

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDÉS**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Etude et caractérisation optique d'un polymère EVA/ZnO sous forme de couches minces pour les applications solaires**

**Présenté par :**

SAIDANI Hanane

BEN HATTAB Noria

MEDDAH Chafika

**Encadré par :**

Dr : MAIFI Lyes.

**Co-Encadré par :**

Pr : CHEMAT Zoubida

Année Universitaire : **2022/2023**

## **Remerciement**

*Le Présent travail a été effectué au niveau de **CRTSE**. Dans la Perspective de l'obtention du diplôme de master.*

*J'aimerai tout d'abord remercie Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour mener à terme ce travail de mémoire.*

*Mr **MAIFI Lyes** ; que je le remercie beaucoup de m'avoir encadré, je le remercie pour ces conseils judicieux, ses réponses à mes questions et sa gentillesse durant la réalisation de notre travail.*

*Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre Co-promoteur **Pr Chemat zoubida** pour tous ses efforts, pour sa disponibilité et sa persévérance pour que nous puissions terminer ce travail.*

*A notre responsable de l'option génie des procédés des matériaux **Pr ZERMANE Faiza** pour sa disponibilité et ses encouragements.*

*Enfin, nous remercions vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de Juger notre travail et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Dédicace

*Si tu veux devenir quelqu'un dans la vie et accomplir quelque chose, écoute toujours ton cœur. Si ton cœur ne te donne pas les réponses, ferme tes yeux et pense beaucoup à tes parents. Tu surmonteras alors tous les obstacles et tes problèmes disparaîtront.*

*A ma chère mère **Fatima el zahraa***

*A mon très cher père **Othmane***

*A mes frères (**Mohamed, Ayoub**) et mon Mari*

***Brahim** et ma sœur **Fella***

*A tous les membres de ma famille*

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

***Hanane***

## Dédicace

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : je dédie cette mémoire de projet*

*De fin d'étude à :*

*A Mon très cher Père Abdelkader : Aucune dédicace ne saurait exprimer*

*L'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et*

*Mon bien être.*

*A ma chère mère Nacéra : Tu représentes pour moi la source de tendresse et*

*L'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus*

*Qu'une mère puis se faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans*

*Leur vie et leurs études.*

*A tout ma famille pour leur soutient ou tau long de mon parcours*

*Universitaire.*

*A mes chères amies : Amel, Hayat, Meriem, Hanane, Raouneq.*

*Chafika*

## Dédicace

*A ma chère mère **Fouzia** : Tu représentes pour moi la source de tendresse et L'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puis se faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*À l'âme pure de **mon père mohammed**, que Dieu lui fasse miséricorde.*

*A mes très chers frères (**idris, mokhtar, Zouhir**, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. et **smail**) et mes belles sœurs **Amel** et **djazia**.*

*Et ma belle-famille ma mère **fatiha** et mon père **mohammed***

*Mes frères: **abed el wahab, riadh***

*Et mes soeurs: **meriem, chahira, khadidja***

*A l'homme de ma vie (**Azzedine**), mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur*

*A mes amies (**Mélissa, Hanane, Sara,**) merci pour votre soutient et tous nos moments de folie ensemble.*

*A tous ceux qui me sont chers*

**Noria**

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية وكذلك الخصائص المخدرة كذلك المورفولوجية للمساحيق النانوية ZnO على بوليمر EVA بنسبة 18% حقن اكاسيد معدنية عالية التوصيل من اجل تطبيقها على شكل الواح رقيقة وزيادة أدائهم.

الكلمات الرئيسية : ZnO ،EVA ،DRX ،PL ،FTIR ،MEB

---

## Résumé

L'objectif de ce travail est de développer et d'étudier les propriétés structurales et optiques ainsi que morphologiques des nano poudres de ZnO dopés sur un polymère EVA 18%, avec injection des oxydes métalliques à haute conductivité pour les appliquer sous forme des couches minces et augmenter leur rendement.

**Mots-clés :** ZnO, EVA, DRX, PL, FTIR, MEB

---

## Abstract:

The objective of this work is to develop and study the properties, structural and optical as well as morphology of ZnO nano powders doped on an 18% EVA polymer, with injection of metallic oxides with high conductivity to apply them in the form of thin layers and increase its performance.

**Keywords:** ZnO, EVA, DRX, PL, FTIR, MEB

# Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale.....1

## Chapitre I : Des rappels sur les notions d'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs pour les applications solaires.

I.1 Introduction .....4

I.2 Généralités sur les nanoparticules.....4

I.2.1 Définition.....4

I.3 Classification des nano particules.....5

I.4 Applications.....7

I.5 Procédés de synthèse des nanomatériaux.....8

I.5.1. Procédés par voie physique.....8

I.5.2. Procédés par voie chimique.....8

I.5.3. Procédés par voie mécanique.....8

## Chapitre II : Rappels sur les notions d'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs pour les applications solaires.

II.1 Introduction.....10

II.2 Généralités.....10

II.3 Différentes propriétés générales du ZnO .....10

<b>II.3.1 Propriétés cristallographiques.....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.2 propriétés électriques.....</b>	<b>12</b>
<b>II.3.3 Propriétés optiques.....</b>	<b>12</b>
<b>II.4 Applications de ZnO.....</b>	<b>13</b>
<b>II.5 Principaux avantages de ZnO.....</b>	<b>13</b>
<b>II.6 Différents types de défauts dans le ZnO .....</b>	<b>14</b>
<b>II.7 Généralités sur l'EVA.....</b>	<b>14</b>
<b>II.7.1 Définition d'EVA.....</b>	<b>14</b>
<b>II.7.2 Différentes propriétés générales d'EVA.....</b>	<b>14</b>
<b>II.7.3 Application des copolymères d'EVA .....</b>	<b>15</b>
<b>II.7.4 Principaux avantage d'EVA.....</b>	<b>15</b>
<b>II.7.5 Principaux inconvénients d'EVA.....</b>	<b>16</b>
<b>II.8 Généralités sur l'oxyde d'indium.....</b>	<b>16</b>
<b>II.8.1 Définition d'oxydes d'indium <math>In_2O_3</math>.....</b>	<b>16</b>
<b>II.8.2 Propriétés générales d'<math>In_2O_3</math>.....</b>	<b>16</b>
<b>II.8.2.1 Propriétés cristallographiques.....</b>	<b>16</b>
<b>II.8.2.2 Propriétés optiques.....</b>	<b>17</b>
<b>II.8.2.3 Propriétés électriques.....</b>	<b>17</b>
<b>II.8.3 Applications d'oxyde d'indium <math>In_2O_3</math>.....</b>	<b>18</b>
<b>II.8.4 Principaux avantage d'oxyde d'indium.....</b>	<b>18</b>
<b>II.8.5 Principaux inconvénients d'oxyde D'indium.....</b>	<b>19</b>
<b>II.9 Conclusion .....</b>	<b>19</b>

## **Chapitre III : Techniques de caractérisation structurales et optiques**

<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>III.2 Techniques de caractérisations structurales.....</b>	<b>21</b>
<b>III.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....</b>	<b>21</b>
<b>III.2.1.1 Principe .....</b>	<b>21</b>
<b>III.3 Techniques de caractérisations optiques.....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.1.1 Définition.....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.1.2 Principe.....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence.....</b>	<b>22</b>
<b>III.3.2.1 Définition .....</b>	<b>22</b>
<b>III.3.2.2 Principe.....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.2.3 Mesure et appareillage.....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.3 microscope électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.3.1 principe.....</b>	<b>24</b>

## **Chapitre IV : Etude expérimentale et résultats**

<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>IV.2 Matériel utilisée.....</b>	<b>26</b>
<b>IV.3 Les nanoparticules utilisées .....</b>	<b>26</b>
<b>IV.4 Mise en œuvre expérimental .....</b>	<b>28</b>
<b>IV.4.1 Préparation ZnO pure.....</b>	<b>28</b>
<b>IV.4.1.1 Préparation de gel .....</b>	<b>28</b>
<b>IV.4.1.2 Traitement thermique .....</b>	<b>28</b>
<b>IV.4.2 Préparation ZnO dopée.....</b>	<b>29</b>

<b>IV.5 Méthode sol gel.....</b>	<b>30</b>
<b>IV.5.1 Principe de la méthode sol-gel.....</b>	<b>30</b>
<b>IV.5.2 Les avantage et les inconvénients de la technique sol-gel.....</b>	<b>31</b>
<b>IV.6 Résultats et discussions .....</b>	<b>32</b>
<b>IV.6.1 Résultat DRX .....</b>	<b>32</b>
<b>IV.6.2 Résultat MEB .....</b>	<b>33</b>
<b>IV.6.3Analyse EDS.....</b>	<b>35</b>
<b>IV.6.4 Résultats photoluminescence .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.6.5 Résultat FTIR .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.7 Conclusion.....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion Générale</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexe</b>	

<b>Liste des figures</b>		
<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les nanoparticules (définition, production, classification et le domaine d'utilisation), et aussi les nanoparticules utilisées dans l'étude expérimentale de chlorure d'aluminium.</b>		
Figure I.1	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	5
<b>CHAPITRE II : Des rappels sur les notions d'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs pour les applications solaire.</b>		
Figure II.1	Différentes structures cristallines de ZnO.	11
Figure II.2	Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite.	16
Figure II.3	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structure cubique (1/16 de la maille)	17
<b>CHAPITRE III : Techniques de caractérisation structurales et optiques.</b>		
Figure III.1	Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.	22
Figure III.2	Principe d'adsorption et démission spontanée.	23
Figure III.3	Banc de Photoluminescence FL3-DFX-iHR320	23
<b>CHAPITRE IV : Etudes expérimentales et résultats.</b>		
Figure IV.1	Analyse par le diffractomètre de rayon X de ZnO pur et dopé.	32
Figure IV.2	Image de MEB ZnO*10000 et ZnO dopée In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%*25000.	33
Figure IV.3	Image de MEB ZnO dopée In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%* 10000.	34
Figure IV.4	Image de MEB ZnO dopée In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%*50000.	34
Figure IV.5	Analyse EDS pour le ZnO pur.	35
Figure IV.6	Analyse par photoluminescence de ZnO pure et dopée	36
Figure IV.7	Analyse par spectrométrie infrarouge de Fourier FTIR de ZnO pur et dopé.	38

<b>Liste des tableaux</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les nanoparticules (définition, production, classification et le domaine d'utilisation).</b>		
Tableau I.1	Applications des nanotechnologies et nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.	7
<b>CHAPITRE II : Des rappels sur les notions d'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs pour les applications solaire.</b>		
Tableau II.1	Différentes propriétés générales de ZnO.	10
Tableau II.2	Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.	11
Tableau II.3	Applications de ZnO massif et les nanoparticules de ZnO.	13

**CHAPITRE IV : Etudes expérimentales et résultats.**

<b>Tableau IV.1</b>	<b>Propriétés thermo chimique de Zn.</b>	<b>26</b>
<b>Tableau IV.2</b>	<b>Propriétés thermo chimique d'acide de citrique monohydrate.</b>	<b>27</b>
<b>Tableau IV.3</b>	<b>Propriétés thermo chimique d'EVA.</b>	<b>27</b>
<b>Tableau IV.4</b>	<b>Différents nombres du mol du dopant.</b>	<b>29</b>
<b>Tableau IV.5</b>	<b>Différentes masses du dopant.</b>	<b>29</b>
<b>Tableau IV.6</b>	<b>Mesure de pourcentage EDX (CRTSE) ZnO</b>	<b>35</b>
<b>Tableau IV.7</b>	<b>Différents nombres des atomes.</b>	<b>35</b>
<b>Tableau IV.8</b>	<b>Valeur des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 1<sup>ère</sup> pic</b>	<b>37</b>
<b>Tableau IV.9</b>	<b>Valeur des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 2<sup>ème</sup> pic</b>	<b>37</b>
<b>Tableau IV.10</b>	<b>Valeur des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 3<sup>ème</sup> pic</b>	<b>37</b>

## Liste des abréviations

CRTSE : Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique.

FTIR : Infrarouge à transformation de fourrier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PL : Photoluminescence.

DRX : Diffraction des rayon X.

EDS : Spectroscopie dispersion d'énergie.

TCO : Total costs ownership.

PVC : Polychlorure de vinyle.

EVA : Ethylène-vinyle acétate.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

THF : Tétrahydrofurane.

ZnO : Oxyde de zinc.

eV : Électronvolt.

GaN : le nitrure de gallium.

PVD : Physical Vapor Deposition.

Pa : Pascal.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

I : l'intensité de la lumière.

E<sub>g</sub> : Gap optique.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\Omega$  : Ohm.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Oxyde d'indium.

# **Introduction générale**

## Introduction Générale

Les cellules solaires à couches minces sont généralement constituées de plusieurs couches superposées chacune une fonction spécifique dans la conversion de l'énergie solaire en électricité.

Les matériaux polymères sont de plus en plus utilisés dans les applications solaires en raison de leurs propriétés optiques et mécaniques intéressantes.

L'éthylène-acétate de vinyle (EVA) est un exemple de matériau polymère largement utilisé dans l'industrie des panneaux solaires en raison de sa transparence aux rayons solaires et de sa capacité à adhérer d'autres matériaux.

Cependant, pour améliorer les performances des panneaux solaires, il est souvent nécessaire d'ajouter des nanoparticules de Zinc (ZnO) dans la matrice polymère. Les nanoparticules de ZnO ont des propriétés optiques uniques, telles qu'un large spectre d'adsorption et une bonne conductivité électrique, qui peuvent améliorer l'efficacité des panneaux solaires.

L'étude et la caractérisation optique de ces matériaux polymères EVA/ZnO sous forme de couches minces sont donc d'une grande importance pour comprendre leur comportement optique et leurs propriétés de transmission de la lumière, d'absorption et de réflexion.

Les techniques couramment utilisés pour caractériser les films minces de polymères EVA/ZnO comprennent la spectroscopie de photoluminescence ; DRX ; FTIR; et la microscopie électronique balayage (MEB). Ces techniques permettant de mesurer les propriétés optiques du matériau, telles que l'indice de réfraction, la transmission et la réflexion de la lumière, ainsi que la morphologie et la structure des films minces ; ce qui est essentiel pour optimiser la conception des cellules solaires est d'améliorer leur efficacité énergétique.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres et une introduction et conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur les nanoparticules (définition, production, classification et le domaine d'utilisation).

Le deuxième chapitre rappelle des notions sur l'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs pour les applications solaires.

Le troisième chapitre passe en revue les principales stratégies de caractérisation des données qui ont été utilisées dans cette étude.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions la préparation et l'élaboration des échantillons de ZnO pure et dopée par  $\text{In}_2\text{O}_3$  pour l'utilisation en couches minces dans les applications solaire ainsi que l'influence de dopage par  $\text{In}_2\text{O}_3$  sur l'absorption, la morphologie, la structure et le calcul de nouveau gap de semi-conducteur.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

**Chapitre I**  
**Généralités sur les nanoparticules**  
**(définition, production,**  
**classification et le domaine**  
**d'utilisation)**

## I.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les nanoparticules, leur classification et leurs domaines d'application en général.

## I.2 Généralités sur les nanoparticules :

### I.2.1 Définition :

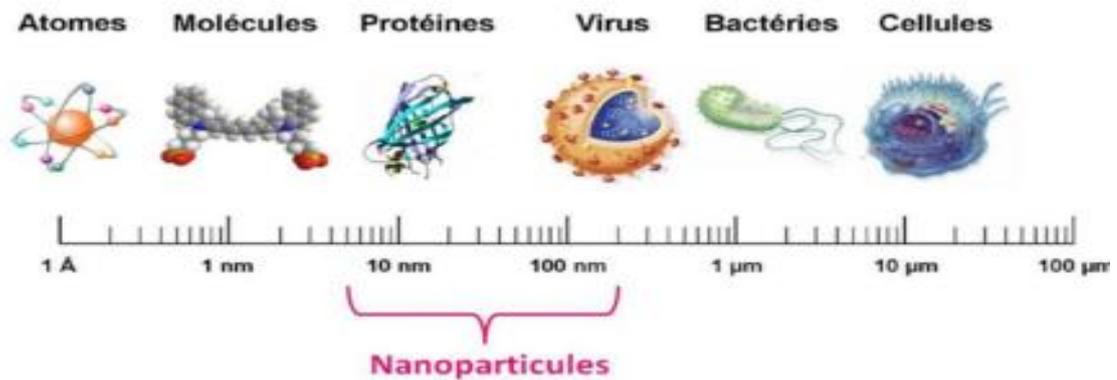
Les particules de taille nanométriques constituent une grande partie de l'aérosol atmosphérique, elles sont le résultat de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, mais aussi les aérosols marins. Elles peuvent aussi être générées par l'homme, on retrouve ces particules ultras fines principalement dans les fumées industrielles, la combustion de chauffage et les gaz d'échappement. Enfin elles peuvent provenir de nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués dans le cadre d'un processus industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques. Une nanoparticule peut être organique ou inorganique.

Pour résumer, il existe 4 types de nanoparticules :

- ✚ Les « **naturelles** » (ex : provenant d'un incendie).
- ✚ Les « **sous-produits** » (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel).
- ✚ Les « **traditionnelles** » (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- ✚ Les « **synthétiques** » (ex : les nanotubes, les fullerènes...) [1].

Le terme nano est un préfixe employé pour désigner une taille extrêmement petite. Ainsi, un nanomètre (nm) correspond à un millionième de millimètre, soit en gros 1/500000ème du diamètre d'un cheveu humain. On considère généralement comme une nanoparticule une structure dont 2 dimensions de celle-ci sont inférieures à 100 nm. En termes d'illustration, on utilise souvent l'image suivante : il y a autant de différence entre une orange et la terre qu'entre une orange et une nanoparticule.

A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques, chimiques et biologiques des matériaux diffèrent de façon fondamentale des propriétés des atomes et des molécules individuels ou de la matière brute. Nous verrons dans le paragraphe suivant les caractéristiques de certaines nanoparticules [2].



**Figure I.1 :** Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [3].

### I.3 Classification des nanoparticules :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

Il faut savoir que de nombreuses nanoparticules d'origines diverses sont présentes autour de nous :

- ✚ Les nanoparticules d'origine naturelle sont issues des fumées de feu de forêt, de poussières végétales, terrestres et volcaniques, de sel de mer ou encore de virus.
- ✚ Les nanoparticules artificielles d'origine anthropique non intentionnelle résultent de produits de combustion, elles se retrouvent dans le diesel, la fumée de tabac, les fumées domestiques, les fumées industrielles, etc. [4].
- ✚ Les nanoparticules artificielles d'origine anthropique intentionnelle sont présentes dans les carbones (noir de carbone, fullerène, nanoparticules de carbone), les oxydes, les céramiques et les polymères.

Les nanoparticules artificielles sont fabriquées soit :

- ✚ Par fractionnement d'un matériau massif (approche descendante).
- ✚ Par agglomération d'atomes (approche ascendante).

Il est possible de réguler leur taille [5]

Ainsi on différencie les particules de l'ordre du nanomètre en deux catégories :

- ✚ Les particules fines lorsqu'elles ont un diamètre compris entre 100 et 2500 nm.
- ✚ Les particules ultrafines (PUF) ou nanoparticules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 nm.

Pour être plus complet, nous allons maintenant présenter la classification des nanoparticules d'origine anthropique, qui est la plus communément utilisée dans les publications scientifiques.

#### **Les nanoparticules inorganiques à base de carbone :**

- Les fullerènes : ce sont des cages constituées d'atomes de carbones liés à trois autres atomes.
- Les nano-feuillets de graphène : c'est une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, chacun étant lié à 3 carbones voisins.
- Les nanotubes de carbone : ces cylindres creux constitués de nano-feuillets de graphène peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur tout en ayant un diamètre aussi petit que 0.7 nm [4].
- Les nano-fibres de carbone : elles sont telles aussi constituées de nano-feuillets de graphène mais sous forme de cônes ou de tasses.
- Le noir de carbone : des nanoparticules en grande partie sphériques ont lié en agrégats qui interagissent entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500nm.
- Les nano-mousses de carbone [4].

#### **Les nanoparticules organiques :**

- Les polymères organiques : comme le chlorure de polyvinyle ou le latex. Ils se présentent majoritairement sous forme de nano-fils même si de nouvelles structures apparaissent.
- Les nanoparticules d'inspiration biologique : elles sont très diversifiées mais la structure la plus commune se compose d'une substance biologique encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface d'une nanoparticule. Y sont observés les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport de médicaments, récepteurs et agents chimiques [4].

## I.4 Applications :

Les application des nanoparticules Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc. Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique [6]. Nous présentons quelqu'un dans le tableau I.1 :

**Tableau I.1** Applications des nanotechnologies et nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité :

Secteurs d'activité	Exemples d'application actuelles et potentielles
<b>Automobile, aéronautique et aérospatial</b>	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur plus brillantes, antirayures, anticorrosion et antisalissures, capteurs optimisant les performances des moteurs ;
<b>Electronique et communications</b>	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; technologies sans fil ; écrans plats.
<b>Agroalimentaire</b>	Emballages actifs ; additifs : colorants, émulsifiants.
<b>Chimie et matériaux</b>	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens.
<b>Construction</b>	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics.
<b>Pharmacie et santé</b>	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergène ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
<b>Cosmétique</b>	Crèmes solaires transparentes ; pates à dentifrice abrasives ; maquillages avec une meilleure tenue.
<b>Énergie</b>	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ;
<b>Environnement et écologie</b>	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques.
<b>Défense</b>	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis.

## **I.5 Procédés de synthèse des nanomatériaux :**

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

### **I.5.1. Procédés par voie physique :**

- L'évaporation/condensation,
- L'ablation laser,
- La décharge électrique,
- Les flammes de combustion,
- La pyrolyse laser,
- Les micro-ondes,
- L'irradiation ionique ou électronique,
- La décomposition catalytique,
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.

### **I.5.2. Procédés par voie chimique :**

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition).
- Les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- Les réactions en milieu solide.
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique.
- Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

### **I.5.3. Procédés par voie mécanique :**

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse.
- La consolidation et la densification.
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

## **Chapitre II**

**Rappels sur les notions d'oxyde de zinc et  
les matériaux semi-conducteurs pour les  
applications solaires.**

## II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques rappels sur les notions d'oxyde de zinc et les matériaux semi-conducteurs ainsi que EVA et  $\text{In}_2\text{O}_3$  pour l'utilisation en couches minces dans les applications solaires.

## II.2 Généralités :

Le matériau ZnO est un composé inorganique existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétiser de manière artificielle sous forme massive. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K) dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [7], il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Outre son abondance dans la nature, il présente un ensemble de propriétés (optiques, électriques, stabilité thermique et chimique très élevée, non toxicité) qui permettent son utilisation dans un nombre appréciable d'applications comme par exemple la fabrication de varistances employées pour limiter les grandes coupures de tension. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches mince, etc... Il possède également des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique [8].

## II.3 Différentes propriétés générales de ZnO :

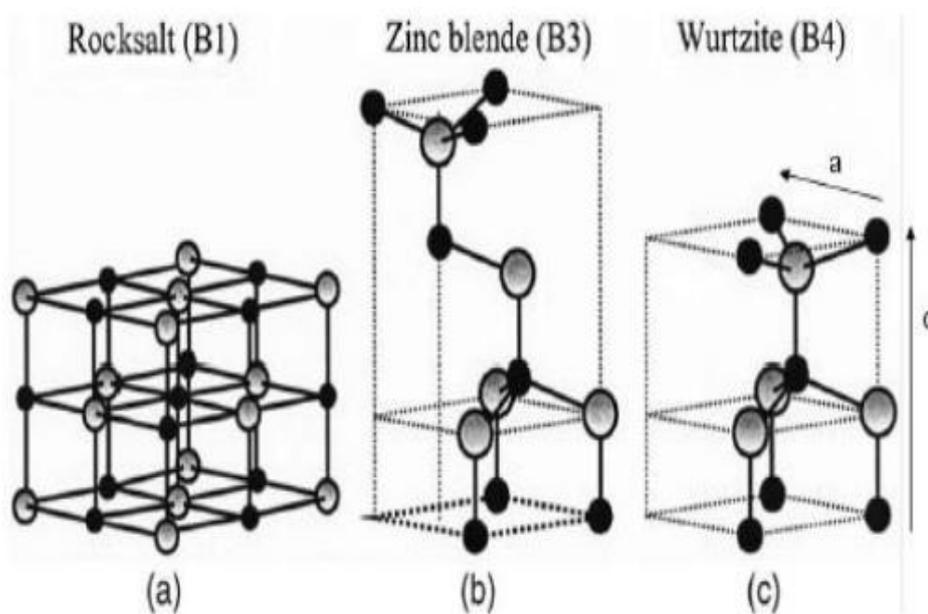
Les propriétés générales du ZnO sont regroupés dans le tableau II.1 suivant :

**Tableau II.1:** Présentation de différentes propriétés générales de ZnO [9]

<b>Densité (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>5,6</b>
<b>Point de fusion (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>1975</b>
<b>Enthalpie déformation (Kcal/mol)</b>	<b>83.17</b>
<b>Solubilité dans <math>\text{H}_2\text{O}</math> à <math>29^{\circ}\text{C}</math> (g/100ml)</b>	<b>0.00016</b>

### II.3.1 Propriétés cristallographiques du ZnO :

D'après la littérature, l'Oxyde de Zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl). Pour la structure zinc-blende le ZnO ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes, Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement.



Atomes de Zinc en gris et Oxygène en noir

Figure II.1 : Différentes structures cristallines de ZnO [11].

Les propriétés cristallographiques des deux structures de ZnO sont représentées dans le tableau II.2 :

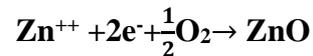
Tableau II.2 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [9].

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a=4.28
Coordination(z)	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (Kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$

### II.3.2 Propriétés électriques :

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de Zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en Créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau. La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [10].

La réaction de formation de ZnO stœchiométrique :



### II.3.3 Propriétés optiques ZnO :

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs les deux contributions sont importantes, la première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ( $\approx 350 \text{ nm}$ ), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) [11].

## II.4 Applications de l'oxyde de zinc :

L'utilisation des nano particules de ZnO touché plusieurs domaines. Nous présentons quelqu'un dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3 :** Applications du ZnO massif et les nanoparticules de ZnO.

a- Applications de ZnO massif	B- Applications des nanoparticules de ZnO
<p><b>Fabrication des :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Peintures.</li> <li>-Diodes lasers UV.</li> <li>-Cellules photovoltaïques [12].</li> <li>-L'alimentation du bétail.</li> <li>-L'industrie pharmaceutique.</li> <li>-L'industrie du caoutchouc et les plastiques.</li> <li>-Capteurs à gaz conducteurs [13].</li> <li>-Diodes électroluminescentes [14].</li> <li>- Cellules solaires basés sur le Si-H [14].</li> <li>-Sondes de gaz [14].</li> <li>-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [14].</li> </ul>	<p><b>Fabrication des :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Céramique.</li> <li>-Produits alimentaires(additif).</li> <li>-Fabrication du béton. (Additif).</li> <li>-Protection contre les rayons ultraviolets.</li> <li>-La protection de dispositifs électroniques [15].</li> <li>-Crèmes solaires.</li> <li>-Caoutchouc et des cigarettes.</li> <li>-Réacteurs photo catalytiques [16].</li> <li>- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.</li> </ul>

## II.5 Principaux avantages du ZnO :

Les avantages principaux du ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé.
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal).

## **II.6 Différents types de défauts dans le ZnO :**

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau.

On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons.).

## **II.7 Généralités sur l'éthylène et de l'acétate de vinyle :**

### **II.7.1 Définition d'EVA :**

L'EVA est un copolymère thermoplastique de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA), la quantité d'éthylène variant entre 60 et 90%. Pour les applications alimentaires, la quantité d'acétate de vinyle varie de 5 à 20%. L'acétate de vinyle est une molécule polaire et l'inclusion de ces monomères polaires dans la chaîne principale d'éthylène abaisse la cristallinité, améliore la flexibilité et résulte en de meilleures propriétés barrière à l'eau du film. Lorsque la teneur en acétate de vinyle augmente, la cristallinité du film diminue mais sa densité augmente [17].

### **II.7.2 Différentes propriétés générales d'EVA :**

- Il s'agit d'un polymère souple, flexible, clair et brillant.
- Il présente de bonnes propriétés barrière, est résistant aux basses températures,
- Résistant au « stress-cracking » (capacité d'un matériau à se fissurer suite à diverses contraintes mécaniques ou physiques),
- Résistant aux radiations UV.
- Grâce à son excellente capacité d'adhésion et sa facilité de mise en œuvre, l'EVA est souvent utilisé au cours du procédé d'extrusion couchage.
- Comme l'EVA possède une température de fusion basse, il doit être façonné à des températures relativement basses (150-205°C) et est principalement utilisé dans les emballages tels que les sacs de glaçons les films d'emballages étirables pour la viande [17].

### **II.7.3 Application des copolymères d'EVA :**

Les copolymères d'EVA sont des polymères d'ingénierie avec plusieurs applications notamment comme :

- Adhésives thermofusibles.
- Agent compatibilisant pour certains mélanges de polymères.
- Agent de modification des bitumes routiers.
- Additifs pour les huiles.
- Colles.
- Profilés par moulage.
- Produits en mousse.
- Câbles ignifugés.

Les films d'emballages alimentaires, les sacs à provisions et les films agricoles (serres) sont généralement préparés par le procédé d'extrusion-gonflage [18]. Le matériel de gainage est obtenu en utilisant l'extrusion gainage. Les articles sportifs, les bouchons en plastique et les accessoires médicaux, etc., sont préparés par le procédé d'injection.

### **II.7.4 Principaux Avantages :**

- Doux et extrêmement élastique mais résistant.
- Concurrent du caoutchouc et vinyle dans beaucoup d'applications électriques.
- Bonne clarté et brillance avec légère odeur.
- Plus flexible, transparent, brillant que le PEBD.
- Meilleure résistance à la perforation.
- Contact alimentaire.

### **II.7.5 Principaux Inconvénients d'EVA :**

- Résistance mécanique, Chimique limitée comparée au PEBD.
- Plus inflammable que le PVC.

## II.8 Généralités sur l'oxydes d'indium « $\text{In}_2\text{O}_3$ » :

### II.8.1 Définition d'oxydes d'indium $\text{In}_2\text{O}_3$ :

L'oxyde d'indium est un composé inorganique avec une couleur jaune-brun. Il est utilisé dans la production de couches minces transparents conductrices, de cellules solaires, de céramiques et de pigments.

### II.8.2 Propriétés générales d' $\text{In}_2\text{O}_3$ :

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est un important semi-conducteur de type n avec une large bande Interdite directe de 3.55-3.75 eV [19].

Il a des propriétés intéressantes telles que la haute Transparence à la lumière visible [20], l'excellente adhérence du substrat [21], la bonne stabilité Chimique [22], la conductivité électrique élevée [23], la dureté et l'inertie de produit chimique et la forte interaction entre certaines molécules toxiques des gaz et ses surfaces.

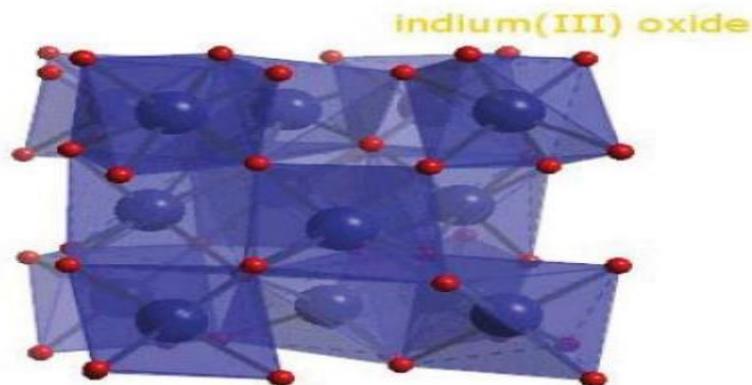
Ces propriétés font de lui un matériel intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, affichages de panneau, diodes luminescentes organiques, photo catalyseurs, verres Architecturaux.

D'ailleurs,  $\text{In}_2\text{O}_3$  est un matériel important pour des capteurs de gaz à semi-Conducteur [24].

#### II.8.2.1 Propriétés cristallographiques :

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de  $1913^\circ\text{C}$ . La densité d' $\text{In}_2\text{O}_3$  est de  $7.12 \text{ g/cm}^3$  et peut cristalliser dans deux structures différentes [25] :

**a) Structure cubique centrée :** Il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est  $Ia\bar{3}$  et le paramètre de maille est  $a = 1,0115 \text{ nm}$ .

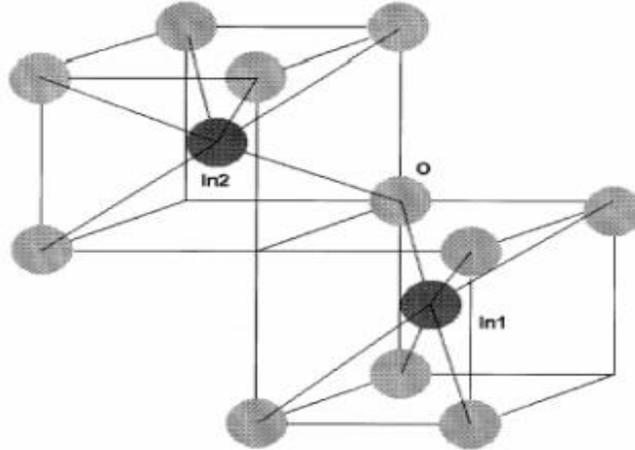


**Figure II.2** Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite

Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène (**figure II.2**). La présence des sites lacunaires induit un léger déplacement ( $\approx 4\%$ ) des cations qui les entourent. Il existe deux types d'arrangement de ces lacunes représentés sur la **figure II.3** (1/16 de la maille).

**Site In1** : L'atome d'indium est entouré par un octaèdre d'oxygène Distordu trigonalement.

**Site In2** : L'octaèdre formé par les atomes d'oxygènes est plus distordu et de plus petite symétrie que celui du site In1. Le rapport In1/In2 = 1 : 3.



**Figure II.3** :  $\text{In}_2\text{O}_3$  structure cubique (1/16 de la maille)

**b) Structure hexagonale** : Elle est identique à celle de l'alumine  $\alpha$  (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000 °C).

### II.8.2.2 Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec les couches  $\text{In}_2\text{O}_3$  (électrons de la bande de valence) peut expliquer clairement ces propriétés optiques. Une onde électromagnétique interagissant avec ces couches sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à 3,55 eV (la largeur de la bande interdite de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

### II.8.2.3 Propriétés électriques :

L' $\text{In}_2\text{O}_3$  est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteur libre (électrons). Ce dernier est attribué à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts intrinsèques dans la structure). Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap rapportée par les références. À la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75eV [26].

L' $\text{In}_2\text{O}_3$  en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme  $10^{-75} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , avec une concentration d'électron  $N \approx 10^{19}-10^{20}\text{cm}^{-3}$ , et une résistivité  $\rho \geq 10^{-3}\Omega\text{cm}$ .

Ces derniers auteurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité [27].

### **II.8.3 Applications d'oxyde d'indium $\text{In}_2\text{O}_3$ :**

Les propriétés de transparence dans la région visible et de conductivité électrique élevée font d' $\text{In}_2\text{O}_3$  un matériau approprié pour la réalisation de cellules solaires [28,29], de dispositifs optoélectroniques [30], d'affichages à cristaux liquides [31], etc.

#### **1. Capteurs du gaz :**

Les capteurs de gaz jouent un rôle essentiel dans la détection, la surveillance et en commandant la présence des gaz dangereux et toxiques comme l'ammoniaque, l'ozone dans l'atmosphère aux concentrations très basses. Les capteurs de gaz à semi-conducteur sous forme de couches minces sont fortement - sensibles et fiable, ayant un rapport d'exécution/prix comparable à celui des composants microélectroniques [32].

#### **2. Les détecteurs d'humidité :**

L'humidité est un facteur environnemental constant, donc sa mesure et commande précises sont très importantes. Des détecteurs d'humidité sont généralement exigés dans les secteurs comprenant les appareils électroménagers, l'industrie médicale, l'industrie agricole et l'industrie d'automobile. Il y a d'autres applications comme les dispositifs électroluminescents, les revêtements d'anti réflexion, les affichages de cristal liquides à cristaux liquides électroluminescents, les dispositifs électro chromiques, les dispositifs photo thermiques et les diodes électroluminescentes. Puisque  $\text{In}_2\text{O}_3$  est la plupart du temps employé sous forme des films, il est généralement caractérisé en termes de propriétés des couches minces [32].

### **II.8.4 Principaux avantages d'oxyde d'indium :**

- ✚ L'oxyde d'indium a plusieurs avantages, notamment sa transparence dans le spectre visible et son indice de réfraction élevé.
- ✚ Il est également utilisé dans la fabrication de panneaux solaires et d'écrans d'ordinateur, car il peut améliorer l'efficacité énergétique de ces produits.

### **II.8.5 Principaux inconvénients d'oxyde D'indium :**

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est également considéré comme sûr et non toxique. Cependant, il peut y avoir des risques pour la santé associés à l'exposition prolongée à l'oxyde d'indium sous forme de poussière. L'inhalation de poussières d'oxyde d'indium peut causer des problèmes respiratoires.

De plus, l'oxyde d'indium est également considéré comme un polluant environnemental potentiel lorsqu'il est rejeté dans l'eau ou le sol.

### **II.9 Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons revu les propriétés et l'application les plus intéressantes de  $\text{ZnO}$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et nous avons donné quelques rappels sur le polymère EVA et nous avons conclu que l'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nano poudre. Il est piézoélectrique, très Conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique.

**Chapitre III**  
**Techniques de caractérisation structurales et**  
**optiques.**

### **III.1 Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons découvrir les différentes techniques d'analyse de caractérisation de données utilisées dans cette étude. Nous allons nous concentrer sur les techniques d'analyse structurale et optique, telles que la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) puis Spectroscopie de photoluminescence et microscope électronique à balayage (MEB). Ces techniques sont cruciales pour caractériser les échantillons et comprendre leur composition chimique. Nous allons également apprendre comment ces techniques sont utilisées pour les applications visées dans l'étude.

### **III.2 Techniques de caractérisations structurales :**

#### **III.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX) :**

##### **III.2.1.1 Principe :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer la structure cristalline et fournir des informations sur les directions de croissance cristallographiques de nos films ainsi que sur la phase cristalline des matériaux étudiés, les paramètres de maille, la taille de cristallites et l'état des contraintes qui s'exercent sur la couche lors de dépôt, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins qui présentent un état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique. Ce qui exclut tout matériau amorphe [33,34].

### **III.3 Techniques de caractérisations optiques :**

#### **III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

##### **III.3.1.1 définition :**

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier ou FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [35].

##### **III.3.1.2 Principe :**

Le principe du FTIR est basé sur le fait que lorsque la lumière infrarouge est absorbée la longueur d'onde (énergie) du faisceau est égale à l'énergie vibratoire de la molécule. La gamme infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 - 25  $\mu\text{m}$ ) correspond à la plupart l'énergie vibrationnelle des molécules (infrarouge moyen). Cependant, d'autres molécules tels que les homo-nucléaires diatomiques ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.), ne permettent pas l'absorption Infrarouge, car leurs paires de dipôles sont nulles.

Il existe deux types de vibrations :

L'allongement (étirement) le long de l'axe de liaison et les déformations (flexion) qui conduisent à un changement d'angle entre deux liaisons consécutives, soit dans le plan, soit en dehors du plan. Ces élongations et distorsions peuvent être identiques ou asymétriques. Elles sont illustrées à la figure III.1, avec le lien entre C-H comme exemple [36].

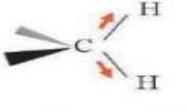
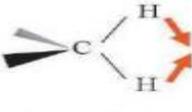
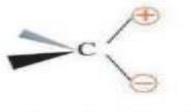
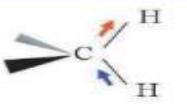
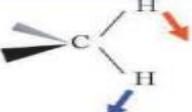
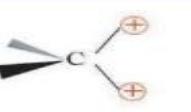
	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 <p>Elongation symétrique</p>	 <p>Cisaillement (scissoring)</p>	 <p>Torsion (twisting)</p>
Asymétrique	 <p>Elongation asymétrique</p>	 <p>Balancement (rocking)</p>	 <p>Hochement (wagging)</p>

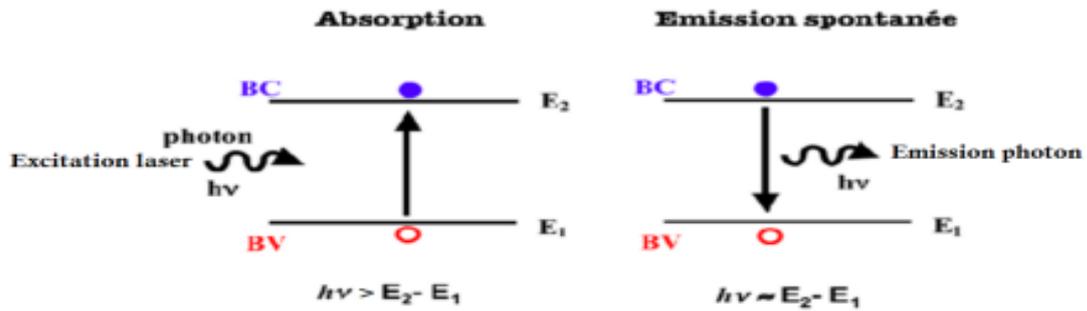
Figure III.1 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [36].

### III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence :

#### III.3.2.1 Définition :

C'est une émission de lumière (de photons) : luminescence pour une source « froide » ou incandescence pour une source « chaude », qui provient d'interactions entre particules préposés. Émission par la matière d'un rayonnement électromagnétique dont l'intensité, pour certaines longueurs d'onde, est plus forte que celle du rayonnement thermique de cette matière à la même température. L'émission de cette lumière provient en premier lieu d'un apport d'énergie qui peut prendre différentes formes.

Prenons un matériau semi-conducteur. Les électrons existent dans bandes de valence en les énergisant, dans notre cas un photon de longueur Onde  $\lambda$  d'énergie supérieure à  $E_g$  (la bande d'énergie qui sépare la bande de valence de la bande d'énergie conduction). Par conséquent, les électrons vont à un niveau d'énergie plus élevé, que l'on dit être "excité". Cet état est instable, nous avons donc tendance à revenir à un état L'équilibre, dit "fondamentaux". Ce rétablissement de l'équilibre se fait par l'émission de photons La longueur d'onde  $\lambda$  et la recombinaison des électrons avec la bande de valence.



**Figure III.2 :** Principe d'absorption et d'émission spontanée.

### III.3.2.2 Principe :

La spectroscopie de photoluminescence permet l'étude de la structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée, spectrale ment, spatialement et temporellement. C'est une technique très utile pour l'étude de la spectroscopie des ions de TR. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission. La photoluminescence consiste à irradier le matériau avec des photons ensuite collecter sa réponse. Elle se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence [37, 38].

### III.3.2.3 Mesure et appareillage :



**Figure III.3 :** Banc de Photoluminescence FL3-DFX-iHR320.

Le banc de photoluminescence FL3-DFX-iHR320 est un outil de caractérisation performant et sophistiqué de dernière génération qui permis de produire des mesures dans les meilleures conditions avec des résultats très fiables. L'équipement dispose de trois sources d'excitation différentes :

- Une lampe Xénon continue
  - Une lampe pulsée
  - Un laser He-Cd émetteur dans l'UV à 325 nm
- Le banc de photoluminescence offre la possibilité de mesurer des spectres d'excitation et d'émission en mode fluorescence. Ces spectres peuvent être aussi mesurés en mode phosphorescence et faire ensuite des mesures de durée de vie.

Les mesures à basse Température sont aussi possibles grâce au système de cryogénie (Cryostat) dont la température peut atteindre 10 °K. De même, des mesures de mapping à l'aide d'un microscope sont possibles soit avec la table XY à température ambiante ou avec la table régulée en Température (Linkam) jusqu'à environ 870 °K. L'échantillon analysé peut être sous forme liquide, poudre, couche mince ou cristal.

### **III.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB) :**

#### **III.3.3.1 Principe :**

L'objectif du MEB est de produire une image de la surface d'un échantillon en utilisant un faisceau d'électrons qui est balayé sur l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, il émet des électrons secondaires qui sont capturés et convertis en une image. Le MEB peut produire des images de très haute résolution de l'échantillon, ce qui permet d'examiner la structure et la composition des matériaux à une échelle microscopique.

**Chapitre IV**  
**Mise en œuvre expérimental**  
**Et resultat discussion**

## IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons préparer et élaborer des échantillons de ZnO pur et dopé par  $\text{In}_2\text{O}_3$  à 10%, 20% et 30% pour l'utilisation en couches minces dans les applications solaire. On a étudié l'influence du dopage par  $\text{In}_2\text{O}_3$  et l'effet de la température pour calculer le nouveau gap de semi-conducteur.

## IV.2 Matériel utilisée :

Dans cette expérience, nous avons utilisé les matériels qui sont représentés dans **Annexe A** :

- + Balance analytique : pour peser les matériaux utilisés dans l'expérience.
- + Des béchers à essai.
- + Une étuve pour sécher ZnO.
- + Des fours programmables pour faire le recuit de ZnO fabriqué.
- + Un chronomètre.
- + Papier filtre.
- + Agitateur.
- + Plaque chauffante.

## IV.3 Les nanoparticules utilisées :

Le nanomatériau utilise dans cette étude est représenté dans **annexe B** :

- **Acétate de Zinc** de formule  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  de marque **SIGMA-ALDRICH**.

Les propriétés thermo chimiques sont représentées dans le tableau IV.1 :

**Tableau IV.1** : Propriétés thermo chimique de Zn.

<b>Nom</b>	Acétate de Zinc di-hydrate
<b>Formule chimique</b>	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Densité</b>	$1.84\text{g}/\text{cm}^3$
<b>Masse molaire moyenne</b>	$183.84\text{g}/\text{mol}$

- **Acide de Citrique** de formule  $C_6H_8O_7$  de marque **REIDEL-DE HAEN**.

Ces propriétés thermo chimiques sont représentées dans le tableau IV.2:

**Tableau IV.2 :** Propriétés thermo chimique d'Acide de citrique monohydrate.

<b>Nom</b>	<b>Acide Citrique monohydrate</b>
<b>Formule</b>	<b><math>C_6H_8O_7 \cdot H_2O</math></b>
<b>Densité</b>	1.66g/cm <sup>3</sup>
<b>Masse molaire moyenne</b>	210.14g/mol

- **Polymère EVA** de formule chimique  $(C_4H_6O_2 - C_2H_4)_n$

Ces propriétés thermo chimiques sont représentées dans le tableau IV.3:

**Tableau IV.3 :** Propriétés thermo chimique d'EVA.

<b>Formule chimique</b>	<b><math>(C_4H_6O_2 - C_2H_4)_n</math></b>
<b>Masse molaire</b>	114,14g/mol

## **IV.4 Mise en œuvre expérimental :**

### **IV.4.1 Préparation ZnO pur :**

#### **IV.4.1.1 Préparation de gel :**

Nous allons préparer une masse d'oxyde de zinc, peser dans une balance analytique ( $m=12g$ ). Après l'avoir pesé, on le place dans un bécher, nous y ajoutons un volume d'eau ( $v=60ml$ ).

Nous préparons aussi une masse d'acide citrique pesé dans une balance analytique ( $m= 1 g$ ). Après l'avoir pesé, on le place dans un bécher, nous y ajoutons un volume d'éthanol ( $v=60ml$ ).

Pour obtenir des solutions homogènes, nous les mettons sur un agitateur pendant 20 minutes. Après l'agitation, Nous mélangeons les deux quantités sur un troisième bécher ce qui nous permet d'obtenir une couche de ZnO gel. Ensuite, nous filtrons cette couche avec un papier filtre les photos sont représentés dans **Annexe c**.

#### **IV.4.1.2 Traitement thermique :**

##### **➤ Séchage :**

La première étape de traitement thermique de notre gel consiste à placer le ZnO gel dans une étuve pendant une durée de 24 heures. Pour avoir une poudre nanométrique de ZnO.

##### **➤ Recuit :**

La deuxième étape, qui est également la plus importante de notre traitement thermique, consiste à effectuer le recuit. Après le séchage de ZnO gel, nous obtenons une poudre blanche. Cette poudre est un matériau amorphe, donc nous procédons à un recuit 2 heures à une température  $T=450^{\circ}C$  pour cristalliser notre poudre a une structure Hexagonale de type Würtzite. Après le recuit, nous obtenons une poudre blanche ou grise cristallisée, qui correspond au ZnO pur. Ces poudres sont représentées dans **annexe D**.

D'un autre coté nous préparons une masse de EVA peser dans une balance analytique ( $m=0.5g$ ). Après avoir pesé, on le place dans un bécher, nous y ajoutons un volume de ( $V=20ml$ ) de HTF Tétrahydrofurane pour avoir un liquide visqueux après deux heures d'agitations magnétique.

#### IV.4.2 Préparation ZnO dopée :

Nous avons mis une quantité de ZnO synthétisé à température 450°C, puis nous avons calculé la masse molaire correspondante de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 10%, 20% et 30% de cette masse et on en déduit la masse spécifique de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Alors nous avons cherchées au nombre du mol dans une masse  $m_{ZnO} = 1g$  de ZnO gel avec une masse molaire  $M = 81,408g/mol$ . Donc :

$$M = \frac{m}{N} \rightarrow N = \frac{m}{M} = \frac{1}{81,408} = 0,01228 \text{ mol}$$

➤ **Dopage a 10% :**

- Nous cherchons au nombre du mol de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 10% :

$$100\% \rightarrow N \quad \text{et} \quad 10\% \rightarrow xN \quad \text{Donc : } xN = 0,1N = 0,001228 \text{ mol}$$

De la même manière nous calculons le nombre du mol du dopant et nous obtiens les résultats dans le tableau IV.4 :

**Tableau IV.4:** Différents nombres de mole du dopant.

In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> différent (%)	10%	20%	30%
Nombre de mole (mole)	<b>0.001228</b>	<b>0.002456</b>	<b>0.003684</b>

- Nous cherchons à la masse de l'indium pour ce pourcentage de dopage :

➤ **Dopage a 10% :**

$$m_{In2O3(10\%)} = xN \times m_{indium} = 0.3409g$$

$$\text{Donc : } m_{In2O3} = 0.001228 \times 277.64 = 0.34g$$

De la même manière nous calculons la masse du dopant et nous obtiens les résultats Dans le tableau IV.5 :

**Tableau IV.5:** les différentes masses du dopant.

In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> différent (%)	10%	20%	30%
Masse(g)	<b>0.3409</b>	<b>0.6818</b>	<b>1.0228</b>

- Nous mélangeons le ZnO et l'indium. Ensuite, nous procédons au traitement thermique : nous mettons le mélange dans un four pendant 2 heures à une température de  $T = 450^{\circ}\text{C}$  pour le recuit.

#### **IV.5 Méthode sol-gel :**

La technique sol-gel (abréviation de solution gélification) consiste à élaborer un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation des précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité [39].

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques (recherche et industrie) comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux.... Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [40].

##### **IV.5.1 Principe de la méthode sol-gel :**

Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdales et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol".

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonfle par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [41].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [41].

- **Voie inorganique ou colloïdale :**

Elle est obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et est difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

- **Voie métallo-organique ou polymérique :**

Elle est obtenue à partir des oxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

#### **IV.5.2 Avantages et les inconvénients de la technique sol-gel :**

##### **IV.5.2.1 Avantages du procédé :**

- + Faible coût de la technique (équipements et condition de travail peu onéreux) [42].
- + Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau [42].
- + Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- + La possibilité de former des multicouches.
- + Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications Recherchées [43].

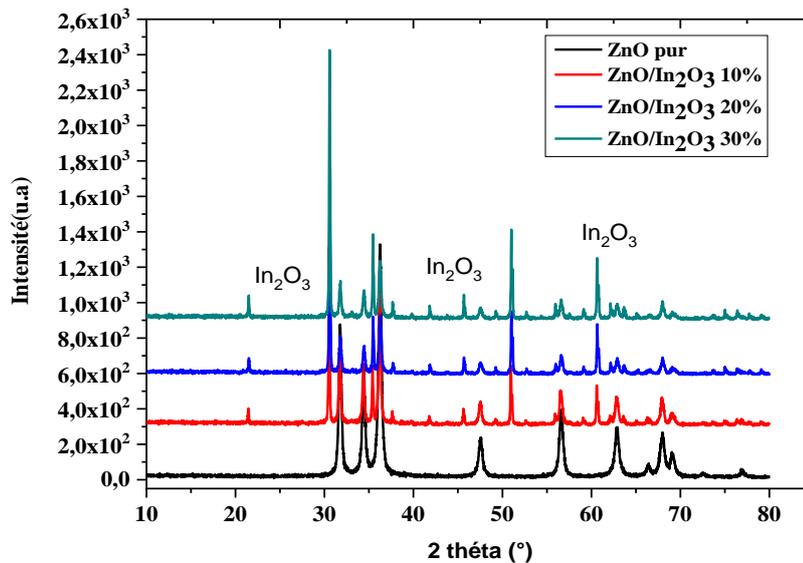
##### **IV.5.2.2 Inconvénients du procédé sol gel :**

- + Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- + Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- + Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- + L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de Nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures [44].

## IV.6 Résultats et discussions :

### IV.6.1 Résultats du DRX :

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Empréan Panalytical où un rayonnement X provenant de l'émission  $K\alpha$  du cobalt, de longueur d'onde  $\lambda=1.789 \text{ \AA}$ .

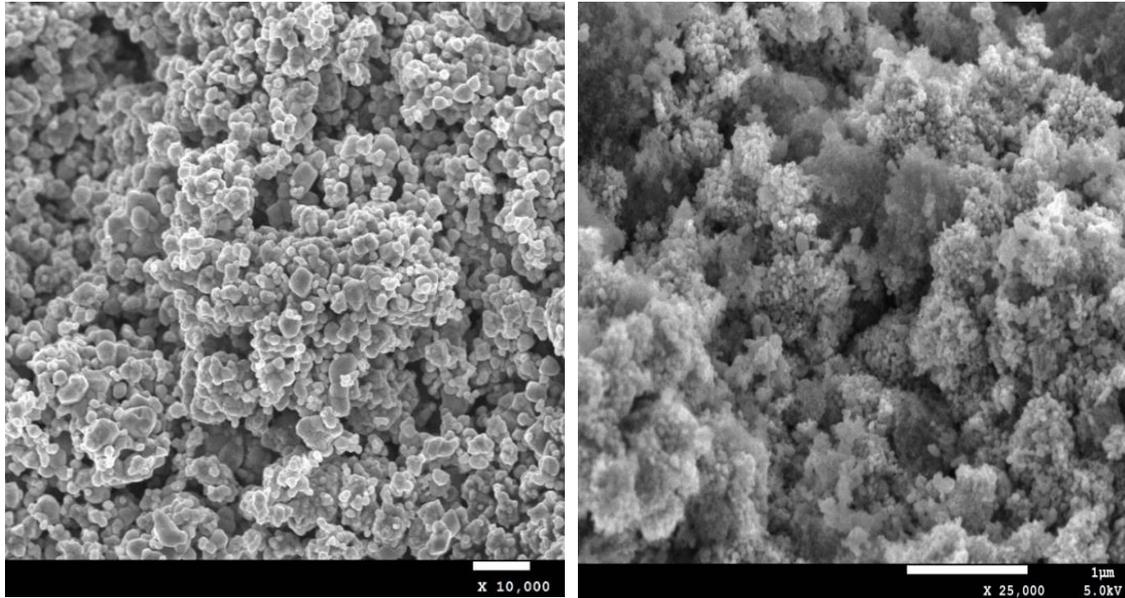


**Figure IV.1** : Analyse par le diffractomètre de rayon X de ZnO pur et dopé.

- La première observation pouvant être faite des spectres de ZnO pur et ceux de ZnO dopé est qu'on est en présence des pics de la structure hexagonale Würtzite de ZnO, que ce soit ZnO pur ou dopé. Ceci est synonyme d'une structure ayant les mêmes caractérisation structurales que celle de ZnO massif, que ce soit ZnO pur ou dopé à l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour ce qui est des couches dopées à l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous pouvons dire que ZnO dopé In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à une concentration de 30% donne des solutions solides : les atomes d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se placent en substitution ou en sites interstitiels.
- La deuxième observation concerne l'intensité des pics où une diminution des pics est clairement apparente, que ce soit pour les pics intenses ou les autres. Ceci est expliqué en termes de cristallinité, l'intensité de ZnO pur diminue d'une façon appréciable avec l'augmentation de la concentration d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par contre L'intensité des pics d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du dopant.

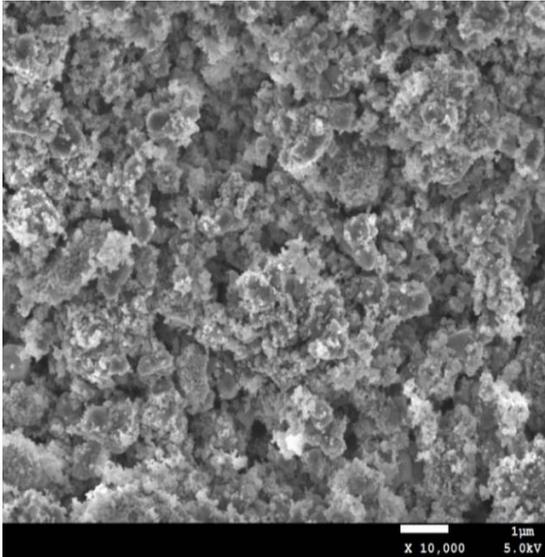
#### IV.6.2 Résultat MEB :

La morphologie de la couche de ZnO/EVA déposée a été observée par microscopie électronique à balayage de notre couche de ZnO/EVA, non dopée et dopée par l'indium déposée sur du verre par technique sol-gel sont représentés sur les figures suivants :

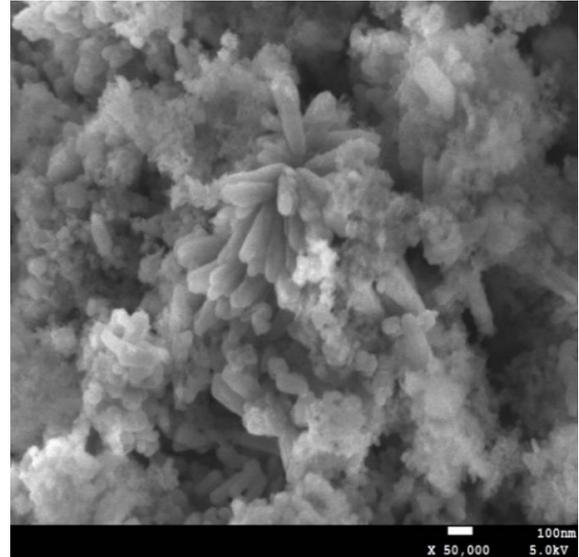


**Figure IV.2 :** Image de MEB ZnO\*10000. Image de MEB ZnO dopée 10% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*25000.

- Dans la figure IV.2 une photo MEB d'une ZnO et ZnO dopée par 10 % In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec un grandissement de 10000 et 25000 respectivement on s'aperçoit que la poudre présente une granulométrie homogène. Les grains sont des nano particule de taille de 0.01 nm et moins.



**Figure IV.3 :** Image de MEB ZnO dopée 20%  $\text{In}_2\text{O}_3$ \*10000.



**Figure IV.4 :** Image de MEB ZnO dopée 30%  $\text{In}_2\text{O}_3$ \*50000.

- Dans la figure IV.3 une photo MEB d'une ZnO dopé par 20%  $\text{In}_2\text{O}_3$  avec un grandissement de 10000 on s'aperçoit que la poudre présente une granulométrie homogène uniforme compacte avec la présence de quelques irrégularités. Sauf qu'il y des grains qui ne sont pas des nano particule, Peut-être parce que nous n'avons pas broyer le matériau bien en raison de la grande quantité de dopage que nous avons ajoutés par rapport à la première quantité.
- Dans la figure IV.4 une photo de MEB d'une ZnO dopé par 30%  $\text{In}_2\text{O}_3$  avec un grandissement de 50000 on s'aperçoit des particules cylindriques.

D'après les figures la morphologie de notre couche est uniforme, homogène et compacte Avec présence de quelques irrégularités. Néanmoins, on a décelé très peu d'irrégularité (non homogénéité) sur nos dépôts dû probablement à quelques critères physico- chimiques (réactivité du précurseur, mécanisme réactionnel, condensation, vitesse du dépôt, viscosité du gel...) qui gouverne la structure finale du dépôt figure [45].

### IV.6.3 Analyse EDS :

Théoriquement le nombre des atomes de Zinc  $Zn = 50\%$  et le nombre des atomes de l'Oxygène  $O = 50\%$  dans le nombre total des atomes de ZnO.

Dans la fiche d'analyse en-dessous, nous avons obtenu :

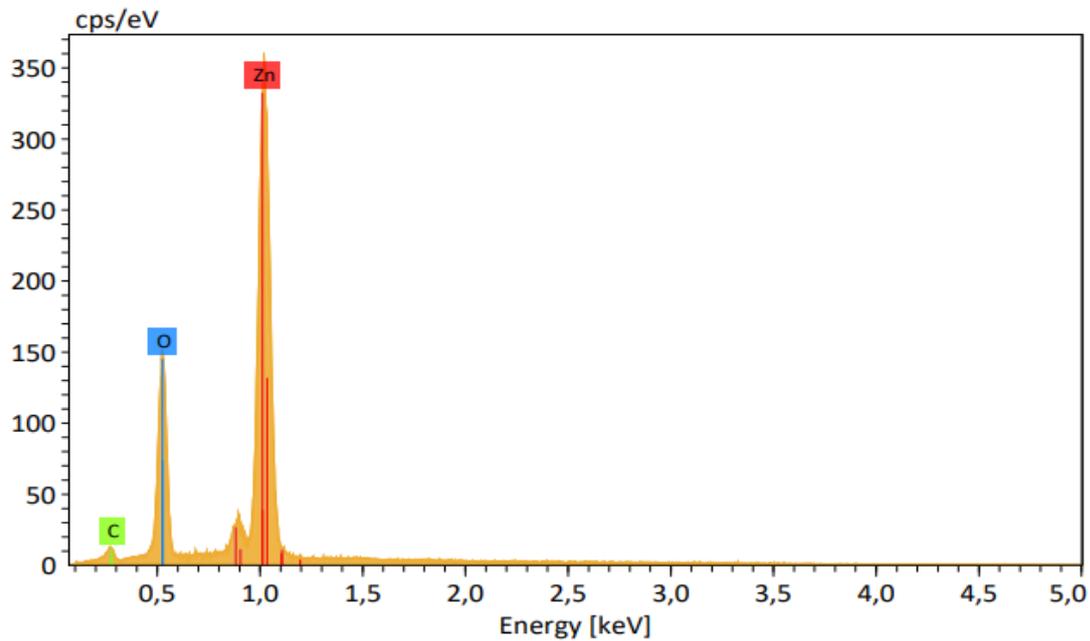


Figure IV.5 : Analyse EDS pour le ZnO pur.

Les différents Pourcentage des compositions chimique sont représentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Mesure de Pourcentage EDX (CRTSE) ZnO.

E4 2							
Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
oxygène	8	K-Serie	34603	22,17	52,01	3,56	12,24
zinc	30	L-Serie	126790	76,52	43,92	5,87	5,85
carbone	6	K-Serie	1419	1,30	4,07	0,38	22,08
<b>Total :</b>				<b>100,00</b>	<b>100,00</b>		

Le tableau IV.7 montre les déférentes Résultats obtenu.

Tableau IV.7 : Déférentes nombres des atomes.

	Nombre des atomes
Zinc <b>Zn</b>	<b>43.93%</b>
Oxygène <b>O</b>	<b>52.01%</b>
Carbone <b>C</b>	<b>4.07%</b>

Ça veut dire que nos échantillons sont bien préparés et la présence de Carbone est à cause de la combustion dans l'étape de traitement thermique (le recuit). C'est un pourcentage négligeable par rapport à Zn et O.

#### IV.6.4 Résultats photoluminescence :

Cette courbe représente l'influence de l'intensité en fonction de la longueur d'onde. On présente des spectres des photoluminescences pour une couche de ZnO pure et ZnO dopé par l'indium qui mesuré dans la gamme de 330 à 570 nm.

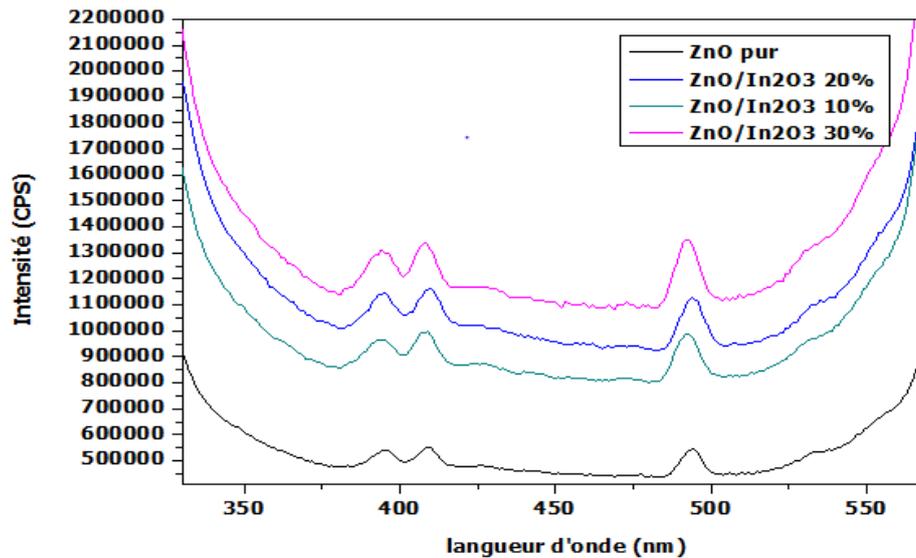


Figure IV.6 : Analyse par photoluminescence de ZnO pur et dopé.

D'après la figure IV.6, nous constatons les observations suivantes :

- A la longueur d'onde 330nm à 380nm l'intensité de ZnO augmente avec l'augmentation du pourcentage du dopant.
- A longueur d'onde 380nm et plus, l'intensité augmente à mesure que le taux de dopage augmente, tandis que le pourcentage d'intensité de 30% est supérieur à 20% et 10% et ZnO pur.
- A longueur d'onde 564nm à 570nm, l'intensité était proche entre ZnO dopé par In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10% et 20%.

On remarque que le ZnO/ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une large bande d'absorbance, et cette bande augmente avec l'augmentation du taux de dopage par In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donc se présente comme un matériau approprié avec de nombreuses propriétés favorables telles qu'une meilleure mobilité des électrons et une bonne absorption de la lumière. Pour les applications solaires et nucléaires.

Calcule les nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage :

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Et  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

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

$$\text{Alors : } E_g = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV}$$

Les valeurs des nouvelles bandes interdites des trois pics sont représentés dans les tableaux suivants :

**Tableau IV.8 :** Valeurs des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 1<sup>ère</sup> pic.

	ZnO Pur	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%
$E_g$ (Ev)	3.26	3.65	3.65	3.54

**Tableau IV.9 :** Valeurs des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 2<sup>ème</sup> pic.

	ZnO Pur	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%
$E_g$ (Ev)	3.02	3.02	2.98	2.95

**Tableau IV.10 :** Valeurs des nouvelles bandes interdites du ZnO après le dopage de 3<sup>ème</sup> pic.

	ZnO Pur	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%	ZnO : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%
$E_g$ (Ev)	2.52	2.52	2.51	2.50

D'après les calculs :

- Nous confirmons les changements de la bande interdite.
- On remarque que le GAP des nouveaux matériaux polymère semi-conducteur diminue avec l'augmentation de la quantité de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le ZnO. Cette diminution est préférable dans les applications solaires.

#### IV.6.5 Résultat FTIR :

Les principaux pics observés sur le spectre infra rouge de notre couche de ZnO, ZnO dopé avec 10 et 20% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sont représentés sur les Figure IV.7.

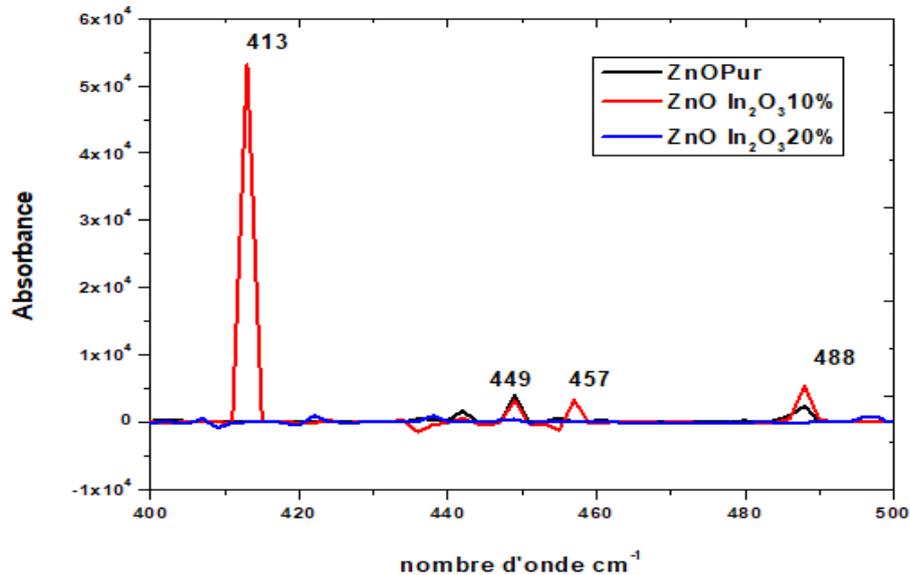


Figure IV.7 : Analyse par spectrométrie infrarouge de Fourier FTIR de ZnO pur et dopé.

#### Sans dopage :

- Le pic  $449 \text{ cm}^{-1}$  et le pic  $488 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements ZnO.

#### Avec le dopage :

- Le pic  $413 \text{ cm}^{-1}$  et le pic  $457 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristiques des groupements  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- Le ZnO dopée par  $\text{In}_2\text{O}_3$  est constitué par l'ensemble des pics de la ZnO et de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, ce qui confirme ainsi l'absence de réaction chimique entre ZnO et  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- Dans l'échantillon ZnO/ $\text{In}_2\text{O}_3$  à 20% il n'y a pas des pics.
- L'absorbance est plus grande pour le taux de dopage d' $\text{In}_2\text{O}_3$  à 10% par rapport à d'autre taux de dopage.
- On remarque que l'absorbance augmente de manière significative lorsque l'on augmente le taux de dopage d'oxyde dans le matériau pur.

## **IV.7 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons procédé à des caractérisations optiques (MEB et PL), spectroscopique (FTIR) et structurale (DRX), pour mesurer le nouveau gap de semi-conducteur et voir les morphologies de nouveau matériau dope ainsi l'effet de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sur les niveaux de semi-conducteur interdite et valence et on a obtenu les résultats suivants :

Le ZnO est une solution intéressante pour les applications solaire et aussi pour la dépollution d'eau solaire. Les analyses de FTIR et PL confirment que le dopage joue un rôle dans l'amélioration de performances du ZnO.

On peut améliorer les performances de ZnO par l'injection de nanoparticules semi-conductrices de haute conductivité thermique.

Comme type de dopants, nous nous intéressons à l'effet du dopage par  $\text{In}_2\text{O}_3$  de la ZnO. Pour tous les taux de dopage l'absorbance augmente avec le taux de dopage.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de développer et d'étudier les propriétés structurales, spectroscopique et optiques ainsi que la morphologie des couches minces des nano poudres de ZnO préparées par la méthode de sol-gel, basé sur le fait que La réduction de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, a des caractéristiques nouvelles physique et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'applications solaires.

Les analyse du dopage des nano poudres de ZnO avec  $\text{In}_2\text{O}_3$  sont réalisés par plusieurs techniques (DRX, FTIR, MEB et PL),

Après tracer les courbes et commenter de chaque courbe en conclu que :

La caractérisation par diffraction des rayons X a montré que les poudres composites de ZnO cristallisent en une structure hexagonale de würtzite dans tous les échantillons traités à température de recuit  $T=450^\circ\text{C}$ .

La caractérisation à la microscopie électronique à balayage MEB montre que la morphologie de notre couche est uniforme, homogène et compacte avec présence de quelques irrégularités.

Pour la Photoluminescence plus la quantité d' $\text{In}_2\text{O}_3$  dans le ZnO est grande, plus la conductivité électrique du matériau et le rendement électrique de la cellule sont importants.

Pour la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) nous concluons qu'il n'est à pas des nouveaux pics sauf de ZnO et  $\text{In}_2\text{O}_3$ , donc on confirme qu'il n'est pas des réactions chimiques entre le ZnO et le l'indium.

Et comme perspectives :

- Amélioration de la sensibilité des couches.
- Elaboration des nouveaux matériaux polymère semi-conducteur.
- Couche Fenêtre pour les applications solaires.

## Références bibliographiques :

- [1] j. minker « les nanoparticules et leurs déchets », projet de recherche, laboratoire de génie chimique de l'ensiacet, (2009).
- [2] J. MINKER Projet de 3ème année : Les nanoparticules et leurs déchets.
- [3] M.Goutayer «Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la bio distribution par imagerie de fluorescence in vivo», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2008).
- [4] C. Ostiguy et B. Roberge étude et recherche Les nanoparticules de synthèse C
- [5] Novethic : Nanoparticules. Disponible sur : <http://www.novethic.fr/lexique/detail/nanoparticules.html>, consulté en janvier 2017.
- [6] Myriam Ricard, Olivier Witschger, les nanomatériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [7] F.Kharchouche, « Modélisation et élaboration des varistances à coefficient de température Positif», Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-SETIF1,2014.
- [8] S.Zouhair, «Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO», Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [9] A. Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultra sonique, Thèse de Magister », Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [10] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B 52 (1995) 14316. *Ab initio* electronic-structure calculations for II-VI « semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials ».
- [11] A. Elkaiem, « Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, Thèse de Magister, Université des Frères Mentouri -Constantine, (le 27 .5 2015) ».
- [12] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61 ,1239 – 1244 ,2010 Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method.
- [13] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , Solar Energy Materials et Solar Cells 92 ,1639–1645,2008, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells
- [14] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S. Alaya1, Elaboration et Caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application 83 photovoltaïque,16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.

- [15] Z. Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , Thin Solid Films 517 6305– 6309, 2009 Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films.
- [16] H . Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, Vacuum 83 ,540–543, 2009 Optical and photoconductivity properties of ZnO thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition.
- [17] A. PEYCHES-BACH. « Interaction vin/emballage/environnement » Thèse de Doctorat, Montpellier, France, (2009).
- [18]: G. Szalkowski, « Revêtements plastiques par poudre », Technique de l'ingénieur. M1 508, 1-3 (1974).
- [19] Z. Yuan, X. Zhu, Thin Solid Films xxx (2011) Effect of polyvinyl butyral on the microstructure and laser damage threshold of antireflective silica films.
- [20] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, Materials Chemistry and Physics 100 (2006)375-379 Optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by spray pyrolysis.
- [21] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Constantine, (2007).
- [22] Hsin-Lun Su, Wei-Hsu Chi, Abstract, 1446, 218th ECS Meeting.
- [23] M. Girtan, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 219–224, The influence of post-annealing treatment on the electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process.
- [24] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [25] K. Daoudi « Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope à l'étain obtenus par voie Sol-Gel » thèse doctorat, université Claude Bernard-Lyon1, 20mai 2003.
- [26] K. Arshak , K. Twomey, Sensors , 2 (2002) 205-218 , Thin films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO for Humidity Sensing Applications.
- [27] G. Korotcenkov, A. Cerneavski, Moldavian Journal of the Physical Sciences, 3(1)(2002)
- [28] K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, vol. 62, p. 441-447 «Semiconductor-sensitized solar cells based on nanocrystalline In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film electrodes».
- [29] D. E. Schafer, Solar Cells, 1987, vol. 21, p. 454.
- [30] Y. Meng, X. L. Yang., H. X. Chen. Et al., Thin Solid Films, 2001, vol. 394, p. 218-222 «A new transparent conductive thin film In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Mo».
- [31] J. F. Smith., A. J. Aronson, D. CHEN et al, Thin Solid Films, 1980, vol. 72, p. 469-474, «Reactive magnetron deposition of transparent conductive films».

- [32] A-Sophie LOIR « Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser Femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables » thèse de magister Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 13 février 2004
- [33] H. Lekiket, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », Thèse de Magister, Université Frère Mentouri, Constantine, (2008).
- [34] H. Slimi, « Élaboration et caractérisation de couches minces Co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, (2019).
- [35] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [36] F. Rouessac, A. Rouessac “Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes”, Cours et Exercices Résolus 4ème Ed, Dunod, Paris, 1998.
- [37] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala et al., Materials Discovery 7 (2017) 15–20 «Ultra-violet to visible quantum cutting in YPO<sub>4</sub>: Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor via down conversion».
- [38] J.F.M.dosSantos, I.A.A.Terra, N.G.C.Astrath, et al., J. Appl. Phys. 117 (2015) 053102 «Mechanisms of optical losses in the 5D<sub>4</sub> and 5D<sub>3</sub> levels in Tb<sup>3+</sup> doped low silica calcium aluminosilicate glasses».
- [39] F. Collignon, Cahier technologique Sol-Gel (2008).
- [40] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel.
- [41] <https://www.sgs.ca/fr-fr/mining/metallurgy-and-process-design/high-definitionmineralogy/xraydiffractionxrd#:~:text=La%20DRX%20permet%20de%20d%C3%A9terminer,rapport%20%C3%A0%20la%20silice%20inhalable.>
- [42] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z. A. Alothman, M.. J. Rashid, K. Sopian, N. Amin. Applied Surface Science 334 (2015) 138.
- [43] H. Benyahia, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2012).
- [44] S. Chelouche, Thèse de magister, Université Ferhat.Abbas, Setif (2012).
- [45] Ecaterin Magdalena MODAN, Adriana Gabriela, plaiasu, advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials, the annals of “Dunarea De Jos”,

university of galati fascicle IX. Metahurgy and materials science. N° 1-2020, ISSN 2668-4748, E-ISSN 2668-4756.

## Annex A

### Tableau 1 : les matériels utilisés

	
<p><b>Balance analytique : pour peser les matériaux utilisés dans l'expérience</b></p>	<p><b>Des fours programmables pour faire les recuits de ZnO fabrique</b></p>
	
<p><b>Plaque chauffante</b></p>	<p><b>Une étuve pour sécher ZnO</b></p>

## Annex B

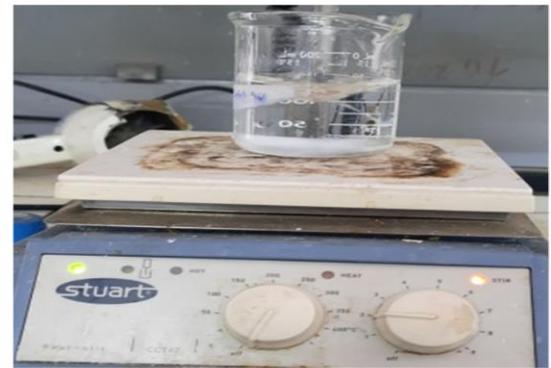
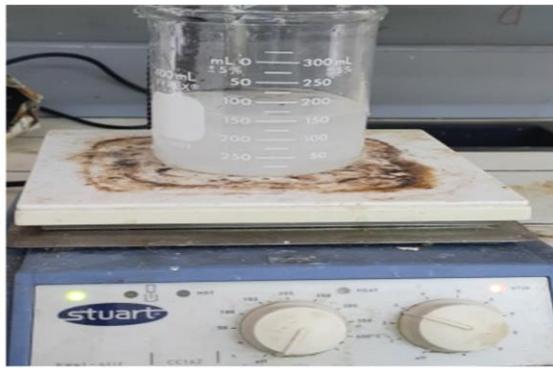
### Tableau 2 : les produits utilisés

	
<p><b>Acide citrique de formule <math>C_6H_8O_7</math> de marque REIDEL-DEHAEN</b></p>	<p><b>Acétate de zinc de formule Zn de marque SIGMA-Aldrich</b></p>

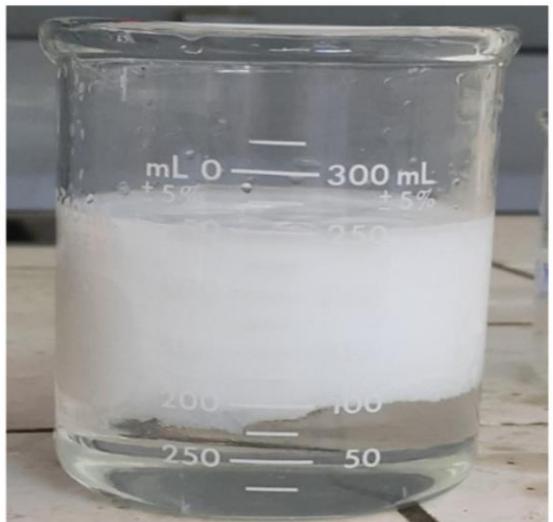
## Annex c

### Tableau 3 : les solutions préparées

#### Les deux solutions au moment de l'agitation

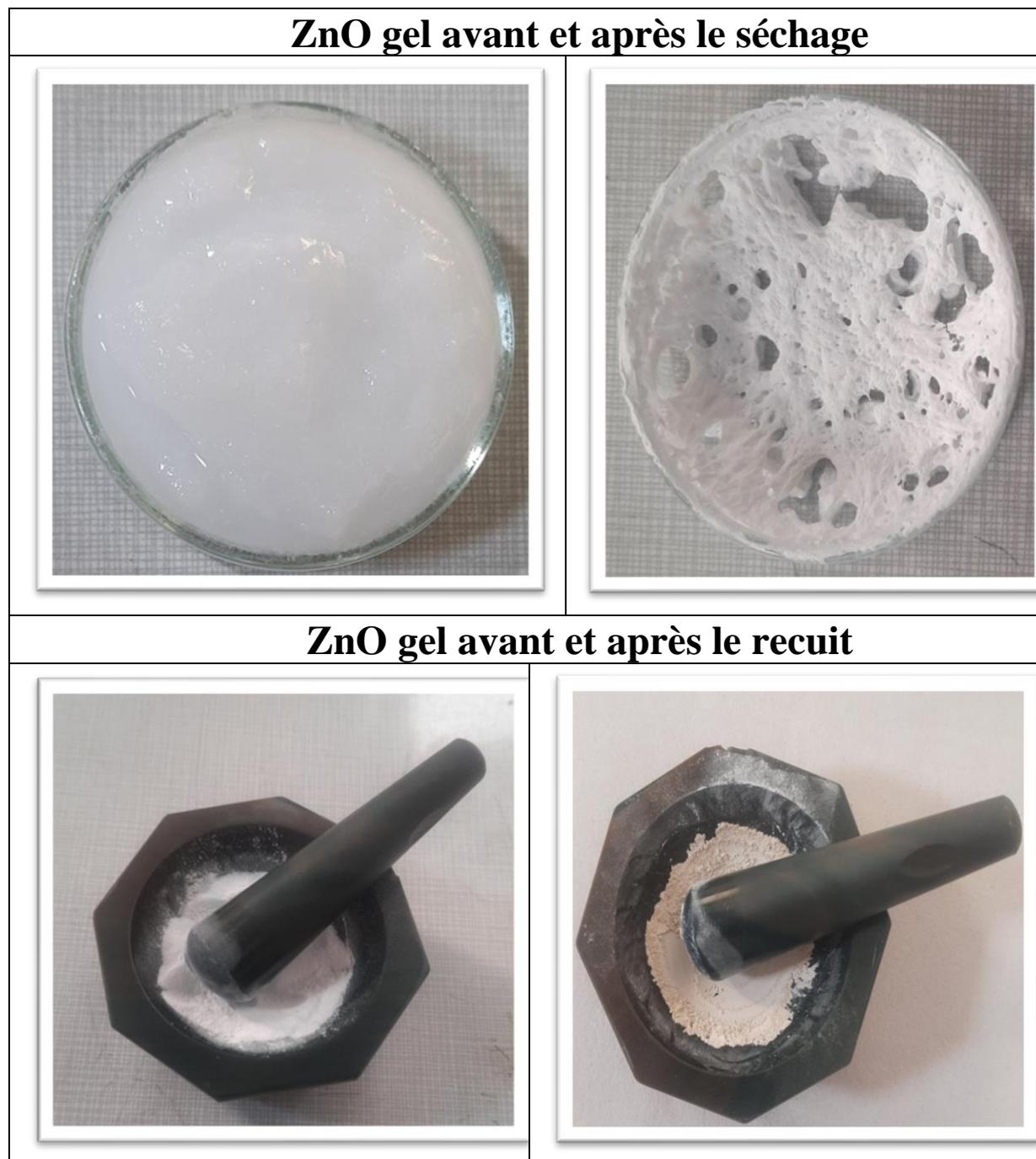


#### La couche de ZnO gel au moment de mélange et au papier



## Annex D

### Tableau 4 : Traitement thermique



## Annex E

**Tableau 5 : les appareils utilisés**



**Appareil de  
photoluminescence**



**Appareil de FTIR**