

N° d'ordre : 3655

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Centre des Sciences des Matériaux

Structure de recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée et soutenue le : 06/07/2022 par :

Siham LHIMR

Nouvelle Approche d'Élaboration de Matériaux Photovoltaïques et de Transfert d'Energie

JURY

Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Présidente
Abdallah ZRINEH	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Farida SALMOUN	PES Université Abdelmalek Saadi, Faculté des Sciences et techniques, - Tanger	Rapporteur/Examinateur
Hanane BENZEID,	PH, Université Mohammed V, Faculté de médecine et de pharmacie - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Mohammed ALAOUI EL BELGHITI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Saidati BOUHLASSA	Professeur, Expert, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Co-directeur de Thèse
Ahmed EL YAHYAOU EL IDRISI	Professeur, Expert, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Co-directeur de Thèse
Bouchaib AMMARY	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

Merci à Dieu de m'avoir donné le pouvoir d'achever ce travail.

Je dédie de tout mon cœur ce travail : A ma famille qui était toujours présente pour croire en moi, pour m'avoir permis de mener à bien ce rêve et qui à chaque fois m'a fait confiance quand il m'est arrivé de douter. Pour leur soutien inconditionnel, leur présence discrète dans ma vie et aussi pour avoir fait de moi ce que je suis, quoi que vous en pensiez, je vous assure que si je suis arrivée là,

c'est grâce à vous :

À mon cher père.

À ma chère mère.

À mes chers frères

À la mémoire de ma sœur.

À mes tantes et oncles paternels et leurs conjoints.

À mes tantes et oncles maternels et leurs conjoints.

À mes cousins et cousines.

Sans oublier mes amis et mes collègues.

A tous ceux qui me sont chers...merci.

« La recherche est un processus sans fin dont on ne peut jamais dire comment il évoluera. L'imprévisible est dans la nature même de la science » (François Jacob)

AVANT-PROPOS

Cette page est l'occasion de remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail de thèse.

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Nucléaire et Radiochimie de la Faculté des Sciences de Rabat (Université Mohammed V), sous la direction de Monsieur **Saidati BOUHLASSA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Monsieur **Ahmed EL YAHYAOU EL IDRISI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, et Monsieur **Bouchaib AMMARY** Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement, mon directeur de thèse Monsieur le Professeur, **Saidati BOUHLASSA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir accueilli dans son laboratoire depuis tant d'années. Je le remercie pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer et pour sa gentillesse qu'il exprimait en répondant à mes interrogations et en me donnant des remarques et des conseils. Je tiens à lui exprimer très sincèrement ma plus grande reconnaissance.

Je remercie fortement Monsieur **Ahmed ELYAHYAOU EL IDRISI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour la confiance qu'il m'a donnée. Je le remercie pour sa méthode de diriger ces travaux de thèse, pour ses encouragements, ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont toujours été très précieuses. Je le remercie surtout pour ses révisions et corrections minutieuses de cette thèse, pour ses contributions à l'élaboration et la révision des articles associés à cette recherche. Je tiens à lui exprimer très sincèrement ma plus grande reconnaissance.

Je tiens à remercier fortement aussi à Monsieur **Bouchaib AMMARY**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa direction de ce travail de thèse, sa participation au jury de cette thèse, sa disponibilité à chaque fois que j'exprime le besoin. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes vifs et sincères remerciements sont réitérés à Madame **Souad EL HAJJAJI** Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur **Abdallah ZRINEH** Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse en tant que rapporteur, en acceptant de le juger, ses remarques et suggestions vont nous aider à améliorer ce mémoire.

Je tiens également remercier Madame **Farida SALMOUN** Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et techniques de Tanger, pour l'honneur qu'il m'a accordé en tant que rapporteur de cette thèse, pour le temps qu'il a pris pour la lecture de ce mémoire et pour toutes remarques intéressantes qu'il m'a fait.

Je tiens à remercier avec ma plus profonde gratitude à Madame : **Hanane BENZEID** Professeur Habilité à la Faculté de médecine et de pharmacie de Rabat, d'avoir accepté de juger le contenu de cette thèse et d'en être l'un des rapporteurs. Je la remercie surtout pour le temps qu'elle a consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'elle m'a indiquées.

Je remercie vivement Monsieur **Mohammed ALAOUI BLGHITI** Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse en tant que rapporteur, en acceptant de le juger, ses remarques et suggestions vont nous aider à améliorer ce mémoire.

Je remercie également Monsieur **Mohammed LFERDE** Directeur précédent du Centre d'Etudes Doctorales Sciences et Technologies de la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa disponibilité, ses conseils et orientations et ses efforts effectués pour nous organiser des formations doctorales sur la recherche scientifique.

Résumé

La thèse porte sur l'élaboration et l'étude du dopage, des nanostructures de ZnO/C. Les différentes caractéristiques physicochimiques sont reliées à la composition atomique des systèmes explorés : Zn-Acide citrique-MOH (M=Li, Na, K). La synthèse d'oxyde de zinc, intégré généralement dans des dispositifs photovoltaïques, est conduite par la méthode de coagulation associée à la procédure Sol-Gel inorganique. L'avantage de cette technique est qu'elle est flexible et peu vorace en énergie. La teneur du carbone introduit sous forme d'acide citrique, dans des solutions de chlorure de zinc, varie entre 0 et 1M. Le pH des milieux explorés est ajusté à des pH voisins de 13, ce qui peut conduire à une précipitation de Zn(OH)_2 . Un ajout brutal de solutions de NaOH et KOH permet d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc, et conduit à des particules qui sont sous forme d'agglomérats sphériques de taille submicronique. Pour éviter la précipitation de Zn(OH)_2 , les agglomérats sont dispersés par un simple lavage à l'eau distillée qui conduit à l'effondrement des forces de Van der Waals. Afin de maîtriser la morphologie des cristallites de ZnO, la synthèse est menée en explorant des milieux acides citriques de différent rapport molaire $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ compris entre 6 et 8. L'effet de la température de calcination et de la durée d'irradiation par micro-onde, est examiné.

Les résultats caractériser par FTIR, diffraction des rayons X, MEB, MET et UV-visible, montrent l'existence d'une interaction entre les nanoparticules de carbone et les nanoparticules de ZnO. Une diminution d'Eg avec l'augmentation de la teneur du carbone.

En outre, la gélification du système Zn-acide citrique- LiClO_4 est rendue possible grâce à l'irradiation préalable par microonde pendant une durée comprise entre 2 et 5min. Les particules ainsi obtenues, ont la forme de sphères, de bâtonnets et de feuilles de papier parallèles.

Mots clés : Composites de ZnO/C, Méthode colloïdale, Micro-onde, Dopage par Lithium, Photovoltaïque.

Abstract:

The thesis deals with the elaboration and study of doping ZnO:C nanostructures. The different physicochemical characteristics are linked to the atomic composition of the systems explored: Zn-citric acid-MOH (M=Li, Na, K). The synthesis of this oxide, generally integrated in photovoltaic devices, is carried out by the coagulation method associated with the inorganic Sol-Gel process. The advantage of this technique is that it is flexible and energy efficient. The content of the carbon introduced in the form of citric acid, in solutions of zinc chloride, varies between 0 and 1M. The pH of the media explored is adjusted to pH close to 13, which can lead to precipitation of Zn(OH)₂. Sudden addition of NaOH and KOH solutions avoids the precipitation of zinc hydroxide and leads to particles which are in the form of spherical agglomerates of submicron size. To avoid the precipitation of Zn(OH)₂, the agglomerates are dispersed by a simple washing with distilled water which leads to the collapse of the Van der Waals forces. To control the morphology of ZnO crystallites, the synthesis is carried out by exploring citric acid media with different concentrations of precursors, and with a molar ratio $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ between 6 and 8. The effect of calcination temperature and microwave irradiation time is examined. The results of analyses carried out by FTIR, X-ray diffraction, SEM, TEM, and UV-visible techniques show the existence of an interaction between carbon nanoparticles and ZnO nanoparticles. A decrease in Eg or energy gap between conduction and valency bands is observed with increasing carbon content. In addition, the gelation of the Zn-citric acid-LiClO₄ system is made possible thanks to prior irradiation with microwaves for a period of 2 to 5 min. The particles obtained have the shape of spheres, rods, and parallel sheets of paper.

Keywords: ZnO/C composite, Colloidal method, Microwave, lithium doping, Photovoltaic.

Sommaire :

Liste de Figures	ii
Liste des Tableaux.....	iv
Liste des abréviations	v
INTRODUCTION GÉNÉRALE :	1
CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZnO ET COMPOSITES	5
Introduction	5
Partie 1 : Généralités des matériaux semi-conducteur et d'oxyde de zinc	5
1.1 Matériaux semi-conducteurs	5
1.1.1 Définition des matériaux semi-conducteur.....	5
1.1.2 Notion de gap direct et indirect	7
1.1.3 Masse effective.....	8
1.1.4 Électrons et trous dans un semi-conducteur	10
1.2 L'oxyde de zinc	13
1.2.1 Propriétés cristallographiques de ZnO Wurtzite	14
1.2.2 Propriétés optoélectroniques :	18
1.2.3 Les propriétés chimiques et catalytiques :.....	27
Partie 2 : synthèse des nanostructures à base d'oxyde de Zinc	28
2.1 Méthode d'élaboration des poudres d'oxyde	28
2.1.1 Méthode de sol-gel	28
a. Voie inorganique ou colloïdale	29
b. Voie métallo-organique ou polymérique	29
2.1.2 Méthode de précipitation.....	31
2.1.3 Méthode solvothermale et hydrothermale	31
2.2 Méthodes de dépôts de couche mince par voies colloïdale (sol-gel inorganique).....	32
2.2.1 Dépôt par spin-coating :	32
2.2.2 Dépôt par Dip-coating :	33
2.2.3 Dépôt par Doctor-Blade	34
Partie 3 : Bref principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	35
3.1 Énergie de photovoltaïque.....	36
3.2 Principe de l'effet photovoltaïque et la jonction p-n	36
3.3 Les cellules solaires à colorant (dye Sensitize Solar Cells – DSSC).....	37
Conclusion :	42
CHAPITRE II : MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	44
Introduction	44
Partie 1 : Techniques expérimentales	44
1.1 Matières premières	44
1.2 Matériels utilisés :	45
1.3 Elaboration de composite ZnO/C par méthode colloïdale (sol-gel) à basse température.....	45
1.4 Mécanisme réactionnel.....	47
1.5 Traitement de calcination	47
1.6 Le traitement assisté par micro-ondes	48
1.7 Elaboration de nanopoudre de composite de ZnO/C : Li	48
1.8 Préparation des couches minces	49
1.9 Réalisation des cellules solaires à colorant.....	49
Partie 2 : Technique de caractérisations physico-chimiques.....	50

2.1 Spectrophotométrie Infra Rouge (IRTF)	50
2.2 Diffraction des rayons-X (DRX)	52
2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
2.4 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)	55
2.5 Microscope électronique à transmission (MET)	55
2.6 La spectroscopie UV-Visible	55
2.7 Caractéristiques J –V de la cellule (des cellules photovoltaïques)	57
Conclusion :	59
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	60
Introduction	60
Partie 1 : Étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le composite ZnO/C à basse température méthode colloïdale.	60
1.1 Influence de la concentration de l'acide citrique [AC].....	60
1.1.1 Étude vibrationnelle	60
1.1.2 Caractérisation structurale	62
1.1.3 Caractérisation optique.....	64
a. Spectres de transmittance et d'absorbance	64
b. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	66
1.2 Influence de la nature et de la concentration de la base	67
1.2.1 Système de ZnO en milieu basique : influence de NaOH	67
1.2.2 Système de ZnO en milieu basique : influence de KOH	68
1.2.3 Propriétés structurales des composites ZnO/C en milieu alcalin.....	69
a. Cas de NaOH	69
b. Cas de KOH.....	71
1.2.4 Étude morphologique et de Composition chimique : Microscopie électronique à balayage (MEB) (NaOH).....	72
1.2.5 Microscopie électronique à transmission MET(NaOH)	74
1.2.6 Composition chimique	76
1.2.7 Caractérisation optique de ZnO/C obtenu dans C ₆ H ₈ O ₇ (1M)-NaOH.....	77
a. Spectres de transmittance et d'absorbance	77
b. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	79
1.2.8 Caractérisation optique de ZnO/C obtenu dans C ₆ H ₈ O ₇ (1M)-KOH.....	80
a. Spectres de transmittance et d'absorbance	80
b. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	81
1.3 Étude de l'effet du recuit thermique.....	82
1.3.1 Étude vibrationnelle	83
1.3.2 Etude structurale et taille des particules	84
1.3.3 Étude morphologique	85
1.3.4 Étude Optique.....	86
a. Transmission Optique et d'absorbance.....	86
b. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	88
1.4 Étude de l'effet des rayonnements micro-onde	88
1.4.1 Étude vibrationnelle	89
1.4.2 Étude structurale - taille des particules.....	90
1.4.3 Étude morphologique et de Composition chimique	91
1.4.4 Étude de la composition chimique	92
1.4.5 Étude Optique.....	93
a. Transmission Optique et d'absorbance.....	93
b. Détermination de la largeur de la bande interdite.....	95
Partie 2 : Étude de composite d'oxyde de zinc dopé en carbone et Lithium par méthode sol gel inorganique plus stable (colloïdale) à l'aide de micro-onde.....	95

2.1	Étude vibrationnelle	96
2.2	Étude structurale et taille des particules	96
2.3	Étude morphologique.	97
2.4	Étude de la composition chimique	100
2.5	Caractérisation optique.....	100
a.	Spectres de transmittance	100
b.	Détermination de la largeur de la bande interdite.....	102
Partie 3 : Application des cellules photovoltaïque : cellules solaires à colorant (DSSC)		103
3.1	Performances des cellules photovoltaïques des composites ZnO/C synthétisé par la méthode colloïdale à l'aide de micro-onde (métastable).	103
3.2	Élaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques à base des composites ZnO/C/Li par méthode colloïdale (stable)	105
Conclusion :.....		106
CONCLUSION GENERALE		107
Références		109
Annexe: Expérimentale et Résultats.....		120

Liste de Figures

FIGURE 1: DIAGRAMME DE BANDES D'ENERGIE : A) CONDUCTEUR, B) ISOLANT ET C) SEMI-CONDUCTEUR.....	6
FIGURE 2: DIAGRAMME DE BANDES D'ENERGIE D'UN CONDUCTEUR, D'UN ISOLANT ET D'UN SEMI-CONDUCTEUR ...	6
FIGURE 3: (A) SEMI-CONDUCTEUR A GAP DIRECT. (B) SEMI-CONDUCTEUR A GAP INDIRECT	7
FIGURE 4: SCHEMA D'UN EXCITON LIBRE	12
FIGURE 5 : SCHEMA D'UN EXCITON LIBRE	12
FIGURE 6: LES TROIS STRUCTURES DE ZNO : (A) ROCKSALT (B1), (B) BLENDE ZINC (B3) ET (C)WURTZITE [7]. .	14
FIGURE 7: STRUCTURE WURTZITE DE ZNO CORRESPONDANT A LA COORDINATION TETRAEDRIQUE DE ZN ET O[17].	15
FIGURE 8: STRUCTURE CRISTALLINE HEXAGONALE COMPACTE ; MAILLE QUADRATIQUE (A) PRISME A BASE LOSANGIQUE ; (B) MAILLE DE LA STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE ; (C) REPRESENTATION DES ATOMES.	16
FIGURE 9: PROJECTION DE LA STRUCTURE WURTZITE SELON LE PLAN XOY.....	16
FIGURE 10: DISTANCE ZN-O CALCULEE SOUS PHASE WURTZITE.....	18
FIGURE 11: STRUCTURE DE BANDE D'ENERGIE DE ZNO HEXAGONAL	19
FIGURE 12: (A) STRUCTURE WURTZITE (W) ET (B) STRUCTURE DE LA BANDE DE VALENCE DE ZNO AU VOISINAGE DU POINT Γ (DIVISEE EN TROIS SOUS- BANDES).	21
FIGURE 13: LA STRUCTURE DE BANDES DANS LES STRUCTURES ZINC WURTZITE.....	22
FIGURE 14: DIAGRAMME APPROCHE DE LA STRUCTURE DE BANDES DE ZNO.....	24
FIGURE 15: : DIAGRAMME DES BANDES D'ENERGIE DES SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE N ET P	26
FIGURE 16: SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES VOIES DE SOL-GEL.	30
FIGURE 17 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SPIN-COATING.....	33
FIGURE 18: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PRINCIPE DE DEPOT PAR DIP-COATING.....	34
FIGURE 19: SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU DOCTOR BLADE.	35
FIGURE 20: SCHEMA DE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE COMPOSE D'UNE JONCTION P-N	36
FIGURE 21: SCHEMA DE LA CELLULE SOLAIRE NANOCRISTALLINE A COLORANT BASEE SUR LES NANOPARTICULES DE TiO_2	38
FIGURE 22: (A) SCHEMA ET (B) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE A COLORANTS. LES VALEURS NUMERIQUES CORRESPONDENT AU COUPLE TiO_2 /N719.....	40
FIGURE 23: ÉTAPES DE SYNTHÈSE PAR VOIE COLLOÏDALE DE ZNO/C.	46
FIGURE 24: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODE OPERATOIRE VISANT A L'OBTENTION DES COUCHES DE ZNO PAR « DOCTOR BLADE » A PARTIR D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE.....	49
FIGURE 25: LA COUCHE MINCE A COLORANT AVEC EOSINE 2% ET LA STRUCTURE FONDAMENTALE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE A COLORANT.....	50
FIGURE 26: SCHEMA DE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN FTIR.	51
FIGURE 27: REFLEXION DES RAYONS X PAR UNE FAMILLE DE PLANS RETICULAIRES ESPACES D'UNE DISTANCE D	52
FIGURE 28: DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE.....	56
FIGURE 29: LE SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES COURANT-TENSION.....	57
FIGURE 30: CARACTERISTIQUE J-V ET DEFINITIONS DES PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES SOUS ECLAIREMENT.	58
FIGURE 31: SPECTRES INFRAROUGES A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) DES ZNO PUR ET LES COMPOSITE ZNO/C AUX DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'ACIDE CITRIQUE.....	61
FIGURE 32: SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES ZNO PUR ET LES COMPOSITE ZNO/C AUX DIFFERENTE CONCENTRATION D'ACIDE CITRIQUE.	63
FIGURE 33: A) SPECTRES DE TRANSMITTANCE B) SPECTRES ABSORBANCE DANS LE DOMAINE UV-VIS DE ZNO PUR ET COMPOSITE ZNO/C VARIANT LA CONCENTRATION DE L'ACIDE CITRIQUE.....	65
FIGURE 34: LES COURBES $(\text{AHU})^2$ EN FONCTION DE HU POUR ZNO PUR ET COMPOSITE ZNO/C VARIANT LA CONCENTRATION DE L'ACIDE CITRIQUE	66
FIGURE 35: SPECTRES DE TRANSMISSION IRTF DES COMPOSITES ZNO/C OBTENUS EN MILIEU ACIDE CITRIQUE 1M, A DES RAPPORTS MOLAIRES $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 6 ; 7$ ET 8.	67
FIGURE 36: SPECTRES DE TRANSMISSION IRTF DES COMPOSITES ZNO/C SYNTHETISES DANS LE MILIEU $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M NEUTRALISE PAR KOH. LE RAPPORT $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 7 ; 8$	68
FIGURE 37: SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES COMPOSITES ZNO/ C SYNTHETISES DANS UNE SOLUTION $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M, NEUTRALISE PAR NaOH. LA VALEUR DU RAPPORT $[(\text{OH})^-]/[(\text{Zn})^{2+}]$ EST EGALE A 6, 7 ET 8.	69

FIGURE 38: SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES COMPOSITES ZnO/ C SYNTHETISES DANS UNE SOLUTION $C_6H_8O_7$ 1M, NEUTRALISE PAR KOH. LA VALEUR DU RAPPORT $[OH^-]/[Zn^{2+}]$ EST EGALE A 7 ET 8.	71
FIGURE 39: IMAGES MEB ET TAILLE DES PARTICULES ZnO/C ELABOREES SUR SUBSTRAT DE VERRE A PARTIR DES MILIEUX $C_6H_8O_9$ (1M-NAOH A DES RAPPORTS MOLAIRES $[OH^-]/[Zn^{2+}]$: A) 6, B) 7 ET C) 8.	73
FIGURE 40: IMAGES MET, IMAGE DE HRMET ET TAILLE DES PARTICULES ZnO/C ELABOREES SUR SUBSTRAT DE VERRE A PARTIR DES MILIEUX $C_6H_8O_9$ (1M-NAOH A DES RAPPORTS MOLAIRES $R=[OH^-]/[Zn^{2+}]$: A) 6, B) 7 ET C) 8.....	75
FIGURE 41 : SPECTRES EDX DE COMPOSITE ZnO/C OBTENUS DANS LE SYSTEME $C_6H_8O_7$ (1M)- NAOH A DES RAPPORTS $([OH^-])/([Zn^{2+}])$: A) 7, B) 8.	76
FIGURE 42: SPECTRES DE TRANSMITTANCE UV- VISIBLE DES COMPOSITES ZnO/C ELABORES DANS LE SYSTEME $C_6H_8O_7$ (1M)-NAOH OBTENUS POUR R=6, 7 ET 8.	78
FIGURE 43: VARIATIONS $(\Delta H\nu)^2 = F(H\nu)$ OBTENUES POUR ZnO/C OBTENU A $C_6H_8O_7$ 1M ET NAOH POUR R=6, 7 ET 8.....	79
FIGURE 44: SPECTRES DE TRANSMITTANCE UV- VISIBLE DES COMPOSITES ZnO/C ELABORES DANS LE SYSTEME $C_6H_8O_7$ (1M)-KOH OBTENUS POUR R=7 ET 8.	81
FIGURE 45: VARIATIONS $(\Delta H\nu)^2 = F(H\nu)$ OBTENUES POUR ZnO/C ELABORE A $C_6H_8O_7$ 1M NEUTRALISE PAR KOH A R=7 ET 8.....	82
FIGURE 46: SPECTRES D'ABSORPTION IRTF POUR COMPOSITE ZnO/C-6 CALCINE A 100, 300°C ET 400°C PENDANT 1 HEURE.....	83
FIGURE 47: DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DE ZnO/C CALCINE A 100, 300 ET 400°C PENDANT 1 HEURE.	84
FIGURE 48 : IMAGES MEB DE COMPOSITE ZnO/C CALCINE A : A) 300°C B) 400°C PENDANT 1 HEURE.	86
FIGURE 49: SPECTRES DE TRANSMITTANCE UV- VISIBLE DE ZnO/C OBTENUS A DES TEMPERATURES DE RECUIT EGALES A 100, 300 ET 400°C.	87
FIGURE 50: VARIATIONS $(\Delta H\nu)^2 = F(H\nu)$ OBTENUES POUR DES COMPOSITES ZnO/C PORTES A DES TEMPERATURES DE RECUIT EGALES A 100, 300 ET 400.	88
FIGURE 51: SPECTRES DE TRANSMITTANCE IRTF DE ZnO/C OBTENU APRES IRRADIATION AU MICRO-ONDE PENDANT DES DUREES COMPRISES ENTRE 2 ET 8 MIN.	89
FIGURE 52: DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DE ZnO/C NON IRRADIE ET IRRADIE AU MICRO-ONDE PENDANT DES DUREES COMPRISES ENTRE 2 ET 8 MINUTES.	90
FIGURE 53: IMAGE OBTENUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES ZnO/C IRRADIEES AU MICRO-ONDE PENDANT 4 MINUTES.	92
FIGURE 54: COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSITES ZnO/C IRRADIES AU MICRO-ONDE PENDANT 4 MINUTES.	92
FIGURE 55: SPECTRES DE TRANSMITTANCE UV- VISIBLE DES COMPOSITES ZnO/C SOUMIS AUX IRRADIATIONS MICRO-ONDE PENDANT DES DUREES COMPRISES ENTRE 0 ET 6 MINUTES.	94
FIGURE 56: VALEUR DU GAP OPTIQUE OBTENUES POUR LE COMPOSITE ZnO/C NON IRRADIE ET IRRADIE AU MICRO-ONDE PENDANT DES PERIODES EGALES A 2, 4 ET 6 MINUTES.....	95
FIGURE 57: SPECTRES IRTF DES COMPOSITES ZnO OBTENUS EN PRESENCE DE $C_6H_8O_7$ 1M ET DE $LiClO_4$ DE POURCENTAGE MASSIQUE EN Li EGAL A 5 ET 10%.	96
FIGURE 58: DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES COMPOSITES ZnO/C NON DOPE ET DOPES A Li A DES POURCENTAGES MASSIQUE DE 5 % ET 10 %.	97
FIGURE 59: IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET LA TAILLE DES PARTICULES A) ZnO/C NON DOPE B) ZnO/C A Li (5 %) ET C) LONGUEUR DES BATONNETS.....	99
FIGURE 60: ANALYSE EDX DES COMPOSITES Zn A) NON DOPE AU Li, B) DOPE 5% EN LITHIUM 100	100
FIGURE 61: SPECTRES DE TRANSMITTANCE UV- VISIBLE DES COMPOSITES ZnO DOPES AU CARBONE, ET AU CARBONE LITHIUM (5%)......	101
FIGURE 62: VARIATIONS $(\Delta H\nu)^2 = F(H\nu)$ -GAP OPTIQUE DES COMPOSITES ZnO DOPES AU CARBONE SEUL ET AU CARBONE LITHIUM (5 %).	102
FIGURE 63: COURBES J-V SOUS LA LUMIERE VISIBLE DE DSSC RELATIVES AUX COMPOSITES ZnO/C NON IRRADIE ET IRRADIATIONS PAR MICRO-ONDE PENDANT 2 MINUTES.	104
FIGURE 64: COURBES J-V SOUS LA LUMIERE POUR COMPOSITES ZnO/C ET ZnO/C/Li (5 %) 105	105

Liste des Tableaux

TABLEAU 1: PROPRIETES DU ZNO, GAN, SiC, GAAS ET Si.....	3
TABLEAU 2: PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE DE BANDES DES PHASES WZ RELATIVES A GAN, ALN ET ZNO.....	20
TABLEAU 3: LES DIFFERENCES EGA, EGB ET EGC, D'ENERGIE ENTRE LA BANDE DE CONDUCTION ET LES DIFFERENTES BANDES DE VALENCE DE ZNO ; $\Delta E = E_G - E_i$ AVEC $E_i = E_A, E_B, E_C$	23
TABLEAU 4: EXEMPLE DE FAMILLES DE COLORANTS ET DIFFERENTS SEMI-CONDUCTEURS AVEC DES RESULTATS DE PERFORMANCE DE DSSC.....	38
TABLEAU 5: PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES TiO ₂ ANATASE ET ZNO WÜRTZITE.....	42
TABLEAU 6: DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES DIFFERENTS PRECURSEURS UTILISES.....	45
TABLEAU 7: DIFFERENTS PARAMETRES STRUCTURAUX DE ZNO PUR COMPOSITE ZNO/C VARIANT LA CONCENTRATION DE L'ACIDE CITRIQUE.....	64
TABLEAU 8: LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE ET TAILLE DES GRAINS DE ZNO PUR, ET COMPOSITES ZNO/C. ...	67
TABLEAU 9: PARAMETRES STRUCTURAUX DES COMPOSITES ZNO/C SYNTHETISES DANS C ₆ H ₈ O ₇ (1M)-NAOH A [OH ⁻]/[Zn ²⁺] = 6, 7 ET 8.....	70
TABLEAU 10: PARAMETRES STRUCTURAUX DES COMPOSITES ZNO/C SYNTHETISES DANS C ₆ H ₈ O ₇ (1M) -KOH A [OH ⁻]/[Zn ²⁺] = 7 ET 8.....	72
TABLEAU 11: ANALYSES EDX DES COMPOSITES ZNO/C ELABORES DANS LE SYSTEME C ₆ H ₈ O ₇ (1M)-NAOH (R=([OH ⁻])/([Zn ²⁺]))=7, 8.....	77
TABLEAU 12: TAILLE DES GRAINS ET VALEURS CALCULEES DE LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE DES COMPOSITES ZNO/C OBTENUS DANS C ₆ H ₈ O ₇ 1M A DIFFERENTES RAPPORT MOLAIRES "R".....	80
TABLEAU 13: PARAMETRES STRUCTURAUX DU COMPOSITE ZNO/C CALCINE ENTRE 100 ET 400°C PENDANT 1 HEURE.....	85
TABLEAU 14: BANDES IRTF (CM ⁻¹) DES COMPOSITES ZNO/C NON SOUMIS ET SOUMIS AUX IRRADIATIONS MICRO-ONDE A DIFFERENTES PERIODES (DONNEES ENTRE PARENTHESE).....	90
TABLEAU 15: PARAMETRES STRUCTURAUX DES COMPOSITES ZNO/C NON IRRADIES ET IRRADIES AU MICRO-ONDE PENDANT DES DUREES COMPRISES ENTRE 2 ET 8 MINUTES.....	91
TABLEAU 16: PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES DES CELLULES DSSC QUI CORRESPONDENT AUX COMPOSITES ZNO/C NON SOUMIS ET SOUMIS AUX RAYONNEMENTS MICRO-ONDE PENDANT 2 MINUTES.....	104
TABLEAU 17: PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES DES CELLULES DSSC QUI CORRESPONDENT AUX COMPOSITES ZNO/C ZNO/C/Li (5%).....	105

Liste des abréviations

Å	Ångström
B	largeur angulaire à mi-hauteur du pic (rad),
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CLOA	Linear combinaison of Atomic Orbitals
D	la taille des cristallites (nm),
DRX	Diffraction des rayons-X
DSC	Déstabilisation de Solution Colloïdale
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cells
E_g	Energie du gap
eV	Électronvolt
FF	Facteur de forme
GaAs	Arséniure de gallium
GaN	Nitrure de gallium
GPa	Gigapascal, : Gigapascal
IRTF	Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier
I_{sc}	courant de court-circuit
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
KOH	Hydroxyde de potassium,
m_{exc}*	masse effective de l'exciton
m*	Masse effective
m₀	masse de l'électron libre
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
Na₂CO₃	Carbonate de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH₄OH	Ammoniaque
nm	Nanomètre
O	Atome d'oxygène
P_{Max}	Puissance maximale
PV	Photovoltaïques
R_a	Rayons de l'anion
R_c	Rayon du cation.
S_{active}	surface active
Si	Silicium, Silicium
SiC	Carbure de silicium
TCO	Oxydes transparents conducteurs
TiO₂	Dioxyde de titane
V_{oc}	Tension en circuit ouvert
Zn	Zinc
ZnO	Oxyde de zinc
η	rendement
λ	Longueur d'onde
π_p	Liaisons liantes

π_p^* liaisons antiliantes

σ_s Orbitales liantes

σ_s^* Orbitales antiliantes

λ la longueur d'onde incidente (nm),

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

La prise de conscience de plus en plus importante de l'impact des énergies fossiles sur l'environnement, a constitué un nouveau tournant dans la transition vers les énergies renouvelables (ER).

Cette transition vise une restriction progressive concernant l'usage des combustibles fossiles. Les énergies renouvelables concernent toute forme utile d'énergie issue d'une source dont l'exploitation actuelle ne limite pas la disponibilité future. Les filières des ER sont diverses et concernent la production des énergies mécanique, thermique et électrique. Ces filières sont exploitées sans régénération de rejets dangereux et leurs ressources sont intarissables grâce au vent, à l'eau et au soleil. L'avantage principal de cette catégorie d'énergies réside, essentiellement, dans la production dite « décarbonée » d'électricité et de chaleur. En outre, les énergies durables présentent l'avantage d'être inépuisables et dont l'usage n'engendre que peu de déchets. En effet, l'exploitation de ces sources d'énergie génère, peu ou pas de gaz à effet de serre tel le gaz carbonique, le dioxyde de soufre, le méthane, ...etc. Néanmoins le rendement de ces énergies est étroitement lié aux fluctuations du temps et des conditions climatiques. L'efficacité énergétique des ER est de ce fait, discontinue et non constante durant leur fonctionnement. L'amélioration de l'efficacité de ces énergies constitue donc l'un des défis qui cherche à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il convient de noter par ailleurs, que l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique, contribue à la sécurité des approvisionnements vu que la majorité de ces sources peuvent être disponibles localement. À cet effet, l'exploitation des ER est une option adéquate qui répond à la demande toujours croissante en énergie. Le coût des technologies ayant trait aux énergies renouvelables connaît une diminution continue des prix. Le photovoltaïque est l'un des domaines qui connaît une baisse des prix importants. C'est pour cette raison que ces technologies sont, de plus en plus, présentes dans le paysage énergétique mondial [1].

Les systèmes photovoltaïques permettent de convertir directement l'énergie solaire en électricité. Cet effet connu depuis 1839 sous l'effet photoélectrique, est produit par le biais d'un matériau à effet photoélectrique. Les photons lumineux absorbés par le matériau semi-conducteur (Si) génèrent un potentiel électrique, et un courant continu. Le PV est donc appelé à jouer un rôle primordial dans la transition « bas carbone ». Les premières applications de ce secteur énergétique étaient limitées, entre autres, à l'alimentation des systèmes de télécommunications, et au balisage aérien. La maturité technologique a conduit à une baisse

progressive du coût des modules photovoltaïques permettant ainsi, une large électrification aussi bien en réseau que hors réseau. À cause de cette baisse des prix, l'énergie photovoltaïque (PV) est devenue l'une des options les plus compétitives de production électrique. Dans certains pays, le prix du kWh d'origine photovoltaïque injecté dans le réseau est le plus faible, comparé à celui provenant des autres sources d'énergie. C'est pour cela que le photovoltaïque connaît un net gain d'intérêt, qui est renforcé par l'augmentation continue des préoccupations environnementales et la hausse inévitable du prix des énergies fossiles. Ainsi, les systèmes PV aussi bien autonomes qu'hybrides (éolien, microhydraulique...etc) sont dans une phase de maturité technique leur permettant d'être compétitifs, aussi bien au regard d'une production par groupe électrogène, que d'un raccordement au réseau public de distribution. Il convient d'indiquer que le recours à la technologie PV n'est plus fait par défaut, mais en raison de sa viabilité économique et de sa pérennité technique [2,3].

Durant les années 90, la filière photovoltaïque raccordée au réseau électrique s'est développée d'une manière très rapide, en particulier dans les pays de l'Europe de l'est. Toutefois, l'usage massif de cette filière énergétique, à des fins de production d'électricité, cherche à réduire davantage le coût de production. L'industrialisation du PV est appelée à réduire davantage le coût élevé de production de TiO_2 , matériau de base utilisé en tant que couche collectrice d'électrons qui est de type n-i-p. Pour réduire les prix de production, on se propose de substituer le dioxyde de titane dont la synthèse requiert une étape de recuit thermique à température plus élevée que $400\text{ }^\circ\text{C}$. En plus des inconvénients précités, l'utilisation de cet oxyde exclut son association aux substrats sensibles à la température tels que le plastique qui convient à la fabrication des cellules solaires souples et légères. C'est dans le but de surmonter ce dilemme, que les études se sont activement investies dans la recherche et le développement des technologies des cellules photovoltaïques à couches minces. Ces cellules solaires qui sont en général de type pérovskite, ont atteint très rapidement des rendements élevés. Les couches minces sont élaborées dans ce cas, en utilisant des méthodes de dépôt peu onéreuses [4,5].

En raison de ses propriétés électriques et optiques, ZnO s'avère un substitut de choix de TiO_2 dans l'élaboration des couches collectrices d'électrons. En fait l'un des avantages de ZnO est qu'il peut être synthétisé à basse température ne dépassant pas $80\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Pendant plusieurs années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient limitées aux domaines d'activité chimique et pharmaceutique. À cause de sa forme

pigmentaire, cet oxyde connait actuellement des applications industrielles couvrant un large domaine d'utilisation. Ce pigment de grande stabilité chimique et thermique, diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

ZnO Wurtzite est un semi-conducteur de type n, qui est caractérisé par une large bande interdite directe (3,37 eV), une grande énergie de liaison d'exciton à température ambiante (60meV), et une forte constante diélectrique, associée à une haute résistivité. La bande interdite de ZnO est comparable à celles des autres semi-conducteurs comme GaAs et GaN. Par ailleurs, cet oxyde est caractérisé par une vitesse de saturation d'électrons qui est meilleures que celles des semi-conducteurs usuels tels Si et GaAs. Ce sont ces éléments qui sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs telles les diodes LED émettant dans le visible et dans l'ultraviolet [6]. Le tableau 1 regroupe les principales caractéristiques de ZnO et des autres matériaux usuels en optoélectronique.

Tableau 1: Propriétés du ZnO, GaN, SiC, GaAs et Si [6].

Propriétés	ZnO	GaN	GaAs	SiC	Si
Eg (eV) à 300 K	3,37	3,43	3,27	1,43	1,13
Energie de l'exciton (meV) des	60	25	3,2	4,2	15
Mobilité électrons μ_n (cm ² /V.s) à 300K	200	2000	1000	8600	1500
Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s) à 300K	-	200	115	130	430
Vitesse de saturation (10 ⁷ cm/s)	3	2.5	2	2	1
Constante diélectrique	8,7	9	5,7	13,2	11,8

Par ailleurs, le monoxyde de zinc est aussi considéré comme agent anti-corrosion, antibactérien et isolant électrique et thermique. Toutes ces propriétés physico-chimiques susmentionnées sont étroitement liées aux procédures de synthèse mises à profit pour élaboration de l'oxyde de zinc. Parmi cette panoplie de procédures, un intérêt particulier est donné à l'utilisation de techniques dites de « chimie douce » parce qu'elles permettent de moduler les propriétés chimiques ou mécaniques des particules ZnO. Ces procédés de synthèse_sont conçus pour interagir essentiellement, sur la morphologie et la taille des particules. Comparées aux autres techniques de synthèse, la voie sol-gel et le procédé de floculation-coagulation restent des méthodes de choix qui permettent de contrôler les différentes caractéristiques de l'oxyde en question.

La conductivité électrique constitue un critère essentiel pour l'élaboration de films performants, en termes de transport de charges et de transmission dans le domaine du visible.

INTRODUCTION GENERALE

C'est dans ce cadre que le dopage de ZnO par des éléments organiques ou inorganiques est entrepris afin d'améliorer ses propriétés optiques et électriques. A l'état pur, ZnO présente une conductivité électrique de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels, ce qui est le cas aussi de la conductivité des nano-composites ZnO-carbone [6,7]. Ces composites et composites dopés au Li feront ensuite l'objet d'études physico-chimiques approfondies.

Les études menées dans le cadre de cette thèse se proposent de développer la synthèse du composite ZnO/C, en mettant en œuvre des méthodes simples, rapides et peu avides en énergie. Les travaux réalisés à cet égard, se focalisent sur l'étude de coagulation-gélification des systèmes zinc-acide citrique. La technique adoptée à ce propos, est la voie inorganique sol-gel ne faisant pas usage des précurseurs et solvants organiques. Elle présente l'avantage de pouvoir performer à basse température, des films minces à partir de ZnO gel.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres, outre l'introduction et la conclusion.

Le premier chapitre présente la structure de ZnO et les principales caractéristiques physico-chimiques de cet oxyde semi-conducteur. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux différentes méthodes de synthèse. Un intérêt particulier est ainsi donné à l'élaboration des couches minces par voie 'sol-gel', et aux applications photovoltaïques relatives à ces oxydes à large bandes interdites.

Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales de synthèse des nano-composite de ZnO/C par la voie sol-gel, et aux techniques de caractérisations physiques des oxydes ainsi synthétisés. L'élaboration et l'étude des propriétés photovoltaïques des cellules réalisées à partir des gels obtenus, est présentée aussi dans ce chapitre.

Le troisième chapitre expose les résultats expérimentaux relatifs aux propriétés structurales, électriques et optiques de ZnO/C granulaire. Il comporte trois parties : une première partie consacrée à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés vibrationnelles, structurales, morphologiques, et optiques. La deuxième partie est dédiée à l'effet du dopage avec le lithium sur ces propriétés. La troisième partie présente les performances des cellules photovoltaïques à colorant.

La conclusion générale présente les principaux résultats obtenus quelques perspectives de recherche.

CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZNO ET COMPOSITES

Introduction

Nous avons centré ce chapitre sur une mise au point bibliographique permettant de confronter et d'expliquer en partie nos résultats dans les différents chapitres qui seront développés par la suite.

Partie 1 : Généralités des matériaux semi-conducteur et d'oxyde de zinc

1.1 Matériaux semi-conducteurs

1.1.1 Définition des matériaux semi-conducteur

Les matériaux semi-conducteurs certaines liaisons covalentes sont rompues, permettant aux électrons de valence de franchir le gap et passer à la bande de conduction. Il y a ainsi création de paires électron-trou. Les électrons peuvent passer sous agitation thermique, de la bande de valence (p) à la bande de conduction (n). Des « trous » assimilés à des charges positives sont générés dans la bande de valence. Le nombre de ces trous (p) est égal au nombre d'électrons (n). La conduction électrique est assurée par le déplacement des charges négatives (électrons) dans un sens, et celui des charges positives (trous) en sens inverse [8].

Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par une conductivité intermédiaire comprise entre celle des isolants et des métaux. La bande de conduction est séparée de la bande de valence par une zone interdite, de largeur comprise environ entre 0,5 à 4 eV. La bande de valence et la bande de conduction correspondent consécutivement à la dernière bande électronique remplie et à la première bande électronique vide. Lorsque la température augmente, les vibrations thermiques conduisent à une activation des atomes ce qui permet aux électrons de valence d'acquérir une certaine énergie pour se convertir en électrons libres (passer de la bande de valence à la bande de conduction). C'est ce qui rend la conductivité des semi-conducteurs plus grande que celle des isolants et leur gap relativement plus faible. À température ambiante et à titre d'exemple, ce gap est de 5,5 eV pour un isolant tel le diamant ou le carbone, alors qu'il est de 1,11 eV pour Silicium d'un semi-conducteur. Il est possible de définir les différents types de matériaux grâce au remplissage de leurs couches électroniques et leur bande interdite (ou gap en anglais). Un exemple de ces structures de bandes est présenté sur la figure 1.

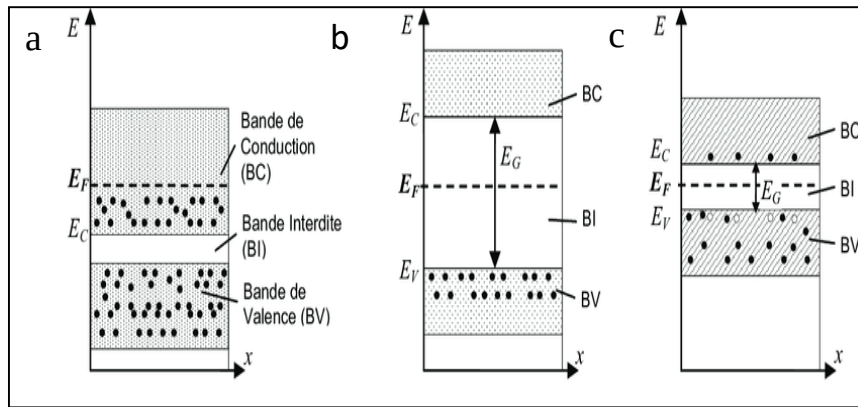


Figure 1: Diagramme de bandes d'énergie : a) conducteur, b) isolant et c) semi-conducteur.

Le passage d'un électron de la bande de valence (dernière couche remplie) à la bande de conduction (première couche vide), peut être réalisé sous apport énergétique. L'énergie fournie à l'électron doit être supérieure à celle (E_g) de gap. E_g est la largeur de la bande interdite qui correspond à la différence entre bande de valence (BV) et bande de conduction (BC). Ce "saut" d'un niveau d'énergie à un autre, peut avoir lieu lors de l'absorption d'un photon lumineux. Le passage de l'électron du niveau BV au niveau BC, conduit à un espace vide dans la bande de valence désigné par trou de charge et à une impulsion opposée à celle de l'électron. Il apparaît important de noter qu'un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur, ou extrinsèque lorsqu'il est dopé. Un exciton est une quasi-particule neutre, constituée d'un électron lié à un trou par interaction coulombienne dans les semi-conducteurs (figure 2). Le niveau excitonique en pointillés rouges. L'appariement de l'électron et du trou donne lieu à un exciton. Les cercles noirs représentent les trajectoires (en pointillés) du trou et de l'électron dans un cristal. [9].

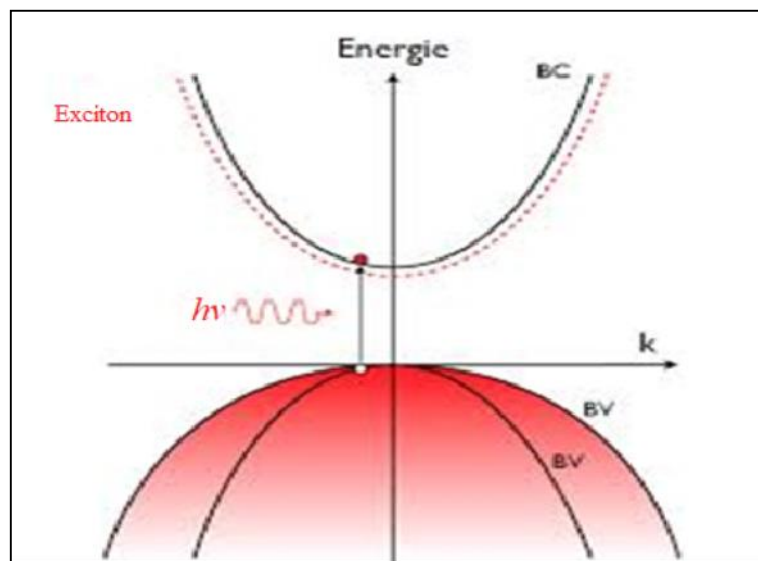


Figure 2: Diagramme de bandes d'énergie d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur

1.1.2 Notion de gap direct et indirect

La notion de gap direct et indirect est définie par la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur. Le diagramme $E(k)$ permet de définir les extrémités des bandes de conduction et de valence. Dans un semi-conducteur à l'équilibre, ces extrémités correspondent à des domaines énergétiques où la densité des porteurs type p (pour la bande de valence) ou type n (pour la bande de conduction) est importante.

Un semi-conducteur est considéré à gap direct, lorsque les deux extremums du diagramme $E(k)$ (maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction) sont associés, à des valeurs identiques du vecteur d'onde $\vec{k}$. Si à l'inverse, le maximum et le minimum sont associés à des valeurs différentes de ce vecteur unitaire, le semi-conducteur est à gap indirect. Il faut noter à cet égard, que l'efficacité de la transition d'un électron de BV vers BC ou la recombinaison électron-trou, est optimale lorsqu'il y'a conservation simultanée de l'énergie et de l'impulsion, ce qui est le cas des semi-conducteurs à gap (Figure 3).

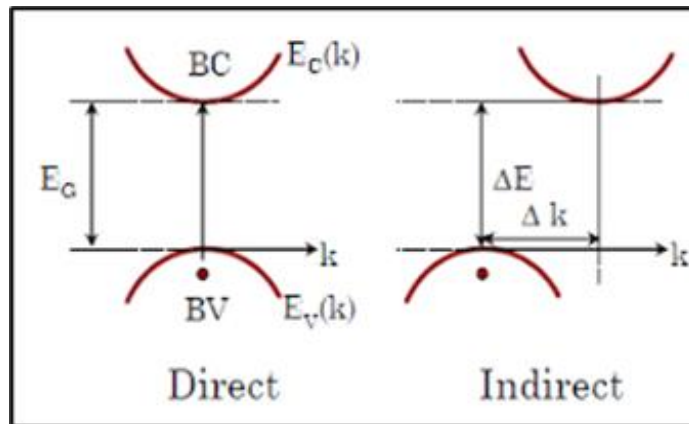


Figure 3: (a) Semi-conducteur à gap direct. (b) Semi-conducteur à gap indirect

L'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement $h\nu$, conduit à la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et à la création d'un pair électron – trou. Le phénomène inverse qui correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence peut aussi avoir lieu. Ces phénomènes sont décrits par les équations de conservation de l'énergie et de l'impulsion.

On rappelle que la quantité de mouvement associée à un photon est donnée par :

$$p = \frac{mc^2}{c} = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad \text{Ce qui conduit à : } \Delta p = \hbar \Delta k$$

Pour un semi-conducteur à gap indirect, Δp est très inférieur à $\hbar \Delta k$. C'est pour cette raison que le photon ne peut assurer seul, la quantité de mouvement requise pour le transfert de la bande de conduction vers la bande de valence. Lors de la recombinaison d'un électron de conduction, d'impulsion $\hbar k$, avec un trou de la bande de valence d'impulsion nulle, il faut, pour conserver l'impulsion, faire appel aux photons du réseau dont l'énergie est de l'ordre de 0,01 à 0,03 eV. La combinaison radiative est dans ce cas moins probable que dans le cas des semi-conducteurs à gap direct. Ainsi, les semi-conducteurs à gap indirect sont de mauvais émetteurs de lumière.

Il faut noter que ceci reste valable pour l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour un gap indirect, le semi-conducteur ne peut être excité optiquement, que s'il y'a contribution d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{k}$. Les semi-conducteurs à gap indirect sont donc aussi de mauvais absorbant de lumière. Lorsqu'un semi-conducteur est à gap direct, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction intervient à quantité de mouvement ($\hbar k$) constante du fait que l'impulsion d'un photon est négligeable devant celle de l'électron. Ainsi un électron au sommet de BV peut acquérir une énergie E_g et passer à BC sans aucune variation de la quantité de mouvement. La conservation de l'impulsion est alors nécessairement assurée, permettant ainsi d'écrire $\Delta p = \hbar \Delta k = 0$. La longueur d'onde (λ) du photon absorbé est donnée par :

$$\lambda(\mu m) \leq \frac{1,24}{E_g(eV)}$$

Dans le cas du phénomène inverse appelé transition radiative, la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou est accompagnée par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ . C'est ce phénomène qui est mis à profit dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser [10].

1.1.3 Masse effective

La masse effective est un paramètre primordial pour la description de la dynamique du mouvement des électrons dans un cristal. La présence du potentiel cristallin modifie les propriétés des électrons dans les semi-conducteurs. L'électron a ainsi décrit la masse effective (m^*) qui est différente de la masse de l'électron libre. La masse effective (m^*) correspond à la valeur expérimentale de la masse de l'électron, et elle est généralement donnée en fonction de la masse (m_0) de l'électron libre [11]. Le plus souvent ce rapport est différent de l'unité. La

CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZNO ET COMPOSITES

masse effective est fonction des paramètres de structure de bandes électroniques. En effet, la relation de vitesse de groupe est :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} ; \omega = \frac{E}{\hbar}$$

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

L'accélération a est donnée par :

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

À partir de la relation $p = \hbar k$, on obtient :

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Ce qui permet d'écrire :

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F$$

$F = m^* a$, est la force subie par l'électron.

$$a = \frac{F}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}$$

Où

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{d^2E}{dk^2} \right]^{-1}$$

On remarque que m^* est inversement proportionnelle à la courbure de la bande électronique $E(k)$. Ceci montre que la masse effective du porteur de charge peut être déterminée à partir de l'équation $E(k)$ ou de la structure de bande électronique.

Les relations de dispersion $E(k)$ peuvent être rapprochées, au voisinage de l'un des extremums de BC ou BV, par développement limité. À titre d'exemple, au voisinage du minimum de BC on a :

$$E(k) = E_c + 0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dk^2} k^2 + \dots$$

Pour la quantité de mouvement, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, on a :

$$E(p) = E_c + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta p^2} p^2 = E_c + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^*}$$

Le terme $\frac{1}{2} \frac{p^2}{m}$ est l'énergie cinétique de l'électron libre, tandis que m^* est la masse effective des électrons dans la "vallée" (minimum de BC) [11].

1.1.4 Électrons et trous dans un semi-conducteur

À température supérieure à 0° K, des électrons excités thermiquement passent de la bande de valence à la bande de conduction, pour un semi-conducteur intrinsèque qui est pur et sans défauts de structure. La transition électronique à travers le gap vers la bande de conduction qui est accompagnée d'une génération spontanée des trous dans la bande de valence, génère des porteurs sous forme de paires électron-trou. La génération de paires électron – trou et leur recombinaison postérieure est un processus continu. La période séparant le processus de génération de celui de recombinaison est nommée durée de vie du porteur de charge. Il faut noter que la concentration (n) des électrons dans BC est égale à la concentration (p) des trous dans BV.

En outre, sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$, les électrons et les trous atteignent des vitesses de dérive (v) dans des directions opposées, et donnent lieu à un courant de densité $\vec{J}$. La loi d'Ohm permet d'écrire :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

σ étant la conductivité du milieu.

La vitesse des électrons de mobilité est donnée par :

$$\vec{v}_n = -\mu_n \vec{E}$$

Il faut rappeler que $\vec{v}_n$ est de direction opposée à celle du champ électrique. Pour une mole d'électron de charge Q, μ_n peut être formulée en fonction de la durée de relaxation de diffusion τ par l'équation :

$$\mu_n = -Q \frac{\tau}{m^*}$$

Q est égal à $1,602.10^{-19}C$.

La densité de courant des électrons (J_n) et celle des trous (J_p) sont définies par :

$$\vec{J}_n = -nQ\vec{v}_n \quad \text{et} \quad \vec{J}_p = nQ\vec{v}_p$$

Les vitesses $\vec{v}_n$ et $\vec{v}_p$ étant de sens opposés, conduisent à une même direction des densités de courant des électrons et des trous. La conductivité σ des porteurs de charge est :

$$\sigma_n = nQ \mu_n$$

$$\sigma_p = pQ \mu_p$$

La conduction dans un semi-conducteur intrinsèque, est assurée par le même nombre d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Pour cela, la conductivité totale σ est égale à la somme de la conductivité des électrons et celle des trous.

$$\sigma = nQ \mu_n + pQ \mu_p$$

A la lumière de ces calculs, le semi-conducteur est considéré comme un gaz d'électrons et de trous qui est caractérisé par une masse effective donnée. Le concept de masse effective ainsi introduit, permet de traiter les électrons et les trous qui sont des particules quasi-libres dans ce matériau, comme des quasi-particules libres.

Une interaction forte entre la matière et la lumière peut donner naissance à une pseudo-particule, lorsque l'excitation de l'électron est réalisée avec des rayonnements d'énergie $h\nu$ inférieure à E_g . Des résonances discrètes ont lieu dans la bande interdite [9]. L'énergie totale de l'exciton est donnée par :

$$E_{exc}(k) = E_{exc}^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{exc}^*}$$

$E_{exc}(k)$ est l'énergie de l'état excitonique, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h est la constante de Planck, m_{exc}^* est la masse effective de l'exciton. Le terme $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{exc}^*}$ correspond à l'énergie cinétique de l'exciton. Les excitons peuvent être considérés en tant que bosons à condition que la densité d'excitons par unité de surface, soit faible.

Cette quasi-particule peut exister dans les cristaux non métalliques et aussi dans quelques liquides. Un exciton peut être créé lors de l'absorption d'un photon par des cristaux non métalliques ou par certains liquides. L'énergie du photon incident doit être, dans ce cas,

supérieure ou égale à celle du gap. En général, les excitons correspondent à l'association d'un électron généré dans la bande de conduction par excitation énergétique, et le trou correspondant formé dans la bande de valence (Figure 4).

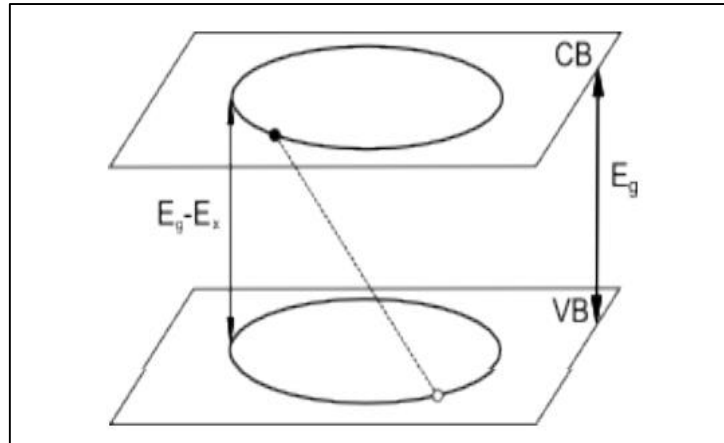


Figure 4: Schéma d'un exciton libre

L'énergie de liaison électron-trou dite énergie excitonique varie selon que le trou est créé dans la bande de valence A, B ou C (exciton A, B ou C). Toutefois, la formation de l'exciton A est la plus courante, sauf indication contraire. Le constant diélectrique du milieu est bien défini. On distingue deux types d'exciton dont l'un dit de Frenkel est essentiellement répandu dans des matériaux de faible constante diélectrique, tels les milieux organiques. À cause de la forte interaction coulombienne, le rayon de Bohr relatif à cet exciton est très faible, tandis que son énergie de liaison est relativement forte (0,1 à 1 eV). Quant au second exciton dit de Wannier-Mott, il est prépondérant dans les milieux à forte constante diélectrique, tels les milieux aqueux. L'interaction coulombienne qui lie cet exciton est écrantée par les électrons de la bande de valence, conduisant ainsi à un rayon de Bohr relativement élevé. C'est ce type d'exciton qui est le plus souvent, prédominant dans les semi-conducteurs [12].

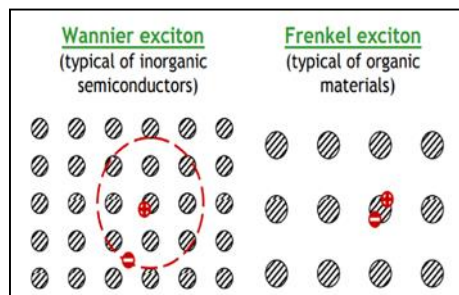


Figure 5 : Schéma d'un exciton libre

L'exciton est conçu comme un atome d'hydrogène avec son orbite 1s. De par sa masse importante, le trou joue le rôle du proton, et l'analogie est poussée parfois jusqu'à parler du rayon de Bohr, et de l'énergie de Rydberg des excitons. Le modèle hydrogénoïde conduit pour l'exciton à des énergies qui sont données par les relations suivantes :

$$E_n = E_g - \frac{m^* e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

E_g est l'énergie du gap, μ^* la masse réduite de l'exciton, $(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*})$, n est le nombre quantique principal.

Le terme $\frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$ correspond à l'énergie cinétique qui conduit à l'élargissement de la raie de l'exciton libre.

À basse température, l'énergie cinétique est négligeable, d'où :

$$E_n = E_g - \frac{m^* e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = E_g - E_x - \frac{E_x}{n^2} \text{ (eV)}$$

E_x est l'énergie de liaison excitonique $E_x = 13,6 \frac{m^*}{\varepsilon_0^2} \text{ (eV)}$.

1.2 L'oxyde de zinc

À l'état naturel, l'oxyde zinc est connu sous le nom de zincite. Il existe sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4, la structure zinc blende B3 et la structure Rocksalt cubique B1 (NaCl) formée à haute pression (10-15 GPa). Les propriétés optoélectroniques des oxydes de métaux de transition sont étroitement liées à leurs structures de bandes. La bande de valence (BV) de ces oxydes est généralement composée d'orbitales d'oxygène pleines ($2p^6$), alors que la bande de conduction (BC) est formée essentiellement d'orbitales 3d vides du zinc.

Par convention, dans ZnO la face du zinc (Zn) est notée (001) ou (+c) tandis que celle de l'oxygène (O) est notée ($00\bar{1}$) ou (-c). À cause de cette anisotropie, la phase Wurtzite devient rapidement instable, lorsque la pression augmente. À température ambiante et à pression voisine de 10 GPa, on assiste à une transition de la phase Wurtzite à celle de NaCl cubique face centrée. Cette transition de phase est accompagnée, d'une réduction d'environ, 17 % du volume de la maille élémentaire [12]. La figure 6 présente les trois différentes formes cristallines de ZnO.

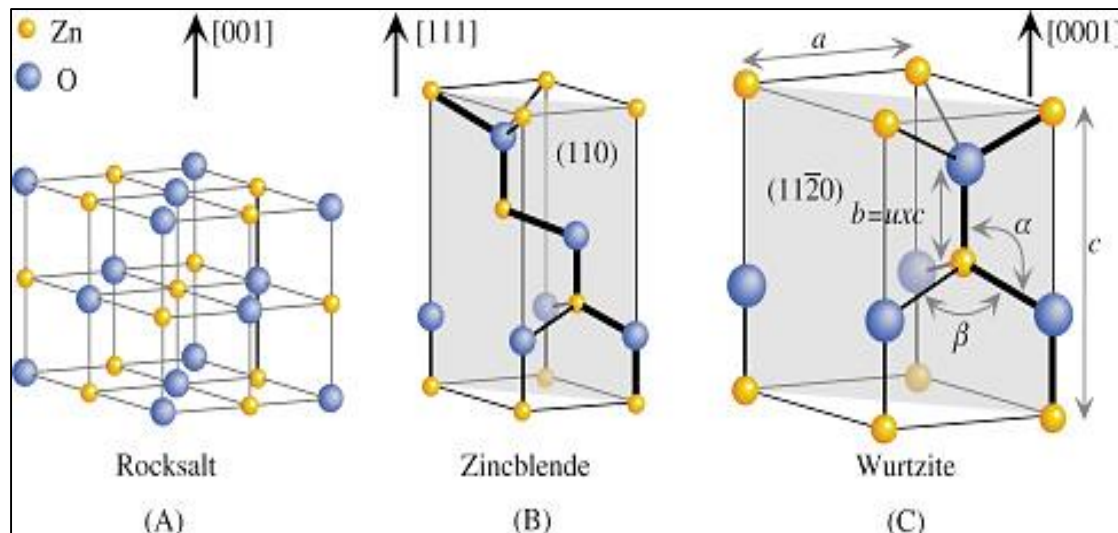


Figure 6: Les trois structures de ZnO : (A) Rocksalt (B1), (B) blende zinc (B3) et (C) Wurtzite [13].

Le gain d'intérêt donné à ZnO couvre plusieurs domaines d'application telles les diodes électroluminescentes [14], la photocatalyse [15], les applications photovoltaïques [16] les détecteurs à gaz [17] et les électrodes transparentes [18].

1.2.1 Propriétés cristallographiques de ZnO Wurtzite

L'intérêt donné à l'utilisation de ZnO Wurtzite dans les composantes opto-électroniques est dicté par la possibilité de faire de l'ingénierie de bande interdite avec le matériau d'une même famille. Cette structure est thermodynamiquement la plus stable, dans les conditions normales de température et de pression. On note que la majorité des composés métalliques binaires cristallisent dans cette structure Wurtzite. La figure 6 montre que ZnO **Wurtzite** correspond à un empilement des feuillet hexagonaux, selon l'axe c. Cet empilement qui est celui d'une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$. Dans des conditions normales de température et de pression, les paramètres de la maille élémentaire sont caractérisés par deux constantes de réseau a et c ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe c. Dans les conditions normales de température et de pression, les paramètres de maille sont : $a = b = 0,325 \text{ nm}$ et $c = 0,521 \text{ nm}$, et $\beta = 120^\circ$. Le rapport $c/a = 1,601$ est dans ce cas, voisin de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$) [19-20], [21-22].

La structure cristallographique ZnO Wurtzite peut être obtenue à partir d'une maille élémentaire composée de deux motifs susceptibles de générer toutes les autres positions atomiques (**figure 7**).

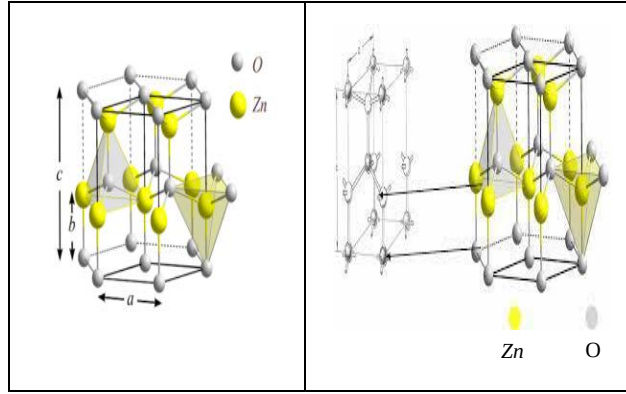


Figure 7: Structure Wurtzite de ZnO correspondant à la coordination tétraédrique de Zn et O [22].

Chaque atome Zn (II) est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et vice versa. Ceci confère aux atomes d'oxygène et de zinc une coordinance 4 :4. Les ions O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes. Il importe de noter que chaque atome de zinc se trouve décalé parallèlement à l'axe c, de 0,11 Å, par rapport au centre du tétraèdre. Cet empilement est une séquence ABAB associée à une maille élémentaire qui correspond à un prisme droit à base losange. Chaque atome A (ou B) est entouré de quatre atomes B (ou A), placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette coordination sp^3 est typique de liaisons covalentes. La séquence d'empilement des plans A et B, et la différence d'électronégativité entre les atomes de zinc (1,65) et d'oxygène (3,44) font que la structure Wurtzite est non centrosymétrique.

Trois constantes (a, c, u) dites de réseau sont susceptibles de caractériser la structure Wurtzite. La base du losange est notée 'a', le côté parallèle à la direction oz est désigné par 'c', alors que 'u' est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Les positions relatives des sous réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} peuvent être déterminées à partir de ces constantes de maille. Le paramètre généralement employé pour caractériser l'anisotropie du réseau cristallin est la coordonnée 'u' définie par la relation suivante :

$$\frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4}$$

Le paramètre u est sans dimension.

Les plans réticulaires d'indices (h, k, l) sont séparés par la distance d_{hkl} donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

La stabilité de la structure permet d'écrire :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

R_a et R_c sont respectivement les rayons de l'anion et du cation.

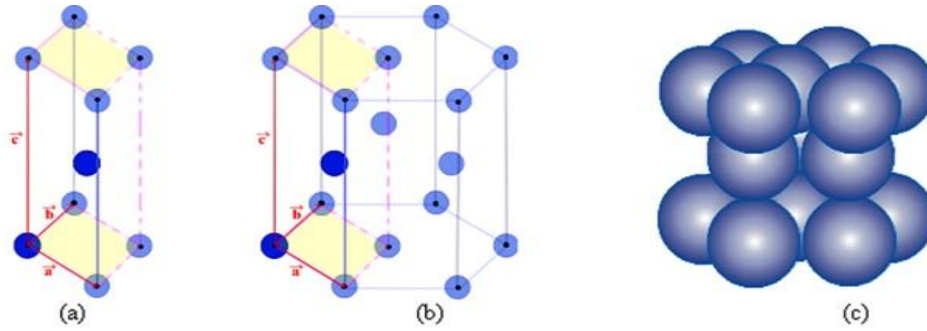


Figure 8: Structure cristalline hexagonale compacte ; maille quadratique (a) Prisme à base losangique ; (b) maille de la structure hexagonale compacte ; (c) Représentation des atomes.

Cette structure qui dérive de l'empilement compact de type ABABAB peut être représentée par une maille hexagonale, qui est une maille triple du pseudo – maille (figure 9).

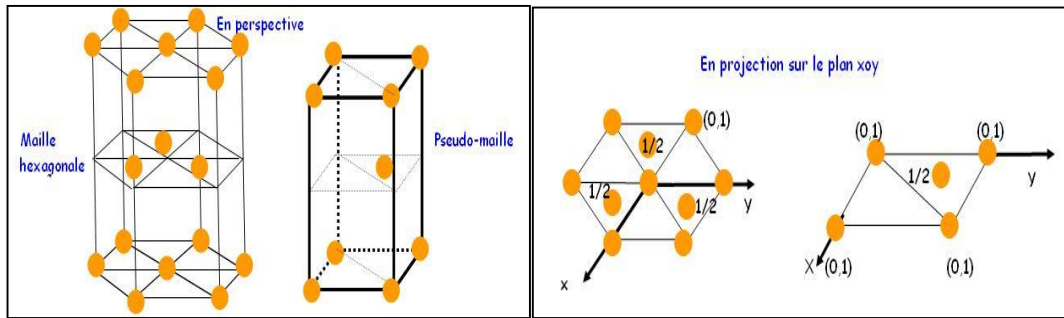


Figure 9: Projection de la structure Wurtzite selon le plan xoy.

Les valeurs expérimentales des paramètres a et c de la maille ZnO de nature Wurtzite, correspondent à des valeurs (Å) variant respectivement dans les intervalles 3,25-3,28 et 5,20-5,31, alors que "u" est compris entre 0,34 et 1,38 [23].

Les sites interstitiels de la structure Wurtzite sont de même nature que la maille cubique faces centrées. Cette similitude permet d'exprimer le rayon des sites octaédriques en fonction des rayons R_a et R_c :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c$$

Et

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Avec

$$2R_a < a$$

Ces résultats conduisent à :

$$\frac{R_a}{R_c} = 0,414$$

Les deux sous réseaux hexagonaux compacts sont, dans ce cas, décalés de $\frac{3}{8}c$.

Ce sont ces deux arrangements des atomes de zinc et d'oxygène, qui définissent la polarité de la structure de ZnO Wurtzite. En raison de la forte différence d'électronégativité entre ces deux atomes, la liaison Zn-O revêt un caractère fortement ionique, et confère à ZnO les propriétés de matériau polaire dont l'ionicté de Philips est de l'ordre de 0,616. Dans cette échelle, la limite au-delà de laquelle une liaison est considérée comme purement ionique est de 0,68.

Le moment dipolaire associé à cette polarisation spontanée et de valeur égale à 0,057 C/m², est porté par l'axe c. C'est l'absence d'un centre de symétrie qui permet à cette structure Wurtzite de présenter deux sous-systèmes tétraédriques, dont les centres correspondent aux atomes Zn et O. Le décalage entre les centres de ces deux tétraèdres, conduit à la création d'un dipôle électrique conférant à ZnO l'un des plus importants tenseurs piézoélectriques [24-25]. Une caractéristique fondamentale de cet oxyde de type wurtzite est, l'absence de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c. La polarité de cette structure est définie par les deux arrangements possibles des atomes de zinc et d'oxygène. Les surfaces de ce matériau sont de polarité Zn et O, si la liaison Zn-O est respectivement orientée ou non vers la surface [26]. Le plan C (001) est donc un plan polaire, alors que les plans (1 $\bar{1}$ 0) et ($\bar{1}$ 20) qui sont orthogonaux entre eux et au plan C, sont des plans non-polaires. À cet égard, les effets de polarisation sont localisés dans le plan et à priori, ne conduisent à aucune polarisation macroscopique. C'est pour cela que ces surfaces sont considérées comme non-polaires.

Les propriétés partiellement ioniques des liaisons Zn–O, permettent aux atomes d'oxygène de conserver leurs caractéristiques atomiques, ce qui n'est pas le cas dans un composé purement ionique. C'est ce phénomène qui est à l'origine du caractère homopolaire de ces liaisons [22]. Ainsi, l'individualité des atomes d'oxygène est maintenue, dans une certaine mesure, ce qui n'est pas le cas d'un cristal purement ionique. Ce comportement est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupant que 40% de l'espace cristallin, permettent à la maille ZnO Wurtzite d'engendrer une structure relativement ouverte et dont le rayon est égal à 0,96 Å. Les atomes de zinc en excès sont souvent logés dans les espaces vides ou interstitiels. Ces propriétés sont à l'origine de l'usage

de l'oxyde de zinc dans diverses applications telles la photoconductivité, la luminescence et la semi-conductivité [28]. On note par ailleurs, que le sommet du tétraèdre est susceptible de se combiner avec deux autres tétraèdres, alors que le bord ne peut être partagé qu'avec un seul autre tétraèdre. En ce qui concerne les atomes de chacune des faces, ils ne peuvent être partagés avec aucun autre tétraèdre. Par conséquent, les faces dont les sommets appartiennent aux tétraèdres de coordination (001) et (00 $\bar{1}$) sont plus réactifs que les bords ou les faces de ces tétraèdres [29]. Ce sont ces caractéristiques cristallographiques qui sont à la base des propriétés particulières de ZnO liées entre autres, aux phénomènes de semi-conductivité et de photoconductivité.

Des études théoriques menées sur la structure ZnO Wurtzite, montrent que la distance Zn-O est égale à 2,01 Å [26].

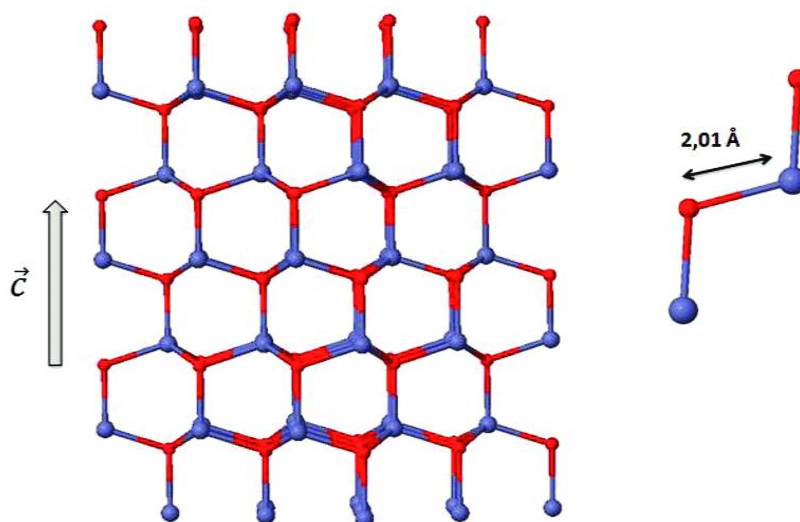


Figure 10: Distance Zn-O calculée sous phase Wurtzite

1.2.2 Propriétés optoélectroniques :

Lorsqu'un électron se déplace dans un cristal ionique, les charges négatives seront repoussées et les charges positives seront attirées par l'électron le long de son trajet. Ce mouvement de charges créera un phonon optique longitudinal qui est couplé avec l'électron en question. Le mouvement de l'électron sera freiné par les charges positives qui l'entourent, ce freinage se traduit par une augmentation de la masse effective de l'électron. Cette particule composite est appelée Polaron. Comme tous les cristaux ioniques ZnO a un coefficient de couplage du polaron de 0,87.

ZnO est dit un semi-conducteur II-VI parce qu'il est constitué d'un élément (Zn) de la colonne II du tableau périodique et d'un autre élément (O) de la colonne VI. La structure électronique de cet oxyde représente une thématique privilégiée dans les études qui cherchent

à intégrer ce matériau dans des applications optoélectroniques dans le bleu et le proche ultraviolet, en supplément au nitrure de gallium (GaN).

Les propriétés optiques et électroniques sont fortement liées à l'indice de réfraction. Ce dernier est un paramètre primordial pour la caractérisation du matériau car il permet de décrire son comportement vis à vis des rayonnements lumineux. La structure non cubique est à l'origine de la biréfringence de ZnO, dont l'indice de réfraction dépend de la polarisation et de la direction de propagation des ondes lumineuses. D'une manière générale, la vitesse de ces ondes, ou l'indice de réfraction, dépend de la direction de polarisation du rayonnement incident. Selon l'orientation du cristal, l'indice de réfraction est dit ordinaire, pour les rayons polarisés perpendiculairement à l'axe c (axe optique) du cristal, alors qu'il est dit extraordinaire dans le cas des rayons polarisés suivant l'axe c . En outre, les défauts de nature intrinsèque ou extrinsèque sont susceptibles de modifier les propriétés optiques des semi-conducteurs.

Diverses études théoriques, menées essentiellement par la méthode fonctionnelle de la densité ou DFT, sont dédiées à ces propriétés électroniques. Les résultats obtenus montrent que cet oxyde transparent est caractérisé par un indice de réfraction qui, à l'état massif est égal à 2, et varie entre 1,70 et 2,20 pour ZnO est sous forme de couches. L'amélioration de la stœchiométrie de cet oxyde conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [30-31]. En outre, l'oxyde de zinc dopé fait partie des oxydes transparents conducteurs dits "TCO". Faiblement dopé, ZnO est utilisé dans des applications de luminescence. On note que le phénomène photoélectrique, intervient sous irradiation lumineuse ou électronique d'énergie supérieure à 3,4 eV [32-33]. Les résultats obtenus dans ce cadre, montrent que les bandes de photoluminescence varient, selon la qualité et la pureté de ZnO, entre 350 nm (proche UV) et 550 nm (couleur verte).

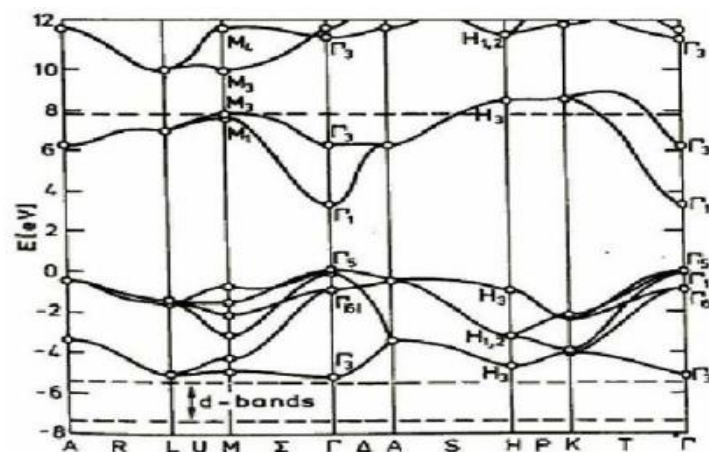


Figure 11: structure de bande d'énergie de ZnO hexagonal

Le diagramme de bande associé à ZnO de structure Wurtzite, montre une zone vide dite bande interdite directe ou "gap". Ce gap est calculé théoriquement et mesuré expérimentalement. Les résultats obtenus indiquent que la largeur de cette bande interdite varie, suivant le mode de synthèse et le taux de dopage, entre 3,3eV et 3,4 eV, à 300°C (**Figure 11**). Ce "gap" constitue une barrière énergétique qui, bien que large, ne suffit pas à attribuer le caractère d'isolant à ce type de matériau. Le seuil d'absorption situé vers 380 nm est dans ces conditions, proche de l'ultraviolet. Ainsi, la désexcitation d'un électron de la bande de conduction est associée à l'émission d'un photon UV, conférant le caractère de semi-conducteur à grand "gap" à la phase Wurtzite de ZnO. Une énergie d'excitation supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction et engendrer la formation d'un trou dans la bande de valence. Ces deux particules liées par l'interaction de coulomb forment une seule quasi-particule désignée exciton [34]. La structure polaire de ZnO, est associée à une polarisation macroscopique en l'absence de toute déformation du nuage électronique sous l'effet du champ électrique. Cette polarisation non nulle selon l'axe C, appelée polarisation spontanée, est de valeur égale à $-0,05 \text{ C.m}^{-2}$. Un autre avantage majeur de ZnO phase Wurtzite est sa forte énergie de liaison de l'exciton qui est de l'ordre de 60 meV, permettant de conserver les propriétés excitoniques à température ambiante. Cette énergie de cohésion de l'exciton est deux à trois fois plus élevée que celle de GaN (20-25 meV), et plus de dix fois supérieure à celle de GaAs (4,8 meV). L'interaction de ZnO avec les rayonnements lumineux est renforcée par la grande force d'oscillateur des transitions excitoniques [27-14].

À titre d'exemple, les valeurs des énergies de la bande interdite, de spin-orbite (Δ_{SO}) et du champ cristallin (Δ_{CR}) sont illustrées sur le tableau 2, pour les semi-conducteurs des phases Wurtzite relatives à GaN, AlN et ZnO [35].

Tableau 2: Paramètres caractéristiques de la structure de bandes des phases WZ relatives à GaN, AlN et ZnO

	GaN	AlN	ZnO
Direct gap (eV)	3,39	6,28	3,37
Indirect gap (eV)	X : 4,52	X : 4,9	-
Δ_{SO} (meV)	17	19	8-16
Δ_{CR} (meV)	10	-169	39-42

La structure de bande d'énergie de ZnO type wurtzite montre un éclatement, sous le l'effet du champ cristallin et de l'interaction spin orbite, de la bande de valence en trois sous bandes. L'absorption des rayonnements lumineux par cet oxyde est accompagnée

principalement, de trois transitions issues de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Une structure de bande simplifiée, est proposée pour ZnO [36]. Les trois bandes de valence sont désignées par A, B et C, et correspondent consécutivement aux bandes de trous lourds, de trous légers et de « cristaleld split » (Figure. 12a). Cette structure est comparable à celle de GaN, et présente des plans polaires définis par (001) et (00 $\bar{1}$) [37-38]. Ces classes sont séparées par photoluminescence polarisée selon les différentes orientations cristallographiques, et correspondent aux excitons suivants :

A et B : excitons consécutifs à l'interaction coulombienne d'un électron de la bande Γ_7 (BC) avec des trous dans les sous bandes Γ_9 et Γ_7 de la bande BV, respectivement. L'exciton C résulte de l'interaction coulombienne entre le trou de la sous bande de valence Γ_7 (BV) et un électron de la bande Γ_7 de conduction.

Dans le plan (001) on note la transition qui correspond à la sous bande la plus élevée (A) vers la bande de conduction (Γ_7) [39].

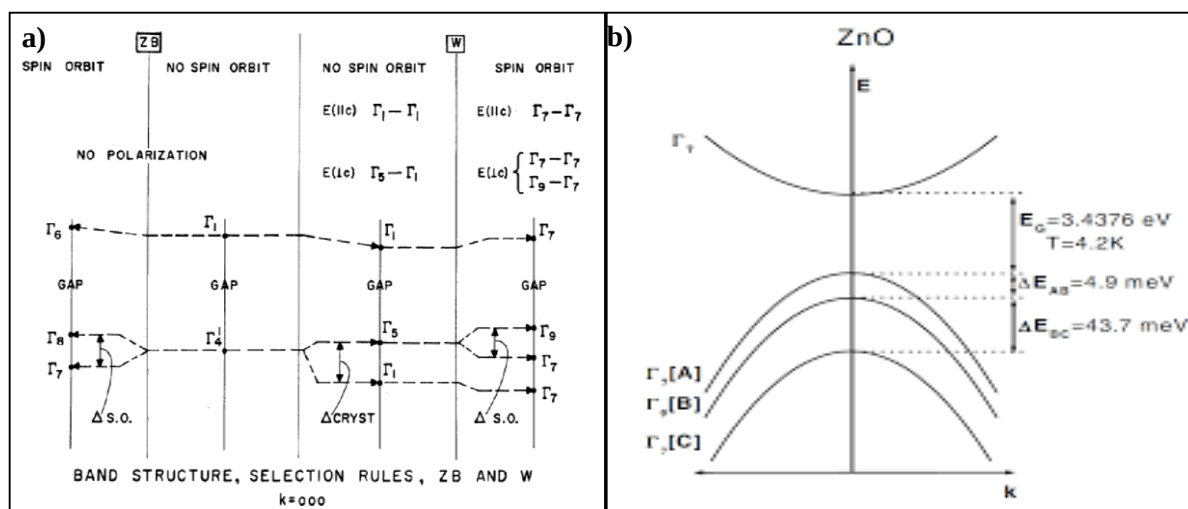


Figure 12: (a) Structure Wurtzite (W) et (b) Structure de la bande de valence de ZnO au voisinage du point Γ (divisée en trois sous- bandes).

Les excitons A et B proviennent de l'interaction spin orbite, alors que l'exciton C est le résultat de l'effet du champ cristallin sur la structure de la bande de valence. La transition des excitons A et B est attribuée consécutivement, aux sous bandes de valence Γ_7 et Γ_9 (Figure 12b). Une autre représentation des différentes transitions est rapportée dans la littérature (Figure 13). La structure de bande correspond à la levée de dégénérescence due à l'application du champ cristallin.

Les différentes caractérisations qui ont été réalisées ont eu pour but de mieux appréhender les différents phénomènes physiques à l'œuvre dans le matériau principalement pour mieux comprendre et maîtriser le dopage de type p.

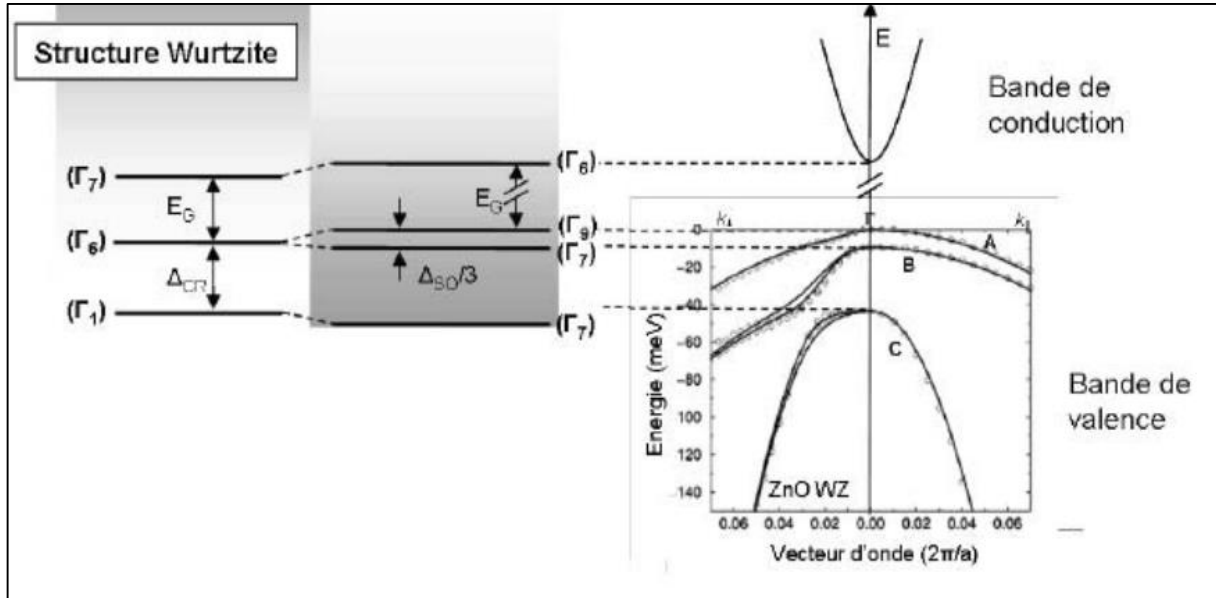


Figure 13: la structure de bandes dans les structures zinc wurtzite.

La référence zéro du pseudo-potential de O^{6+} correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [40-37]. Les différences E_{gA} , E_{gB} et E_{gC} des niveaux d'énergie entre la bande de conduction et les bandes de valence sont données dans le tableau 3. A température voisine de $0^0 K$ (1,6), l'énergie E_g du gap direct de ZnO est égale à 3,437 eV. Il convient de noter que E_g diminue, lorsque la température augmente. Cette diminution de E_g avec la température (T) est suggérée être due à la dilatation thermique qui engendre une augmentation des paramètres de la maille. Il faut noter aussi, que cet effet de T sur E_g augmente les interactions électrons-photons. En général, l'énergie de la bande interdite associée à ZnO obéit à la loi semi-empirique de Varshni [6] qui donne la relation $E_g=f(T)$ relative aux semi-conducteurs :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

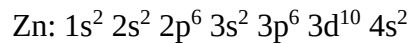
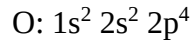
Pour ZnO, on a $\alpha = 0,00067$ et $\beta = 672$.

CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZNO ET COMPOSITES

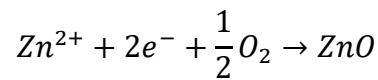
Tableau 3: Les différences E_{gA} , E_{gB} et E_{gC} , d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence de ZnO ; $\Delta E = E_{gi} = E_g - E_i$ avec $E_i = E_A, E_B, E_C$

ΔE	Energie (eV)
E_{gA}	3,437
E_{gB}	3,442
E_{gC}	3,481

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène correspondent à la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La liaison ionique Zn-O est assurée par la mise en commun du doublet 4s de l'atome de zinc avec l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène. La réaction de formation stoechiométrie de ZnO est la suivante :



Généralement, La méthode CLOA (Linear combinaison of Atomic Orbitals) permet d'approcher la structure de bandes de ZnO. La combinaison des orbitales 2p de O et 3d de Zn forment les liaisons π_p liantes et π_p^* antiliantes. C'est l'orbitale 2p de O qui est prédominante et contribue principalement à π_p formant le sommet de la bande de valence (BV), alors que la combinaison de l'orbitale 2s de l'atome d'oxygène et 4s de l'atome de Zn, forment les orbitales liantes (σ_s) et antiliantes (σ_s^*). On note que l'orbitale 4s du métal est prédominante et contribuera principalement à la formation de σ_s^* formant le bas de la bande de conduction (BC). La figure 14 montre le diagramme énergétique de ZnO où le gap E_g correspond à l'écart entre σ_s^* et π_p .

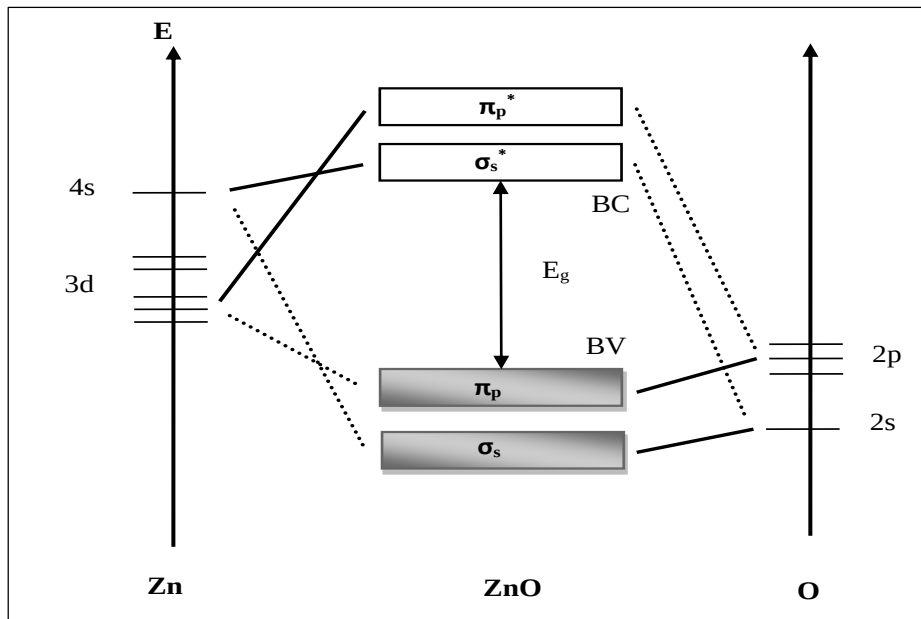


Figure 14: Diagramme approché de la structure de bandes de ZnO.

Une approche simple basée sur ce diagramme, montre que la bande de valence est composée principalement des orbitales 2p de O, alors que la bande de conduction est constituée de l'orbitale 4s de Zn. Par conséquent, c'est le déplacement des électrons le long des orbitales 4s, qui est à l'origine de la mobilité des électrons dans ZnO amorphe. Il apparaît important d'indiquer que des transistors à base de dépôts d'oxydes amorphes, transparents et conducteurs (TCO), sont élaborés sur substrat de papier [41- 42].

Les massifs élaborés par voie humide présentent les meilleures qualités cristallines. La présence d'impuretés dans ZnO est liée au processus de synthèse mis à profit. L'introduction de ces impuretés dans ZnO est susceptible de modifier le nombre de porteurs libres et de contrôler la conductivité. Il faut noter à cet égard que certaines impuretés métalliques et les défauts de réseau donnent lieu à des niveaux d'énergie au centre du gap. Ces niveaux dits "profonds" constituent des "centres de recombinaison". La recombinaison électron-trou est contrôlée par deux processus dont l'un, concerne la recombinaison directe qui est suivi de l'émission de photons, alors que l'autre mécanisme est la recombinaison indirecte. Cette recombinaison a lieu à travers un niveau situé dans la bande interdite (B_I), dit centre de recombinaison.

En conclusion de ce paragraphe, les imperfections et impuretés sont à l'origine de la conduction de type n du réseau cristallin de ZnO. Ces imperfections sont dues au défaut de maille créés par dopage, par des lacunes d'oxygène et par insertion des ions Zn^{2+} en excès

[18]. À cet égard, il faut noter que le dopage souvent adopté, concerne la substitution des ions Zn^{2+} par d'autres cations de plus grande valence, mais de rayon ionique similaire ou plus faible. Dans ce dopage, le métal incorporé dans les sites zinc du ZnO, est un donneur d'électrons.

Lacunes d'oxygène

Les lacunes d'oxygène correspondent à des défauts ponctuels intrinsèques qui sont les plus courants dans l'oxyde de zinc. À l'équilibre thermodynamique, ces lacunes existent sous deux formes stables qui correspondent à des niveaux profonds (0,18 et 0,87 eV). Ces niveaux ne sont pas impliqués dans la conduction de type n [12]. Ces lacunes sont des sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Chaque site vacant est associé à deux électrons dans le réseau à proximité immédiate de l'atome de Zn. Ces électrons de la bande de valence peuvent facilement être excités pour transiter vers la bande de conduction. La conduction peut être améliorée en procédant à la réduction chimique des atomes O, conduisant ainsi à une augmentation du nombre de trous [18]. Des défauts ponctuels plus complexes, tels les systèmes de lacunes d'oxygène associés à un ou plusieurs atomes de dopants ou l'existence de couples impuretés – lacunes d'oxygène, sont susceptibles de jouer parfois un rôle électrique dans certains oxydes tels les oxydes de terres rares [43]. Dans le cas de ZnO pur, des études théoriques montrent que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel, sont considérés comme des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [44].

Il convient toutefois de limiter la teneur en oxygène afin d'éviter l'oxydation de Zn. En outre, le dopage de ZnO avec certains éléments métalliques trivalents tel Al (III), permet de réduire la teneur des cations Zn^{2+} en position interstitielle. Le passage en solution de ces cations est un handicap majeur lié à l'usage de l'oxyde de zinc, en tant que conducteur transparent. Cette mise en solution est contrôlée principalement par l'oxydation de Zn pouvant provenir d'agents contaminants tels que l'oxygène [45]. Des efforts doivent être déployés en vue de pallier la faible longévité due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

Effet des impuretés :

Dans un conducteur un électron libre possède une énergie cinétique suffisante pour pouvoir circuler librement dans le cristal, son niveau d'énergie cinétique correspond à la bande de conduction. La largeur de la bande interdite E_g est nulle, il y a alors un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence.

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est à l'état pur. Les propriétés électroniques sont contrôlées exclusivement par les interactions "rayonnements – matrice d'oxyde", alors que celle des infimes impuretés, est négligeable. Les électrons de la bande de conduction qui proviennent intégralement de la bande de valence laissent des trous qui leur sont associés. Dans un semi-conducteur intrinsèque le nombre de ces électrons est égal à celui des trous. Le comportement diélectrique de l'oxyde de zinc est fortement influencé par la concentration des cations introduits. Les couches d'oxydes pures de meilleures conductivités sont obtenues pour de fortes teneurs en porteurs de charge libres (électrons). La nature de ces défauts mérite d'être examinées dans plusieurs cas. Il est suggéré à propos de la déviation par rapport à la stœchiométrie, qu'elle est associée aux lacunes d'anions ou à l'excès de cations en position interstitielle [46].

À la température $T = 0^0 \text{ K}$, seuls les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi (E_{Fi}), sont occupés dans un semi-conducteur intrinsèque. Lors d'un dopage de type n, les niveaux de Fermi sont déplacés vers la bande de conduction, et vers la bande de valence dans le cas d'un dopage de type p (figure 15). Si le niveau E_{Fi} , est situé dans la bande interdite, les niveaux de la bande de conduction sont vides, et le matériau considéré est alors isolant.

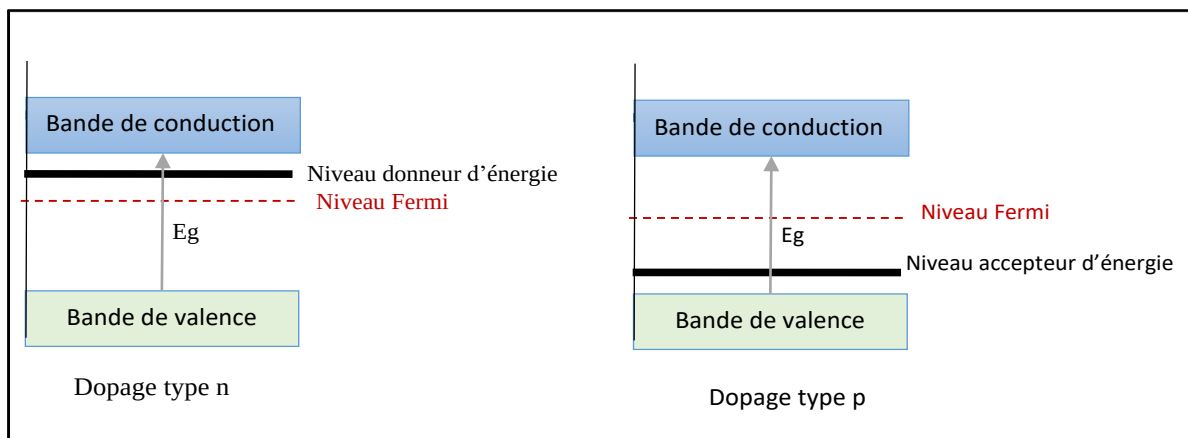


Figure 15: : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs de type n et p

Pour des températures plus élevées que 0^0 K , certains niveaux supérieurs à celui de Fermi sont susceptibles d'être occupés. L'énergie d'excitation nécessaire pour accéder à ces niveaux peut provenir de l'agitation thermique. L'énergie de cette excitation est donnée par la relation de Boltzmann :

$$E = kT$$

CHAPITRE I : ÉLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZNO ET COMPOSITES

Liée à la température T , en K, est, avec k , la constante de Boltzmann, qui égal à $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

La densité (n) des électrons libres dans la bande de conduction, et celle (p) de trous dans la bande de valence sont donnés par :

$$n = N_c e^{-\frac{\Delta E_n}{kT}}$$

$$p = N_v e^{-\frac{\Delta E_p}{kT}}$$

Les niveaux E_n et E_p désignent respectivement le niveau de la bande de conduction et de valence.

$$\Delta E_n = E_c - E_{Fi}$$

$$\Delta E_p = E_{Fi} - E_p$$

N_c et N_v sont les densités effectives d'états.

Pour un semi-conducteur intrinsèque, on a $n=p$, ce qui permet d'écrire :

$$n \cdot p = n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} \text{ avec } E_c - E_p = E_g$$

n_i est la concentration intrinsèque qui permet de trouver la valeur de N_c et N_p

$$N_c = 2 \frac{(2\pi m_n kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

$$N_p = 2 \frac{(2\pi m_p kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

m_n et m_p sont les masses apparentes de l'électron et du trou, respectivement. h est la constante de Planck.

1.2.3 Les propriétés chimiques et catalytiques :

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des

températures élevées [47]. Pour garder la transparence, et donc de bonnes propriétés optiques, il faut éviter l'utilisation des températures élevées.

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,) [48].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz toxiques tels que H_2S , CO_2 , H_2 et CH_4 [49]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique dans certaines réactions d'oxydoréductions naturelles comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [50], ou encore l'oxydation des phénols ou de fer (II) par l'oxygène dissout [51]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [52].

Des travaux plus récents ont étudié de nouvelles mises en forme de ZnO (poreux) pour des applications en tant que catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [53].

Partie 2 : synthèse des nanostructures à base d'oxyde de Zinc

2.1 Méthode d'élaboration des poudres d'oxyde

2.1.1 Méthode de sol-gel

De nombreux chercheurs à travers le monde s'intéressent à la méthode sol-gel. Cette méthode produit des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. Le procédé « sol-gel » correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé « gel » [54]. Par définition : « Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation ».

« Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de particules sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique ».

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

a. Voie inorganique ou colloïdale

Dans cette procédure, le sol-gel est obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) est réalisé par la méthode dite « Déstabilisation de Solution Colloïdale » (DSC).

Ce procédé est basé sur la dispersion, dans un liquide, de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm. L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau dissout et les remplacer par de nouveaux liens avec ses propres molécules, ce qui conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté.

La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

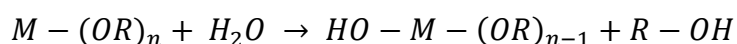
b. Voie métallo-organique ou polymérique

Ces procédés sont obtenus à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Les précurseurs utilisés sont principalement des alkoxydes de formule chimique $(OR)_n$, obtenue par combinaison d'un métal M de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$, ils sont mis généralement en solvant alcoolique (R-OH) permettant l'obtention d'une solution homogène, puis le mécanisme est de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent selon les deux réactions suivantes.

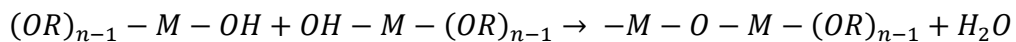
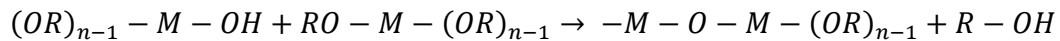
• **Réaction d'hydrolyse :**

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération de groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante [55] :



• Réaction de condensation

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont se lier entre eux par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l’eau ou de l’alcool et entraînera la création des ponts M-O-M. Ceci conduit à la formation d’un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n’ont pas encore réagit. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante [55] :



Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure 16.

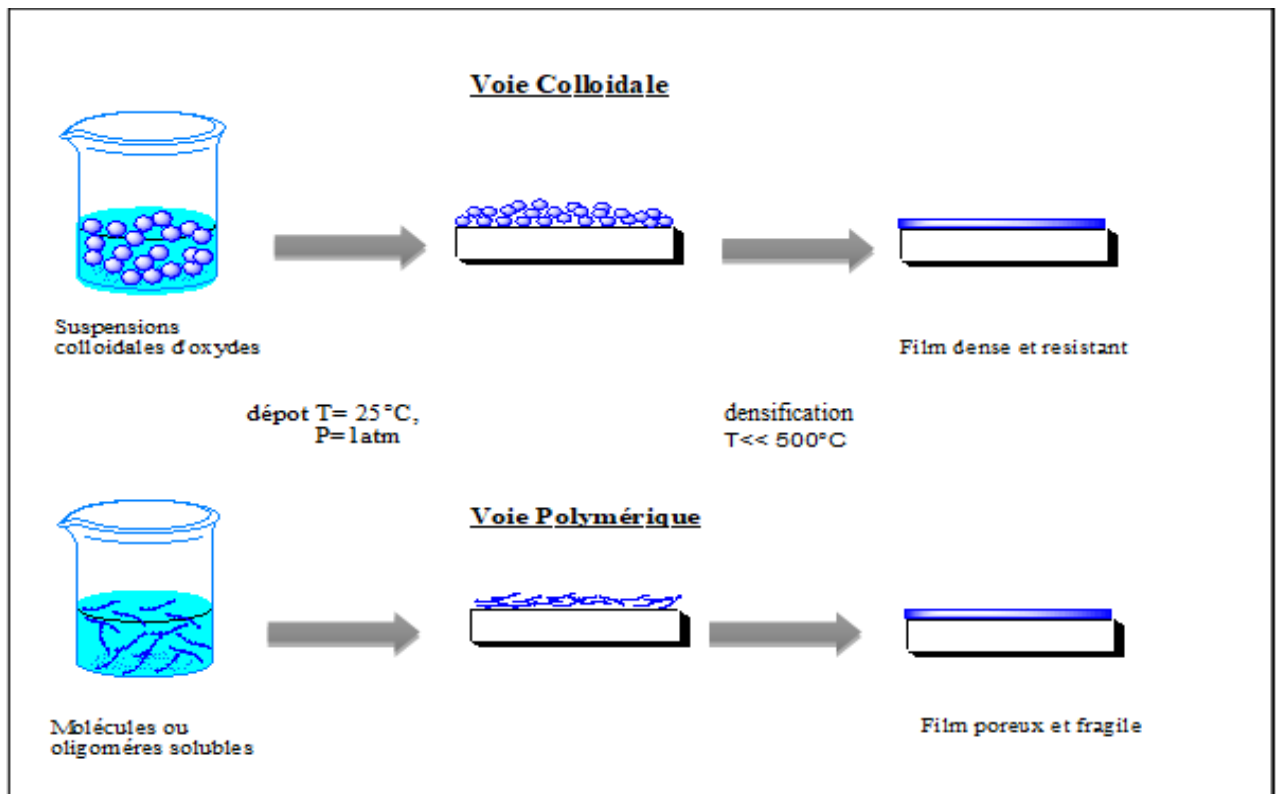


Figure 16: Schéma représentant les différentes voies de sol-gel.

Une fois le sol obtenu, l’étape de condensation va provoquer la formation du gel. À partir de là, deux types de séchage peuvent être envisagés.

Le premier séchage est un séchage naturel, il s’effectue sous chauffage à pression atmosphérique. Cette technique a tendance à densifier le gel et à déstructurer son architecture. Elle induit la formation d’un gel sec et amorphe appelé xérogel [56].

Le deuxième séchage qui peut être utilisé est le séchage supercritique. Il est nécessaire d'être à des températures et pressions supérieures au point supercritique du solvant utilisé. Aux valeurs supercritiques, la phase vapeur et la phase liquide ne sont plus identifiables et ne forment qu'une phase. Cela permet d'obtenir un aérogel dont la structure ne s'effondre pas et qui est principalement composé d'air [56].

2.1.2 Méthode de précipitation

Ce procédé comprend deux étapes principales : (1) une synthèse chimique en phase liquide, qui détermine la composition chimique et (2) un traitement thermique qui détermine la structure cristalline et la morphologie. Le procédé consiste à mélanger des matériaux précurseurs dans des solutions aqueuses ou non aqueuses (généralement un chlorure, un oxychlorure ou un nitrate) à une température ambiante trop basse pendant plusieurs heures. La réaction chimique (réduction, oxydation, hydrolyse, etc.) permet un contrôle précis de la composition chimique. Ensuite, une base concentrée (par exemple, KOH, NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, urée, etc.) est ajoutée, ce qui conduit à la précipitation des hydroxydes de métaux correspondants avec une faible solubilité dans le solvant. Ensuite, on laisse les particules vieillir pendant des heures ou des jours, ce qui permet la croissance des particules [57].

La poudre de précurseur est soumise à un traitement thermique à température élevée pendant plusieurs heures afin de déterminer la structure cristalline finale et la morphologie du nanomatériau.

2.1.3 Méthode solvothermale et hydrothermale

Les méthodes hydrothermales sont appliquées pour la formation d'oxydes métalliques. La méthode hydrothermale a été considérée comme l'une des techniques pratiques, car elle permet non seulement d'éviter les instruments spéciaux, les processus compliqués et les conditions de préparation difficiles, mais offre également un bon contrôle de l'homogénéité, de la taille des particules, de la composition chimique, de la phase et de la morphologie, des produits résultants.

Le procédé consiste à dissoudre des sels et des complexes de métaux précurseurs dans de l'eau (hydrothermale) ou dans un solvant (solvothermale) chauffé à haute température et sous pression dans des récipients fermés (par exemple des autoclaves). La réaction chimique est effectuée pendant plusieurs heures (généralement entre 6 et 48 heures), ce qui conduit à la nucléation et à la croissance des nanoparticules. Ces réactions produisent généralement des nanoparticules avec des structures cristallines relativement non contaminées et ne nécessitant

donc pas de purification ou de recuit post-traitement, mais peuvent avoir une distribution de taille plus large si un traitement spécial visant à contrôler la taille n'est pas appliqué.

Une combinaison de méthodes peut être utilisée. Par exemple, des sol-gels, une microémulsion ou des précipités colloïdaux peuvent être utilisés en tant que précurseurs dans les processus solvothermale ou hydrothermale. De plus, en fonction de la température hydrothermale, les poudres synthétisées peuvent être anhydres, cristallines ou amorphes [58].

2.2 Méthodes de dépositions de couche mince par voies colloïdale (sol-gel inorganique)

Le dépôt de film à partir de solution colloïdale est un élément très important car il est l'intermédiaire entre la synthèse et le dispositif.

Les techniques de dépôt concernant ces colloïdes sont nombreuses, et ont chacune leurs caractéristiques, que ce soit le volume de solution utilisée la rugosité ou l'épaisseur de la couche, ou production de plusieurs couches.

De nombreuses méthodes de dépôt de colloïdes ont été explorées. Parmi ces méthodes on cite : spin-coating [59], dip-coating [60] et doctor blade [61].

2.2.1 Dépôt par spin-coating :

La technique du spin-coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotation. Le principe du spin-coating est le suivant : on dépose une goutte d'une solution au centre d'un substrat préalablement fixé par aspiration sur une tournette puis par force centrifuge une majeure partie de la solution va se disperser et s'évaporer, permettant l'accroche d'une couche très fine et de rugosité faible sur le substrat.

Les paramètres importants pour cette technique est la vitesse de rotation et la durée de centrifugation. La vitesse de rotation influe sur :

- L'épaisseur du film. Plus on tourne vite, plus le film est mince. Cependant, la viscosité du composé entre ici en jeu car un produit plus visqueux nécessitera une vitesse plus élevée pour étaler le produit ;
- La rugosité du film. Comme la rugosité est directement induite par la cinétique d'évaporation, il est important que la quantité présente de produit sur le substrat avant le séchage soit contrôlée pour éviter des variations d'épaisseur trop importante ;
- La durée de rotation est également très importante car elle doit être ajustée en fonction du point d'ébullition du solvant. Un solvant à haut point d'ébullition

nécessitera plus de temps pour que tout le solvant s'évapore et que le film soit sec. Il est impératif que le film soit sec à l'arrêt de rotation de l'appareil afin que le film obtenu soit uniforme. La figure 17, présente le processus de dépôt par spin-coating.

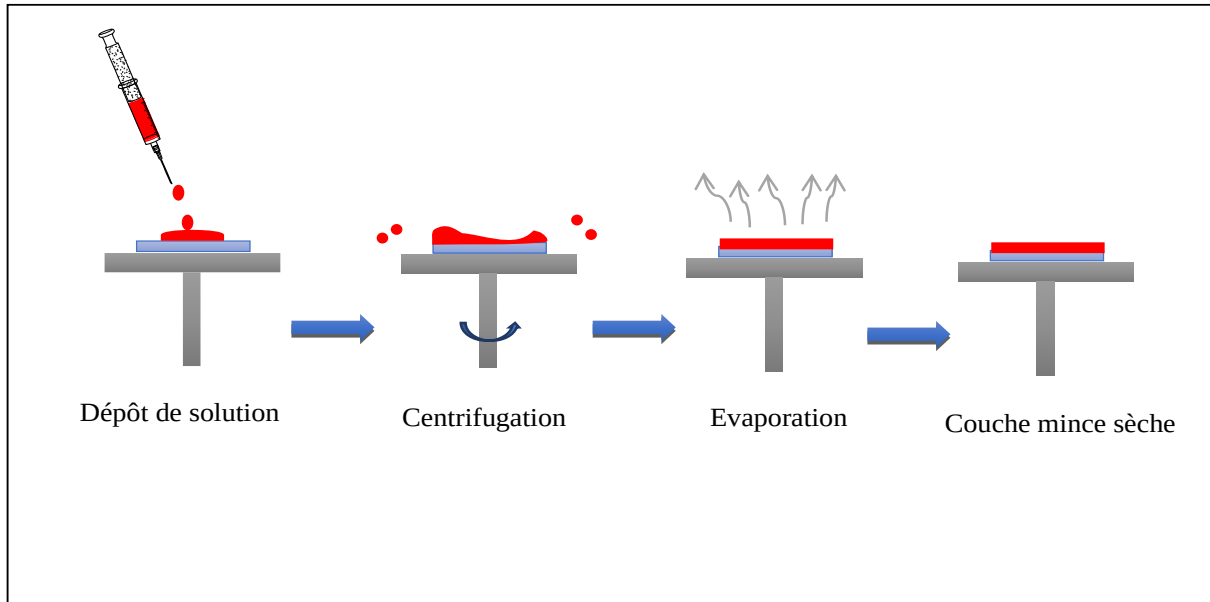


Figure 17 : Schéma de principe du spin-coating

Les avantages du spin-coating sont de produire un film très fin, mince et uniforme, tandis que l'inconvénient est la difficulté avec des échantillons de grande surface. Par le procédé spin-coating, l'épaisseur souhaitée du film peut être obtenue. L'épaisseur de la couche dépend de nombreux paramètres différents, et l'équation suivante montre comment ces paramètres affectent l'épaisseur [59] :

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0}\omega^2}\right)$$

Où h est l'épaisseur, ρ_A est la densité du liquide volatil, η est la viscosité de la solution, m est le taux d'évaporation, et ω est la vitesse angulaire. Comme le taux d'évaporation est calculé expérimentalement, une équation plus simple a été suggérée comme indiqué ci-dessous

$$h = A\omega^{-B}$$

2.2.2 Dépôt par Dip-coating :

Le dépôt par dip-coating, inspiré par le dépôt couche par couche a d'abord été développé pour les poly-électrolytes mais a ensuite été généralisé aux autres matériaux [60].

Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois

afin d'obtenir des couches épaisses [60]. La figure 18, représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir : Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

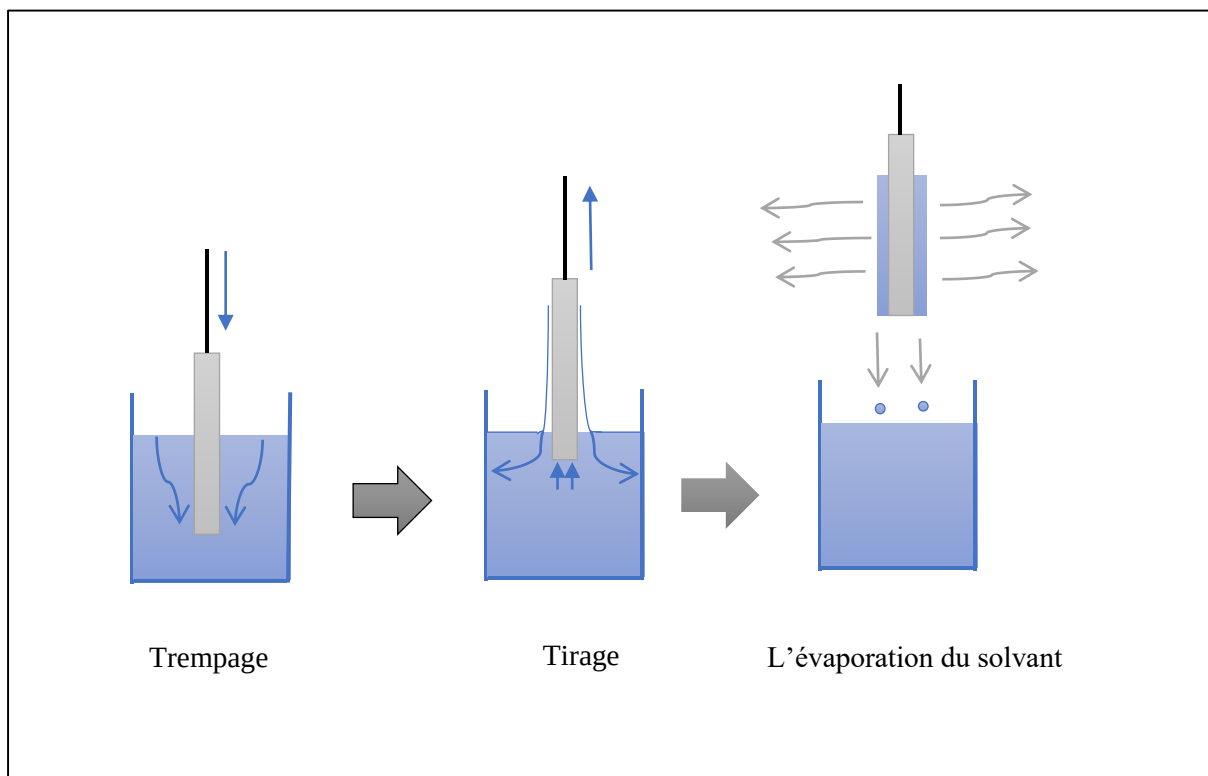


Figure 18: Représentation schématique du principe de dépôt par Dip-coating.

Les changements subit par le film déposé par dip-coating sont le changement de produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

2.2.3 Dépôt par Doctor-Blade

Le dépôt par doctor blade ou « tape casting » est une des techniques largement utilisées pour la production de films minces de grande surface spécifique sur des substrats rigides ou souples. 'Doctor blade' est un processus relativement nouveau qui a été développé à l'origine dans les années 1940 comme méthode de production de fines couches de matériaux piézoélectriques et de condensateurs [61]. Cette méthode de dépôt est actuellement largement utilisée pour fabriquer des cellules solaires.

Le principe de doctor-blade est que la suspension de particules inorganiques est déposée sur le substrat à l'aide d'une micropipette placée à une distance fixe de la surface. Une lame se déplace linéairement sur le substrat à une vitesse constante permettant l'étalement de la

solution et la production d'un film humide qui sèche en raison de l'évaporation du solvant (Figure 19).

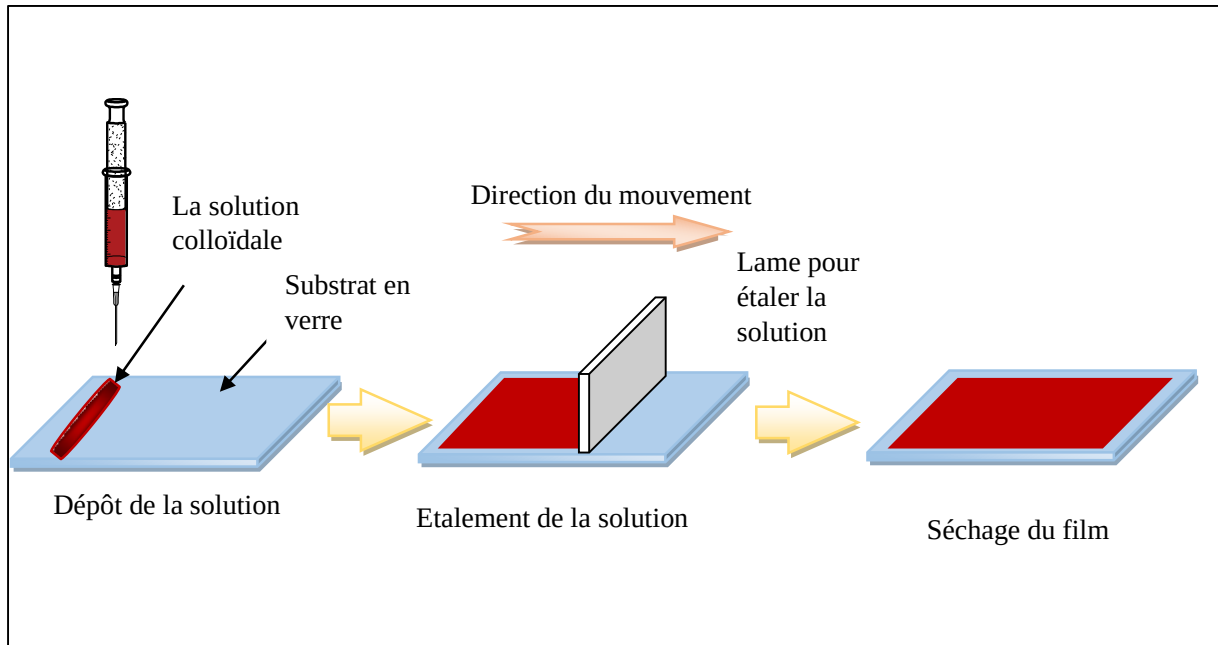


Figure 19: Schéma de fonctionnement du doctor blade.

Paramètres de dépôt des couches par Doctor-blade

Ces études expérimentales pour la constitution de couche mince ont permis d'identifier les paramètres importants jouant sur la qualité du dépôt :

Avant le procédé, La constitution de la pâte est très importante : les choix du solvant, de la poudre, du liant, du plastifiant et du dispersant influent directement sur le dépôt final.

Pendant le procédé, les paramètres mis en jeu sont : l'agitation de la pâte avant dépôt (le contrôle de sa viscosité), la vitesse du dépôt par la lame, la nature de la lame et sa distance par rapport au substrat, ainsi que la température du substrat pendant le dépôt (généralement indexée sur le point d'ébullition du solvant).

Quelques étapes complémentaires permettent d'améliorer la qualité du dépôt : une action mécanique (laminage, brossage, pressage), ou une action thermique (recuit ou frittage).

Partie 3 : Bref principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les propriétés de l'oxyde de zinc sont intéressantes pour son application dans des cellules solaires, notamment sa capacité à croître sous formes de nanostructures à l'échelle nanométrique par des techniques de dépôt bas coût et facilement adaptables en milieu

industriel et également en raison de sa stabilité, de sa conductivité élevée, de son affinité électronique élevée et d'excellente mobilité électronique.

Ci-dessous, nous faisons un bref rappel sur la propriété photovoltaïque et son exploitation.

3.1 Énergie de photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque désigne la transformation d'une source d'énergie lumineuse en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques. Cette conversion se fait par un phénomène appelé « l'effet photovoltaïque », il a été découvert par Alexandre-Edmond BECQUEREL en 1839, décrit par Heinrich HERTZ en 1887 et développé par Albert EINSTEIN en 1905 (Prix Nobel en physique 1921) [62, 63]. L'effet photovoltaïque est la création d'un courant ou d'une tension par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour que cet effet ait lieu, il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite [64].

3.2 Principe de l'effet photovoltaïque et la jonction p-n

Les matériaux photovoltaïques sont des matériaux semi-conducteurs caractérisés par leur largeur de bande interdite qui est l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Sous illumination, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure ou égale la valeur de la bande interdite. Seulement lorsque les électrons passent de la bande de valence vers la bande conduction, ils laissent dans cette bande de valence des trous. Il y a donc formation d'une paire électron/ trou libre. Cela est possible en mettant en contact deux semi-conducteurs dopés p (conductivités par les trous dans la bande de valence) et n (conductivités par les électrons dans la bande de conduction), afin de créer une jonction p-n (Figure 20) [65, 66].

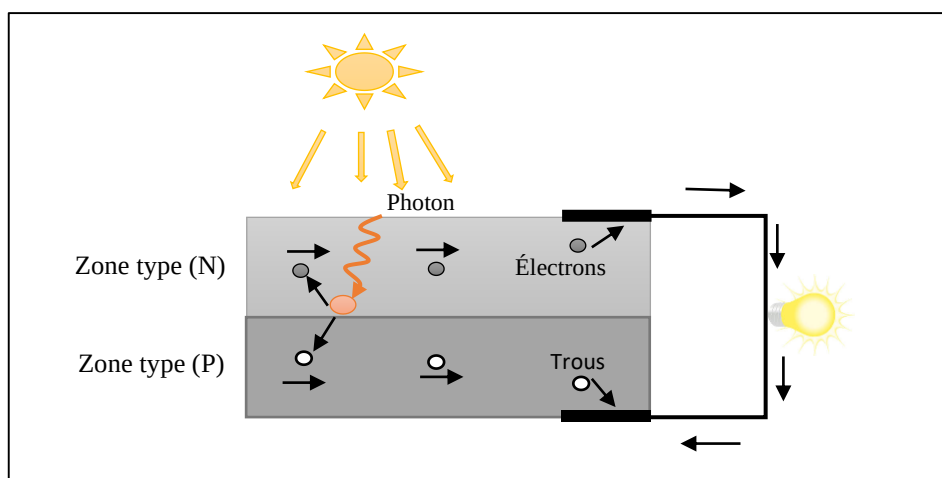


Figure 20: schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composé d'une jonction p-n

Les cellules photovoltaïques sont réalisées à partir de nombreux matériaux semi-conducteurs qui peuvent être inorganique, organique ou hybride. L'objet de notre étude constitue un des axe hybrides, Il s'agit d'une nouvelle filière appelée les cellules solaires à colorant. Ces cellules ont attiré l'intérêt du milieu de recherche et des industriels en photosynthèse pour convertir un photon solaire en électron grâce à une molécule photo-active greffée sur un oxyde semi-conducteur. Déposés sur du verre conducteur, les dispositifs présentent une structure qui peut être transparente et colorée, et ils sont capables de convertir de manière assez efficace de l'énergie dans des conditions d'éclairements variables.

3.3 Les cellules solaires à colorant (dye Sensitize Solar Cells – DSSC)

Ils sont généralement appelés en anglais DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Grätzel, En 1991, O'Regan et Grätzel [67] ont élaboré une cellule solaire basée sur des nanoparticules de TiO_2 sensibilisée par une monocouche de colorant (Dye Sensitized Solar Cells ou DSSC). La cellule solaire sensibilisée aux colorants (DSSC) est devenue une alternative prometteuse aux cellules solaires commerciales en raison de leur faible coût de production et de leur facilité de fabrication, respectueuse de l'environnement [68-69]. Jusqu'à maintenant les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque obtenus avec ce type de cellule solaire (DSSC) sont de 13 % [70].

Dans les cellules photovoltaïques, un colorant (C) de nature semblable à celle de la chlorophylle, impliquée dans la photosynthèse, est employé afin de récupérer l'énergie solaire sous forme de courant électrique. La sensibilité du semi-conducteur aux rayonnements lumineux est améliorée par un colorant (complexe de ruthénium ou colorant organique). Des électrons d'énergie comparable à celle de la bande de conduction d'un semi-conducteur sont obtenus. L'emploi du colorant vise à libérer des électrons dont l'énergie est au moins égale à celle de la bande de conduction du semi-conducteur. Pour éviter la dispersion des électrons libérés, ces derniers sont canalisés dans une seule direction par l'usage d'un semi-conducteur fixé sur l'anode qui est une plaque de verre conducteur. Une cathode est associée à l'anode pour que le colorant puisse récupérer l'électron perdu. Cette cathode est une lame de carbone en contact avec un couple redox, qui le plus souvent correspond à $(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$. Ce couple libère un électron dont l'énergie est égale à celle de la bande de valence du colorant, mais inférieure à l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants, sous l'action de la lumière, est donc l'apparition du photo-courant.

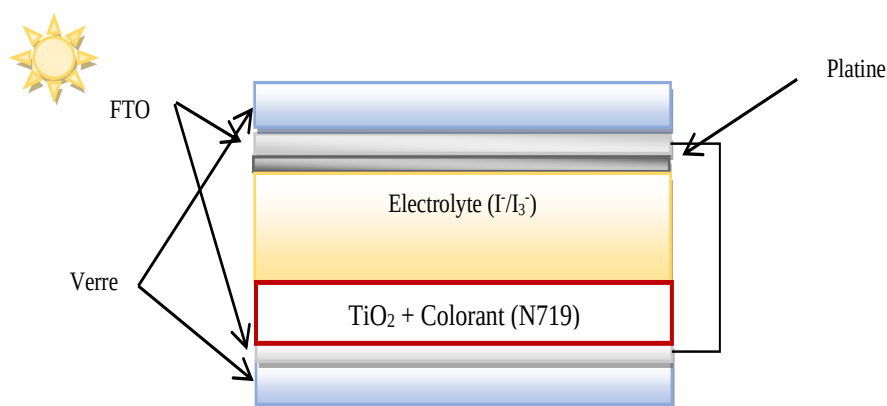
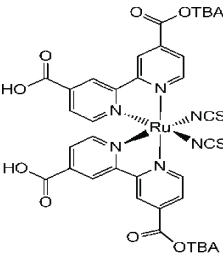
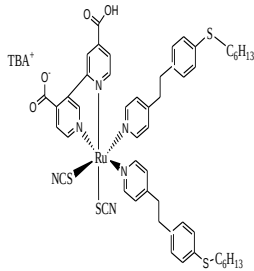
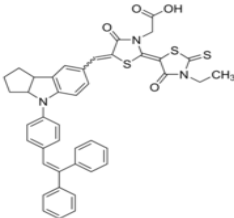
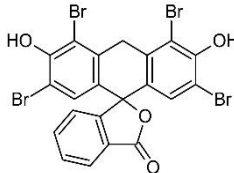
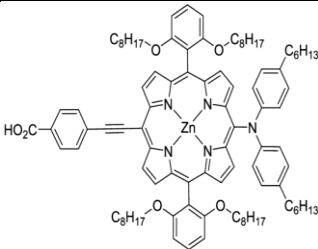


Figure 21: Schéma de la cellule solaire nanocristalline à colorant basée sur les nanoparticules de TiO_2 .

Il n'existe pas de colorant « universel » qui répond à tous ces critères pour la large variété d'oxydes disponibles. Il faut donc trouver le bon colorant pour chaque semi-conducteur, ce qui n'est pas une tâche facile. Sur cette base, des recherches approfondies ont été menées ces dernières années pour concevoir de nouveaux colorants photosensibles. Les colorants les plus utilisés dans la littérature peuvent être classés par famille et leurs caractéristiques sont consignées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Exemple de familles de colorants et différents semi-conducteurs avec des résultats de performance de DSSC.

Famille	Colorant	Formule chimique de colorant	Oxyde	Rendement	Référence
---------	----------	------------------------------	-------	-----------	-----------

Complexe de métaux de transition	N719		TiO ₂	11,5%	[83]
	TG6		ZnO	5,3%	[84]
Indoline	D149		TiO ₂	7%	[85]
			ZnO	5,6%	[86]
Fluorescéine	Eosine Y		ZnO	2,58%	[87]
Porphyrines	YD2-o-C8		TiO ₂	12,3%	[87]

3.3.1 Mécanisme de fonctionnement

Le fonctionnement d'une telle cellule est différent des cellules classiques inorganiques, elles sont qualifiées de dispositif photo électrochimique. La différence est liée au colorant qui est composé de molécules (organiques et inorganiques). Les tâches sont dissociées avec le colorant comme absorbeur de photons et le semi-conducteur comme conducteur ou transporteur d'électrons au circuit externe. La Figure 22 montre le principe de fonctionnement de la cellule par représentation des niveaux d'énergie.

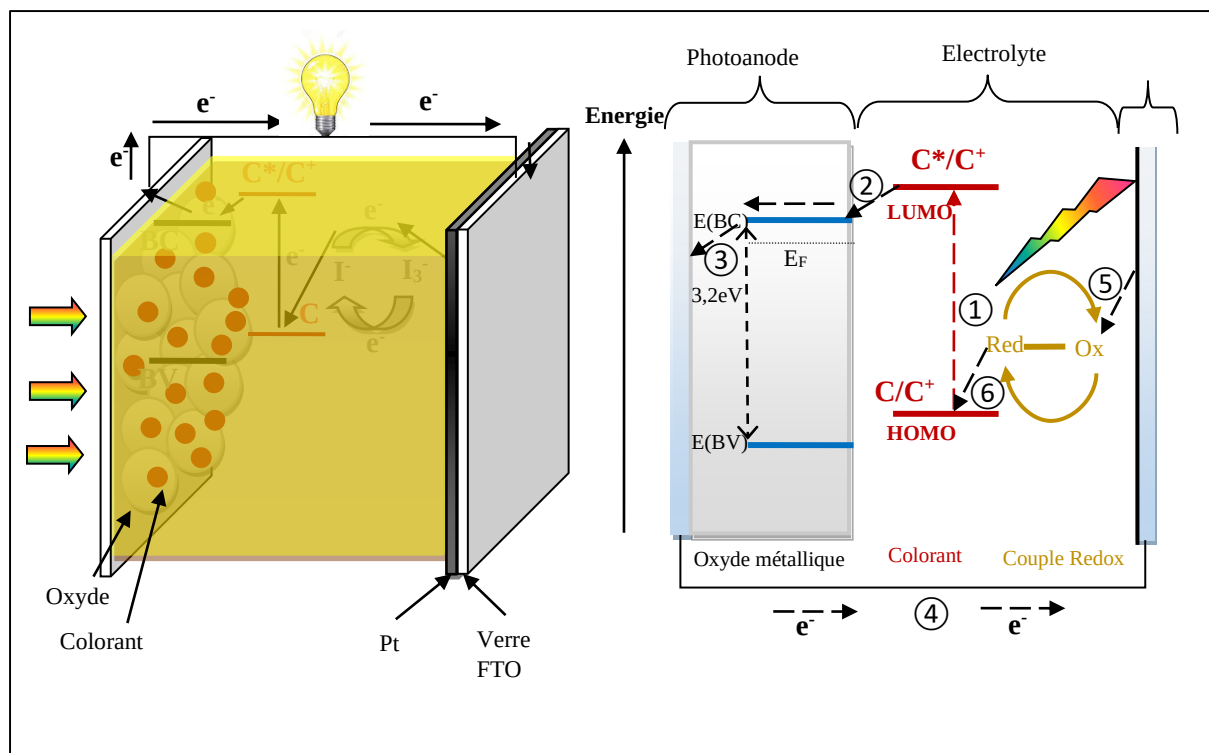


Figure 22: (a) Schéma et (b) principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. Les valeurs numériques correspondent au couple $\text{TiO}_2/\text{N719}$.

Après irradiation $h\nu$, le colorant excité (C^*) libère un électron qui est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Le colorant joue le rôle d'un absorbeur de photons, alors que le semi-conducteur assure le transport d'électrons au circuit externe.

Le mécanisme photoélectrochimique mis en jeu dans la photo oxydation du colorant (C) intervient dans l'électrolyte non aqueux d'une cellule type n selon les étapes suivantes :

Phénomènes à l'anode :

① Lors de l'éclairement de la cellule, un photon d'énergies $h\nu$, le colorant passe d'un état fondamental (C) à un état excité (C^*) par absorption d'un photon. Cette photo-excitation engendre la promotion d'un électron depuis l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) formant une paire électron/trou.

Absorption : $\text{C} + h\nu \rightarrow \text{C}^*$

② L'énergie de l'orbitale LUMO étant supérieure au bas de la bande de conduction (BC) du semi-conducteur de type n, Le colorant excité injecte alors un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur passant ainsi d'un état excité (C^*) à un état oxydé (C^+).

Injection d'électron : $\text{C}^* \rightarrow \text{C}^+ + e_{CB}^-$

③ La diffusion de l'électron photo généré à travers la couche poreuse du semi-conducteur vers le substrat conducteur (FTO).

Diffusion des électrons : $(e^-)_{semi-conducteur} \rightarrow (e^-)_{FTO}$

④ La collecte des électrons dans un circuit extérieur et leurs transferts à la contre-électrode (CE)

Transfert des électrons : $(e^-)_{FTO} \rightarrow (e^-)_{CE (Pt)}$

Phénomènes à la cathode :

⑤ Le médiateur rédox capte l'électron au contact de la contre électrode en platine qui catalyse la réaction de réduction du médiateur d'un état Ox (I_3^-) à un état Réd (I^-)

Réduction : $(e^-)_{CE (Pt)} + Ox \rightarrow Réd$

⑥ Le médiateur réduit (Réd) régénère le colorant oxydé (C^+) par un transfert électronique retrouvant ainsi leur état fondamental respectif (Ox et C).

Régénération : $Réd + C^+ \rightarrow Ox + C$

L'électron libéré par le colorant dans la bande de conduction de semi-conducteur, conduit à la création d'un courant électrique extérieur dirigé de la cathode vers l'anode. L'électron du colorant excité est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur permettant ainsi la création d'un courant électrique sans consommation de matière. Ainsi, l'électron généré lors de la première phase du processus de photo-excitation du colorant se retrouve dans la dernière phase dans l'orbitale HOMO du colorant. Aucune consommation de l'un des constituants de la cellule n'a eu lieu. La circulation de l'électron dans la cellule solaire conduit à la création d'un courant et d'une tension électrique dite tension de circuit ouverte V_{OC} . Cette tension est définie comme la différence d'énergie entre le niveau de Fermi (E_f) qui est voisin du seuil bas de la BC du semi-conducteur, et le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur (E_{M/M^-}) [71].

$$E_f - E_{M/M^-} = Q \cdot V_{OC}$$

Q est la charge d'une mole d'électron.

3.3.2 Le choix de ZnO au lieu de TiO_2 :

Les DSSC classiques sont constituées d'une couche nanocristalline mésoporeuse de TiO_2 anatase de 12 μm d'épaisseur [72], qui possède une grande surface spécifique et par suite une grande surface d'adsorption du colorant sur les nanoparticules. Le TiO_2 est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances. Ainsi, le rendement de conversion sous irradiation solaire atteint plus de 10% pour le système le plus efficace décrit jusqu'à

maintenant. Par ailleurs, les films de TiO_2 présentent une limitation importante quant à leurs méthodes d'élaboration, nécessitant des synthèses par voie sol gel longue (>10h), ou par pyrolyse en four à très haute température (>500°C). Par conséquent, une attention considérable a porté sur la recherche et l'étude d'autres substituants appropriés pour TiO_2 [73-74].

Les motivations de l'emploi de ZnO comme photo anode dans les cellules solaires à colorant sont multiples :

- L'oxyde de zinc présente de nombreuses variétés morphologiques avec divers plans cristallins permettant de moduler la surface spécifique favorisant ainsi l'adsorption du colorant.
- Le ZnO a une meilleure mobilité électronique que TiO_2 l'anatase [75-76] et une température de frittage plus basse pouvant être égale à 350°C selon le protocole de préparation de la cellule.
- Il peut être synthétisé sous sa forme cristallisée dans des conditions plus douces que TiO_2 et offre ainsi un bas coût de fabrication et la possibilité d'utilisation de substrats flexibles.

Le Tableau 5 regroupe les propriétés comparées du ZnO et du TiO_2 .

Tableau 5: Propriétés physiques des oxydes TiO_2 anatase et ZnO Würtzite.

Propriété	ZnO	TiO_2	Reference
Structure Cristalline possible	Rocksalt, blende, Würtzite	Anatase, Rutile, Brookite	[77- 78-79]
Gap énergétique (eV)	3,4	3,2	[10- 80]
Mobilité électronique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	200	30	[75- 76]
Indice de réfraction	2	2,5	[87]
Point de charge nulle (pH)	6,4-9,4	5 ,5-6,5	[82-88]
Masse effective des électrons (m_e)	0,24	0,8	[84-85]

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons exposé dans un premier temps les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO), tel que les propriétés cristallographiques, structurales, optiques, électriques et catalytique. Dans un second temps, nous avons fait une présentation des différentes techniques d'élaboration de l'Oxyde de Zinc en poudre et en couches minces.

CHAPITRE I : ÉLEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET SYNTHÈSES DE ZNO ET COMPOSITES

Enfin, nous sommes terminés par les principales applications qui concernent les cellules solaires.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons privilégié le procédé sol-gel inorganique (ou colloïdale), pour la synthèse des poudres. Ce procédé présente l'avantage d'être écologique, peu coûteux et facile à mettre en œuvre. Le procédé de spray pyrolyse et doctor blade pour des couche mince de ZnO a aussi été mis à contribution dans certaines préparations.

CHAPITRE II : MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Introduction

Parmi les techniques d'élaboration, la synthèse colloïdale a suscité pour nous un intérêt particulier car c'est une méthode simple qui ne requiert pas des conditions expérimentales spécifiques et qui permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces et poudres). Cette grande diversité en termes des matériaux et en mise en forme, a rendu ce procédé intéressant dans les domaines technologiques. Ce chapitre est organisé en deux parties.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de l'influence de l'ensemble des paramètres du procédé colloïdale sur la morphologie, la taille, les propriétés structurales des nanoparticules et les propriétés optiques. Ainsi, dans ce qui suit nous allons développer le procédé que nous avons choisi pour notre étude : le procédé sol-gel inorganique (colloïdale) utilisé pour la préparation des poudres de ZnO dopées avec du lithium. La deuxième partie de ce chapitre décrit les caractérisations chimiques, structurelles, optiques et photovoltaïque des composites de ZnO/C et dopés élaborés pendant la thèse.

Partie 1 : Techniques expérimentales

Dans la synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et composite avec le carbone, nous avons opté pour la méthode colloïdale (sol-gel inorganique). Les couches minces sont synthétisées par doctor-blade. Nous avons préparé des poudres et des couches minces de ZnO/C et ZnO/C dopé au Lithium sur un substrat en verre.

1.1 Matières premières

Dans la première série nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- Chlorure de zinc : c'est la source de Zn^{2+}
- Acide citrique monohydrate : joue le rôle de défloculant pour maintenir les particules en suspension et constitue une source de carbone.
- Hydroxyde de sodium : il agit comme une variable de rapports molaires et ajusteur de pH.
- Hydroxyde de potassium : il agit comme une variable de rapports molaires.
- Perchlorate de lithium : c'est une source du dopant lithium.

Le tableau 6 représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés dans ce travail.

Tableau 6: Des propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs utilisés.

Produit	Masse Molaire (g/mol)	Densité (g/Cm ³)	Apparence	Formule brute	Origine	Pureté
Chlorure de zinc	136,286	2,91	Solide d'aspect variable, hygroscopique et blanc, incolore en monocristal	ZnCl ₂	BHD Chemicals Ltd	
Acide citrique	210,14	1,655	Cristaux blancs, faiblement déliquescents	C ₆ H ₈ O ₇ /H ₂ O	Merck's	99,8 %
Hydroxyde de sodium	40	2,1	Solide de formes variables, blanc, déliquescent, inodore	NaOH	Prolabo	99%
Hydroxyde de Potassium	56,1056	2,044	Solide blanc, déliquescent, inodore	KOH	Prolabo	99%
Perchlorate de lithium	160,44	2,43	Cristaux blancs inodores	LiClO ₄	Merck's	99%

1.2 Matériels utilisés :

Appareils de laboratoire utilisés au cours de ce travail sont :

- Un pH mètre de marque HANNA pH 210, muni d'une électrode de verre pour le contrôle permanent du pH des solutions.
- Une balance de précision ($\Delta m = 0,001g$).
- Four réglable à haute température pour la calcination des matériaux préparés.
- Étuve.
- Microonde cosmétique de marque Whirlpool M244.
- Un système de filtration sous un vide primaire muni d'un filtre microporeux.

1.3 Elaboration de composite ZnO/C par méthode colloïdale (sol-gel) à basse température.

Le nano-composite ZnO/C est préparé par la méthode colloïdale qui est relativement simple et peu coûteuse. À cet effet, une solution 0,7M de Zn(II) est préparée par dissolution

de ZnX ($X = (NO)_2, Cl_2$) dans une solution d'acide citrique de concentration comprise entre 0 et 1M. Des prises d'essais de volume 10 ml de cette solution, sont soumis à agitation pendant 30 min. Des systèmes $Zn-C_6H_8O_7-OH$ sont ainsi obtenus par ajout d'un volume bien donné de KOH ou NaOH de concentrations respectivement égales à 1,4 M. il apparaît important d'indiquer que cet ajout est effectué à température ambiante, et de façon spontanée rapide. Une alcalinisation lente aboutit à la formation d'un précipité et non à la solution colloïdale qu'on désire obtenir. Il convient de noter qu'un colloïde est formé, lorsque le rapport molaire $r = \frac{n_{OH}}{n_{Zn}}$ des concentrations de l'anion hydroxyde aux cations Zn^{2+} est tel que $6 < r \leq 8$. On note qu'à l'état massif le colloïde ainsi obtenu est de couleur blanche. Après filtration, le matériau est lavé à l'eau distillée puis étuvé à 40°C, pendant une durée de trois jours. Après cette opération de séchage, le solide est chauffé à 100°C pendant une heure, en broyant à chaque quinzaine de minutes. L'acide citrique est complètement éliminé du gel, dans ces conditions. Un précipité est susceptible d'être formé dans le cas d'un séjour prolongé du gel dans la solution, ou lors de l'irradiation du gel obtenu au micro-onde pour une durée comprise entre de 2 et 8 minutes. La figure 23 présente Le protocole expérimental suivi.

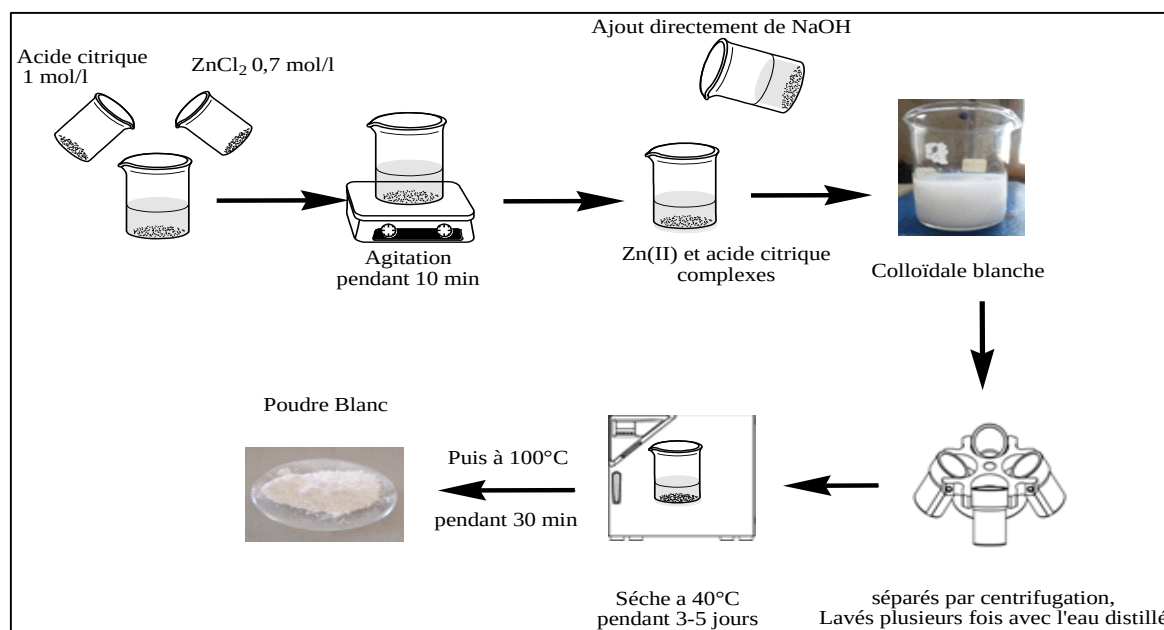


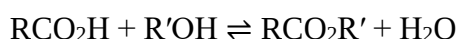
Figure 23: Étapes de synthèse par voie colloïdale de ZnO/C.

Remarque : L'ajout de l'hydroxyde de lithium conduit à des solutions transparentes, et à l'absence de phénomène de précipitation de $Zn(OH)_2$. Une gélification de ce système est obtenue après une durée d'environ dix-huit mois. Cette absence de suspensions colloïdale est observée aussi dans le cas de l'alcalinisation par l'hydroxyde de potassium de rapport $r = 6$.

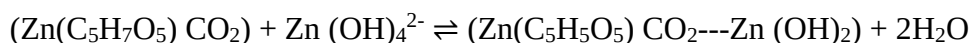
1.4 Mécanisme réactionnel

L'acide citrique ou acide tricarboxylique ($C_6H_8O_7$; $C_3H_5O(COOH)_3$) est un triacide faible dont les valeurs de pK_a sont à 25°C, égales à 3,13 (pK_{a1}), 4,76 (pK_{a2}) et 6,40 (pK_{a3}). La réaction de chélation de Zn (II) par les ions citrates est de type nucléophile [89]. Le système Zn (II)- $C_6H_8O_7$ exploré est, dans une première étape, caractérisé par des pH inférieurs à 3, et un rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[C_6H_8O_7]}$ compris entre 0 et 8. Un ajout rapide de NaOH (1,4 M) à ce système conduit à la formation de floccs. Dans les conditions acides, Zn (II) est sous forme de complexe cationique de type $[Zn-(R-CO_2)]^+$ ($R = C_5H_7O_5$). Ce complexe conduit après ajout de NaOH à la formation d'une suspension colloïdale pendant de courtes périodes. Chauffés, ces colloïdes forment des gels par déshydratation et polymérisation des chélates avec l'hydroxyde Zn $(OH)_4^{2-}$, susceptible de prédominer dans les conditions expérimentales explorées.

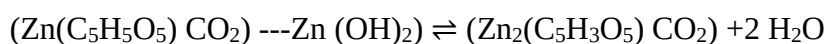
Il faut noter que chacune de ces étapes correspond à une élimination de H_2O selon :



Étape 1 : formation des colloïdes :



Étape 2 : gélification :



1.5 Traitement de calcination

L'étape de calcination s'avère primordiale à l'obtention de ZnO/C, à partir de la phase gel. Cette opération consiste à transformer le gel en poudre par élimination de toutes traces d'eau et de la fonction organique (acide citrique). Un traitement adéquat, généralement à l'air libre, s'avère essentiel pour aboutir à un matériau ZnO :C hybride et adéquat. À cet effet, les échantillons sont broyés et mis dans des nacelles supportant des températures élevées, puis placés dans un four (Hobersal) à température maximale 1200°C. La température de chauffage est fixée au préalable entre 100 et 400°C de manière à éviter la calcination du carbone qui est observée vers 500°C. Pour éviter ce phénomène de calcination qui peut intervenir pendant des séjours prolongés à des températures voisines de 300°C, le traitement thermique des échantillons est entrepris en mode discontinu, pendant une durée globale d'une heure. À cet

effet, la matrice carbonée est retirée du four chaque quinzaine de minutes, pour être refroidie et broyée.

1.6 Le traitement assisté par micro-ondes

La synthèse hydrothermale assistée par micro-onde est une méthode de choix qui a permis de surmonter divers inconvénients liés, entre autres, à la durée, la souplesse et le rendement qui est plus élevé comparé à celui de l'activation thermique.

Avant le séchage du produit, le colloïde est traité dans un four micro-onde, à 750 W pendant des temps de réaction différents.

Les temps examinés sont : $t = 2, 4, 6$ et 8 min.

1.7 Élaboration de nanopoudre de composite de ZnO/C : Li

La gélification des systèmes ZnO-Acide citrique-Li (ClO_4^-) est susceptible de conduire à la matrice ZnO/C/Li

Les systèmes $\text{Zn}^{2+}(0,7\text{M})$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(1\text{M})$ - $\text{Li}^+(\leq 0.32\text{ M})$ sont soumis à une agitation de durée égale à 30 minutes. Ces systèmes (25 ml) dont les teneurs respectives de Zn (II) et $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ sont égales à 120 et 200,8 g/l, renferment les ions Li^+ à des concentrations comprises entre 0 et 5 g/l. Les solutions ainsi obtenues sont soumises à une irradiation sous microonde pendant 4 minutes, puis ajustées à un pH compris entre 6 et 7. la gélification de ces milieux irradiés est très rapide et le mélange apparaît au bout d'une durée maximum de 5 minutes. La rétrogradation des gels semble être étroitement liée, entre autres, à la teneur en eau présente pendant la gélification et à la variation de la température. L'effet de chaleur peut donc donner lieu à un phénomène de réarrangement des molécules, et de rétrogradation de la texture et de la rigidité du gel, ce qui conduit à son hydratation et à sa déstabilisation. C'est pour cela que des essais sont réalisés pour obtenir des informations sur l'évolution physique de ce matériau en fonction de la température. A ce propos, le gel (blanc) obtenu est soumis à un traitement thermique au bain-marie à environ 50-60°C, pendant une durée de deux heures.

Des gels stables et denses apparaissent toujours, malgré cette opération thermique. Les gels obtenus sont subséquemment soumis à un étuvage à 40°C, pendant une durée minimum d'une semaine. Pour éliminer l'eau de cristallisation, la poudre ainsi obtenue est soumise, durant une heure à un traitement thermique de 200°C.

1.8 Préparation des couches minces

La caractérisation optique et photovoltaïque est menée sur des couches minces élaborées par la technique dite du « doctor-blade ». Cette technique est utilisée afin d'aboutir à des films d'épaisseur bien définie. À cet effet une gouttelette des gels est déposée au bord d'une plaque de verre conducteur, puis étalée à l'aide d'un cylindre de faible diamètre (5 mm). Après déshumidification à température ambiante, les films desséchés ainsi obtenus sont soumis à un traitement thermique à température voisine de 100°C, durant environ 5 minutes.

La figure suivante 24 présente les différentes étapes de préparation de couche mince de composite ZnO/C.

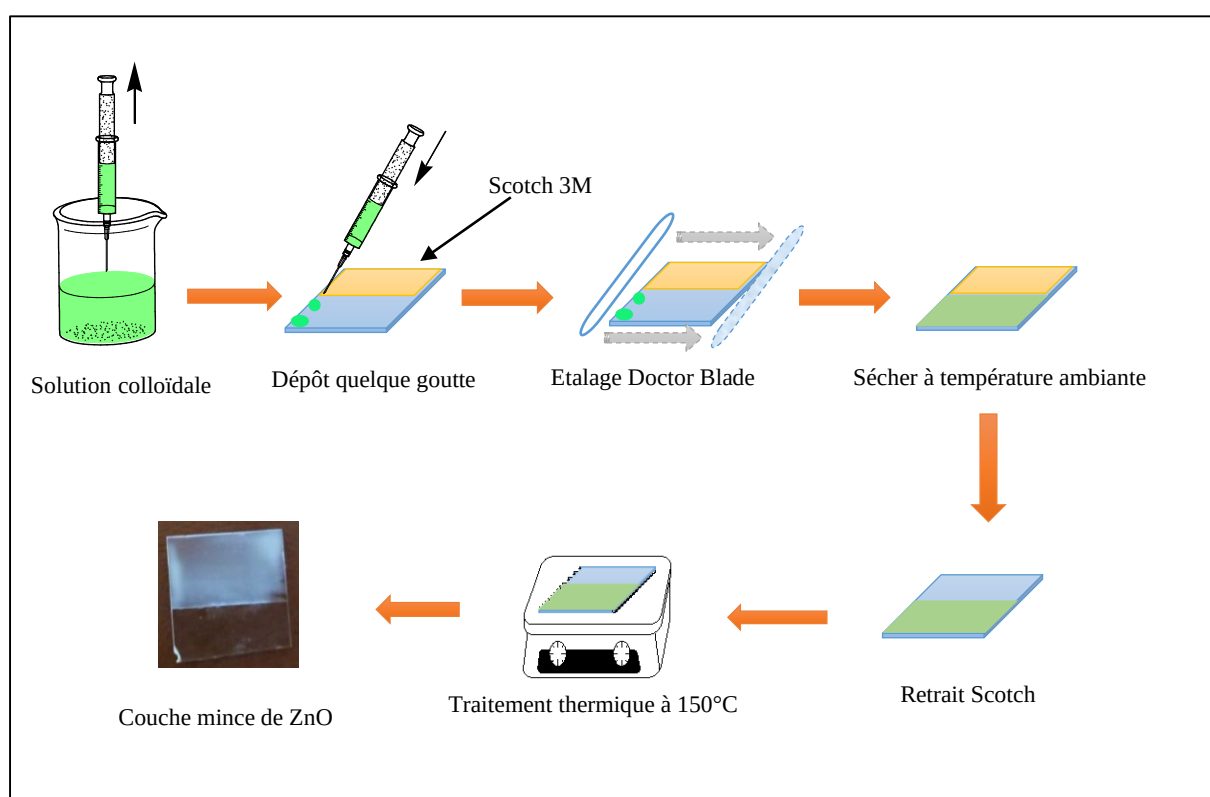


Figure 24: Représentation schématique du mode opératoire visant à l'obtention des couches de ZnO par « doctor blade » à partir d'une solution colloïdale.

1.9 Réalisation des cellules solaires à colorant

Pour élaborer des cellules solaires à colorant ou DSC/DSSC (Dye-sensitized solar cell), les électrodes ZnO/C et ZnO/C/Li, qui sont des photoanodes, sont plongées dans un bain (2ml) de colorant Eosine 2%, pendant 2 heures. La cathode est un dépôt noir de carbone obtenu en exposant une lame de verre conducteur à une flamme de bougie. L'électrolyte employé correspond à une solution d'éthylène glycol composée du triiodure $5 \times 10^{-3} \text{ M } (\text{I}_3^-)$ et

d'iodure de potassium 0,756 M (K^+ , I^-). La Figure 25 reporte le schéma d'une cellule photovoltaïque à colorant, à base d'Eosine 2 %.

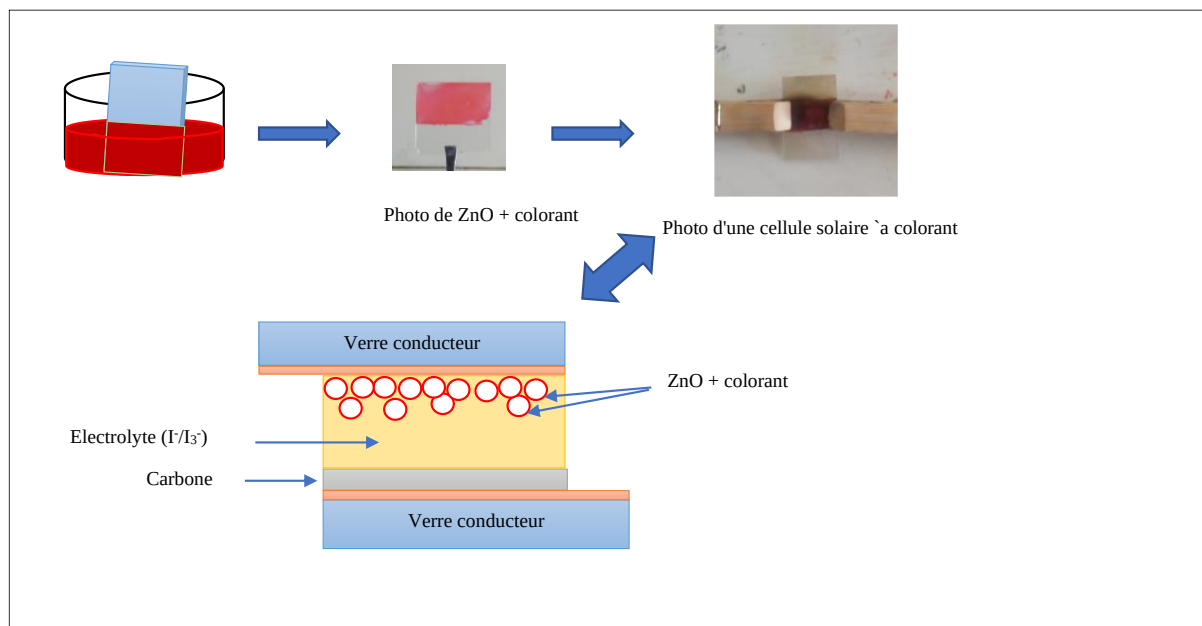


Figure 25: la couche mince à colorant avec Eosine 2% et la structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque hybride à colorant.

Partie 2 : Technique de caractérisations physico-chimiques

Les techniques physico-chimiques mises à profit pour caractériser les échantillons synthétisés concernent la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF), Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou à Transmission (MET), UV-visible et Caractérisation Densité de courant- tension (J-V) des cellules.

2.1 Spectrophotométrie Infra Rouge (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) est mise à profit afin d'aboutir à des données sur la nature des liaisons chimiques dans les matrices de ZnO et ZnO/C. Cette technique est très sensible aux vibrations des liaisons qui sont associées aux modifications du moment dipolaire lors des vibrations. Un rayonnement IR est absorbé lorsque sa longueur d'onde est voisine de celle de l'énergie de vibration de la molécule à analyser. Après interaction avec la matrice à analyser, l'énergie du rayonnement IR diminue et donne un spectre caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption située à une longueur d'onde bien définie. Cette absorption est donc associée à une diminution de l'intensité de l'énergie des rayonnements transmis. Pour chaque longueur d'onde λ , le spectre IR est

caractérisé par le rapport des intensités transmises (I) et obtenues à blanc (I_0). Ce rapport dit transmittance ($T = \frac{I}{I_0} * 100$) désigne la fraction de l'intensité lumineuse qui a traversé le matériau analysé. Ainsi, la position des bandes présentes dans les spectres d'absorption est caractéristique des liaisons chimiques.

Le spectromètre est composé d'une source infrarouge, de deux miroirs, d'une lame séparatrice semi-transparente, d'un échantillon à analyser et d'un détecteur. Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les longueurs d'ondes du faisceau. Celui-ci est ensuite converti en un spectre infrarouge par une transformée de Fourier. On obtient donc un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, ou du nombre d'onde ($1/\lambda$ en Cm^{-1}). Les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. La figure 26 décrit le schéma du spectromètre.

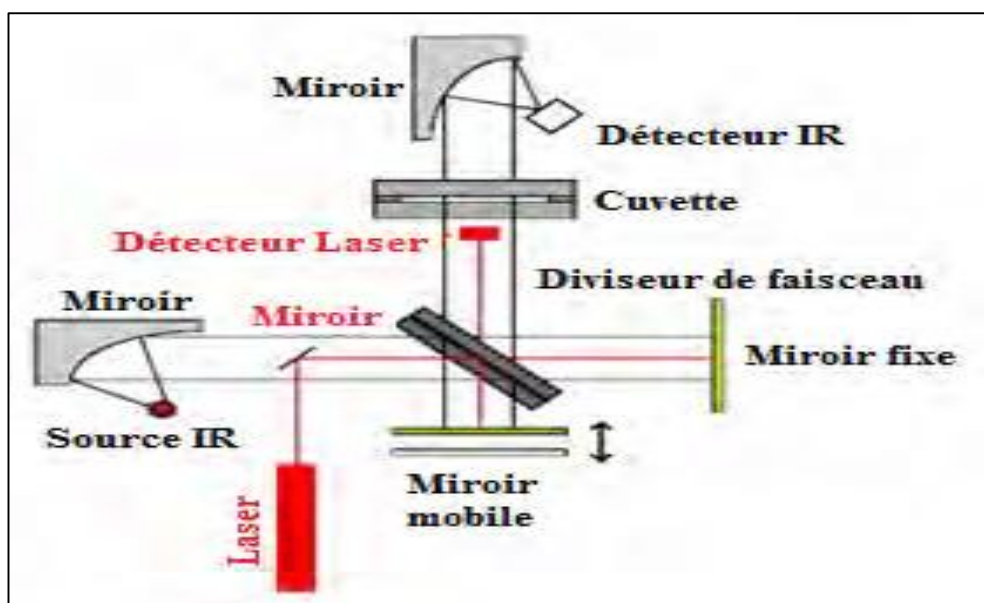


Figure 26: Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.

2.2 Diffraction des rayons-X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau. Le principe de la mesure est illustré sur la figure 27.

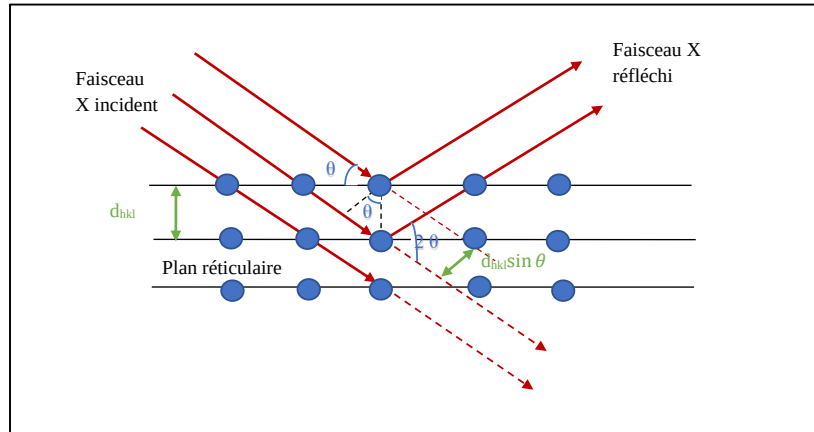


Figure 27: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

La technique de diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité d'un faisceau de rayons X diffracté par un échantillon cristallin. Dans le cas où les dépôts sont cristallisés, des maxima d'intensités diffractées sont visibles en fonction de l'angle d'incidence du faisceau, caractéristiques des familles de plans réticulaires des cristaux analysés. Ces familles de plans sont repérées par les indices de Miller ($h k l$). À chaque famille de plans correspond une distance inter réticulaire d_{hkl} qui est déduite de la loi de Bragg [90].

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs pour lesquelles le matériau diffracte.

➤ **Exploitation des résultats :**

Taille des cristallites

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ces paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données d'échantillons de référence JCPDS. Le logiciel "OriginPro" a été utilisé pour traiter les données.

La taille des domaines cristallins peut être estimée à partir des largeurs à mi-hauteur des principaux pics de diffraction à l'aide de la relation de Scherrer [91] :

$$D(nm) = \frac{0,9*\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.2)$$

Avec

D : la taille des cristallites (nm),

λ : la longueur d'onde incidente (nm),

B : la largeur angulaire à mi-hauteur du pic (rad),

θ : l'abscisse du pic (rad)

0,9 est une constante numérique obtenue par la relation $2 \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}$

Paramètre de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et à la distance la plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c.

Nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. L'expression est donnée par la formule suivante [90] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3*a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (II.3)$$

De cette formule on peut déterminer les paramètres et en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels ($h=k=0, l=2$) et ($h=1, k=l=0$) respectivement. De la formule de Bragg (équation II.1), on tire d_{hkl} et on le remplace dans la formule (II.3) qui devient :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3 \cdot a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.4})$$

Le plan (100) : On remplace ces valeurs dans l'équation (II.4) et on trouve :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin \theta} \quad (\text{II.5})$$

Le plan (002) : On remplace ces valeurs dans l'équation (II.4) et on trouve :

$$c = \frac{\lambda \cdot l}{\sin \theta} \quad (\text{II.6})$$

Le volume de maille unitaire de wurtzite pour le système hexagonal des nanoparticules de ZnO a été calculé en utilisant la relation donnée ci-dessous [90] :

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c \quad (\text{II.7})$$

➤ Appareillage

Pour analyser les échantillons des matériaux préparés dans ce travail, nous avons utilisé un appareil X-ray Poudre (X' PERT PRO MPD) Il est équipé d'un goniomètre : la variation de θ se fait par la variation de la position de l'échantillon. L'onde monochromatique provient d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les résultats sont récupérés sous forme d'un diffractogramme.

2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) sont de puissants outils de caractérisation de surface des matériaux. Ils permettent d'obtenir des images avec des informations de topographie, de composition chimique, d'orientations cristallines, de potentiels électriques, etc. Les tailles de grains sont directement déterminées à l'aide du logiciel ImageJ [92]. Le microscope électronique à balayage est de type environnemental (ESEM) (Marque FEI Quanta 200).

Selon la nature de l'échantillon (conducteur, non conducteur, sous un environnement donné (pression, température, composition de gaz...)), il fonctionne dans trois modes de vides différents : **High vacuum, low vacuum, et environnemental**. Chacun de ces modes dispose

de deux types de détecteurs : électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) qui fournissent le contraste topographique et chimique de l'échantillon respectivement.

2.4 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

L'analyse en dispersion d'énergie X (EDX) permet d'identifier et de quantifier les espèces atomiques présentes dans un matériau. L'énergie des photons X émise lors de l'interaction avec les électrons du faisceau incident est quantifiée [93]. Le spectre de distribution normal représente tous les rayons X émis des couches K, L et M de tous les éléments chimiques présents dans le matériau entre 0 et 10 KeV ou 0 et 20 KeV. L'identification de ces raies nous permet de remonter à la composition chimique du matériau étudié.

2.5 Microscope électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique où un faisceau d'électrons bombarde un échantillon. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0,8 Å. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

2.6 La spectroscopie UV-Visible

À l'échelle nanométrique, les particules ZnO montrent des propriétés physiques nouvelles, ce qui ouvre des perspectives à de nouvelles applications. C'est dans ce but que la spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour examiner les propriétés optiques structurales de nano-poudres de ZnO pur, et dopées par le carbone et le lithium. Ces propriétés concernent la transmission, l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et la taille des cristallites. En outre, des informations sont obtenues sur l'épaisseur de l'échantillon ce qui permet de définir ses propriétés optiques. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident se trouve absorbée ou transmise par l'échantillon. L'énergie des photons lumineux absorbés dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, est accompagnée de perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie ce qui leur permet d'être excités et de passer d'un niveau de basse énergie à un autre de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-Visible de type LAMBDA 25

Perkin Elmer dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm et dont le principe est schématisé sur la figure 28.

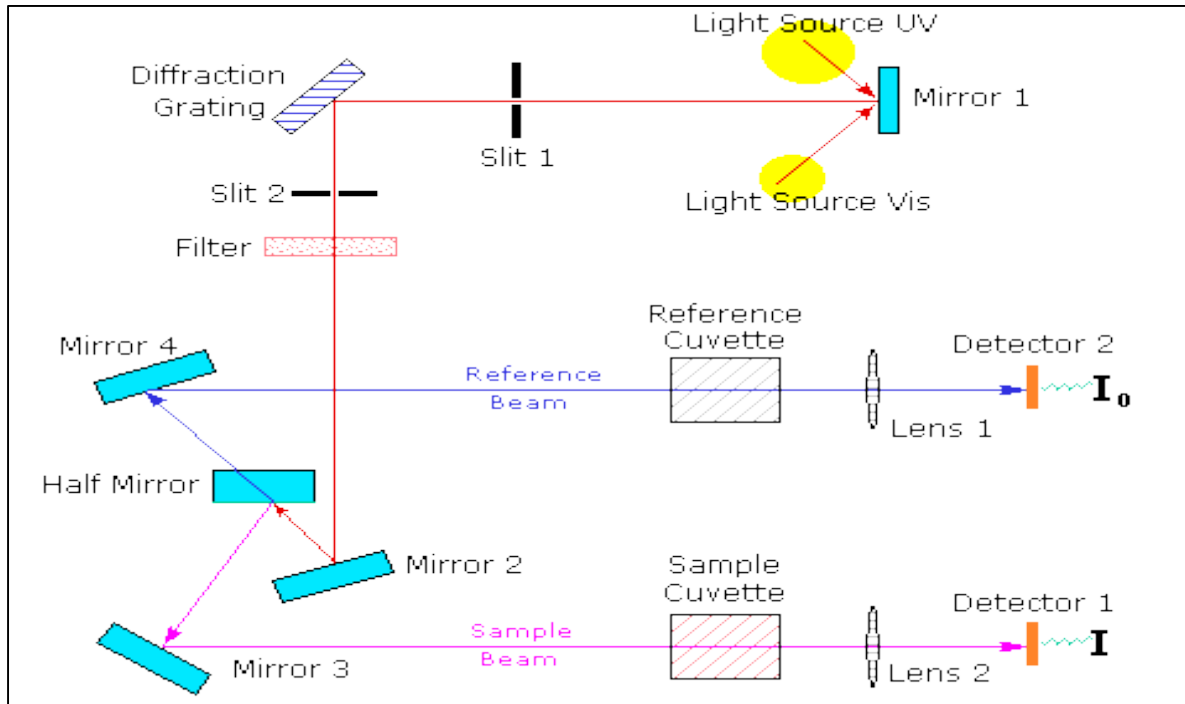


Figure 28: Dispositif expérimental de Spectrophotomètre UV-visible [94].

- Mesures des propriétés optiques

Les mesures de transmission optique sont effectuées dans la gamme de longueurs d'ondes comprise entre 300 et 800 nm pour déterminer certaines grandeurs optiques des échantillons de ZnO composite, dopé (Li) à différentes concentrations.

L'absorbance est définie par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (\text{II.8})$$

L'énergie de gap des couches minces est déterminée à partir des spectres d'absorbance.

Dans le cas d'une transition directe dans les semi-conducteurs, l'absorption optique est donnée par l'équation qui relie l'énergie de la bande interdite (E_g) au coefficient d'absorption (α) est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{II.9})$$

Où h est la constante de Planck (Joule.s^{-1}), v est égale à c/λ (s^{-1}) et C est une constante.

Le coefficient d'absorption (α) est obtenu par la relation suivant :

$$A = A_0 \text{Exp}^{-\alpha d} \quad (\text{II.10})$$

Après les équations (II.9) (II.10), on peut déduire la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{A}\right)^2 * (h\nu)^2 = C^2 d^2 * h\nu - C^2 d^2 * E_g$$

Le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{1}{A}\right) \quad (\text{II.11})$$

La valeur du gap optique E_g est déduite de la courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(E)$ avec E l'énergie du photon, qui est donnée par

$$E(\text{eV}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24}{\lambda(\mu\text{m})} \text{eV} \quad (\text{II.12})$$

L'intersection de la tangente avec l'axe ox représente le gap E_g [95].

2.7 Caractéristiques J –V de la cellule (des cellules photovoltaïques)

Les cellules photovoltaïques sont soumises à la lumière (lampe à incandescence de 9 W) en mettant à leurs bornes une charge R (Fig. 29). Le courant et la tension produite par le module sont mesurés en fonction de diverses valeurs de R . Il convient de noter que la cellule à base de ZnO est montée au laboratoire.

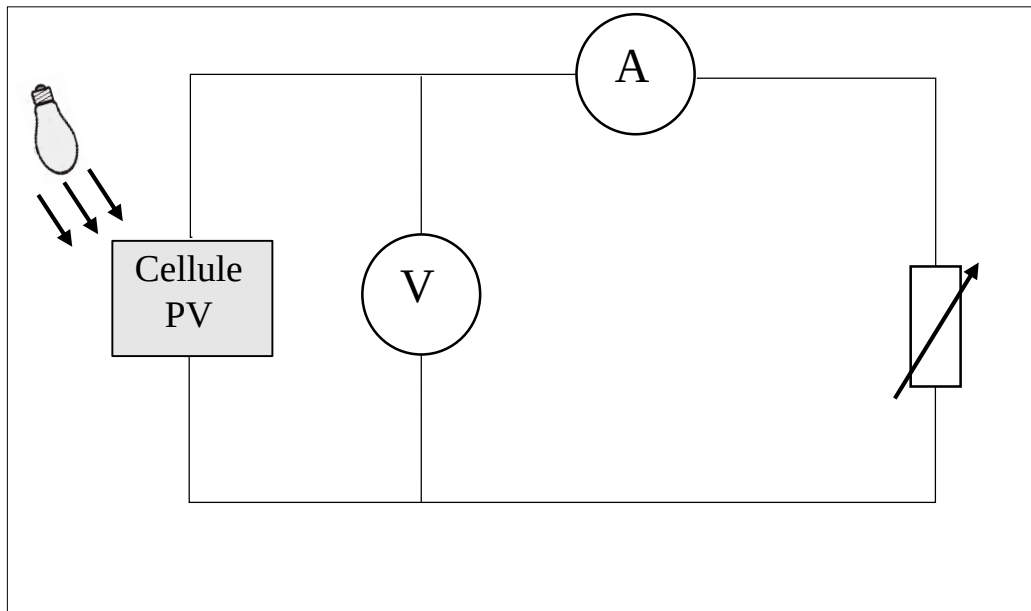


Figure 29: le Schéma du dispositif expérimental de mesure des courant-tension.

Les courbes caractéristiques densité de courant –tension J-V, d'une cellule (figure 30), obtenues à sous éclairnement, permet d'évaluer les performances électriques de la cellule

photovoltaïque. Le facteur de remplissage FF, représente le taux de remplissage du rectangle ($V_{oc} \cdot J_{max}$) par rapport au rectangle ($V_M \cdot J_{sc}$). [96-97].

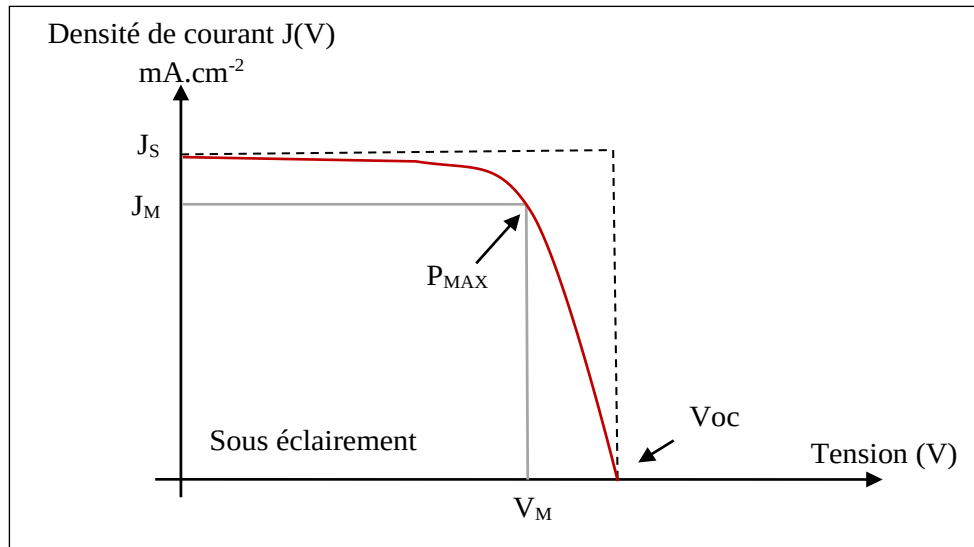


Figure 30: Caractéristique J-V et définitions des paramètres photovoltaïques sous éclairement.

Dans cette courbe, on peut extraire la tension en circuit ouvert (V_{oc}) exprimée en millivolts. Il s'agit la valeur de la différence de potentiel entre les deux électrodes à une valeur de courant nulle. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) exprimée en milliampère par centimètre carré. Elle correspond à la valeur de l'intensité maximum débitée par le circuit quand la tension est nulle. Le courant de court-circuit (I_{sc}), exprimé en ampère est également souvent utilisé à la place de J_{sc} . S_{active} est la surface active il s'agit de la surface sur laquelle se superpose l'électrode, la couche active éclairée et la contre-électrode.

L'expression de J_{sc} et I_{sc} est :

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{S} [\text{mA.cm}^{-1}] \quad [98] \quad (\text{II.13})$$

La densité de puissance maximale que la cellule peut fournir sous éclairement (P_{Max}) exprimée en milliwatt par centimètre carré. Il s'agit de la valeur maximale du produit de la tension (V_M) par la valeur absolue de la densité de courant (J_M).

- **Le facteur de forme FF**

Le "facteur de forme" désignée par FF, ou facteur de remplissage découle de la représentation graphique. Ce facteur est un paramètre essentiel pour définir la qualité d'une cellule. Il est défini comme étant égal au rapport entre la puissance maximale (P_{Max}) que peut délivrer la cellule et la puissance donnée par le rectangle $J_M \times V_{oc}$ ou $I_{sc} \times V_{oc}$. FF est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{oc} \times J_M} = \frac{V_M \times J_M}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (II.14)$$

Le facteur de forme est un indicateur de la qualité de la jonction ainsi que des résistances série ou parallèle qui sont caractéristiques de la cellule. Plus FF se rapproche de 1, plus la courbe tend vers un rectangle et meilleure est la qualité de la cellule. Dans le cas limite où FF est égal à 1, la puissance extraite de la source est maximale. Cependant, ce facteur ne peut jamais être égal à 1 à cause des pentes, verticale et horizontale, dans la courbe J(V) ou I(J).

Plus ce facteur est important, plus la courbe tend vers un rectangle et plus le rendement est élevé. Il dépend principalement des pertes dues aux résistances parasites, ainsi que du courant de diode.

Le rendement est la valeur la plus utilisée pour qualifier une cellule solaire, qui est défini par l'équation suivant :

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{inc}} = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{inc}} \quad (II.15)$$

Conclusion :

Nous rapportons dans ce chapitre II les différents paramètres de synthèse du composite ZnO/C via la méthode colloïdale à basse température qui a été utilisée pour l'obtention des poudres et des couches minces. Cette méthode a été choisie pour sa simplicité, son faible coût et ses conditions non polluantes. Les résultats d'étude nous ont permis de fixer les paramètres pour préparer des composites ZnO/C non dopé et dopé avec Li.

Dans un second temps, la réalisation des cellules solaires à colorant a été décrite. L'architecture et l'assemblage de celles-ci ont été exposées. Les différents constituants ont été passés en revue.

Enfin, nous avons rappelé le principe de différentes techniques de caractérisations structurales (Diffraction des rayons X), les caractérisations morphologiques (Microscope à balayage électronique, Microscope électronique à transmission) et optiques (Spectroscopie UV-Visible). Finalement, nous avons présenté les méthodes de caractérisations photovoltaïques effectuées sous éclairage et l'extraction des courant-tensions pour calculer la densité de courant le facteur de forme FF et le rendement.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Ce chapitre est divisé en trois parties :

La première partie de ce chapitre est dédiée à la définition des conditions expérimentales d'obtention des dispersions colloïdales à partir des systèmes Zinc (II)-acide citrique. Un examen des conditions de gélification de ces colloïdes est entrepris ainsi que l'étude morphologique, structurale et optique des composite ZnO/C.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du dopage des composites ZnO/C avec les ions lithium.

La troisième partie est consacrée à l'étude des rendements photovoltaïques relatifs aux cellules solaires à colorant (DSSCs). Deux techniques sont utilisées à ce propos et concernent la méthode sol-gel inorganique. On utilise comme base des composites ZnO/C non irradié, et irradié à 2 min pour la première technique, ainsi que pour les composites ZnO/C non dopé et dopé au Lithium de pourcentage massique égal à 5% pour la seconde technique.

Partie 1 : Étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le composite ZnO/C à basse température méthode colloïdale.

1.1 Influence de la concentration de l'acide citrique [AC]

1.1.1 Étude vibrationnelle

Les spectres IRTF permettent de définir les différentes liaisons chimiques impliquées dans le processus de gélification et de formation de systèmes colloïdaux. Les analyses sont conduites afin de détecter les différents groupements associés au processus de gélification. La figure 31 montre les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) obtenus pour des échantillons de ZnO pur et sous forme de composites ZnO/C élaborés à différentes concentrations d'acide citrique. Ces spectres sont obtenus en mode transmittance.

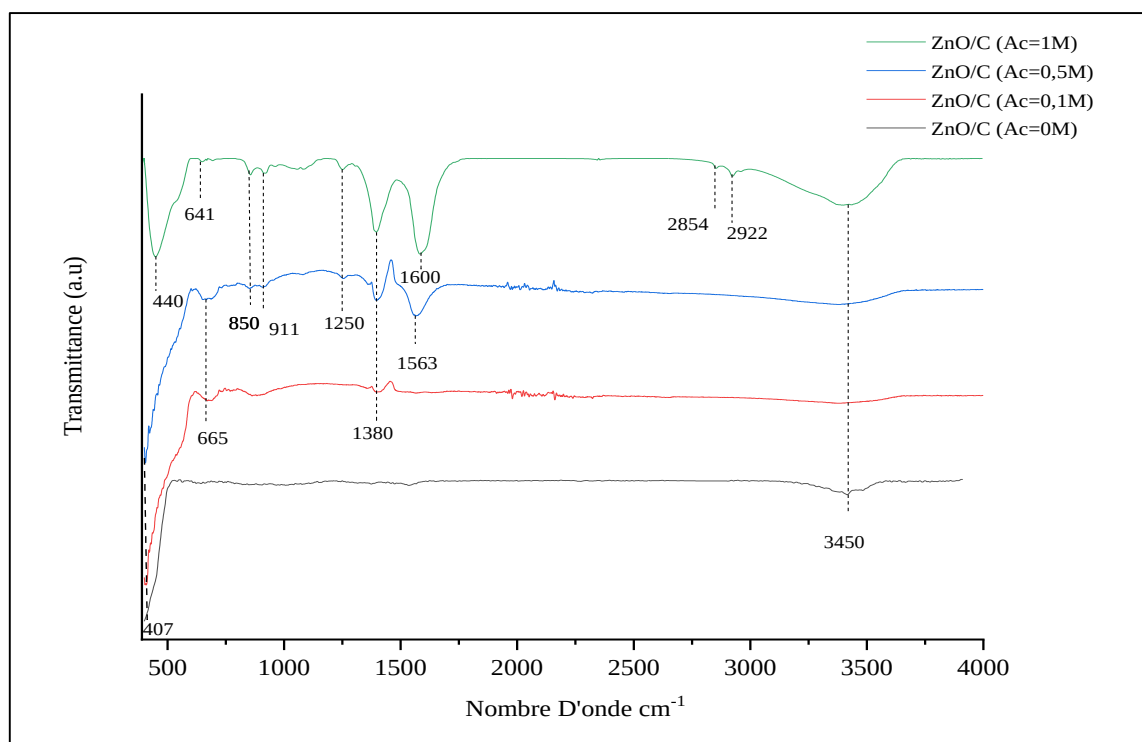


Figure 31: Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des ZnO pur et les composite ZnO/C aux différentes concentrations d'acide citrique.

Les spectres obtenus montrent l'existence de la plupart des bandes caractéristiques de l'acide citrique. La bande à 3450 cm^{-1} est attribuée au groupement -OH (lié) des molécules d'eau fortement adsorbées à la surface de l'oxyde de zinc.

En général, les liaisons C-H donnent certaines bandes situées vers 3000 cm^{-1} . Le groupe CH_2 est caractérisé par des vibrations de valence ou d'élongation qui correspondent à des bandes très faibles situées vers 2850 et 2925 cm^{-1} , et des vibrations de déformation vers 1450 , 1300 , 1200 et 750 cm^{-1} . Ainsi, le spectre de ZnO synthétisé dans l'acide citrique 1M, montre deux bandes d'absorption enregistrées à 2854 et 2922 cm^{-1} qui sont caractéristiques de l'hydrogène lié au groupement carbonyle [99]. Ce groupe est absent dans les spectres relatifs aux autres concentrations d'acide citrique. Le groupement C=O qui est fortement polarisée se manifeste toujours par une élongation vers 1700 cm^{-1} , dont la bande caractérisée est intense. Le moment dipolaire de cette liaison varie fortement avec sa longueur. Cette bande caractéristique de la fonction acide carboxylique, est absente dans tous les spectres obtenus. On note aussi d'autres pics situés à 1600 ou 1563 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} attribués à la liaison COO^- , dont l'intensité augmente avec la concentration des ions citrates. Les trois fonctions acides carboxyliques sont donc transformées en carboxylates, en formant des liaisons Zn – O. La zone des simples liaisons située entre 1000 et 1300 cm^{-1} qui, généralement est assez encombrée ne contient aucun pic dans le cas de ZnO pur et de ZnO/C $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0,1M. Les

bandes de déformation planes des liaisons CH sont souvent enregistrées dans l'intervalle 800-1000 cm^{-1} . La bande d'adsorption 871 cm^{-1} est associée à la vibration du système Zinc-hydroxy-citrates, alors que dans d'autres études, cette bande (875 cm^{-1}) est attribuée à la formation d'une liaison de coordination tétraédrique de Zn [99-100]. Les vibrations des groupements saturés apparaissent régulièrement, sous forme de deux bandes à 986 et 907 cm^{-1} . L'absence de la vibration 986 cm^{-1} dans la matrice ZnO pur, laisse suggérer que les vibrations présentes à 850 et 911 cm^{-1} correspondent à la liaison C-H des ions citrates. On note aussi la présence de la liaison O-C-O à 641- 665 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation. Les données de la littérature montrent que la vibration de la liaison Zn-O est très sensible aux impuretés et varie entre 429 cm^{-1} pour ZnO pur, et 441 cm^{-1} pour ZnO dopé à 7 %. La large et intense bande entre 400 et 440 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O qui diminue avec la concentration de l'acide citrique [99 -101].

On peut conclure que les spectres de la figure 30 montrent une augmentation des intensités de C-O et la diminution des intensités de liaison de Zn-O lorsque la concentration de l'acide citrique ajouté augmente. Ces résultats indiquent que les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été modifiées par l'ajout d'acide citrique. Cette modification est d'autant plus accentuée que la quantité de carbone ajoutée est plus grande.

1.1.2 Caractérisation structurale

La caractérisation des particules par diffraction des rayons X sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes. Ainsi l'analyse XRD est mise à profit pour examiner la structure cristalline, la cristallinité, l'orientation du plan du composite ZnO/C, et pour mesurer les paramètres de la maille a et c, ainsi que le volume de maille.

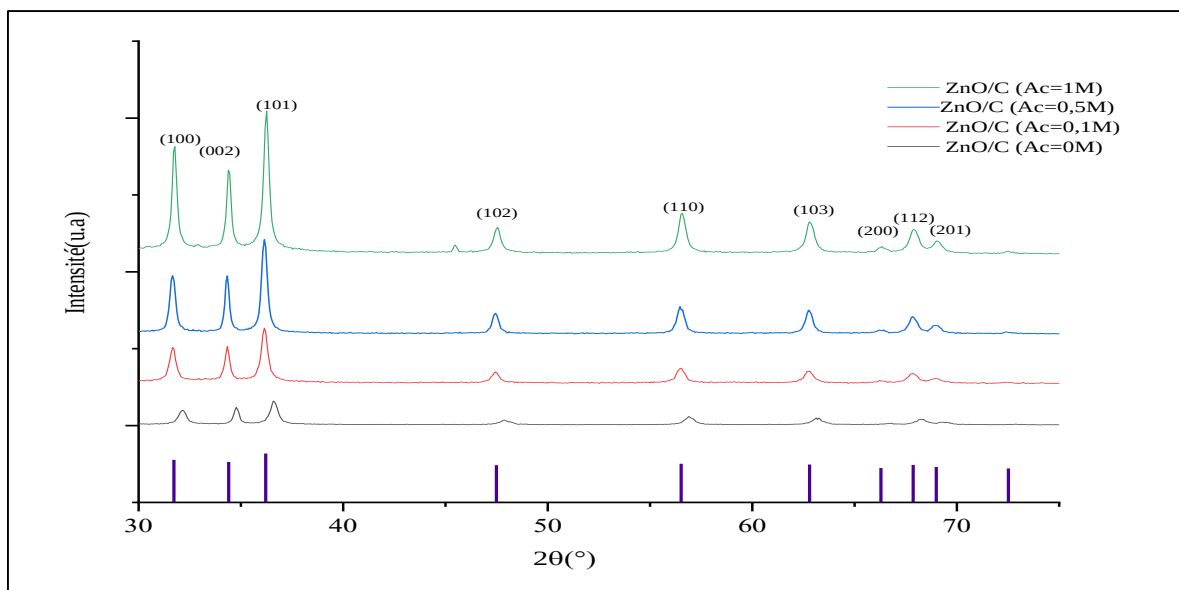


Figure 32: Spectres de diffraction des rayons X des ZnO pur et les composite ZnO/C aux différente concentration d'acide citrique.

Dans, toutes les conditions examinées (figure 32), la structure cristalline est de type hexagonale Würtzite (JCPDS 36-1451) avec une orientation préférentielle axe c perpendiculaire au substrat. Tous les composites ZnO/C sont monophasés, et ne présentent aucun pic relatif à l'impureté l'acide citrique. Aucune différence significative n'est observée entre les couches minces non dopées et dopées. La présence des pics (100), (002) et (101) dans le spectre DRX indique que les nanoparticules ZnO sont de hautes pureté et cristallinité des nanoparticules de ZnO [102]. Les quatre spectres représentent les pic dominants (100), (002) et (101) qui sont situés à $2\theta = 31,64^\circ$; $34,37^\circ$ et $36,25^\circ$, respectivement.

Le décalage léger entre les différents spectres peut être attribué à l'insertion des ions citrates dans la structure hexagonale [35]. Il convient de noter que l'absence de raie relative aux phases de carbone, indique que les espèces carbonées sont présentes en phase amorphe. Les raies spectrales sont d'autant plus intenses que la concentration de l'acide citrique des milieux de suspension est élevée. Cet effet augmente à mesure que la taille des cristallites diminue.

En général, les paramètres de maille de ZnO Würtzite en poudre sont $a = 3,2495\text{\AA}$, $c = 5,2069\text{\AA}$, et $c/a = 1,6022$ [35]. Le tableau 11 montre les paramètres « a », « c » de la maille du réseau cristallin et le volume de maille calculé à partir des équations II.5 et II.6. La taille des grains est déterminée par l'équation de Scherrer qui est basée sur la largeur à mi-hauteur « r » (eq II.2).

Tableau 7: Différents paramètres structuraux de ZnO pur composite ZnO/C variant la concentration de l'acide citrique.

Concentration AC (M)	D(nm)	a=b (nm)	c(nm)	V(nm ³)
0	32,91	0,3249	0,4969	0,0454
0,1	27,31	0,3259	0,5218	0,0480
0,5	27,31	0,3259	0,5221	0,0481
1	25,23	0,3251	0,4955	0,0454
JCPDS No : 36-1451	-	0,3249	0,5206	0,0476

Les paramètres ‘‘a’’ et ‘‘c’’ ainsi que le volume de la maille, restent pratiquement constants pour toutes les concentrations de C₆H₈O₇. Ces paramètres de maille de ZnO Würtzite en poudre sont similaires aux données bibliographiques qui concordent avec a = 3,2495Å, c = 5,2069 Å, et c/a = 1,6022 [35]. Le rapport c/a est compris entre 1,524 et 1,606. Ces valeurs sont presque identiques aux paramètres et volume de la maille du fichier standard JCPDS No : 36-1451.

Lorsque la concentration de l'acide citrique augmente de 0 à 1 M, la taille des grains de ZnO décroît de 32,91 à 25,23 nm. Le rôle de l'acide acétique, comme c'est le cas d'autres acides organiques, est d'assurer une bonne dispersion des cations Zn²⁺ qui sont retenus dans la matrice polycitrate. La taille des particules est en conséquence efficacement contrôlée, permettant d'obtenir des particules non agglomérées de faible taille [103].

1.1.3 Caractérisation optique

a. Spectres de transmittance et d'absorbance

La transmittance et l'absorbance optique, également dite densité optique, sont examinées en fonction de la longueur d'onde qui varie dans la gamme spectrale 300 à 800 nm. Les courbes des figures 33a et 33b représentent les différents spectres obtenus pour des échantillons ZnO pur et des composites ZnO/C, élaborés à diverses concentrations d'acide citrique.

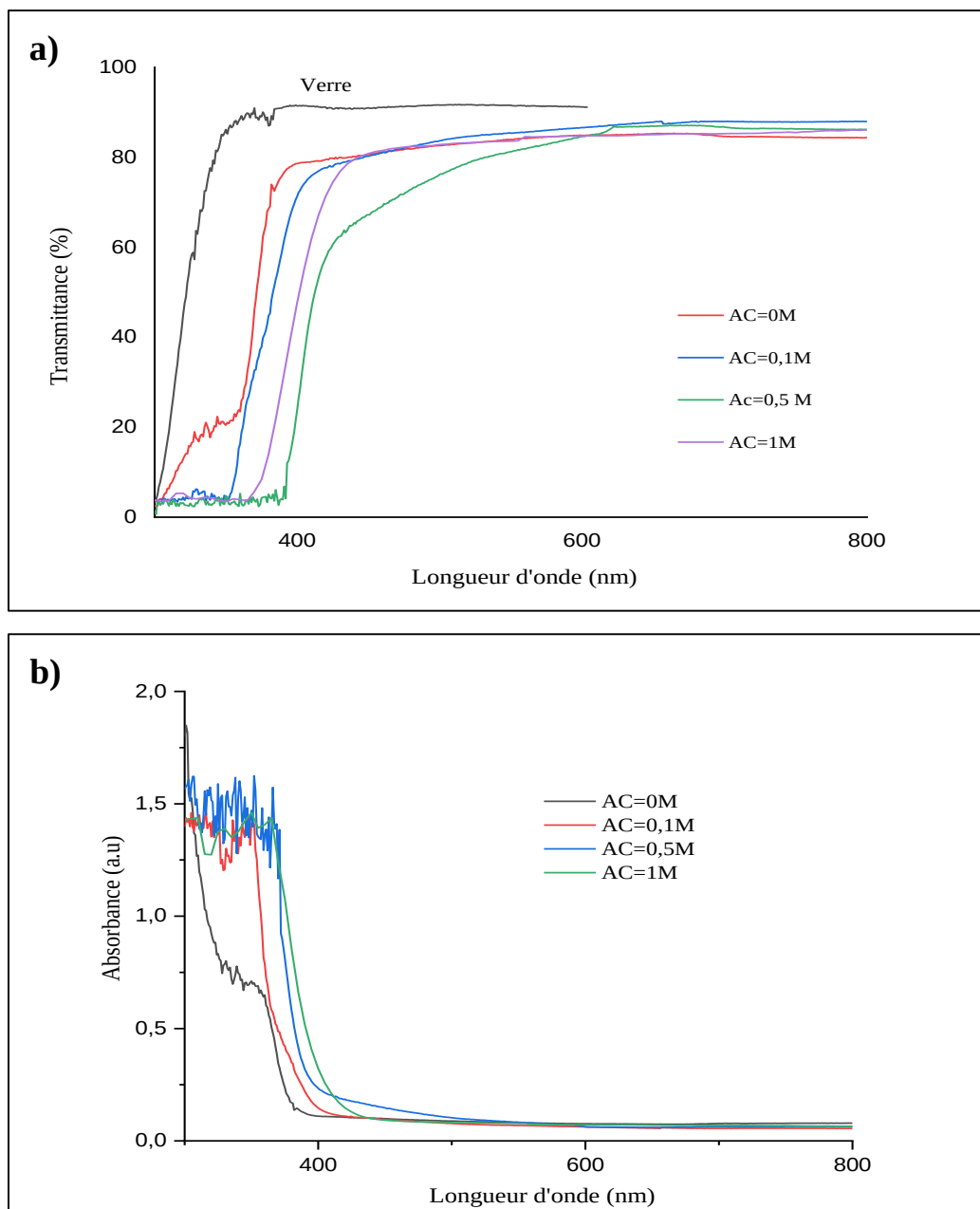


Figure 33: a) Spectres de transmittance b) Spectres absorbance dans le domaine UV-Vis de ZnO pur et composite ZnO/C variant la concentration de l'acide citrique.

La transmittance (T) moyenne dans le visible (400-800 nm) atteint des valeurs supérieures à 80 %, et ne dépend pas beaucoup de la concentration de $C_6H_8O_7$. Dans le domaine de l'UV (370 nm), la transmittance de ZnO diminue lorsque la concentration de l'acide citrique augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux de la spectroscopie d'absorbance qui montrent une bonne transparence optique dans le visible aussi bien dans le cas des matrices ZnO pur et les matrices composites de concentration en acide citrique égale à 1 M. Les valeurs de transmission sont situées autour de 80 %. On note la présence d'une absorption maximale à 352nm pour ZnO pur, et à 365 nm, 376 nm et 385 nm pour ZnO/C

élaboré à des concentrations en acide citrique respectivement égales à 0,1 ; 0,5 et 1 M. Cette absorption fondamentale, correspond à l'excitation électronique de la bande de valence vers la bande de conduction (E_g) du semi-conducteur.

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct tel ZnO, le coefficient d'absorption α s'exprime en fonction du gap E_g selon l'équation de (II.9). En utilisant la corrélation entre l'énergie ($h\nu$) des photons incidents et le carré du coefficient d'absorption et en effectuant l'extrapolation de la partie linéaire de la fonction $(\alpha h\nu)^2$ son intersection avec l'axe des énergies ($h\nu$) permet de définir le gap optique. L'étude du gap est menée en fonction de la concentration de l'acide citrique.

La figure 34 montre le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, respectivement pour ZnO pur et les différents composites ZnO/C.

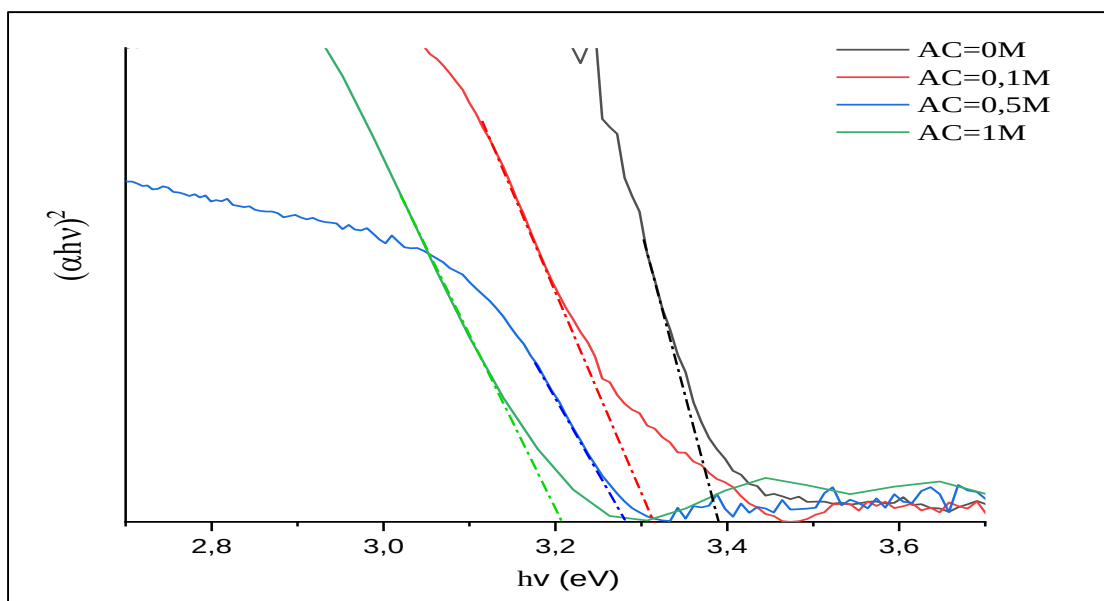


Figure 34: Les courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour ZnO pur et composite ZnO/C variant la concentration de l'acide citrique

Le tableau 8 regroupe les valeurs de la largeur de la bande interdite et de la taille des grains associés à ZnO et aux différents composites ZnO/C.

Tableau 8: Largeur de la bande interdite et taille des grains de ZnO pur, et composites ZnO/C.

Concentration d'AC (mol/l)	E_g (A) (eV)	D(nm)
0	3,385	32,91
0,1	3,315	27,31
0,5	3,280	27,31
1	3,210	25,23

Les Variations $E_g=f(C_{ac})$ indiquent que E_g diminue de façon linéaire avec la concentration (C_{ac}) de l'acide citrique. Ces résultats sont en parfait accord avec les données bibliographiques qui indiquent que le dopage de ZnO par le carbone peut améliorer l'absorption de la lumière et élargir la région ultraviolette [104].

Les variations $D=f(C_{ac})$ montrent une chute brutale entre 0 et 0,1 M, puis lorsque C_{ac} continue à augmenter, la taille des grains poursuit une décroissance qui est peu prononcée.

1.2 Influence de la nature et de la concentration de la base

1.2.1 Système de ZnO en milieu basique : influence de NaOH

La synthèse de ZnO/C est conduite à température ambiante (25° C) par ajout de NaOH au système Zn (II)- $C_6H_8O_9$ (1M). Le rapport $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ des milieux aqueux est ajusté à des valeurs comprises entre 6 et 8, par ajout de NaOH. Les spectres IR obtenus dans ces conditions sont illustrés sur la figure 35.

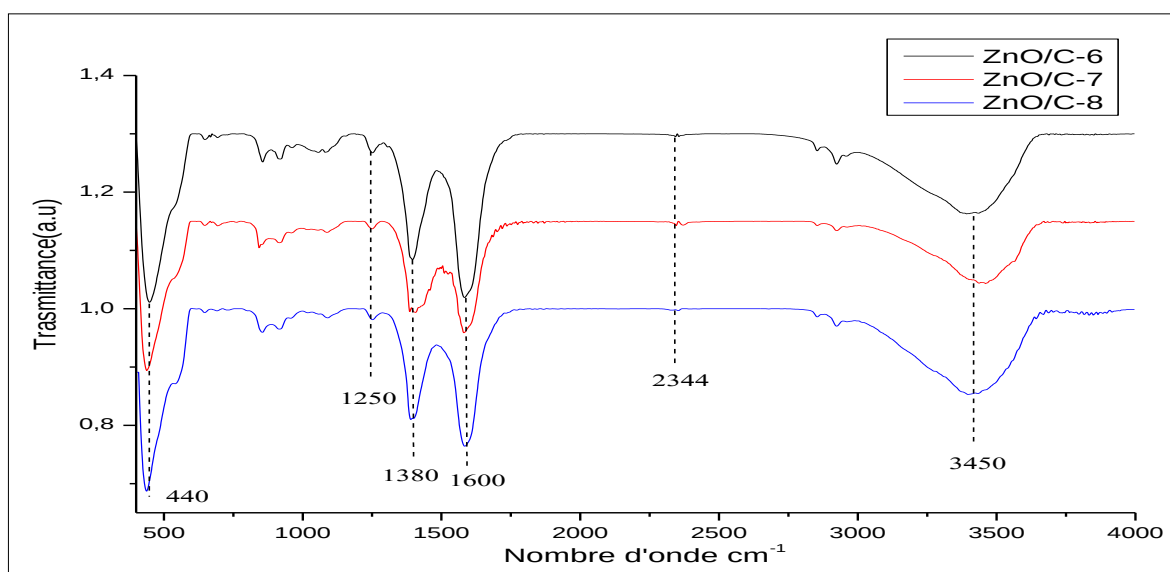


Figure 35: Spectres de transmission IRTF des composites ZnO/C obtenus en milieu acide citrique 1M, à des rapports molaires $[OH^-]/[Zn^{2+}] = 6 ; 7$ et 8 .

L'analyse des spectres FTIR obtenu en milieu NaOH montre que la bande 3450 cm^{-1} caractéristiques des groupements -OH (lié) apparait clairement dans tous les échantillons analysés. Ceci est aussi le cas des autres bandes vibrations situées à 2854 et 2922 cm^{-1} attribuées à l'élongation C-H [106]. La vibration très peu intense située à 2344 cm^{-1} qui est absente en milieu acide, est attribuée à la liaison C=O de CO_2 atmosphérique. Les spectres IR sont assez similaires à ceux obtenus en milieu $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M et montrent une large bande très intense située à 440 cm^{-1} qui est associée à la vibration Zn-O.

En général, les spectres FTIR de ZnO/C obtenus en présence et en absence de NaOH sont identiques.

1.2.2 Système de ZnO en milieu basique : influence de KOH

Les composites ZnO/C sont élaborés en milieu acide citrique 1M, neutralisé par différentes teneurs de KOH. Ainsi, les systèmes explorés sont caractérisés par un rapport molaire $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ qui est égal à 7 et 8. Le spectre FTIR des matrices ainsi obtenues est reporté sur la figure 36. Il convient d'indiquer que les colloïdes obtenus pour $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 6$ sont transparents, ce qui n'est pas le cas des rapports 7 et 8.

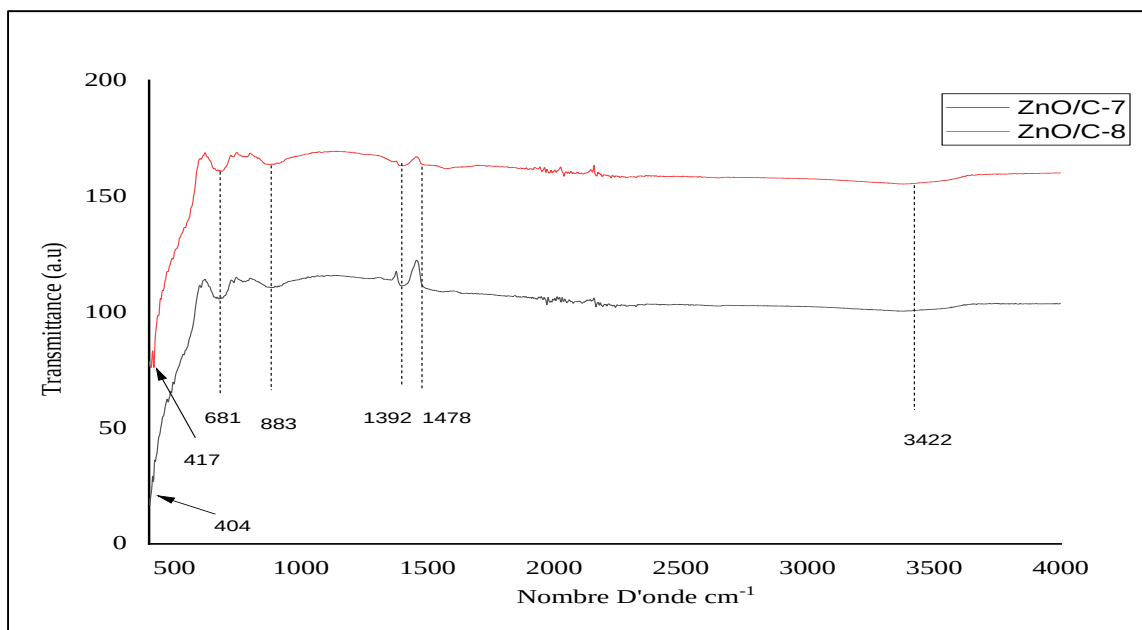


Figure 36: Spectres de transmission IRTF des composites ZnO/C synthétisés dans le milieu $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M neutralisé par KOH. Le rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 7 ; 8$.

Une certaine différence avec les résultats qui correspondent à l'usage de NaOH. En effet, les spectres relatifs à KOH montrent un certain décalage des bandes de vibration par

rapport à ceux relatifs à NaOH. Les bandes 1600 et celles situées entre 1250 et 900 cm^{-1} observées dans le cas de la soude caustique, sont complètement inexistantes dans la figure 35. Ce changement illustre la modification de l'environnement chimique de certaines liaisons. Les nouvelles bandes d'absorption vers 1392 et 1478 cm^{-1} pouvant être attribuées à des liaisons double asymétrique C-O relatives au mode de vibration stretching [109]. La bande à 860 cm^{-1} correspond à l'existence de groupements organiques, qui sont dus à la présence d'hydroxy-citrates de zinc. D'autres pics de faible intensité situés à 681, 401 et 417 cm^{-1} sont attribués au mode d'étirement de la vibration Zn – O [107-108].

La structure morphologique de ZnO poudre, obtenu par la méthode sol-gel est due à la variation du pH de la solution. Il est suggéré que l'augmentation du pH conduit à une diminution de la taille des cristallites permettant ainsi de passer de la forme hexagonale à la forme sphérique.

Lorsque le milieu est fortement basique, c'est le complexe anionique $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ qui prédomine favorisant ainsi la formation de ZnO [99].

1.2.3 Propriétés structurales des composites ZnO/C en milieu alcalin

a. Cas de NaOH

Les propriétés structurales des composites obtenus en milieu alcalin de soude caustique sont caractérisées par diffraction des rayons X. La figure 37 montre l'évolution des spectres de DRX des composites ZnO/C, en fonction du rapport $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Zn}^{2+}]}$.

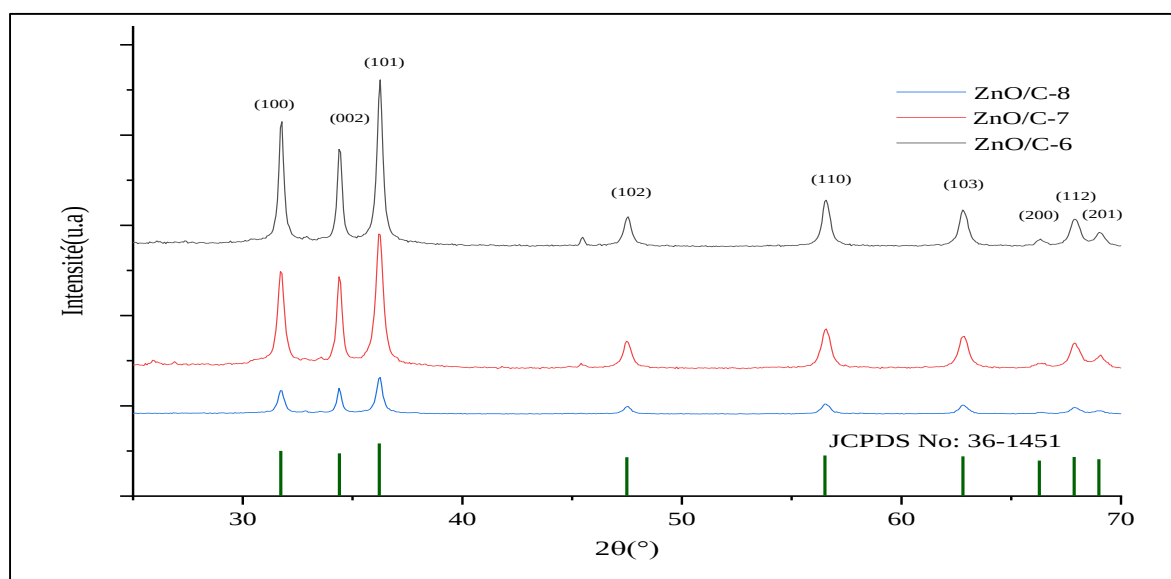


Figure 37: Spectres de diffraction des rayons X des composites ZnO/ C synthétisés dans une solution $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M, neutralisé par NaOH. La valeur du rapport $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ est égale à 6, 7 et 8.

Les pics observés sur ces diffractogrammes sont indexées en totalité et indiquent une phase hexagonale de l'oxyde de zinc de type Wurtzite conformément au fichier standard (JCPDS N° :36-1451). L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (002). On remarque aussi que le carbone n'est pas observé sur le spectre DRX des composites ce qui prouve que les espèces carbonées sont présentes exclusivement en phase amorphe. Au fur et à mesure que le rapport $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ augmente, les pics DRX deviennent moins intenses. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus auparavant qui montrent que la taille des cristallites diminue dans les milieux trop alcalins.

Le tableau 9 montre les paramètres de maille du réseau cristallin « a » et « c » calculé, ainsi que la taille moyenne des cristallites obtenue à partir de la formule de Scherrer.

Tableau 9: Paramètres structuraux des composites ZnO/C synthétisés dans $C_6H_8O_7$ (1M)-NaOH à $[OH^-]/[Zn^{2+}] = 6, 7$ et 8 .

$r = \frac{n_{OH^-}}{n_{Zn^{2+}}}$	D(nm)	a = b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
6/1	25,23	0,3251	0,4955	0,0454
7/1	25,95	0,3252	0,4953	0,0454
8/1	38,52	0,3250	0,4951	0,0453
JCPDS No : 36-1451	-	0,3249	0,5206	0,0476

Les paramètres a et c de la maille, ainsi que le volume de maille restent pratiquement constants dans tout le domaine $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ exploré. Ces valeurs sont comparables aux paramètres de maille et au volume de maille du fichier standard JCPDS No : 36-1451.

Les valeurs des tailles des grains obtenus montrent une augmentation de cette taille de 25,23 nm à 38,52 nm suite à l'augmentation du rapport molaire. Ceci indique l'augmentation du taux des ions OH^- dans la solution favorise la croissance de matériau plus important. En fait, Il s'agit d'un processus très complexe, et qu'il est difficile, voire impossible de prévoir la taille, la distribution et la forme des particules synthétisées dans des conditions bien déterminées.

Une exploration expérimentale en vue de définir l'effet des différents paramètres s'avère une phase nécessaire [110].

L'expérimentateur est donc obligé de passer par une phase fastidieuse de balayage des différents paramètres.

b. Cas de KOH

La diffraction des rayons X est effectuée pour des composites ZnO/C obtenus pour des rapports $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ de valeur égale à 7 et 8. Les ions hydroxyles sont ajoutés sous forme de KOH. La figure 38 présente les diffractogrammes des composites ZnO/C obtenus.

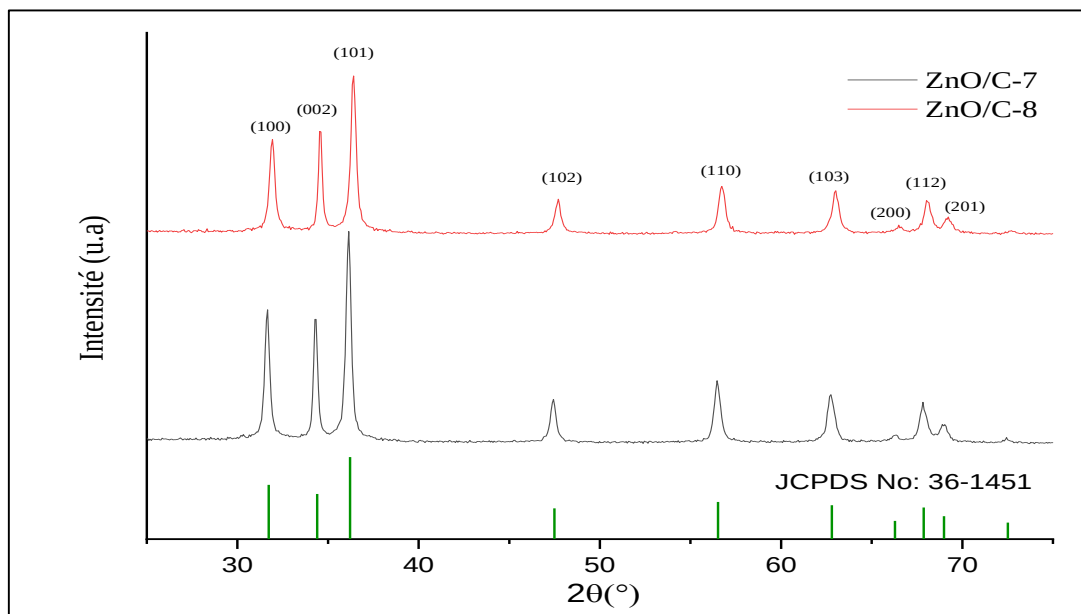


Figure 38: Spectres de diffraction des rayons X des composites ZnO/ C synthétisés dans une solution $C_6H_8O_7$ 1M, neutralisé par KOH. La valeur du rapport $[OH^-]/[Zn^{2+}]$ est égale à 7 et 8.

Les pics observés sur ces diffractogrammes confirment la structure cristallographique hexagonale de l'oxyde de zinc de type Würtzite conformément au fichier (JCPDS N° :36-1451). On remarque aussi que le carbone n'est pas présent sur le spectre DRX de composite, ce qui confirme la présence des espèces carbonées en phase amorphe.

Le tableau 10 montre les paramètres de maille du réseau cristallin « a » et « c » calculés, et la taille moyenne des cristallites obtenus à partir de la formule de Scherrer.

Tableau 10: Paramètres structuraux des composites ZnO/C synthétisés dans $C_6H_8O_7$ (1M) -KOH à $[OH^-]/[Zn^{2+}] = 7$ et 8.

$r = \frac{n_{OH^-}}{n_{Zn^{2+}}}$	D (nm)	a = b (nm)	c(nm)	V (nm ³)
7/1	22,825	0,3263	0,5223	0,0481
8/1	24,195	0,3235	0,5184	0,0469
JCPDS No : 36-1451	-	0,3249	0,5206	0,0476

Les paramètres a et c et le volume de la maille restent pratiquement constants pour toutes les concentrations. Ces valeurs sont presque identiques aux paramètres de maille et volume de maille du fichier standard JCPDS No : 36-1451. Il est important de remarquer que ces paramètres sont presque invariants en fonction du rapport $[OH^-]/[Zn^{2+}]$.

Ces résultats montrent que la taille des grains augmente de 22,825 à 24,195 nm lorsque le rapport $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ augmente de 7 à 8, ce qui indique que la présence des ions OH^- dans la solution favorise la croissance de ZnO/C.

1.2.4 Étude morphologique et de Composition chimique : Microscopie électronique à balayage (MEB) (NaOH)

La structure et la morphologie des composites ZnO/C synthétisés à partir du milieu $C_6H_8O_7$ (1M) - NaOH est analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB des particules ZnO/C sont donnés dans la figure 39, ainsi que les diagrammes de distributions en taille. Ces diagrammes sont obtenus par analyse statistique menée sur environ une centaine de particules issues de différents clichés d'une même synthèse en utilisant le logiciel ImageJ.

Il faut indiquer que la formation des nanofeuilles de ZnO est en relation avec les complexes de Zn(II) qui prédominent dans les conditions expérimentales exploitées [111]. Le mécanisme mis en jeu dans les conditions explorée, fait intervenir essentiellement l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$ qui prédomine dans ces conditions.

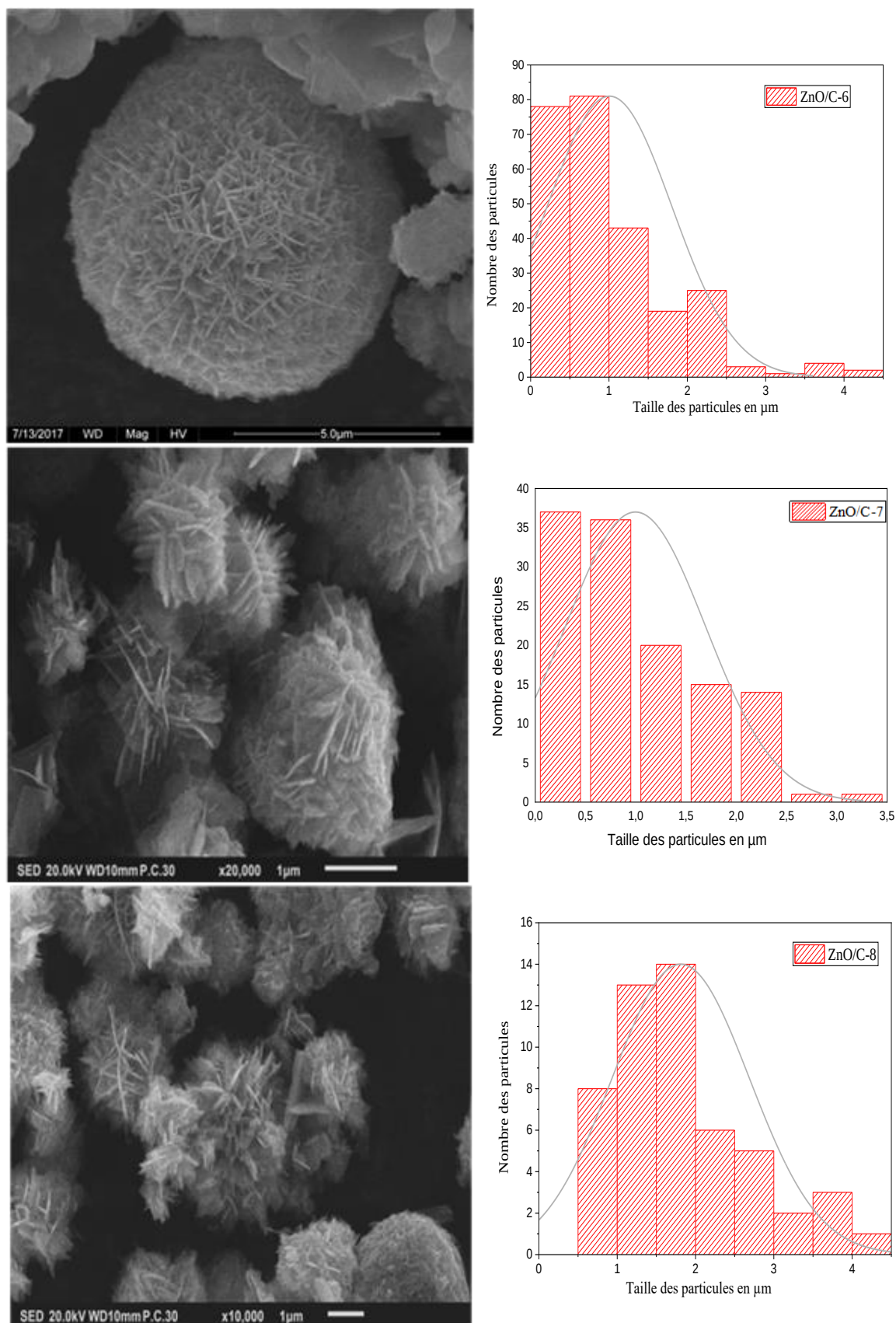


Figure 39: Images MEB et taille des particules ZnO/C élaborées sur substrat de verre à partir des milieux $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9$ (1M-NaOH) à des rapports molaires $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$: a) 6, b) 7 et c) 8.

Les nanofeuilles sont des sections hexagonales et sphériques dont la taille maximale est comprise entre 0,5 et 2,0 nm. La croissance de ces nano-feuilles se fait essentiellement dans le plan xy et selon les directions ox et oy, comme l'indique le spectre de diffraction de rayons X (DRX) (figure 39). On remarque également sur l'image MEB que les nanofeuilles sont denses et fortement désorientés, et que pour $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}=6$ les particules sont bien individualisées. Lorsque le rapport molaire $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ est égal à 7 et 8, les particules sont sous formes de nanofleurs ou <<Roses des sables>>.

L'oxyde de zinc cristallise dans la structure hexagonale wurtzite. De ce fait, les couches minces de ZnO sont orientées principalement selon la direction (002) portée par l'axe c et orthogonal à la surface du substrat. Toutefois, les conditions expérimentales de coagulation et la géométrie de floculation, influent sur l'orientation et la texture des particules colloïdales. Les couches ne présentent à priori pas d'orientation préférentielle.

1.2.5 Microscopie électronique à transmission MET(NaOH)

Afin d'étudier la structure des fils obtenus, une analyse par microscopie électronique en transmission (MET) est réalisée. En effet, les images MET haute résolution (HRTEM) permettent de compléter l'analyse. Les clichés de la microscopie électronique à transmission (Figure 40) montrent des particules d'oxyde de zinc préparées à différents rapports molaires $r = \frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$. Les anions OH^- sont ajoutés sous forme de NaOH dans une solution $Zn(II)-C_6H_8O_7$ (1M). L'analyse de ces clichés montre une évolution de la taille et de la morphologie de ZnO/C en fonction du rapport molaire 'r'.

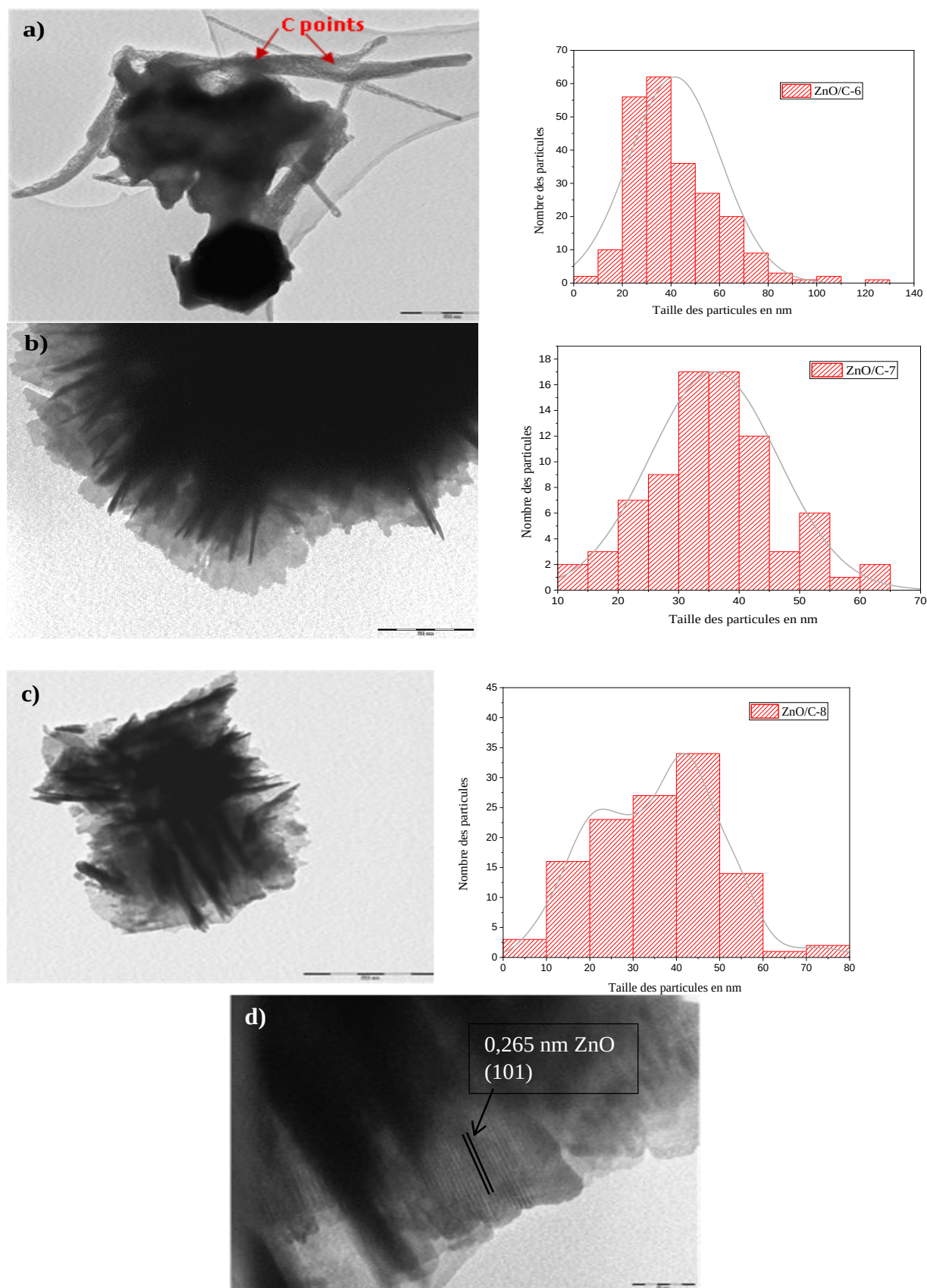


Figure 40: Images MET, image de HRMET et taille des particules ZnO/C élaborées sur substrat de verre à partir des milieux $C_6H_8O_9(1M-NaOH)$ à des rapports molaires $r=[OH^-]/[Zn^{2+}]$: a) 6, b) 7 et c) 8.

Ces images montrent que pour chaque échantillon, les nanofils présentent une distribution assez homogène, en ce qui concerne, le diamètre et la longueur des particules ZnO. Le développement des nanofils est susceptible d'engendrer une zone de fort désordre qui se traduit par l'apparition de contraintes. Par ailleurs, les particules de carbone représentées par des taches claires à la surface des nanofils, sont de forme irrégulière et uniformément réparties dans la matrice de ZnO. Les particules obtenues pour $r=7$, sont sous forme de feuilles irrégulièrement réparties et de largeur moyenne comprise entre 30 et 40 nm. Pour $r=8$, ZnO est sous forme de nano-feuille de 500 nm de longueur, et de largeur comprise entre 10 et 60 nm. Les images MET permettent d'identifier le carbone (taches claires avec un réseau irrégulier) qui est uniformément réparti dans les nanoparticules de ZnO. L'image HRMET (figure 38d), présente la valeur calculée des distances interparticulaires "d" qui correspondent étroitement au plan (002) (0,265 nm) de ZnO de structure hexagonale.

1.2.6 Composition chimique

La composition chimique des composites ZnO/C est entreprise par une analyse qualitative et quantitative par microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX). Les résultats obtenus (Figure 41) montrent que les échantillons sont composés principalement d'oxygène et de zinc. Le carbone est présent dans la matrice à des quantités très faibles comparées à celles des deux autres éléments.

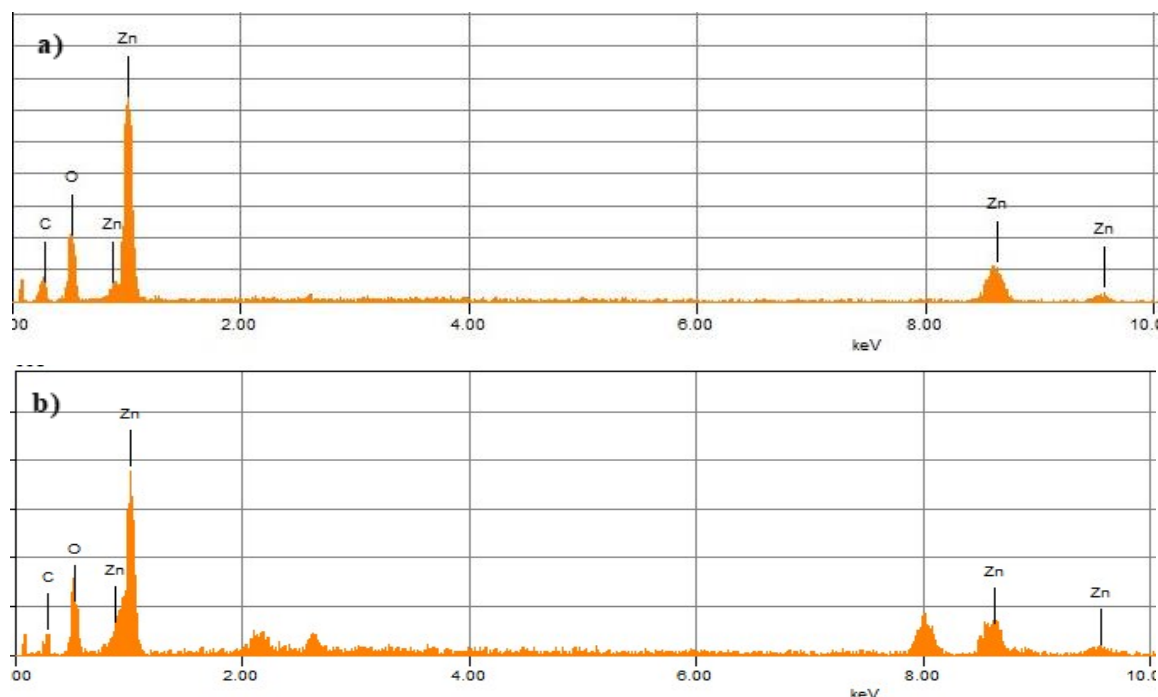


Figure 41 : Spectres EDX de composite ZnO/C obtenus dans le système $C_6H_8O_7(1M)$ - NaOH à des rapports $([OH^-])/([Zn^{2+}])$: a) 7, b) 8.

Ces résultats permettent de conclure que les diagrammes EDX montrent que les composites ZnO/C sont constitués principalement de l'oxygène, du zinc et du carbone. Le composite est de ce fait un mélange de carbone et de ZnO. Une quantité relativement importante de carbone qui est sous forme de citrate n'a pas été liée à la matrice d'oxyde. Les pourcentages atomiques du zinc, d'oxygène et du carbone dans ZnO sont présentés sur le tableau 11.

Tableau 11: Analyses EDX des composites ZnO/C élaborés dans le système $C_6H_8O_7(1M)-NaOH$ ($r=[OH^-]/([Zn^{2+}])=7, 8$).

Rapport 'r'	C	O	Zn
7	15,10	56,71	28,19
8	14,17	47,51	38,32

On constate que pour $r=7$, le rapport atomique ($[O]/[Zn]$) est de 2,01 et qu'il est de 1,23 pour $r=8$. Le rapport atomique ($[O]/[Zn]$) quand 'r' augmente. Du fait que la croissance se déroule dans des milieux aqueux riches en oxygène, les particules ZnO synthétisées par voie hydrothermale présentent un taux d'oxygène supérieur au taux de zinc.

1.2.7 Caractérisation optique de ZnO/C obtenu dans $C_6H_8O_7(1M)-NaOH$

a. Spectres de transmittance et d'absorbance

Les spectres de transmittance des composites ZnO/C, obtenus en variant le rapport molaire 'r' entre 6 et 8 sont donnés sur la figure 42. Les spectres UV-Visible sont obtenus dans le domaine 300 - 800 nm.

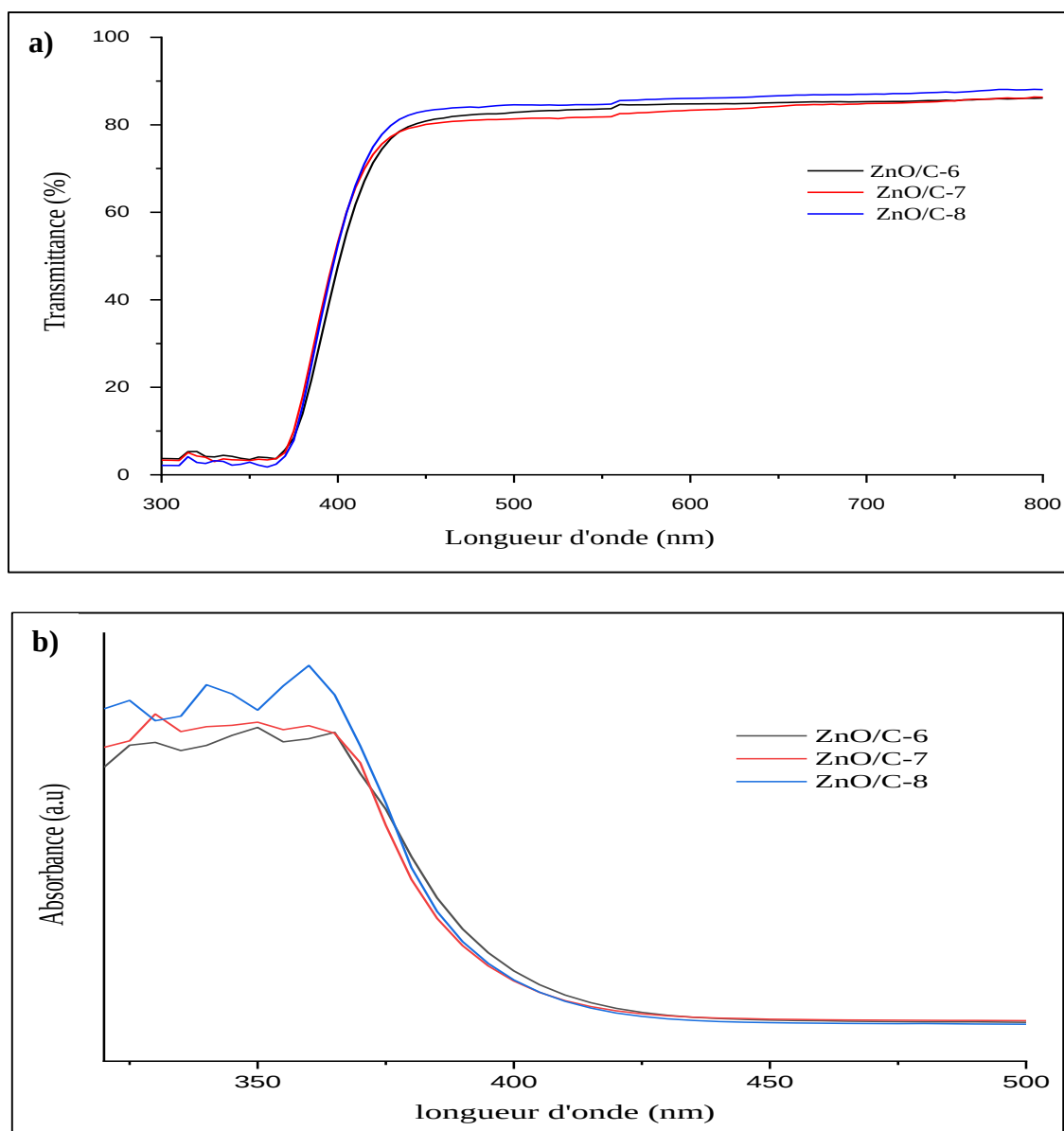


Figure 42: Spectres de transmittance UV- Visible des composites ZnO/C élaborés dans le système $C_6H_8O_7$ (1M)-NaOH obtenus pour $r=6, 7$ et 8 .

La figure 42, montre que tous les composites ZnO/C présentent une bonne transparence optique dans le visible. Une valeur de transmission supérieure à 80 % est obtenue dans la région du visible. On constate que l'absorption est maximale pour des valeurs de λ inférieures ou égales à 360 nm, ce qui est en accord avec les données de la littérature [112]. Une augmentation de l'intensité d'absorption et de gap optique est observée avec la concentration en ions citriques. Cette augmentation est due au nombre de nanoparticules ZnO/C formées qui croît avec C_{ac} .

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

Les gaps optiques de ZnO/C sont obtenus par extrapolation des variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ aux valeurs $x=0$ (figure 43).

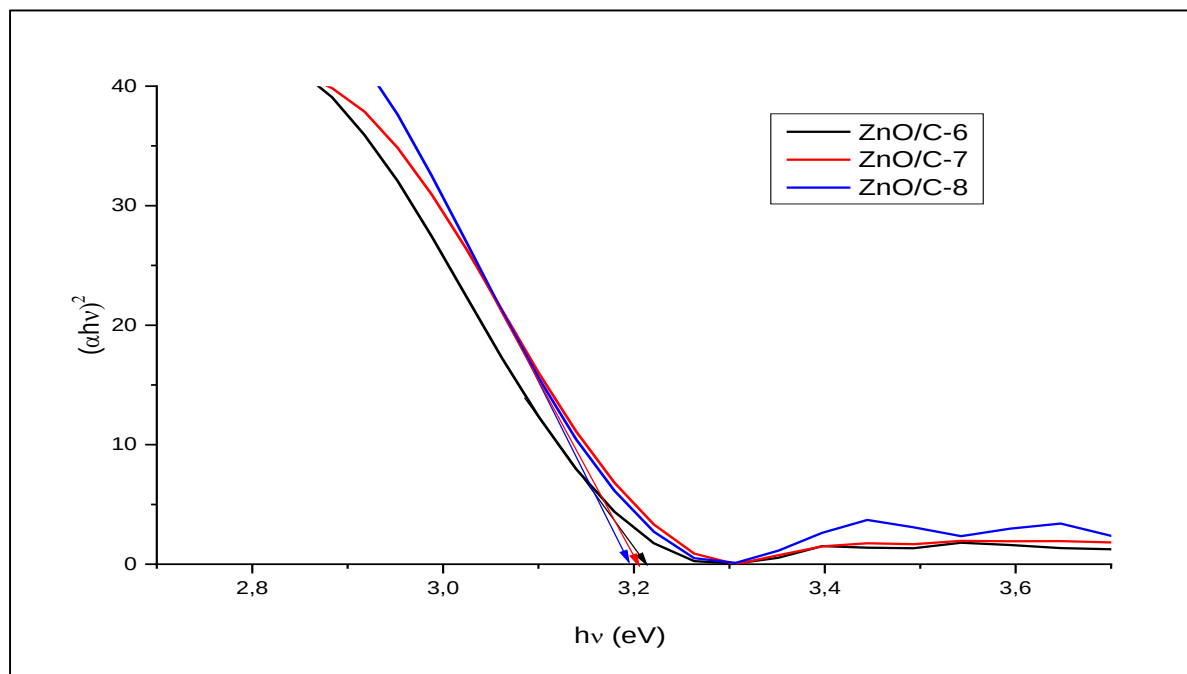


Figure 43: Variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ obtenues pour ZnO/C obtenu à $C_6H_8O_7$ 1M et NaOH pour $r=6, 7$ et 8.

La chute brutale de la transmission observée pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm correspond à l'absorption de ZnO/C. Cette absorption est due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. La diminution de la taille des grains d'un semi-conducteur, se traduit par une légère augmentation de l'énergie de liaison des excitons et de celle du gap de ce semi-conducteur. Du fait de leur taille, les nanoparticules présentent des caractéristiques particulières. En effet, la concentration massique des particules augmente considérablement lorsque leur taille diminue. Le rapport surface/ volume de ces particules devient ainsi plus élevé ce qui conduit à une amélioration des propriétés électriques et optiques de ZnO. Le tableau 12 regroupe les valeurs de gap obtenues pour les composites ZnO/C élaborés à $C_6H_8O_7$ 1M et neutralisé par NaOH ajoutée à différents rapports molaires $[OH^-]/[Zn^{2+}]$. La largeur de la bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3,210 eV à $r=6$, et 3,195 eV à $r=8$. Une augmentation de la contribution des centres d'émission de surface au spectre d'émission est alors observée dans ce cas [113-114].

Tableau 12: Taille des grains et valeurs calculées de la largeur de la bande interdite des composites ZnO/C obtenus dans $C_6H_8O_7$ 1M à différentes rapport molaire ‘r’

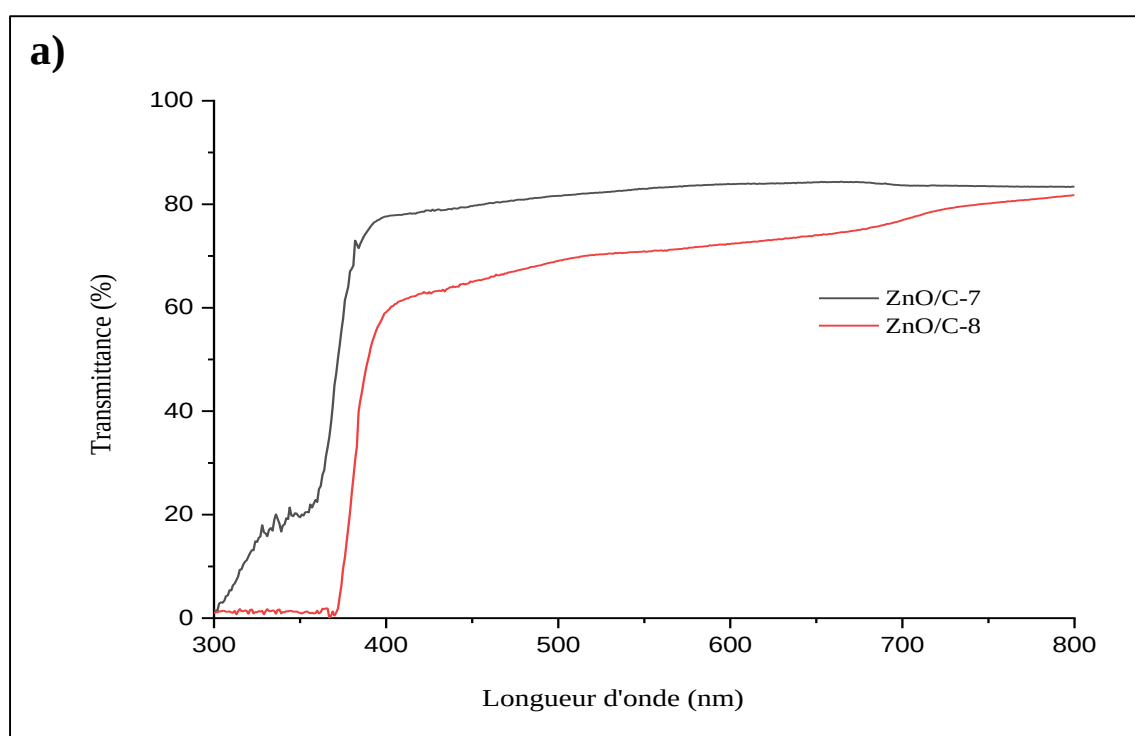
Rapport molaire	Eg (eV)	Taille des grains (nm)
6 :1	3,210	25,23
7 :1	3,204	25,95
8 :1	3,195	38,52

La taille des grains augmente avec la teneur des anions OH^- . À température ambiante, ce semi-conducteur à large gap direct ($\approx 3,2$ eV) correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet (≈ 380 nm).

1.2.8 Caractérisation optique de ZnO/C obtenu dans $C_6H_8O_7$ (1M)-KOH

a. Spectres de transmittance et d'absorbance

La figure 44 représente les spectres de transmission des composites ZnO/C synthétisés dans le milieu $C_6H_8O_7$ (1M) neutralisé par KOH à $r=7$ et 8.



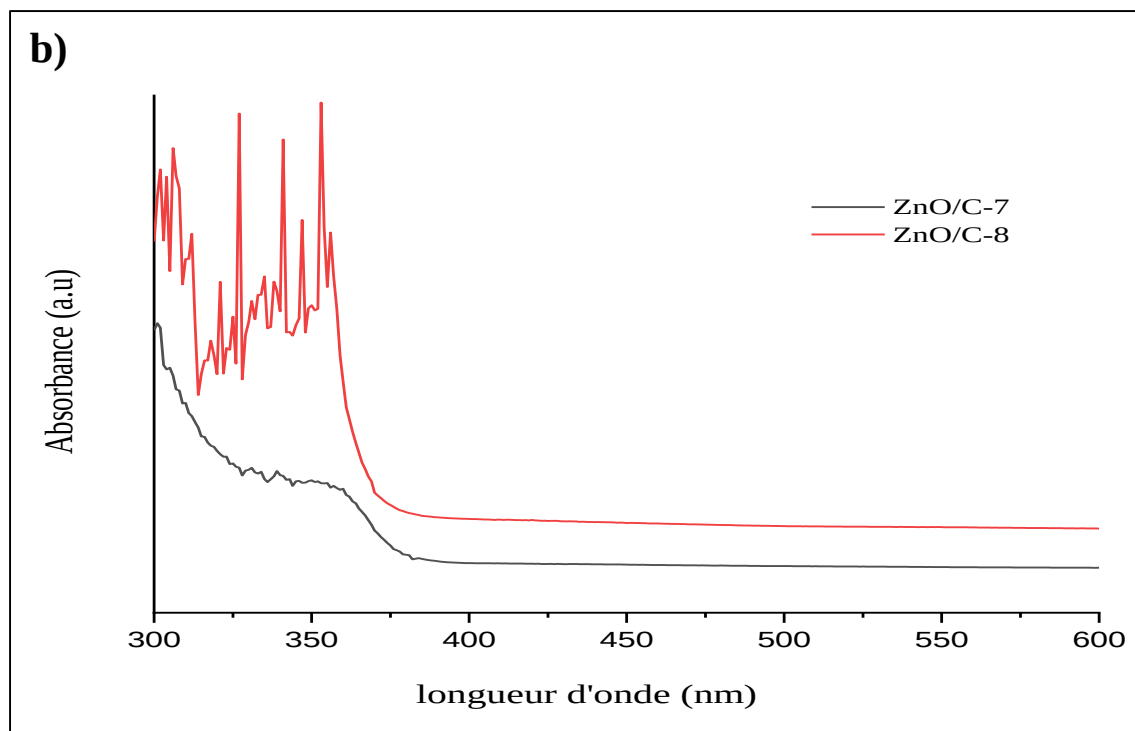


Figure 44: Spectres de transmittance UV-Visible des composites ZnO/C élaborés dans le système $C_6H_8O_7$ (1M)-KOH obtenus pour $r=7$ et 8.

Tous les films (sous forme massive) montrent une transmission maximale égale à 80 et 70 %, à partir des valeurs égales à 376 et 380 nm, pour un rapport $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ égal à 7 et 8 respectivement. Dans le cas de la concentration de KOH relative à $r=7$ et 8, la transmission augmente à partir de 340 et 353nm, respectivement, et montre une stabilité dès que la courbe atteint sa valeur maximale. Le spectre de transmission se déplace vers la droite avec l'augmentation de la concentration des ions OH^- , ce qui indique donc une diminution de l'énergie de gap [115]. L'augmentation du rapport $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ fait diminuer légèrement la transmission des couches ZnO. Ce mode de transparence constitue l'une des propriétés recherchées pour obtenir une diffusion de la lumière à travers les couches des films semi-conducteurs. Le décalage d'absorption des films est supposé être dû à l'augmentation du gap optique et à l'accroissement de la concentration massique des porteurs de charge qui bloquent les états énergétiques les plus faibles dans la bande de conduction [116].

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

Le gap optique d'énergie correspondant au seuil d'absorption de ZnO/C, est déterminé en étudiant les variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (figure 45).

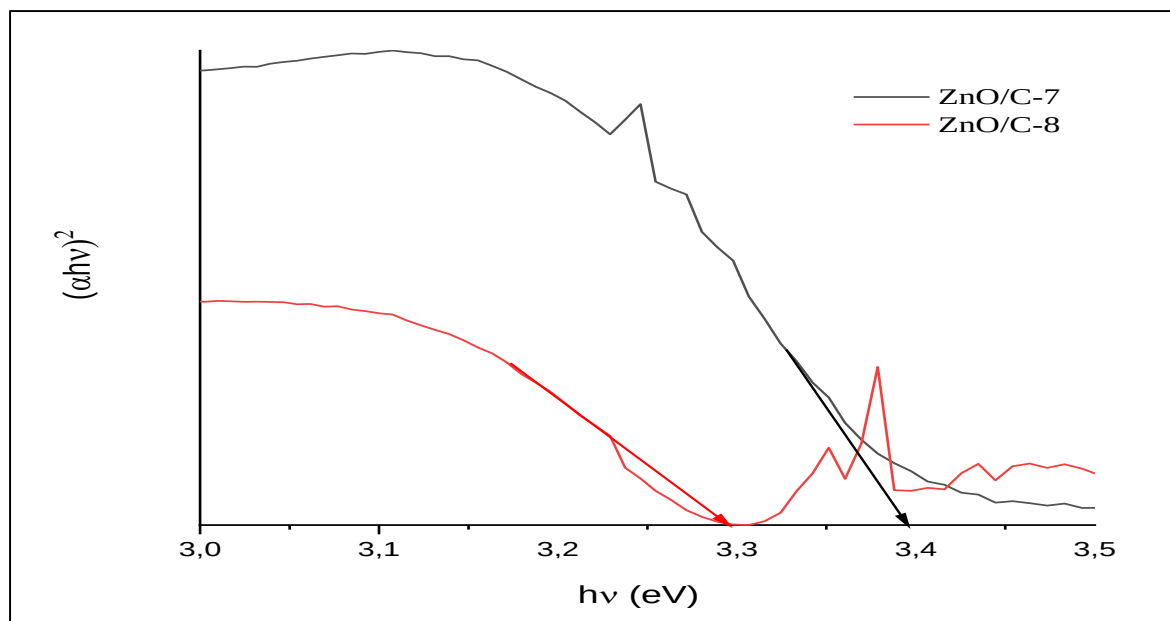


Figure 45: Variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ obtenues pour ZnO/C élaboré à $C_6H_8O_7$ 1M neutralisé par KOH à $r=7$ et 8.

Ces variations montrent que le gap optique de ZnO/C diminue avec l'augmentation de la concentration des ions OH^- exprimée par le rapport $r=[OH^-]/[Zn^{2+}]$. Ces variations montrent que la valeur de E_g est de l'ordre de 3,397 et 3,294 eV pour des valeurs de "r" respectivement égal à 7 et 8. La décroissance de E_g peut être expliquée par l'incorporation du carbone dans les couches de ZnO. On note que l'importante largeur de bande interdite de 3,397 eV est sollicitée pour diverses applications optoélectroniques parmi lesquelles on peut citer les électrodes transparentes, le détecteur ultra-violet et les diodes laser émettant dans le bleu ou l'ultra-violet [115].

1.3 Étude de l'effet du recuit thermique

Généralement, le recuit thermique est entrepris pour aboutir à des propriétés bien définies des couches de ZnO. Ces propriétés dépendent de plusieurs paramètres tels que la température, l'atmosphère et la durée du recuit. La cristallinité de ZnO peut en effet être améliorée par cette opération. Le recuit thermique permet de passer d'une orientation aléatoire à une autre préférentielle qui intervient le plus souvent pour l'oxyde de zinc selon l'axe (002). Les spectres de diffraction des rayons X obtenus après cette opération thermique montrent une amélioration de la résolution de la bande (002) et une augmentation de son intensité. Ceci témoigne d'une augmentation de la taille des grains dont l'orientation (002) devient prédominante [117].

1.3.1 Étude vibrationnelle

La calcination des matrices ZnO/C élaborées dans le milieu $C_6H_8O_7$ (1 M) neutralisé par différentes concentrations de NaOH est effectuée pendant 1h sous atmosphère ambiante, à des températures variant de 100°C à 400°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 46.

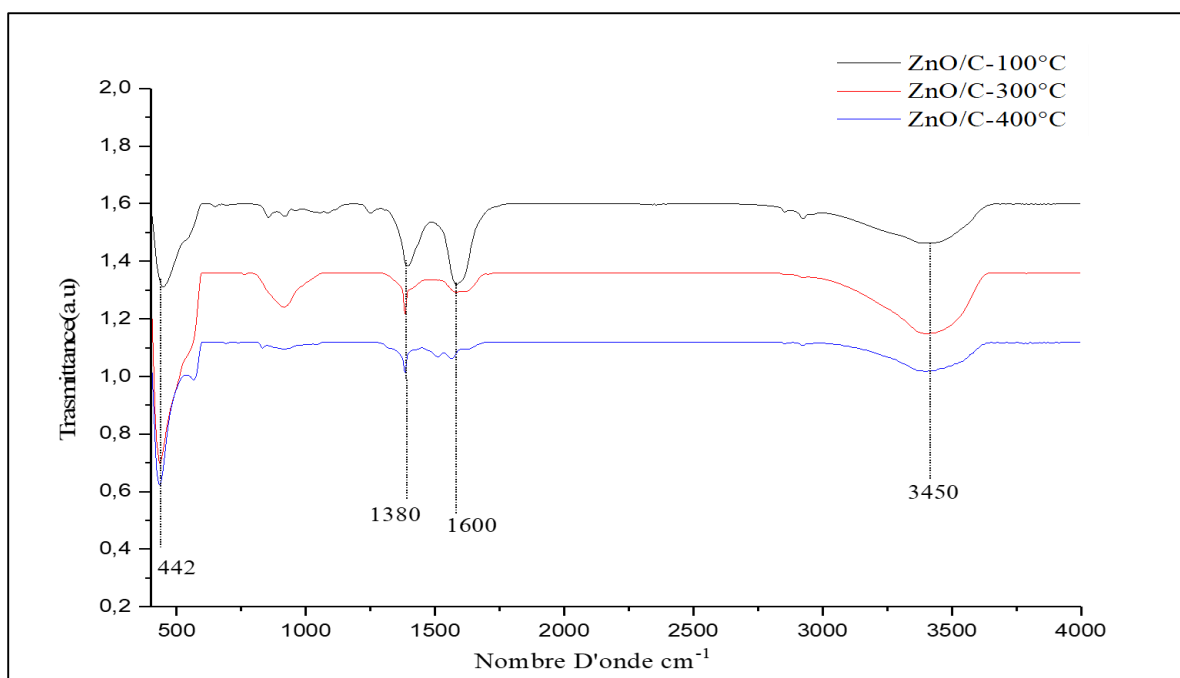


Figure 46: Spectres d'absorption IRTF pour composite ZnO/C-6 calciné à 100, 300°C et 400°C pendant 1 heure

La figure 46 montre que les spectres IR obtenus à 300 et 400°C sont similaires entre eux et à celui obtenu à 100°C. La présence d'une bande large située à 3450 cm^{-1} est le plus souvent attribuée au groupement hydroxyle (OH) de l'eau. Ceci indique que la liaison hydrogène est plus forte dans l'eau adsorbée que dans l'eau volumique (3280 cm^{-1}). Toutefois, la présence de cette bande d'absorption dans les spectres de ZnO obtenu à 400°C ne corroborent pas cette hypothèse. En effet, il est mis en évidence au sein de ce massif de vibrations, l'existence d'hydroxyle libre ou perturbé par liaisons hydrogène dont le pic IR apparaît vers 3450 cm^{-1} [118- 112]. Les carbonates identifiés par la bande d'élongation antisymétrique vers 1380 cm^{-1} et également par la bande de déformation vers 1600 cm^{-1} sont éliminés presque totalement lorsque la température devient supérieure ou égale à 300°C. La bande caractéristique des fonctions carboxylates, élongation de la liaison C-COO, qui varie entre 900 et 950 cm^{-1} , n'est observée que dans l'échantillon traité à 300°C. Par ailleurs, la

bande de vibration qui correspond à l'élongation M-O vers 440 cm^{-1} est plus intense à 300 et 400°C [119].

La calcination des composites ZnO/C réalisée pendant 1 heure, dans le domaine de température compris entre 100 et 400°C entraîne une augmentation de l'intensité des bandes correspondant à ZnO (Wurtzite) et une réduction de l'intensité des bandes correspondant à CO_2 .

1.3.2 Etude structurale et taille des particules

Le composite ZnO/C calciné à 300 et 400°C pendant 1 heure est analysé par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont regroupés sur la figure 47.

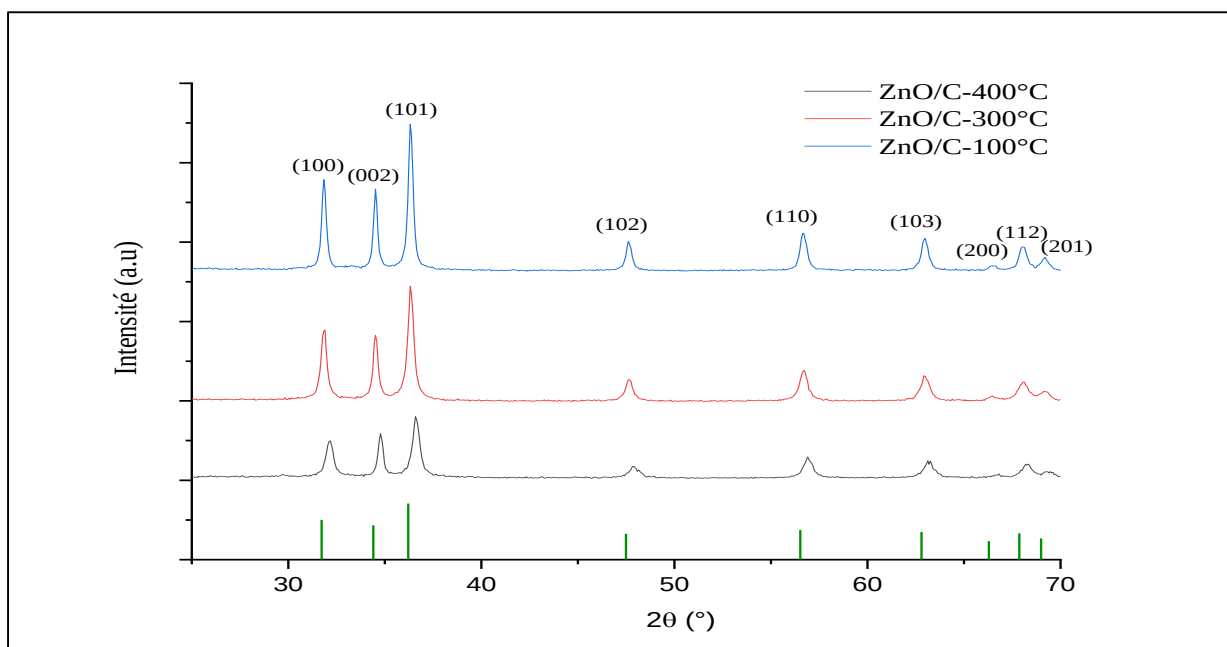


Figure 47: Diffractogrammes des rayons X de ZnO/C calciné à 100, 300 et 400°C pendant 1 heure.

Ce spectre montre que le solide est bien cristallisé. Les pics relevés sur ces diffractogrammes sont indexés en totalité et indiquent une phase hexagonale de l'oxyde de zinc de type wurtzite conformément au fichier standard (JCPDS N° :36-1451). L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (002). On remarque que le pic du carbone n'est pas observé sur le spectre DRX du composite. Ce résultat semble indiquer que les espèces carbonées sont susceptibles d'être présentes en phase amorphe.

Il ressort des résultats de la figure 47, que lorsque la température augmente, l'intensité diffractée des rayons X (DRX) décroît. Ainsi on peut en déduire que la taille des cristallites est réduite au cours de l'opération de chauffe.

Le tableau 13 indique les paramètres de maille du réseau cristallin « a » et « c » calculés, ainsi que les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir de la formule de Scherrer.

Tableau 13: Paramètres structuraux du composite ZnO/C calciné entre 100 et 400°C pendant 1 heure.

Température de recuit	D	a = b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
ZnO/C- 100°C	25,23	0,3251	0,4955	0,0454
ZnO/C-300°C	31,25	0,3241	0,4938	0,0449
ZnO/C-400°C	31,53	0,3241	0,4939	0,0449
JCPDS No : 36-1451	-	0,3249	0,5206	0,0476

Ce calcul de la taille a montré que les particules ZnO sont d'un ordre nanométrique.

Les paramètres a et c de la maille, ainsi que le volume de maille sont pratiquement constants dans tout le domaine de température exploré. Les valeurs des paramètres obtenues sont comparables à ceux tabulés dans le fichier standard JCPDS No : 36-1451.

La taille des grains obtenus indique une augmentation de 25,23 à 31,53 nm avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci indique qu'une diminution du carbone est associée à la croissance du matériau.

1.3.3 Étude morphologique

Les images caractéristiques des particules obtenues à différents température de recuit, ainsi que les courbes statistiques des dimensions caractéristiques de ces particules sont présentées sur la Figure 48. L'image obtenue au microscope électronique à balayage est relative au composite ZnO/C calciné à 300 ° C. Les microstructures sont composées d'un mélange de structure hexagonale (würtzite) et sphérique. Les nanoparticules peuvent présenter différentes morphologies suivant le pH des suspensions, et il est ainsi possible d'obtenir des nano-fleurs comme l'illustré la figure 48a. Le diamètre des particules varie entre 0,5 et 1 µm environ. Les microstructures obtenues à 400° C se présentent sous forme d'épines regroupées comme des piquants **d'oursin** (figure 48b). Le diamètre moyen de ces particules varie entre 2 et 3 µm.

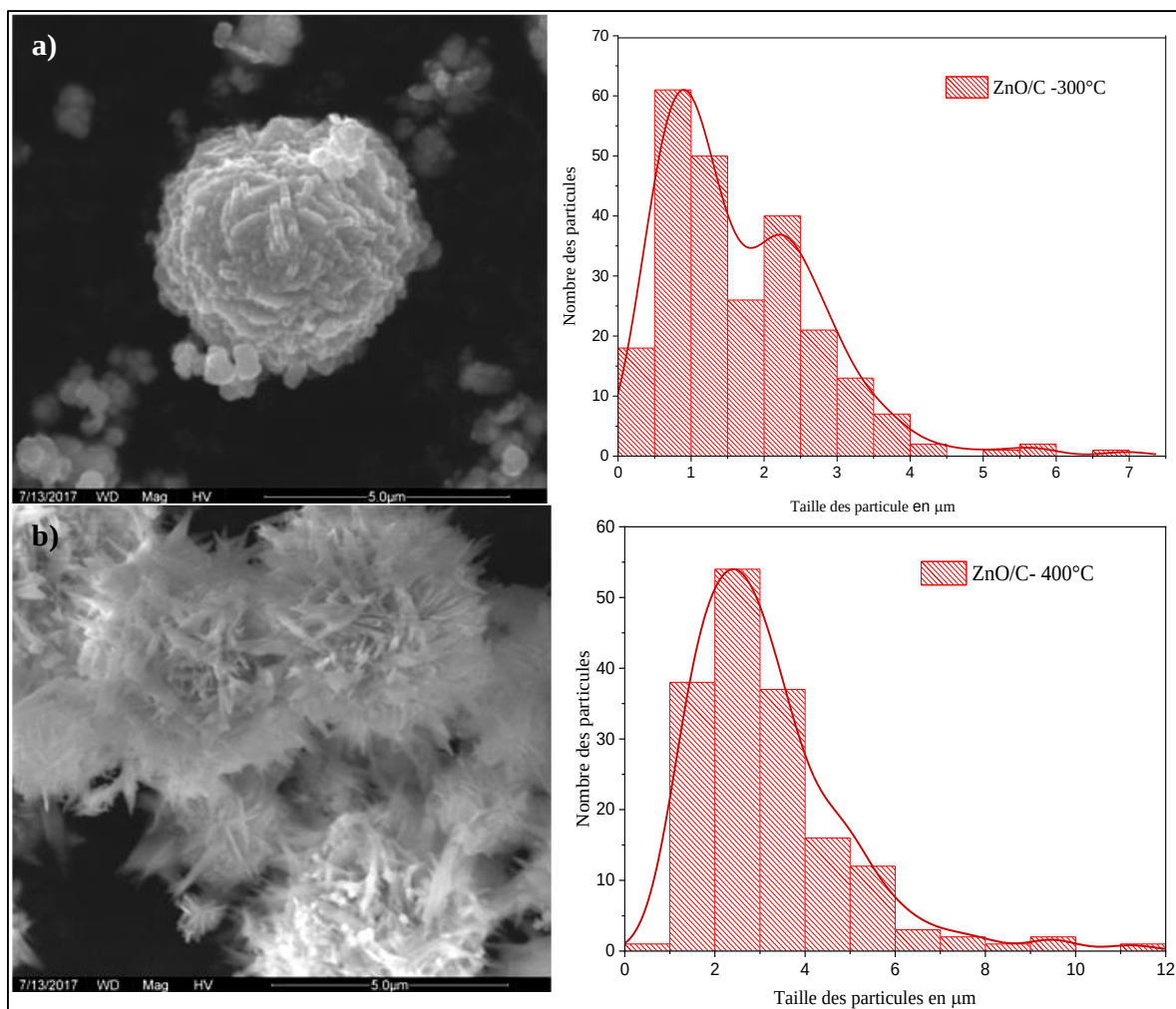


Figure 48 : Images MEB de composite ZnO/C calciné à : a) 300°C b) 400°C pendant 1 heure.

1.3.4 Étude Optique

a. Transmission Optique et d'absorbance

La figure 49 reporte les spectres de la transmittance moyenne des composites ZnO/C obtenus à des températures de recuit respectivement égales à 100, 300 et 400 °C.

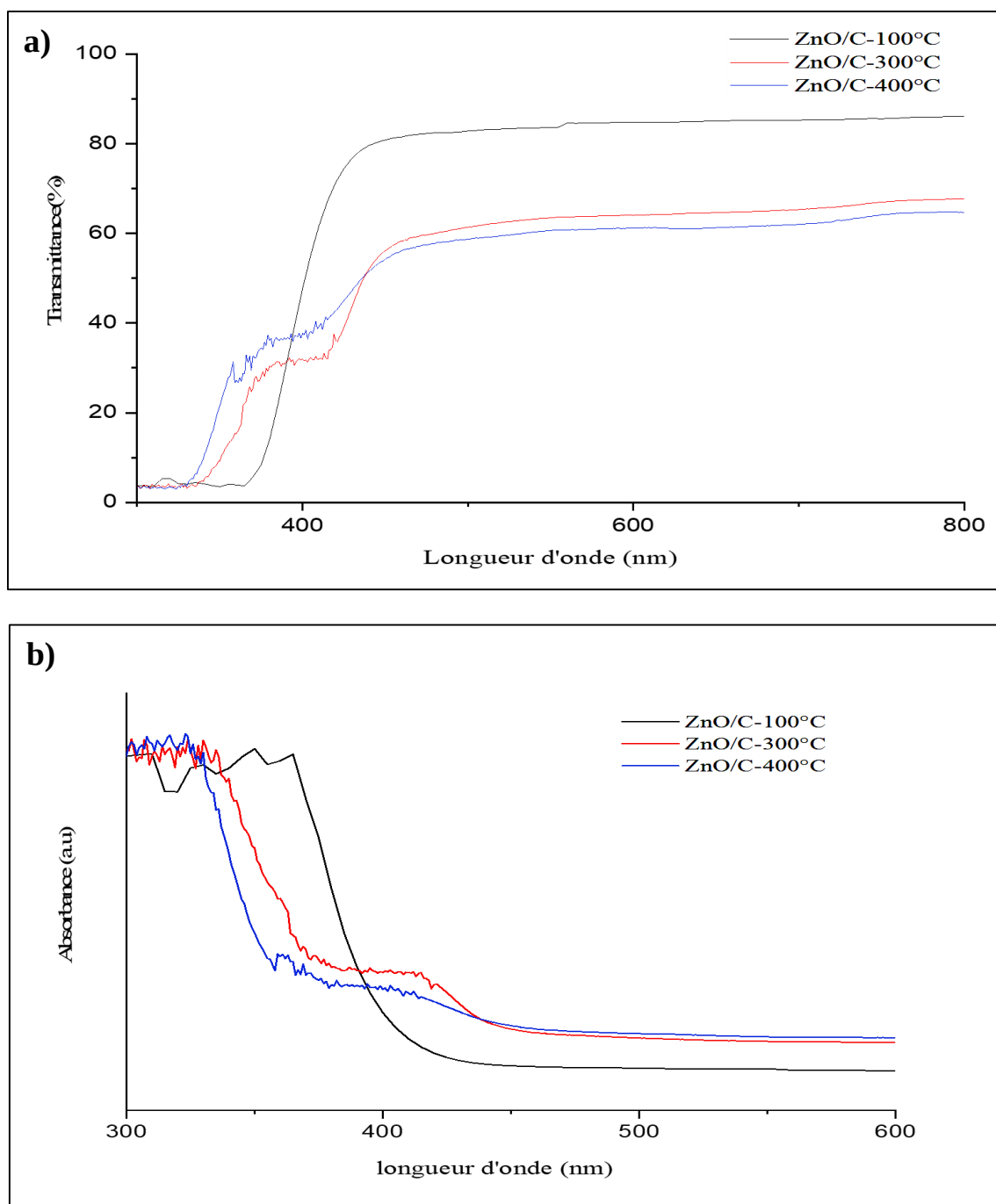


Figure 49: Spectres de transmittance UV- Visible de ZnO/C obtenus à des températures de recuit égales à 100, 300 et 400°C.

La transmission UV-Vis des échantillons, est supérieure à 80% dans le visible pour 100⁰ C, alors qu'elle est plus faible et voisine de 60 % pour les autres températures. Cette différence de transmission est due à la faible teneur des échantillons en carbone. Une diminution brutale de la transmittance est observée à 100⁰C pour les longueurs d'onde inférieures à 430 nm, ce qui correspond aux bandes d'absorption fondamentales de la bande de valence à la bande de conduction des nanoparticules de ZnO. Pour les échantillons

chauffés à 300 et 400°C, cette diminution s'effectue en deux étapes, ce qui permet la décomposition de la bande interdite en deux sous bandes distinctes.

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

La figure 50 reporte les variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ obtenues pour les composites ZnO/C élaborés à des températures de recuit égales à 100, 300 et 400°C. Le point d'intersection de ces courbes avec l'axe horizontal définit la valeur du gap.

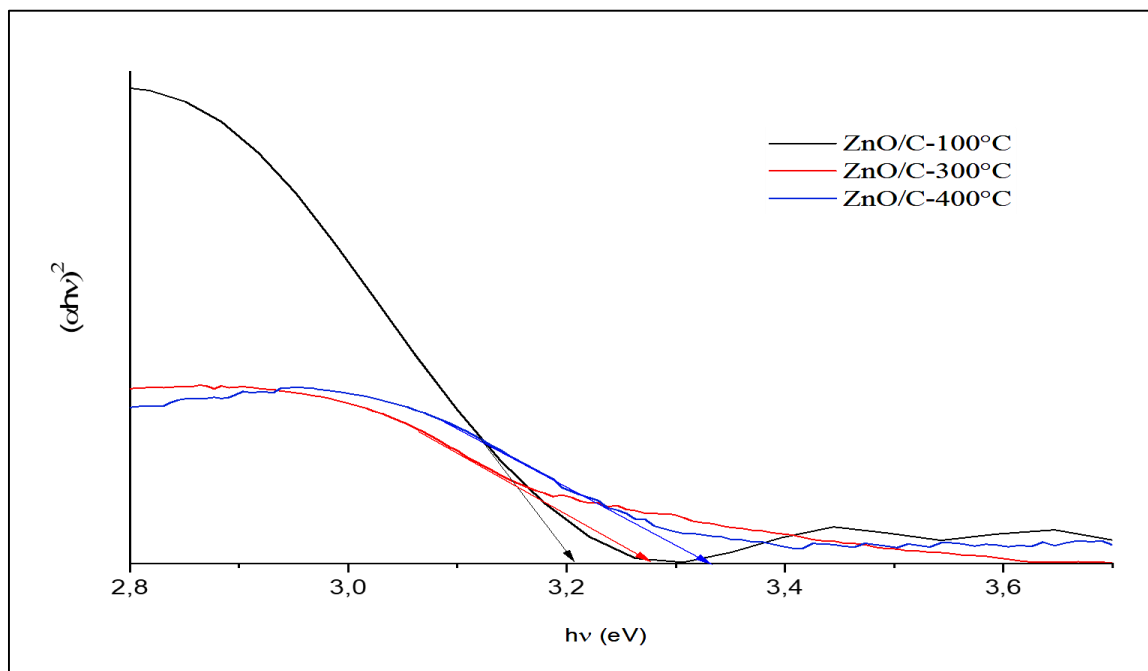


Figure 50: Variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ obtenues pour des composites ZnO/C portés à des températures de recuit égales à 100, 300 et 400.

Les variations permettent d'obtenir l'énergie du gap du composite ZnO/C dont la valeur à 100°C est d'environ 3,210 eV. Pour les composites obtenus à 300 et 400°C, E_g est égale à 3,290 et 3,329 eV respectivement. La valeur plus faible de E_g relative à 100°C est due à la présence du carbone susceptible d'améliorer l'absorption de la lumière et l'étendre à la région UV.

1.4 Étude de l'effet des rayonnements micro-onde

La synthèse du composite ZnO/C est assistée par four microonde, en y effectuant des irradiations pendant des durées comprises entre 2 et 8 min. Un précipité est obtenu au lieu du colloïde, dans le cas où la synthèse est menée sans usage de micro-onde.

1.4.1 Étude vibrationnelle

Le matériau ZnO/C synthétisé par micro-onde, est analysé par spectroscopie FTIR. Les résultats sont représentés en figure 51.

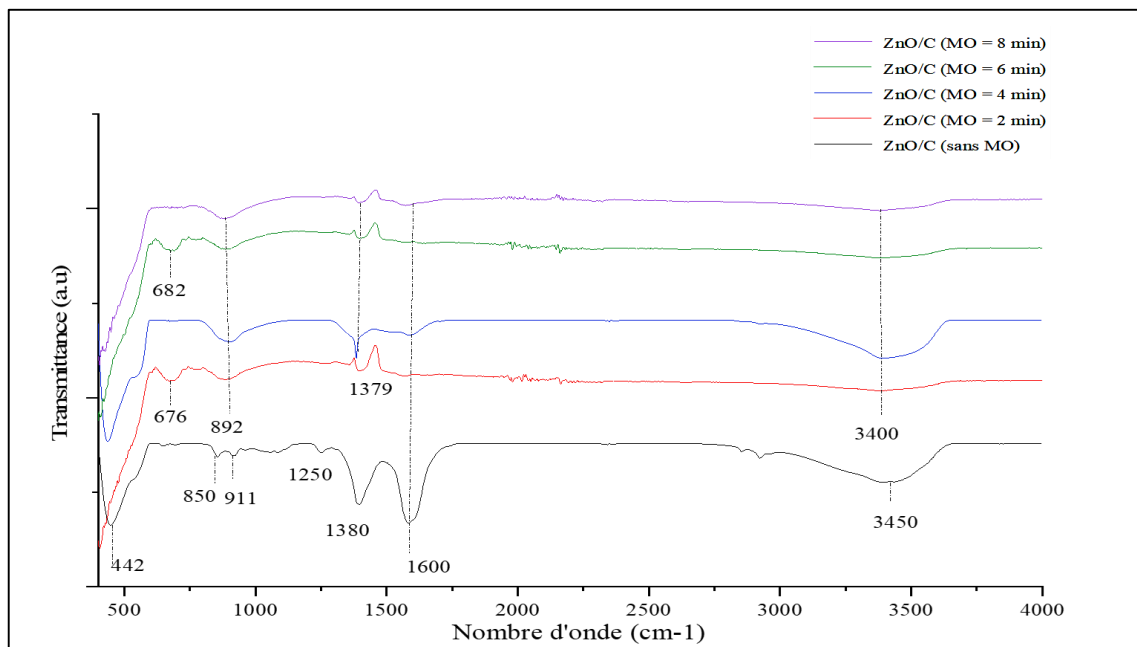


Figure 51: Spectres de transmittance IRTF de ZnO/C obtenu après irradiation au micro-onde pendant des durées comprises entre 2 et 8 min.

Les spectres obtenus montrent que le groupement hydroxyle associé à la vibration 3400 cm^{-1} est éliminé totalement pour des durées d'irradiation supérieures ou égales à 6 min. Ceci est aussi le cas des carbonates dont les bandes caractéristiques sont situées vers 1600 et 1380 cm^{-1} . Les autres bandes IR situées à 911 , 892 et 850 cm^{-1} attribuées à la liaison CH sont présentes dans toutes conditions. Les vibrations 676 et 682 cm^{-1} qui apparaissent dans certains échantillons et disparaissent dans d'autres, peuvent être attribuées à O-C-O. Les bandes de transmittance enregistrées dans l'intervalle $400\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ correspondent à Zn-O [120].

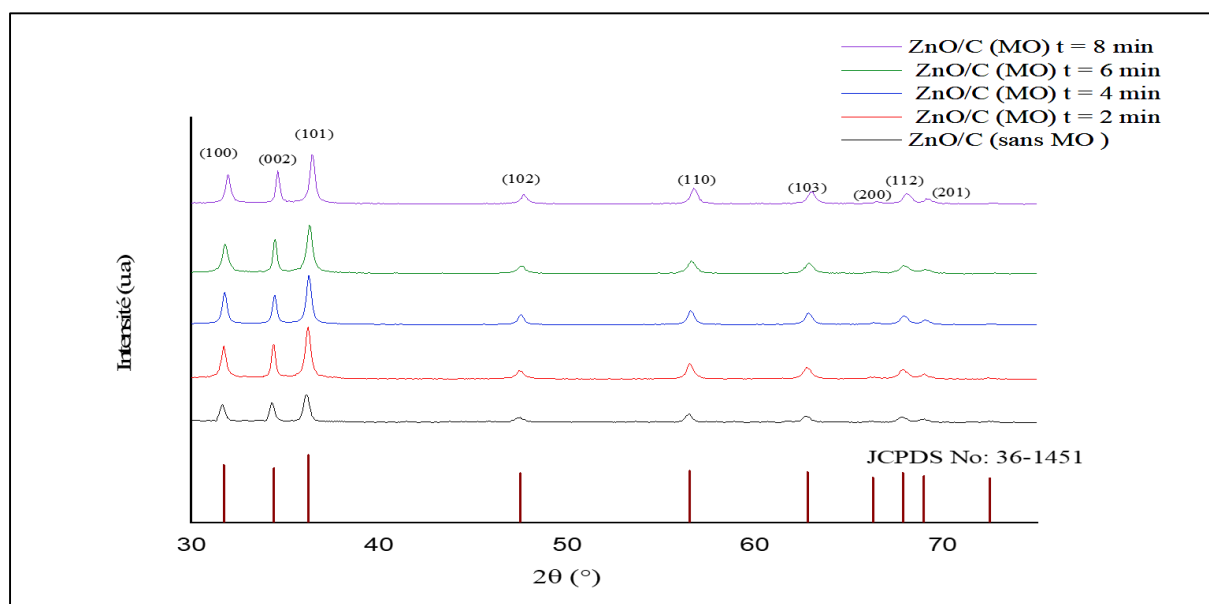
L'irradiation au micro-onde des composites ZnO/C permet d'augmenter le rendement de synthèse de l'oxyde de zinc et de réduire la quantité de carbone adsorbé dans les matrices sous forme de CO_2 . Le tableau 14 rassemble les nombres d'ondes enregistrés pour les composites ZnO/C non irradiés et irradiés pendant différentes périodes comprises entre 2 et 8 minutes.

Tableau 14: Bandes IRTF (cm^{-1}) des composites ZnO/C non soumis et soumis aux irradiations micro-onde à différentes périodes (données entre parenthèse).

ZnO/C (N.I)	ZnO/C (2min)	ZnO/C (4 min)	ZnO/C (6 min)	ZnO/C (8 min)	Type de vibration
-	403	-	403	403	Vibration de Zn-O
-	-	440	-	-	
442	-	-	-	-	
-	676	-	-	-	
-	-	-	682	-	
850	-	-	-	-	Coordination tétraédrique de Zn
-	892	892	-	-	
1250	-	-	-	-	Vibration de déformation de CO_2
1380	1379	1379	1379	1379	
1600	1600	1600	1600	1600	$\nu(\text{O-H})$ élongation du groupement hydroxyle
2854 2922	-	-	-	-	Vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$
-	3400	3400	3400	3400	$\nu(\text{O-H})$ élongation du groupement hydroxyle
3450	-	-	-	-	

1.4.2 Étude structurale - taille des particules

Les composites de ZnO/C ainsi obtenus sont analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des rayons X obtenus sont regroupés sur la figure 52.

**Figure 52:** Diffractogrammes des rayons X de ZnO/C non irradié et irradié au micro-onde pendant des durées comprises entre 2 et 8 minutes.

Ces spectres montrent que l'irradiation au micro-onde, conduit dans tous les cas, à ZnO bien cristallisé. Selon la fiche de données JCPDS N°36-1451, les raies constituant ces spectres sont bien caractéristiques du ZnO cristallisant dans la structure würtzite. L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (002). Aucune présence de traces des espèces carbonées n'est à indiquer.

Le tableau 15 regroupe les paramètres de maille « a » et « c » du réseau cristallin calculé, ainsi que la taille moyenne des cristallites obtenues à partir de la formule de Scherrer.

Tableau 15: Paramètres structuraux des composites ZnO/C non irradiés et irradiés au micro-onde pendant des durées comprises entre 2 et 8 minutes.

Temps				
d'irradiation on micro-onde (min)	D(nm)	a = b (nm)	c (nm)	V(nm³)
0	25,23	0,3251	0,4955	0,0454
2	25,58	0,3011	0,4957	0,0480
4	25,61	0,3005	0,4951	0,0481
6	26,88	0,3004	0,4946	0,0454
8	35,83	0,2991	0,4927	
JCPDS No : 36- 1451	-	0,3249	0,5206	0,0476

Les résultats présentés dans ce tableau 15, montrent que les paramètres «a» et «c» de la maille, ainsi que le volume de maille sont pratiquement constants dans tout l'intervalle du temps d'irradiation exploré. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux paramètres de maille et volume de maille du fichier standard JCPDS No : 36-1451.

Les variations de la dimension des grains ZnO/C en fonction du temps d'irradiation au micro-onde montrent que la taille des grains ZnO/C varie lentement de 25,23 nm à t=0 min pour atteindre 25,61 nm pour t= 4min, puis augmente rapidement et devient égale à 35,83 nm pour t=8 min.

1.4.3 Étude morphologique et de Composition chimique

La figure 53 montre l'image obtenue au microscope électronique à balayage pour un composite ZnO/C synthétisé par 4 minutes d'irradiation au micro-onde. Les microstructures

obtenues sont sous forme de fleurs dont la taille des éléments varie entre 0,5 et 3,5 μm . Environ 65% des particules ont une taille voisine de 0,75 μm .

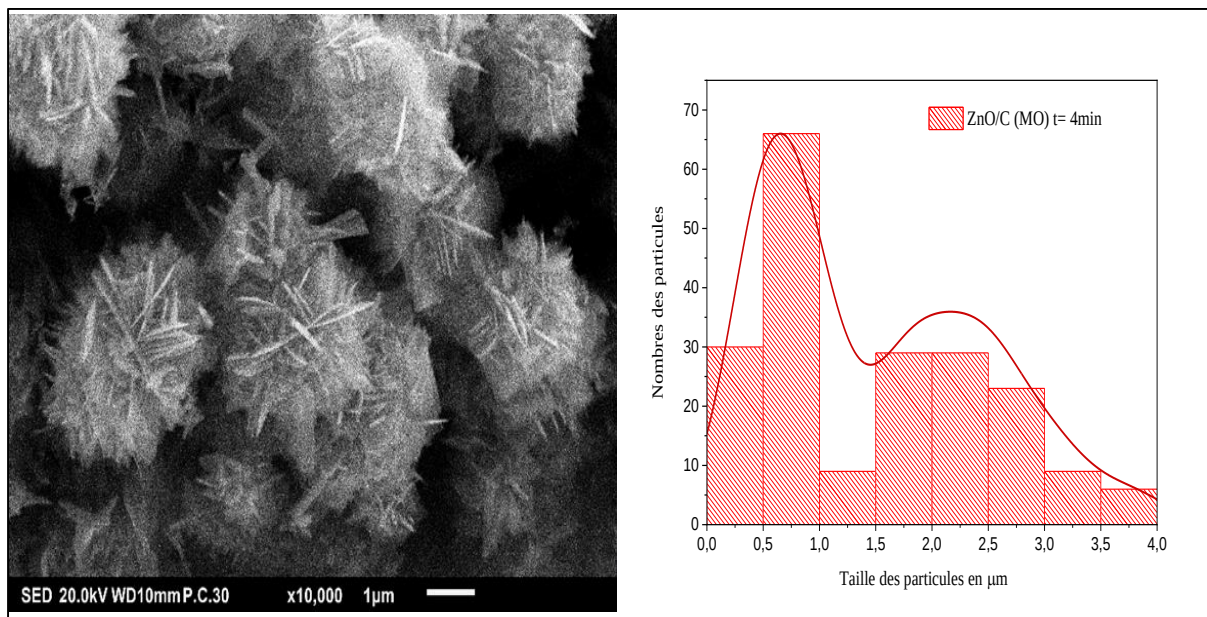


Figure 53: Image obtenue par microscopie électronique à balayage et distribution de la taille des particules ZnO/C irradiées au micro-onde pendant 4 minutes.

1.4.4 Étude de la composition chimique

La composition chimique des composites ZnO/C irradiés par micro-onde pendant une durée de 4 minutes est déterminée par la technique de microanalyse en dispersion d'énergie X (Figure 54).

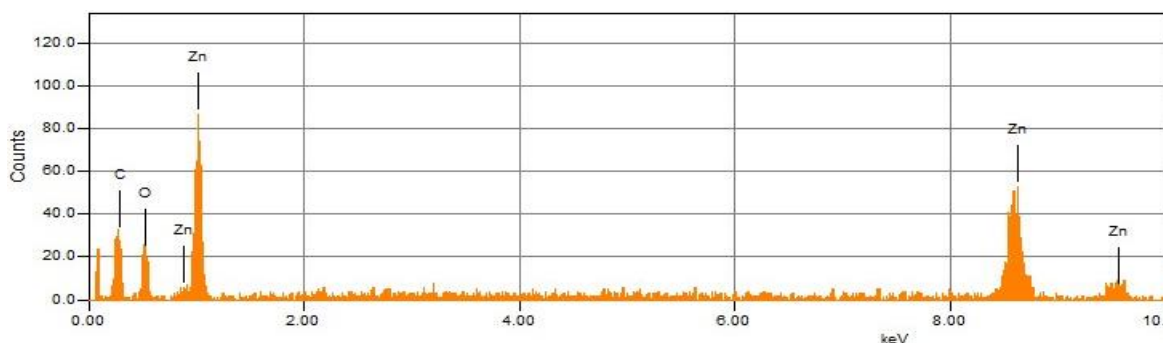


Figure 54: Composition chimique des composites ZnO/C irradiés au micro-onde pendant 4 minutes

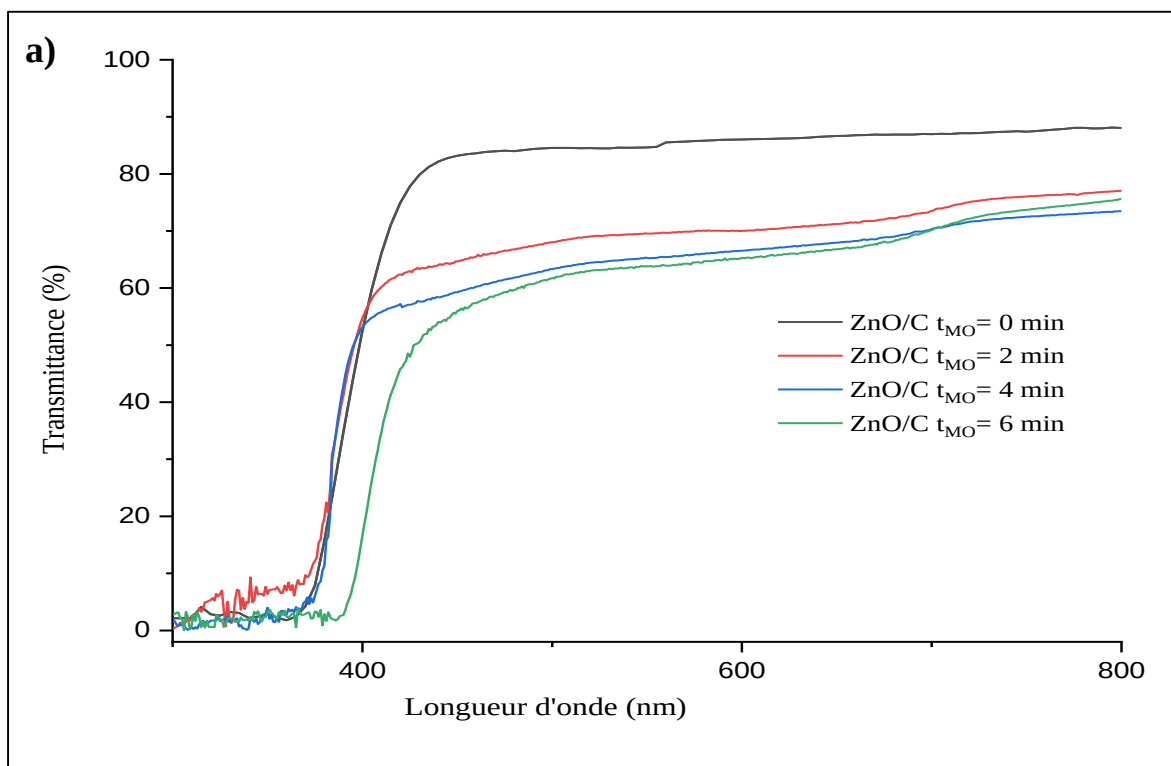
Le diagramme EDX obtenu montre que le composite ZnO/C soumis aux irradiations micro-onde pendant une durée de 4 minutes, est constitué principalement du zinc (Zn), d'oxygène (O) et du carbone (C).

Il ressort de ces résultats que le carbone se trouve entièrement dans la matrice ZnO, sous forme amorphe. Les proportions des différents constituants de cette matrice, estimés par spectrométrie EDX, correspondent à 42 % pour Zn, 40 % pour O et 18 % pour C.

1.4.5 Étude Optique

a. Transmission Optique et d'absorbance

Le spectre de transmission UV-Visible des films ZnO/C irradiés au micro-onde pendant des durées comprises entre 2 et 6 minutes est représenté sur la figure 55.



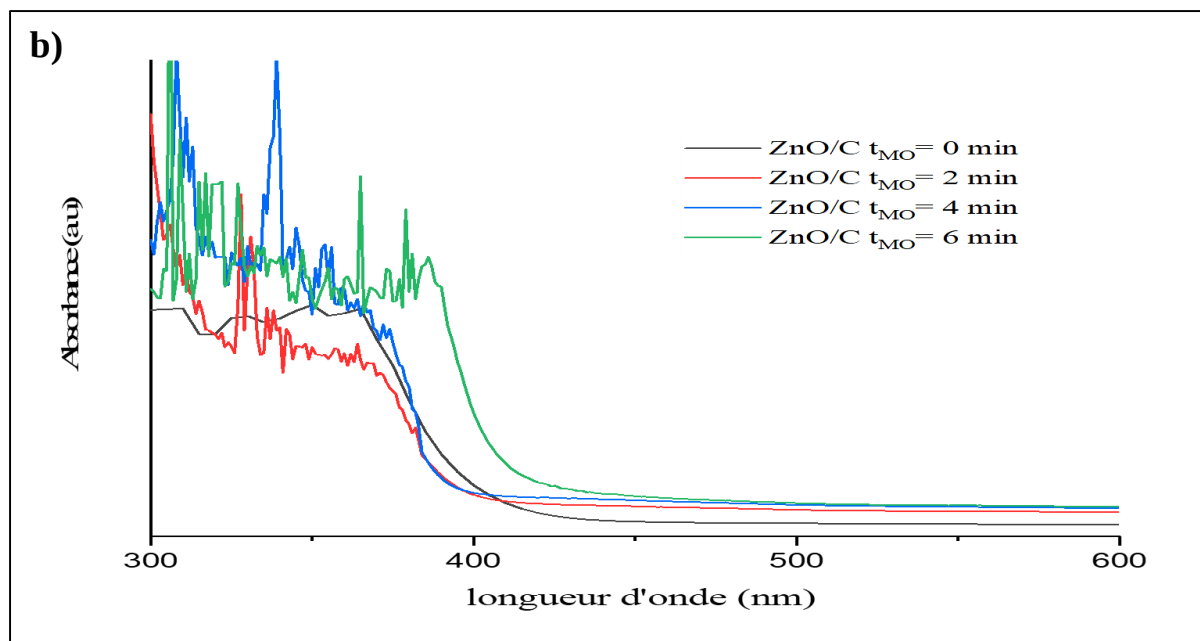


Figure 55: Spectres de transmittance UV- Visible des composites ZnO/C soumis aux irradiations micro-onde pendant des durées comprises entre 0 et 6 minutes.

Tous les films exhibent une transparence élevée dans la région visible (400-700 nm). Dans ces conditions, le niveau de transmittance est globalement très sensible au phénomène d'irradiation mais insensible à la période d'exposition aux rayonnements micro-onde. Toutefois, un déplacement du front d'absorption, vers les énergies faibles, est observé pour des périodes d'irradiation égales à 6 min. La transmission dans le domaine de l'UV (320 à 400 nm) est peu affectée par les durées d'irradiation lorsque celles-ci sont inférieures ou égales à 4 min, tandis que pour des durées d'irradiation de 6 min, la transmission des couches est voisine de zéro dans ce domaine. En effet, la transmittance de ZnO/C obtenue pour $t \leq 4$ min commence à augmenter pour des longueurs d'onde situées dans le domaine 320 - 400 nm, et atteint un maximum pour $\lambda = 400$ nm. Ce maximum est égal à 90 et 70 %, respectivement pour les matrices non irradiées et irradiées pendant une durée égale à 2 minutes. La matrice obtenue après un temps d'irradiation de 6 min, montre que la transmittance augmente de façon brutale dans le visible et atteint une valeur limite de 60%, pour des longueurs d'onde situées dans le vert (520 à 565 nm). Un comportement similaire est obtenu pour les échantillons de ZnO/C élaborés à "t" égal à 4 et 6 min, et soumis à des rayonnements lumineux dont la valeur de λ est supérieure à 520 nm (vert, orange et rouge). On rappelle que les conditions optimales obtenues pour des irradiations entreprises pendant six minutes, sont comparables à celles obtenues auparavant pour des recuits menés à 100°C. Ces conditions sont liées aux bandes d'absorption fondamentales (bande de valence et bande de conduction).

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

La figure 56 montre les valeurs des énergies du gap optique déterminées pour les composites ZnO/C soumis aux irradiations micro-ondes pendant des durées comprises entre 0 et 6 minutes.

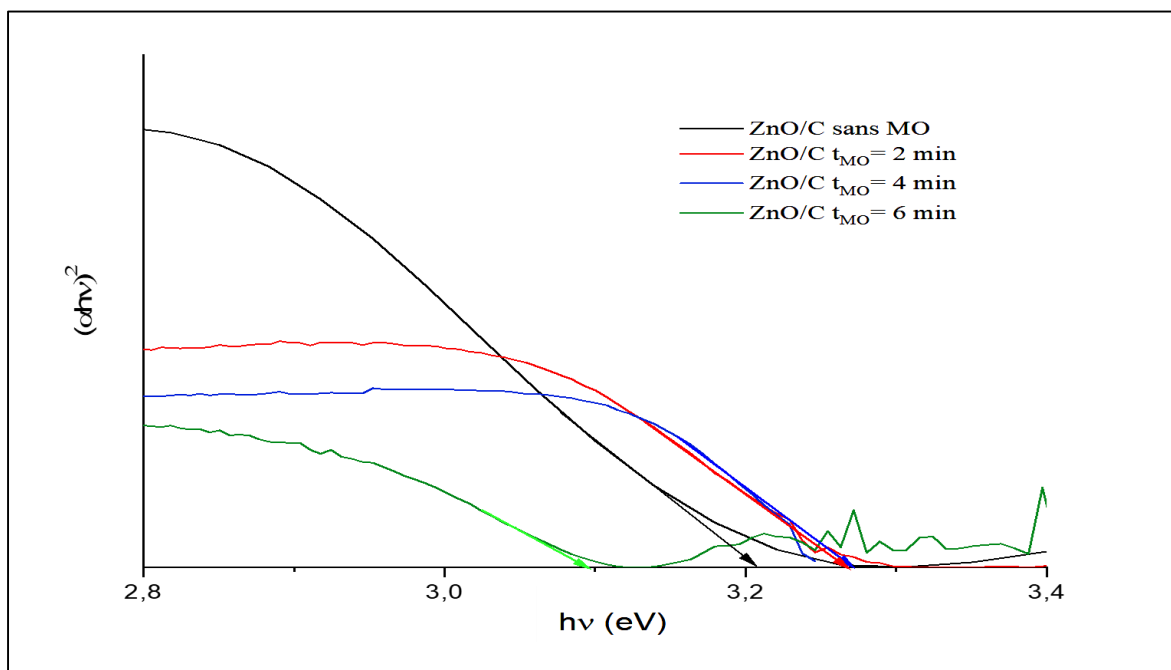


Figure 56: Valeur du gap optique obtenues pour le composite ZnO/C non irradié et irradié au micro-onde pendant des périodes égales à 2, 4 et 6 minutes.

Les variations $E_g(\text{eV}) = f(t)$ obtenues lors de l'irradiation de ZnO/C pendant des durées comprises entre 0 et six minutes, montrent que E_g augmente avec le temps d'irradiation pour atteindre un maximum de l'ordre de 3,3 eV à $t=3$ min, puis diminue fortement lorsque ' t ' continue à croître. Pour une durée d'irradiation égale à 6 min, l'énergie du gap devient égale à 3,097 eV.

Partie 2 : Étude de composite d'oxyde de zinc dopé en carbone et Lithium par méthode sol gel inorganique plus stable (colloïdale) à l'aide de micro-onde

Il apparaît important de continuer les études, qui cherchent à améliorer la transmission dans le visible tout en conservant une bonne réflectance dans l'infrarouge. Les paramètres à améliorer dans ce but, concernent le dopage en carbone et lithium. Les composites ZnO dopés au carbone et au lithium sont élaborés à partir des systèmes $\text{Zinc}(0,7\text{M})\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7(1 \text{ M})\text{-LiClO}_4$. Les solutions sont soumises aux irradiations micro-ondes.

2.1 Étude vibrationnelle

La composition chimique des composites ZnO/C non dopé et dopé à 5 %, 10 % en lithium sont caractérisées par des pourcentages massiques de Li qui sont égaux à 5 et 10 %. Les spectres IRTF de ces composites obtenus sont présentés sur la figure 57.

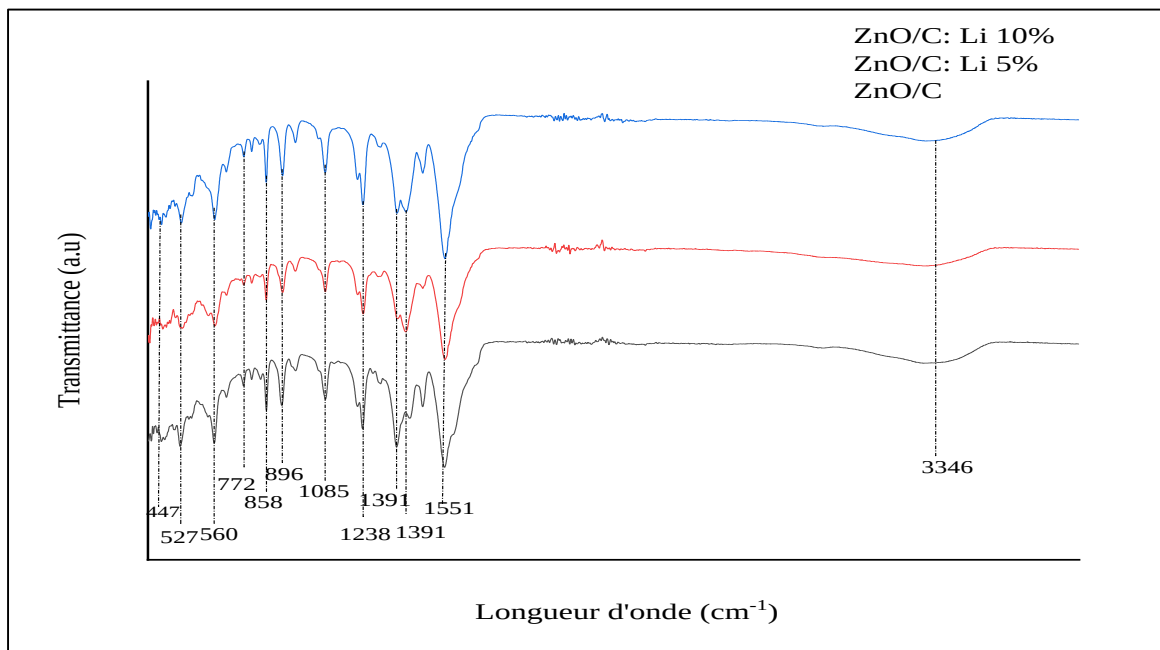


Figure 57: Spectres IRTF des composites ZnO obtenus en présence de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1M et de LiClO_4 de pourcentage massique en Li égal à 5 et 10%.

On note que les spectres relatifs aux composites de ZnO dopés au carbone en présence de différents pourcentages de Li, sont similaires aux composites ZnO/C préparés sans lithium. Ces spectres ne présentent aucun pic apparent relatif à d'autres modes de vibration du second élément dopant.

Tous les spectres enregistrés montrent des bandes situées à 447, 527, 650, 772, 858 et 896 cm^{-1} caractéristiques de ZnO wurtzite [121]. La bande située à 1085 cm^{-1} et les pics enregistrés entre 1238 et 1391 cm^{-1} sont caractéristiques de CO_2 . Les bandes situées à 1551 et à 3446 cm^{-1} sont attribuées à la vibration du groupement -OH [122,123].

2.2 Étude structurale et taille des particules

La figure 58 représente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de ZnO/C, déposés au lithium à des pourcentages massiques de 5 et 10 %.

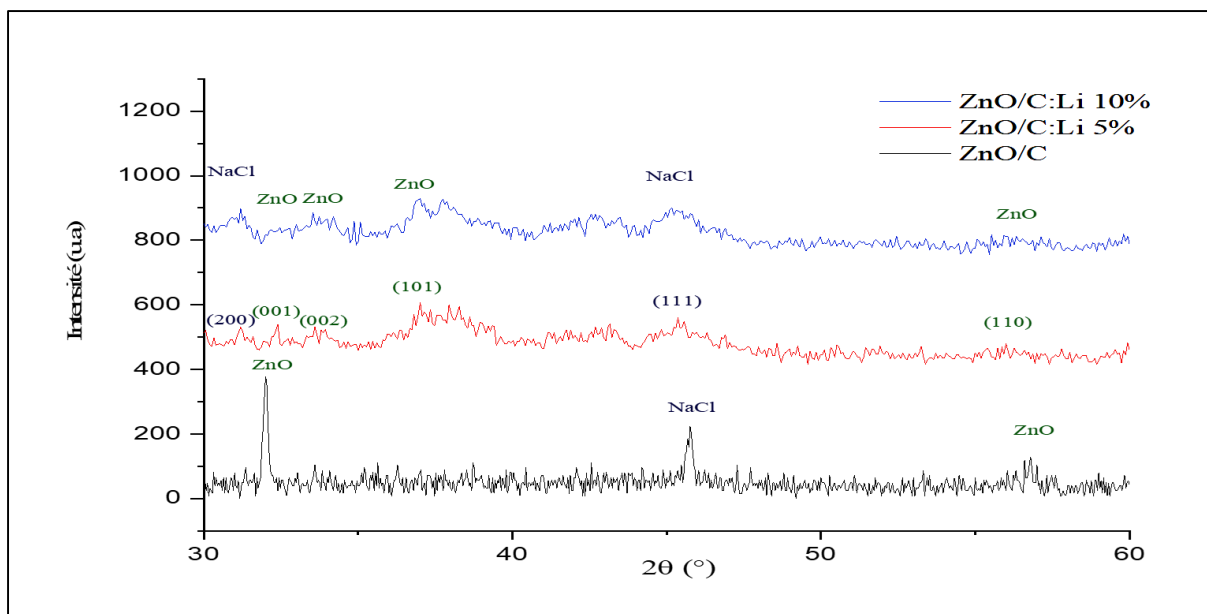


Figure 58: Diffractogrammes des rayons X des composites ZnO/C non dopé et dopés à Li à des pourcentages massique de 5 % et 10 %.

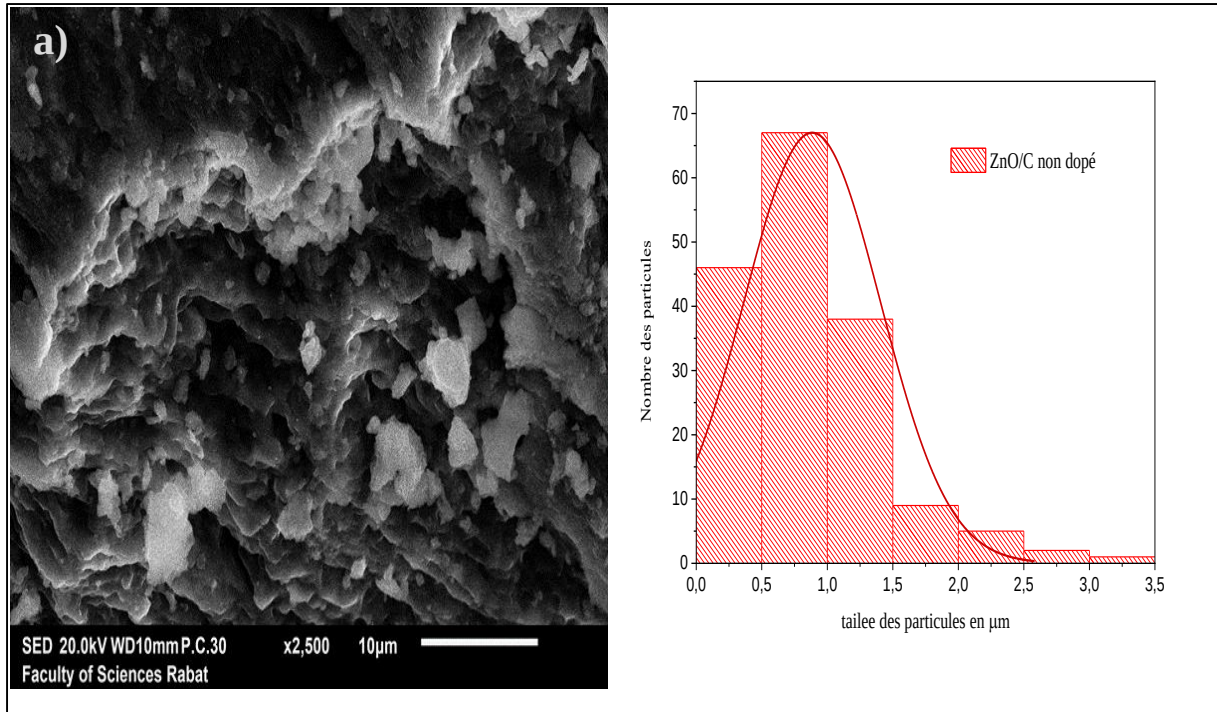
La figure 56 montre l'évolution des spectres de DRX obtenus pour ZnO dopé au carbone et au carbone et lithium. Les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques de matrices ZnO:C:Li amorphes et de composé ZnO/C de type wurtzite. Le spectre relatif à ZnO/C obtenu en absence de lithium, montre la raie (001) en plus d'une autre raie relative à la phase de chlorure de sodium (NaCl). Un lavage plus intense du matériau obtenu, à l'eau distillée est alors nécessaire. Il faut noter à cet égard, que la présence de Li^+ inhibe la cristallisation de ZnO/C.

2.3 Étude morphologique.

• Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 59 présente l'image observée au microscope électronique à balayage d'un composite ZnO/C non dopé et dopé par Lithium. La figure 59 présente l'image au microscope électronique à balayage du composite ZnO/C non dopé et dopé à 5 % (pourcentage massique) avec du lithium. Les particules ZnO/C sont quasi-sphérique ou sphérique et se présentent sous forme d'agglomérats et d'agrégats feuilles-papier, disposées parallèlement à la direction de l'axe c. La taille de ces particules varie entre 0,5 et 3,5 μm et présente un maximum (70%) au tour de 0,75 μm . Les particules de ZnO/C dopé à 5 % en lithium, sont sous forme sphérique dont la taille moyenne est voisine de 1 μm . Il semble que l'incorporation du cation Li^+ dans la structure ZnO/C conduit ainsi à des bâtonnets dont la longueur moyenne est égale à 3 μm . Il est reporté que dans les milieux chlorés, ZnO déposé par voie électrochimique est sous forme

de grains hexagonaux dont la croissance se fait dans toutes les directions. Dans ce milieu, la morphologie de ZnO est beaucoup moins compacte, ce qui n'est pas le cas du milieu nitrique, dont l'usage permet d'obtenir des grains dont la taille apparente est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ [127].



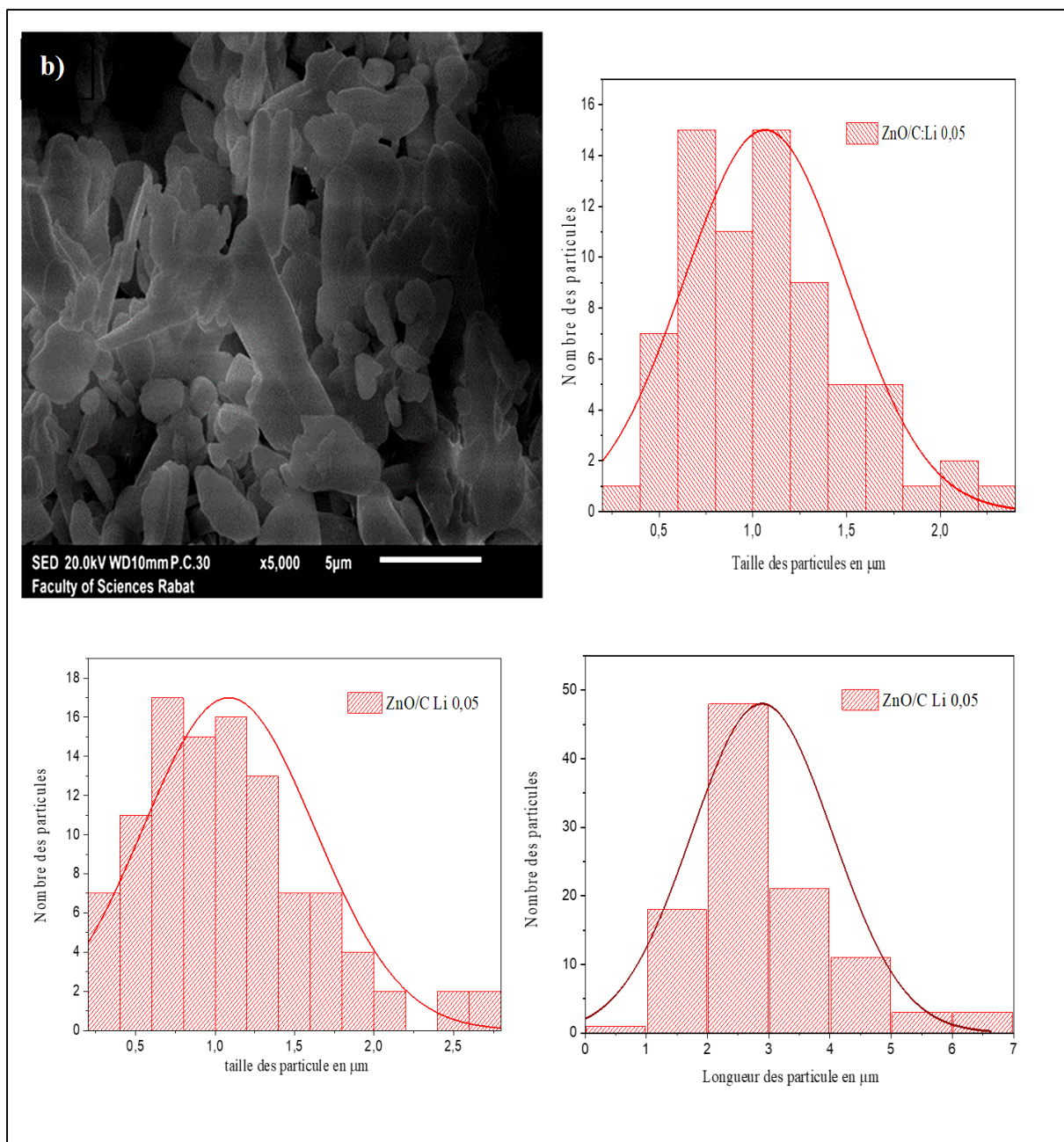


Figure 59: Image de microscopie électronique à balayage et la taille des particules a) ZnO/C non dopé b) ZnO/C à Li (5 %) et c) longueur des bâtonnets

Il semble important de noter qu'aucune orientation préférentielle n'est observée. Dans le cas de ZnO déposé par pulvérisation cathodique à partir du milieu citrique, les cristallites obtenus sont de structure würtzite, dirigés suivant l'axe c. Dans les milieux chlorures, la croissance est moins orientée, change de direction et se fait essentiellement selon l'axe (011) [124].

2.4 Étude de la composition chimique

La composition chimique des composites ZnO/C non dopé et dopé à 5 % en lithium est déterminée par la microanalyse en dispersion d'énergie X (Figure 60).

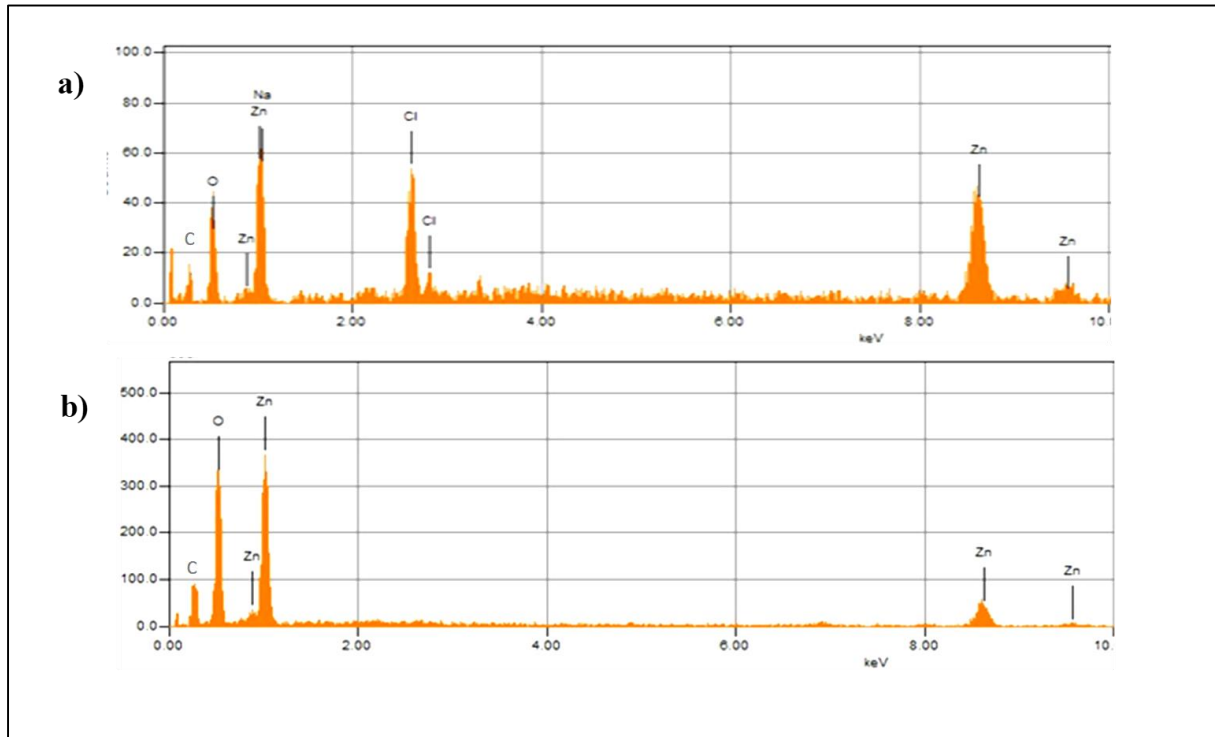


Figure 60: Analyse EDX des composites Zn a) non dopé au Li, b) dopé 5% en lithium

Le diagramme EDX montre que le composite ZnO/C non dopé et dopé à 5% en lithium est constitué de Zinc (Zn), d'oxygène (O) et de carbone (C). Cette analyse confirme que le composite est une matrice de ZnO dopée au carbone et au lithium. Toutes les matrices ZnO dopées au carbone et au lithium montrent l'existence des atomes de chlorure de sodium (NaCl) obtenus à partir de (Zn^{2+} , 2Cl^-) et (Na^+ , OH^-), utilisés lors de l'élaboration de ZnO dopé.

2.5 Caractérisation optique

a. Spectres de transmittance

Les spectres de transmission UV-Visible des composites ZnO dopés avec le carbone seul et avec le carbone et le lithium de teneur 5%, sont présentés sur la figure 61.

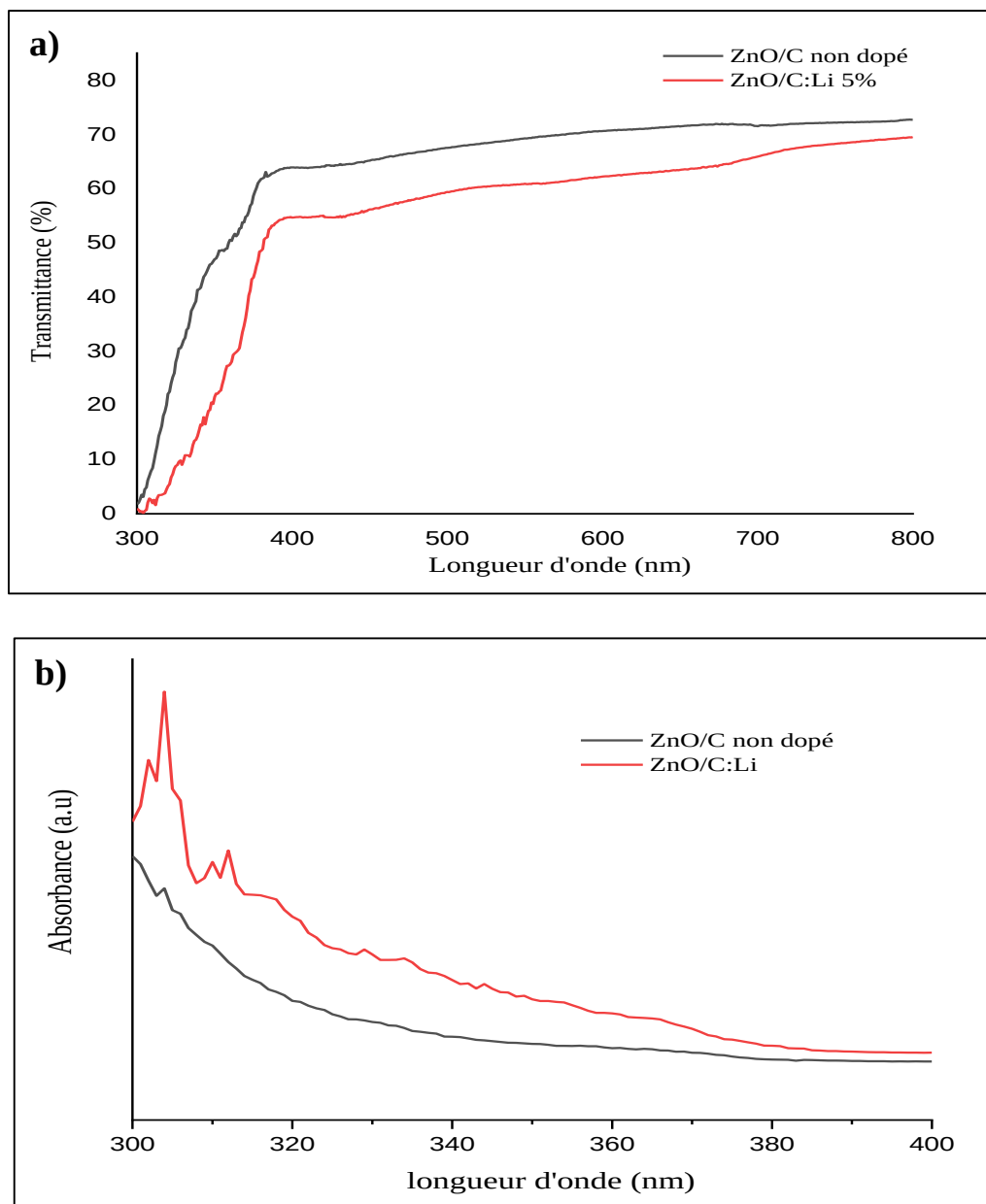


Figure 61: Spectres de transmittance UV- Visible des composites ZnO dopés au carbone, et au carbone lithium (5%).

Les spectres de transmission UV-Visible des sphères ZnO/C montrent qu'il est relativement transparent (65-70 % de transmission) dans la région visible (400–700 nm), tandis que ce semi-conducteur dopé au lithium est capable d'absorber une certaine quantité de lumière visible (55-60 % de transmission). Dans les deux cas, les nano particules présentent une bande d'absorption nette dans la région UV (la transition est de 300 à 360 nm). Sous la longueur d'onde 350 nm, 50 % de la lumière incidente est absorbée par la matrice ZnO/C, alors que l'absorption par ZnO/C/Li est inférieure à 25 %, dans ces conditions. Ces résultats montrent que le dopage par le lithium permet d'améliorer l'absorption des photons lumineux

par la matrice ZnO/C. En outre, le déplacement de la courbe de transmission vers les valeurs élevées de la longueur d'onde, est dû à l'augmentation de l'énergie de gap.

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

Les énergies de gap optique des composites ZnO/C non dopé et dopé à 5 % au lithium, sont données sur la figure 62. La largeur de la bande interdite E_g des couches minces de ZnO dopé à Li et/ou $C_6H_8O_7$ déposées sur substrat de verre est déterminée à partir du spectre d'absorption UV-visible. La figure ci-après représente la procédure suivie pour définir la bande interdite à partir des variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. L'énergie de gap, E_g , est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à la coupure avec l'axe $(h\nu)$ qui correspond à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

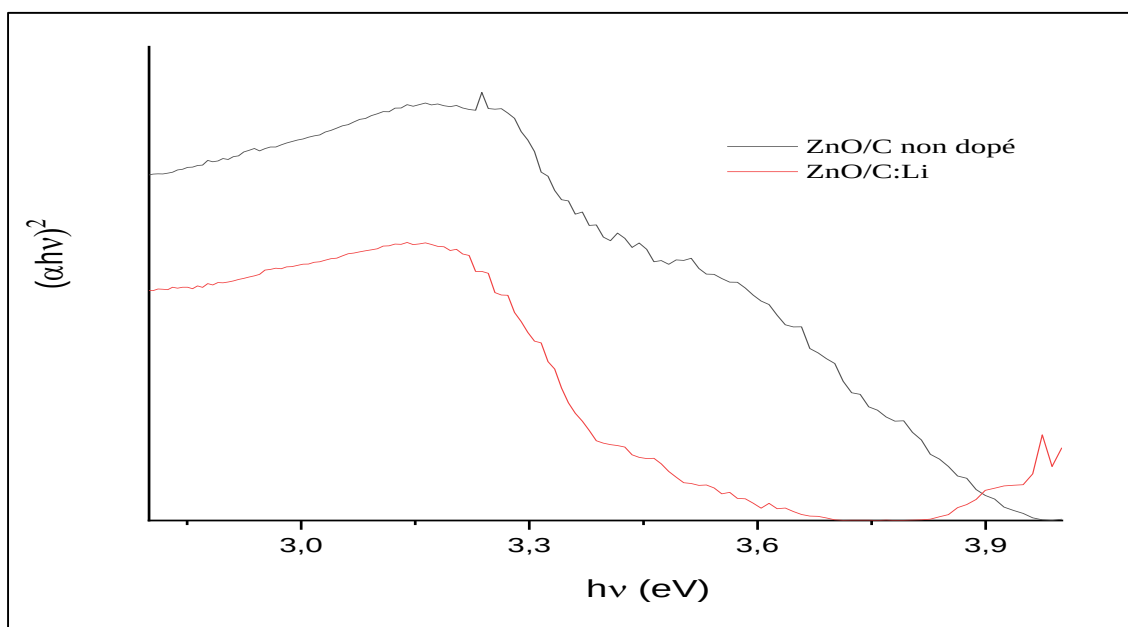


Figure 62: Variations $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ -gap optique des composites ZnO dopés au carbone seul et au carbone lithium (5 %).

Respectivement pour ZnO/C et ZnO/C/Li. Ces énergies sont supérieures à celles obtenues pour ZnO. L'énergie de la bande interdite peut donc être ajustée en fonction de la taille des particules. En effet, il ressort des études antérieures que les films associés à la cristallite de faible taille correspondent à la plus forte valeur du gap [125-126].

Partie 3 : Application des cellules photovoltaïque : cellules solaires à colorant (DSSC)

Le module de cellules photovoltaïques développées dans ce travail se composent du couple suivant :

Verre conducteur // Composite ZnO/C // Colorant (Eosine) // Electrolyse
(I^-/I_3^-) // Carbone // Verre conducteur

Une cellule photovoltaïque suit la loi caractéristique $J=f(U)$. Les valeurs I_{CC} (courant de court-circuit) dit aussi J_{SC} (short circuit current) et V_{OC} (Tension de circuit ouvert) sont des caractéristiques propres à chaque cellule. Par ailleurs, le facteur de forme FF (fill factor) et le rendement de conversion ou rendement photovoltaïque η constituent des paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques. Les mesures de la densité de courant-tension (J-V) qui concernent des cellules solaires à colorant (DSSC), sont généralement effectuées sous une puissance lumineuse de 9 W.

3.1 Performances des cellules photovoltaïques des composites ZnO/C synthétisé par la méthode colloïdale à l'aide de micro-onde (métastable).

L'efficacité photovoltaïque est examinée en analysant les courbes J-V obtenues pour les cellules DSSC. Ces cellules sont à base de composites ZnO/C non soumis et soumis aux rayonnements lumineux pendant 2 min (Figure 63).

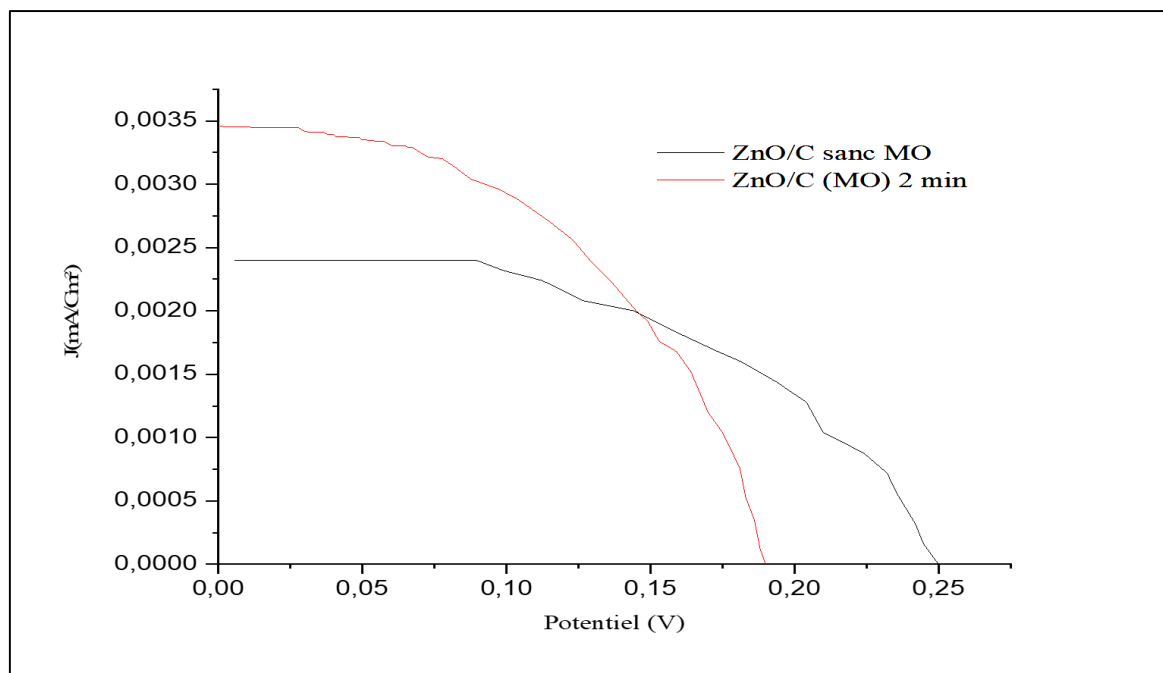


Figure 63: Courbes J-V sous la lumière visible de DSSC relatives aux composites ZnO/C non irradié et irradiations par micro-onde pendant 2 minutes.

Les résultats de la figure 63 permettent de déterminer les paramètres photovoltaïques de donnés dans le tableau 16 et de calculer le rendement de conversion d'énergie (η), le rendement de conversion d'énergie (η), le potentiel de circuit ouvert (V_{oc}), le courant court-circuit (J_{sc}) et le facteur de remplissage (FF). Les paramètres caractéristiques des cellules 2, sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16: Paramètres photovoltaïques des cellules DSSC qui correspondent aux composites ZnO/C non soumis et soumis aux rayonnements micro-onde pendant 2 minutes.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
ZnO/C non irradié	0,25	0,0024	1,56	0,072
ZnO/C irradié de t= 2 min	0,19	0,0035	1,59	0,074

Les résultats obtenus montrent les rendements photovoltaïques relatifs aux deux types de composites examinés. Ces rendements sont assez faibles comparés à ceux obtenus par les semi-conducteurs cristallins, dont les rendements records sont établis à environ 10 %. Parmi les facteurs limitant le rendement de conversion, on peut citer la largeur de la bande interdite ou gap (E_g) des semi-conducteurs et la faible porosité des films constituant la cellule [127]. Par ailleurs, ces résultats montrent que le facteur de forme, FF , reste pratiquement constant,

alors que V_{OC} passe de 0,25 à 0,19 V montrant une diminution d'environ 32 %, alors que J_{SC} augmente de 0,0025 à 0,0035 mA/cm² montrant un saut de 32 %.

3.2 Élaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques à base des composites ZnO/C/Li par méthode colloïdale (stable)

L'efficacité photovoltaïque est étudiée en analysant les courbes J-V obtenues pour les échantillons DSSC à base de composites ZnO/C non dopés et dopés au lithium à un pourcentage massique égal à 5% (Figure 64).

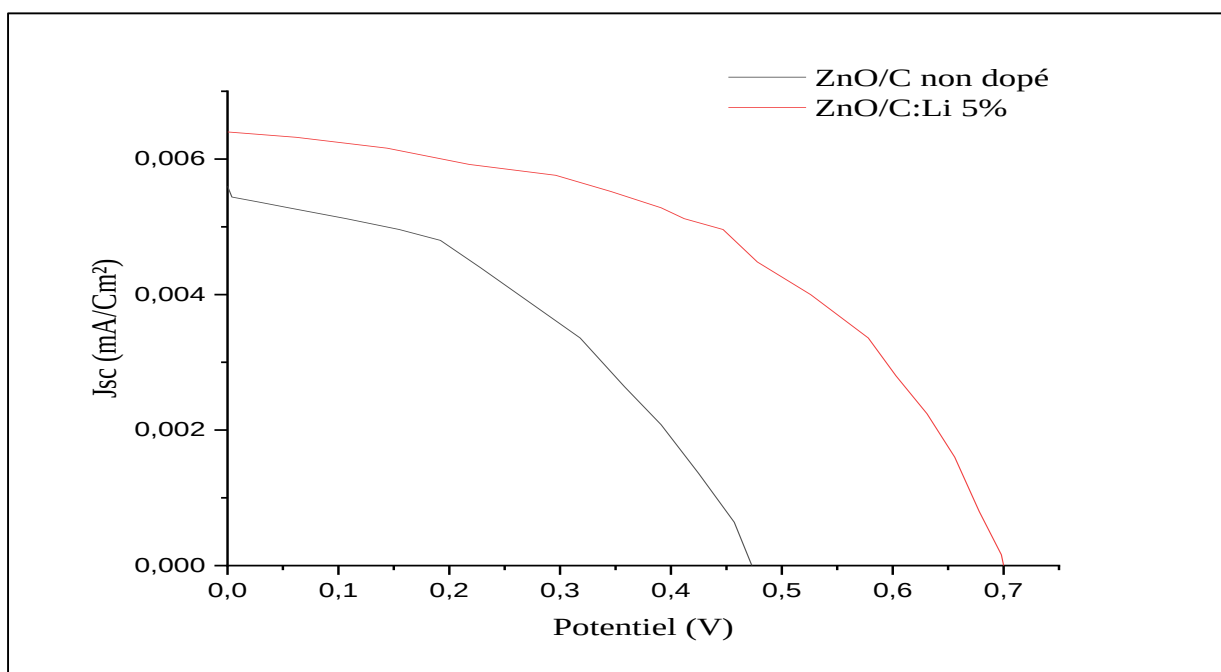


Figure 64: Courbes J-V sous la lumière pour composites ZnO/C et ZnO/C/Li (5 %)

Le rendement de conversion d'énergie (η) a connu une amélioration de 0,522 %, alors que J_{sc} a augmenté légèrement de 0,0056 à 0,0064 mA/cm². Une amélioration considérable est obtenue pour les paramètres V_{OC} et FF qui ont augmenté de 0,47 à 0,7 V et de 4,927 à 15,024 %, respectivement (tableau 17).

Tableau 17: Paramètres photovoltaïques des cellules DSSC qui correspondent aux composites ZnO/C ZnO/C/Li (5%)

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnO/C non dopé	0,47	0,0056	4,925	0,227
ZnO/C : Li de 5%	0,7	0,0064	15,024	0,554

Les résultats obtenus montrent que le photo-courant généré dans les cellules à base de composite de ZnO/C dopé par lithium de pourcentage de poids 5% ($0,0064 \text{ mA/cm}^2$) est plus élevé que celui à base de composite ZnO/C non dopé ($0,0056 \text{ mA/cm}^2$). Le facteur de forme FF augmente de 4,925 à 15,024 et aussi pour le V_{OC} augmente d'environ de 230 mV en passant de 0,47 V à 0,7. Cette différence est à l'origine du meilleur rendement des cellules à base de composite ZnO/C : Li de pourcentage de 5% (0,554%). Les cellules à base de composite ZnO/C non dopé atteignent une efficacité de 0,227%.

Conclusion :

Dans ce chapitre, il est consacré à la présentation des résultats sur l'étude des composites ZnO/C et dopé par Lithium préparé par voie colloïdale (sol-gel inorganique) par deux techniques la première par effet de vitesse à basse température et seconde par assisté micro-onde. Les composites ZnO/C a été confirmée par les différentes techniques de caractérisations : IR, DRX, EDX, MEB et MET. Les propriétés optiques des films sont étudiées par la spectroscopie UV-Visible. Les études ont concerné l'usage des composites ZnO/C non dopés et dopés au lithium, en tant que matériau semi-conducteur dans des cellules photovoltaïques à colorant.

CONCLUSION GENERALE

Les recherches développées dans le cadre de cette thèse avaient pour motivation initiale la synthèse de nano-composite d'oxyde de zinc et de carbone par le procédé colloïdal. Nous avons d'une part étudiée de façon systématique l'influence des paramètres physico-chimiques (concentration d'acide citrique, rapport molaire pour deux types de base alcalines, température de calcination de température et usage de micro-onde) sur les propriétés du composite ZnO/C. De plus, nous avons étudié l'effet de dopage au lithium sur les propriétés du composite. Enfin incorporation du semi-conducteur dans des cellules photovoltaïque a été examiné.

Notre première partie a porté sur la synthèse des composites de ZnO /C par méthode colloïdale à basse température et l'étude de sa la stabilité par irradiation.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF des composite ZnO/C a montré la présence de bandes qui ont été attribuées à Zn-O et des bandes de carbone. La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale alors que le carbone serait sous une forme amorphe et sous une forme composite avec l'oxyde de zinc. Le calcul de la taille des grains a montré que celle-ci est d'un ordre nanométrique, avec la particularité d'avoir une taille plus petite pour des composites de ZnO/C. La microscopie électronique à transmission révèle que le composite ZnO/C calciné à 100 °C est constitué de particules de forme hexagonale et de nanofils. L'observation au microscope électronique à balayage du composite ZnO/C montre que celui-ci est constitué de particules de forme hexagonale qui se développent sous formes de feuilles et de fleurs de sable. L'analyse EDX du composite ZnO/C a indiqué que ce matériau contient le carbone, l'oxygène et le zinc.

La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montré que le composite ZnO/C avec le rapport molaire $r=6$ calciné à 100 °C a une transmission optique enlevée de 80%. Des énergies du gap qui varient en fonction de la concentration d'acide citrique initiale de la température de calcination et du temps d'irradiation par micro-onde.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la modification des propriétés des composites ZnO/C et ZnO/C dopé au lithium. Les résultats DRX ont montré que les films non dopés et dopés ont une structure hexagonale wurtzite. La morphologie des composites ZnO/C est significativement affectée par l'incorporation de lithium. Les propriétés optiques des composites de ZnO/C non dopés et dopés au lithium ont été examinées. L'échantillon obtenu

Conclusion

était optiquement transparent ($T > 60\%$) et leurs énergies de gap varient en fonction de la concentration de lithium.

Dans la troisième partie, nous avons élaboré des cellules photovoltaïques. La meilleure performance a été obtenue pour la cellule à base de composite ZnO/C dopé au lithium avec un rendement de conversion de 0,6%, atteint avec une $V_{oc} = 0,7 \text{ V}$, $J_{sc} = 0,0064 \text{ mA.cm}^{-2}$ et un facteur de forme, $FF = 15,024$.

Références

- [1]: C. Karam, “Élaboration et caractérisation des structures cœur-coquille à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques ”, Thèse, Université de Montpellier, France, 2017.
- [2]: C. Magne, “Optimisation de couches d’oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant”, Thèse, Université de Pierre et marie curie, France, 2012.
- [3]: L. Schlur, “Élaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d’oxyde de zinc nanostructure”, Thèse, Université de Strasbourg, France, 2012.
- [4]: M. Zehani, “Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d’oxyde de zinc : mise à l’échelle du procédé et applications photovoltaïques”, Thèse, Université paris XIII, France, 2014.
- [5]: C. Aumaitre, “Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides”, Thèse, Université Grenoble alpes, France, 2017.
- [6]: E. Zehani “Étude du dopage dans les nanofils d’oxyde de zinc”, Thèse, Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, France, 2015.
- [7]: A. A. Bensekhria, “Élaboration de couches minces de ZnO:V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques”, Grade de Maîtres Sciences (M.Sc), Université du Québec, Canada, 2020.
- [8]: C. Verrier, “Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO”, Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2016.
- [9]: S. Pigeon, “Fluides Quantiques et Dispositifs à Polaritons”, Thèse, Université Paris-Diderot - Paris VII, France, 2011.
- [10]: A. Fath Allah, “Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l’énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles”, Thèse, Université Paris Sud - Paris XI, France, 2015.
- [11]: D. Curie, “Emploi de la masse effective et de la masse électronique normale dans les semi-conducteurs”, *Journal de physique et le radium*, 19(8-9), 694-703, 1958.
- [12]: P. Marotel, “Spectroscopie optique de l’oxyde de zinc”, Thèse, Université de Grenoble, France, 2011.
- [13]: D. Tainoff, “Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO ”, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2009.

REFERENCES

- [14]: A. Aidara Diouf, “Étude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous jets moléculaires et détermination à l’aide du modèle d’INSING des propriétés ferromagnétiques et détermination à l’aide de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques”, Thèse, Université Cheikh Anta Diop de Dakar égal, France, 2017.
- [15]: X. Fan, Z. Zhou, J. Wang, and K. Tian, “Morphology and optical properties of tetrapod-like zinc oxide whiskers synthesized via equilibrium gas expanding method”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (9), 2050–2060, 2011.
- [16]: T. Tsuzuki, R. He, A. Dodd, and M. Saunders, “Challenges in determining the location of dopants, to study the influence of metal doping on the photocatalytic activities of ZnO nano powders”, *Nanomaterials*, 9 (3), 481, 2019.
- [17]: R. Gertman, A. Osherov, Y. Golan, and I. Visoly-Fisher, “Chemical bath deposited PbS thin films on ZnO nanowires for photovoltaic applications”, *Thin Solid Films*, 550, 149–155, 2014.
- [18]: M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, and G. Kiriakidis, “ZnO transparent thin films for gas sensor applications”, *Thin Solid Films*, 515(2), 551– 554, 2006.
- [19]: T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”, *Semicond. Sci. Technol*, 20 (4), S35–S44, 2005.
- [20]: R. Liu, A.A. Vertegel, E.W. Bohannon, T.A. Sorenson, and J.A. Switzer, “Epitaxial electrodeposition of zinc oxide nanopillars on single-crystal”, *gold, Chem. Mater.*, 13 (2), 508–512, 2001.
- [21]: Y. Xiao, W. He, C. Gao, M. Zheng, B. Lie, X. Liu, and Y. Liu, “Controllable synthesis of hexagonal ZnO-carbon core-shell microrods and the removal of ZnO to form hexagonal carbon microtubes”, *Mater. Chem. Phys*, 140(1), 350–356, 2013.
- [22]: L. Beaur, “Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O”, Thèse, Université de Montpellier 2, France, 2011.
- [23]: F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, and T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy*, 31, 1998.
- [24]: F. Harrats, “Étude des nanostructures LASER à base de ZnO/MgZnO” Thèse, Université d’Oran, Algérie, 2007.
- [25]: S. Singh and P. Chakrabarti, “Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications”, *Superlattices and Microstructures*, 64, 283–293, 2013.

REFERENCES

- [26]: Q. P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, and X.J. Zhang, “Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering”, *Optical Materails*, 26(1), 23-26, 2004.
- [27]: D. Hapiuk, “ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l’auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées. Science des matériaux”, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2006.
- [28]: A. Taabouche, “Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique”, Thèse, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie, 2015.
- [29]: Y. G. Habba, “Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l’environnement : détection de gaz et dépollution de l’eau. Matériaux”, Thèse, Université Paris-Est, Français, NNT : 2017PESC1094, 2017.
- [30]: C. C. Cesar, “Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO”, Thèse, Université Paris-Est, France, 2013.
- [31]: A. Moustaghfir, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate”, Thèse, Université Blaise Pascal, France, 2006.
- [32]: X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, and J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc*, 4, 617-620, 2001.
- [33]: T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, *Opt. Mat*, 13, 239-247, 1999.
- [34]: R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, and A. Foucaran, “Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films”, *Thin Solid Films*, 473(1), 49-53, 2005.
- [35]: S. Brochen, “Propriétés électriques du ZnO monocristallin”, Thèse, Université de Grenoble, France, 2012.
- [36]: B. Leghighane, “Etude des composés n-ZnO et p-ZnO et leur application en optoélectronique”, Thèse, Ecole Nationale Polytechnique d’Oran, Algérie, 2015.
- [37]: B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hofgmann, M. Straÿburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, “Bound exciton and donoracceptor pair recombinations in ZnO”, *Physica Status Solidi (b)*, 241(2), 231-260, 2004.
- [38]: E. G. VÍllora, K. Shimamura, K. Kitamura, and K. Aoki, “RF-plasma-assisted molecular- beam epitaxy of β -Ga₂O₃”, *Appl. Phys. Lett*, 88, 031105, 2006.

REFERENCES

- [39]: A. Toumiate, "Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO", Thèse. Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2009
- [40]: K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, and S. Fujita, "Evaluation of Misfit relaxation in α -Ga₂O₃ epitaxial growth on α -Al₂O₃ substrate", *Jpn. J. Appl. Phys*, 51, 020201, 2012
- [41]: S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, "Electronic structure, and transport properties in the transparent amorphous oxide semiconductor 2 CdO·GeO₂", *Phys. Rev. B*, 66, 035203, 2002.
- [42]: E. Fortunato, N. Correia, and P. Barquinha, C. Costa, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins. "Paper field effect transistor", *Proc. SPIE*, Vol. 7217, 72170K, 2009.
- [43]: M. A. Palmer, "Caractérisation de lacunes d'oxygène dans les diélectriques à haute permittivité à destination des transistors", Thèse, Université d'Orléans, France, 2017.
- [44]: A. R. Khantoul, "Elaboration des Couches minces du Semi-conducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques", Thèse, Université frères mentouri – constantinien, Algérie, 2018.
- [45]: A. Bennaceur, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et ZnO : Ag par électrodéposition", Thèse, Université Mohamed Boudiaf - m'sila, Algérie, 2017.
- [46]: Y. Naas Nee Bakha, "Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz ", Thèse, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, 2013.
- [47]: J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review", *Ceramics International*, 44(7), 7357-7377, 2018.
- [48]: E. Wiberg, and A. F. Holleman, Book Chimie inorganique. Elsevier, ISBN 978-0-12-352651-9, 2001.
- [49]: G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford), 1987.
- [50]: J.M. Davidson, C.H. Lawrie, and K. Sohail, "Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2981- 2989, 2005.
- [51]: G. Ramalingam, R.Pachaiappan, P. SenthilKumar, S. Dharani, S. Rajendran, Dai-Viet N.Vo, and Tuan K.A.Hoang, "Hybrid metal organic frameworks as an Exotic material for the photocatalytic degradation of pollutants present in wastewater: A review", *Chemosphere*, 288, 132448, 2022.

REFERENCES

- [52]: J. Vicente, R. Rosal, and M. Díaz, “Catalytic wet oxidation of phenol with homogeneous iron salts”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(9), 1031-1035, 2005.
- [53]: B. A. Snopok, L. V. Zavyalova, N. P. Tatyanyenko, A. I. Gudymenko, G. S. Svechnikov, V. P. Kladko, and A. E. Belyaev, “The effect of small addition of copper on the growth process, structure, surface charge and adsorption properties of ZnO films in the pyrolysis of dithiocarbonate”, *Mater. Adv.*, 2 (11), 3637-3654, 2021.
- [54]: O. Carp, A. Tirsoaga, R. Ene, A. Ianculescu, R. F. Negrea, P. Chesler, G. Ionita, and R. Birjega, “Facile, high yield ultrasound mediated protocol for ZnO hierarchical structures synthesis: Formation mechanism, optical and photocatalytic properties”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 326-335, 2017.
- [55]: C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press, London, 1990.
- [56]: J. Wang, C. Li, and B. Xu, “Basic Principle, Advance and Current Application Situation of Sol-Gel Method”, *chemical industry and engineering*, 26(3), 273-277, 2009.
- [57]: G.G. Kaya, H. Deveci, “Synergistic effects of silica aerogels/xerogels on properties of polymer composites: A review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 13-27, 2020.
- [58]: J. A. Lara-Ceró, C.C. Vidyasagar, B. M. Muñoz-Flores, and V. M. Jiménez Pérez, “Microwave assisted organic syntheses (MAOS): The green synthetic method”, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*, 543-584, 2021.
- [59]: N. Salu, B. Pariji, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review”, *Indian J. Phys*, 83 (4) 493-502, 2009
- [60]: X.Tang¹, and X.Yan, “Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications”, *J Sol-Gel Sci Technol*, 81, 378–404, 2017.
- [61]: C. Falcony, M. A. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, “Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review”, *Micromachines (Basel)*. 9 (8), 414, 2018.
- [62]: R. Cherrington, and J. Liang, “Materials and Deposition Processes for Multifunctionality”, *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*, 2016.
- [63]: A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”, *Annalen der Physik*, 322 (6), 132-148, 1905.

REFERENCES

- [64]: “The Nobel Prize in Physics 1921”, [En ligne]. Disponible sur: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/
- [65]: B. Zaidi, “Introductory Chapter: Introduction to Photovoltaic Effect. In Solar Panels and Photovoltaic Materials”, *InTech Open: London, UK*, 1–8, 2018.
- [66]: J. L. Gray, “The physics of the solar cell. John Wiley & Sons”, Ltd, 82–129, 2011.
- [67]: M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A.W.H. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 50)”, *Prog. Photovolt*, 25, 668–676, 2017.
- [68]: B. O'Regan, and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- [69]: A. Torchani, R. Gharbi, and M. Fathallah, “Study of natural dyes for sensitized solar cells applications”, *Sens. Transducers*, 27, 185–189, 2014.
- [70]: H. Zhou, Wu. Liqiong, Y. Gao, and T. Ma, “Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219(2-3), 188–194 , 2011.
- [71]: B. Polteau, “Etude de semi-conducteurs de type p nanostructures à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p”, Thèse, Université de Rennes 1, 2016.
- [72]: A. Yella, H.W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, “Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency”, *Science*, 334, 629–634, 2011.
- [73]: J. Lin, Y.U. Heo, A. Nattestad, Y. Yamauchi, S.X. Dou, and J.H. Kim, “Mesoporous Hierarchical Anatase for Dye-sensitized Solar Cells Achieving Over 10% Conversion Efficiency”, *Electrochimica Acta*, 153, 393-398, 2014.
- [74]: Y. Liang, S. Sun, T. Deng, H. Ding, W. Chen, and Y. Chen, “The Preparation of TiO₂ Film by the Sol-Gel Method and Evaluation of Its Self-Cleaning Property”, *Materials*, 11(3): 450, 2018.
- [75]: Z. Zarhri, M. Á.A. Cardos, Younes Ziat, M. Hammi, O. El Rhazouani, J. C. Cruz Argüello, and D. Avellaneda Avellaneda, “Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj”, *Journal of Alloys and Compounds*, v 819, 153010, 2020.
- [76]: H. Minoura, and T. Yoshida, “Electrodeposition of ZnO/dye hybrid thin films for dye-sensitized solar cells”, *Electrochemistry*, 76 (2), 109-117, 2008.

REFERENCES

- [77]: H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, “Electron injection efficiency from excited N₃ into nanocrystalline ZnO films: effect of (N₃-Zn²⁺) aggregate formation”, *J Phys Chem B.*, 107, 2570-2574, 2003.
- [78]: Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2005, 98, 041301.
- [79]: Y. Ren, R. Geng, Q. Lu, X. Tan, R. Rao, H. Zhou, X. Yang, W. Liu, “Involvement of TGF- β and ROS in G1 Cell Cycle Arrest Induced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under UVA Irradiation in a 3D Spheroid Model”, *Int. J. Nanomed.*, 15, 1997–2010, 2020.
- [80]: J. Zhao, and V. Castranova, “Toxicology of Nanomaterials Used in Nanomedicine”, *J. Toxicol. Environ. Health. Part B*, 14, 593–632, 2011.
- [81]: M. Sahu, and P. Biswas,” Single-step processing of copper-doped Titania nanomaterials in a flame aerosol reactor”, *Nanoscale Res Lett.*, 6, 441, 2011.
- [82]: Z. Zhao, B.K. Tay, G. Yu, “Room-Temperature Deposition of Amorphous Titanium Dioxide Thin Film with High Refractive Index by a Filtered Cathodic Vacuum”, *Arc Technique. Appl. Opt*, 43, 1281–1285, 2004.
- [83]: F. M. Omar, A.H. Abdul, and S. Serge, “Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects”, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 3, 75-84, 2014.
- [84]: F. Azeez, E. Al-Hetlani, M. Arafa, Y. Abdelmonem, A. A. Nazeer, M. O. Amin, and M. Madkour, “The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles”, *SCiEntiFiC Reports*, 7104, 2018.
- [85]: M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, and G. Kido, “Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory”, *Physica B: Condensed Matter*, 298, 472-476, 2001.
- [86]: B. Enright, D. Fitzmaurice, “Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film”, *J. Phys. Chem.*, 100, 3, 1027–1035, 1996.
- [87]: M. Sahu, and P. Biswas, “Single-step processing of copper-doped Titania nanomaterials in a flame aerosol reactor”, *Nanoscale Res Lett.*, 6, 441, 2011.
- [88]: F. M. Omar, A. H. Abdul, and S. Serge, “Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects”, *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 3, 75-84, 2014.

REFERENCES

- [89]: V. Verdoliva, M.Saviano, S. D. Luca, “Zeolites employed as basic catalyst for nucleophilic substitution reactions: An analysis of the adopted approach and hypothesized new perspectives”, *Inorganica Chimica Acta*, 528, Article 120621, 2021.
- [90]: Y.J. Sun, L. Wang, X.G Yu, K.Z. Chen, “Facile synthesis of flower-like 3D ZnO superstructures via solution route”, *Cryst. Eng. Comm*, 14, 3199–3204, 2012.
- [91]: M. Sarfraz, N. Ahmed, K. Haq, S. Shahida, and M.A. Khan, “Structural optical and magnetic properties of transition metal doped ZnO magnetic nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method”, *Mater. Sci.-Pol.*, 37 (2), 280–288, 2019.
- [92]: R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, and P. Sfirloagă, “Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders”, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (3), 881–886, 2011.
- [93]: C.A. Schneider, W.S. Rasband, and K.W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nat Meth*, 9(7), 671-675, 2012.
- [94]: C. M. Hussain, D. Rawtani, G. Pandey, M. Tharmavaram, “Chapter 15 - Energy dispersive X-ray (EDX) coupled microscopy in forensic science”, *Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples*, pp. 281-300, 2022.
- [95]: Charles, S. Williams and O. Bechlund, “A Short Course for Engineers and Scientists”, John Wiley et Sons, 1972.
- [96]: K. Petritsch, “Organic solar cell architectures”, Thèse, Université de Graz, Austria, 2000,
- [97]: R. Bettignite, “cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués”, Thèse, Université de Angers, France, 2003.
- [98]: Z. El Jouad, “Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques ”, Thèse, Université d’Angers ; Université IBN TOFAIL, Maroc, 2016.
- [99]: U. Vijayalakshmi, M. Chellappa, U. Anjaneyulu, G. Manivasagam and S. Sethu, “Influence of Coating Parameter and Sintering Atmosphere on the Corrosion Resistance Behavior of Electrophoretically Deposited Composite Coatings”, *Materials and Manufacturing Processes*, 1–12, 2015.
- [100]: N. Jayarambabu, B. Siva kumari, K. Venkateswara Rao, and Y.T. Prabhu, “ Beneficial role of zinc oxide nanoparticles on green crop production”, *International Journal of Multidisciplinary Advanced Research Trends*, 273- 282, 2015.
- [101]: K. Vidhya, M. Saravanan, G. Bhoopathi, V. P. Devarajan, and S. Subanya, “Structural and optical characterization of pure and starch-capped ZnO quantum dots and their photocatalytic activity”, *Appl Nanosci*, 5, 235–243, 2015.

REFERENCES

- [102]: P. Nethravathi, G. Shruthi, D. Suresh, H. Nagabhushana, S. Sharma, *Ceramics International*, 41(7), 8680, 2015.
- [103]: H. Sellemi, “Synthèse par chimie douce et caractérisations microstructurale et électrique du conducteur anionique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”, Thèse, Université du Maine ; Université de Carthage, Tunisie, 2014.
- [104]: N. Jayarambabu, and B. Siva Kumari, “Beneficial Role of Zinc Oxide Nanoparticles on Green Crop Production”, *International Journal of Multidisciplinary Advanced Research Trends*, 2(1), 2349-7408, 2015.
- [105]: D.L. Morgan, H-W Liu, R. L. Frost, and E. R. Waclawik, “Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 101-110, 2010.
- [106]: K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, and R.V.S.S.N. Ravikumar, “Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Aluminium Oxide Nanoparticles”, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 4, 336–338 (2012).
- [107]: A.H Suzan, I. Abdul Majeed, Iyada , and R. Naji Majeed, ,”Study the Effect of The Annealing and Doping on the Some Optical Properties of (ZnS) Thin Films” , *Kirkuk University Journal-Scientific Studies*, 8(1), 44-53 , 2013.
- [108]: A. Awad, A.I. Abou-Kandil, I. Elsabbagh, M. Elfass, M. Gaafar, and E. Mwafy, “Polymer nanocomposite’s part 1: Structural characterization of zinc oxide nanoparticles synthesized via novel calcination method”, *J. Thermoplast. Compos. Mater*, 28 (9), 1343–1358, 2014.
- [109]: Z.N. Kayani, M. Iqbal, S. Riaz, R. Zia, and S. Naseem, “Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method”, *Mater. Sci.-Pol.*, 33 (3), 515–520, 2015.
- [110]: S. Kendouli, “Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme nanofibres”, Magester. Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2012.
- [111]: T. Cossuet, “Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l’opto-électronique”, Thèse, Université Grenoble Alpes, France, 2018.
- [112]: D. Barani, B. Benhaou, S. E. Laouini, H. Bentemam, N. Allag, D. Berra, A. Guerram, “green synthesis of zno nanoparticles using phoenix dactylifera. l leaf extract: effect of zinc acetate concentration on the type of product”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructure*, 14(3) 581 – 591, 2019.

REFERENCES

- [113]: Y. Lin, R. Hong, H. Chen, D. Zhang, J. Xu, “Green Synthesis of ZnO-GO Composites for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue”, *Journal of Nanomaterials*, 4147357, 2020.
- [114]: A.O. Awodugba, and A.M.O Ilyas, “Synthesis and characterization of ZnO Nanoparticles with Zinc Chloride as Zinc Source”, *asian journal of natural & applied sciences*, 2, 2186-8468, 2013.
- [115]: A. Andriamasinady, R. Allah Belakhmim, R. Mamiarijaon and R. Rabeval, “Depot de l’oxide de zinc zno sur le substrat de verre pour les applications photovoltaïques ”, *Am. J innov. res. appl. sci*, 9(1), 64-79, 2019.
- [116]: M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, and M. Mollar. “Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating », *Afrique SCIENCE*, 02(3), 245 – 254, 2006.
- [117]: H. Belkhalifa, “Etude de l’effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque ”, Master. Université M’hammed Bougera, Boumerdes, Algérie, 2010.
- [118]: M. Pelletier, “Application de la spectroscopie infrarouge à l’étude de l’organisation de l’eau aux interfaces : Le cas des phyllosilicates ”, Thèse, Université de Lorraine, France, 1999.
- [119]: J. Fahel, “Intercalation de dicarboxylates et d’acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure ”, Thèse, Université de Lorraine, France, 2016.
- [120]: S.A. A. Wahab, K. A. Matori, H.A.A. Sidek, M. H. M. Zaida, M. M. Awang Kechik, A. Z. Khirel Azman, R. E. Mohamed Khaidir, M. Zulhasif Ahmad Khiri, N. Effendy. “Effect of ZnO on the phase transformation and optical properties of silicate glass frits using rice husk ash as a SiO₂”, *J. Maert. Res. Technol*, 9(5), 11013–1102, 2020.
- [121]: Y. Tawada, and H. Yamagishi, “Mass-production of large size a-Simodules and future plan”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 66, 95–105, 2001.
- [122]: S. Lanfredi, M.A.L. Nobre, P.G.P. Moraes, and J. Matos, “Photodegradation of phenol red on n’a Ni-doped niobate/carbon composite”, *Ceram. Int.*, 40 (7), 9525–9534, 2014.
- [123]: A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, and J.M.D. Tascón, “Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties” *Carbon*, 40 (9), 1493–1505, 2002.

REFERENCES

- [124]: W Hadouchi, “Etude de l’utilisation du ZnO comme contact de type n dans des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite hybride. Matériaux ”, Thèse, Université Paris Saclay, France, 2017.
- [125]: S. Chelouche, “Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ”, Thèse, université Ferhat Abbas – Setif –ufas, Algérie 2012.
- [126]: A. Andriamasinady, R. A. Belakhmima, R. Mamiarijaona, and R. Rabevala, ”, Dépôt de l’oxyde de zinc (ZnO) sur le substrat de verre pour les applications photovoltaïques”, *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, ISSN 2429-5396.
- [127]: R. A. Bepari and B. K. Das, “Synthesis of Nanostructured ZnO using Zinc isonicotinate tetrahydrate as precursor and studies of its photoluminescence properties”, *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2319-5991, 2013.

Annexe: Expérimentale et Résultats

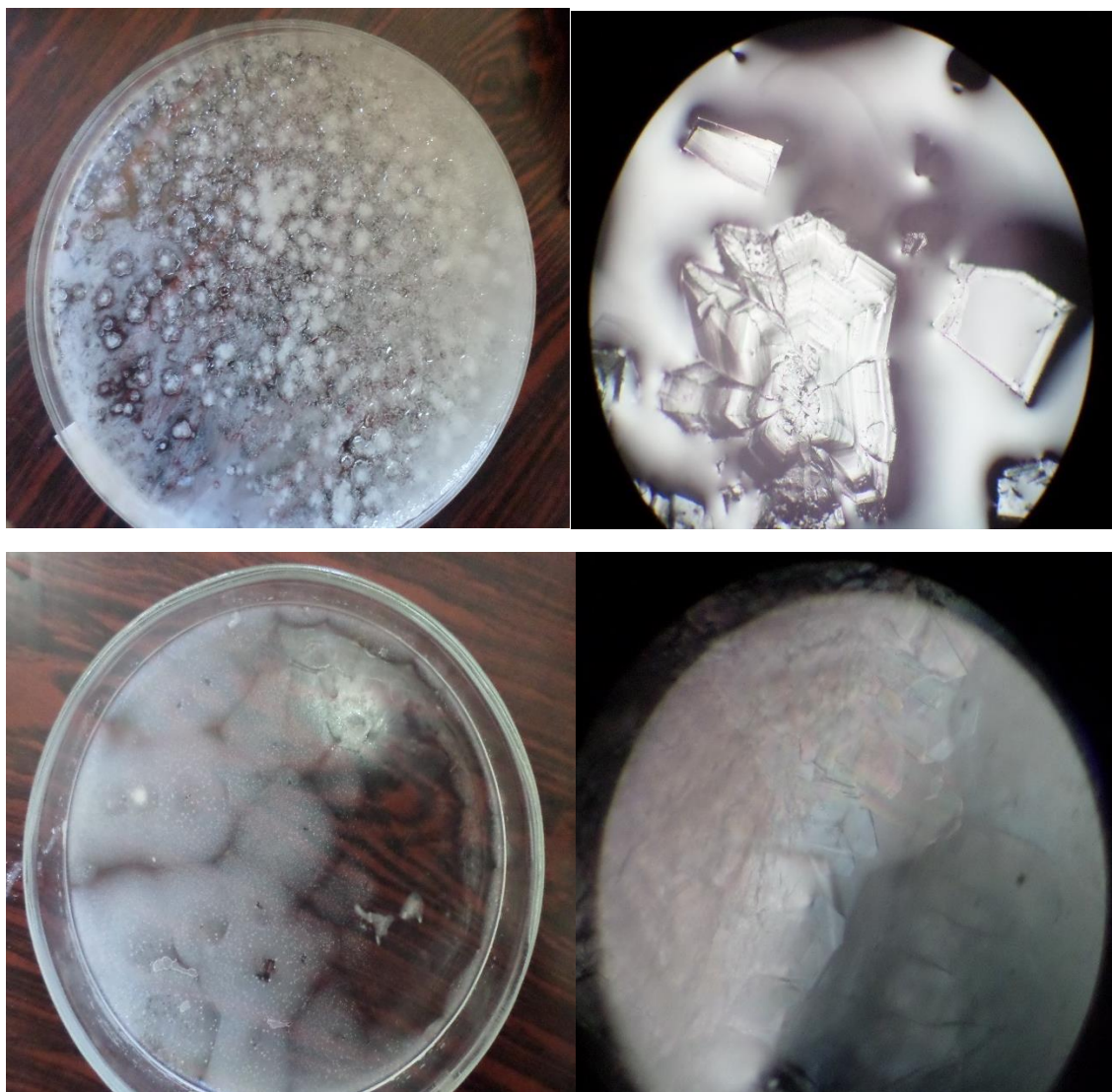


Figure A 1: photographie et microscope d'échantillon d'oxyde de zinc et Carbone



Figure 2 A: Photographie de solution de ZnO : Li 0,05 et 0.1 %

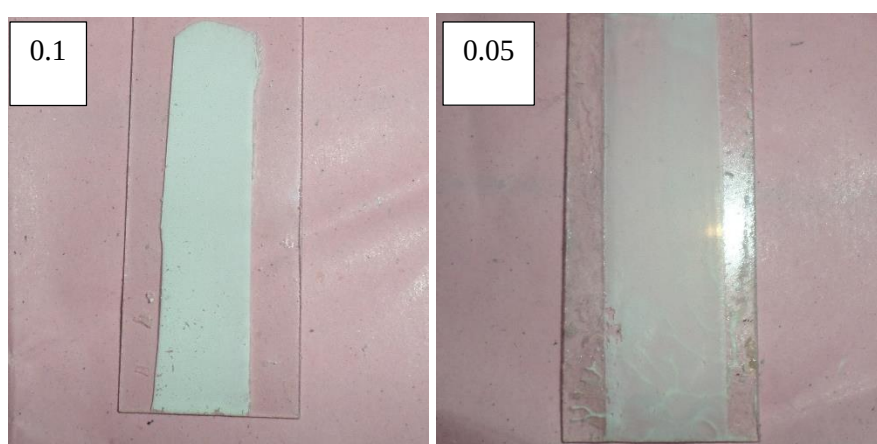


Figure 3 A: Photographie de solution de ZnO : Li 0,05 et 0.1 %

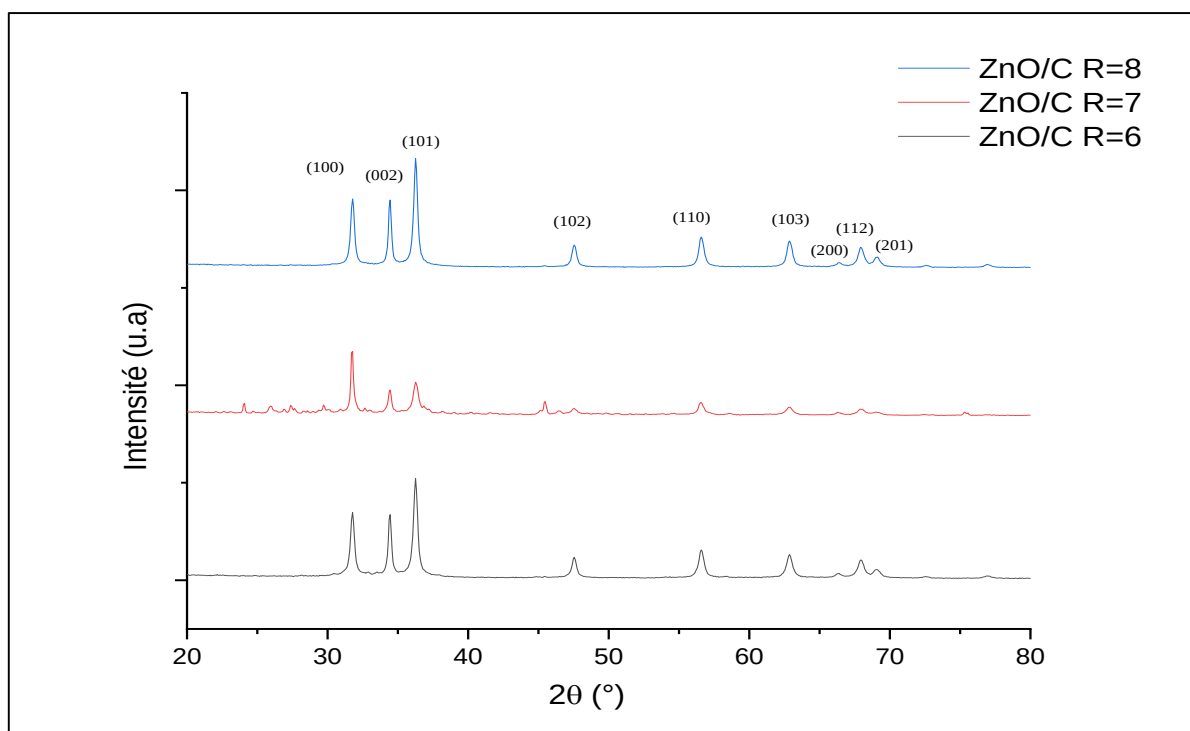


Figure 4A : Préparation de ZnO/C à basse température avec agitation pendant 30 min (précipitation)

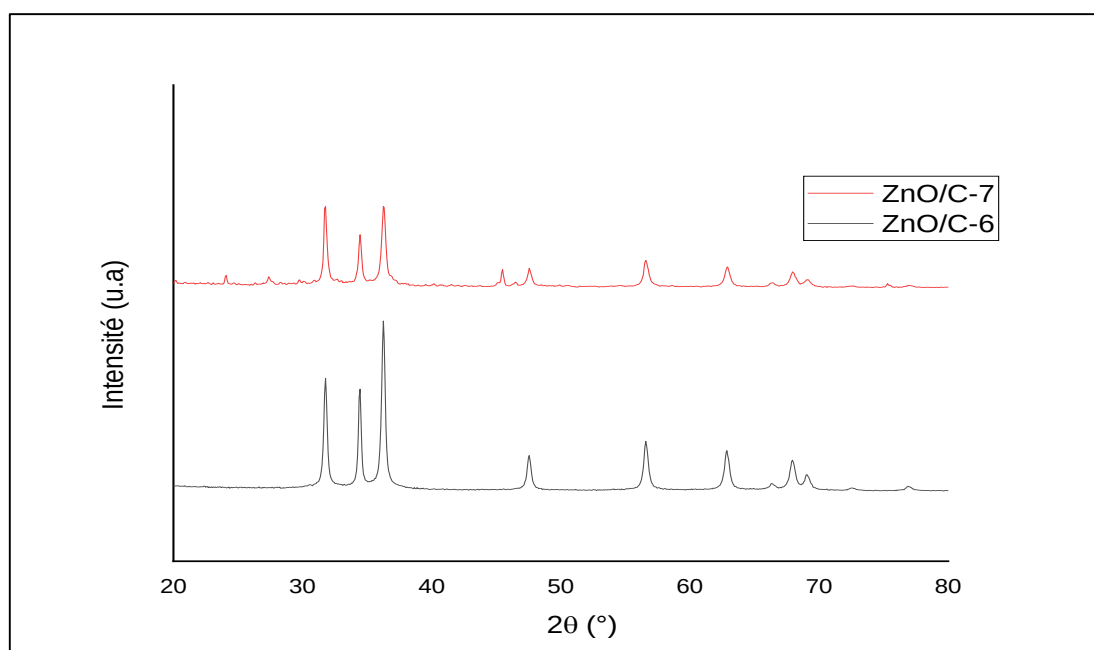


Figure 5A : Préparation de ZnO/C avec agitation pendant 30 min et irradié aux micro-ondes pendant 4 min (précipitation)

Etude de l'effet co-dopage M= Co, Sn sur composite ZnO/C/Li Composite ZnO/C/Li/M

Etude vibrationnelle

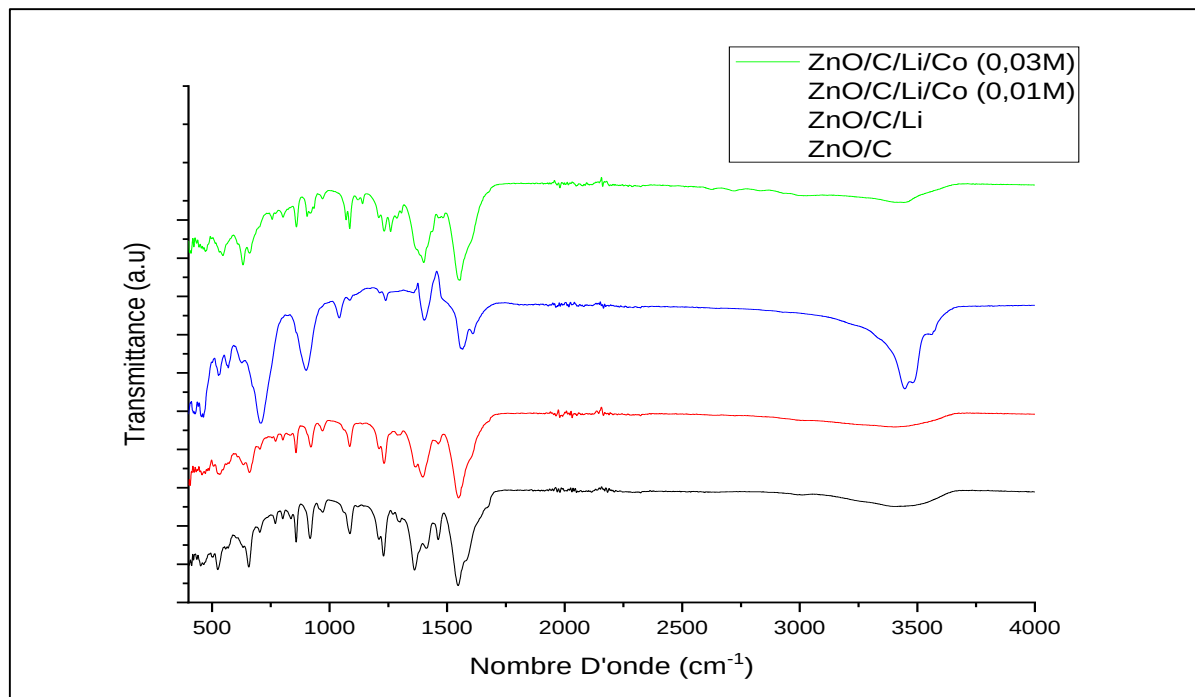


Figure 6A : Spectres IRTF des composites ZnO/C/Li/Co pourcentage massique en Co égal à 1% et 3%.

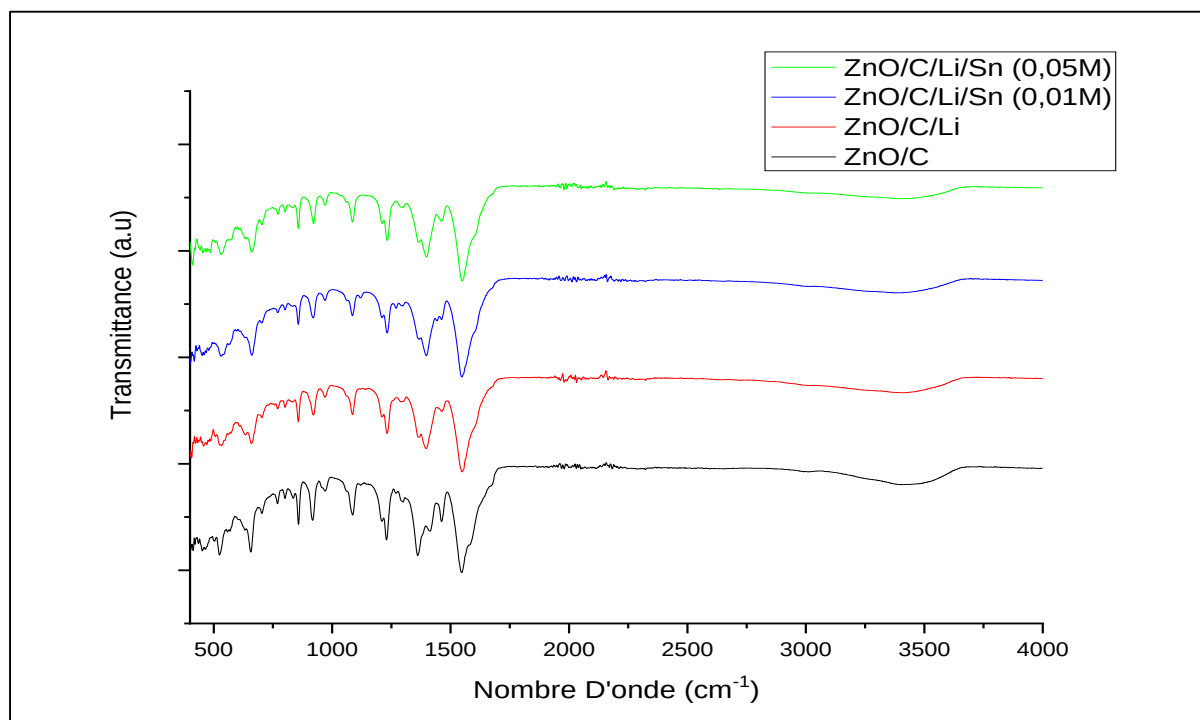


Figure 7A : Spectres IRTF des composites ZnO/C/Li/Sn pourcentage massique en Sn égal à 1% et 5%.

Etude structurale

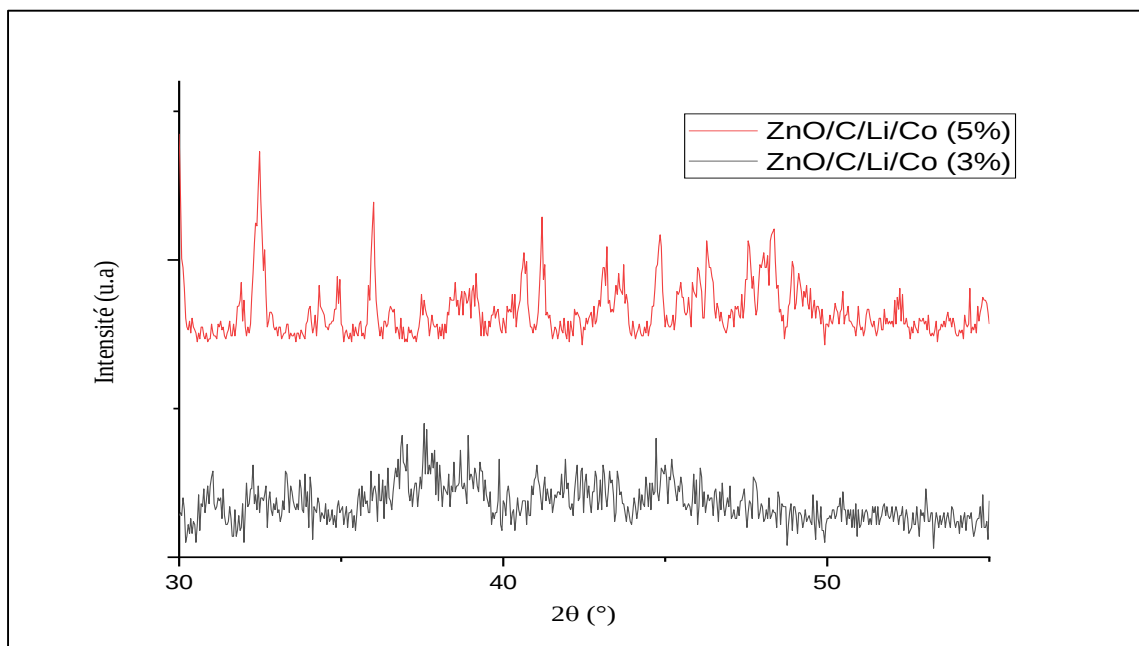


Figure 8A : Diffractogrammes des rayons X des composites ZnO/C/Li/Co des pourcentages massique de 3% et 5%.

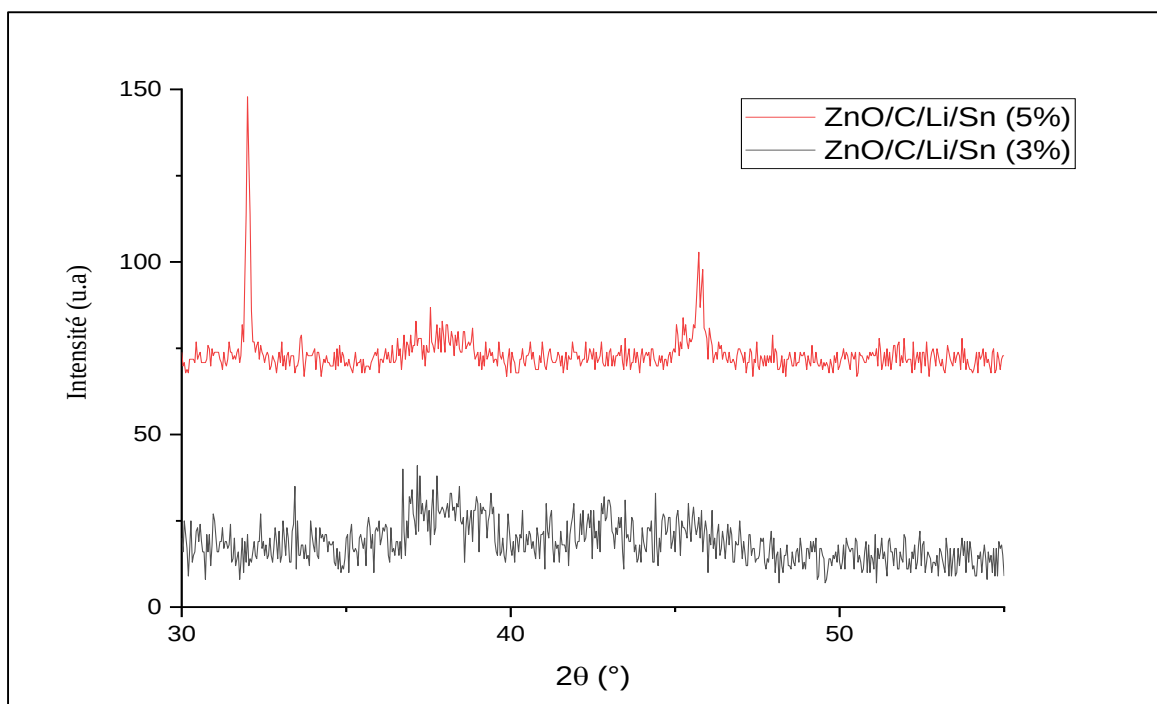


Figure 9A : Diffractogrammes des rayons X des composites ZnO/C/Li/Sn des pourcentages massique de 3% et 5%.

Etude morphologique

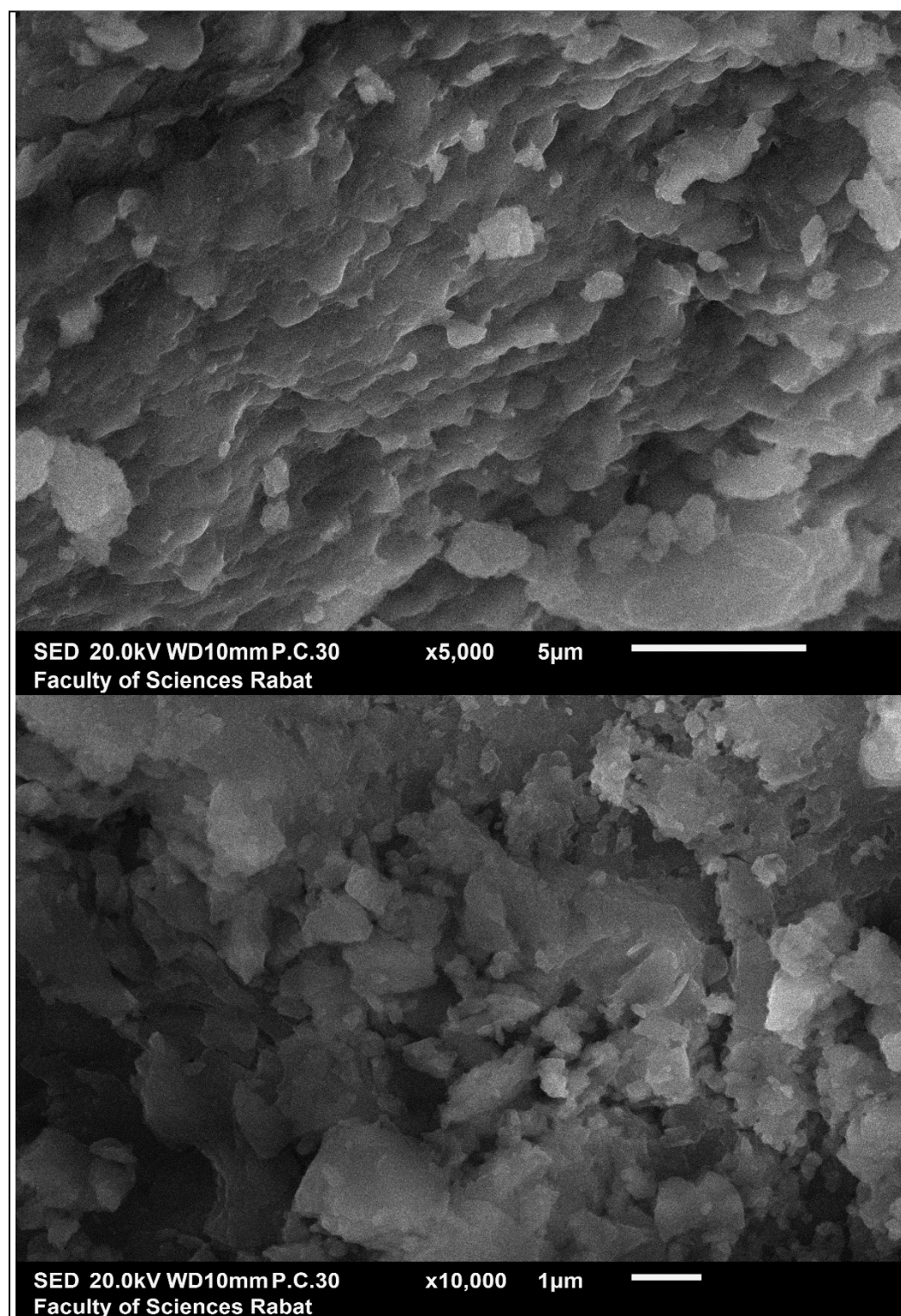


Figure 10A: Image de microscopie électronique à balayage a) ZnO/C/Li/Co (3
%) b) ZnO/C/Li/Co (5%)

Caractérisation optique-Spectres de transmittance

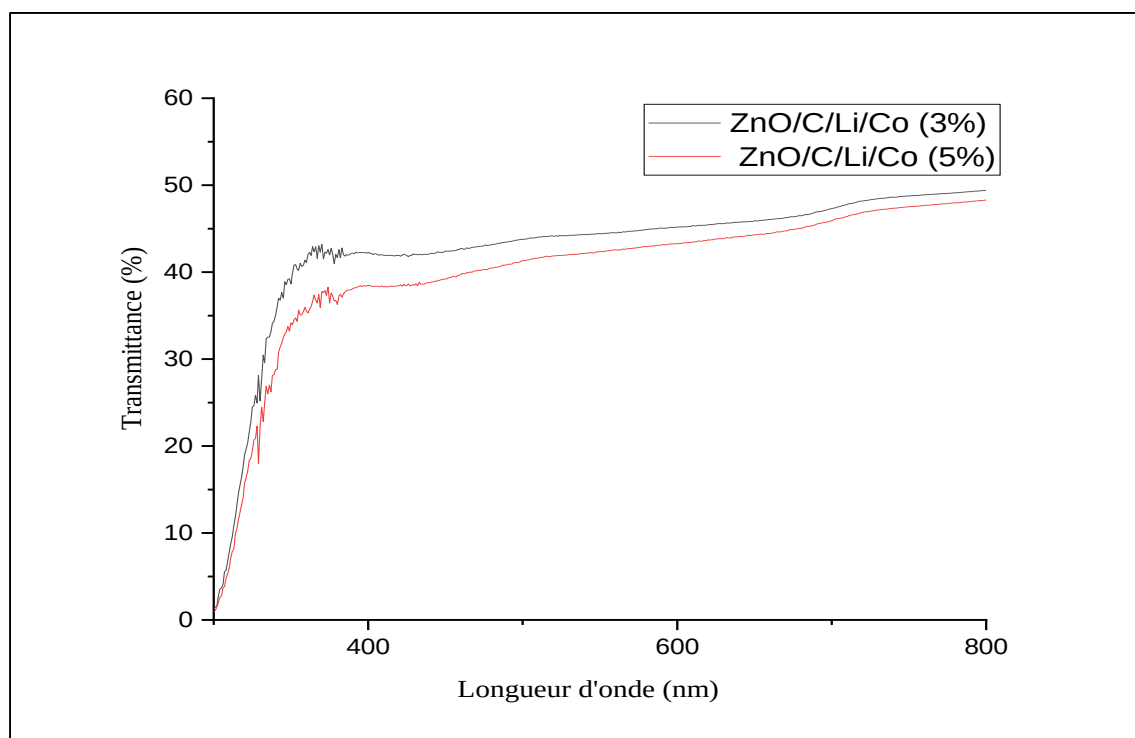


Figure 11A : Spectres de transmittance UV- Visible des composites ZnO /C/Li/Co 3 et 5%

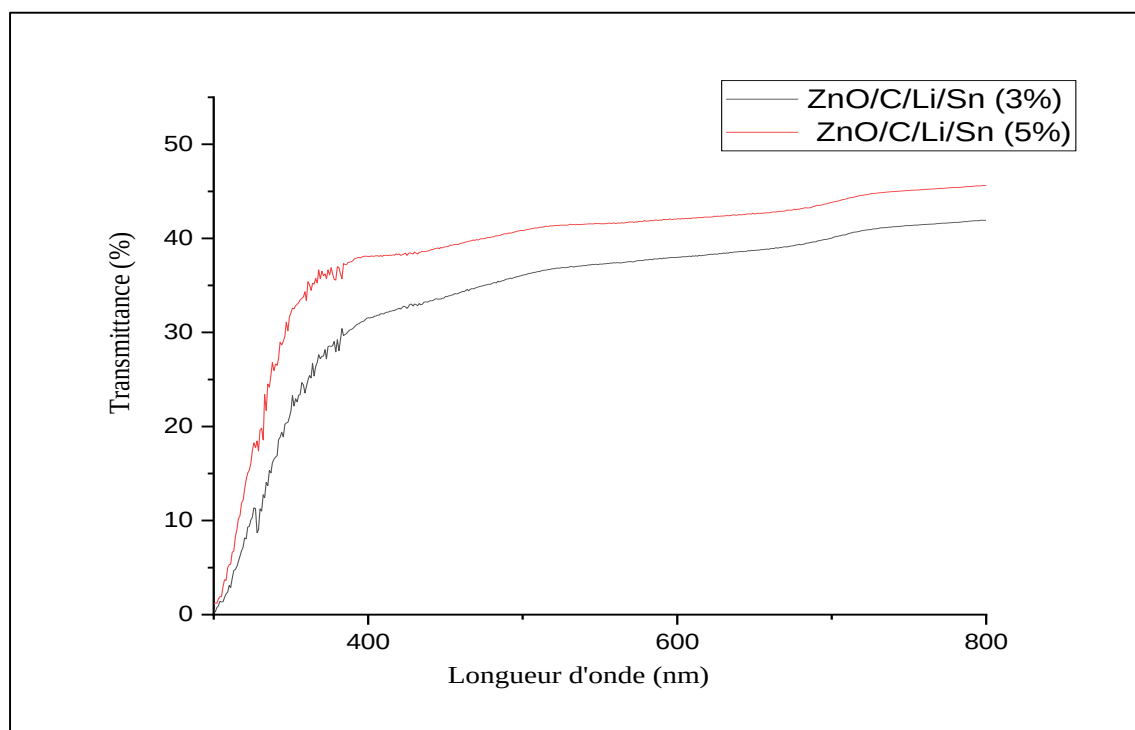


Figure 12A : Spectres de transmittance UV- Visible des composites ZnO /C/Li/Sn 3 et 5%

Effect of Molar Ratio on Structural and Size of ZnO/C Nanocomposite Synthesized Using a Colloidal Method at Low Temperature

Siham Lhimr*, Saidati Bouhlassa, and Bouchaib Ammary

Department of Chemistry, Mohammed V University, 4 Avenue Ibn Battouta, BP 1014 RP, Rabat 10000, Morocco

* Corresponding author:

tel: +212-676463299

email: siham.lhimr@gmail.com

Received: August 8, 2018

Accepted: December 22, 2018

DOI: 10.22146/ijc.37932

Abstract: In this paper we study the effects of different molar ratio R of Zn^{2+} to OH^- ($R = nOH^-/nZn(II)$) on the morphology, particle size and optical properties, of the precursor was investigated by varying the amount of NaOH. Samples have been synthesized by the colloidal method at room temperature using $(ZnCl_2)$, citric acid ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) and sodium hydroxide (NaOH). The structure of ZnO/C composite characterized by the X-ray diffraction patterns indicated a high crystallinity and nanocrystalline size of ZnO with hexagonal wurtzite structure. The morphologies of the particles have been studied with a scanning electron microscope (SEM). The existence of carbon into the composite was detected by FTIR and EDS. The optical band gap of various ZnO/C composite was calculated from UV-Visible absorption measurement varied in the range 3.301 to 3.282 eV according to R values.

Keywords: ZnO/C composite; low-temperature synthesis; colloidal method; molar ratio R

■ INTRODUCTION

Zinc oxide crystallizes in the typical wurtzite hexagonal structure with space group P6₃mc and lattice parameters $a = b = 0.325$ nm and $c = 0.521$ nm [1]. The importance of ZnO is due to stable chemical properties and his wide and direct band gap energy (3.37 eV), a semiconductor material with a large exciton binding energy of 60 meV at room temperature [2]. According to reference studies [3], doping of ZnO with nonmetal elements such as carbon (C), nitrogen (N) and sulfur (S) leads to improve the structural, morphological and vibrational properties of ZnO. Doping non-metal element decrease the band gap of wideband semiconductors [4]. The carbon-doped materials with a large specific surface area can be preferred for many potential applications, such as including lithium-ion batteries [5], fuel cells [6], supercapacitors [7] and photocatalyst [8]. ZnO nanostructures can be prepared by many methods, such as sol-gel synthesis [9], hydrothermal/solvothermal method [10], and the microemulsion method [11]. Among this synthesis route, colloidal approach compared to other methods provides a facile way for low cost and large-scale production, which does not need expensive

raw materials and sophisticated equipment [12-13]. It is reported that the various applications of ZnO nanoparticles required the control of both physical and chemical properties such as, for example, size, size disparity, a shape, a surface state, and crystal structure [14-15]. Thus, various simple routes are developed for synthesizing ZnO nanoparticles with uniform shape and size. However, when the first nanoparticles are formed in a solution, they agglomerate. Nanoparticle stabilization and functionalization are then essential steps in nanomaterial synthesis. To avoid agglomeration phenomenon, nanoparticle dispersion in water is mainly employed using, furthermore, electrostatic stabilization. This process requires a rigorous control of physical-chemical parameters such as pH, temperature, reaction time, and ionic strength of the solution. Stabilizing agents such as a molecular chain (hydrocarbon polymer) or carboxylic acids are also used to improve a high colloidal dispersion, in most cases [16-17]. The single step process without unwanted impurities is desirable for the cost-effective preparation of ZnO nanoparticles.

In these works, we prepared ZnO/C nanocomposite by wet chemical synthesis via a colloidal method, at room temperature using $(ZnCl_2)$, citric acid

($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) and sodium hydroxide (NaOH). The concentration of citric acid used as a stabilizing agent, in an aqueous medium, is an important factor in the morphology of obtaining ZnO/C [18]. We also investigated the effect of molar ratio $R = n_{O_{H-}}/n_{Zn^{2+}}$ with $R = 6.0, 7.0$ and 8.0 on the structural and optical properties of the ZnO/C composite. It is found that the structural and optical properties are improved where R decreases from 8 to 6. The crystal and chemical structure of the samples was identified by powder ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The size and morphology of particles were determined by scanning electronic microscopy (SEM) and UV-Visible spectroscopy.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Materials

Zinc chloride ($ZnCl_2$, BHD Chemicals Ltd), citric acid ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Panreac) and sodium hydroxide (NaOH, Prolabo). Distilled water was used in the reaction system as a solvent medium and washing.

Instrumentation

The synthesized sample was characterized by X-ray diffraction (XRD) using PANalytical diffractometer with $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm). The infrared absorption spectra were recorded over the $4000-400$ cm^{-1} range, on an infrared spectrophotometer with the Fourier transform, JASCO 4100. The morphology and particle size of the

products obtained were analyzed by scanning electronic microscopy. The optical properties were carried out using a Perkin Elmer Lambda 900 Spectrophotometer in the UV/vis/NIR region.

Procedure

The used preparation procedure was described by Wang et al. but with the introduction of a few modifications [19]. 2.101g, 1 M citric acid ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) was dissolved in 10 mL of distilled water with 0.954 g, 0.7 M zinc chloride ($ZnCl_2$) to get 0.7 M zinc chloride and 1 M citric acid stirred at room temperature. Obtained media were neutralized by a solution of 1.4 M NaOH at room temperature, three precursor solution with different ratios $R = n_{O_{H-}}/n_{Zn^{2+}} = 6.0, 7.0, 8.0$ was prepared.

Synthesized colloids were oven dried at $40^\circ C$ for 1 to 3 days, and were subsequently heated at $100^\circ C$ for 30 min, and the resulting ZnO/C materials prepared at room temperature the ZnO/C-R with $R = 6.0, 7.0$, and 8.0 were denoted, thereafter, ZnO/C-6, ZnO/C-7 and ZnO/C-8 respectively.

■ RESULTS AND DISCUSSION

FT-IR Analysis

Fig. 1 shows the FTIR spectra of ZnO/C-6, ZnO/C-7, and ZnO/C-8 sample. The absorption bands in $3380-3600$ cm^{-1} which could be ascribed to stretching vibration and deformation of O-H indicate the plentiful

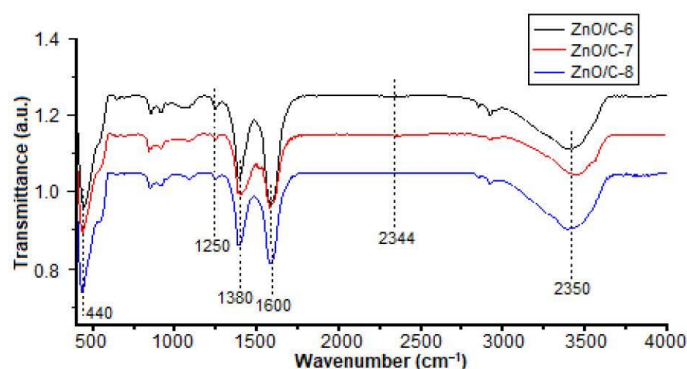


Fig 1. FT-IR spectra of the synthesized ZnO/C-R samples ($R = 6, 7$ and 8)

existence of the hydroxyl group in ZnO-8. The magnitudes of the peaks were lesser in ZnO-6 and ZnO-7. The presences of corresponding to citrate are clearly seen at 1250, 1380, and 2344 cm^{-1} and are assigned to CO_2 . The bands at 350–600 cm^{-1} associated with the stretching vibration of zinc-oxygen bond confirm the formation of Zn-O in ZnO/C-6, ZnO/C-7 and ZnO/C-8 [20-21].

XRD Analysis

Fig. 2 shows the XRD patterns of ZnO/C-6, ZnO/C-7, and ZnO/C-8 samples. From Fig. 2, ZnO phases exhibit a wurtzite structure with the characteristic peaks at (100), (002) and (101) plans (JCPDS card No.36-1451). The peaks intensities increase with the reduction of the molar ratio until they reach the maximum value for ZnO/C-6. This implies that the latter has the smaller crystallites size.

The Scherrer formula [22] was used in the determination of particle size of crystals in the form of powder.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where D is the mean size of particles (nm), K (≈ 0.94) is a crystallite shape factor, λ (0.1546 nm) is the X-ray wavelength, B is the full width at half the maximum (FWHM) in radians of the X-ray diffraction peak and θ is the Bragg's angle (deg).

The lattice parameters (a and c) have been determined by using the following formula used for hexagonal systems [23]:

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

Referring Bragg law, it is possible to rewrite equation (2) as follows:

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad (3)$$

There are two unknowns to calculate into the equation (3). Therefore, in calculating the network constant a, the peak in the form of (hk0) should be chosen in order to eliminate the c of the other share, in the calculation of c constant, the peak in the form (00l) should be chosen to get an equation with an unknown. After choosing the appropriate peaks, the following equations are derived for the constants a and c.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + hk + k^2}}{\sqrt{3} \sin \theta}, \quad (4)$$

$$c = \frac{\lambda \cdot l}{\sin \theta}$$

where d is lattice spacing, a and c are lattice constants, h, k, l are Miller indices, θ is the angle of corresponding peak and λ is the wavelength of X-ray used (1.5402 Å).

The volume of wurtzite unit cell for the hexagonal system of ZnO nanoparticles has been calculated by using the relation given below [24]:

$$V = 0.866 \cdot a^2 \cdot c \quad (5)$$

where V is the lattice volume, a and c are the lattice constants. The average crystallite size, lattice parameters and the lattice volume for all samples are resumed in Table 1.

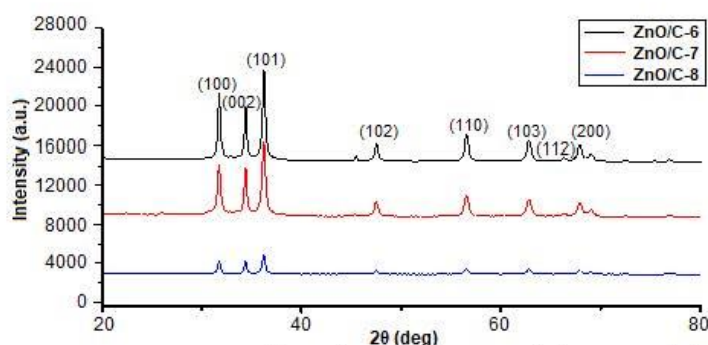


Fig 2. XRD spectra of the synthesized ZnO-R samples (R= 6, 7 and 8)

Table 1. Crystallite sizes, lattice volume and lattice parameters (a and c) for ZnO/C nanoparticles

R	D	c(Å)	a(Å)	V(nm ³)
6	25.23	3.251	4.955	0.0454
7	25.95	3.252	4.953	0.0454
8	38.52	3.250	4.951	0.0453

SEM Analysis

The morphology and the size of the sample particles were examined by SEM. Fig. 3 presents the SEM images and grain size distributions of the synthesized ZnO/C samples. It could be seen that the three ZnO/C samples resulting from different R ratios led to the formation of

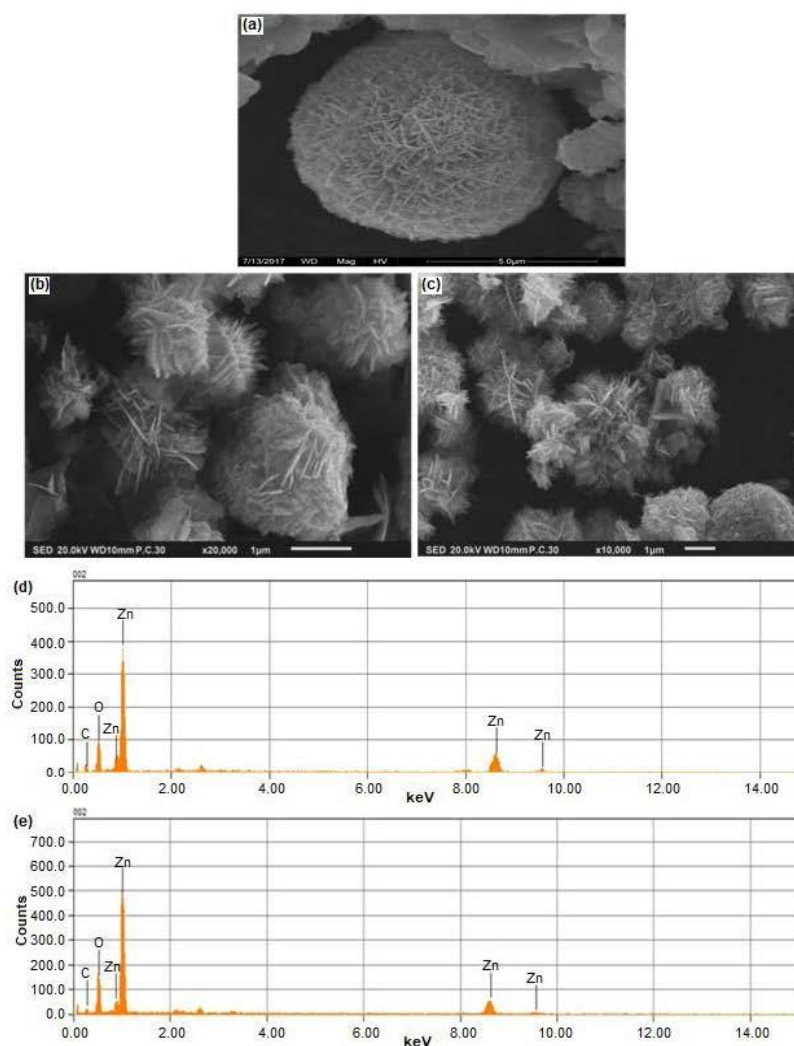


Fig 3. SEM images of the synthesized ZnO/C samples (a) ZnO/C-6, (b) ZnO/C-7, (c) ZnO/C-8, EDS microanalyses: (d) ZnO/C-7, (e) ZnO/C

different morphologies. Fig. 3(a) shows the sphere is of a net grid-like morphology and a hexagonal prism. Each prism is about 1 μm in diameter. Fig. 3(b) shows the morphology of the assembled ZnO/C structures influenced by the molar ratio. The ZnO/C-7 seems to, composed of interleaving thin plates or nanosheets. These microstructures have an average particle diameter of about 1 μm . Fig. 3(c) The ZnO/C-8 contains flower-like structures with a diameter of 2 μm . The chemical composition of the ZnO/C composite was determined by EDS, as displayed in Fig. 3(d) and 3(e), in order to show the presence of the Zn, O and C elements. We can see a relatively large amount of C not been crystallized as previously shown in the XRD measurements. From EDX spectra the estimated amount of C in the sample is presented in Table 2, the content of which in the composite for the ZnO/C-7 and ZnO/C-8 is about 15 and 14 wt.% respectively.

Obviously, C atoms must distribute homogeneously in the sample, either forming an amorphous C (free

carbon) or incorporating with ZnO in the wurtzite structure (C dopants) in the former case, the amorphous C atoms are independent of the physical properties of ZnO nanocrystals. In the latter case, C atoms may allocate at the interstitial sites in wurtzite ZnO that do not form atomic bindings with host materials or they can substitute Zn sites or O sites to form O-C and Zn-C bonds. However, we can not estimate the realistic ration C dopants in the current case.

UV-Visible

The transmission spectra of the ZnO/C-R samples are shown in Fig. 4(a). The optical transmission in the

Table 2. The amount of C doped ZnO for two molar ratios 7 and 8

Molar ratio ($R=\text{OH}^-/\text{Zn}(\text{II})$)	C content (%)
7	15.10
8	14.17

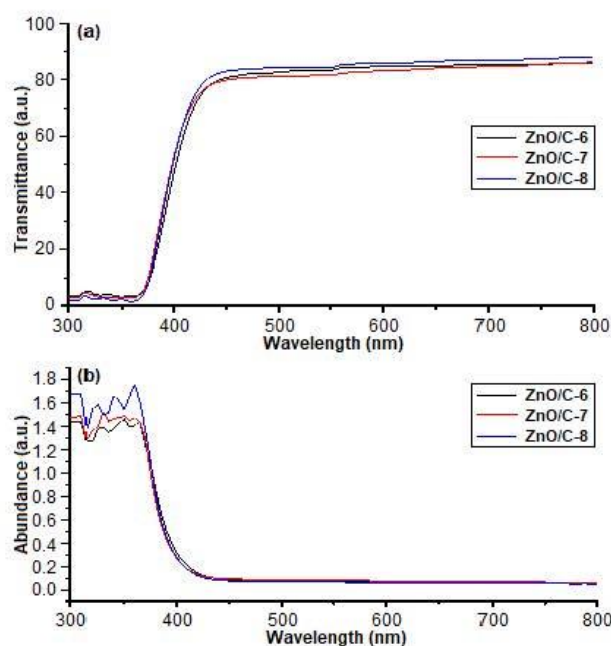


Fig 4. (a) UV-vis Transmittance spectra of the ZnO-R, (b) The Absorption coefficient of the ZnO/C-R (R = 6, 7, and 8)

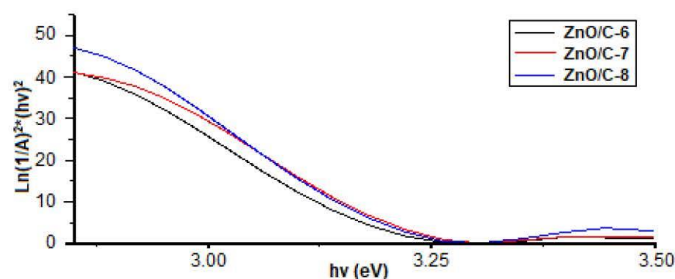


Fig 5. Optical band gap energy E_g of the ZnO-R (R=6, 7, and 8)

visible region (450–800 nm) for all the ZnO/C-R samples is high (> 80%), indicating that the ZnO/C-R samples with R = 6, 7, and 8 are transparent in the visible region. The transmission decreases sharply near the ultraviolet region due to the band gap absorption. Fig. 4(b) illustrates the UV-Vis absorption spectrum of the samples and shows a strong exciton absorption peak at 365, 360, and 360 nm for ZnO/C-6, ZnO/C-7, and ZnO/C-8 respectively.

The variation of the absorbance according to energy using the following equation [25]:

$$(\ln 1/A)^2 * (hv)^2 = C^2 * d^2 * hv - C^2 * d^2 * E \quad (6)$$

Lead to energy gap. This equation is derived from

$$A = A_0 \exp(-\alpha * d) \quad (7)$$

where $\alpha = C(h * v - E)^{1/2} / h * v$ is the absorption coefficient, C a constant, E the optical band gap, A the absorption and d the thickness of the sample.

Fig. 5 reports the plots of $(\ln 1/A)^2 * (Hv)^2$ versus photon energy for the samples. The slopes and the intercepts at the $h\nu$ axis of the linear variation enable us to deduce the direct band gap. The direct band gap (E_g) estimates from the spectra is about 3.301, 3.294, and 3.282 eV, for ZnO/C-6, ZnO/C-7 and, ZnO/C-8, respectively. Slight shifts in the band gap with increased intensity was noticed due to increased molar ration R [26–27]. The band gap value decreases with an increase in the thickness. Earlier studies show that an increase of the surface to volume ratio with decreasing particle size leads to increasing the contribution on the surface related emission centers to the emission spectrum [28–29].

CONCLUSION

In the present work ZnO/C composites synthesized at different molar ratio of R of Zn^{2+} to OH^- ($R = n_{OH^-} / n_{Zn(II)}$) (with R = 6.0, 7.0, and 8.0) were analyzed to determine the influence of molar ratios of crystalline size, morphology and optical properties of ZnO/C composite. X-ray diffraction showed that the prepared particles are the ZnO wurtzite crystalline structure. The size range of the synthesized ZnO particles slightly decreases with decreases the molar ratio R and was approximately 25–39 nm. UV-Vis reflectances indicate the synthesized ZnO nanoparticles exhibit good optical properties with band gap 3 eV. The existence of carbon into ZnO/C composite structures was evidenced by EDS and FTIR.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thank the National Center for Scientific and Technical Research (CNRST) of Morocco for putting at our disposal the technical facilities of the UATRS.

REFERENCES

- [1] Liu, R., Vertegel, A.A., Bohannon, E.W., Sorenson, T.A., and Switzer, J.A., 2001, Epitaxial electrodeposition of zinc oxide nanopillars on single-crystal gold, *Chem. Mater.*, 13 (2), 508–512.
- [2] Su, Y.K., Peng, S.M., Jiet, L.W., Wu, C.Z., Cheng, W.B., and Liu, C.H., 2010, Ultraviolet ZnO nanorod photosensors, *Langmuir*, 26 (1), 603–606.

- [3] Chen, L.C., Tu, Y.J., Wang, Y.S., Kan, R.S., and Huang, C.M., 2008, Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination, *J. Photochem. Photobiol. A*, 199 (2-3), 170–178.
- [4] Lavand, A.B., and Malghe, Y.S., 2015, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite, *J. Saudi Chem. Soc.*, 19 (5), 471–478.
- [5] Zhang, J., Ni, S., Tang, J., Yang, X., and Zhang, L., 2016, The preparation of NiO/C-Ni composite as a binder-free anode for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 176, 21–24.
- [6] Dicks, A.L., 2006, The role of carbon in fuel cells, *J. Power Sources*, 156 (2), 128–141.
- [7] Jänes, A., Kurig, H.S., and Lust, E., 2007, Characterization of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, 45 (6), 1226–1233.
- [8] Chen, T., Yu, S., Fang, X., Huang, H., Li, L., Wang, X., and Wang, H., 2016, Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property, *Appl. Surf. Sci.*, 389, 303–310.
- [9] Moghaddam, F.M., and Saeidian, H., 2007, Controlled microwave-assisted synthesis of ZnO nanopowder and its catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol, *Mater. Sci. Eng., B*, 139 (2-3), 265–269.
- [10] Hu, Y., and Chen, H.J., 2008, Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from hydrothermal process, *J. Nanopart. Res.*, 10 (3), 401–407.
- [11] Cai, K.F., He, X.R., and Zhang, L.C., 2008, Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder, *Mater. Lett.*, 62 (8-9), 1223–1225.
- [12] Darezereshki, E., Alizadeh, M., Bakhtiari, F., Schaffie, M., and Ranjbar, M., 2011, A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions, *Appl. Clay Sci.*, 54 (1), 107–111.
- [13] Wang, H., Li, C., Zhao, H., Li, R., and Liu, J., 2013, Synthesis, characterization, and electrical conductivity of ZnO with different morphologies, *Powder Technol.*, 239, 266–271.
- [14] Ghorbani, H.R., Mehr, F.P., Pazoki, H., and Rahmani, B.M., 2015, Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method, *Orient. J. Chem.*, 31 (2), 1219–1221.
- [15] Vaseem, M., Umar, A., and Hahn, Y.B., 2010, “ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications” in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Eds., Umar, A., and Hahn, Y.B., Vol. 5, American Scientific Publishers, 1–36.
- [16] Sperling, R.A., and Parak, W.J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 368 (1915), 1333–1383.
- [17] Fiedot, M., Rac, O., Suchorska-Woźniak, P., Karbownik, I., and Teterycz, H., 2014, “Polymer - Surfactant Interactions and Their Influence on Zinc Oxide Nanoparticles Morphology” in *Manufacturing Nanostructures*, Eds., Ahmed, W., and Ali, N., One Central Press, UK, 108–128.
- [18] Cho, S., Jang, J.W., Jung, S.H., Lee, B.R., Oh, E., and Lee, K.H., 2009, Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation, *Langmuir*, 25 (6), 3825–3881.
- [19] Wang, L., Zhao, D., Zhang, M., Wang, C., Tang, K., Zhang, X., and Xu, J., 2014, Zn_{0.5}Co_{0.5}O solid solution nanoparticles with durable life for rechargeable lithium-ion batteries, *Nano LIFE*, 4 (4), 1441015.
- [20] Maensiri, S., Laokul, P., and Promarak, V., 2006, Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dehydrate and poly(vinyl pyrrolidone), *J. Cryst. Growth*, 289 (1), 102–106.
- [21] Deng, Y., Wang, G.S., Li, N., and Guo, L., 2009, Synthesis and red-shifted photoluminescence of single-crystalline ZnO nanowires, *J. Lumin.*, 129 (1), 55–58.
- [22] Ianoș, R., Lazău, I., Păcurariu, C., and Sfirloagă, P., 2011, Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (3), 881–886.

- [23] Köseoğlu, Y., Durmaz, Y.C., and Yilgin, R., 2014, Rapid synthesis and room temperature ferromagnetism of Ni-doped ZnO DMS nanoflakes, *Ceram. Int.*, 40 (7), 10685–10691.
- [24] Köseoğlu, Y., 2015, PEG-assisted hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ DMS nanoparticles, 373, *J. Magn. Magn. Mater.*, 373, 195–199.
- [25] Pankove, J.I., 1971, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- [26] Awodugba, A.O., and Ilyas, A.M.O., 2013, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles with zinc chloride as zinc source, *Asian J. Nat. Appl. Sci.*, 2 (2), 41–44.
- [27] Bepari, R.A., and Das, B.K., 2013, Synthesis of Nanostructured ZnO using Zinc(II) isonicotinate tetrahydrate as precursor and studies of its photoluminescence properties, *Int. J. Eng. Res. Sci. Technol.*, 2 (4), 120–126.
- [28] Kurbanov, S.S., and Kang, T.W., 2010, Spectral behavior of the emission around 3.31 eV (A-line) from ZnO nanocrystals, *J. Lumin.*, 130 (5), 767–770.
- [29] Kurbanov, S.S., Panin, G.N., Kim, T.W., and Kang T.W., 2009, Strong violet luminescence from ZnO nanocrystals grown by the low-temperature chemical solution deposition, *J. Lumin.*, 129 (9), 1099–1104.

Influence of Calcination Temperature on Size, Morphology and Optical Properties of ZnO/C Composite Synthesized by a Colloidal Method

Siham Lhimr*, Saidati Bouhlassa, and Bouchaib Ammary

Department of Chemistry, University of Mohammed V Agdal, Rabat, Morocco

* Corresponding author:

tel: +212-676463299

email: siham.lhimr@gmail.com

Received: December 19, 2020

Accepted: March 31, 2021

DOI: 10.22146/ijc.56309

Abstract: ZnO is one of the most studied semiconductor materials because of its interesting chemicals, and from a technological point of view, mainly as a consequence of their outstanding properties, such as wurtzite type, non-toxic nature, large band gap, low cost, and environment-friendly. In this work, the ZnO/C composite was synthesized by a simple and fast low-temperature method; the solid product was calcination temperature at 100 to 400 °C. The influence of variation in calcination temperature was studied using X-ray diffraction (XRD), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The X-ray diffraction patterns indicated a high crystallinity and a nanocrystalline size of the ZnO/C composite hexagonal structure of wurtzite. The SEM image of the samples showed that the powder has a spherical structure of flakes aggregated in the common nucleus like a grid. The sphere consists of spindle and flower-like structures. The optical properties were determined by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, and it was found that the band gap energy of ZnO/C composite increase from 3.210 to 3.329 eV with an increase in calcination temperature from 100 to 400 °C. FTIR spectra and EDS analysis showed that the existence of carbon in the composite.

Keywords: ZnO/C composite; calcination temperature; colloidal method; morphology; optical properties

■ INTRODUCTION

Materials based on zinc oxide are the most interesting from a technological point of view, mainly because of their remarkable properties, such as the wide direct band gap of around 3.37 eV, a semiconductor material with a high exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1], crystallizes in the typical hexagonal wurtzite structure with lattice parameters $a = b = 0.325$ nm and $c = 0.521$ nm [2]. All these properties make them widely applied in several fields, such as light-emitting diodes [3], solar cells [4], photocatalysis [5], and photovoltaic applications [6].

Carbon as a good candidate is used as a host material for composite because of its properties, such as high surface area and conductivity. The combination of ZnO with carbon will result in an intermediate energy level in the band gap of the material and reduce its absorption energy. Previous studies on ZnO/carbon composites have

improved the structural, morphological, vibrational properties and reduce the band gap of broadband semiconductors of ZnO [7]. Osman et al. [8] reported the synthesis of ZnO/C nanocomposite using glucose and observed enhanced visible-light photocatalytic activity. On the other hand, Jayalakshmi et al. [9] described the synthesis of ZnO/C Nanocomposite by the thermal decomposition using dextrose for the application of supercapacitors. There are different synthesis methods used to produce a ZnO/C composite, such as the sol-gel method [10], a hydrothermal method [11], micro-emulsion method [12], thermal decomposition [13], combustion method [14], and microwave-assisted method [15]. The Thermal treatment, for example, calcinations, would remove impurities, and the second chemical phase, used as a capping agent, would give a pure product. In addition, calcinations effectively modify the crystalline phase to obtain a homogeneous one.

Therefore, the combination of the two methods, chemical and thermal, makes it possible to produce nanoparticles of better size and better crystalline phase [16-17]. In this work, we report synthesized the ZnO/C composite using the colloidal method. It is a simple and inexpensive method and does not take much time to prepare the nanoparticles, and citric acid is used as a source of carbon. The aim of this research is The ZnO/C composite was then calcined at different temperatures 100, 300, and 400 °C to study the influence of heat treatment on the morphology and size of the ZnO/C composite. The structural properties, the particle size, the morphological and optical properties of the synthesized ZnO/C composite were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscope (SEM), and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Materials

Materials used were Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Panreac, Espagne), citric acid monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Panreac, Espagne), and sodium hydroxide (NaOH , Prolabo, Suisse).

Instrumentation

The structure and particle size were characterized by X-ray diffraction (XRD) with CuK ($\lambda = 0.1546 \text{ nm}$). The existence of carbon indicated by the infrared absorption spectra was recorded over a range of 4000 to 400 cm^{-1} on an infrared spectrophotometer with Fourier transform. The morphology and the particle size of the product obtained were analyzed by scanning electron microscopy. The optical property was analyzed by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy.

Procedure

The used procedure was prepared by our previously reported method but modified by calcined at different temperatures for ZnO/C composite [18]. ZnO/C composite was prepared using the colloidal method. First, the Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.954 g) and citric acid monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2.101 g) were fully dissolved in distilled water (10 mL) and stirring at

room temperature for 30 min, Zinc Nitrate Hexahydrate to obtain 0.7 M and 1 M of citric acid.

Secondly, 1.4 M NaOH was directly and rapidly dropped into the first aqueous solutions with a molar ratio ($r = n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Zn}^{2+}} = 6:1$) at room temperature. Then the white colloidal was recovered by centrifugation and washed several times with distilled water. Then, the resulting products were placed in an oven at a temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 days. Finally, the powder obtained by the above process was thermal treatment at a different temperature such as 100 , 300 , and $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in the air for 1 h.

Different relations used for measurement of properties

The average size D can be calculated Debye-Scherrer formula [19]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

were D is average crystallite size, λ the wavelength of $\text{CuK}\alpha 1$ taken as 0.1546 nm , θ is the diffraction angle, and B the width of the peaks (FWHM) in radians.

The lattice parameters (a and c) have been determined by using the following formula [20]:

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

Referring to Bragg law, it is possible to rewrite Eq. (2) as follows:

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

The lattice constant ' a ' is derived for the plane (100) by the relation (4):

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (4)$$

The lattice parameter C is calculated for the (002) plane using the following Eq. (5):

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (5)$$

where d is lattice spacing, a and c are lattice constants; h , k , l are miller indices, θ is the angle of the corresponding peak, and λ is the wavelength of X-ray used ($1.5402 \text{ \AA}$).

The volume of the unit cell for the hexagonal system has been calculated by using the relation given below (6):

$$V = 0.866 \cdot a^2 \cdot c \quad (6)$$

■ RESULTS AND DISCUSSION

FT-IR Analysis

FT-IR spectra were used to study the composition and structure of the ZnO and ZnO/C sample calcined at different temperatures are shown in Fig. 1. For all samples, the absorption bands in the 3380–3600 cm^{-1} range can be assigned to the O–H stretching vibrations, and the band about at 1550–1600 cm^{-1} range is attributed to O–H bending vibration of surface-adsorbed water molecules. The presence of the sharp peak at the 400–460 cm^{-1} range can be attributed to the vibration of the zinc-oxygen bond. Besides, the absorption signals appeared around 702 cm^{-1} and were assigned for the Zn–O stretching vibration of pure ZnO nanoparticles [21–22]. The presence of carbonyl groups at 1340 cm^{-1} came from the citric acid material. Moreover, these absorption peaks are obviously stronger for ZnO/C

composite calcined at 100 °C than the other samples. When the calcination temperature was increased for ZnO/C composite samples to 300 °C, we observed that the peaks began to decrease because the carbon mass loss changed as indicated by EDS. Table 1 shows the type of vibration IR bands for ZnO/C composite at different calcination temperatures.

X-Ray Analysis

Fig. 2 shows the XRD diffraction patterns of the ZnO pure and ZnO/C composite calcined at 100, 300, and 400 °C for 1 h. All the main diffraction peaks were indexed in the wurtzite structure of ZnO with (JCPDS card No.36-1451). No obvious peaks typical of the crystalline graphitic layers of a carbonaceous material were observed because the carbon species were in the amorphous phase.

As shown in Table 2, the calculated crystallite size,

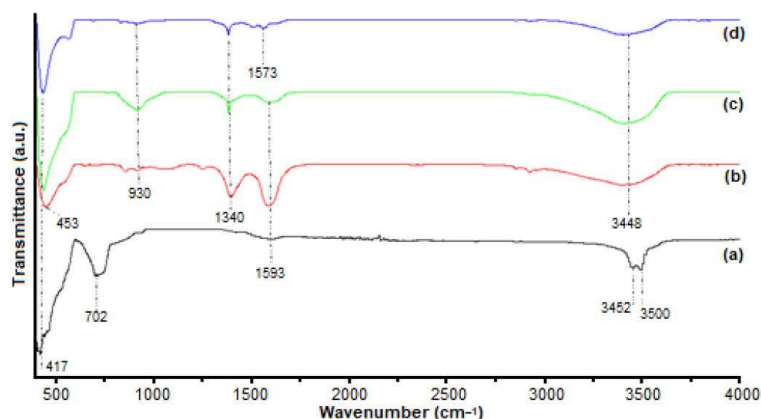


Fig 1. FTIR spectra of the synthesized ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures: (a) pure ZnO (b) ZnO/C at 100 °C, (c) ZnO/C at 300 °C, and (d) ZnO/C at 400 °C

Table 1. The type of vibration IR bands for ZnO/C composite at different calcination temperatures

Type of vibration	Wavenumber (cm^{-1})			
	ZnO	ZnO/C at 100 °C	ZnO/C at 300 °C	ZnO/C at 400 °C
assigned to O–H stretching vibrations [23–24]	3500	3448	3448	3448
	3452			
assigned to O–H bending vibrations [25]	1573	1573	1573	1593
assigned to C–O stretching vibrations [26]	–	1340	1340	1340
assigned to Zn–O bending vibration [21–22]	417			
	702	453	417	417

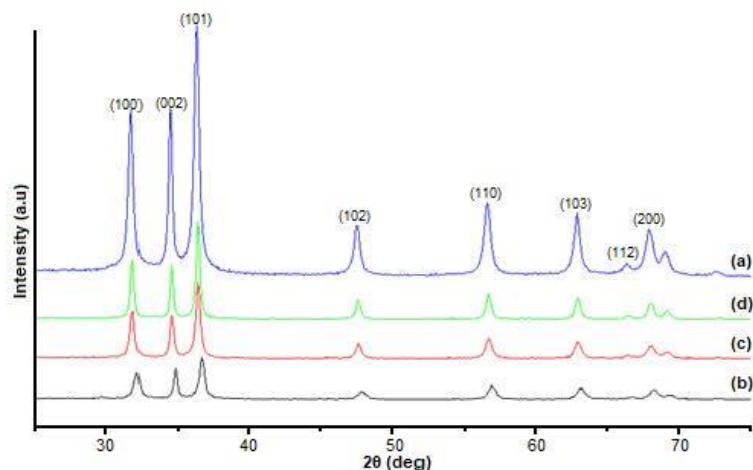


Fig 2. XRD spectra of the synthesized ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures: (a) pure ZnO (b) ZnO/C at 100 °C, (c) ZnO/C at 300 °C, and (d) ZnO/C at 400 °C

Table 2. Crystallite sizes, lattice volume, and lattice parameters (a and c) for ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures

	D (nm)	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
ZnO pure	32.91	0.3249	0.4969	0.0454
ZnO/C at 100 °C	28.49	0.3210	0.4919	0.0439
ZnO/C at 300 °C	31.25	0.3241	0.4956	0.0451
ZnO/C at 400 °C	31.53	0.3241	0.4957	0.0451

lattice parameters, and unit cell volume of ZnO/C composite are indeed smaller than those of pure ZnO. It was observed that with the increase in calcination temperature from 100 to 400 °C with a gradual increase in crystallite size due to aggregation and also unevenly sized particles of surface atoms at higher temperatures which at higher temperatures above 100 °C reduces content carbon and improved the metal crystallinity [16].

Scanning Electron Microscope (SEM)

Fig. 3 demonstrates the correspondent morphology and calcined size at different temperature ZnO/C composite samples, as investigated by SEM. Image of ZnO/C composite samples calcined at 100 °C shows the sphere is of flakes (nanosheet) aggregated in the common nucleus like a grid in Fig. 3(a). The particles are about 1 µm in diameter, whereas the ZnO/C composite samples calcined at 300 °C showed the sphere consists of the

spindle in the common nucleus (Fig. 3(b)). These microstructures have an average particle diameter of about 1–2 µm. The samples ZnO/C composite calcined at 400 °C showed well-defined the rods aggregated formed flowers-like with a diameter of 2–3 µm (Fig. 3(c)). These results indicate that the attained particle size increased with increasing calcination temperature. The ZnO nanosheet product gradually started to crumble and overlapped with the increment of calcination temperature from 300 °C. As we know, the high surface area to volume ratio of nano-size particles possesses higher surface energy. Therefore, they tend to agglomerate due to Van der Waals's force to stabilize the surface energy. Besides that, agglomeration often occurs at high temperatures due to the sintering effect in which the particles move closer to each other during the dehydration process [27–28]. From EDS spectra, the amount of C, O,

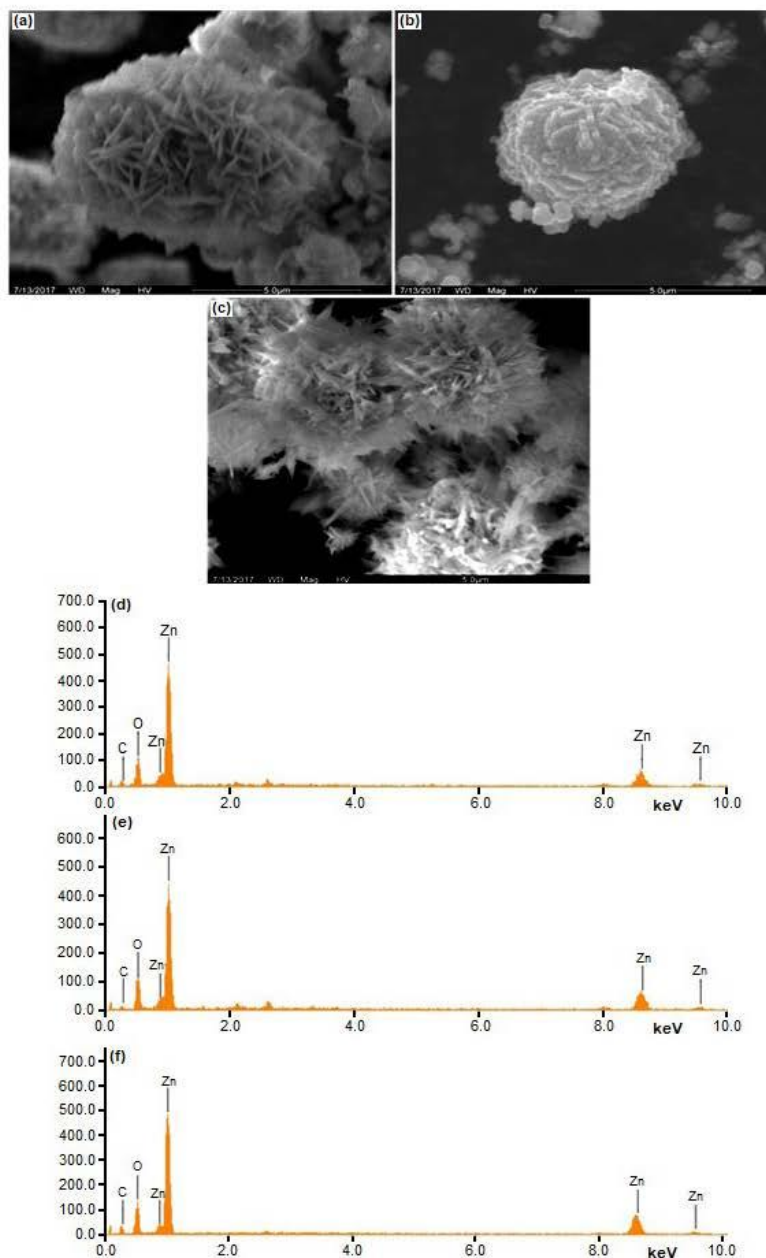


Fig 3. SEM images of the synthesized ZnO/C composite calcined: (a) ZnO/C at 100 °C (b) ZnO/C at 300 °C (c) ZnO/C at 400 °C and EDS microanalyses: (d) ZnO/C-100 °C (e) ZnO/C-300 °C (f) ZnO/C-400 °C

Siham Lhimr et al.

Table 3. The amount of C present in ZnO calcined at 100, 300, and 400 °C

Temperature of calcination (°C)	C content (%)	O content (%)	Zn content (%)
100	12.97	29.57	57.46
300	10.40	32.45	57.15
400	8.30	32.38	59.32

and Zn present in the sample was estimated as presented in Table 3, the content of carbon in the composite for the ZnO/C-100 °C, ZnO/C-300 °C, and ZnO/C-400 °C are about 12.97 wt.%, 8.30 wt.%, and 8.55 wt.%, respectively. These results reveal that the carbon content of the samples decreases with increasing the temperature of calcination.

Optical Properties: UV-Vis

The Optical Properties of the ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures 100, 300, and 400 °C were studied by the UV-visible absorption spectra shown in Fig. 4. Fig. 4 shows display the sharp fundamental absorption in the ultraviolet region with a band gap absorption edge of 350, 354, 362, and 369 nm for ZnO and ZnO/C-100 °C, ZnO/C-300 °C, ZnO/C-400 °C, respectively, which can be assigned to the intrinsic band-gap absorption of ZnO due to the electron transitions from the valance to the conduction band.

The band gap of semiconductors can be calculated by the Kubelka-Munk method [29]. The absorption

coefficient (α) versus photon energy ($h\nu$) for the direct band gap semiconductor can be expressed as follows:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)^n = f(h\nu) \quad (7)$$

where α is absorption coefficient, A the absorption of a sample, and t is the thickness of the sample, B is a constant, E_g the optical band gap, h is Plank's constant, ν is the frequency of the incident photon. The value of $n = 1/2, 3/2, 2$, or 3 depending on the nature of the electronic transition responsible for absorption and $n = 1/2$ for direct band gap semiconductor.

The value of the band gap is calculated by extrapolating the straight-line portion of the $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ axis. The Plot $(\alpha h\nu)^2$ as a function of the energy $h\nu$ and extrapolating the linear part of the curve to the zero absorption are shown in Fig. 5.

We can see from Fig. 5 that the energy band gap for ZnO pure is calculated to be 3.385 eV, while the energy band gap of the ZnO/C composite calcined at 100 °C drops down to 3.290 eV, and it can be seen that the E_g

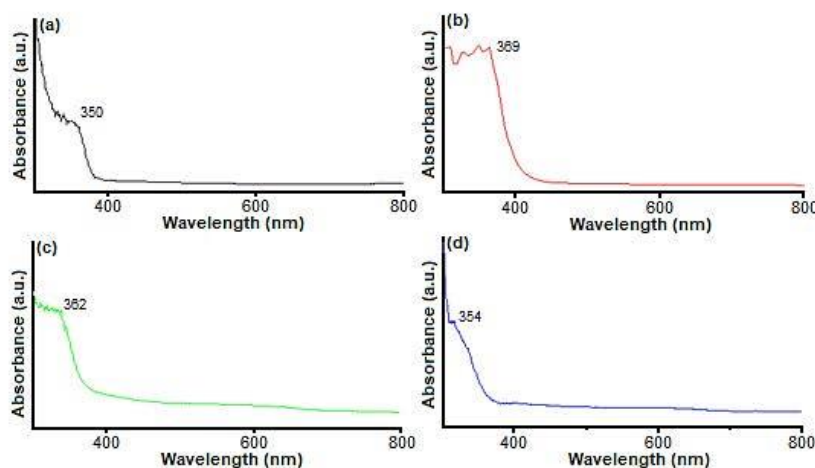


Fig 4. UV-visible absorption spectra of ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures: (a) pure ZnO (b) ZnO/C at 100 °C, (c) ZnO/C at 300 °C, and (d) ZnO/C at 400 °C

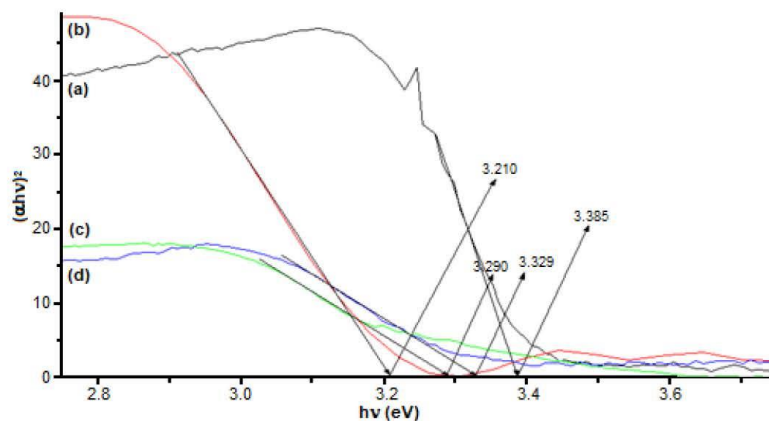


Fig 5. Plots of a function of $h\nu$ for the ZnO and ZnO/C composite calcined at different temperatures: (a) pure ZnO (b) ZnO/C at 100 °C, (c) ZnO/C at 300 °C, and (d) ZnO/C at 400 °C

values of the composites increases as the calcination temperature increased. Accordingly, the existence of carbon-carrying ZnO can enhance the light absorption and widen the ultraviolet region range as described in ZnO/C composites. It is clear that the increase of E_g is correlated along with the grain size of the material, which increases with temperature calcination (Table 4).

Comparison of Size and Morphology with Other Literature

The results of ZnO/C composite calcined at different temperatures are compared with those reported in the literature. Table 5 summarizes the morphology, size, optical band gap, and carbon source of the ZnO/C composite calcined at different temperatures and other publications.

CONCLUSION

In this study, the effect of calcination temperature on the size, morphology, and optical properties of ZnO/C composite synthesis by the colloidal method was reported. The shapes and carbon amount-of-substance fractions of the samples were characterized by SEM, EDS, and FTIR. When the calcination temperature was

Table 4. Crystallite size, band gap energy of the ZnO and ZnO/C composite calcined at 100, 300, and 400 °C

Sample	Crystallite Size (nm)	E_g (eV)
Pure ZnO	32.91	3.385
ZnO/C-100 °C	28.49	3.210
ZnO/C-300 °C	31.25	3.290
ZnO/C-400 °C	31.53	3.329

Table 5. The morphology, size, optical band gap, and carbon source of the ZnO/C composite and other publications

Method	Carbon source	Calcined temperature (°C)	Size (nm)	E_g (eV)	Morphology	Reference
Colloidal method	Citric acid	100	28.49	3.210	- the sphere is of flakes	This work
		300	31.25	3.290	- the sphere is of spindle	
		400	31.53	3.329	- flowers like	
Sol gel method	sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	400	27.07	-	Spherical particles	[30]
Thermal decomposition	glucose ($C_6H_{12}O_6$)	350	-	3.221	-	[8]
Combustion Synthesis	dextrose	650	-	-	spindle-like shapes	[9]
Assisted pyrolysis	Pluronic F127	500	21.8	2.98	-	[25]

increased, the carbon amount-of-substance fraction of the product also decreased. The XRD patterns of the synthesized ZnO and ZnO/C composite at different calcination temperatures revealed the presence of a single wurtzite ZnO phase. The particle size increased with increases in calcination temperature due to aggregation and unevenly sized particles; at higher temperatures above 100 °C, it reduced content carbon and improved the metal crystallinity. The band gap increases with increasing calcination temperature from 3.210 to 3.329 eV.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the National Center for Scientific and Technical Research (CNRST) of Morocco for putting at our disposal the technical facilities of the UATRS.

■ AUTHOR CONTRIBUTIONS

SL conducted the experiment, SL and BA conducted the DFT calculations, SL, SB, and BA wrote and revised the manuscript. All authors agreed to the final version of this manuscript.

■ REFERENCES

- [1] Su, Y.K., Peng, S.M., Jie, L.W., Wu, C.Z., Cheng, W.B., and Liu, C.H., 2010, Ultraviolet ZnO nanorod photosensors, *Langmuir*, 26 (1), 603–606.
- [2] Liu, R., Vertegel, A.A., Bohannon, E.W., Sorenson, T.A., and Switzer, J.A., 2001, Epitaxial electrodeposition of zinc oxide nanopillars on single-crystal gold, *Chem. Mater.*, 13 (2), 508–512.
- [3] Fan, X., Zhou, Z., Wang, J., and Tian, K., 2011, Morphology and optical properties of tetrapod-like zinc oxide whiskers synthesized via equilibrium gas expanding method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (9), 2050–2060.
- [4] Baviskar, P., Ennaoui, A., and Sankapal, B., 2014, Influence of processing parameters on chemically grown ZnO films with low cost Eosin-Y dye towards efficient dye sensitized solar cell, *Sol. Energy*, 105, 445–454.
- [5] Tsuzuki, T., He, R., Dodd, A., and Saunders, M., 2019, Challenges in determining the location of dopants, to study the influence of metal doping on the photocatalytic activities of ZnO nanopowders, *Nanomaterials*, 9 (3), 481.
- [6] Gertman, R., Osherov, A., Golan, Y., and Visoly-Fisher, I., 2014, Chemical bath deposited PbS thin films on ZnO nanowires for photovoltaic applications, *Thin Solid Films*, 550, 149–155.
- [7] Lavand, A.B., and Malghe, Y.S., 2015, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite, *J. Saudi Chem. Soc.*, 19 (5), 471–478.
- [8] Osman, H., Su, Z., Ma, M., Liu, S., Liu, X., and Abduwayit D., 2016, Synthesis of ZnO/C nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity, *Ceram. Int.*, 42 (8), 10237–10241.
- [9] Jayalakshmi, M., Palaniappa, M., and Balasubramanian, K., 2008, Single step solution combustion synthesis of ZnO/carbon composite and its electrochemical characterization for supercapacitor application, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 96–103.
- [10] Peña-García, R., Guerra, Y., Milani, R., Oliveira, D.M., de Souza, F.R., and Padrón-Hernández, E., 2019, Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel, *Opt. Mater.*, 98, 109427.
- [11] Bazazi, S., Arsalani, N., Khataee, A., and Tabrizi, A.G., 2018, Comparison of ball milling-hydrothermal and hydrothermal methods for synthesis of ZnO nanostructures and evaluation of their photocatalytic performance, *J. Ind. Eng. Chem.*, 62, 265–272.
- [12] Rusli, R.A., and Hadi, N., 2017, Synthesis of carbon doped zinc oxide as visible-light driven photocatalyst, *eProceed. Chem.*, 2 (2), 279–282.
- [13] Jagtap, R.M., Kshirsagar, D.R., Khire, V.H., and Pardeshi, S.K., 2019, Facile fabrication of porous La doped ZnO granular nanocrystallites and their catalytic evaluation towards thermal decomposition of ammonium perchlorate, *J. Solid State Chem.*, 276, 194–204.
- [14] Ahmad, M., Ahmed, E., Zafar, F., Khalid, N.R., Niaz, N.A., Hafeez, A., Ikram, M., Khan, M.A., and

- Hong, Z., 2015, Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method, *J. Rare Earths*, 33 (3), 255–262.
- [15] Liu, S., Yao, K., Wang, B., and Ma, M.G., 2017, Microwave assisted hydrothermal synthesis of cellulose/ZnO composites and its thermal transformation to ZnO/carbon composites, *Iran. Polym. J.*, 26 (9), 681–691.
- [16] Lee, P.J., Saion, E., Al-Hada, N.M., and Soltani, N., 2015, A simple up-scalable thermal treatment method for synthesis of ZnO nanoparticles, *Metal*, 5 (4), 2383–2392.
- [17] Parra, M.R., and Haque, F.Z., 2014, Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *J. Mater. Res. Technol.*, 3 (4), 363–369.
- [18] Lhimr, S., Bouhlassa, S., and Ammary, B., 2019, Effect of molar ratio on structural and size of ZnO/C nanocomposite synthesized using a colloidal method at low temperature, *Indones. J. Chem.*, 19 (2), 422–423.
- [19] Ianoş, R., Lazău, I., Păcurariu, C., and Sîrloagă, P., 2011, Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (3), 881–886.
- [20] Sarfraz, M., Ahmed, N., Haq, K., Shahida, S., and Khan, M.A., 2019, Structural optical and magnetic properties of transition metal doped ZnO magnetic nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method, *Mater. Sci.-Pol.*, 37 (2), 280–288.
- [21] Awad, A., Abou-Kandil, A.I., Elsabbagh, I., Elfass, M., Gaafar, M., and Mwafy, E., 2014, Polymer nanocomposites part 1: Structural characterization of zinc oxide nanoparticles synthesized via novel calcination method, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 28 (9), 1343–1358.
- [22] Kayani, Z.N., Iqbal, M., Riaz, S., Zia, R., and Naseem, S., 2015, Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method, *Mater. Sci.-Pol.*, 33 (3), 515–520.
- [23] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., and Tascón, J.M.D., 2002, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 40 (9), 1493–1505.
- [24] Hasanpour, A., Niyaifar, M., Asan, M., and Amighian, J., 2013, Synthesis and characterization of Fe and ZnO nanocomposites by the sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 334, 41–44.
- [25] Lanfredi, S., Silveira, G.S., Potensa, B.S., and Nobre, M.A.L., 2016, ZnO/Zn/amorphous carbon matrix nanostructured composite powder: A new photocatalyst for dye, *MRS Adv.*, 1 (19), 1327–1332.
- [26] Lanfredi, S., Nobre, M.A.L., Moraes, P.G.P., and Matos, J., 2014, Photodegradation of phenol red on a Ni-doped niobate/carbon composite, *Ceram. Int.*, 40 (7), 9525–9534.
- [27] Al-Hada, N.M., Saion, E., Shaari, A.H., Kamarudin, M.A., and Gene, S.A., 2014, The influence of calcination temperature on the formation of zinc oxide nanoparticles by thermal-treatment, *Appl. Mech. Mater.*, 446–447, 181–184.
- [28] Al-Hada, N.M., Saion, E., Shaari, A.H., Kamarudin, M.A., Flaifel, M.H., Ahmad, S., and Gene, S., 2014, A facile thermal-treatment route to synthesize ZnO nanosheets and effect of calcination temperature, *PLoS One*, 9 (8), e103134.
- [29] Ali, A.A., El Fadaly, E., and Ahmed, I.S., 2018, Near-infrared reflecting blue inorganic nano-pigment base on cobalt aluminate spinel via combustion synthesis method, *Dyes Pigm.*, 158, 451–462.
- [30] Sasirekha, C., Arumugam, S., and Muralidharan, G., 2018, Green synthesis of ZnO/Carbon (ZnO/C) as an electrode material for symmetric supercapacitor devices, *Appl. Surf. Sci.*, 499, 521–527.

Résumé

La thèse porte sur l'élaboration et l'étude du dopage, des nanostructures de ZnO/C. Les différentes caractéristiques physicochimiques sont reliées à la composition atomique des systèmes explorés : Zn-Acide citrique-MOH (M=Li, Na, K). La synthèse d'oxyde de zinc, intégré généralement dans des dispositifs photovoltaïques, est conduite par la méthode de coagulation associée à la procédure Sol-Gel inorganique. L'avantage de cette technique est qu'elle est flexible et peu vorace en énergie. La teneur du carbone introduit sous forme d'acide citrique, dans des solutions de chlorure de zinc, varie entre 0 et 1M. Le pH des milieux explorés est ajusté à des pH voisins de 13, ce qui peut conduire à une précipitation de Zn(OH)₂. Un ajout brutal de solutions de NaOH et KOH permet d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc, et conduit à des particules qui sont sous forme d'agglomérats sphériques de taille submicronique. Pour éviter la précipitation de Zn(OH)₂, les agglomérats sont dispersés par un simple lavage à l'eau distillée qui conduit à l'effondrement des forces de Van der Waals. Afin de maîtriser la morphologie des cristallites de ZnO, la synthèse est menée en explorant des milieux acides citrique de différentes rapport molaire $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ compris entre 6 et 8. L'effet de la température de calcination et de la durée d'irradiation par micro-onde, est examiné.

Les résultats caractériser par FTIR, diffraction des rayons X, MEB, MET et UV-visible, montrent l'existence d'une interaction entre les nanoparticules de carbone et les nanoparticules de ZnO. Une diminution de E_g avec l'augmentation de la teneur du carbone.

En outre, la gélification du système Zn-acide citrique-LiClO₄ est rendue possible grâce à l'irradiation préalable par microonde pendant une durée comprise entre 2 et 5min. Les particules ainsi obtenues, ont la forme de sphères, de bâtonnets et de feuilles de papier parallèles.

Mots clés : Composites de ZnO/C, Méthode colloïdale, Micro-onde, Dopage par Lithium, Photovoltaïque.

Abstract

The thesis deals with the elaboration and study of doping ZnO:C nanostructures. The different physicochemical characteristics are linked to the atomic composition of the systems explored: Zn-citric acid-MOH (M=Li, Na, K). The synthesis of this oxide, generally integrated in photovoltaic devices, is carried out by the coagulation method associated with the inorganic Sol-Gel process. The advantage of this technique is that it is flexible and energy efficient. The content of the carbon introduced in the form of citric acid, in solutions of zinc chloride, varies between 0 and 1M. The pH of the media explored is adjusted to pH close to 13, which can lead to precipitation of Zn(OH)₂. Sudden addition of NaOH and KOH solutions avoids the precipitation of zinc hydroxide and leads to particles which are in the form of spherical agglomerates of submicron size. To avoid the precipitation of Zn(OH)₂, the agglomerates are dispersed by a simple washing with distilled water which leads to the collapse of the Van der Waals forces. To control the morphology of ZnO crystallites, the synthesis is carried out by exploring citric acid media with different concentrations of precursors, and with a molar ratio $\frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$ between 6 and 8. The effect of calcination temperature and microwave irradiation time is examined. The results of analyses carried out by FTIR, X-ray diffraction, SEM, TEM, and UV-visible techniques show the existence of an interaction between carbon nanoparticles and ZnO nanoparticles. A decrease in E_g or energy gap between conduction and valency bands is observed with increasing carbon content. In addition, the gelation of the Zn-citric acid-LiClO₄ system is made possible thanks to prior irradiation with microwaves for a period of 2 to 5 min. The particles obtained have the shape of spheres, rods, and parallel sheets of paper.

Keywords: ZnO/C composite, Colloidal method, Microwave, lithium doping, Photovoltaic.