



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mahmoud Omar
Negui Mekki

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

Etude d'une matrice organique utilisée dans la fabrication des cellules photovoltaïques

Soutenu le : 17/06/2019

Devant le jury:

Badaoui Mohamed	Président	UNIV .Tiaret
Larabi Abdelkrim	Examineur	UNIV .Tiaret
Kadari Ahmed	Encadreur	UNIV .Tiaret
Debdab Mansour	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Dédicace

Nous dédions ce travail, à nos pères, à nos mères, à nos frères et
à nos sœurs

Remerciements

Remercions Dieu de nous avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire au succès de ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie, au Département de Chimie, à la Faculté des Sciences de la Matière, à l'Université IBN de KHALDOUN à TIARET.

Tout d'abord, nous tenons à remercier Pr. KADARI AHMED, encadreur de nos travail, et Pr. DEBDAB MANSOUR, co-encadreur de nos travail, pour avoir dirigé tous nos travaux, pour leur aide, leurs sages conseils, et la motivation qu'ils ont su nous inspirer tout au long de la rédaction de la mémoire.

Nous aimerions également montrer notre gratitude aux techniciens qui travaillent dans les laboratoires de chimie et de physique

Nous tenons également à remercier les membres du jury, tous nos camarades et amis et tous ceux qui ont contribué de quelque manière que ce soit à ce travail.

Abbreviations

Li: Liquide ionique.

Lis: Liquides ioniques.

Li1 : liquide ionique1.

Li2 : Liquide ionique2.

Liste des figures

Figure I-1 : le sel d'heptadichloroaluminate

Figure I-3: La variation de la bande de conduction, la bande de valence et la bande interdite dans les trois types de matériaux

Figure I-4: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de Silicium

Figure II-1: Comparaison du dopage de type N et P

Figure II-2: La différence un dopage de type P et un autre de type N

Figure II-3: Schéma de procédé de "dip-coating"

Figure III- 1: Diffractogrammes RX du poudre du ZnO pur et dopé par différents types de liquides ioniques.

Figure III-2 : Spectre RMN ^1H du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans DMSO.

Figure III-3 : Spectre RMN ^{13}C du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans DMSO.

Figure III-4 : Spectre RMN ^1H du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{AlCl}_4^-]$ dans DMSO

Figure III-5 : Spectre RMN ^{13}C du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{AlCl}_4^-]$ dans DMSO.

Figures III-6: Spectres de transmittance FT-IR des poudres ZnO pur et dopées.

Figure III-7 : Spectres de spectroscopie Uv-Visible de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 1.

Figure III-8 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie (ev) pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 1.

Figure III-9 : Résultats de spectroscopie Uv-Visible de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 2.

Figure III-10 : La densité optique en fonction de l'énergie (ev) pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 2.

Figure III-11 : La superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopés avec Li 1.

Figure III-12 : La superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopés avec Li 2.

Figure III-13 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration des dopants.

Liste des tableaux

Tableau I-2 : Les principaux anions et cations constituant les liquides ioniques

Tableau III-1 : Masse des dopants

Tableau III-2: Tableau qui représente les tailles des particules dans les échantillons de l'oxyde de zinc

Tableau III-3: Fréquences de vibration de différents groupements existant dans nos échantillons préparés par le procédé Sol-gel.

Tableau III-4 : les énergies de gap des échantillons de ZnO Pur et dopés avec liquide ionique 1.

Tableau III-5: les énergies de gap des échantillons de ZnO Pur et dopés avec liquide ionique 2.

ملخص

في هذه المذكرة تم العمل على دراسة الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك (ZnO) الذي تشبع بعناصر كيميائية عضوية تتمثل في السوائل

الشاردية (liquids ioniques): كلور 1-(2-هيدروكسي إيثيل)-3-ميثيل إيميدازوليوم, تيتراكلوألومينات 1-(2-هيدروكسي إيثيل)-3-ميثيل إيميدازوليوم, حيث تشبع بتركيزات مختلفة من أجل دراسة التباين المحتمل الذي قد ينتج عن التركيز. وكانت التركيزات لكلا العنصرين كالآتي:

40 جزء في المليون (ppm), 80 جزء في المليون (ppm), 140 جزء في المليون (ppm)

و بعد دراسة المواد الناتجة باستعمال , إنكسار الأشعة السينية (DRX), التحليل الطيفي فوق البنفسجي-المرئي (UV-Visible), التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR), الرنين النووي المغناطيسي (RMN), تبين أن كل العينات لها بنية كريستالية وورترزيت (Wurtzite), غير أنها تختلف من حيث طاقة الفراغ الكهربائية (energie de gap) و سجلت أفضل نتيجة لأقل طاقة للعينة التي احتوت على السائل الشاردي " كلور 1-(2-هيدروكسي إيثيل)-3-ميثيل إيميدازوليوم " بتركيز 80 جزء في المليون (ppm)

Abstract:

In this thesis we worked on studying the structural properties of zinc oxide (ZnO) that was doped by organic compounds which are the ionic liquids: 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrachloaluminat. The samples received different concentrations to study the possible contrast that might occur due to concentration changes and it was as follows:

40 parts per million (ppm), 80 parts per million (ppm), 140 parts per million (ppm)

After characterizing the samples using, X ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy. Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR), Magnetic nuclear resonance (MNR), it turned out that all samples have the Wurtzite crystal structure, except they differ in terms of gap energy, as the best result for the lowest gap energy was for the sample that contained a 80 parts per million (ppm) of the ionic liquid: "1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride".

Résumé:

Dans cette mémoire, nous avons travaillé sur l'étude des propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO) qui était dopé par des composés organiques qui sont les liquides ioniques : Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, tétrachloaluminat de 1-(2-éthyl)-3-méthylimidazolium. Les échantillons ont reçu différentes concentrations afin d'étudier le contraste possible qui pourrait se produire en raison des changements de concentration de :

40 parties par million (ppm), 80 parties par million (ppm), 140 parties par million (ppm)

Après la caractérisation des échantillons à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible. spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), résonance magnétique nucléaire (RNM), il montre que tous les échantillons ont la structure cristalline de Wurtzite, sauf qu'ils diffèrent en termes d'énergie gap, le meilleur résultat pour l'énergie gap la plus faible étant l'échantillon qui contient 80 parties par million (ppm) de le liquide ionique « Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium ».

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etudes bibliographiques	2
I.1.Introduction	2
I.1.Les Liquides ioniques :	2
I.1.2. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques :	3
I.1.3.Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :	4
I.1.4.a. Densité :	4
I.1.4.b. Point de fusion :	4
I.1.4.c. Viscosité :	5
I.1.4.d. Température de décomposition:	5
I.1.4.e. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques	5
I.2. Les semi-conducteurs :	6
I.2.1. Conductivité électrique variable :	6
I.2.2. Hétérojonction :	6
I.2.3. Electrons excités :	7
I.2.4. Emission de lumière :	7
I.2.5. Matériaux semi-conducteurs :	7
I.2.6. Bandes d'énergie et conduction électrique :	8
I.4. L'Oxyde de Zinc :	9
I.4.1. Couches minces:	9
I.4.2. Cellules photovoltaïques :	10
I.4.3. Principe de fonctionnement:	11
Chapitre II : Techniques de préparation et caractérisation	12
II.1.Introduction	12
II-1. Synthèse des liquides ioniques :	12
II.1.1. Réactions de quaternisation :	12

II.1.1.a. La protonation des imidazoles par un acide:	12
II.1.1.b. Quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane :	13
II.1.2. Réaction d'échange de l'anion :	13
II.1.2.a. Traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis :	13
II.1.2.b. réaction d'échange par métathèse d'anions :	14
II.2. Sol-Gel :	14
II.3. Dopage :	14
II.4. Le " dip-coating " ou trempé :	16

Chapitre III : Travail expérimentale & Résultats et discussion **18**

III.1. Synthèse de liquides ioniques :	18
III.1.1. Synthèse de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium :	18
III.1.1.1. Réaction de quaternisation d'amine :	18
III.1.1.2. Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium :	19
III.1.2. Synthèse de tétrachloaluminate de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium :	19
III.1.2.1. Réaction de métathèse anionique :	19
III.1.2.2. Tétrachloaluminate de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium:	19
III.2. Synthèse de l'oxyde de Zinc :	19
III.2.1. Préparation de la solution d'oxyde de zinc	19
III.2.2. Dopage :	20
III.1. Diffraction des Rayons X :	20
III.2. Résonance magnétique nucléaire :	22
III.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):	26
III.4. Spectroscopie UV-Visible :	28

Conclusion générale **36**

Introduction générale

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de graduation (Chimie) au Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université ibn Khaldoun de Tiaret.

Les nanomatériaux présentent des propriétés physico-chimiques particulières, en particulier, les couches minces sont l'objet de nombreuses études ces dernières années du fait de leurs propriétés optoélectroniques dépendant fortement de leur composition, de leur propriété et de leur caractéristique. Les couches minces présentent un potentiel d'application élevé quant à la fabrication de futurs dispositifs miniaturisés.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de groupe II-VI étudié depuis le milieu du 20^{ème} siècle. La plupart des propriétés physiques (optiques, électriques, électroniques et thermiques) d'oxyde de zinc sont connues depuis plusieurs décennies. Les oxydes semi-conducteurs (ZnO, SnO₂, TiO₂, ZrO₂,...etc.) sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, co-précipitation, la technique hydrothermale et le procédé Sol-gel. Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et caractériser des films minces d'oxyde de zinc purs et dopés par différentes concentrations des impuretés organiques.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres: Dans le premier chapitre nous présenterons un rappel théorique sur les liquides ioniques ainsi que sur l'oxyde de zinc (ZnO). Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du procédé utilisé pour synthétiser notre échantillon qui est le procédé Sol-gel ainsi que l'ensemble de techniques de caractérisation (UV-Vis, FT-IR et DRX). Le troisième chapitre est réservé à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un rappel théorique sur les liquides ioniques et les semi-conducteurs ; en particulier l'oxyde de zinc (ZnO) tout en mentionnant leurs propriétés physico-chimiques.

I.2. Les Liquides ioniques

La description du premier LI date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présupposé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [1]

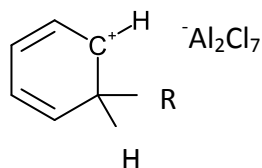


Figure I-1 : Le sel d'heptadichloroaluminate.

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a un siècle par Walden (1914) [2] à qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour au nitrate d'éthylammonium ($EtNH^{3+}$, NO_3^-), qui a un point de fusion de $12^\circ C$. Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [3].

Le mot liquide ionique se rapporte à des composés qui ont des températures de fusion au voisinage de température ambiante et sont uniquement constitués d'ions. Une propriété essentielle des liquides ioniques, comme pour les sels fondus, la gamme liquide de ces fluides est très étendue allant parfois jusqu'à 573 K [4]. Sauf les polymères, peu de fluides ont une gamme liquide aussi large à pression atmosphérique. Les liquides ioniques diffèrent des sels fondus non pas par cette gamme liquide étendue mais par leurs températures de fusion. C'est pourquoi dans la littérature de nombreux auteurs, pour définir les liquides ioniques, emploient les termes de

"room temperature molten salts" ou de "low temperature molten salts". Il est envisageable d'imaginer une grande quantité de combinaisons de cations et d'anions pour ainsi former des liquides ioniques (10^6 possibilités de combinaisons).

En général, les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique. Le choix d'ions pour former un liquide ionique va également entraîner un changement de ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, acido-basicité, ...) et présente des miscibilités sélectives avec de nombreux composés organiques ou inorganiques et des solvants polaires ou non-polaires. C'est pourquoi les liquides ioniques sont très souvent définis par le terme anglo-saxon de "Designer Solvents". Le fait de pouvoir ainsi modifier leurs propriétés, par un choix judicieux du cation et de l'anion, est un atout important d'un point de vue environnemental, les liquides ioniques sont considérés comme des fluides pour la "chimie verte" d'une part, puisqu'ils n'ont pas de tension de vapeur mesurable aux températures proches de l'ambiante et sont donc considérés comme non-volatils, donc non-polluants pour l'atmosphère [5]. Et d'autre part, puisque les liquides ioniques sont généralement non-inflammables et non explosifs avec la possibilité de les recycler après leur utilisation.

I.2.1. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques

Les principaux anions et cations sont représentés dans la figure I-2 :

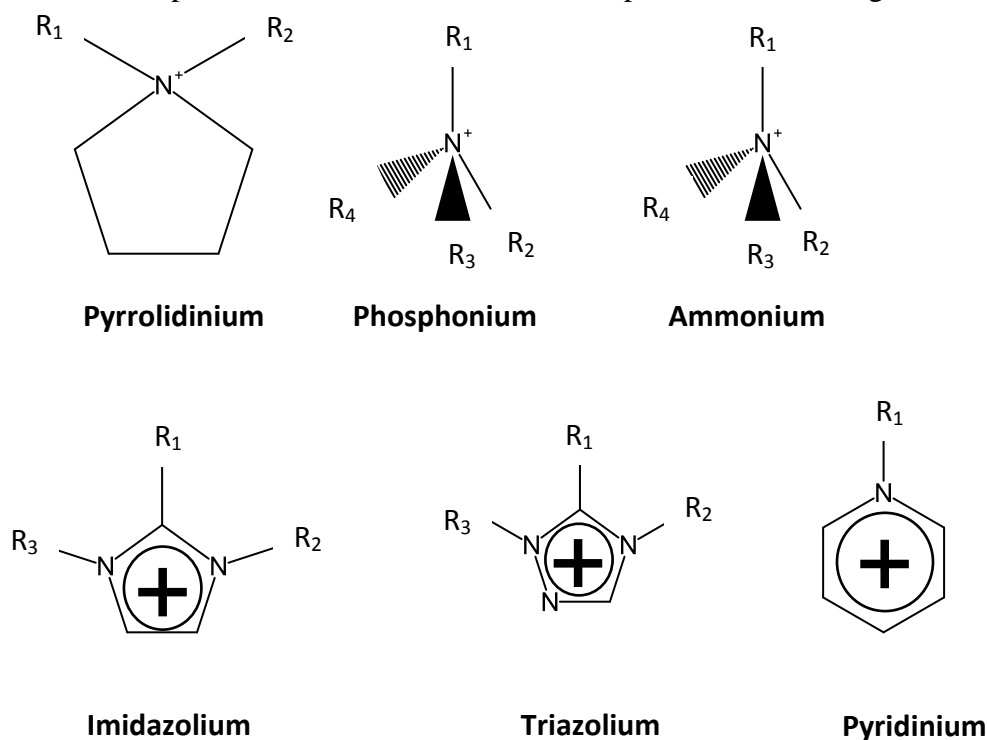


Figure I-2 : Les principaux anions et cations constituant les liquides ioniques.

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- ClO_4^- , $Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xEt_xCl_{(2x-1)}^-$, $CuCl_2^-$ $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^- (=OTs)$ $CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$, $CF_3SO_3^- (=OTf)$ $N(SO_2CF_3)_2^- (=NTf_2^-)$, BR_4^- , R_3BOH^-

Tableau I-1 : Les principaux anions et cations constituant les liquides ioniques.

I.2.2. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes et uniques qui font d'eux une classe de solvant très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, leurs caractéristiques physico-chimiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité et la conductivité dépendent fortement de la nature de la paire d'ions et de la pureté du liquide ionique. De ce fait, ce choix joue directement sur l'utilité qu'ils peuvent avoir en synthèse et catalyse.

I.2.4.a. Densité

La plupart des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densité comprises entre 1,0 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des cations imidazolium, la densité diminue quand la longueur de la chaîne alkyle augmente. Leur densité est reliée à l'encombrement du cation et de l'anion mais aucune règle empirique n'existe à ce jour.

I.2.4.b. Point de fusion

D'après la définition d'un liquide ionique, un sel fondu est considéré comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée entre autre par la structure des ions (symétrie) et les interactions entre eux (formation de liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals). Par exemple, l'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des liquides ioniques a été étudiée par Ngo et al [6]. Ils observent une diminution du point de fusion lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. Le point de fusion dépend également de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation [7].

Concernant l'effet de l'anion sur le point de fusion, les résultats indiquent que dans le cas des liquides ioniques constitués de cations imidazolium combinés avec des anions TfO⁻ ou NTf₂⁻, de faibles valeurs de points de fusion sont mesurées. Ce constat est probablement attribué

à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [8].

I.2.4.c. Viscosité

La viscosité des liquides ioniques est généralement supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium sont comprises entre 40 à 1000 mPa.s à température ambiante. Elles sont plus élevées que les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25 °C qui sont respectivement : 0,89 ; 16,1 et 934 mPa.s. La viscosité est évaluée essentiellement par leur capacité à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals. Une élongation de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de la viscosité. Pour un même cation, la viscosité diminue dans le sens : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$.

Une viscosité plus faible est observée dans le cas des liquides ioniques constitués de l'anion NTf_2^- en raison d'une délocalisation importante de la charge sur l'anion et d'un affaiblissement des liaisons hydrogène. [9]

I.2.4.d. Température de décomposition

Etant donné que les liquides ioniques présentent une faible tension de vapeur, leur température maximale d'utilisation est fixée par la température de décomposition.

Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas à 400 °C. [10]

Mais la nature de l'anion a aussi une influence sur la température de dégradation des liquides ioniques. En effet, les températures de décomposition les plus élevées sont observées pour des anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires selon l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

I.2.4.e. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est gouverné par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation. En règle générale, les liquides ioniques sont miscibles avec les solvants organiques polaires (alcools à courte chaîne, acétonitrile, THF, acétone, dichlorométhane et chloroforme).

En revanche, la plupart des liquides ioniques sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther. De plus, les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques. Cammarata et Al ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogène avec les anions [11]. La force

des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augment suivant l'ordre du fait de leur riche variabilité, les liquides ioniques peuvent être utilisés dans divers domaines d'applications.

I.3. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais dans lequel la probabilité qu'un électron peut contribuer à un courant électrique, même s'il est faible, est suffisamment importante. En autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle même s'il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

Ont des propriétés spécifiques qui leur permettent de se démarquer des autres matériaux :

I.3.1. Conductivité électrique variable

Les semi-conducteurs à l'état naturel sont de mauvais conducteurs parce qu'un courant nécessite le flux d'électrons, et les semi-conducteurs ont leurs bandes de valence remplies, empêchant l'entrée de nouveaux électrons. Il existe plusieurs techniques mises au point qui permettent aux matériaux semi-conducteurs de se comporter comme des matériaux conducteurs, tels que le dopage. Ces modifications ont deux résultats : de type **n** et de type **p**. Il s'agit respectivement de l'excès ou de la pénurie d'électrons. Un nombre déséquilibré d'électrons provoquerait le passage d'un courant à travers le matériau. [12]

I.3.2. Hétérojonction

Les hétérojonctions se produisent lorsque deux matériaux semi-conducteurs dopés différemment sont assemblés. Par exemple, une configuration pourrait consister en germanium dopé en **p** et en germanium dopé en **n**. Il en résulte un échange d'électrons et de trous entre les différents matériaux semi-conducteurs dopés. Le germanium dopé **n** aurait un excès d'électrons et le germanium dopé **p** aurait un excès de trous. Le transfert se produit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint par un processus appelé recombinaison, qui amène les électrons migrateurs du type **n** à entrer en contact avec les trous migrateurs du type **p**. Un produit de ce processus est constitué d'ions chargés, qui produisent un champ électrique. [12][13]

I.3.3. Electrons excités

Une différence de potentiel électrique sur un matériau semi-conducteur provoquerait un déséquilibre thermique et créerait une situation de déséquilibre. Ceci introduit des électrons et des trous dans le système, qui interagissent par un processus appelé diffusion ambipolaire. Chaque fois que l'équilibre thermique d'un matériau semi-conducteur est perturbé, le nombre de trous et d'électrons change. De telles perturbations peuvent se produire en raison d'une différence de température ou de photons, qui peuvent entrer dans le système et créer des électrons et des trous. Le processus qui crée et annihile les électrons libres et les trous est appelé génération et recombinaison. [13]

I.3.4. Emission de lumière

Dans certains semi-conducteurs, les électrons excités peuvent se recombiner en émettant de la lumière au lieu de produire de la chaleur [14] Ces semi-conducteurs sont utilisés dans la construction des diodes électroluminescentes et des points quantiques fluorescents.

I.3.5. Matériaux semi-conducteurs

Un grand nombre d'éléments et de composés ont des propriétés semi-conductrices, notamment. [15]

- Certains éléments purs se trouvent dans la colonne 14 du tableau périodique ; les plus importants sur le plan commercial sont le silicium et le germanium. Le silicium et le germanium sont utilisés ici efficacement parce qu'ils ont 4 électrons de valence dans leur enveloppe externe, ce qui leur donne la possibilité de gagner ou de perdre des électrons en même temps.
- Composés binaires, en particulier entre les éléments des groupes 13 et 15, tels que l'arséniure de gallium, les groupes 12 et 16, les groupes 14 et 16, et entre différents éléments du groupe 14, par exemple le carbure de silicium.
- Certains composés ternaires, oxydes et alliages.
- Semi-conducteurs organiques, constitués de composés organiques.

La plupart des matériaux semi-conducteurs courants sont des solides cristallins, mais des semi-conducteurs amorphes et liquides sont également connus. Il s'agit notamment de silicium amorphe hydrogéné et de mélanges d'arsenic, de sélénium et de tellure dans des proportions variées. Ces composés partagent avec des semi-conducteurs plus connus les propriétés de conductivité intermédiaire et de variation rapide de la conductivité en fonction de la température. Ces matériaux désordonnés n'ont pas la structure cristalline rigide des semi-conducteurs conventionnels comme le silicium. Ils sont généralement utilisés dans des structures à couches

minces, qui ne nécessitent pas de matériaux de qualité électronique supérieure, étant relativement insensibles aux impuretés et aux dommages dus au rayonnement.

I.3.6. Bandes d'énergie et conduction électrique

Les semi-conducteurs sont définis par leur comportement conducteur électrique unique, quelque part entre celui d'un conducteur et celui d'un isolant [16] Les différences entre ces matériaux peuvent être comprises en termes d'états quantiques pour les électrons, dont chacun peut contenir zéro ou un électron (selon le principe de Pauli). Ces états sont associés à la structure de bande électronique du matériau. La conductivité électrique est due à la présence d'électrons dans des états délocalisés (s'étendant à travers le matériau), mais pour transporter des électrons, un état doit être partiellement rempli, contenant un électron seulement une partie du temps [17] Si l'état est toujours occupé par un électron, alors il est inerte, bloquant le passage des autres électrons par cet état. Les énergies de ces états quantiques sont critiques, car un état n'est partiellement rempli que si son énergie est proche du niveau de Fermi.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé, en physique quantique des solides, à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

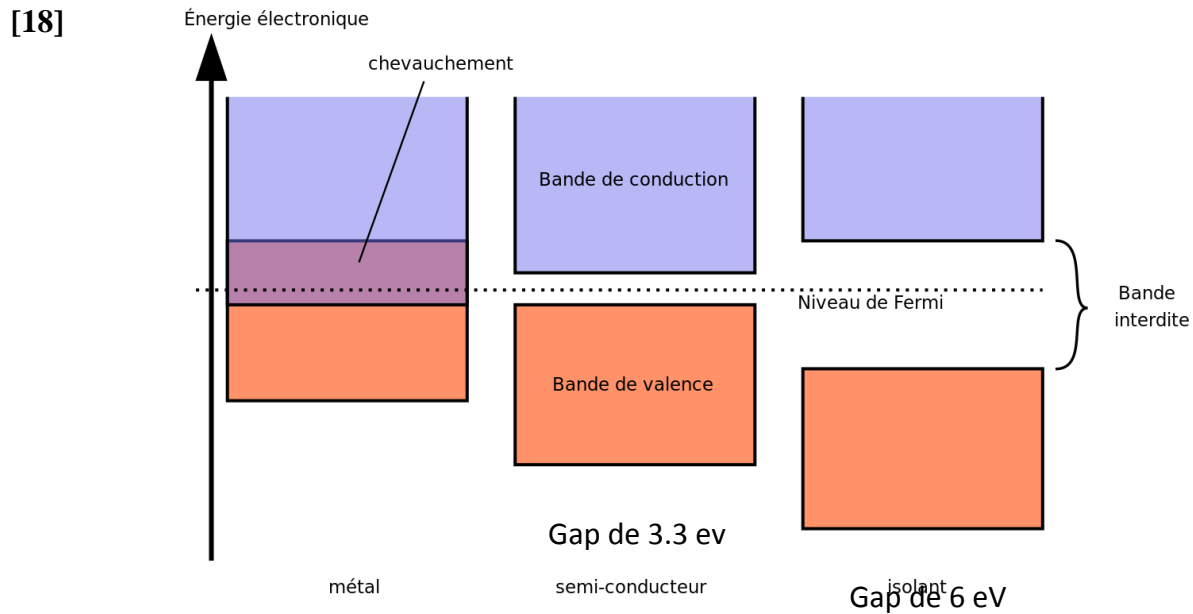


Figure I-3: La variation de la bande de conduction, la bande de valence et la bande interdite dans les trois types de matériaux

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle suggère qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- La dernière bande totalement remplie, appelée « bande de valence »
- La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap » la différence unique entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans les semi-conducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si l'on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

Parfois les impuretés aident à créer des semi-conducteurs de meilleure qualité, et le processus d'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur s'appelle le dopage.

I.4. L'Oxyde de Zinc

Quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». Ce corps blanc pulvérulent se nommait autrefois pour ses aspects floconneux et légers en latin pompholix, nihil album (blanc de rien des alchimistes), lana philosophica (laine philosophique). Il était alors considéré comme un corps "infusible et fixe".[19]

Depuis 1912, l'oxyde de zinc est étudié comme semi-conducteur. En 1960, ses bonnes propriétés piézoélectriques ont conduit à la première application électronique sous forme de couches minces.

I.4.1. Couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'un des plus importantes utilisations des semi-conducteurs c'est celle dans les cellules photovoltaïques, et l'oxyde de zinc est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés dans les couches minces et les cellules photovoltaïques :

I.4.2. Cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est un composant électronique qui, exposé à la lumière, produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. La puissance obtenue est proportionnelle à la puissance de la lumière incidente et dépend de l'efficacité de la cellule. Il fournit une tension continue et un courant le traverse, il est donc connecté à une charge électrique (généralement un onduleur, parfois une simple batterie électrique).

La filière photovoltaïque a finalement pris son envol grâce à la recherche spatiale et aux explorations menées pour améliorer l'approvisionnement en énergie des satellites. Les premières cellules ont été envoyées dans l'espace en 1958, fixées à l'extérieur du satellite Vanguard 1. Elles affichaient un rendement de 9 %, étaient composées de silicium et ont alimenté l'un des deux émetteurs radioélectriques embarqués à bord durant huit ans. Quant aux premiers panneaux solaires, ils ont été lancés dans l'espace en 1959. Ils étaient attachés sur le satellite Explorer 6.

L'usage des cellules photovoltaïques et des panneaux solaires qui leur sont associés s'est démocratisé à partir des années 1970 grâce à une diminution progressive de leur coût, ce qui a permis le développement d'installations domestiques. Pour ne citer qu'un chiffre, la production d'électricité à partir de l'énergie solaire a progressé de 15 % par an entre 1984 et 1996. Cette valeur a depuis fortement augmenté. [20]

I.4.3. Principe de fonctionnement

Dans un semi-conducteur exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante arrache un électron à la matrice, créant au passage un « trou ». Normalement, l'électron trouve rapidement un trou pour se recombiner, et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner en son milieu, aussi, il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile. L'une des solutions, couramment utilisée, pour extraire sélectivement les électrons et les trous utilise un champ électrique au moyen d'une jonction PN, entre deux couches dopées respectivement P et N.

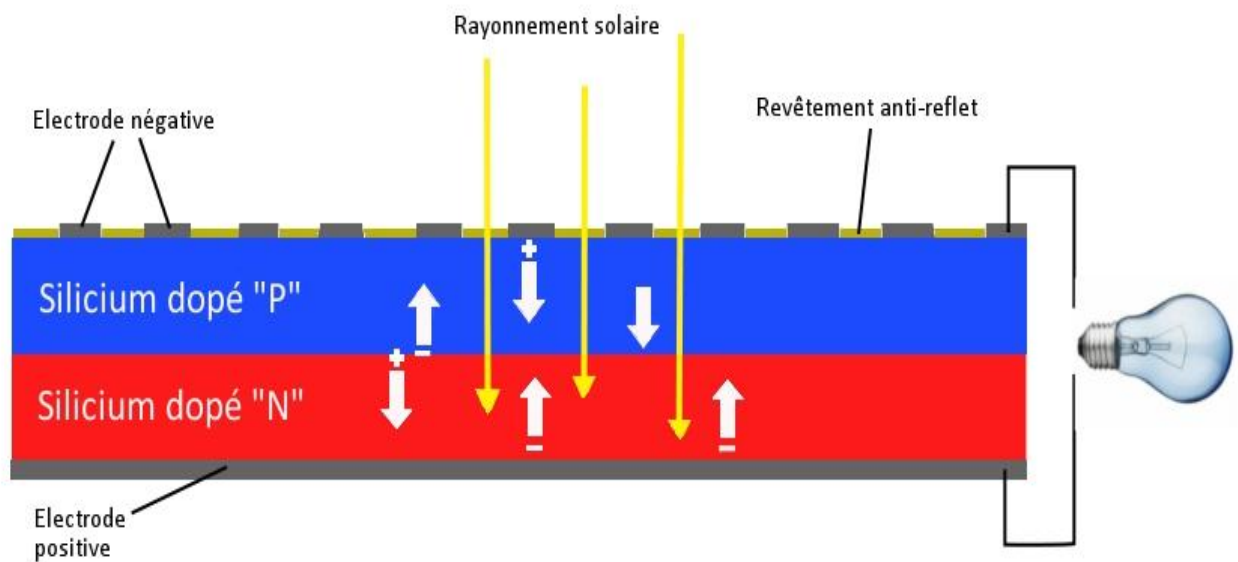


Figure I-4: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de Silicium

II.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques d'élaboration des matériaux ; en particulier celles qui nous a permis de préparer des échantillons sous forme de couches minces et de poudres. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous essayerons d'expliquer en les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés physico- chimiques des échantillons préparés.

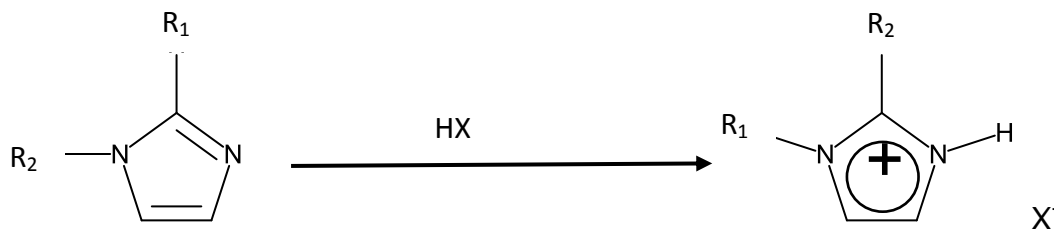
II.2. Synthèse des liquides ioniques

Deux types de réactions, de quaternisation ou d'échange anionique, sont utilisés pour la formation de liquides ioniques, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LIs dérivés d'imidazoliums.

II.2.1. Réactions de quaternisation

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

II.2.1.a La protonation des imidazoles par un acide

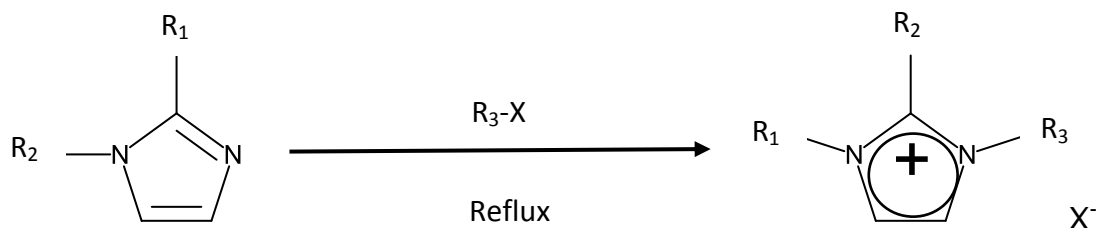


R_1 et $R_2 =$ alkyl, H (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_6 ...etc...)

$X = Cl$, NO_3 , BF_4 , PF_6

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position [21].

II.2.1.b Quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane



R₁ et R₂ = alkyl (CH₃, C₂H₅, C₃H₆...etc...)

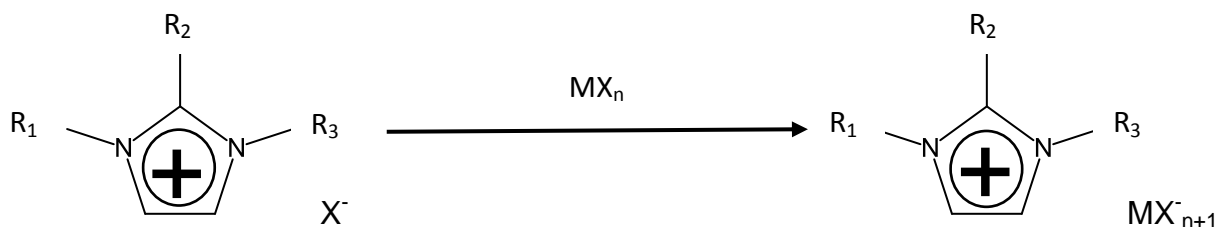
X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

Cette méthode nécessite beaucoup de temps même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [22] des ultrasons [23] ou en opérant sous pression. La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre : **Cl > Br > I**, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière.

II.2.2. Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique.

II.1.2.a Traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis

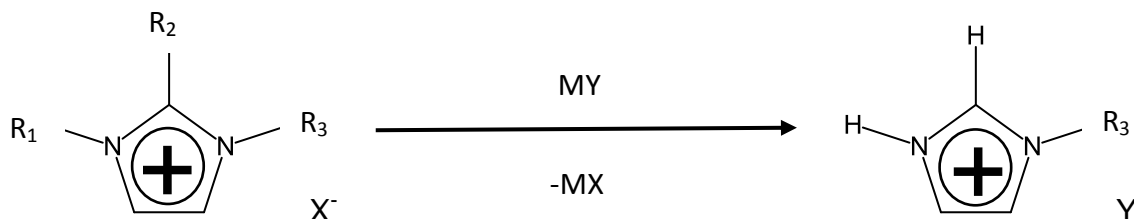


R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [24] Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

II.2.2. b réaction d'échange par métathèse d'anions



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiNTf₂, NaOTf, NaPF₆, NaBF₄

Cette réaction conduit aux LIs avec de bons rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

II.3. Sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). [25]

II.4. Dopage

Le dopage des semi-conducteurs est connu depuis longtemps de manière empirique dans des dispositifs tels que les détecteurs radio à cristal et les redresseurs au sélénium. En 1885, Shelford Bidwell et en 1930, le scientifique allemand Bernhard Gudden, déclarèrent chacun indépendamment que les propriétés des semi-conducteurs étaient dues aux impuretés qu'elles contiennent [26]. Le processus de dopage a été officiellement mis au point pour la première fois

par John Robert Woodyard, travaillant pour la société Sperry Gyroscope pendant la Seconde Guerre mondiale, avec un brevet américain délivré en 1950.

Les atomes suivent la règle de l'octet. Selon cette règle, les atomes sont stables lorsqu'il y a huit électrons dans leur couche de valence. Si ce n'est pas le cas, les atomes acceptent ou partagent facilement les atomes voisins pour obtenir huit électrons dans leur couche de valence. Lorsque nous insérons un élément pentavalent dans le réseau. Comme vous pouvez le voir sur l'image (Figure II-1: Type N), nous avons dopé le réseau de silicium avec du phosphore, un élément pentavalent. Maintenant, l'élément pentavalent a cinq électrons, il partage donc un électron avec chacun des quatre atomes de silicium voisins. Quatre atomes sont donc liés aux atomes de silicium du réseau. Cela laisse un électron supplémentaire. Cet électron excédentaire est libre de se déplacer et est responsable de la conduction. Par conséquent, un semi-conducteur extrinsèque de type N (type négatif) (le silicium dans ce cas) est fabriqué en dopant le semi-conducteur avec un élément pentavalent.

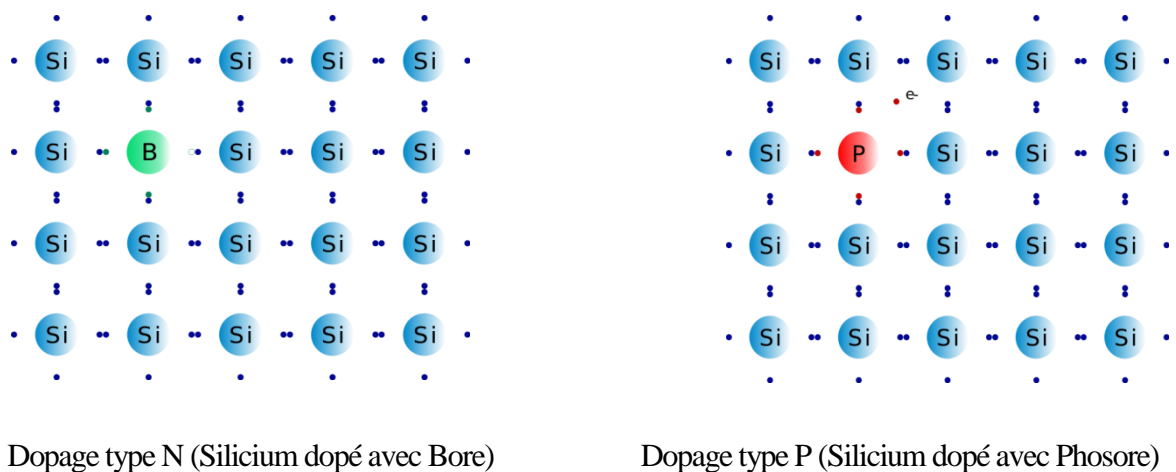


Figure II-1: Comparaison du dopage de type N et P

D'autres mots, la formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci tend à créer des états accessibles à l'intérieur de ces bandes interdites, rendant le gap plus

« Perméable ». Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (nommés « impuretés ») à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques. [27]

La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur.

-Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type **N**.

-Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type **P**.

Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

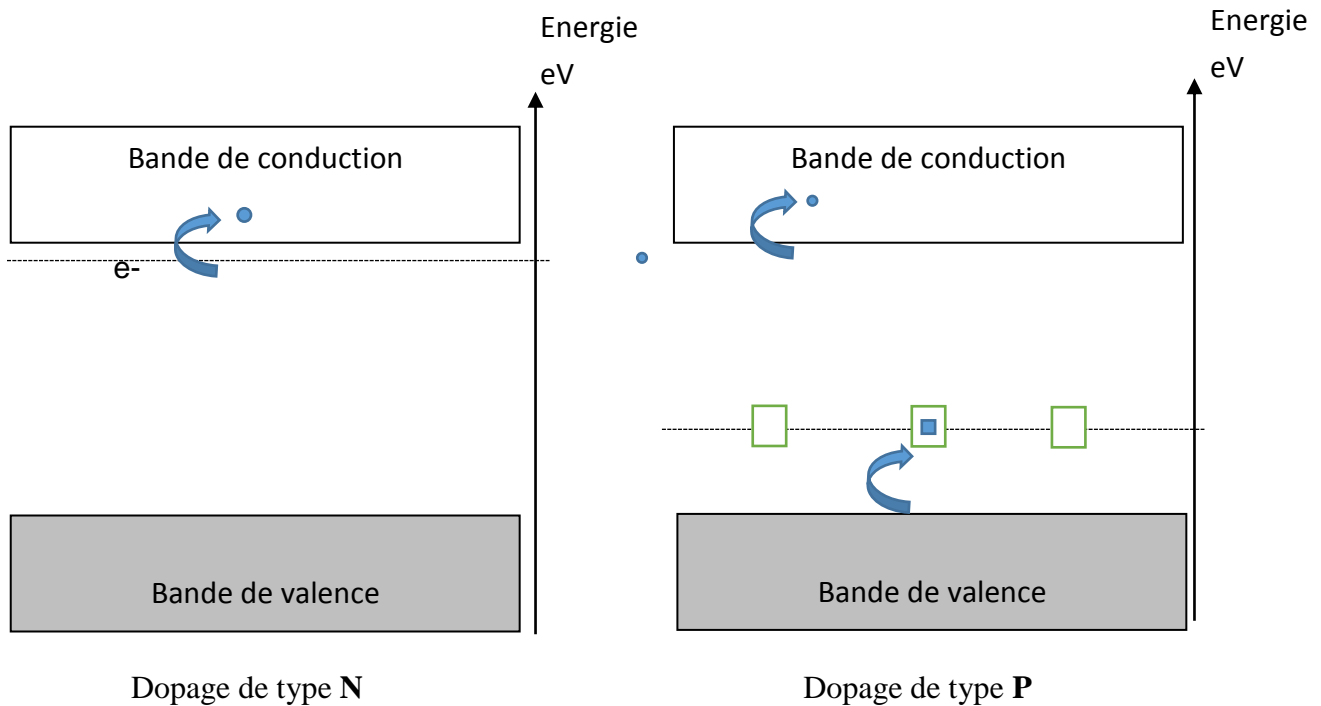


Figure II-2: La différence un dopage de type **P** et un autre de type **N**

II.5. Le " dip-coating "

Il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [28]. Dans ce cas, il s'agit d'une solution de ZnO obtenue par le protocole qui suit dans chapitre III.

Nous avons utilisé l'appareil de revêtement par trempage qui est disponible dans le laboratoire de recherche en physique de l'université d'Ibn Khaldoun - Tiaret.

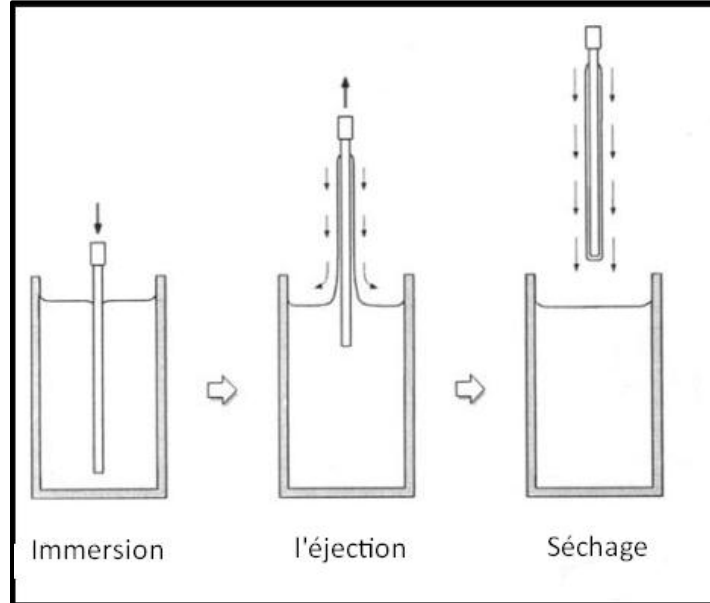


Figure II-3: Schéma de procédé de "dip-coating"

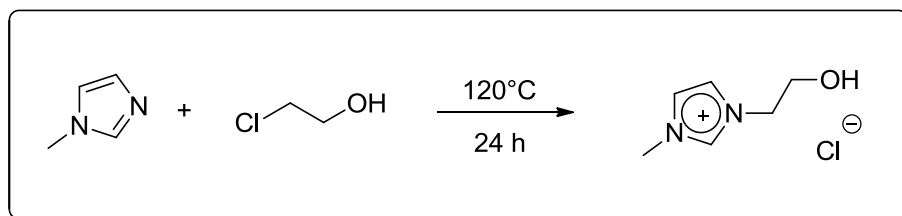
Partie A : Partie expérimental

Dans cette partie nous sommes intéressés à présenter la procédure expérimental qui a été suivie pour obtenir les matériaux utilisés dans ce travail

III.1. Synthèse de liquides ioniques

III.1.1. Synthèse de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

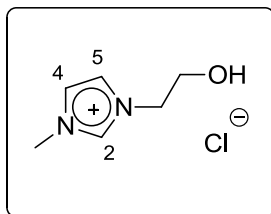
III.1.1. Réaction de quaternisation d'amine



Un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (37.6 mmol, 2.5 ml) et de 1-méthylimidazole (37.6 mmol, 3ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique.

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 20 ml) puis filtré sur verre fritté de porosité N°4. Le produit est finalement séché sous pression réduite afin d'éliminer les traces de solvant.

Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium :



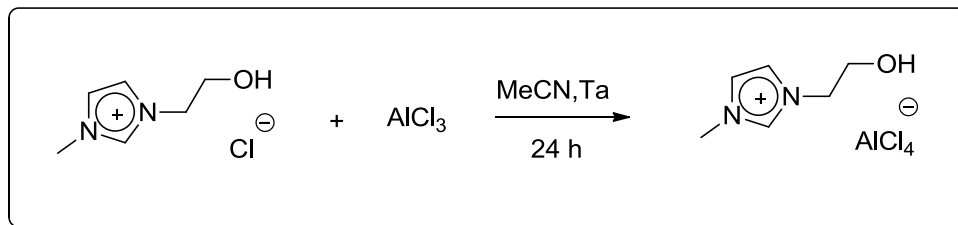
Rendement (%) : 98

Aspect : Solide beige

F (°C) : 57-59

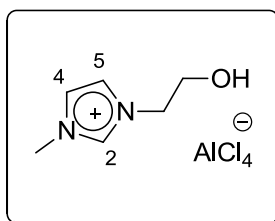
III.1.2. Synthèse de tétrachloaluminat de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

III.1.2.1. Réaction de métathèse anionique



Dans un ballon de 100 ml, on introduit le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (2.25 g, 14 mmol) et de trichlorure d'aluminium (3.73 g, 28 mmol) dans 50 ml d'acétonitrile. Le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante et à l'abri de l'air. Le brut est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

Tétrachloaluminat de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium



Rendement (%) : 98 **Aspect :** Liquide jaune

III.2. Synthèse de l'oxyde de Zinc

III.2.1. Préparation de la solution d'oxyde de zinc

Dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol-gel, pour préparer une solution pur d'oxyde de zinc (ZnO) nous avons dissous 108g d'acétate de zinc (Zn[OOCCH₃]₂) dans 1L de méthanol (CH₃ OH) Cette solution a été mélangée sous une agitation magnétique continu pendant 30 minutes, à une température de 60°C.

III.2.2. Dopage

Nous avons introduire une quantité de dopant (Li1 et Li2) à nos échantillons de l'oxyde de zinc pur obtenu à partir du protocole ci-dessus, le tableau ci-dessous qui représente la masse du dopants en grammes pour chaque concentration de dopant en ppm:

Li 1	Masse (g)	Li2	Masse (g)
40 ppm	0.0875	40 ppm	0.0204
80 ppm	0.0195	80 ppm	0.0841
140 ppm	0.1493	140 ppm	0.1450

Tableau III-1 : Masse des dopants

Partie B : Résultats et discussion

Dans cette partie nous parlerons des interprétations de la caractérisation des échantillons de l'oxyde de zinc pur et dopés avec les liquides ioniques

III.3. Diffraction des Rayons X

Les propriétés cristallographiques d'oxyde de zinc pur et dopé par deux liquides ioniques (Li1 et Li2), ont été étudiées par un diffractomètre en poudre de marque MiniFlex 600W (Rugaku), qui se trouve au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret.

La figure ci-dessous (Fig. III-1) représente les diffractogrammes RX, de l'ensemble de nos échantillons. A partir de ces spectres nous avons constaté que nos échantillons synthétisés par le procédé Sol-gel montrent une cristallinité importante. Tous les diffractogrammes présentent la phase Wurtzite du ZnO, ce qui confirmer par la carte **JCPDS N° : 36-1451**.

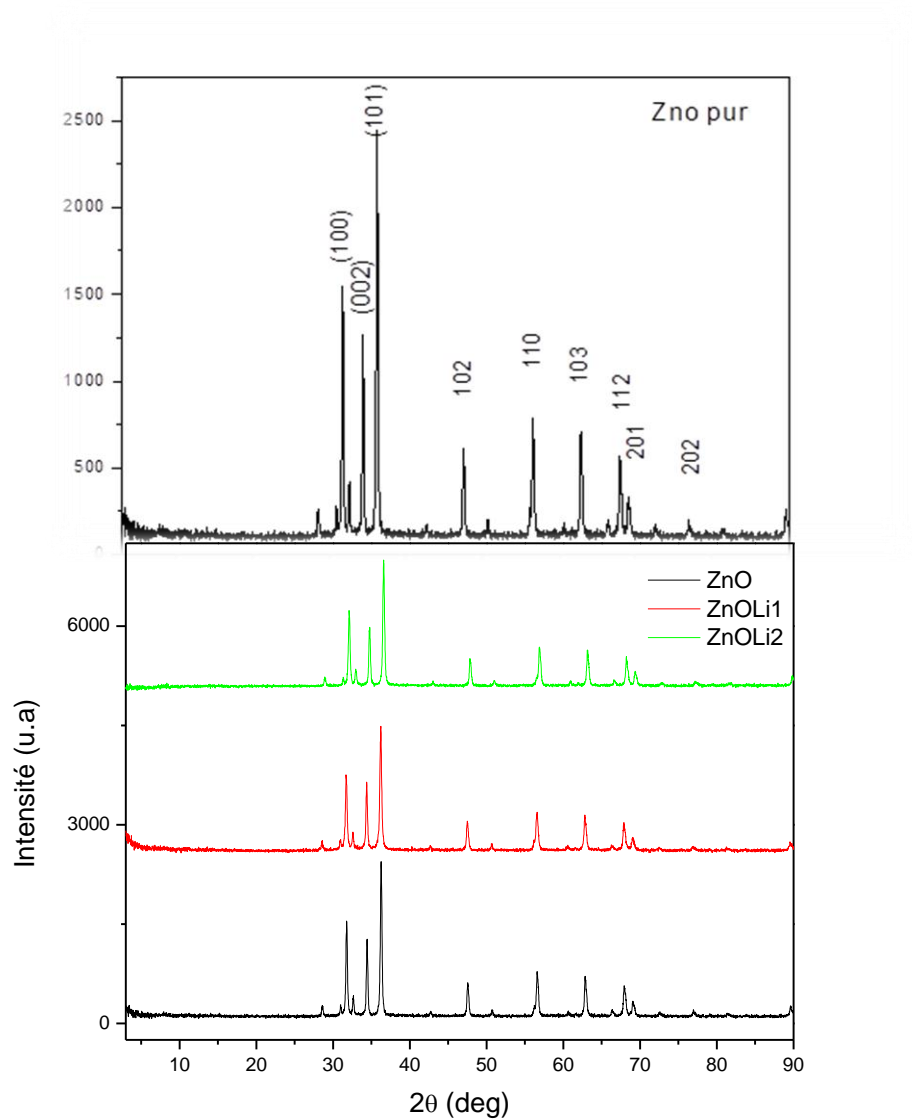


Figure III- 1: Diffractogrammes RX de la poudre du ZnO pur et dopé par différents types de liquides ioniques.

Nous remarquons qu'il n'y a pas de différences entre les spectres ce qui confirme que nous avons obtenu le correct produit.

La taille de particule de nos poudres synthétisées dans ce travail a été calculée en utilisant la relation de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

D (Å) : est la taille de particule.

λ (Å) : est la longueur d'onde ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

β (rd) : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du raie principal.

θ (deg) : est l'angle de diffraction

Les tailles de particules obtenues sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	D (Å)
ZnO	438.81
ZnO :Li1	315.45
ZnO :Li2	286.38

Tableau III-2 : Tableau qui représente les tailles des particules dans les échantillons de l'oxyde de zinc

Nous remarquons que la taille des particules diminue à mesure que nous dopons le ZnO, le dopage li2 donnant la taille de particule la plus petite.

III.4. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C ont été enregistrés à 300 MHz, à l'aide d'un appareil à transformée de Fourier BRUKER ARX 300 (Université d'ORAN). Le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN ^1H et ^{13}C est indiqué pour chaque spectre. Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en partie par million (ppm) pour la RMN du proton H^1 et du carbone C^{13} . Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux : **s** singulet, **sl** singulet large, **d** doublet, **t** triplet, **q** quadruplet, **m** multiplet

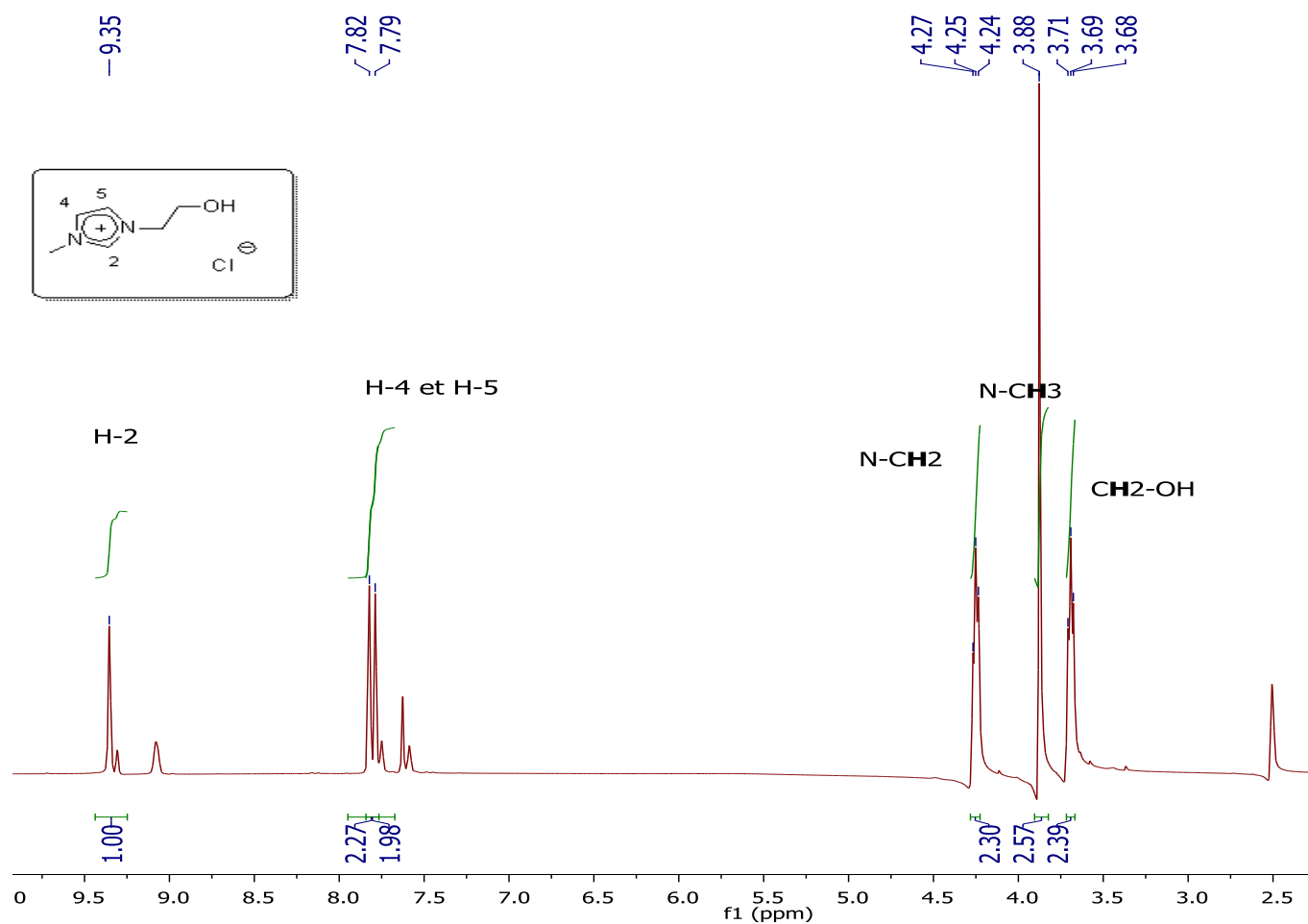


Figure III-2 : Spectre RMN ^1H du [EtOHMIM $^+$][Cl $^-$] dans DMSO.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO) : 9.35 (s, 1H, H-2); 7.82 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.79 (s, 1H, H-4 ou H-5); 4.25 (t, 2H, NCH₂); 3.88 (s, 3H, NCH₃); 3.69 (t, 2H, CH₂OH).

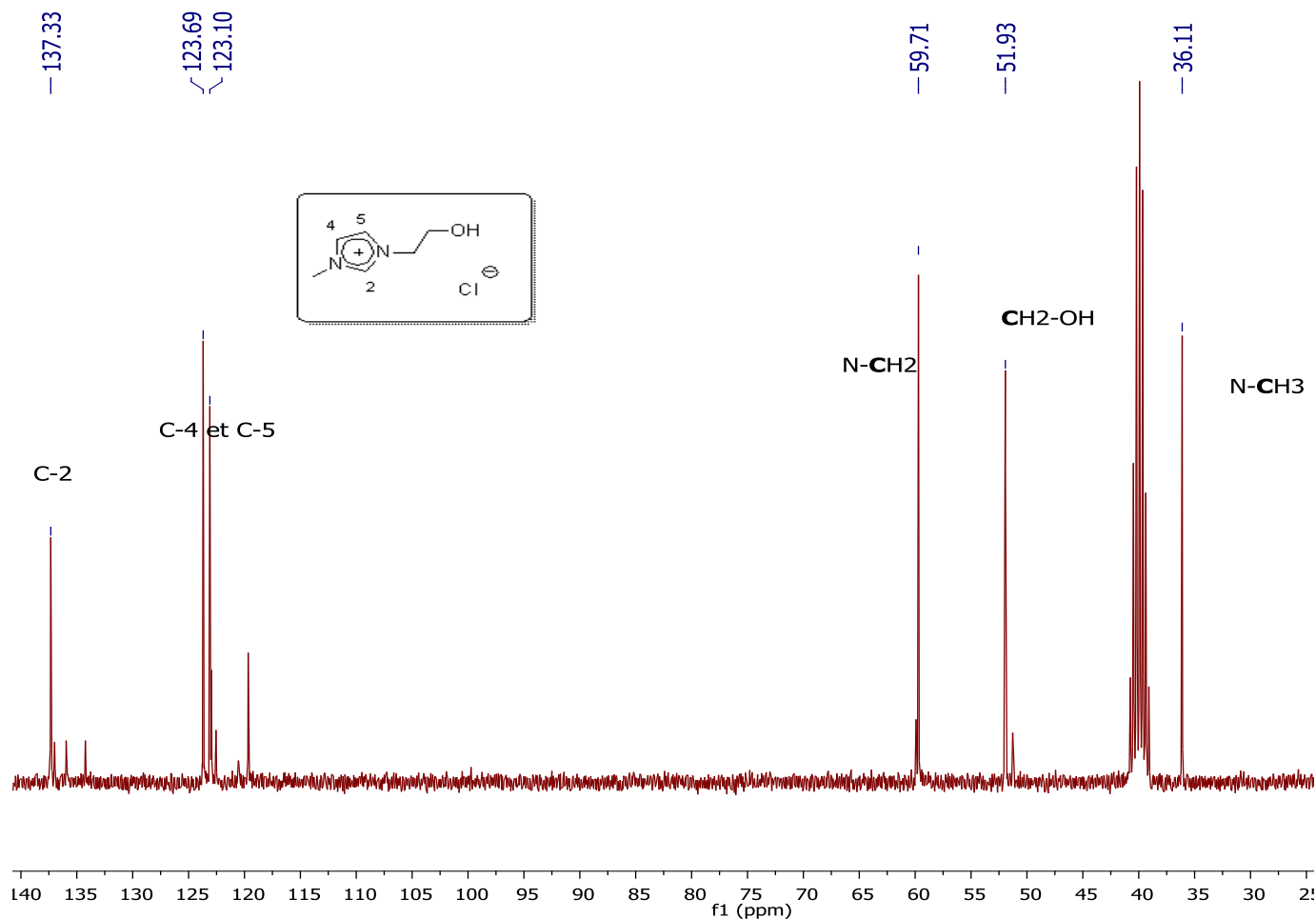


Figure III-3 : Spectre RMN ^{13}C du [EtOHMIM⁺][Cl⁻] dans DMSO.

RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO) : 137.33 (C-2); 123.69; 123.10 (C-4, C-5); 59.71 (N-CH₂); 51.93 (CH₂O); 36.11 (N-CH₃).

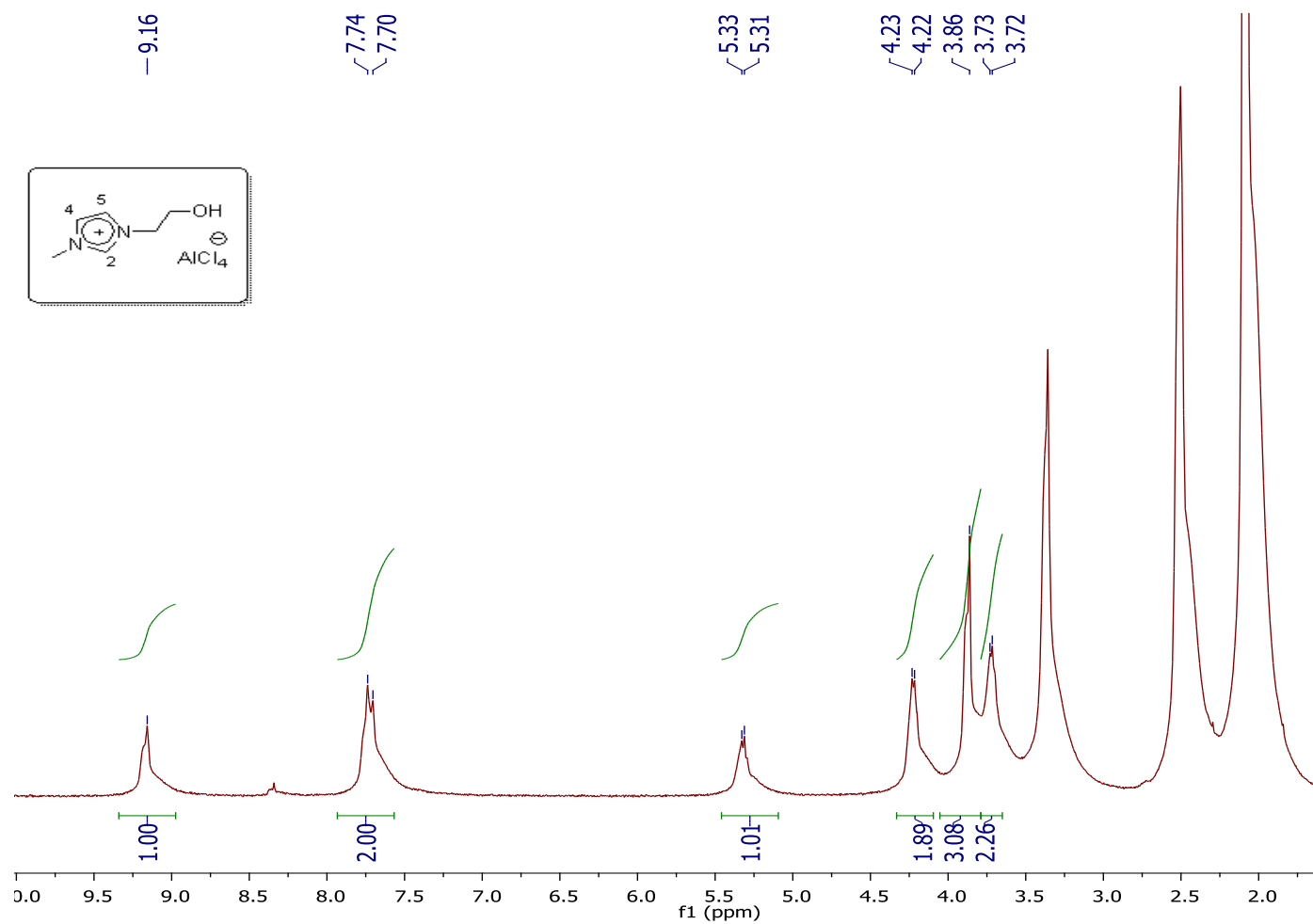


Figure III-4 : Spectre RMN ¹H du [EtOHMIM⁺][AlCl₄⁻] dans DMSO

RMN ¹H (300 MHz, DMSO) : 9.16 (s, 1H, H-2); 7.74 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.70 (s, 1H, H-4 ou H-5); 5.31 (t, 1H, OH); 4.22 (t, 2H, NCH₂); 3.86 (s, 3H, NCH₃); 3.72 (t, 2H, CH₂OH).

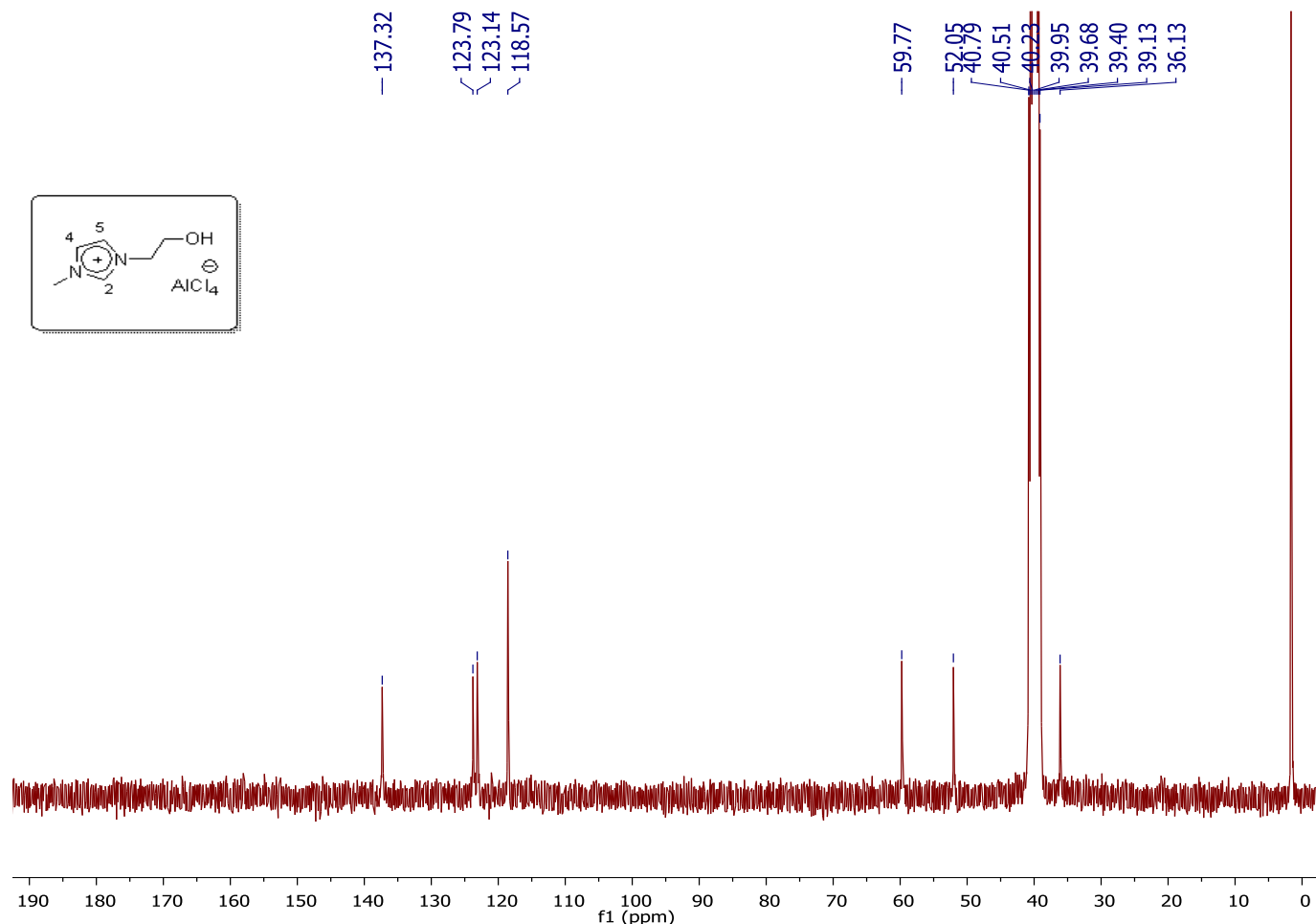
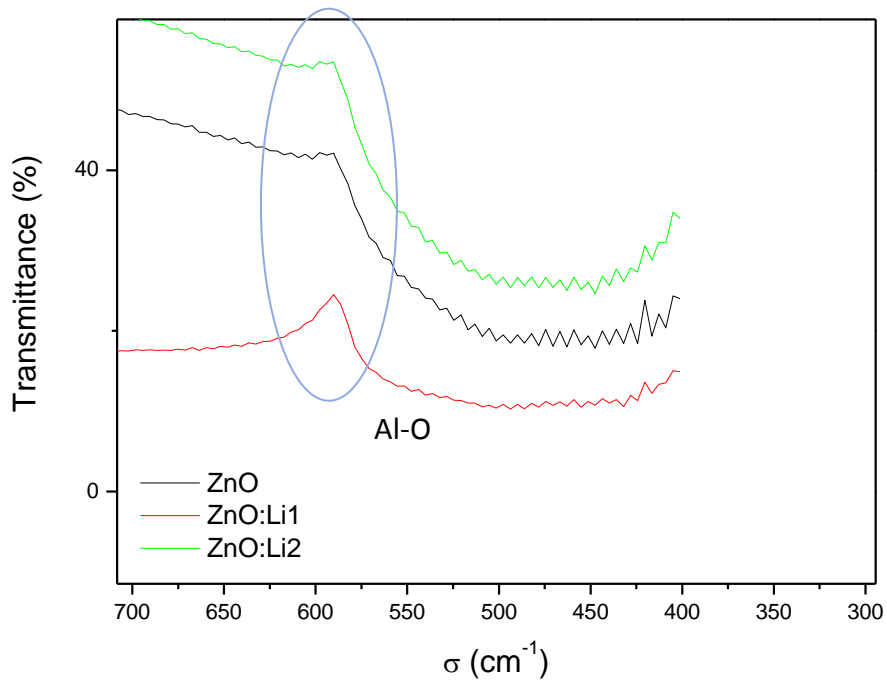
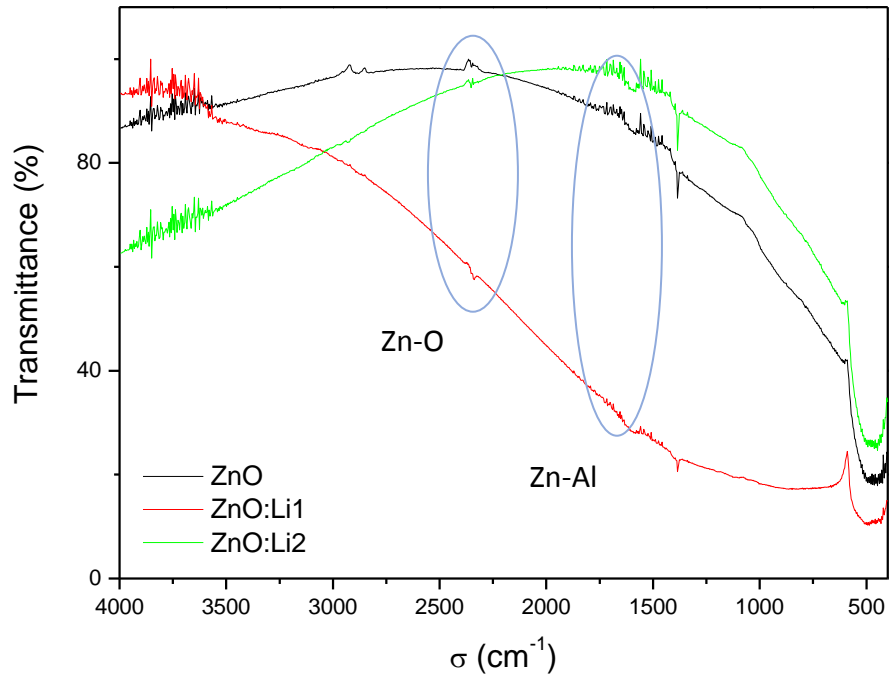


Figure III-5 : Spectre RMN ^{13}C du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{AlCl}_4^-]$ dans DMSO.

RMN ^{13}C (300 MHz, DMSO) :137.32 (C-2); 123.79; 123.14 (C-4, C-5); 59.77 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 52.05 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$); 36.13 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

III.5. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure ci-dessous (Fig. III- 6) représente la variation de la transmittance FT-IR des échantillons d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopés par différents genres des dopants. A partir de ces spectres on observe qu'il y a une forte absorption autour du 450 cm^{-1} au 600 cm^{-1} (région de la vibration du groupement Zn-O). Les fréquences de vibration de différents groupements existent dans nos échantillons sont listées dans le Tableau III-3



Figures III-6: Spectres de transmittance FT-IR des poudres ZnO pur et dopées.

De la figure III-6 ci-dessus nous remarquons que nous avons l'existence des liaisons les plus importantes confirmées, et alors l'insertion à réussite.

Les groupes	La fréquence de vibration	Références
Zn-O	2500-2000 cm^{-1}	[31]
Al-O	400-800 cm^{-1}	[32]
Zn-Al	2200-2400 cm^{-1}	[33]

Tableau III-3: Fréquences de vibration de différents groupements existent dans nos échantillons préparés par le procédé Sol-gel.

Dans le tableau III-3 ci-dessus nous avons utilisé des références d'autres travaux relatifs pour confirmer les résultats obtenus

III.6. Spectroscopie UV-Visible

Les figures ci-dessous (Figures : III-7,III-9,III-11,III-12) représentent la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ). Sept échantillons (purs et dopés) montrent une forte absorption dans le domaine UV [200-350 nm], en revanche, ils présentent une absorption presque nulle dans le domaine visible [400-800 nm].

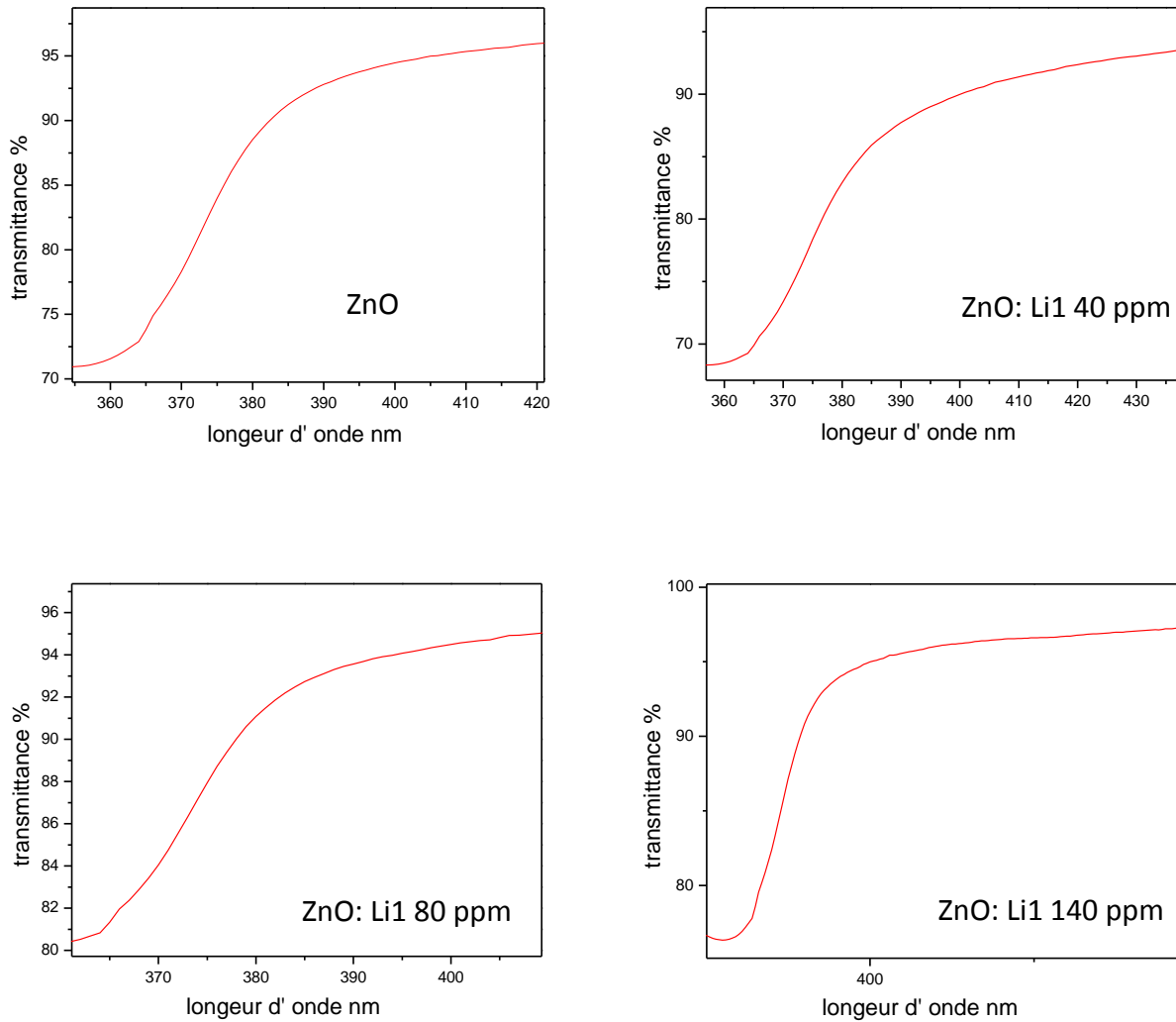


Figure III-7 : Spectres UV-Visible de transmittance en fonction du longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 1.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc, ce modèle donne la relation entre l'énergie du gap (E_g) et le coefficient d'absorption. Cette relation est donnée par :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.2})$$

avec : $\alpha(\text{cm}^{-1})$: le coefficient d'absorption ou absorptivité ($\alpha = -10 \ln(\text{transmittance}/100)$) .

h : le constant de planck. ($h = 6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$ J s)

ν (cm) : La longueur d'onde.

E_g (eV) : Est une bande interdite optique de l'échantillon.

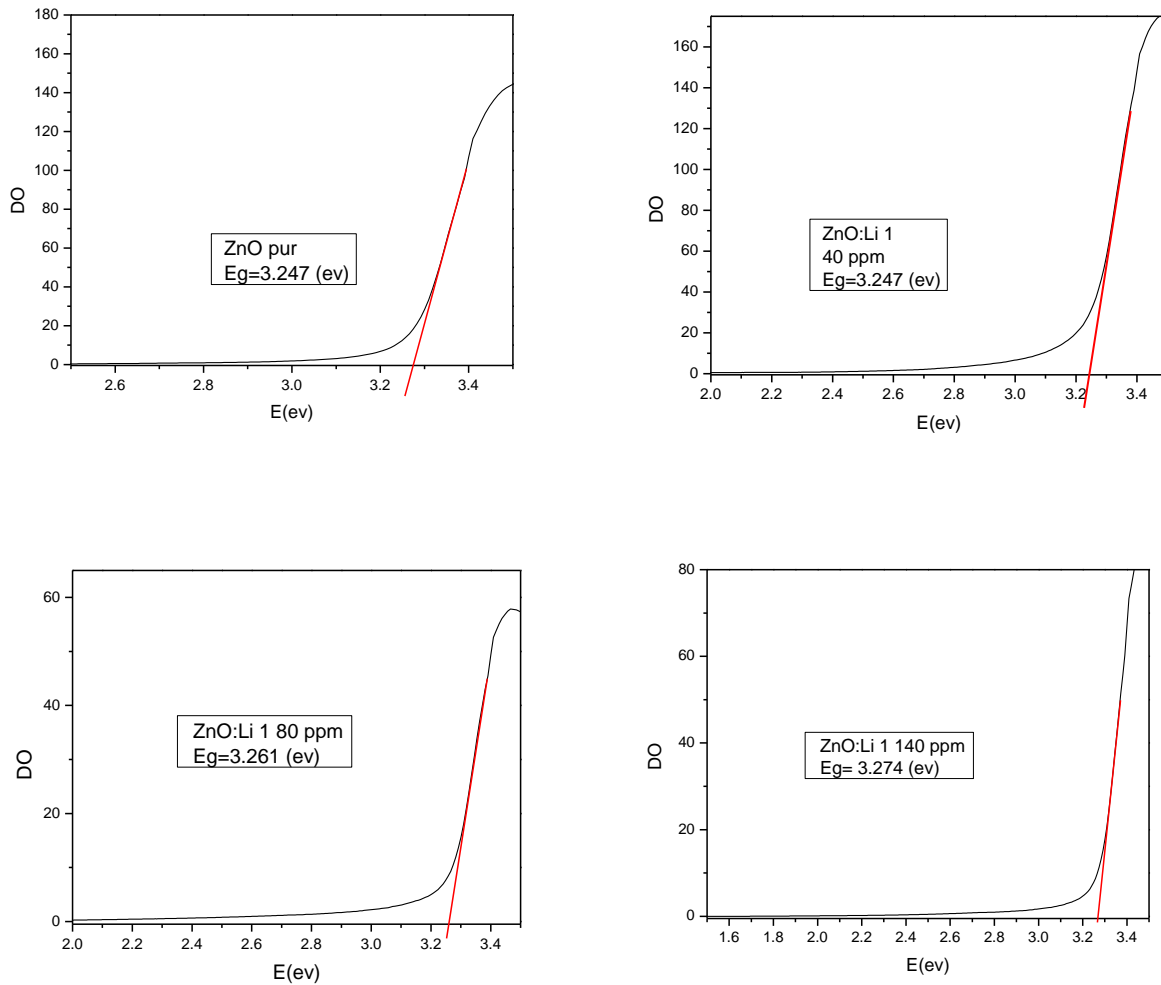


Figure III-8 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie (eV) pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 1.

Echantillon	Energie (eV)
ZnO	3.247
ZnO : Li1 40 ppm	3.247
ZnO : Li1 80 ppm	3.261
ZnO : L1 140 ppm	3.274

Tableau III-4 : les énergies de gap des échantillons de ZnO Pur et dopés avec liquide ionique 1. À partir du tableau III-4 ci-dessus, nous remarquons une diminution de l'énergie de gap dans l'échantillon de Li1 de quantité de 80 ppm, et une diminution dans l'échantillon de Liquide ionique 1 140 ppm.

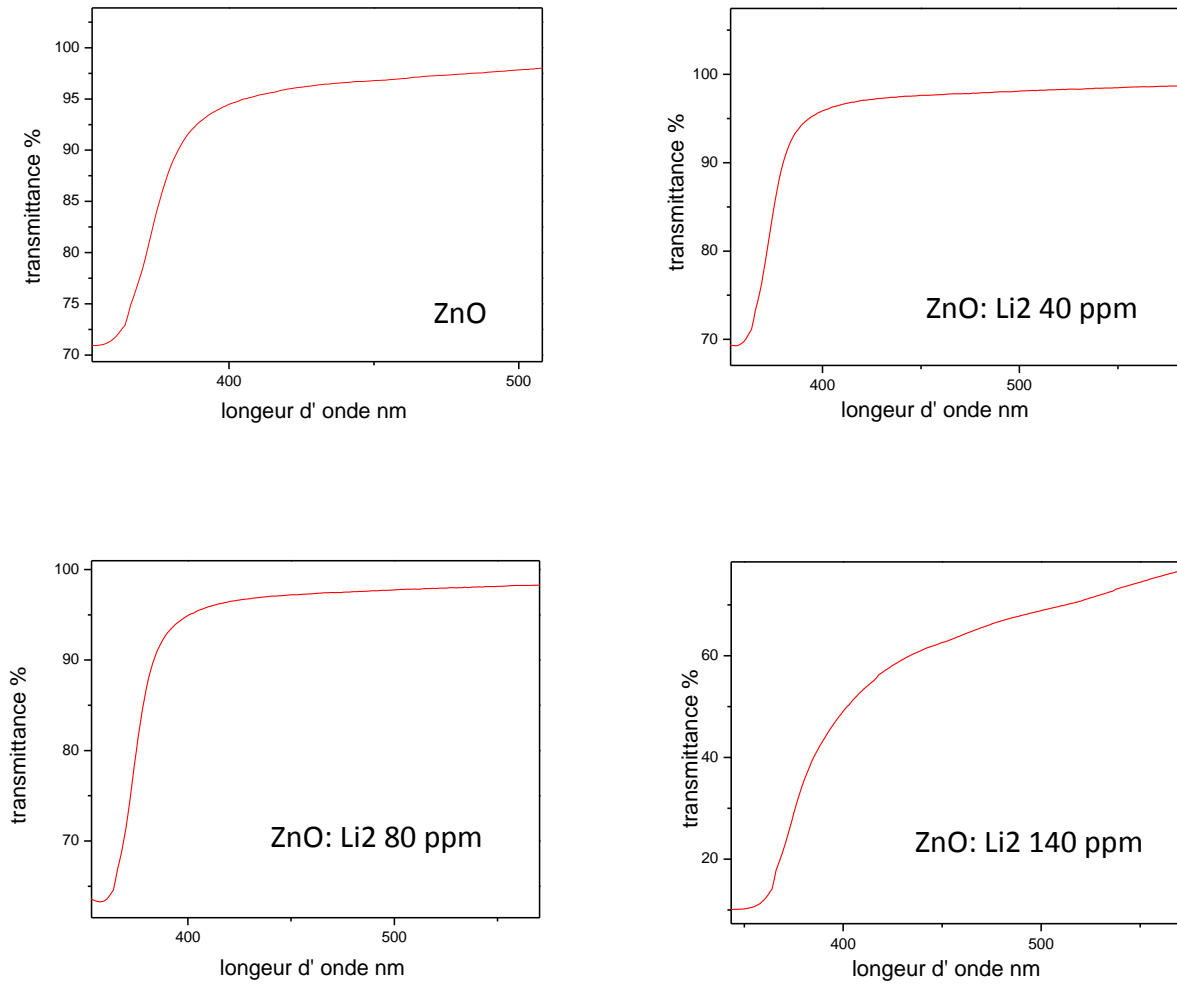


Figure III-9 : Résultats de spectroscopie UV-Visible de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 2.

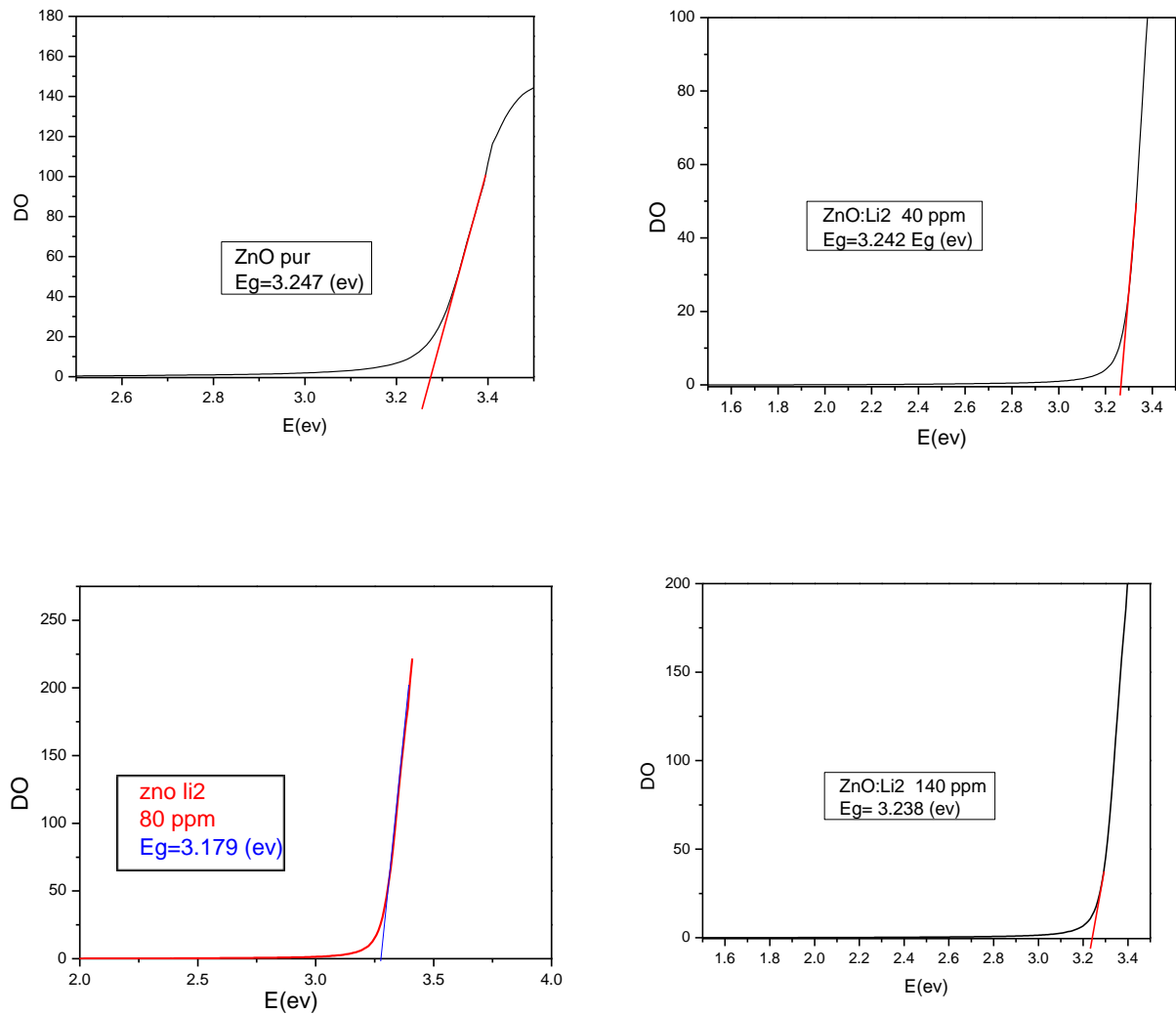


Figure III-10 : La densité optique en fonction de l'énergie (eV) pour les échantillons de ZnO pur et dopé avec le liquide ionique 2.

Echantillon	Energie (eV)
ZnO	3.247
ZnO : Li2 40 ppm	3.242
ZnO : Li2 80 ppm	3.179
ZnO : Li2 140 ppm	3.238

Tableau III-5 : Les énergies de gap des échantillons de ZnO Pur et dopés avec liquide ionique 2.

à partir du tableau III-5 ci-dessus, nous remarquons une diminution de l'énergie de l'écart dans l'ensemble des quantités de dopage pour le liquide ionique 2

Pour mieux voir l'influence de la concentration de liquides ioniques 1 et 2 sur les propriétés optiques du ZnO, la figure ci-dessous représente la superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les trois échantillons de chaque dopant respectivement.

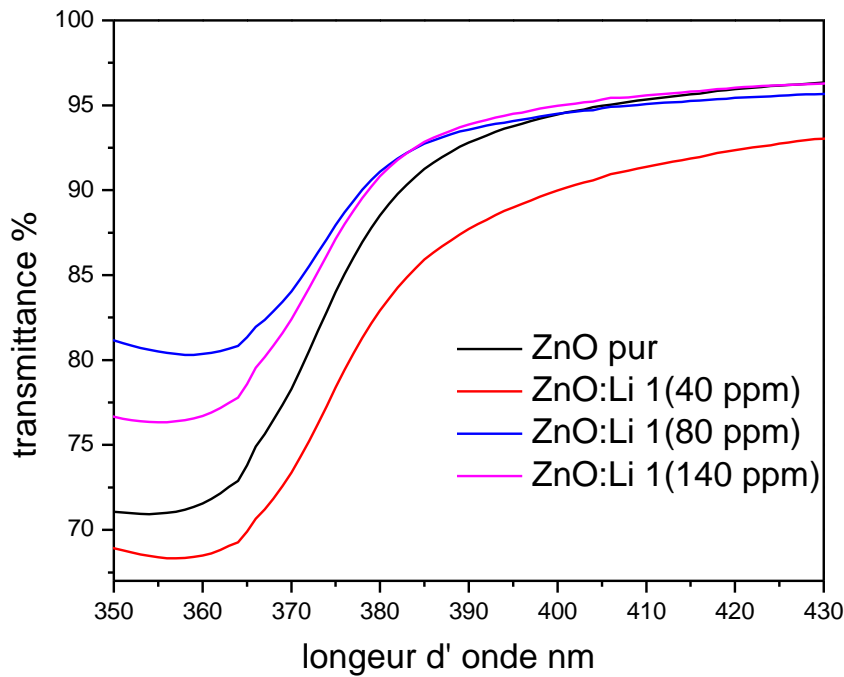


Figure III-11 : La superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopés avec Li 1.

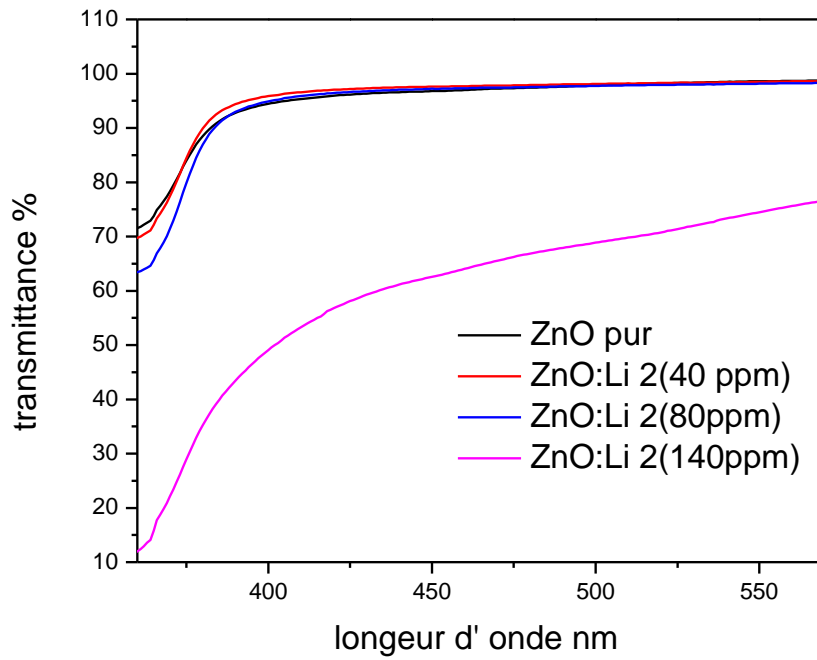


Figure III-12 : La superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de ZnO pur et dopés avec Li 2.

Nous remarquons une variation évidente de l'énergie de l'entrefer à travers les échantillons d'oxyde de zinc pur et dopés, qui peut être résumée dans la figure ci-dessous

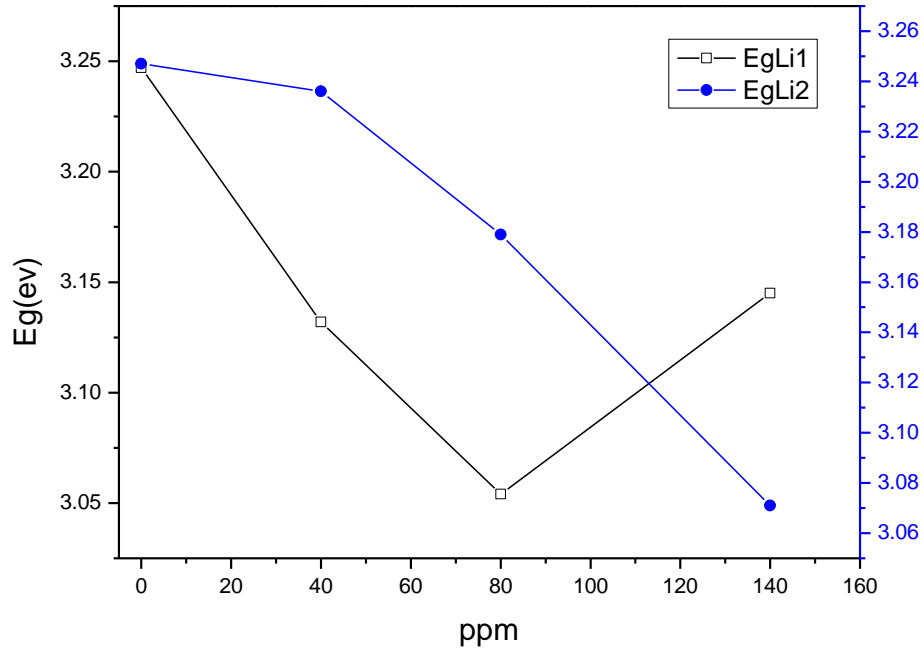


Figure III-13 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration des dopants.

Conclusion générale

Afin d'étudier l'influence du dopage par des liquides ioniques sur les propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO) ; Nous avons élaboré des échantillons du ZnO pur et dopés avec différentes concentrations de ce type de dopants par le procédé Sol- gel.

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont directement influencées par la présence des défauts et surtout les impuretés chimiques à l'intérieur du matériau ; la meilleure stratégie de contrôler et de suivre les traces de ces espèces chimiques est la caractérisation de l'échantillon synthétisé.

L'utilisation des différentes techniques de caractérisation disponibles au niveau de notre université a permis de récolter les points suivants :

- A partir des résultats obtenus par la caractérisation UV-Visible nous avons observé une transmittance importante dans la région visible pour tous les échantillons purs et dopés.
- Les valeurs du gap optique obtenues montrent que nos échantillons appartiennent à la famille des semi-conducteurs à grand gap.
- Nous pouvons conclure que le dopage de l'oxyde de zinc avec des liquides ioniques a donné des résultats positifs en ce qui concerne l'efficacité de la conductivité car il a montré une réduction de l'énergie du gap optique, ce qui confirme leur rôle important dans le domaine d'énergie solaire.
- Les différentes liaisons chimiques présentent dans nos échantillons (Zn-O, Al-O) ont été déterminées par la spectroscopie FT-IR.
- La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés par le procédé Sol gel a été effectuée par la méthode diffraction de rayons X sur poudres en se basant sur la carte JCPDS: **36-1451** nous avons constaté que nos échantillons présentent une bonne cristallinité et cristallisent dans la phase hexagonale de type wurtzite.
- Les valeurs de la taille de particule (D) ont été calculées en utilisant la relation de Debye et Scherrer ; Les valeurs de ces tailles de particule pour le : ZnO : Li1 est 315.45 Å et pour ZnO : Li2 est 286.38 Å.