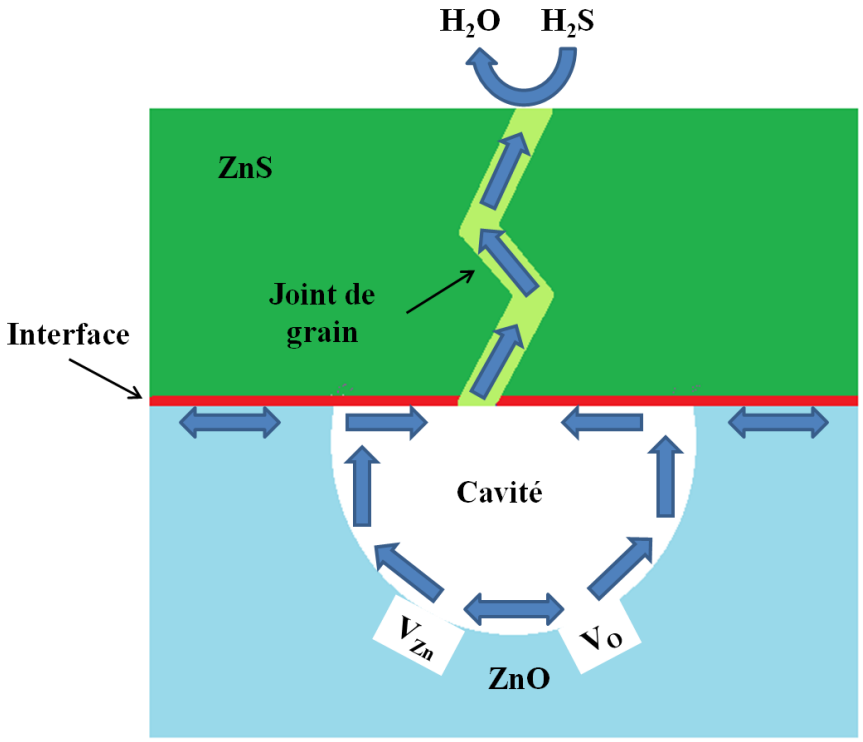


Figure 4. 36 : Représentation schématique de la diffusion de l'oxygène et du zinc lors de la sulfuration de l'oxyde de zinc. Les flèches correspondent au sens de migration des atomes de zinc et d'oxygène.

En cohérence avec une croissance externe du ZnS observée expérimentalement et les mécanismes proposés dans la littérature, on se serait attendu à obtenir des valeurs de coefficient de diffusion supérieures pour le zinc par rapport au soufre dans le ZnS. Cependant, les diffusivités du zinc et du soufre calculées dans les systèmes de ZnS mono- ou polycristallin sont au mieux du même ordre de grandeur selon le mécanisme interstitiel, sinon légèrement en faveur du soufre dans les autres cas. Ceci est aussi inattendu d'après la littérature, selon laquelle la diffusion du zinc que ce soit dans les phases ZnS ou ZnO devrait être plus rapide que celle de l'anion correspondant (*cf.* Figure 4. 18).[27,40,41] Par ailleurs, les calculs de coefficients de diffusion par dynamique moléculaire montrent une grande différence avec les données de la littérature, imputées à une mauvaise évaluation des termes pré-exponentiels (liés à l'entropie des systèmes et à la fréquence de saut). Ceci étant, on constate également une dispersion conséquente des valeurs de diffusivité rapportées dans la littérature.

Un autre point important pour l'étude des mécanismes réactionnels concerne l'étude de la diffusion des atomes d'oxygène au sein du ZnS mono-et polycristallin. En effet, la diffusion de l'oxygène dans ZnS n'a pas pu être étudiée du fait de la non disponibilité du potentiel O-S dans la littérature. L'oxygène possédant un rayon ionique inférieur au soufre, il serait attendu une plus grande mobilité par rapport aux atomes de soufre que ce soit au sein des joints de grains ou dans la structure cristalline. La mobilité de l'oxygène aurait été à comparer avec celle des atomes de zinc, afin d'évaluer quelle espèce, de par une diffusivité plus lente, limiterait cinétiquement la croissance du ZnS. Cette information aurait permis de valider l'étape limitante de la loi cinétique proposée dans le cadre des travaux de *Neveux et al.*[53]

Par ailleurs, nous n'avons pas pu observer d'influence significative de la présence de dopants sur les vitesses de sulfuration et sur les propriétés des matériaux sulfurés obtenus. Un doute subsiste quant à l'intégration des dopants dans la phase ZnO, et encore au-delà, sur la présence de dopants dans la couche polycristalline de ZnS formée pendant la réaction. En parallèle, les résultats obtenus par dynamique moléculaire confirment l'influence de la présence de dopants sur la mobilité des espèces à l'état solide dans des systèmes monocristallins. Compte tenu du rôle supposé des interfaces dans les phénomènes de transport de matière (ZnO/ZnS et ZnS/ZnS), il aurait été intéressant d'estimer numériquement l'influence de dopants sur la diffusion dans un système polycristallin. En l'état, et compte tenu des incertitudes concernant la caractérisation des solides dopés de l'étude, il est difficile de confronter les observations expérimentales aux résultats obtenus par dynamique moléculaire.

8. Conclusions

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus avec les simulations sont assez éloignées de celles données dans la littérature. Si les valeurs des énergies d'activation sont « raisonnables », les valeurs des coefficients pré-exponentiels D_0 sont beaucoup trop élevées. Il s'agit cependant de valeurs obtenues avec des systèmes modèles dont les propriétés et caractéristiques restent très éloignées d'un système réel. L'utilisation d'un potentiel à charges fixes nous a limité dans notre approche car il impose la présence d'une stœchiométrie 50-50 entre les anions et les cations pour préserver l'électroneutralité globale du système. Ainsi, nos systèmes n'ont pas la capacité de prendre en compte la sur- ou sous-stœchiométrie des oxydes ou un éventuel équilibre avec l'atmosphère environnant. Afin de prendre en compte ce type de

paramètres, il aurait fallu utiliser un potentiel réactif, type ReaxFF dont les paramètres pour la phase ZnO sont apparus seulement en 2016 – donc bien après le début de cette thèse.[55] Par ailleurs, les potentiels de la phase ZnS n'ont pas encore été paramétrés à ce jour. Il reste que les temps de calcul avec un potentiel réactif sont de 10 à 100 fois plus longs par rapport à un potentiel à charge fixe. Une autre source d'incertitude pour nos résultats provient du potentiel lui-même qui a juste été paramétré sur quelques propriétés physiques et l'énergie de formation de lacunes. Les valeurs des énergies des barrières de diffusion ne sont pas inclues dans le paramétrage du potentiel, et peuvent peut-être introduire une source d'erreur additionnelle.

Néanmoins, les résultats obtenus nous permettent d'établir de grandes tendances sur le comportement observé dans les différents systèmes. Comme énoncé précédemment, on constate par exemple que les énergies d'activation calculées sont cohérentes avec les données de la littérature. Les résultats montrent également que le type de défaut majoritaire présent dans une phase (par exemple les lacunes dans ZnS) n'est pas forcément celui qui gouvernera les mécanismes de diffusion. De plus, nous avons constaté que l'ajout d'un élément extrinsèque (dopant cationique) avait pour effet de modifier les coefficients de diffusion en modifiant les concentrations de défauts et donc probablement leurs énergies de formation. Enfin, nous avons également pu constater un fort impact de la présence de joints de grains sur les coefficients de diffusion, la diffusion étant largement gouvernée par ceux-ci à basse température.

Du point de vue expérimental, la formation de cavités à l'interface ZnO/ZnS tend également à indiquer que les transferts de matière interviennent plutôt à travers les défauts étendus. La croissance de la couche de ZnS formée se produirait également *via* la diffusion d'espèces réactives aux joints de grains, aux températures considérées. Cependant, alors que les mécanismes postulés supposent une diffusion plus rapide des atomes de zinc et d'oxygène depuis l'interface ZnO/ZnS à travers le ZnS polycristallin formé, les calculs ne nous ont pas permis de confirmer ces hypothèses compte tenu des incertitudes et approximations considérées.

Références

1 A. R. Leach, *Molecular modelling: Principles and applications*, Longman, Harlow, England, 1996.

2 P. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin and F. Montel, *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*, Editions Technip, Paris, 2005.

3 D. J. Binks, *Computational modelling of Zinc Oxide & related oxide ceramics*, Chimie, Thèse de l'Université de Surrey, 1994.

4 K. Wright and R. A. Jackson, *Journal of Materials Chemistry*, 1995, **5**, 2037–2040.

5 R. A. Buckingham, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1938, **168**, 264–283.

6 F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, England and Hoboken, NJ, 2nd ed., 2007.

7 C. Massobrio and M. Meyer, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1991, **3**, 279–284.

8 B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Physical Review*, 1958, **112**, 90–103.

9 S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1–19.

10 L. Minervini, M. O. Zacate and R. W. Grimes, *Solid State Ionics*, 1999, **116**, 339–349.

11 P. J. Mitchell and D. Fincham, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1993, **5**, 1031–1038.

12 F. A. Kröger and H. J. Vink, in *Solid State Physics Advances in Research and Applications*, ed. Frederick Seitz and David Turnbull, Academic Press, 1956, vol. 3, pp. 307–435.

13 J.-P. Crocombette, *Défauts ponctuels et irradiation dans les oxydes : simulations à l'échelle atomique*, HDR de l'Université de Marne la Vallée, 2006.

14 H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer, Berlin and New York, 2007, vol. 155.

15 D. J. Vaughan, *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*, Geochemical Society and Mineralogical Society of America, 2006, vol. 61.

16 M. I. Mendelev and Y. Mishin, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, **80**, 1–9.

17 J. E. Basconi and M. R. Shirts, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, **9**, 2887–2899.

18 M. Parrinello and A. Rahman, *Journal of Applied Physics*, 1981, **52**, 7182–7190.

19 P. J. In 'T Veld, A. E. Ismail and G. S. Grest, *Journal of Chemical Physics*, 2007, **127**, 1–8.

20 R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, Bristol,

NY, 1989.

21 H.-R. Trebin, *Quasicrystals: Structure and Physical Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

22 King-Ning Tu, *Electronic Thin-Film Reliability*, Cambridge University Press, Los Angeles, 2010.

23 A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, **18**, 15012.

24 G. W. Tomlins, J. L. Routbort and T. O. Mason, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 117–123.

25 M. A. Nogueira, W. B. Ferraz and A. C. S. Sabioni, *Materials Research*, 2003, **6**, 167–171.

26 R. Lindner, *Acta chemica scandinavica*, 1952, **6**, 457–467.

27 J. W. Moore and E. L. Williams, *Discussion of the Faraday Society*, 1959, **28**, 86–93.

28 E. A. Secco and W. J. Moore, *The Journal of Chemical Physics*, 1957, **26**, 942–948.

29 E. A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, 1964, **39**, 1544–1548.

30 T. Bansagi, E. A. Secco, O. K. Srivastava and R. R. Martin, *The national research council of Canada*, 1968, **46**, 2881–2886.

31 R. Pohl, *Zeitschrift fur Physik*, 1959, **155**, 120–128.

32 E. Gebhardt, *Zeitschrift fur metallkunde*, 1946, **37**, 87–96.

33 J. Moore and K. J. Lee, *Transactions of the Faraday Society*, 1951, **47**, 501–508.

34 S. Dutta and R. M. Spriggs, *Materials Research Bulletin*, 1969, **4**, 797–806.

35 P. Vinotha Boorana Lakshmi and K. Ramachandran, *Bulletin of Materials Science*, 2011, **34**, 371–375.

36 G. W. Tomlins, J. L. Routbort and T. O. Mason, *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81**, 869–876.

37 H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki and J. Tanaka, *Journal of Electroceramics*, 1999, **4**, 41–48.

38 A. C. S. Sabioni, *Solid State Ionics*, 2004, **170**, 145–148.

39 J. W. Hoffman and I. Lauder, *Transactions of the Faraday Society*, 1970, **60**, 2346–2353.

40 P. Erhart, *Intrinsec point defect in zinc oxide : Modeling of Structural, Electronic , Thermodynamic and Kinetic Properties*, Matériaux et Science de la Terre, Thèse de l'Université de Darmstadt, 2006.

41 E. A. Secco, *The Journal of chemical physics*, 1958, **29**, 406–409.

42 G. H. Blount, P. B. P. Phipps and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics*, 1967, **38**, 4550–4552.

43 V. A. Williams, *Journal of Materials Science*, 1972, **7**, 807–812.

44 L. Neveux, D. Chiche, J. Pérez-Pellitero, L. Favergeon, A.-S. Gay and M. Pijolat, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, **15**, 1532–1545.

45 G. J. Ackland and A. P. Jones, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, **73**, 1–7.

46 E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila and H. Jónsson, *Computer Physics Communications*, 2016, **205**, 13–21.

47 L. G. Harrison, *Transactions of the Faraday Society*, 1961, **57**, 1191–1199.

48 E. Bacaksiz, O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz and M. Altunbas, *Materials Letters*, 2007, **61**, 5239–5242.

49 E. Bacaksiz, T. D. Dzhafarov, V. D. Novruzov, K. Öztürk, M. Tomakin, T. Küçükömeroğlu, M. Altunbas, E. Yanmaz and B. Abay, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 2004, **201**, 2948–2952.

50 L. Neveux, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, L. Favergeon and M. Pijolat, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181**–**182**, 508–515.

51 I. Bezverkhyy, J. Skrzypski, O. Safonova and J.-P. Bellat, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 14423–14430.

52 J. Skrzypski, I. Bezverkhyy, O. Heintz and J. P. Bellat, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 5714–5722.

53 L. Neveux, *Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H2S.*, Génie des procédés, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 2011.

54 J. Philibert, *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*, Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

55 A. Lloyd, D. Cornil, A. C. T. Van Duin, D. Van Duin, R. Smith, S. D. Kenny, J. Cornil and D. Beljonne, *Surface Science*, 2016, **645**, 67–73.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc par H_2S constitue un cas typique de réaction hétérogène entre un gaz et un solide s'accompagnant d'une transformation de phase. Des études précédentes ont montré que la réaction s'accompagne de la formation d'une couche de ZnS polycristalline dont la croissance s'effectue par développement externe autour de la particule de ZnO initiale. Le sens de croissance du ZnS ainsi que la cinétique de la réaction sont contrôlés par des phénomènes de diffusion des espèces réactives à l'état solide. Des phénomènes similaires sont également rencontrés dans de nombreuses autres réactions (oxydation, réduction, sulfuration d'autres phases, …), et concernent une grande palette d'applications (préparation/activation/empoisonnement/régénération de catalyseurs, phénomènes de corrosion par O_2 ou H_2S, …).

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les phénomènes de diffusion à l'état solide intervenant lors de la réaction de sulfuration de l'oxyde de zinc. Cette réaction, représentative des réactions hétérogènes gaz-solide, présente notamment un intérêt industriel dans les applications de traitement de gaz. En particulier, nous avons cherché à déterminer l'influence de la présence d'impuretés et/ou de défauts ponctuels natifs ou extrinsèques dans les oxydes ou phases sulfures formées à l'issue de la réaction de sulfuration. De la même manière, l'impact des phénomènes de diffusion (associés ou non à la présence de défauts) sur la cinétique globale de la réaction de sulfuration a été étudié. La compréhension et rationalisation des phénomènes impliqués ainsi que la mise en place d'une méthodologie d'étude sont censées aider à l'optimisation des applications mentionnées. La méthodologie mise en œuvre repose sur deux approches complémentaires. Une première partie du travail, expérimentale, a été focalisée sur la synthèse de matériaux de référence de propriétés physico-chimiques variées (morphologie des particules, dopage), et sur l'étude de la sulfuration de ces solides. Dans une seconde partie, les phénomènes microscopiques de diffusion à l'état solide ont été étudiés à l'aide de simulations numériques par dynamique moléculaire.

Ces travaux ont permis de constater que la croissance de la phase ZnS lors de la sulfuration de l'oxyde intervenait *via* un développement externe et de manière anisotrope. Ce processus comporte la formation de cavités à l'interface interne entre les phases ZnO et ZnS, et ceci sur une gamme de température comprise entre 250°C et 700°C. Ce résultat est en accord avec des travaux précédents réalisés à IFP Energies Nouvelles et à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne par L. Neveux. Un mécanisme de sulfuration en huit étapes élémentaires avait été proposé en

considérant la diffusion des atomes de zinc et d'oxygène dans un sens allant de l'interface interne ZnO/ZnS vers la surface de la particule. Il avait été supposé que la diffusion des atomes de zinc se produisait *via* les lacunes de zinc, tandis que les atomes d'oxygène migraient *via* les positions interstitielles des atomes de soufre dans la couche de ZnS wurtzite produite.

Afin de vérifier et tenter de valider ces suppositions, des synthèses d'oxyde de zinc en présence d'éléments dopants ont été réalisées afin de modifier les concentrations de défauts ponctuels dans la phase ZnO ; ces derniers étant susceptibles de diffuser lors de la réaction dans la phase ZnS formée. Cependant, les cinétiques de sulfuration de ces matériaux dopés n'ont pas semblé être modifiées de manière significative par rapport aux échantillons de ZnO de référence (non dopés). L'interprétation de ces observations reste néanmoins délicate, dans la mesure où un doute subsiste à l'issue de l'étude quant à l'incorporation des dopants dans certains échantillons de ZnO lors de la synthèse. En effet, la caractérisation des solides dopés n'a pas permis de déterminer sans ambiguïté la présence de dopants dans les matériaux étudiés. Les expériences de dopage par l'aluminium ont abouti à la formation d'une phase secondaire de $ZnAl_2O_4$ inerte vis-à-vis de la sulfuration. La présence d'atomes d'aluminium insérés dans la structure du ZnO n'a pu être confirmée ou infirmée par les caractérisations réalisées (DRX, RMN, ETV-ICP-AES). De même pour les synthèses de ZnO en présence de gallium, dont l'insertion dans le ZnO n'a pu être confirmée. Ces synthèses n'ont cependant pas abouti à la formation de phases secondaires caractérisables avec les outils disponibles. Le lithium n'a pas pu *a priori* être introduit dans ZnO. En supposant que les synthèses aient pu effectivement permettre d'obtenir des phases de ZnO dopées, une question subsiste quant au devenir des dopants au cours de la réaction. Ces derniers, normalement inertes vis-à-vis de l'H_2S, pourraient migrer dans le ZnS produit *via* des phénomènes d'auto-diffusion thermiquement activés. Compte tenu des températures mises en œuvre, on pourrait supposer une diffusion favorisée *via* les joints de grains. Ni l'occurrence ni les effets de tels phénomènes n'ont pu être confirmés ou infirmés expérimentalement.

Dans une seconde partie, les phénomènes de diffusion à l'état solide susceptibles d'intervenir dans les phases ZnO et ZnS ont été étudiés par dynamique moléculaire. Les simulations numériques ont permis de déterminer des coefficients de diffusion pour les mécanismes les plus probables de diffusion. Les phases monocristallines de ZnO et de ZnS ont ainsi été considérées, dopées ou non. Des écarts ont pu être relevés concernant les diffusivités calculées par rapport aux données de la littérature. Ces écarts ont été imputés l'évaluation des

termes pré-exponentiels (aussi bien du point de vue expérimental que numérique) est souvent dépendante de la nature des solides ainsi que de la méthodologie de mesure/détermination. Malgré ce fait, les énergies d'activation déterminées à partir de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température ne sont pas impactées. De la même manière, les résultats obtenus permettent d'établir une comparaison qualitative par rapport à l'importance des différents mécanismes de diffusion étudiés. Un système polycristallin pour le ZnS a été simulé afin d'étudier l'influence de la présence de joints de grains sur la diffusion à l'état solide. Des changements de régime de diffusion ont été mis en évidence en fonction de la température. A basse température ($T < 800$ K), la diffusion des espèces réactives intervient principalement au travers des joints de grains dans le ZnS polycristallin.

Les observations expérimentales ont été interprétées au regard des résultats obtenus à l'aide des calculs par dynamique moléculaire. Vis-à-vis des résultats obtenus, les diffusivités du zinc et du soufre calculées dans les systèmes de ZnS mono- ou polycristallin sont au mieux du même ordre de grandeur selon le mécanisme interstitiel, sinon légèrement en faveur du soufre dans les autres cas. Ceci est en contradiction avec le phénomène de croissance externe de ZnS observé expérimentalement et les mécanismes proposés dans la littérature, selon lesquels on se serait attendu à obtenir des valeurs de coefficient de diffusion supérieures pour le zinc par rapport au soufre dans le ZnS. Ceci est aussi inattendu d'après la littérature, selon laquelle la diffusion du zinc, que ce soit dans les phases ZnS ou ZnO, devrait être plus rapide que celle de l'anion correspondant.

Différentes perspectives s'ouvrent à la fin de ces travaux de thèse. Les simulations réalisées dans le cadre de cette étude ont permis de remonter à des valeurs de coefficients « d'autodiffusion » et non de « diffusion » à proprement parler. En effet, les phases ZnO et ZnS ont été considérées comme isolées de toute atmosphère ou gradient de concentration d'espèces réactives/diffusantes lors des simulations. Bien que le développement d'un potentiel interatomique est un sujet de thèse en soit et dépasse donc largement ce qu'il aurait été possible de faire dans le cadre de ce travail expérimental et numérique. Le développement d'un potentiel réactif de type ReaxFF de la phase ZnS aurait pu permettre certaines améliorations. En utilisant ce type de potentiel, il serait notamment possible de modéliser directement la réaction de sulfuration de ZnO. Cela permettrait également de prendre en compte les phénomènes de diffusion à l'interface entre ZnO et ZnS, ainsi que les phénomènes d'adsorption d'H_2S et de désorption d'H_2O. De plus, cela devrait permettre de calculer des coefficients de diffusion réels soumis à un gradient de concentration/potentiel chimique.

Expérimentalement, d'autres méthodes de synthèse pourraient être envisagées pour la synthèse de solides dopés, par exemple par voie alcoxyde. Des techniques spectroscopiques non disponibles au cours de l'étude, telles que la résonnance paramagnétique électronique (RPE) ou la photoluminescence, auraient pu permettre de nous éclairer sur les questions concernant la caractérisation du dopage. L'interprétation des données acquises à partir de ces techniques n'est par ailleurs pas triviale.

Des caractérisations par SIMS ou sonde atomique tomographie (SAT) pourraient être mises en œuvre sur un monocristal de ZnO dopé et sulfuré. La SAT permet notamment de visualiser directement en trois dimensions le profil de concentration d'un échantillon. La présence de joints de grains, dislocations ou encore de précipités peut ainsi être révélée, pouvant fournir des informations utiles à la compréhension des phénomènes de diffusion. En parallèle des travaux menés dans cette étude, une expérience a ainsi été tentée afin de réaliser une caractérisation post sulfuration par SAT d'un échantillon ZnO:Al en collaboration avec le laboratoire IM2NP de l'Université d'Aix-Marseille. Cette technique s'est révélée très difficile à mettre en œuvre en raison de la nature de l'échantillon (poudre), et les résultats obtenus se sont avérés difficilement exploitables. Cependant, l'utilisation d'un substrat monocristallin (par exemple type wafer de ZnO) permettrait probablement d'améliorer la caractérisation. Cette technique sera donc de nouveau utilisée afin de caractériser des matériaux dopés.

Annexes

Annexe 1

Outils de caractérisation

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO en utilisant la raie K_α du cuivre (λ = 1,54182 Å). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 5° et 80° et exploités à partir du logiciel EVA. La détermination des phases cristallines est effectuée par comparaison du diffractogramme expérimental avec les fichiers ICDD (International Center for Diffraction Data).

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en utilisant un microscope JEOL JSM-6340F (Field Emission Scanning Electron Microscope) avec une tension d'accélération de 2-3 kV. Les échantillons sont observés directement après déposition sur un adhésif carboné, sans préparation spécifique ultérieure afin d'être le plus représentatif possible du type d'échantillon utilisé lors des réactions de sulfuration.

D'autres caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées. Ces observations ont été effectuées en utilisant un microscope JEOL 2100F – FEG (Field Emission Gun) avec une tension d'accélération de 200 kV.

Les surfaces spécifiques des solides ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption de Krypton, qui sont mieux adaptées aux échantillons possédant de faibles surfaces spécifiques. Les isothermes d'adsorption/désorption ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les surfaces spécifiques ont été calculées grâce à l'équation BET (Brunauer-Emmet-Teller). L'échantillon subit un prétraitement à 100°C durant 6h avant analyse dans le but d'éliminer toutes traces d'humidité sans modifier sa structure.

Les solides dopés aluminium ont également été analysés par résonnance magnétique nucléaire (RMN) du solide avec rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning) de l'aluminium ^{27}Al, en sonde CPMAS 4 mm sur un spectromètre de type Bruker Avance 400 (v = 12 kHz). Dans certaines conditions d'analyse (champ de radiofréquence faible, angle d'impulsion faible et échantillon saturé en eau), la technique de RMN MAS est une technique

quantitative. La décomposition des spectres RMN MAS permet d'accéder directement aux quantités des différentes espèces.

Annexe 2

Fiches ICDD des phases ZnO, ZnS wurtzite et sphalérite, et $ZnAl_2O_4$

Pattern : 00-036-1451 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

ZnO

Zinc Oxide
Also called: chinese white, zinc white, Zincite, syn

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63mc (186)

Mol. weight = 81.38
Volume [CD] = 47.62
Dx = 5.675

a = 3.24982
c = 5.20661
Z = 2

Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526. Color: Colorless. General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5). Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 76 (1986)

CAS Number: 1314-13-2

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F27=130(0.0070,29)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

d (Å)	i	h	k	l
2.81430	57	1	0	0
2.60332	44	0	0	2
2.47592	100	1	0	1
1.91114	23	1	0	2
1.62472	32	1	1	0
1.47712	29	1	0	3
1.40715	4	2	0	0
1.37818	23	1	1	2
1.35825	11	2	0	1
1.30174	2	0	0	4
1.23801	4	2	0	2
1.18162	1	1	0	4
1.09312	7	2	0	3
1.06384	3	2	1	0
1.04226	6	2	1	1
1.01595	4	1	1	4
0.98464	2	2	1	2
0.97663	5	1	0	5
0.95561	1	2	0	4
0.93812	3	3	0	0
0.90694	8	2	1	3
0.88256	4	3	0	2
0.86768	1	0	0	6
0.83703	3	2	0	5
0.82928	1	1	0	6
0.82370	2	2	1	4
0.81247	3	2	2	0

Pattern : 00-036-1450 **Radiation =** 1.540600 **Quality :** High

ZnS

Zinc Sulfide
Wurtzite-2H, syn

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63mc (186)

a = 3.82098
c = 6.25730
Z = 2

Mol. weight = 97.44
Volume [CD] = 79.12
Dx = 4.090
Dm = 4.090

Additional Patterns: To replace 00-005-0492 (3) and 00-010-0434 (4). See PDF 01-079-2204. Analysis: Previous spectrographic analysis at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, showed (wt.%): 0.01 to 0.1 Cu; 0.001 to 0.01 each B, Fe, Mg, Si and <0.001 each Al and Ca. Color: Colorless. General Comments: Optical data on synthetic material. Other patterns are cited in (3). Polymorphism/Phase Transition: A cubic form, sphalerite, also exists. ZnS exists in many polytypic forms (1,2). Sample Source or Locality: Prepared by RCA Labs. Temperature of Data Collection: The mean temperature of data collection was 298.5 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 77 (1986)

CAS Number: 1314-98-3

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=160(0.0050,34)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

d (Å)	i	h	k	l
3.30992	100	1	0	0
3.12924	84	0	0	2
2.92592	87	1	0	1
2.27342	28	1	0	2
1.91027	81	1	1	0
1.76423	54	1	0	3
1.65434	11	2	0	0
1.63027	47	1	1	2
1.59943	12	2	0	1
1.56411	2	0	0	4
1.46263	6	2	0	2
1.41427	1	1	0	4
1.29605	15	2	0	3
1.25064	6	2	1	0
1.22637	9	2	1	1
1.21032	2	1	1	4
1.17062	11	1	0	5
1.16139	6	2	1	2
1.10309	9	3	0	0
1.07266	15	2	1	3
1.04283	3	0	0	6
1.04028	10	3	0	2
0.99819	7	2	0	5
0.99466	2	1	0	6
0.95527	5	2	2	0
0.91775	2	3	1	0
0.91537	5	1	1	6
0.91354	6	2	2	2
0.90806	2	3	1	1
0.90144	1	3	0	4
0.88465	8	2	1	5
0.88072	3	3	1	2

Pattern : 00-005-0566 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** Indexed

ZnS

Zinc Sulfide
Also called: zinc blende, Sphalerite, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : F-43m (216)

a = 5.40600

Z = 4

Mol. weight = 97.44
Volume [CD] = 157.99
Dx = 4.097
Dm = 3.900
I/Icor = 3.90

Additional Patterns: See 00-024-1137 for cadmium substitution. See PDF 01-077-2100. Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Cu; <0.01% B, Fe, Mg, Si; <0.001% Al, Ca. Color: White, yellow white. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Snailsbeach, Minsterly, Shropshire, England: RR2Re=16.7, Disp.=16, VHN100=218-227, Color values .303, .309, 16.6, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Preparation: Prepared at 940 C by RCA Laboratory. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 16 (1953)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F14= 44(0.0219,15)

Filter : Beta
d-sp : Not given

d (Å)	*i*	*h*	*k*	*l*
3.12300	100	1	1	1
2.70500	10	2	0	0
1.91200	51	2	2	0
1.63300	30	3	1	1
1.56100	2	2	2	2
1.35100	6	4	0	0
1.24000	9	3	3	1
1.20900	2	4	2	0
1.10340	9	4	2	2
1.04030	5	5	1	1
0.95570	3	4	4	0
0.91380	5	5	3	1
0.85480	3	6	2	0
0.82440	2	5	3	3

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn Al2 O4
Empirical Formula: Al2 O4 Zn Weight %: Al29.43 O34.91 Zn35.66 Atomic %: Al28.57 O57.14 Zn14.29
Compound Name: Zinc Aluminum Oxide Mineral Name: Gahnite, syn Common Name: zinc dialuminum oxide
Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuKá1 : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 3.71
I/Ic - CW ND: 0.86

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)
Author's Cell [AuthCell a: 8.0883(2) Å AuthCell Vol: 529.14 Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 66.14] Density [Dcalc: 4.603 g/cm³ Dstruc: 4.6 g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0002, 30)
Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.034

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 183.34 g/mol
Crystal Data [XtlCell a: 8.088 Å XtlCell b: 8.088 Å XtlCell c: 8.088 Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 529.14 Å³ XtlCell Z: 8.00]
Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
Reduced Cell [RedCell a: 5.719 Å RedCell b: 5.719 Å RedCell c: 5.719 Å RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 132.29 Å³]

ADP: B Origin: O2 Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	11	z,-x+1/4,-y+1/4	21	-y+1/4,z,-x+1/4	31	-x+1/4,-z+1/4,y	41	z,y,x
2	-x,-y,-z	12	-z,x+3/4,y+3/4	22	y+3/4,-z,x+3/4	32	x+3/4,z+3/4,-y	42	-z,-y,-x
3	x,-y+1/4,-z+1/4	13	-z+1/4,x,-y+1/4	23	-y+1/4,-z+1/4,x	33	y,x,z	43	z,-y+1/4,-x+1/4
4	-x,y+3/4,z+3/4	14	z+3/4,-x,y+3/4	24	y+3/4,z+3/4,-x	34	-y,-x,-z	44	-z,y+3/4,x+3/4
5	-x+1/4,y,-z+1/4	15	-z+1/4,-x+1/4,y	25	x,z,y	35	y,-x+1/4,-z+1/4	45	-z+1/4,y,-x+1/4
6	x+3/4,-y,z+3/4	16	z+3/4,x+3/4,-y	26	-x,-z,-y	36	-y,x+3/4,z+3/4	46	z+3/4,-y,x+3/4
7	-x+1/4,-y+1/4,z	17	y,z,x	27	x,-z+1/4,-y+1/4	37	-y+1/4,x,-z+1/4	47	-z+1/4,-y+1/4,x
8	x+3/4,y+3/4,-z	18	-y,-z,-x	28	-x,z+3/4,y+3/4	38	y+3/4,-x,z+3/4	48	z+3/4,y+3/4,-x
9	z,x,y	19	y,-z+1/4,-x+1/4	29	-x+1/4,z,-y+1/4	39	-y+1/4,-x+1/4,z		
10	-z,-x,-y	20	-y,z+3/4,x+3/4	30	x+3/4,-z,y+3/4	40	y+3/4,x+3/4,-z		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET
Zn	1	8a	-43m	0.125	0.125	0.125	1.0	0.36	4-a
Al	2	16d	.-3m	0.5	0.5	0.5	1.0	0.36	6-a
O	3	32e	.3m	0.2642	0.2642	0.2642	1.0	0.54	4-a

Subfile(s): Common Phase, Inorganic, Mineral Related (Mineral , Synthetic)
Mineral Classification: Spinel (Supergroup), 1C-oxide (Group) Pearson Symbol: cF56.00
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Mg Al2 O4,cF56,227
LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Al2 Mg O4,cF56,227 ANX: AB2X4

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1146 (Deleted), 00-002-1415 (Deleted), 00-005-0669 (Primary), 00-012-0267 (Deleted), 01-070-8181 (Alternate), 01-070-8182 (Alternate), 01-070-8183 (Alternate), 01-071-0968 (Alternate), 01-071-4916 (Alternate), 01-073-1961 (Alternate), 01-074-1136 (Alternate), 01-074-1138 (Alternate), 01-075-9713 (Alternate), 01-077-9244 (Alternate), 01-078-2586 (Alternate), 01-078-7922 (Alternate), 01-080-4055 (Alternate), 01-081-8761 (Alternate), 01-082-1534 (Alternate), 01-082-1535 (Alternate), 01-082-1536 (Alternate), 01-082-1537 (Alternate), 01-082-1538 (Alternate), 01-082-1539 (Alternate), 01-084-3900 (Alternate), 03-065-3104 (Alternate), 04-002-8176 (Alternate), 04-005-3408 (Alternate), 04-006-7442 (Alternate), 04-006-7456 (Alternate), 04-007-6617 (Alternate), 04-007-9626 (Alternate), 04-008-3492 (Alternate), 04-008-3496 (Alternate), 04-012-3393 (Alternate), 04-013-0114 (Alternate), 04-014-1594 (Alternate), 04-014-1595 (Alternate), 04-014-7700 (Alternate), 04-014-7701 (Alternate), 04-014-7702 (Alternate), 04-014-7703 (Alternate), 04-014-7704 (Alternate), 04-014-7705 (Alternate), 04-014-7706 (Alternate), 04-014-7707 (Alternate), 04-014-7708 (Alternate), 04-014-7709 (Alternate), 04-014-7710 (Alternate), 04-014-7711 (Alternate), 04-014-7712 (Alternate), 04-014-7713 (Alternate), 04-014-7714 (Alternate), 04-014-7715 (Alternate), 04-014-7716 (Alternate), 04-014-7717 (Alternate), 04-014-7718 (Alternate), 04-014-7719 (Alternate), 04-014-7720 (Alternate), 04-014-7721 (Alternate), 04-014-7722 (Alternate), 04-015-1012 (Alternate)

Former PDF Numbers: 01-082-1036

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"Temperature and Composition Dependence of the Cation Distribution in Synthetic ZnFeyAl2-yO4 (0<=y<=1) Spinels". Waerenborgh J.C., Figueiredo M.O., Cabral J.M.P., Pereira L.C.J. J. Solid State Chem. 111, 300 (1994).

Database Comments: ANX: AB2X4. LPF Collection Code: 1404566. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Al2O3,ZnO. Compound Preparation: heated at 1450 K for 48 h, at 1000 K for 48h. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (31) - Zn Al2 O4 - 04-007-6610 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 Å

2 (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
18.9887	4.669780	28	1	1	1		74.0715	1.278870	64	6	2	0		111.1263	0.933956	72	7	5	1	
31.2526	**2.859650**	744	2	2	0		77.2899	1.233450	83	5	3	3		112.2446	0.927792	4	6	6	2	
36.8249	**2.438710**	999	3	1	1		78.3526	1.219360	4	6	2	2		116.8155	0.904299	4	8	4	0	
38.5254	2.334890	3	2	2	2		82.5688	1.167450	4	4	4	4		120.3669	0.887806	5	7	5	3	
44.7834	2.022070	56	4	0	0		85.7037	1.132590	8	7	1	1		121.5790	0.882506	1	8	4	2	
49.0532	1.855580	78	3	3	1		90.9048	1.080840	81	6	4	2		126.6003	0.862216	12	6	6	4	
55.6209	1.651020	210	4	2	2		94.0251	1.053010	112	5	5	3		130.5904	0.847884	66	9	3	1	
59.3198	1.556590	371	5	1	1		99.2585	1.011040	42	8	0	0		137.8457	0.825509	98	8	4	4	
65.1938	**1.429820**	396	4	4	0		102.4338	0.988143	9	7	3	3		142.7268	0.812905	6	7	7	1	
68.5842	1.367170	6	5	3	1		103.5004	0.980850	1	6	4	4								
69.6963	1.348050	1	4	4	2		107.8188	0.953215	40	8	2	2								

Annexe 3

Mesure de reproductibilité des analyses ETV ICP AES

Les Figures A. 1, A. 2 et A. 3 montrent que les analyses de spéciations réalisées sont reproductibles. Des résultats identiques à ceux présentés dans le Chapitre 2 Section 3.3 sont obtenus pour chacun des échantillons.

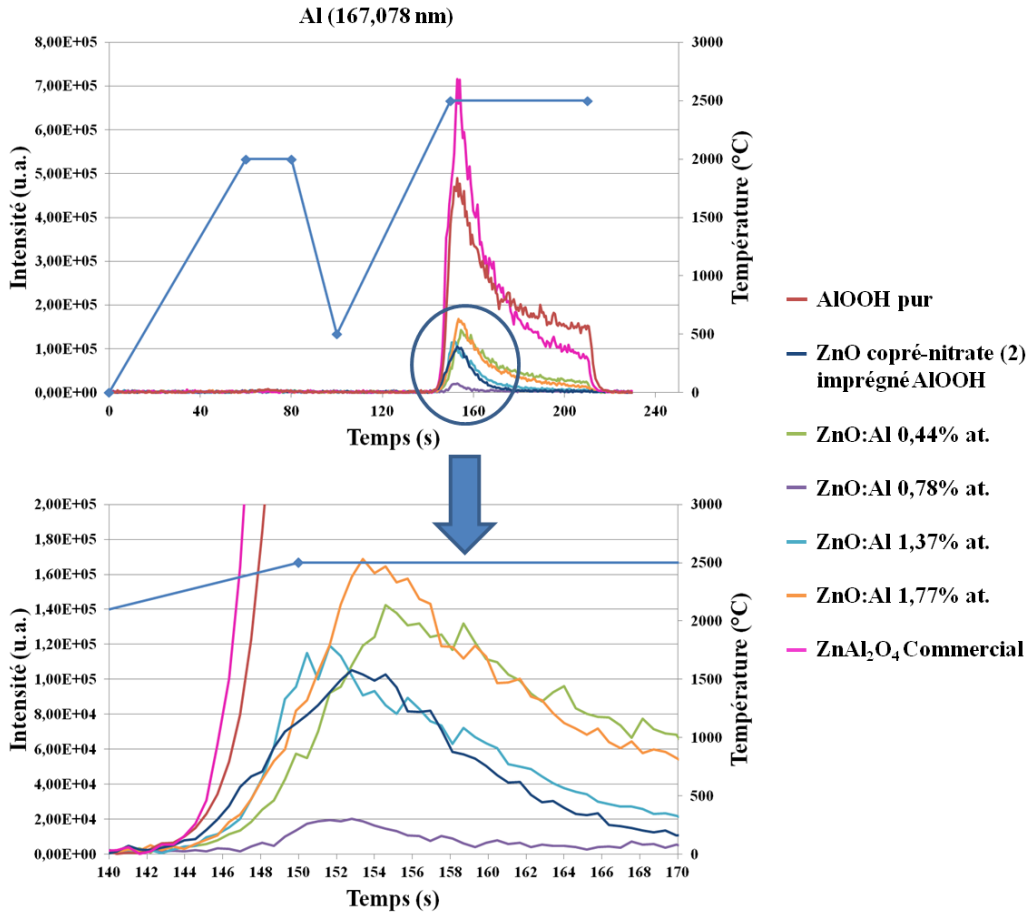


Figure A. 1 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES d'un échantillon de boehmite AlOOH, d'un échantillon de $ZnAl_2O_4$, et des échantillons de ZnO imprégné avec AlOOH et dopés Al. La détection ICP-AES est centrée sur l'observation de l'aluminium correspondant à une longueur d'onde de 167,078 nm.

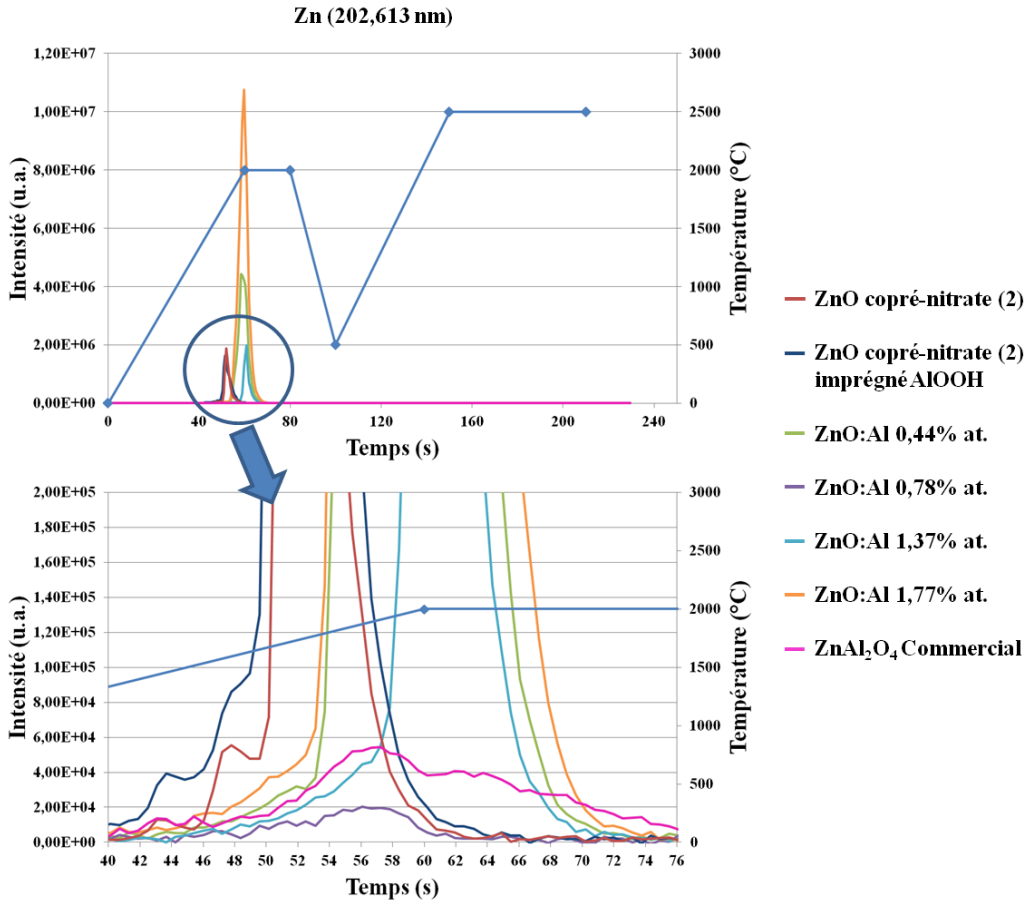


Figure A. 2 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES des échantillons de ZnO pur avant et après imprégnation par AlOOH, des différents ZnO dopés Al et d'un échantillon de $ZnAl_2O_4$ commercial. La détection ICP-AES est centrée sur l'observation du zinc correspondant à une longueur d'onde de 202,613 nm.

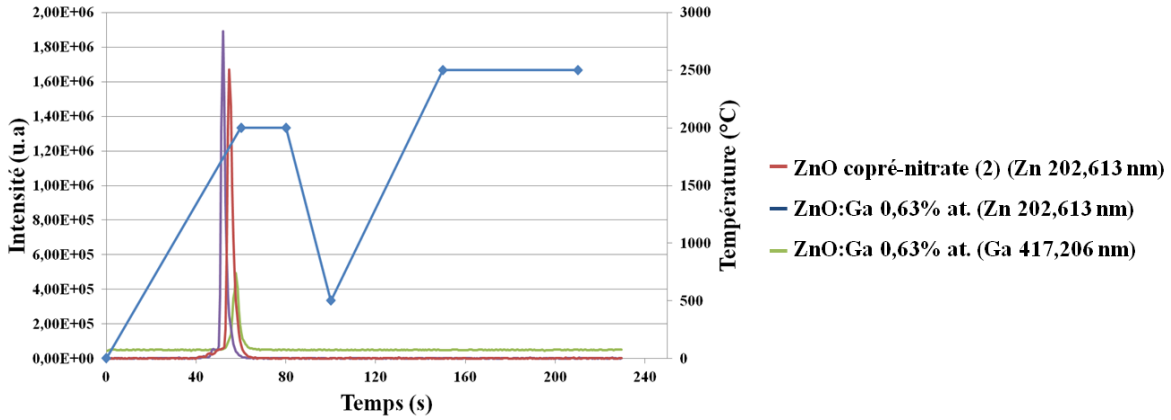
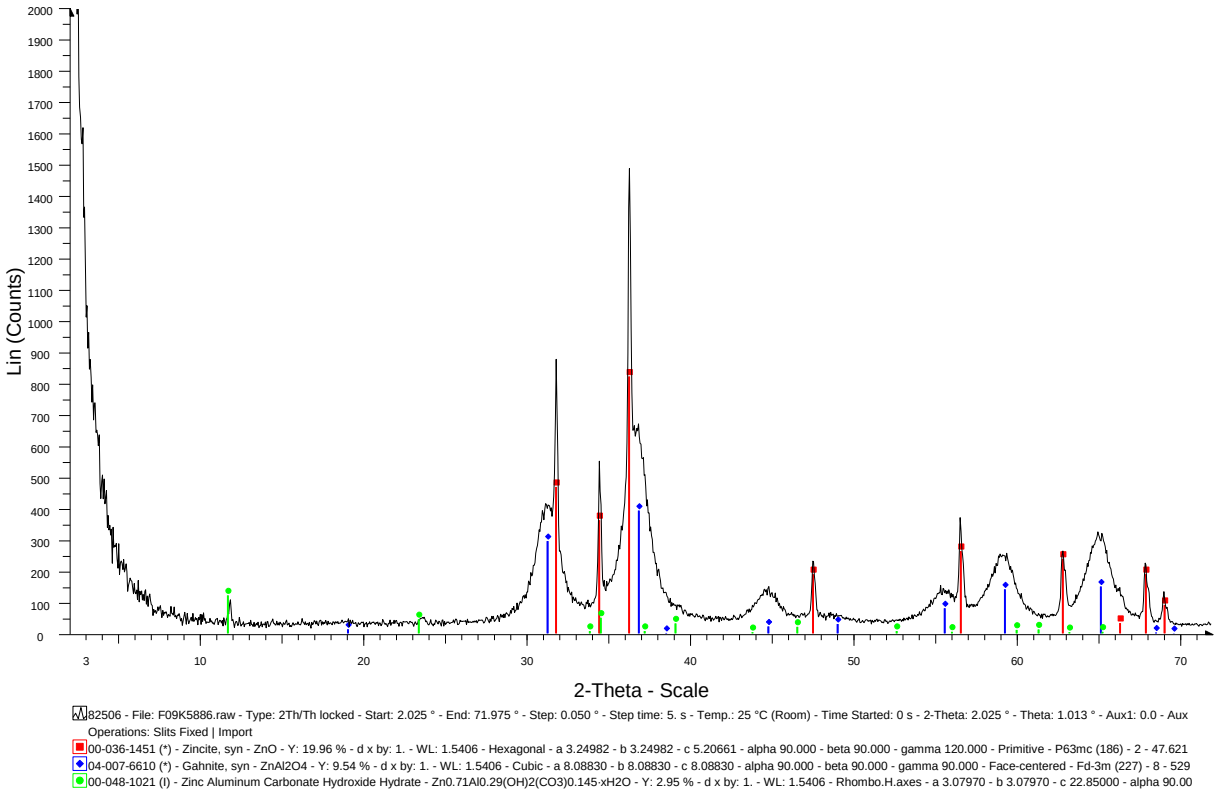


Figure A. 3 : Résultats de spéciation par ETV-ICP-AES de l'échantillon ZnO:Ga 0,63% at.. Le temps de sortie du zinc est comparé à celui de l'échantillon de ZnO copré-nitrate (2).

Annexe 4

Diffractogramme des rayons X de l'échantillon $ZnAl_2O_4$ commercial

Le diffractogramme des rayons X de l'échantillon $ZnAl_2O_4$ commercial révèle la présence de trois phases distinctes. Les phases ZnO wurtzite (fiche ICCDD n° 00-036-1451) et $ZnAl_2O_4$ (fiche ICCDD n° 04-007-6610) majoritaires et une phase de type carbo-hydrate, $ZnAl(OH)(CO_3)$, x H_2O minoritaire. La phase $ZnAl(OH)(CO_3)$, x H_2O n'a pas été prise en compte lors des analyses de spéciation, étant donné qu'il s'agit d'un carbo-hydrate dont la décomposition intervient lors de la montée en température du four électro-thermique.



Annexe 5

Principe de mesure de la thermobalance Rubotherm

Le système de mesure de cette thermobalance est non symétrique et effectué par couplage magnétique ce qui permet l'utilisation de gaz corrosifs. Trois positions différentes, illustrées sur la Figure A. 4 sont possibles :

- la position off, pour laquelle il n'y a aucune suspension,
- la position zéro, où l'aimant permanent, le positionneur et la tige sont suspendus,
- la position mesure, pour laquelle le système de découplage de charge et la nacelle sont suspendus.

Un intervalle de temps est fixé, pendant lequel la balance va effectuer une mesure de zéro afin de corriger la dérive de la balance lors d'une mesure. La poussée d'Archimède sur le système de mesure peut être corrigée grâce à des mesures de blancs avec creuset vide réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles des réactions étudiées en présence d'échantillon. La poussée d'Archimède intervenant sur une quantité de poudre de 10 mg est négligeable devant la prise de masse lors de la réaction.

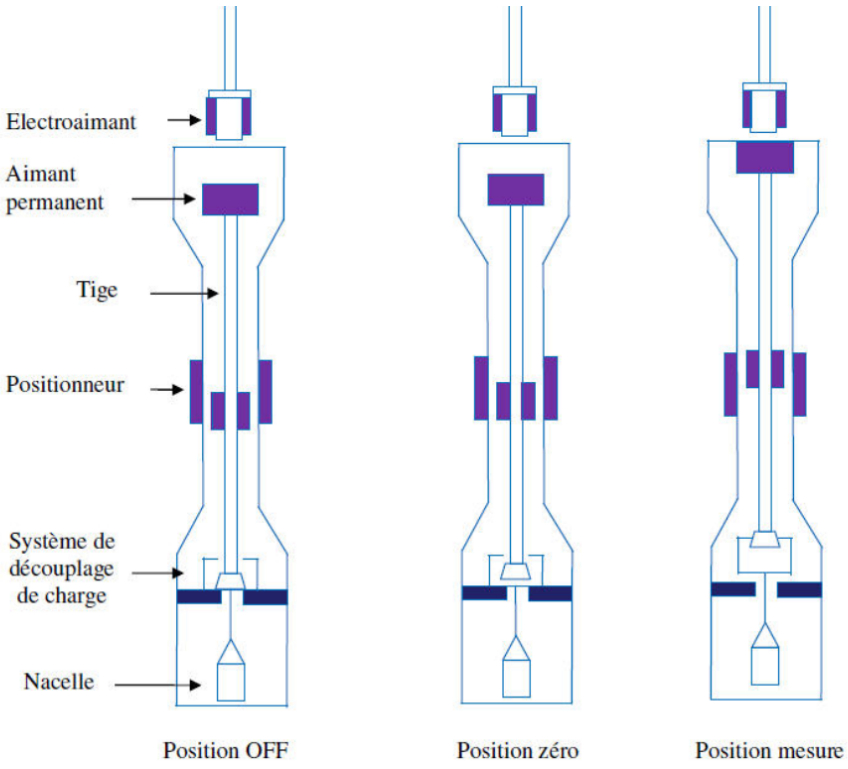


Figure A. 4 : Schéma de principe des différentes positions de mesures du système de pesée de la thermobalance Rubotherm.

Annexe 6

Reproductibilité des courbes cinétiques de sulfuration

On constate sur la Figure A. 5 que les différentes mesures de sulfuration par thermogravimétrie sont reproductibles. L'incertitude de mesure associée est évaluée à environ 4% (trois fois la moyenne des valeurs des écarts-types calculés sur les valeurs d'avancement pris à chaque instant de la réaction).

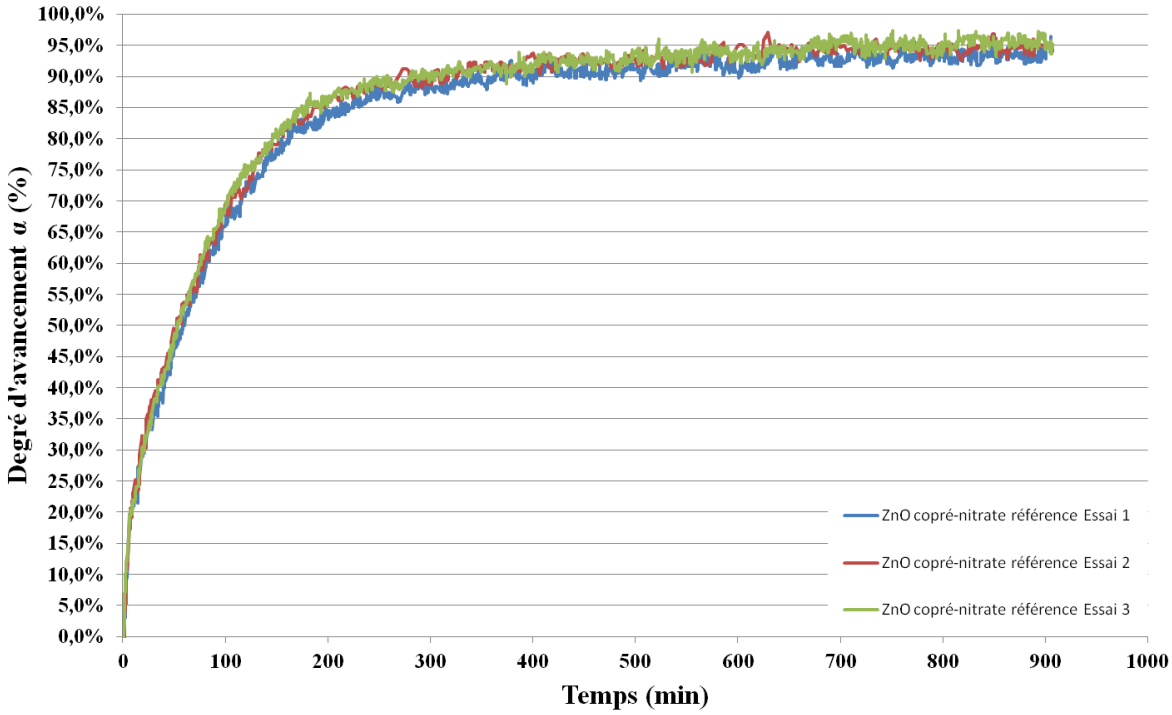


Figure A. 5 : Variation du degré d'avancement en fonction du temps lors de la sulfuration de l'échantillon ZnO copré-nitrate de référence à 300°C sous P_{H2S} = 47 mbar. Les différents essais ont été réalisés avec plusieurs semaines d'intervalles.