



**UNIVERCITE KASDI MERBAH OUARGLA**



**Faculté des hydrocarbures de l'énergie**

**Renouvelable Et des sciences de la terre et de l'univers**

**Département des énergies renouvelables**

**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention d'un diplôme de**

**Master**

**Spécialité : Génie Mécanique**

**Option : Energies Renouvelables en mécanique**

**Présenté par :**

***Abdelmoughit BENKEDDA***

***Mabrouk TOUAHAR***

**Thème**

**Film composite conducteur Polyaniline/Zno Nanotape  
pour dispositif électrochromique haute Performance**

**Soutenu publiquement le : 14/06/2023**

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Rang</i>	<i>Fondation d'intégration</i>	<i>Adjectif</i>
<i>Hadjadj Abdelssamea</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Ouargla</i>	<i>Président</i>
<i>Djamel Belatrache</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Ouargla</i>	<i>Examineur</i>
<i>Chahinaz Zoubeidi</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Ouargla</i>	<i>Encadreur</i>

**Année universitaire 2022/2023**

## Remerciements

- Tout d'abord, nous voudrions remercier notre Dieu, notre créateur pour nous donner la force de faire ce travail.
- Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants nous a aidés tout au long de notre cursus universitaire.
- En particulier, nous avons programmé et encadré **Dr. Chahinaz Zobeidi** pour ses conseils et l'aide qu'elle nous a apportée.
- Nous aimerions également exprimer notre gratitude à **Dr Ibrahim Gharbi**, pour les directions et conseil. Et aussi sa collègue **M<sup>elle</sup> Maryam AFAF** pour la contribution efficace qu'elle a apportée.
- Je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin Pour accomplir ce travail, à l'Université de Kasdi Merbah Ouargla.
- Nos derniers remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin Afin de terminer ce travail.

# Dédicaces

Dédiez cet humble travail :

Pour ceux qui m'ont couvert de tendresse depuis ma  
naissance.

Chère Maman. À mon cher père.

Les âmes sœurs sont toutes mes amies ;

A tous les professeurs qui m'ont aidé à terminer mon  
travail

À tous mes amis et collègues de la deuxième promotion  
Master II ;

*Abdelmoughit BENKEDDA*

**& Mabrouk TOUAHAR**

# Sommaire

<i>1. Introduction générale</i> .....	1
---------------------------------------	---

## **Chapitre I : Science des matériaux d'énergie solaire (SPV)**

<i>I.1. Introduction</i> .....	4
<i>I.2. Définition d'un matériau</i> .....	4
<i>I.3. C'est quoi un matériau solaire ?</i> .....	4
<i>I.4. Définition d'un matériau composite</i> .....	5
<i>I.4.1. Matériaux composites stratifiés</i> .....	6
<i>I.5. Les polymères conducteurs et semi-conducteurs (synthétique métallo)</i> .....	7
<i>I.6. Types des polymères conducteurs</i> .....	8
• 1. Polymères conducteurs composites	8
• 2. Polymères dits conducteurs ioniques	8
• 3. Polymères conducteurs	8
<i>I.7.1. Polymères conducteurs composites</i> .....	9
• I.7.2. Polymères dits conducteurs ioniques	9
• I.7.3. Polymères conducteurs	9
<i>I.8. Structure des polymères conducteurs</i> .....	9
<i>I.8.1. Structure chimique</i> .....	9
<i>I.8.2. Structure électronique</i> .....	9
<i>I.8. Conductivité électrique des polymères semiconducteurs</i> .....	10
<i>I.9. Mécanisme de conduction dans les polymères semi-conducteurs dopes</i> .....	11
<i>I.10. Conclusion</i> .....	13

## Chapitre II : Couches minces/ cellules organiques

<i>II-1. Introduction</i> .....	15
<i>II.2. Définition d'une couche mince</i> .....	15
<i>II.3. Type de la couche mine photo voltaïque</i> .....	15
II.3.1. Pulvérisation cathodique .....	15
II.3.2. Evaporation thermique .....	16
II.3.3. Ablation au laser .....	16
<i>II.4. Composite a hue PAni-Métal (Exemple : Fer, Aluminium, ...)</i> .....	16
<i>II.5. Les différents types de dopage</i> .....	17
• Dopage d'une chaîne alkyle par oxydation avec un halogène	18
• Réduction avec un Métal alcalin (appelé dopage n).	18
<i>II.6. Techniques de préparation</i> .....	18
<i>II.7. La synthèse de la polyaniline</i> .....	19
• <input type="checkbox"/> La synthèse chimique	19
• <input type="checkbox"/> Synthèse électrochimique	20
<i>II.8. Conclusion</i> .....	20

## Chapitre III : Matériels, réactifs et méthodes et résultats

<i>III.1. Introduction</i> .....	22
<i>III.2.1. Matériels et réactifs</i> .....	22
• III.2.1.1. Réactifs et solutions préparées	22
• <input type="checkbox"/> Solution Acétate de zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ /EtOH absolu)	22
• <input type="checkbox"/> Solution sulfurique acide 0.1 N	23
• <input type="checkbox"/> Solution Aniline ( $C_6H_5-NH_2$ )	23
• <input type="checkbox"/> Solution persulfates de potassium APS	23
<i>III.4. Étapes de préparation une couche mince</i> .....	23

III.4.1. Synthèse des espèces à déposer.....	24
<i>III.5. Techniques de la déposition.....</i>	<i>24</i>
<i>III.6. Technique de pyrolyse par pulvérisation spray de pyrolyse.....</i>	<i>25</i>
III.6.1. Description de la méthode .....	25
<i>III.7. Préparation d'une couche mince ZnO et PAni/ZnO .....</i>	<i>26</i>
<i>III.7.1. Montage de la déposition de l'aniline par polymérisation in situ .....</i>	<i>28</i>
<i>III.8. Caractérisation (ZnO et ZnO/ PAni) .....</i>	<i>29</i>
III.8.1.1. Ultraviolet visible spectroscopie (UV -Vis) .....	29
III.8.1.2. Microscopie électronique a balayage MEB-EDX .....	30
III.9. Résultats et discussion des analyses de caractérisations.....	30
III.9.1. Couche mince de ZnO.....	30
III.9.1.1 UV Vis .....	31
<i>Conclusion général</i>	<i>40</i>
<i>Références Bibliographiques .....</i>	<i>42</i>

---

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Types de matériaux composites	4
<b>Figure I.2.</b> différents types de matériaux composites	5
<b>Figure I.3.</b> Principe d'empilement des panneaux pour constituer un stratifié	5
<b>Figure I.4.</b> Schéma illustrant la modélisation d'un polymère par une chaîne Gaussienne constituée des ressorts entropiques : a) polymère, b) subdivision en $M = 10$ sous-groupes de monomères, c) remplacement des sous-groupes par des ressorts entropiques	6
<b>Figure I.5.</b> Structures de cinq polymères conducteurs courants	7
<b>Figure I.6 :</b> Figure 1. a) Diagramme de bandes des matériaux semi-conducteur de type p. b) Représentation d'une double liaison carbone - carbone avec les liaisons associées $\pi$ et $\sigma$ . c) Structure du P3HT	9
<b>Figure I.7 :</b> Comparaison des conductivités de divers polymères organiques conducteurs à celles de matériaux classiques	10
<b>Figure I.8:</b> Représentation d'un radical cation "polaron" formé par l'extraction d'un électron de la chaîne du poly acétylène (a, b). La migration du polaron est représentée dans (c, d et e)	11
<b>Figure II.1.</b> Synthèse d'oxyde de zinc (ZnO)–matériau nano composite de polyaniline (PAni)	16
<b>Figure II.2.</b> Transmission électron microscopie of (a) ZnO nanoparticules and (b) ZnO-polyaniline nano composite films on Silicon substrats	16
<b>Figure II-3 :</b> Mécanisme de la polymérisation chimique de la polyaniline (PAni)	18
<b>Figure III.1.</b> Technique de dépôt des couches minces	24
<b>Figure III.2.</b> Schéma de préparation de ZnO par pyrolyse par pulvérisation spray de pyrolyse	25
<b>Figure III.3.</b> Dépôt Acétate de zinc sur substrat en verre (35% V/V)	25

---

<b>Figure III.4:</b> Schéma montrant les étapes de la déposition de PANi sur une couche mince de ZnO	26
<b>Figure III.5.</b> Photo de montage de réel de la déposition de PANi sur une couche de ZnO	27
<b>Figure III.6.</b> Photo de montage de la déposition de PANi sur une couche de ZnO	28
<b>Figure III.7.</b> Dépôt de polyaniline sur la plaque de verre	28
<b>Figure III.8.</b> l'appareil Spectrophotomètre UV-Vis	29
<b>Figure III.9.</b> l'appareil Microscope électronique	30
Figure III.10. courbe Transmittance de pour ZnO (5% ; 15% ; 25% ; 35; ).	32
Figure III.11. La courbe d'absorption pour ZnO (5% ; 15% ; 25% ; 35; ).	32
Figure III.12. La courbe Transmittance de pour ZnO ; ZnO / PANi	33
Figure III.13. La courbe d'absorption pour ZnO ; ZnO / Pani	34
Figure III.14. Détermination de gap optique selon la méthode tauc	34
Figure III.15. Images microscopiques des couche mince (PANi / Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	37
Figure.III. 16. Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).	37
Figure III.17. Images microscopiques des couches minces (PANi)	39



## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1 :</b> Représentation des différents Dopants utilisés pour la synthèse des Polymères conducteurs	11
<b>Tableau III-1 :</b> Résultats quantitatifs intelligents	33
<b>Tableau III-2.</b> Tableau montrant la différence entre ABS et TRANC avec les valeurs $\lambda_{\max}$ dans une courbe Zno et ZnO / PAni	34
<b>Tableau III-3 :</b> Un tableau montrant les valeurs $\gamma_{\max}$ dans chaque courbe	36

## Liste des symboles

Diffraction de Rayons X	DRX
Ultraviolet-Visible	UV-Vis
Acétate de zinc	Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
Sulfurique acide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Aniline	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> )
Persulfates de potassium	APS
Oxyde de zinc	ZnO
Polyaniline	PAni
polybi-thiophènes	Pbi-Th
polyacetylene	Pac

# Introduction générale

### I.1. Introduction générale

Les polymères sont connus pour avoir de bonnes propriétés isolantes. Utilisé pour recouvrir les surfaces métalliques afin d'éviter les chocs électriques ou thermiques.

Dans les dernières années avec la révolution des matériaux organique comme des métaux synthétique qui peuvent jouer le rôle d'un métal conducteur, le développement des matériaux composites inorganique-organique d'une structure morphologique nanométrique organisée attire l'attention des chercheurs et des industries dans plusieurs domaines technologiques, tel que le développement des matériaux énergétiques pour leur haute absorption dans le domaine de spectres visibles ainsi la grande mobilité de transport des charges.

Parmi les nombreux matériaux organiques conducteurs, la polyaniline (PAni) par leur conductivité importante (type -p) qui due de la présence le groupe réactif -NH- dans la chaîne polymérique, et il est utilisé dans un nombre d'applications tel que les batteries, les capteurs, Appareils électroniques, supercondensateurs.

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et facilement à synthèse avec un coût bas.

Cependant, l'élucidation des mécanismes de l'électro-polymérisation et la compréhension de ses propriétés électroniques font encore l'objet d'une nouvelle étape de développement technologique. Encore, la conductivité de la polyaniline dépend de la nature des ions dopés.

Le film composite est formé en combinant une polyaniline conductrice, un polymère conducteur et une nano-granules d'un métal de bloc D, ce qui donne un matériau aux propriétés électriques et optiques améliorées. Cela en fait un candidat idéal pour une utilisation dans les appareils électriques, qui nécessitent des matériaux qui peuvent changer de couleur ou d'opacité en réponse à la tension ou au courant appliqué.

Dans ce contexte, nous allons préparer des couches minces à base l'oxyde de zinc (ZnO) sur substrat en verre à différentes portions par la technique pulvérisation pyrolyse et une couche mince avec une déposition d'un film de ZnO puis revêtu par un film de PAni par polymérisation chimique in situ.

Ce mémoire se compose comme suit :

- Un premier chapitre, où on a étudié les polymères conducteurs, matériaux polymères spécialement conducteurs et ses applications.

Le deuxième chapitre explique en détails la polyaniline le polymère technique de préparation de synthèse de la polyaniline et le dopage définition d'une couche mince type de la couche mine photo voltaïque composite a eu PANi-métal (exemple : fer, aluminium) techniques de préparation

- Conducteur type, ces Propriétés et applications.
- Le troisième chapitre résume les différents résultats obtenus lors de la caractérisation des couches minces Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> produites par pulvérisation de pyrolyse avec caractérisation des couches de polyaniline et Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Notre travail a été réaliser obéis d'un stage pratique dans deux laboratoires qui sont :

1 Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques en université kasdi merbah ouargla

2. Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces en université kasdi merbah ouargla

# **Chapitre I :**

# **Sciences des matériaux**

# **d'énergie solaire (SPV)**

### **I.1. Introduction**

L'énergie solaire photovoltaïque est produite par la transformation de la lumière du soleil en électricité. Pour cela, on utilise des panneaux solaires photovoltaïques qui sont le plus souvent installés sur les toits [1]. Ils sont composés de matériaux semi-conducteurs, généralement du silicium, et photosensibles. Les électrons qui les composent sont excités sous l'action des composants de la lumière (les photons) ce qui crée un courant électrique continu qui peut devenir alternatif grâce à un onduleur.[2] Cette électricité qui est générée peut-être utilisée directement ou bien être stockée dans des batteries prévues à cet effet. Elle peut aussi être revendue. Pour que ces matériaux affectent la rentabilité de l'énergie photovoltaïque. Dans ce chapitre, nous allons passer des définitions et des généralités sur cette famille de substances.

### **I.2. Définition d'un matériau**

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets.

Un matériau est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage.

La nature chimique, la forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules, par exemple), l'état de surface, des différentes matières premières qui sont à la base des matériaux [3].

On distingue ainsi quatre grandes familles de matériaux :

Matériaux métalliques.

Matériaux composites.

Matériaux organiques.

Matériaux minéraux.

### **I.3. C'est quoi un matériau solaire ?**

La technologie solaire progresse rapidement grâce aux efforts déployés pour consommer moins d'énergie carbonée et employer davantage de ressources renouvelables et d'énergie verte et ainsi

suivre l'évolution de la demande mondiale en énergie. La recherche dans ce domaine se concentre sur l'optimisation du rendement des cellules solaires, via l'application de nouvelles technologies et le développement de matériaux de fabrication peu chers et efficaces. Nous proposons des matériaux pour l'énergie solaire puissants et stables qui feront la différence dans vos applications commerciales et de recherche dans le domaine de l'énergie solaire [4].

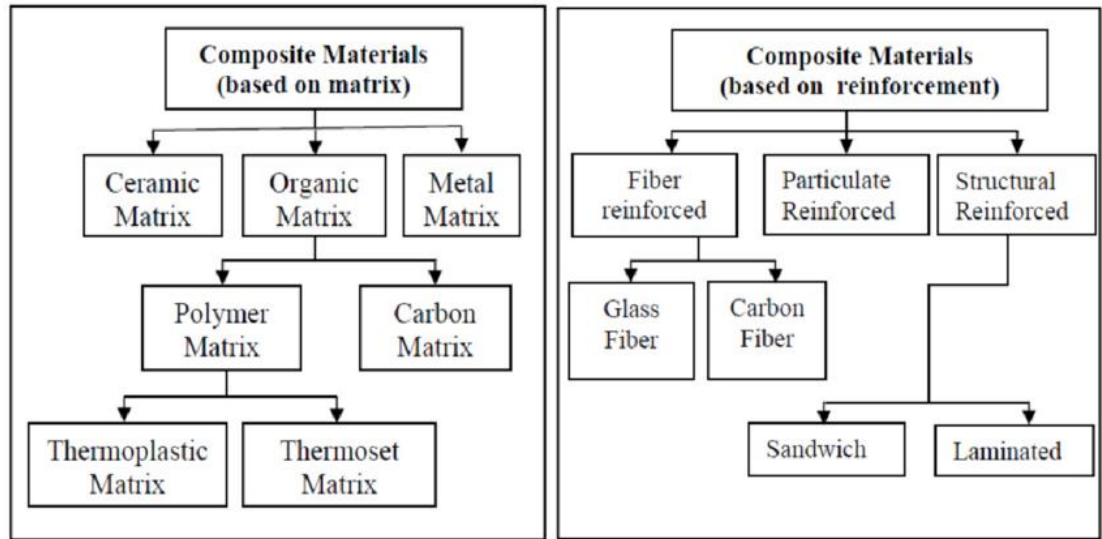


Figure I.1. Types de matériaux composites[4].

#### I.4. Définition d'un matériau composite

Le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas [5].



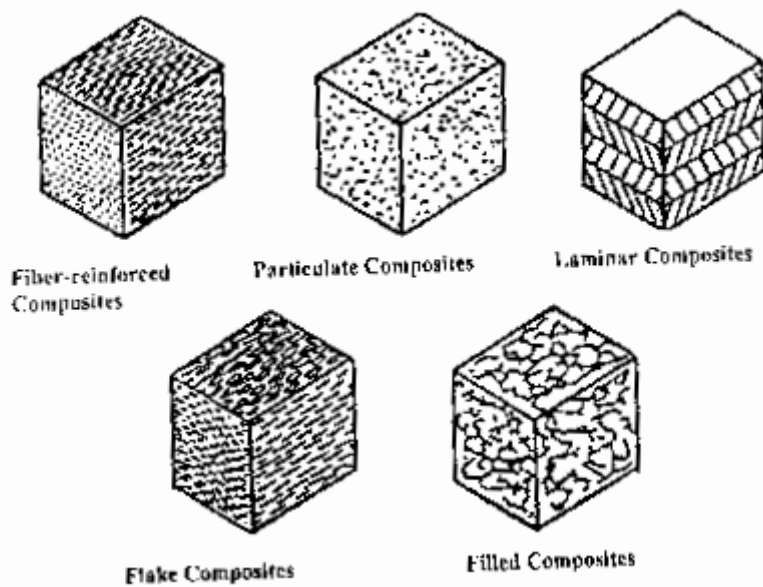


Figure I.2. différents types de matériaux composites [6]

### I.4.1. Matériaux composites stratifiés

Un stratifié est un composite constitué d'un empilement de feuilles (panneaux) dont les propriétés varient selon la direction. Les différentes couches d'un stratifié sont superposées et collées de façon telle que la direction de leur plus grande résistance varie d'une couche à l'autre comme le montre la figure 3. (Goret, 2008) On appelle stratifiés les composites formés de couches superposées

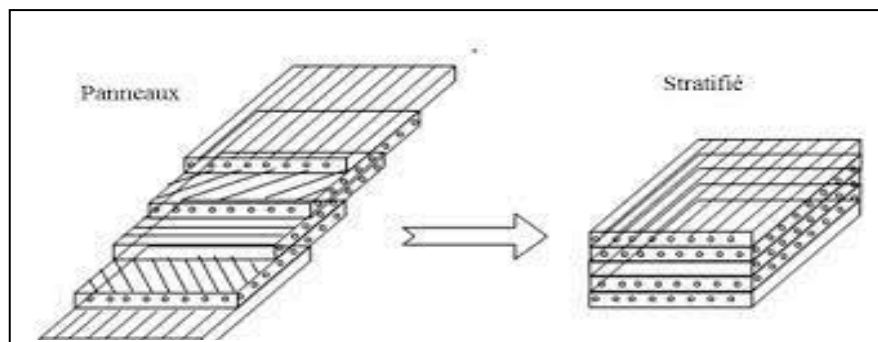
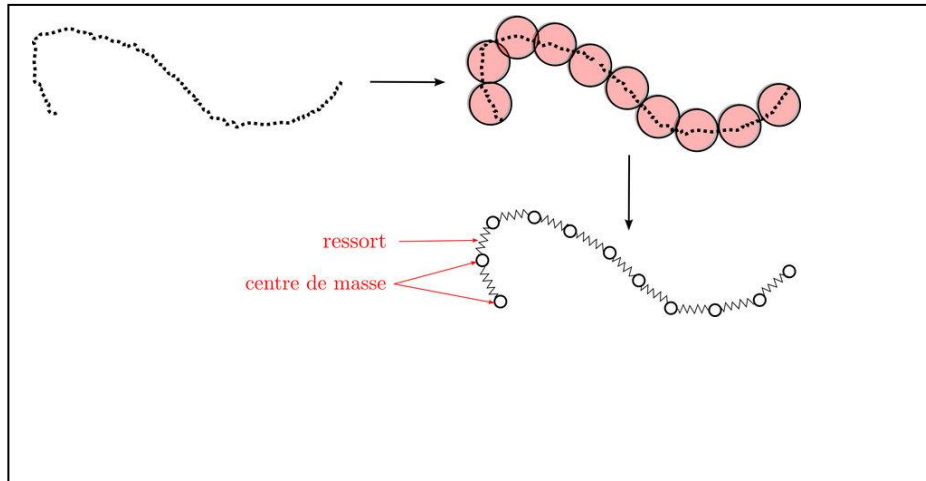


Figure I.3. Principe d'empilement des panneaux pour constituer un stratifié [7].

### I.5. Les polymères conducteurs et semi-conducteurs (synthétique métallo)

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes de molécules appelées nommées macromolécules. Ils peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur structure et de leurs propriétés.



**Figure I.4.** Schéma illustrant la modélisation d'un polymère par une chaîne Gaussienne constituée des ressorts entropiques : a) polymère, b) subdivision en  $M = 10$  sous-groupes de monomères, c) remplacement des sous-groupes par des ressorts entropiques [8].

Les matières plastiques sont l'une des familles de polymères et sont largement utilisées pour leurs propriétés isolantes. Dans les années 50, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des polymères chargés ou polymères conducteurs extrinsèques, par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère [9].

Dans ces matériaux, la conductivité résulte de l'introduction de dopants et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne organique. Il existe des polymères conducteurs de différents types. Tous ces polymères ont un intérêt considérable dans différentes applications tels que l'électrochimie et les produits pour l'électronique [10].

Les polymères sont indiscutablement des matériaux qui ont révolutionné la technologie moderne grâce à leur légèreté, résistance, faible coût de production et facilité de transformation.

À l'origine, les polymères sont des isolants électriques, qui, à la différence des métaux, ne contiennent pas de porteurs de charges électriques. Depuis une trentaine d'années, une nouvelle classe de polymères conducteurs, dits intrinsèques, est apparue. D'ailleurs, les lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 A. J. Heeger, A. G. Mc Diarmid et H. Shira Kawa ont été récompensés pour leur découverte innovante d'un matériau plastique conducteur d'électricité, après certaines modifications [11].

Les polymères conducteurs ont montré des conductivités aussi élevées que  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$ , mais plus les conductivités typiques se situent dans la plage de 0,01 à  $200 \text{ S cm}^{-1}$ . Ces les conductivités sont inférieures à celles de la plupart des métaux ( $>10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ), mais bien supérieures à celles des polymères isolants ( $<10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) [1].

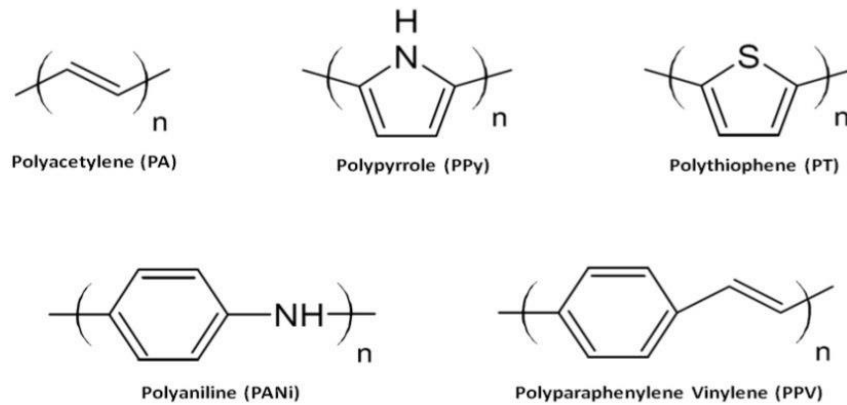


Figure I.5. Structures de cinq polymères conducteurs courants [12].

## I.6. Types des polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués qui sont les suivants :

1. Polymères conducteurs composites ;
2. Polymères dits conducteurs ioniques
3. Polymères conducteurs

### **I.6.1. Polymères conducteurs composites**

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs connaissent à l'heure actuelle un développement important compte tenu de leur intérêt potentiel. Nous présentons ici une revue non exhaustive des différentes méthodes d'élaboration de tels matériaux actuellement étudiées, ainsi que quelques applications potentielles [13].

**I.6.2. Polymères dits conducteurs ioniques :** Les polymères organiques, sont également des isolants électroniques, les charges sont transférées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels le sel de lithium se dissout, sont utilisés pour la première fois par Michel Armand comme électrolyte solide en 80 secondes pour des applications de batteries lithium-polymère et lithium - ion [14].

**I.6.3. Polymères conducteurs :** Ils sont constitués de chaînes carbonées le long desquelles alternent des liaisons simples et doubles. Un tel appariement permet de créer un réseau non local, responsable de la conductivité électrique.[15].

## **I.7. Structure des polymères conducteurs**

### **I.7 .1. Structure chimique**

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons $\pi$  ).

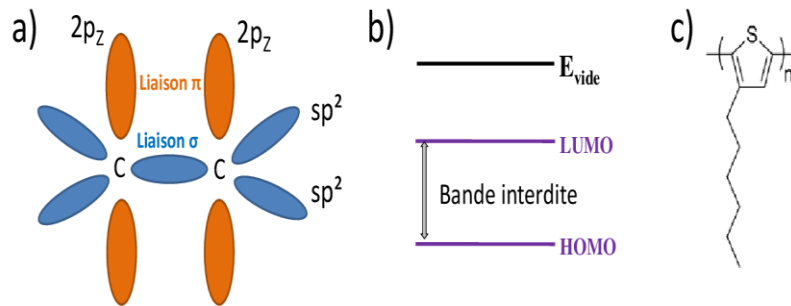
Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons  $\pi$  est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs [16].

### **I.7 .2. Structure électronique**

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semiconducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie

conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [17]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelée HOMO (High est Occupiez Moléculaire Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowe st un occupiez Moléculaire Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.6).

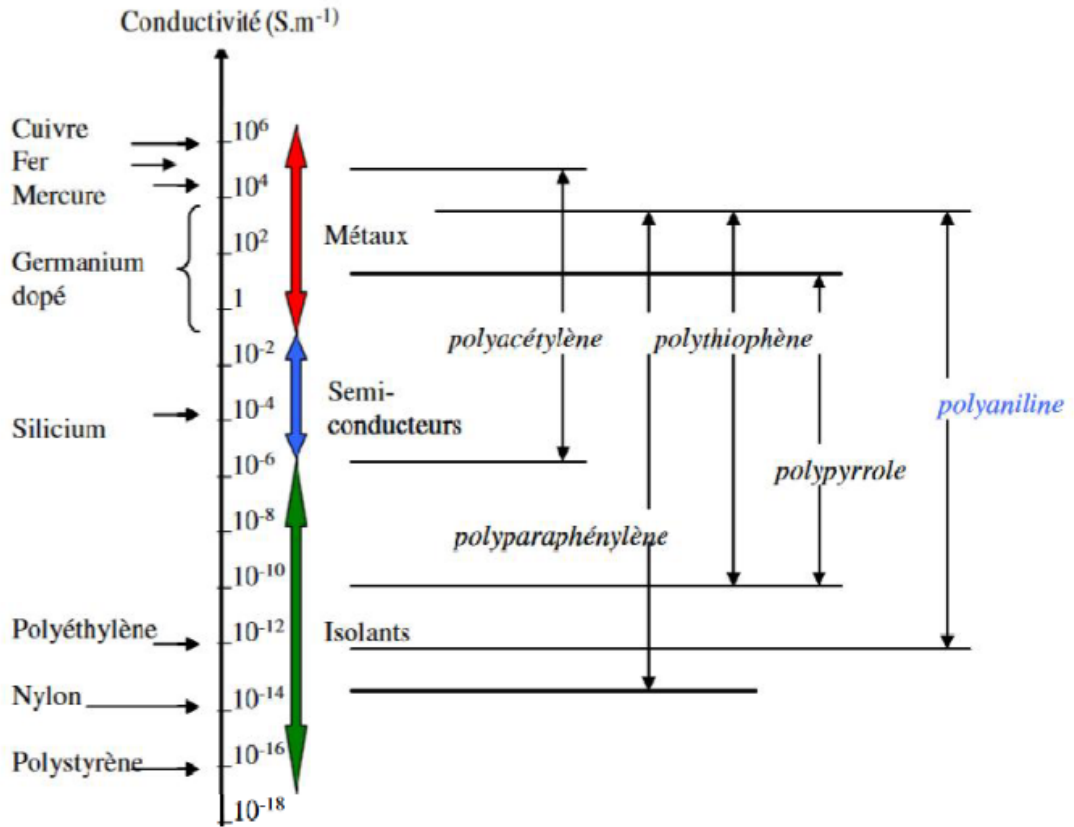
Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.



**Figure I.6 :** Diagramme de bandes des matériaux semi-conducteur de type p. b) Représentation d'une double liaison carbone - carbone avec les liaisons associées  $\pi$  et  $\sigma$ . c) Structure du P3HT [18].

## I.8. Conductivité électrique des polymères semiconducteurs

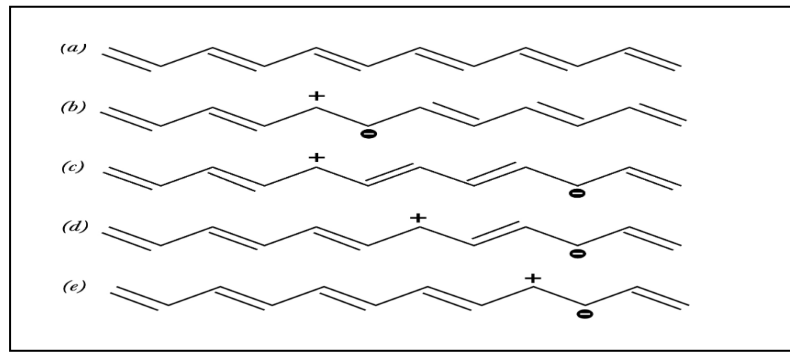
La conductivité des polymères organiques conducteurs dopés dépend à la fois de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux dudit dopage. La conductivité de certains polymères organiques conducteurs (POC) est donc comparable à celle des métaux (Figure I.7). La conductivité maximale des polymères organiques conducteurs qui a été réalisée à ce jour est de l'ordre de ( $10^7$  S/m), comparée à celle du cuivre ( $5.7 \times 10^7$  S/m). Cette conductivité a été atteinte en 1987 suite à la synthèse du poly acétylène (PAC) [14]. La même synthèse a été réalisée en 1990 par Jun Tsukamoto et al. Malgré sa conductivité satisfaisante, il n'en demeure pas moins que son instabilité à l'air le désavantage à concurrencer les métaux [19].



**Figure I.7 :** Comparaison des conductivités de divers polymères organiques conducteurs à celles de matériaux classiques [20].

### I.9. Mécanisme de conduction dans les polymères semi-conducteurs dopes

Pour les polymères conducteurs et les semi-conducteurs le rôle du dopant est de donner / arracher des électrons au polymère, donc on peut assister à la formation d'un cation "polacron" en présence du contre ion qui assure la neutralité de la molécule, et la conduction devient de type platonique. S'il y a formation de deux cations (arrachement de  $2e^-$ ) on peut dire que la conduction est de type bipolaronique (selon le nombre de charges formées le long de l'unité monomère) [21].



**Figure I.8:** Représentation d'un radical cation "polaron" formé par l'extraction d'un électron de la chaîne du poly acétylène (a, b). La migration du polaron est représentée dans (c, d et e) [22].

Le tableau suivant présente les quelques polymères semi-conducteurs :

**Tableau I.1 :** Représentation des différents Dopants utilisés pour la synthèse des Polymères conducteurs [23].

Polymère	Dopant	Ep (V)/SCE	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$
Polyacétylène	AsF <sub>6</sub>	+0.30	10 <sup>3</sup> à 10 <sup>5</sup>
	K <sup>+</sup>	-1.05	
Polypropylène	AsF <sub>6</sub>	+1.00	10 <sup>2</sup>
	K <sup>+</sup>	-1.80	
Polypyrrole	FeCl <sub>4</sub> ou RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+0.20	10 à 30
Polyaniline	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0.50	10 <sup>2</sup>
Polythiophène	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.10	10 à 20
	NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1.40	

Dans les polymères conducteurs, la conduction se fait le long de la chaîne polymérique contrairement aux cristaux organiques conducteurs où le processus de conduction est intermoléculaire [24].

Dans les polymères conducteurs la structure est généralement amorphe, la partie cristalline y est de forme lamellaires et sphéroïdes (absence des formes fibrilles), La cristallinité dépendante beaucoup, du polymère, du processus de synthèse et de la procédure du dopage. Le poly pyrrole est essentiellement amorphe et le polyacétylène (PCs) qui a une cristallinité environ de 80% représente les deux cas limites, en générale la cristallinité dans les PCs est comprise entre 10 et 50%. Cependant, La cristallinité des PCs ne doit pas être négligé. Dans la plupart des cas les régions cristallines sont présents, donc il faut considérer que les matériaux PCs sont biophysiques (amorphe et cristallin) [25, 26].

### **I.10. Conclusion**

Les polymères semi-conducteurs ont une excellente propriété électrique et électrochimique, nous retrouvons les polymères conjugués dans la composition de piles. Ils ont également permis le développement d'électrodes modifiées et de transistors. Ils possèdent aussi des propriétés optiques très intéressantes. Ils sont utilisés dans le domaine de l'optique non-linéaire pour la fabrication de guides d'onde. Ils sont également sur le point de révolutionner le développement de biocapteurs. De plus, les polymères conjugués sont luminescents, c'est pourquoi, ils sont utilisés dans la confection de diodes organiques électroluminescentes (OLE DS).

Dans la partie qui suit, nous nous contenterons de présenter généralités sur les matériaux composites à base des polymères organiques semi-conducteurs.



# **Chapitre II : Couches Minces/ cellules Organiques**

### II-1. Introduction

La possibilité de les déposer sur un substrat quelconque, notamment souple, et en couches minces, les matériaux organiques ont suscité de longue date, des recherches pour les utiliser dans des applications particulières en substitution aux semi-conducteurs inorganiques. Au cours des dernières années, des travaux importants ont été effectués dans la synthèse de nouvelles molécules pour leur utilisation dans le domaine des cellules photovoltaïques. Des rendements de conversion de 7,9% est réalisé par la firme SOLARMER en utilisant des matériaux dérivés du fullerène nommé PCBM et un copolymère alternatif. Donc après avoir détaillé le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques et leurs paramètres photovoltaïques qui permettent de caractériser leur efficacité et la description des différents types, un état d'art des technologies de fabrication des cellules est présenté avec quelques verrous technologiques [27].

### II.2. Définition d'une couche mince

Une couche mince est un film très fin d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite (figure I.1) et qu'elle varie de quelque nm à quelque  $\mu\text{m}$  [28].

### II.3. Type de la couche mince photovoltaïque

#### II.3.1. Pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par Grove [29]. Dans un tube pour déchargement, les moyens de production de films minces ne reviennent qu'à partir des années 50.

La pulvérisation repose sur un principe simple l'expulsion des atomes non négligeable

l'effet des atomes ionisés. Une partie des atomes éjectés déposés à la surface du substrat qui poussent une fine couche. Dans la technologie de pulvérisation cathodique, les ions résultant de l'application d'une différence de potentiel entre deux

électrodes. Le gaz utilisé dans la formation du plasma est appelé gaz générateur de plasma ou gaz décharge.

### II.3.2. Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention de films sous vide formés par évaporation

Ou sublimation d'une substance La précipitation est réalisée par condensation de la phase vapeur, la vapeur de la substance à déposer est produite en la chauffant à l'état [30]. Les processus de chauffage jusqu'à l'évaporation sont multiples, on trouve :

Chauffage électrique au moyen d'une résistance (effet Joule), en introduisant

Champ magnétique, par bombardement électronique et laser [31].

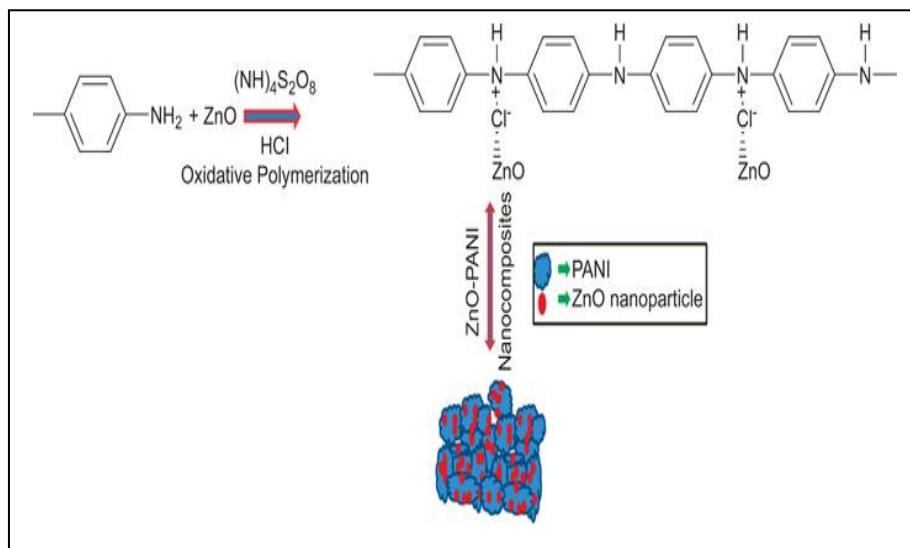
### II.3.3. Ablation au laser

L'ablation laser (position d'impulsion laser, BLD) est une technique laser qui utilise

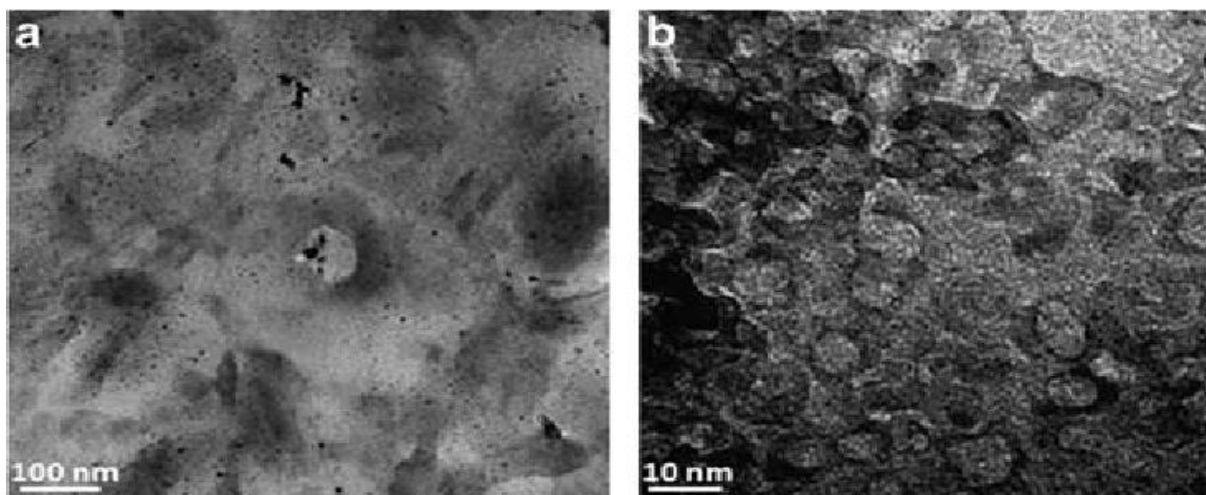
Un faisceau laser pulser. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans un conteneur Sous un super vide. Les impulsions laser permettent de vaporiser le matériau Sous forme de plasma. La colonne de matériau est ainsi éjectée perpendiculairement à la cible Il vient se condenser sur un substrat opposé pour former un revêtement [32,33].

## II.4. Composite a hue PANi-Métal (Exemple : Fer, Aluminium, ...)

En raison de la polyvalence de la PANi de nouvelles méthodes de synthèse ont été largement examinées pour améliorer ses propriétés. Ces dernières années, la synthèse de la vitre en présence d'oxyde métallique (Mo) a été étudiée pour obtenir un nano composite pano/Mo avec des caractéristiques uniques avec divers MOS. En général, en raison de leurs propriétés prometteuses, notamment leurs propriétés photoélectriques, de détection et antibactériennes, les composés PANi/MU ont été utilisés dans des applications aussi diverses que les dispositifs photoélectriques, les capteurs et les dispositifs biomédicaux. Dans ce chapitre, les nano composites PANi/MU sont brièvement passés en revue, en se concentrant sur l'utilisation de l'oxyde de zinc [34].



**Figure II.1.** Synthèse d'oxyde de zinc (ZnO)–matériau nano composite de PANi [35].

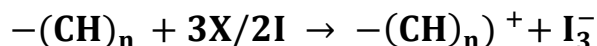


**Figure II.2.** Transmission électronique microscopie of (a) ZnO nanoparticules and (b) ZnO-polyaniline nano composite films on Silicon substrats.

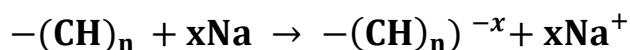
## II.5. Les différents types de dopage

Il existe plusieurs types de dopage tel que :

- **Dopage d'une chaîne alkyle par oxydation avec un halogène**



- **Réduction avec un Métal alcalin (appelé dopage n).**



- On peut citer quelques familles des dopants :
- Dopants neutres: I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Na, K, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, etc...
- Dopants logiques : LiClO<sub>4</sub>, FeClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Na, etc.
- Dopants organiques: CF<sub>3</sub>COOH, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Na, p-CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> SO<sub>3</sub> H.
- Polymérique dopants : PVS, PPS

## II.5. Techniques de préparation

Les matériaux conducteurs sont généralement insolubles infusibles et donc difficile mettre en œuvre, par le caractère rigide de la structure des doubles liaisons C=Conjuguées, L'obtention de films souples par la méthode "Shira kawa" a été le début d'études théoriques et expérimentales pour la préparation de ces matériaux modèles de métaux organiques. Par la suite des films conducteurs obtenus par polymérisation électrochimique du pyrrole, du thiophène, de l'aniline puis de toutes sortes de molécules susceptibles d'être oxydées puis dopées ont été développés En pratique, les différents polymères conducteurs peuvent être préparé selon: Polymérisation Ziegler-Natta ou organométallique :

Le poly acétylène. - Oxydation chimique du benzène (réaction de Kovacic) :

Le polyparaphénylène.

Polymérisation chimique ou électrochimique :

Le poly thiophène et ces dérivées. - Oxydation chimique ou électrochimique :

La PANi et le poly pyrrole

## II.6. La synthèse de la polyaniline

Il existe différentes voies de polymérisations chimiques et électrochimiques pour la PANi, étudiées et optimisées depuis une trentaine d'années [36].

### ➤ La synthèse chimique

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase [34].

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pour un pH entre 1 et 3. A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline.

Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1 :1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) [38]. Le schéma de la polymérisation est le suivant :

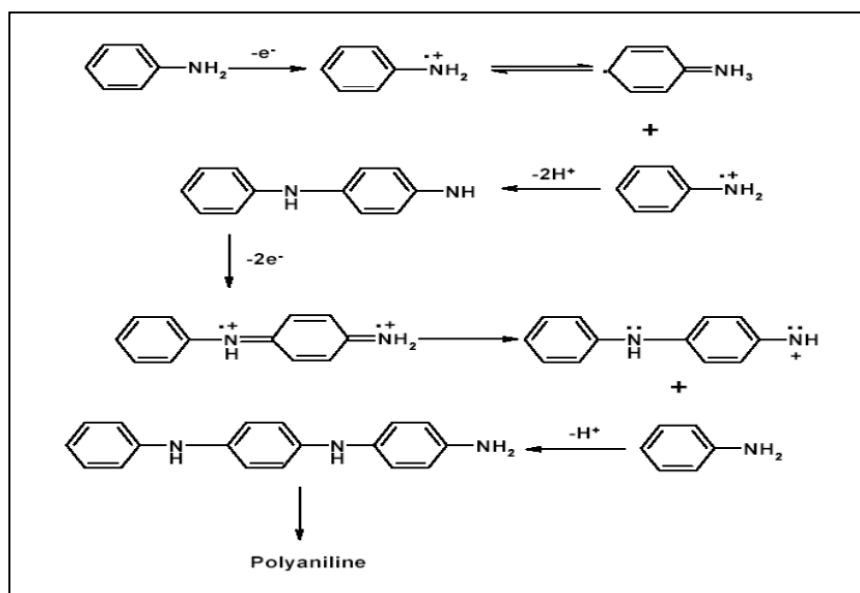
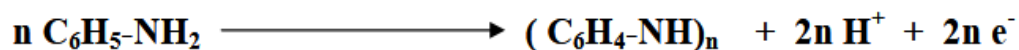


Figure II-3 : Mécanisme de la polymérisation chimique de la PANi [35].

➤ Synthèse électrochimique



Le taux de dépôt de PANi dépend de la concentration du monomère, de la température, de la nature et la concentration de l'électrolyte

## II.7. Conclusion

La PANi est un polymère conducteur polyvalent qui peut être synthétisé par plusieurs techniques expérimentales. La caractérisation de la PANi par diverses techniques d'analyse permet de garantir la qualité et la pureté du polymère synthétisé, ce qui est important pour son utilisation dans diverses applications telles que les capteurs, les batteries et les dispositifs électroniques.

# **Chapitre III :**

# **Matériels, réactifs et**

# **Méthodes et résultats**



### III.1. Introduction

Dans cette partie, PANi et ses nano composites avec des nanoparticules de ZnO préparé par la technique de la polarisation par vaporisation (été fabriqué par polymérisation oxydative in situ de monomère d'aniline avec du peroxydai sulfate d'ammonium (APS), propriétés de PANi pourraient.

Dans cet article, PANi et ses nano composites avec ZnO les nanorods ont été fabriqués par polymérisation oxydative in situ Monomère d'aniline avec des peroxydes d'ammonium (APS).

Les produits ont été caractérisés par les spectres visible et ultraviolet. Diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique (MEB), UV et spectroscopie conductivité électrique. Interaction entre PANi et Des nano bâtonnets de ZnO ont été étudiés et les résultats sont présentés Effet dopant des nano tiges de ZnO.

### III.2.1. Matériels et réactifs

#### III.2.1.1. Réactifs et solutions préparées

Toutes les solutions ont été préparées dans les condition ambiantes de la température et la pression ainsi que la verrerie a été lavée et rincer prudemment par l'eau distillée et l'alcool de l'éthanol à 98% pour éviter toute contamination des solutions à préparer. Il est noté que la concentration de des solutions sont exprimées en molarité (M (Mol.L<sup>-1</sup>)).

#### ➤ Solution Acétate de zinc (Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> /EtOH absolu)

Pour préparer une solution d'acétate de zinc d'un volume 100 ml. On a pesé 0,441 g d'acétate de zinc [Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, M=219.50, T ≥100%] à l'aide d'une balance analytique (précision 10<sup>-4</sup>) dans une fiole de 100 ml. Puis, on le dissout par l'eau distillée avec un chauffage doux et une agitation magnétique jusqu'à le dissolution complète de produit et en fin on a obtenu une solution transparente et limpide.

### ➤ Solution sulfurique acide 0.1 N

Pour préparer 1 litre de solution d'acide sulfurique [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $M = 98.079$ ,  $d = 1.83$ ]. d'acide sulfurique avec une concentration de 0,05 mol / L (molaire), mettez de l'eau distillée froide dans une fiole jaugée de 1 litre pendant environ la moitié de son volume, puis ajoutez 2,78 ml d'acide sulfurique concentré mélangez soigneusement la solution, puis ajoutez soigneusement de l'eau distillée froide dans la fiole jusqu'à obtenir un volume de 1 litre.

### ➤ Solution Aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ )

Pour préparer 0,78 g d'aniline [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $M = 93.13$ ,  $T \geq 99.5\%$ ,  $d = 1.022$ , PANREAC], des balances d'étalonnage précises doivent être préparées pour mesurer la quantité requise d'aniline. Nous préparons un solvant d'acide sulfurique. Nous mesurons 0,79 g d'aniline. Nous ajoutons soigneusement l'aniline mesurée dans un peu du solvant utilisé, puis ajoutons lentement le reste du solvant et agitons doucement la solution pour assurer l'homogénéité du mélange. Nous laissons la solution pendant un moment pour permettre à l'aniline de se dissoudre complètement dans le solvant.

### ➤ Solution persulfates de potassium APS

Pour préparer 1.92g de persulfates de potassium [ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $M = 270.322$ ,  $d = 2.48\text{g/cm}^3$ ], les étapes suivantes doivent être suivies :

Nous pesons la quantité calculée de persulfate de potassium à l'aide d'une balance précise. Nous dissolvons de persulfate de persulfate dans un récipient standard de 50ml d'eau distillée. Nous chauffons la solution à une température appropriée pour obtenir une dissolution complète de la substance.

## III.4. Étapes de préparation une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les uns des autres ou complètement superposées selon le mode opératoire présenté par le travail de Ahcene Siad [41].

### III.4.1. Synthèse des espèces à déposer

Cette étape est provenue par des sources différentes tel que solide, liquide ou vapeur déposé sur un substrat pour voir un film transparent. C'est la partie cruciale de déposition de la matière photo-électrique., parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).

– Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans l'orientation et la structure cristalline de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces dépend en grande partie des paramètres suivants :

- Nature de la technique de dépôt ;
- Accord de paramètres de maille entre film et substrat.
- Qualité du substrat.
- Température de dépôt.
- – Composition chimique

### III.5. Techniques de la déposition

L'élaboration de films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent de la méthode de déposition. Il est donc important de choisir la méthode de préparation la plus adéquate à l'application souhaitée et de contrôler autant que possible les paramètres et les conditions d'élaboration.

On distingue deux grandes familles de méthodes d'élaboration : les méthodes physiques et les méthodes chimiques (Figure III .1). Généralement, les méthodes physiques offrent des films de haute qualité qui requièrent des dépenses élevées. Les techniques chimiques sont plus simples, plus faciles et moins coûteuses, et elles sont également bien développées durant ces dernières

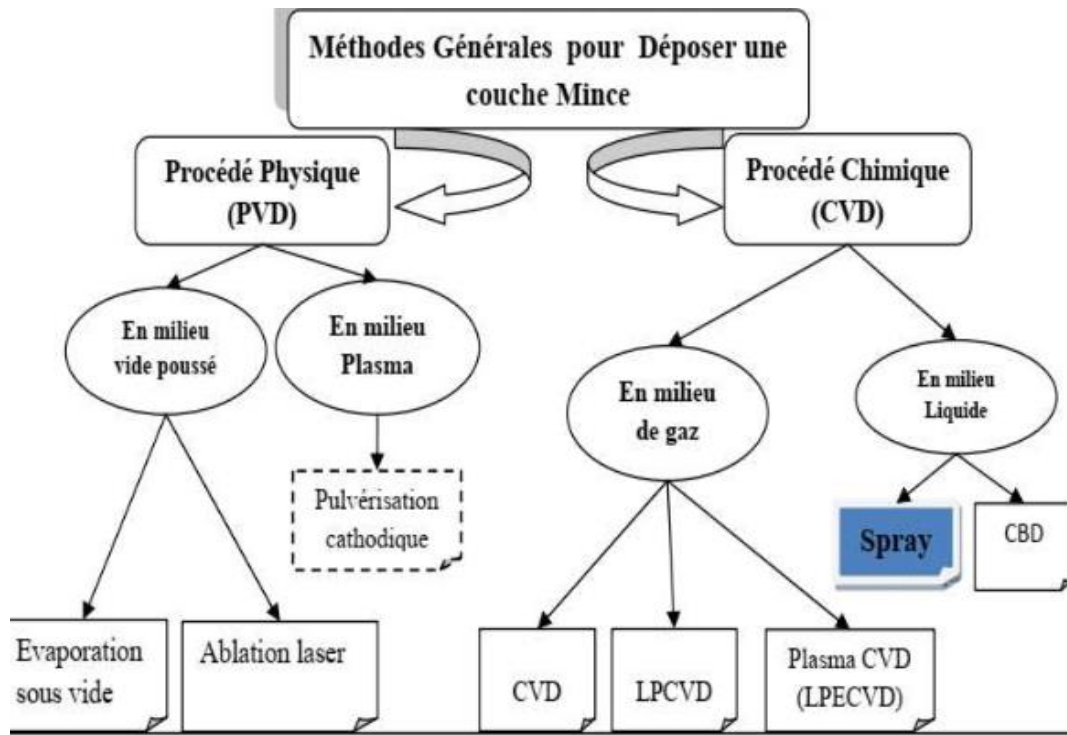


Figure III.1. Technique de dépôt des couches minces [37]

### III.6. Technique de pyrolyse par pulvérisation spray de pyrolyse

#### III.6.1. Description de la méthode

La **pyrolyse par pulvérisation**, est une méthode de dépôt de film mince qui implique l'utilisation d'un spray liquide contenant des produits chimiques. Vous trouverez ci-dessous une description plus détaillée de la méthode de pulvérisation par pyrolyse.

**Pulvérisation** : la solution liquide est pulvérisée sur le substrat à l'aide d'une buse ou d'un nébuliseur.

**Chauffage et pyrolyse** : après pulvérisation, le substrat et la couche de solution sont chauffés.

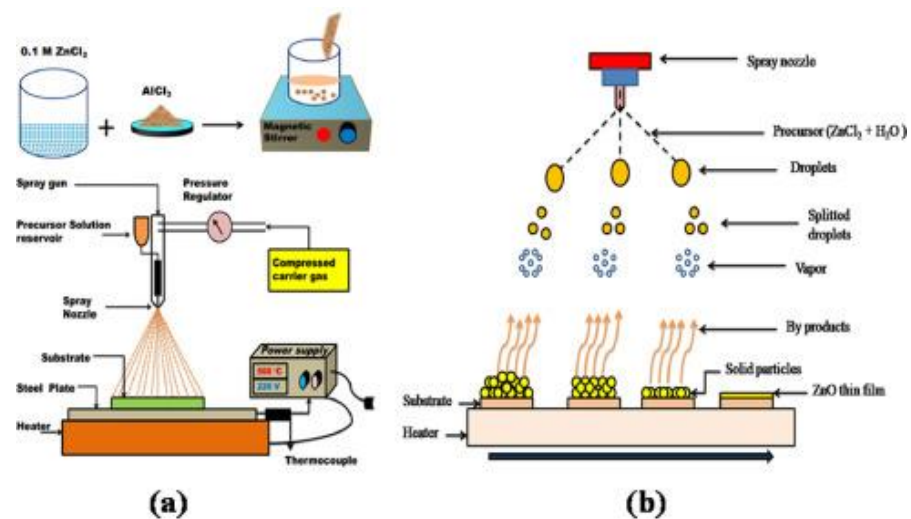
**Réaction chimique et précipitation** : la décomposition thermique des précurseurs génère des espèces réactives, telles que des atomes, des ions ou des radicaux. Ces espèces réactives réagissent chimiquement entre elles ou avec le substrat pour former le matériau en couche mince.

**Évaporation du solvant** : pendant le processus de précipitation, le solvant de la solution s'évapore sous l'influence de la chaleur appliquée. L'évaporation du solvant laisse derrière elle la couche mince déposée sur le substrat.

### III.7. Préparation d'une couche mince ZnO et PANi/ZnO

#### III.7.1. Préparation de la couche mince ZnO

Déposition de Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (solution mère) pour avoir un film de ZnO par la technique de la pulvérisation. Une solution alcoolique de Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02 M a été déposée sur une lamelle de verre ordinaire de verre normale à différents pourcentage volumique de la solution mère (5, 15, 25, 35 et 45%) dans l'alcool absolu.



**Figure III.2.** Schéma de préparation de ZnO par pyrolyse par pulvérisation spray de pyrolyse

Cinq couches minces ont été obtenues (Voir Figure suivante) qui sont caractérisées par deux technique d'analyses



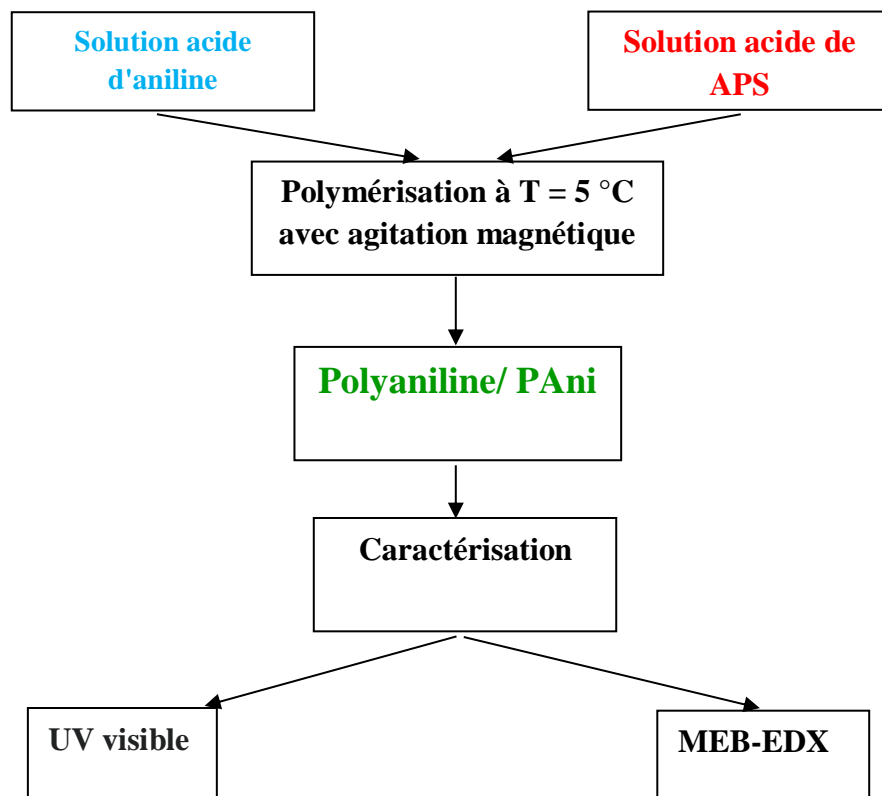
**Figure III.3.** Dépôt Acétate de zinc sur substrat en verre (35% V/V)

**III.7.2. Déposition de PANi par voie chimique sur une couche mince ZnO (35% V/V alcool absolue)**

Nous mélangeons une solution d'aniline avec une solution d'APS À l'aide d'un mélangeur, nous mélangeons les deux solutions à travers un agitateur à une température comprise entre 1°C et 5°C; Nous plaçons une plaque de verre sur la plaque de verre recouverte de Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> et faisons un petit espace entre elles pour que la solution préalablement préparée pénètre entre les deux plaques Nous trempions les deux plaques dans la solution tout en laissant le mélangeur fonctionner afin de faire entrer la solution entre les deux plaques avec la couche à une température ne dépassant pas 15 °C.

Nous attendons 5 heures jusqu'à ce que la couleur de la solution change, puis nous retirons les deux plaques pour les fixer sur le film illustré ci-dessous.

Les étapes de la déposition de PANi sur une couche de mince de ZnO a été illustrées dans le schéma suivante.



**Figure III.4:** Schéma montrant les étapes de la déposition de PANi sur une couche mince de ZnO

### III.7.3. Montage de la déposition de l'aniline par polymérisation in situ

Pour le processus de polymérisation de l'aniline, nous avons préparé une solution acide d'APS [1.92 g d'APS dans 50 ml de solution 0.1 N de  $H_2SO_4$ ] et une solution acide d'aniline [0.78 g d'aniline dans 50 ml de solution 0.1 N de  $H_2SO_4$ ]. Les deux solutions ont été refroidies jusqu'à température 5 °C.

Simultanément, après le mélange des deux solutions et sous agitation magnétique, Nous plaçons une plaque de verre revêtu par ZnO à 35 % en portion et aussi couvrit par une autre plaque nue, la réaction de polymérisation se déclenche.

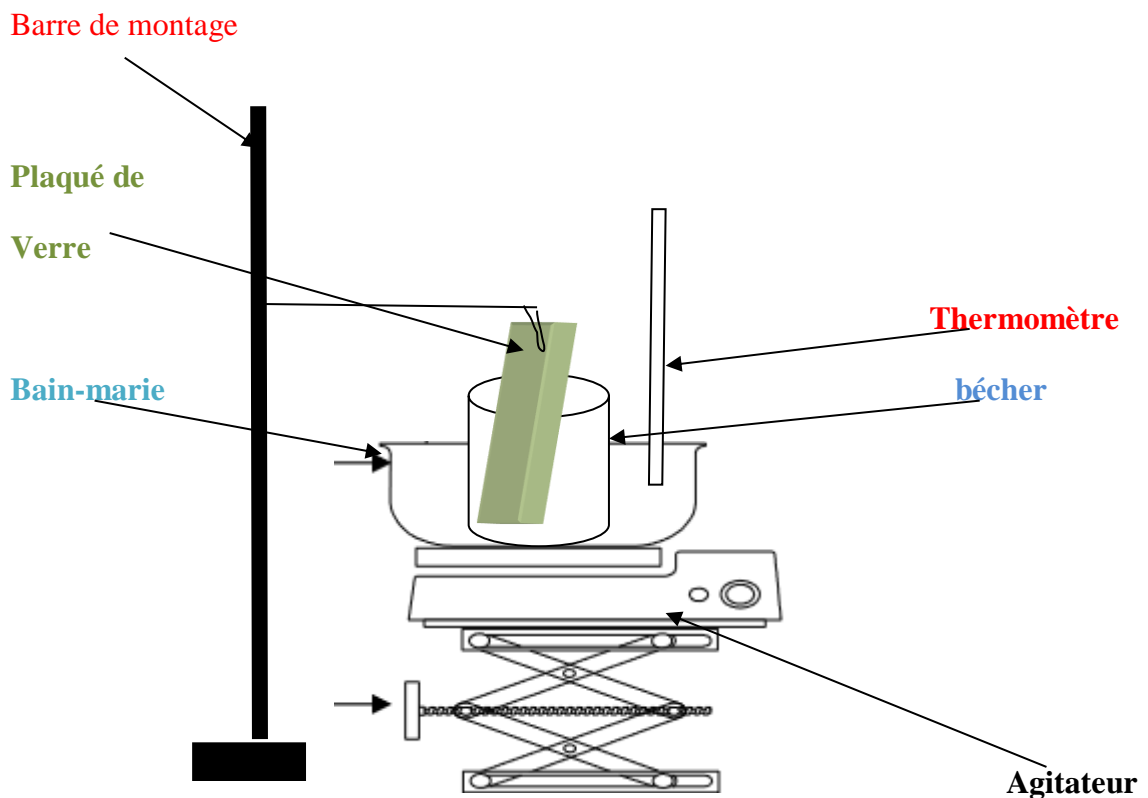
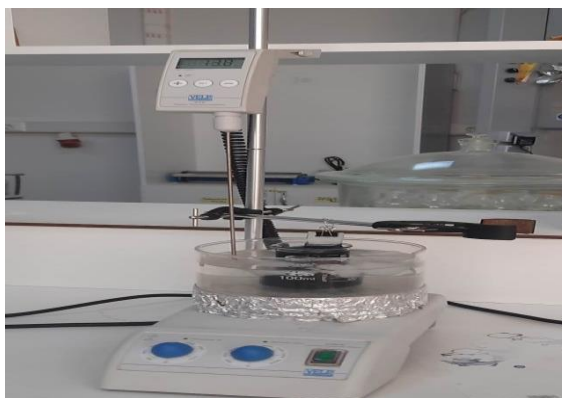


Figure III.5. Schéma de montage de la déposition de PANi sur une couche de ZnO



**Figure III.6.** Photo de montage de réel de la déposition de PANi sur une couche de ZnO

Après 2 heure du temps de la réaction un dépôt vert se forme entre les deux plaques de verres.



**Figure III.7.** Dépôt de PANi sur la plaque de verre

### III.8. Caractérisation (ZnO et ZnO/ PANi)

#### III.8.1. Analyses physiques réalisés

##### III.8.1.1. Spectrophotométrie Ultraviolet visible (UV -Vis)

La spectroscopie UV est une technique analytique qui mesure la quantité de longueurs d'onde discrètes de la lumière UV ou visible qui sont absorbées ou transmises à travers un échantillon par rapport à un échantillon de référence ou vierge. Cette caractéristique est influencée par la



composition de l'échantillon, qui peut fournir des informations sur ce qui se trouve dans l'échantillon et à quelle concentration. Puisque cette technique de spectroscopie est basée sur l'utilisation de la lumière.

Dans notre travail on utilisé l'apariel Spectrophotomètre UV-Vis. Agilent technologies Cary series uv vis spectrophotometer



**Figure III.8.** l'apariel Spectrophotomètre UV-Vis

### III.8.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB-EDX

Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse de l'énergie dispersée La radiologie (SEM-EDX) permet d'effectuer à la fois des analyses de routine et des analyses plus puissantes Enquêtes. Il a l'avantage de pouvoir effectuer une analyse quantitative de manière égale sur Un échantillon de plusieurs centimètres carrés de particules mesure à peine quelques microns. Cette méthode est destinée aux substances inorganiques.

L'utilisation d'un canon à effet de champ permet d'obtenir des images très hautes La résolution générée par le grossissement atteint 1 000 000 de fois.

En couplant le spectromètre à dispersion d'énergie au mode, il est possible de déterminer La composition chimique de l'élément analysé. Il suffit d'observer les rayons X générés par L'échantillon, ce dernier est copié sous la forme d'un spectre où apparaissent les pics La densité variable caractérise le métal ou les éléments métalliques présents.



**Figure III.9.** l'apariel Microscope électronique

### **III.9. Résultats et discussion des analyses de caractérisations**

#### **III.9.1. Couche mince de ZnO**

##### **III.9.1.1 UV Vis**

##### **III.9.1.1; Transmittance**

Nous pouvons observer que la transmission moyenne dans le domaine entre 350 à 800 nm atteint 86% pour l'échantillon de ZnO. Cela met en évidence les caractéristiques de transparence et de transmission élevée de ZnO en tant que matériau.

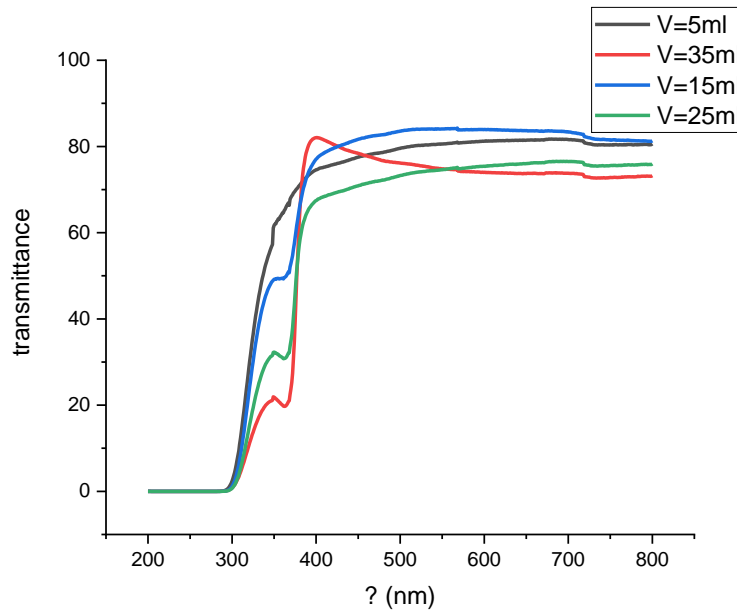


Figure III.10. courbe Transmittance de pour ZnO (5% ; 15% ; 25% ; 35; ).

### III.9.1.2. Absorption

On peut observer que l'absorption moyenne dans la plage comprise entre 200 et 300 Nm atteint 100% pour un échantillon d'oxyde de zinc. Cela met en évidence que le matériau absorbe la lumière et possède des propriétés de transmission élevées de l'oxyde de zinc en tant que matériau.

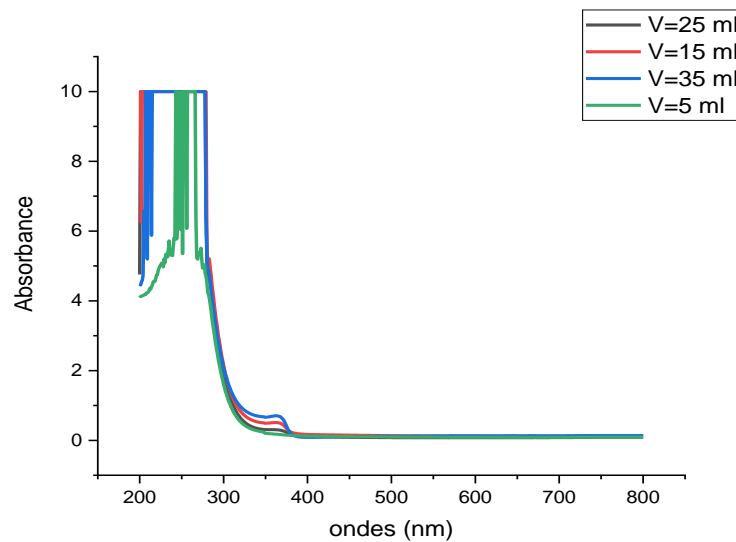


Figure III.11. La courbe d'absorption pour ZnO (5% ; 15% ; 25% ; 35; ).

### III.9.2. Couche mince de ZnO /PAni

#### III.9.2.1 UV Vis

##### III.9.2.1; Transmittance

On peut observer que la transmission moyenne dans la gamme de 400 à 800 Nm atteint 86% pour un échantillon d'oxyde de zinc. Alors que jusqu'à 45% pour l'échantillon de constructeur, cela met en évidence la transparence et les propriétés de transmission élevées de l'oxyde de zinc en tant que matériau et la transparence inférieure du matériau de constructeur.

Sample 1 =PAni , Sample 2 =PAni , Sample 3 =ZnO / PAni

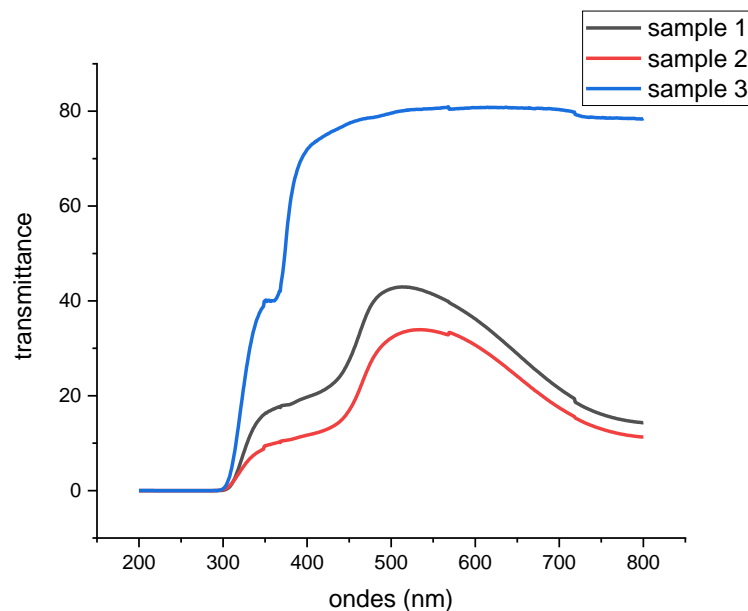


Figure III.12. La courbe Transmittance de pour ZnO ; ZnO / PAni

#### III.9.2.2. Absorbation

On constate que l'absorption moyenne comprise entre 200 et 300 Nm atteint 100 % pour un échantillon d'oxyde de zinc. Et dans la plage de 300 nm, il atteint également 300 Nm, ce qui met en évidence que le matériau absorbe la lumière et possède des propriétés de transmission élevées de l'oxyde de zinc en tant que matériau. Alors que le matériau de construction n'absorbe pas bien la lumière

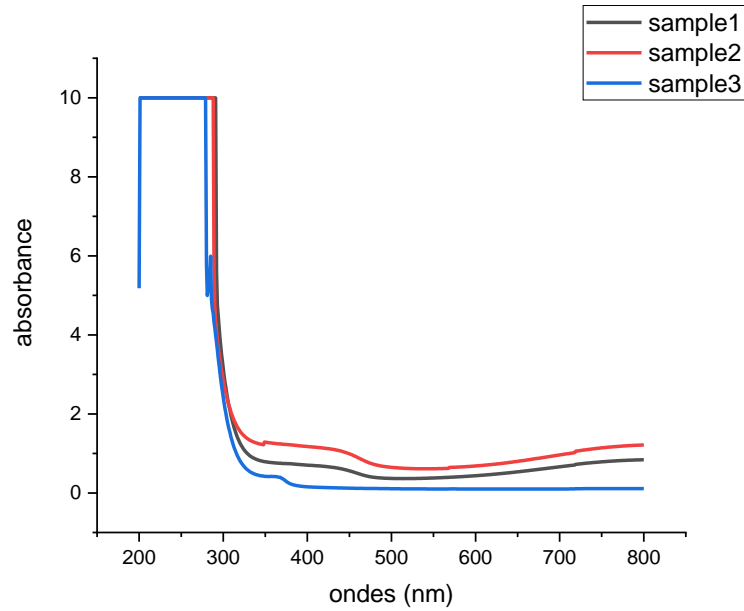


Figure III.13. La courbe d'absorption pour ZnO ; ZnO / Pani

### III.9.3. Détermination du gap optique

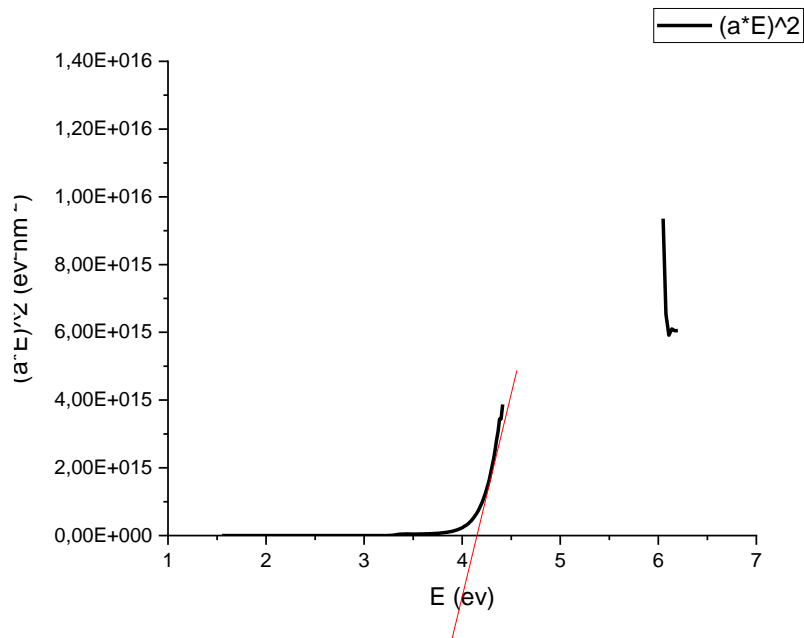


Figure III.14. Détermination de gap optique

**Tableau III-1** : Un tableau montrant les valeurs  $\lambda_{\max}$  dans chaque courbe

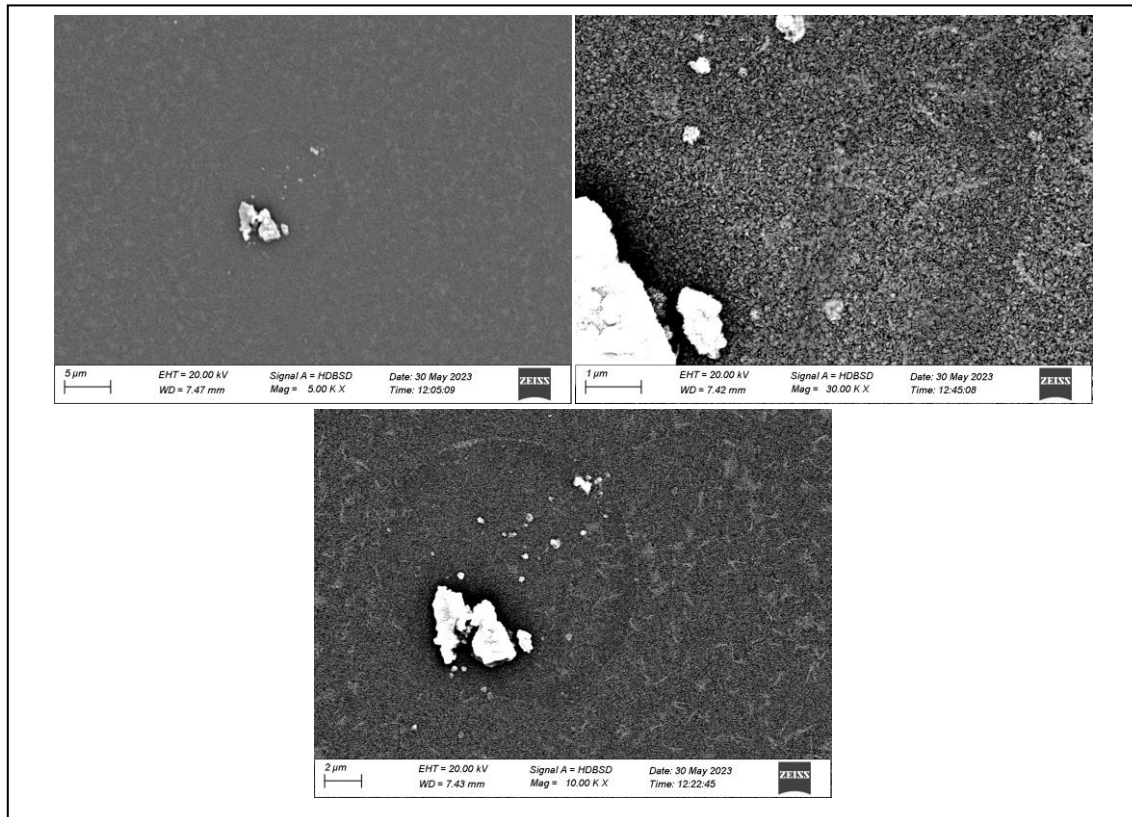
<b>T%</b>	<b>5%</b>	<b>15%</b>	<b>25%</b>	<b>35%</b>	<b>45%</b>
$\lambda_{\max}$	<b>283.5</b>	<b>283.5</b>	<b>283.5</b>	<b>209.05</b>	<b>279.00</b>
	<b>361.5</b>	<b>361.5</b>	<b>361.5</b>	<b>283.5</b>	<b>285.00</b>
				<b>361.5</b>	
<b>ABS</b>	<b>4.07</b>	<b>4.5</b>	<b>5.20</b>	<b>5.19</b>	<b>10.000</b>
				<b>4.74</b>	<b>5.991</b>
	<b>0.17</b>	<b>0.30</b>	<b>0.51</b>	<b>0.70</b>	
<b>Trance%</b>	<b>0.008</b>	<b>0.001</b>	<b>0.0006</b>	<b><math>2.27 \times 10^{-5}</math></b>	<b>0.00021</b>
				<b>0.0017</b>	<b>0.0010</b>
	<b>64.60</b>	<b>49.27</b>	<b>30.75</b>	<b>19.78</b>	

**Tableau III-2.** Tableau montrant la différence entre ABS et TRANC avec les valeurs  $\lambda_{\max}$  dans une courbe ZnO et ZnO / PANi

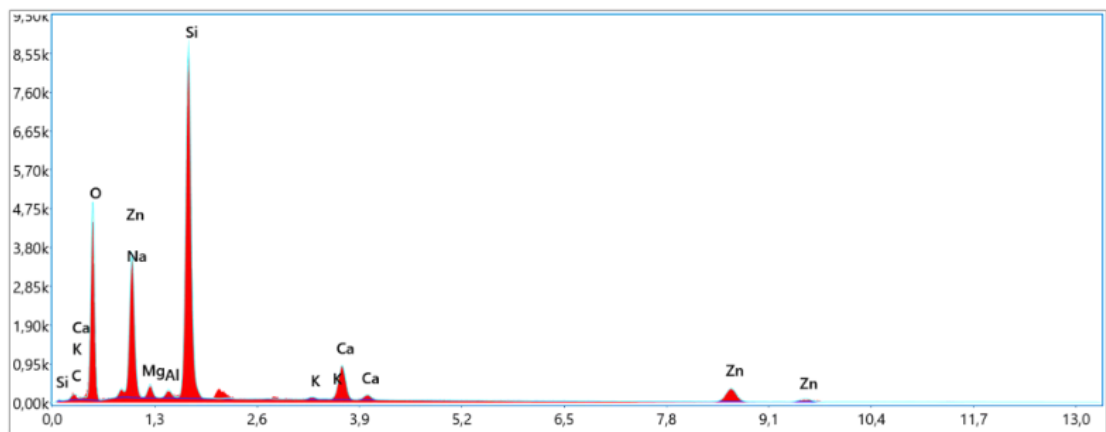
<b>T%</b>	<b>ZnO (35%)</b>	<b>Pani</b>	<b>PAni /ZnO (35%)</b>
$\lambda_{\max}$	<b>209.05</b>	<b>349.00</b>	<b>352.00</b>
	<b>283.5</b>	<b>568.00</b>	<b>368.00</b>
	<b>361.5</b>	<b>799.00</b>	<b>515.00</b>
			<b>525.00</b>
			<b>799.00</b>
<b>ABS</b>	<b>5.19</b>	<b>1.288</b>	<b>1.2813</b>
	<b>4.74</b>	<b>0.6219</b>	<b>1.2435</b>
	<b>0.70</b>	<b>1.2133</b>	<b>0.6245</b>
			<b>0.6162</b>
			<b>1.2133</b>
<b>Trance%</b>	<b><math>2.27 \times 10^{-5}</math></b>	<b>10.127</b>	<b>16.382</b>
	<b>0.0017</b>	<b>32.830</b>	<b>17.515</b>
	<b>19.78</b>	<b>11.294</b>	<b>42.914</b>
			<b>42.740</b>
			<b>14.311</b>

**Morphologie (MEB) et la composition surfacique (EDX)**

From the SEM image of composite, it is observed that ZnO particles are surrounded by polyaniline matrix and hence it appears as agglomerates macromolecules.



**Figure III.15.** Images microscopiques des couche mince (PAni /Znch<sub>3</sub>coo)



**Figure. III. 16.** Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).

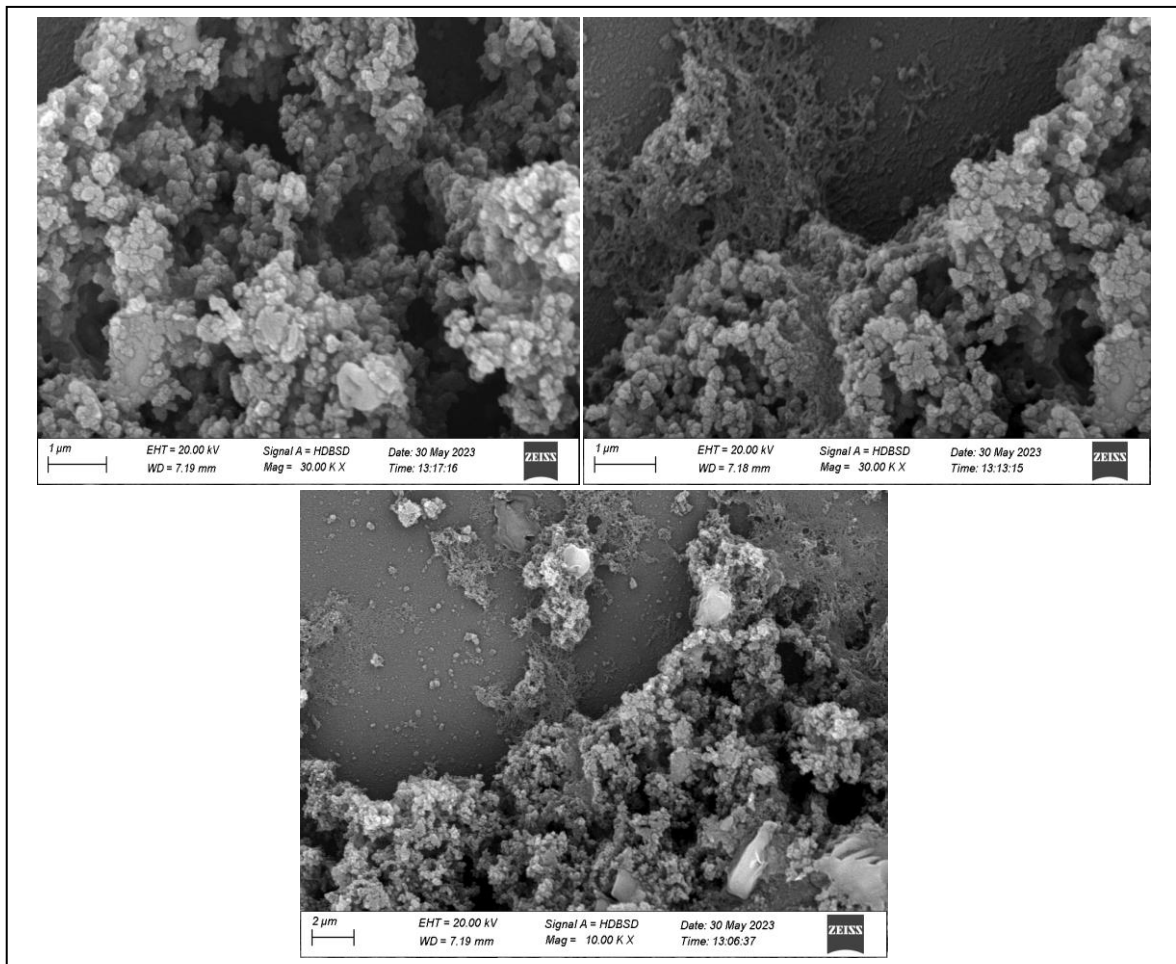


Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) is the routine method for determining the elemental composition and composition of materials in a scanning or transmission electron microscope (SEM/TEM). EDXS is almost always shortened, and the technique is more commonly called Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

**Tableau III-3 : Résultats quantitatifs intelligents**

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Erreur %	Kratie	Z	A	F
C K	2.90	5.03	1.92	27.84	0.0046	1.1057	0.1429	1.0000
O K	47.49	61.90	156.62	8.84	0.1366	1.0598	0.2714	1.0000
Na K	6.06	5.52	31.55	10.58	0.0172	0.9641	0.2930	1.0012
Mg K	1.59	1.37	12.77	11.37	0.0054	0.9809	0.3465	1.0022
Al K	0.73	0.57	7.99	13.59	0.0033	0.9449	0.4776	1.0041
Si K	27.12	20.14	378.23	5.26	0.1604	0.9659	0.6114	1.0016
K K	0.29	0.16	3.56	21.42	0.0023	0.8965	0.8703	1.0176
Ca K	4.59	2.39	49.36	3.98	0.0388	0.9130	0.9132	1.0156
Zn k	9.20	2.93	27.54	4.53	0.0778	0.7776	1.0105	1.0764

La taille des lacs réduit la spasticité ou le pourcentage de zinc Il est ajouté à PANi. La taille finale des cristaux peut être attendue de ZnO/PAni réduit avec l'augmentation de ZnO Le contenu des nanorods a la possibilité d'agglomération Les particules ZnO et PANi sont simulées Il devrait donner l'occasion d'améliorer la capacité à cause des effets de surface.



**Figure III.17.** Images microscopiques des couches minces (PAni).

# Conclusion général

Le film composite est formé en combinant une polyaniline conductrice, un polymère conducteur et une nano-granules d'un métal de bloc D, ce qui donne un matériau aux propriétés électriques et optiques améliorées. Cela en fait un candidat idéal pour une utilisation dans les appareils électriques, qui nécessitent des matériaux qui peuvent changer de couleur ou d'opacité en réponse à la tension ou au courant appliqué.

Dans ce travail, nous avons développé puis caractérisé des couches à d'oxyde de zinc (ZnO) à différentes portions molaires 5, 15, 25, 35, 45 % et de Pani/ZnO de l'ordre nanométrique par la utilisation de la méthode de pyrolyse thermique 450°C . nous avons obtenus des monocouche pour le ZnO et de bi-couche après la déposition de PANi par une polymérisation chimique in situ sur une mono-couche de ZnO de 35 %.

La cartérisation spectroscopique par l'UV-Vis montre la propriété otique d'absorption et de transmittance pour les monocouches de ZnO 35 % est plus importante par apport la bicouche de Pani/ZnO 35 %. La transmission optique moyenne des différentes couches ZnO est entrés 78 % et 85% dans le domaine visible.

Les résultats de RDX motre deux caractéristiques importantes

- La morphologies nanométrique de la surface des deux couches ainsi l'apparence des spots de ZnO sur le film fibreu de Pan ;
- la composition de la surface ou on a confirmé la formation des oxydes de ZnO.

# Références

# Bibliographiques

- [1]: *MacDiarmid*, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel. Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40(14): p. 2581-2590.
- [2] S. Ameen, M.S. Akhtar, S.G. Ansari, O. Yang, H.S. Shin, Electrophoretic ally deposited polyaniline/ZnO nanoparticles for p-n heterostructure diodes, *Superlattices and Microstructures* 46 (2009) 872–880.
- [3] Stejskal, I. Saurian, M. Trachoma´, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress In Polymer Science* 35(2010)1420–1481
- [4] K. Gurunathan, D. P. Amalnerkar, D.C. Trivedi, Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAn/TiO<sub>2</sub>) for cathode material in rechargeable battery, *Materials Letters* 57 (2003) 1642–1648.
- [5] J. Deng, C. L. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan, Magnetic and conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline nanoparticles with core-shell structure, *Synthetic Metals* 139(2003)295–301.
- [6] N. G. Deshpande, Y. G. Guiang, R. Sharma, J. C. Vyas, J.B. Kim, Y.P. Lee, Sturdiest in oxide-intercalated polyaniline noncom- posited for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actual- tors B: Chemical* 138(2009)76–84.
- [7] W. Jia, E. Segal, D. Kornemandel, Y. Lamhot, M. Narkis, A. Siegmann, Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Synthetic Metals* 128 (2002) 115–120.
- [8] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G.Z. Chen, Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress In Natural Science* 18 (2008) 777–788.
- [9] X. Zhang, L. Ji, S. Zhang, W. Yang, Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 1017–1023.
- [10] B.H. Kim, J.H. Jung, S.H. Hong, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Joo, Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline-clay nanocomposite, *Current Applied Physics* 1 (2001) 112–115.

## Introduction générale

---

- [11] M.M. Ayad, E.A. Zaki, Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, *European Polymer Journal* 44 (2008) 3741–3747.
- [12] : Sayah Abdelfattah Elaboration et caractérisation de matériaux composites : polymère organique conducteur modifié par incorporation de Graphène, Thèse de Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 PAGE 1 2018
- [13] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, J. Li, M. Wan, Electronic transport in PANi-CSA/PAni-DBSA polyblends, *Physical B: Condensed Matter* 344 (2004) 82–87.
- [14]: Amir Mostafaei, Ashkan Zolriasatein Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran 4 June 2012 p 27
- [1] : Pétion, Stéphane. *Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques*. Dis. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [2] : DEMMANE, Khoulga, and Sara DEKHANE. *Etude par simulation numérique des propriétés physique des matériaux semi-conducteurs pour application photovoltaïque*. Dis. Univ Msila, 2021.
- [3] : Crééz, V. (2005). Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique. *Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*.
- [4] : KHETTOU, Abderrahim, et al. *Simulation et optimisation des paramètres d'une cellule solaire Schottky à base des matériaux III/V nitrurés*. 2021. PhD Thespis.
- [5] : Galéja, Michaela. "Le comportement des matériaux composites par rapport aux matériaux simples." *Conferential tehnico-științifică a studenților, masteranzilor Is doctoranzilor*. Vol. 2. 2020.
- [6]: Dean M.Peters and Karin L.Thomas, "Engineers Guide to Composite Materials", American society for metals, metals pack ; Ohio 44073 ,1987.
- [7] : Dr BELHENINI Sofiane construction mécanique P 10 (Goret, 2008)
- [8] Nguyen Minh Quand Thèse, Simulation numérique des interactions fluides-polymères dans le cadre d'une turbulence homogène isotrope, Lyon, 2016.

- [9]: Oushabi, Abdessamad. "The pull-out behaviour of chemically treated lignocelluloses fibbers/polymeric matrix interface (LF/PM): A review." *Composites Part B: Engineering* 174 (2019): 107059.
- [10] : J. C. DUBOIS et P. MICHEL, "Les polymères conducteurs", *Technique de l'ingénieur*, Vol. 6, N° E 1860, (1993), pp : 1-3.
- [11]: A Thesis Presented to the Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo by Matthew L. Goebel June 2009 P 04.
- [12] : André, A., et al. "Élaboration de composites « polymères/polymères conducteurs »." *Journal de chimie physique* 92 (1995) : 875-878
- [13] : Ben Bouziane, H. (2016). *Etude de l'effet du recuit thermique sur les propriétés optiques et électriques des films d'oxyde d'étain* (Doctoral dissertation, université ibn halon-Tiaret).
- [14] : Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrochoc polymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) MEMOIRE MAGISTER UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 2011- P- 04
- [15]: U. Saline, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synch. Met* ; 96 (1998) 177.
- [16] C. Lacroix, *Etude des mélanges de polymères semi-conducteur / ferroélectrique en films minces : application en électronique organique*, 2014
- [17]: Y. Liu, Y. Ma, S. Gang, H. Xu, X. Su, Facile fabrication of three-dimensional highly ordered structural poly aniline–grapheme bulk hybrid materials for high performance super capacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 813–823, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13513f>.
- [18]: Sayah Abdelfattah *Elaboration et caractérisation de matériaux composites : polymère organique conducteur modifié par incorporation de Graphème*, Thèse de Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 P 8 2018
- [19]: P. Kumara, K.K. Khawas, S. Nandi, B.K. Kuala, A supramolecular approach to poly aniline grapheme monohybrid with three-dimensional pillar structures for high performing electrochemical super capacitor applications, *Electrochim. Act.* 190 (2016) 596–604, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.130>.



## Introduction générale

---

- [20]: A. J. HEEGER, A. G. Mac DIARMID et H. SHIRAKAWA, "The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers", The Royal Swedish Academy of Sciences. Disponible sur: <<<<www.nobel.se/chemistry/laureates/2000>>>>.
- [21]: J. F. FAUVARQUE, "Les polymères conducteurs", Journée Technique SFIP: 26 Mars, Paris, (1992), pp: 1-12.
- [22]: M. NECHTSCHHEIN, "Doped conjugated polymers: Conducting polymers". In: J. P. FARGES, "Organic conductors: fundamentals and applications", 4ème édition, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), pp: 869.
- [23]: M. SCHOTT, "Untapped (Semiconducting) conjugated polymers: Conducting polymers". In: J. P. FARGES, "Organic conductors: fundamentals and applications", 4ème édition, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), pp: 869.
- [24]: Curter, J. P., Djurado, D., Bee, M., Macho, C. & Armand, M. Structure of new mixed conducting alternate copolymers. *Synch. Met.* 102, 1412–1413 (1999).
- [25]: Result-Berthelot, J., Orliac, M.-A. & Simonies, J. The poly fluorine's: a family of versatile electro active polymers—III. Poly (9,9-dimethylfluorene) as an electrode modifier in the study of some systems known to be reversible on platinum. *Electrochemical Act* 33, 811–823 (1988).
- [26]: Katz, H. E., Torsi, L. & Dodabalapur, A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. *Chem. Mater.* 7, 2235–2237 (1995).
- [27] K.-S. Shims. -M. Kim's. Bee, S.Y. Lee, H.-S. Jung and H.-Park, "Fabrication And characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) pp. 482-484.
- [28] M. Bonillo, C. Casiraghi, A. Martello, P. Moaner and P.M. Ossi, "Spectroscopic characterization of DLC films deposited on polycarbonate by pulsed laser deposition", *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) pp. 303-307.
- [29]: Evaluating the chemo-physio properties of novel zinc oxide–poly aniline nanocomposite polymer films *Polymer Journal* · October 2010
- [30]: A. LAFORGUE, "Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs ; Application au stockage de l'énergie", Thèse de Doctorat, Université Val de Marne – Paris XII, France. Soutenue le : 19/03/2001.

## Introduction générale

---

- [31] : Master MMS : Molécules, Matériaux, Surfaces, "Synthèse d'un polymère : la poly aniline", Université Denis Diderot - Paris VII, Vol. 09, (2004). Disponible sur : <<http://www.multimania.com/histoirechimie/>>. Consulté en : 05/2006.
- [32]: ZERROUKI, Bouchra, and Soumia DJELLIK. *Synthèse et caractérisation d'un matériau composite PTMB/ZnO*. Dis. Université ibn halon-tiare, 2019.
- [33] : J. PLANES, " Composites à base de polymères conducteurs électroniques : Transport, Microstructure, Propriétés mécaniques", Thèse d'habilitation, Grenoble, France. Soutenue le : 27/10/2000.
- [34] : Ahcene Siad ; Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive. ; Paris, ENSAM, 2016.
- [35] : C. Pépin, Étude spectroscopique des dépôts de couches minces de Fe (CO) et de Copco (CO)<sub>2</sub> sur des substrats organiques stabilité thermique et processus Induits par des électrons lents. National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa, 2003.
- [36] : GHARBI Brahim Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes Transparents conducteurs (TCO) Thèse de Doctorat 2021-2022 P 33
- [37] : Surfaces and Interfaces Volume 19, June 2020, 100504.

# Résumé

### ملخص

لقد أظهرت الأجهزة الإلكترونية المصنوعة من هذا الفيلم المركب أداءً محسناً، مثل الموصلية العالية، والمقاومة المنخفضة، والاستقرار الكهروكيميائي. كما أنها تتميز بخصائص جذابة مثل الاستجابة السريعة والتباطؤ المنخفض ونافذة التشغيل الواسعة. هذه الخصائص تجعلها مرشحة واعدة للاستخدام في التطبيقات الإلكترونية المختلفة، مثل الترانزستورات وأجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية.

### Résumé

Les dispositifs électroniques fabriqués à partir de ce film composite ont démontré des performances améliorées, tels qu'une conductivité élevée, une faible résistance et une stabilité électrochimique. Ils présentent également des propriétés intéressantes telles qu'une réponse rapide, une faible hystérésis et une large fenêtre de fonctionnement. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour une utilisation dans diverses applications électroniques, telles que les transistors, les capteurs et les cellules solaires.

### Abstract

Electronic devices made from this composite film have demonstrated improved performance, such as high conductivity, low resistance, and electrochemical stability. They also exhibit attractive properties such as fast response, low hysteresis and wide operating window. These characteristics make them promising candidates for use in various electronic applications, such as transistors, sensors and solar cells.