



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Amar Telidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

## **MEMOIRE DE MASTER**

Présenté par : **LAKHDARI ZINELAABIDINE**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement**

### **Thème**

**Préparation et caractérisation des couches minces PANI/ZnO**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
<b>Taouti mohamed</b>	Professeur	Président
<b>Belhadj Soraya</b>	Doctorat	Examineur
<b>Zoukel Abdelhalim</b>	Professeur	Rapporteur
<b>Hannachi Manelle</b>	Doctorat	Co-rapporteur

**Promotion : JUIN 2024**



# **Dédicace**

***Je dédie humblement ce travail :***

*À ma très chère mère et à mon cher père, qui  
m'ont soutenu dans tous les aspects de ma  
vie, en particulier mes études. À vous,  
maman et papa, je vous adresse mille mercis.*

*À mes très chers frères et à mes très  
Chères sœurs*

*À ma chère épouse, pour son soutien  
indéfectible tout au long de mes études.*

*À mes enfants Hamoudi et Boutheina*

***À toute ma famille***

# Remerciements

*Tout d'abord, louange à Allah qui nous a guidés sur le droit chemin tout au long de ce travail et nous a inspiré dans nos démarches. Sans Sa miséricorde, ce travail n'aurait pas pu aboutir.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **ZOUKEL ABDELHALIM** et au **Dr. M. Hannachi** pour leur encadrement, leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de cette étude.*

*Je n'oublie pas l'équipe du plateau technique d'analyse chimico-physique de Laghouat, comprenant les agents, les administrateurs, les chercheurs, les ingénieurs et les techniciens, pour leur collaboration précieuse.*

*Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail*

## **Nomenclature :**

**ZnO** : Oxyde de zinc

**ZnO-T**: Oxyde de Zinc tétrapode

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**PANI** : polyaniline

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**PLD** : Dépôt laser pulsé

**UV-Visible** : Ultraviolet visible

**MEB** : Microscope électronique à balayage

**Eg** : Energy de gap

**eV**: electron volt

**TM**: Transmittance max

**Tm**: Transmittance min

**h**: Constante de Planck soit  $6,63.10^{-34}$  J.S

**v**: fréquence en Hz

**$\lambda$**  :Longueur d'onde

**$\alpha$**  :Coefficient d'absorbance

## Liste des Tableaux

<b>Tableau</b>	<b>N ° Page</b>
<i>Tableau I.1 : principales caractéristiques cristallographiques du ZnO</i>	3
<i>Tableau I.2 : Matériau tétrapode ZnO : aperçu des mots-clés d'application dans divers domaines</i>	8
<i>Tableau I.3 : Les différents domaines d'application de PANI</i>	11
<i>Tableau II.1 : Spécification appareil Ossila slot die coater</i>	15

## Listes des Figures

Figure	N ° Page
<b>Figure I.1</b> : Tableau périodique de Mendeleïev (1869)	1
<b>Figure I.2</b> : Structures cristallines de ZnO	2
<b>Figure I.3</b> : structure cristallographique de ZnO et diffractogramme simulé des rayons X correspondants	3
<b>Figure I.4</b> : Différentes formes de nanostructures de ZnO	4
<b>Figure I.5</b> : morphologie d'oxyde de zinc Tétrapode	6
<b>Figure I.6</b> : Schéma de la croissance des tétrapodes d'oxyde de zinc à partir de poudres de Zn et photo de tétrapodes de ZnO synthétisés	7
<b>Figure I.7</b> : Formule générale de la polyaniline	9
<b>Figure II.1</b> : Sonificateur	13
<b>Figure II.2</b> : Schéma de principe de la méthode slot die coater	14
<b>Figure II.3</b> : Ossila slot die coater	15
<b>Figure II.4</b> : Microscope électronique à balayage	16
<b>Figure II.5</b> : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis	17
<b>Figure II.6</b> : la spectroscopie UV-Vis (Shimadzu UV-1900)	17
<b>Figure II.7</b> : étape déposition couche mince ZnO-T	19
<b>Figure II.8</b> : étape déposition couche mince PANI	20
<b>Figure II.9</b> : étape déposition couche mince ZnO-T/PANI	21
<b>Figure III.1</b> : morphologie des couche minces de ZnO-T(a); PANI(b);ZnO-T/PANI(c)	24
<b>Figure III.2</b> : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais	25
<b>Figure III.3</b> : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur	26
<b>Figure III.4</b> : variation de transmittance en fonction de ZnO-T(a) ; PANI (b); ZnO-T/PANI (c)	27
<b>Figure III.5</b> : Détermination de l'épaisseur de ZnO-T(a) ; PANI(b) ; ZnO-T/PANI(c)	28
<b>Figure III.6</b> : Évolution du gap optique des films de ZnO-T(a) ; PANI(b) ; ZnO-T/PANI(c)	29

## SOMMAIRE

Introduction.....	I
Chapitre I : étude bibliographique.....	1
I.1 Oxyde de Zinc (ZnO) : .....	1
I.1.1 propriétés du ZnO :.....	2
I.1.1.1 Propriétés cristallographiques :.....	2
I.1.1.2 Propriétés électriques de ZnO : .....	4
I.1.1.3 Propriétés optiques de ZnO : .....	4
I.1.2 Les différentes formes nanostructure de ZnO : .....	4
I.1.2.1 Applications de l'oxyde de zinc .....	5
I.1.2.1.1 Application de ZnO sous forme de poudre .....	5
I.1.2.1.2 Application de ZnO sous forme des couches minces : .....	5
I.1.3 Oxyde de Zinc Tétrapode ZnO-T :.....	6
I.1.3.1 Synthèse de ZnO-T :.....	7
I.1.3.2 Choix d'oxyde de zinc ZnO tétrapode :.....	7
I.1.3.3 Application ZnO-T :.....	8
I.2 Polyaniline (PANI) .....	9
I.2.1. Formes de la polyaniline .....	9
I.2.2. Synthèse de la polyaniline :.....	10
I.2.3 Propriétés de la polyaniline :.....	10
I.2.4 Application de la polyaniline .....	11
Chapitre II : étude expérimentale .....	13
II.1 Matériaux et produits :.....	13
II.1.1 Sonificateur : .....	13
II.1.2 Slot die coater :.....	14
II.1.3 Le microscope électronique à balayage (MEB) : .....	16
II.1.4 La spectroscopie UV-Visible :.....	17
II.1.5 produits chimiques utilisées :.....	18
II.2. Méthodes : .....	18
II.2.1. Méthode utilisée : Slot die coating : .....	18
II.2.1.1. Dépôt des couches :.....	19

<b>a-Déposition couche de ZnO-T :</b> .....	<b>19</b>
<b>b-Déposition couche de PANI :</b> .....	<b>20</b>
<b>c-Déposition couche ZnO-T/PANI :</b> .....	<b>21</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b> .....	<b>23</b>
<b>III. Résultats et discussions</b> .....	<b>23</b>
<b>III.1 Morphologie des couche minces (analyse par MEB)</b> .....	<b>23</b>
<b>III.2. Analyse par UV-Visible</b> .....	<b>25</b>
<b>III.2.1 Détermination de l'épaisseur par les franges d'interférence :</b> .....	<b>25</b>
<b>III.2.2 Gap photonique :</b> .....	<b>29</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques :</b> .....	<b>35</b>

# Introduction

---

## Introduction

L'élaboration de couches minces par divers procédés de dépôt a suscité un grand intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années ; Afin d'optimiser la surface des matériaux, dans le but de leur conférer des propriétés superficielles spécifiques.

Le monde est de plus en plus envahi par les oxydes semi-conducteurs en couches minces en raison de leur caractère extraordinaire ; Leur contribution et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalité nanométrique; il y a eu une recherche approfondie dans ce contexte sur l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique en utilisant des couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants, ce qui a entraîné la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques, Parmi eux, on peut citer les diodes électroluminescentes, les lasers, les cellules photovoltaïques et les capteurs qui ont une couche sensible.

Le semi-conducteur ZnO a suscité une grande attention en raison de ses propriétés optiques , piézoélectriques et magnétiques ; Il s'auto-assemble également facilement dans une famille de structures nanocristallines comme ZnO-T ; ce dernier a une grande portée d'application : la piézoélectricité, l'optoélectronique, la détection des gaz ainsi que le domaine biomédical comme couches antibactériennes [1].

Les polymères ont des propriétés mécaniques spécifiques telles que leur grande flexibilité, leur résistance aux chocs, leur vieillissement et leur résistance à la fatigue ; et chimiques (résistance à l'abrasion et aux agents chimiques) suscite un intérêt croissant dans l'industrie pour résoudre des problèmes techniques de plus en plus complexes dans divers domaines aussi exigeants que l'automobile, l'aéronautique...etc. Parmi les polymères semiconducteurs utilisé dans les déférentes domaines, on cite la polyaniline (PANI).

Notre travail est divisé en trois chapitres, qui peuvent être comme suit :

Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, nous avons donné des généralités sur l'oxyde de zinc, ses structures et ses formes de ZnO-Tétrapode, et leurs propriétés et leurs applications ; ainsi que le polymère semi-conducteur polyaniline (PANI) et leurs propriétés et leurs applications et dans le 2<sup>ème</sup> chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette étude (la polyaniline et le ZnO-T), ainsi que la méthode utilisée pour la déposition des couches mince et les différentes techniques de caractérisation de ces matériaux et le 3<sup>ème</sup> chapitre a porté sur les résultats expérimentaux et suivi d'une conclusion générale.



*Chapitre I :*  
*Etude Bibliographique*

# Chapitre I : étude bibliographique

## I.1 Oxyde de Zinc (ZnO) :

ZnO est présent dans la couche terrestre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de Manganèse et d'autres éléments. Toutefois, dans la plupart des cas, ZnO utilisé en commerce, est produit synthétiquement. ZnO se décompose en vapeur de Zinc et d'oxygène autour de 1975°C, ce qui reflète sa considérable stabilité. ZnO est un semi-conducteur constitué de l'atome d'oxygène (O) situé dans la ligne 2 et la colonne 6 dans le tableau périodique (VI A), et de l'atome de zinc (Zn) dans la ligne 4 et la colonne 10 du tableau périodique (II B) (Figure 1) [2].

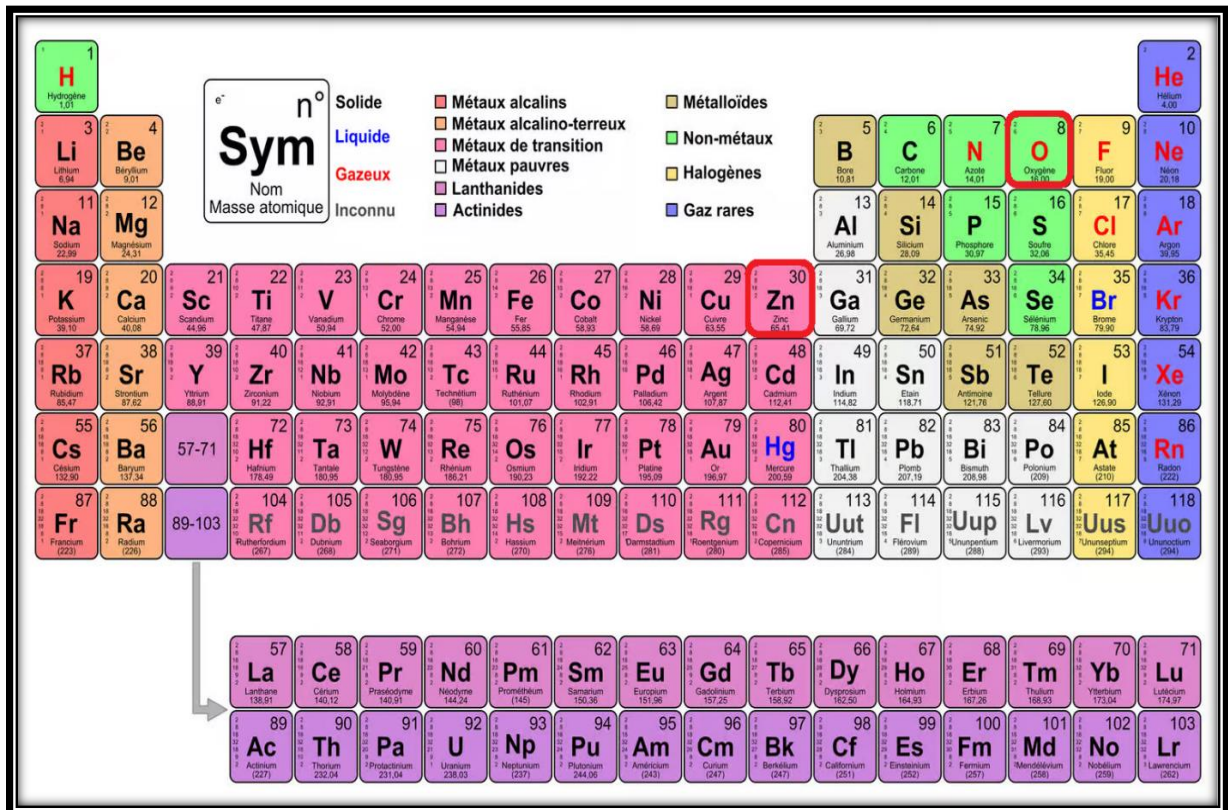


Figure I.1 : Tableau périodique de Mendeleïev (1869) [2].

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Ce semi-conducteur a plusieurs caractéristiques intéressantes : une transparence parfaite, une mobilité élevée des électrons, une large bande interdite et une grande luminosité à température ambiante. Par ailleurs, l'oxyde de Zinc cristallin est thermochromique.

Il change du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et revenant au blanc, lors du processus de refroidissement, ceci est dû à la variation de sa stœchiométrie, en fonction de la température [3].

### I.1.1 propriétés du ZnO :

L'Oxyde de zinc a de nombreuses caractéristiques qui peuvent être utilisées dans diverses applications électriques et optoélectroniques. Ci-dessous, nous mentionnons ces différentes caractéristiques.

#### I.1.1.1 Propriétés cristallographiques :

Le ZnO est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rock Salt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite) .

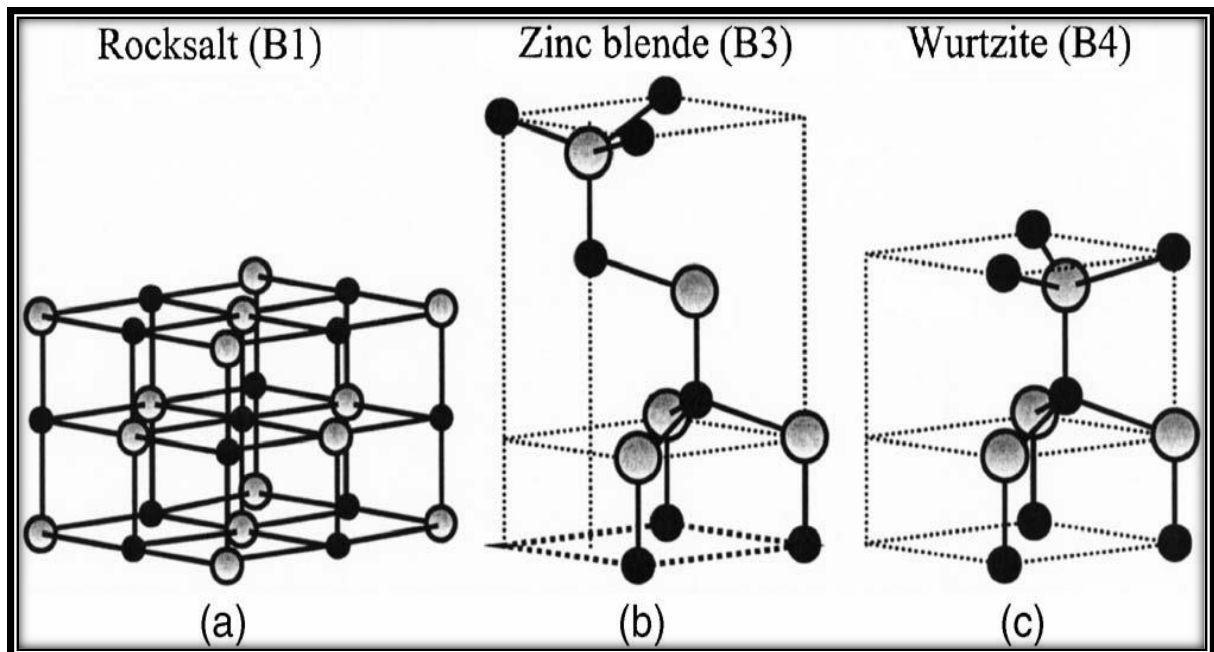


Figure I.2 : Structures cristallines de ZnO [4].

## Chapitre I : étude bibliographique

La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, Zincite, avec une structure de type wurtzite. [5].

Elle peut être décrite comme un empilement hexagonal compact d'oxygène, dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par un cation  $Zn^{2+}$ , les tétraèdres étant reliés entre eux par les sommets. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :  $O^{2-}$  :  $(0, 0, 0)$ ;  $(2/3, 1/3, 1/2)$ . et  $Zn^{2+}$  :  $(0, 0, 3/8)$ ;  $(2/3, 1/3, 7/8)$  (Figure I-3) [6].

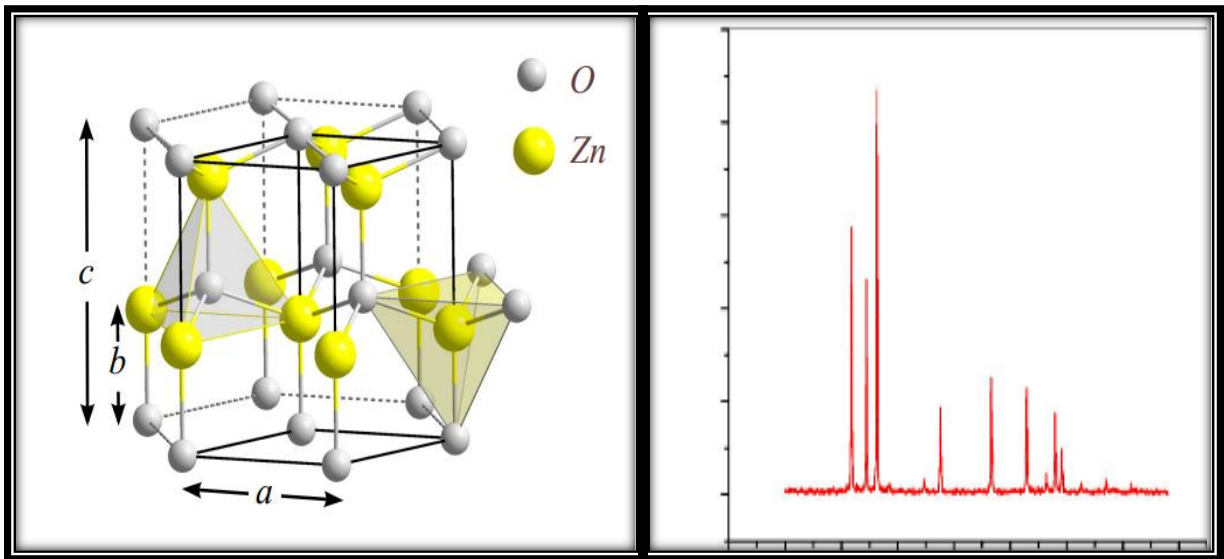


Figure I.3: structure cristallographique de ZnO et diffractogramme simulé des rayons X correspondants

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=b=3.2499\text{Å}$ ; $c=5.2060\text{Å}$ ; $c/a=1.6019$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$	Suivant l'axe $c$ $d=1.96\text{Å}$ Pour les autres voisins $d=1.98\text{Å}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+}=0.60\text{Å}$ $O^{2-}=1.38\text{Å}$
Rayon atomique	$Zn=0.74\text{Å}$ $O=1.38\text{Å}$

Tableau I.1 : principales caractéristiques cristallographiques du ZnO [7]

### I.1.1.2 Propriétés électriques de ZnO :

À la température ambiante, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII-BVI avec une énergie d'exciton de 60 meV [8]. Le ZnO est également un semi-conducteur dégénéré de type n, possédant une conductivité électrique élevée ( $> 5.10^3. \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) en raison des défauts intrinsèques, de dopants (Al, In, Ga, B, F et autres) ou d'une combinaison des deux. Les mobilités électroniques dans les films minces de ZnO ont été rapportées comme étant de l'ordre de 20 à 30  $cm^2.V^{-1}.S^{-1}$  [9].

### I.1.1.3 Propriétés optiques de ZnO :

ZnO possède une large gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,39 eV [10]; ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur.

Ce semi-conducteur transparent a son indice de réfraction égal à environ 2 sous sa forme massive. Il peut cependant varier pour des couches minces, entre 1,9 et 2,2 [11,12].

### I.1.2.1 Les différentes formes nanostructure de ZnO :

Parmi tous les oxydes, ZnO est le seul matériau qui possède une grande variété de morphologie à l'échelle macro, micro et nanométrique, telles que des nanoparticules [13], nano-fils [14], nano-fleurs [15], nanotubes [16], nano-hélices, nano-anneaux, nano-étoiles [17], nano-disques [18] ...etc. Cette grande diversité est due à une forte anisotropie de la structure et des propriétés cristallines et de surfaces du ZnO, ainsi qu'à la présence du champ électrique de polarisation interne.

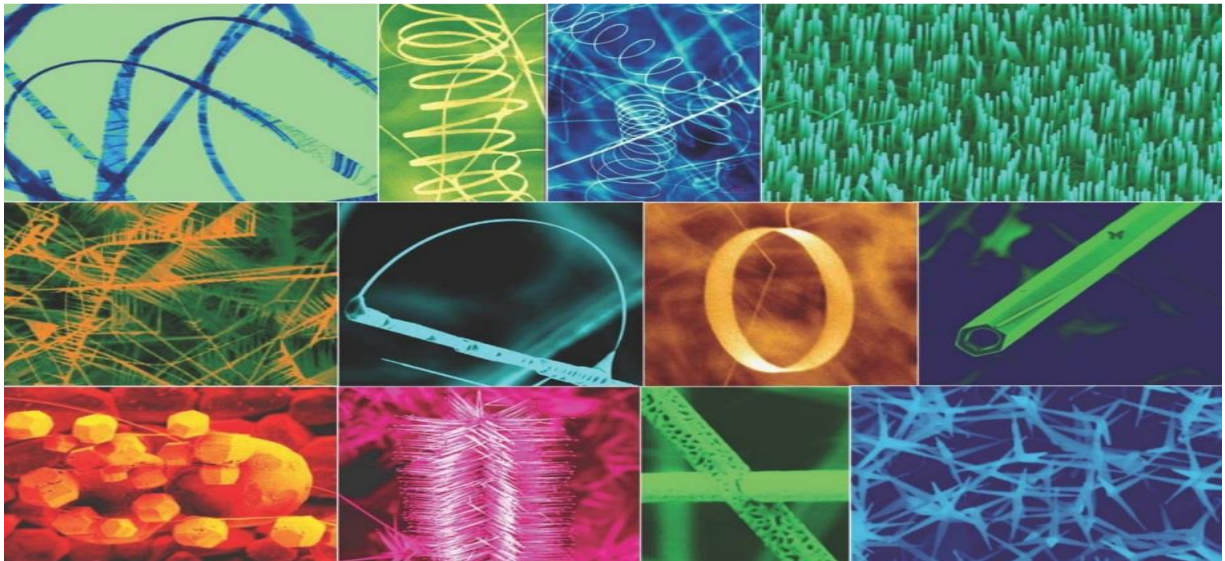


Figure I.4 : Différentes formes de nanostructures de ZnO [19].

### **I.1.2.1 Applications de l'oxyde de zinc**

#### **I.1.2.1.1 Application de ZnO sous forme de poudre**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite quantité d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [20].

#### **I.1.2.1.2 Application de ZnO sous forme des couches minces :**

L'application de ZnO sous forme de couche mince est diverse, il peut être utilisé comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. Ainsi, les propriétés électrochromes des couches minces de ZnO sont utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité [21].

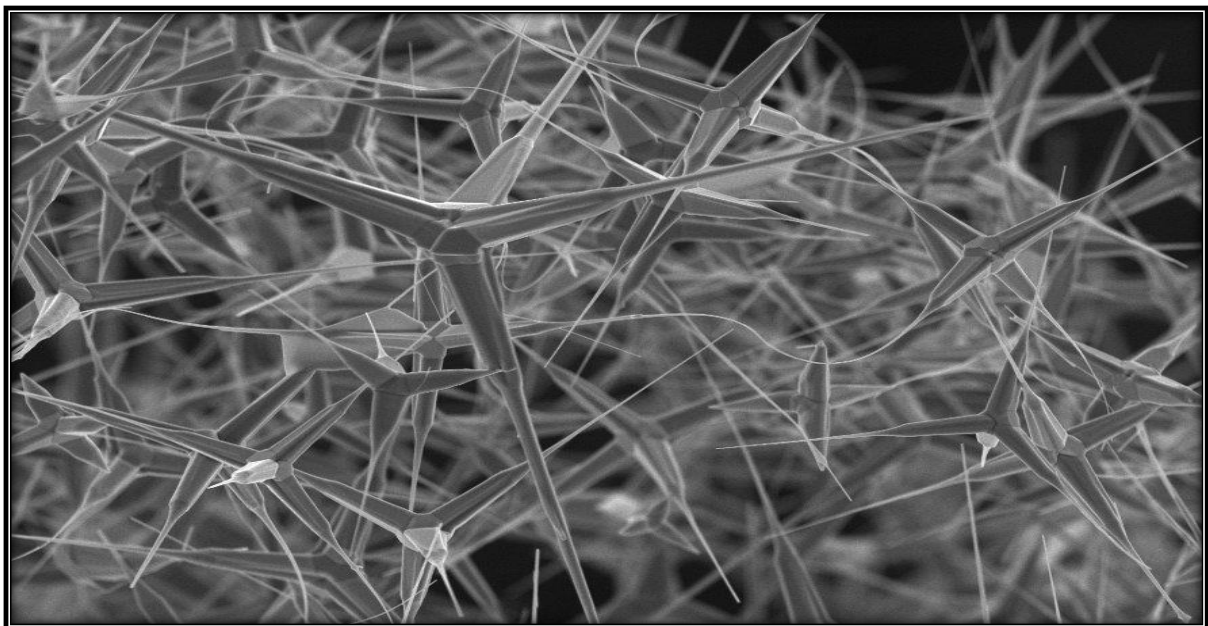
### **I.1.3 Oxyde de Zinc Tétrapode ZnO-T :**

**Introduction :** Depuis presque le milieu du XIXe siècle, la forme tétrapode est unique dans l'ingénierie côtière en tant que brise-eau pour atténuer efficacement les vagues d'eau. Habituellement, il est constitué de quatre bras reliés entre eux par un noyau central à des angles allant de  $105^\circ$  à  $110^\circ$  l'un par rapport à l'autre.

Leur morphologie 3D unique offre une accessibilité facile des caractéristiques de nanoscopiques en tant que zones de surface des bras individuels qui sont facilement accessibles indépendamment de la façon dont ils sont placés. La forme tétrapode est en effet un très grand avantage.

Les forces appliquées le long d'un bras sont transférées aux autres, ce qui permet une grande stabilité. Même si un grand nombre de tétrapodes sont accumulés ensemble, ils construisent anonymement une architecture unique interconnectée macroscopique avec une porosité très élevée (presque impossible à réaliser avec des nanoparticules sphériques) [22].

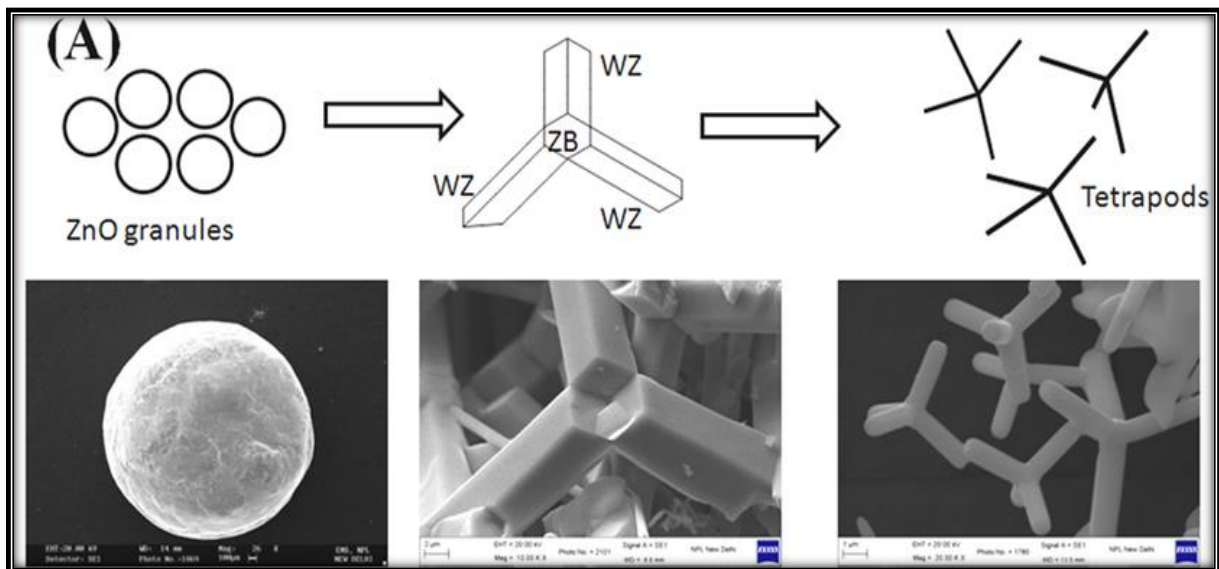
La morphologie des particules d'oxyde de zinc de type tétrapode, produites par la vapeur de zinc oxydante, a été examinée par microscopie optique et électronique. Dans la plupart des particules, trois à quatre des six angles entre les quatre pattes d'un tétrapode sont de  $102^\circ$ . Les quatre pattes se développent le long de l'axe c à partir d'un noyau qui a été identifié pour avoir aussi la structure wurtzite [23].



**Figure I.5 :** *morphologie d'oxyde de zinc Tétrapode*

### I.1.3.1 Synthèse de ZnO-T :

Jusqu'à maintenant, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser les nanostructures de ZnO ; par exemple des méthodes physiques dépôt en phase vapeur [24], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [25], métal– dépôt chimique organique en phase vapeur [26], dépôt laser pulser (PLD) [27], et l'évaporation thermique [28] etc. Parmi eux, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une approche simple et rentable pour la culture de micro et de nanoparticules à une échelle relativement grande.



**Figure I.6:** Schéma de la croissance des tétrapodes d'oxyde de zinc à partir de poudres de ZnO et photo de tétrapodes de ZnO synthétisés

### I.1.3.2 Choix d'oxyde de zinc ZnO tétrapode :

Le ZnO en forme de tétrapode (ZnO-T) a plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux nanostructures de ZnO en raison de la distribution spatiale des jambes du tétrapode qui s'oriente automatiquement sur le substrat avec un de ses bras dirigé normalement vers la surface du substrat ; ainsi qu'assure une meilleure extraction des électrons [29].

## Chapitre I : étude bibliographique

### I.1.3.3 Application ZnO-T :

Domaine	Application
Électronique	Nanodispositifs ; détection de photo ; émetteurs de champ ; Détection de gaz ; Biocapteurs (glucose, enzyme ; phénol, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , cholestérol, urée, ADN, protéines, marqueurs, etc.) ; Piézolectronique ; Spintronique ; Blindage électromagnétique ; Dispositifs intelligents,
Photonique	Dispositifs luminescents ; Éléments de diffusion de la lumière ; Technologies d'imagerie ; Lasers UV ; diodes électroluminescentes ; guides d'ondes ; Modes Galerie Chuchotant ; Optique 3D avancée ; Technologies d'éclairage du futur
Composites	Liens - Joindre des polymères ; Composites polymères avancés ; autoguérissans / Rapports composites ; Revêtements antisalissure ; Revêtements antireflets ; Revêtements polymères hydrophobes hydrophiles ; Revêtements autochauffants ; textiles intelligents ; résines ; Vulcaniseur pour élastomères ; Technologie d'ingénierie du caoutchouc
Chimie et environnement	Peintures ; Pigments ; Encres ; Catalyseurs ; Photocatalyse ; Purifications d'eau ; Traitement de l'eau ; Membranes avancées ; Séparation des produits chimiques ; légumes emballage ; capteurs environnementaux ; filtres avancés
Énergétique	Supercondensateurs ; Batteries ; cellules solaires ; Dispositifs auto-alimentés ; nano générateurs ; dispositifs de récupération d'énergie ; Pouvoir électronique ; Énergie bleue ;
Ingénierie et technologie Industries	Constructions légères ; la fabrication additive ; Technologies d'adhésion ; céramique ; technologies spatiales ; bois ; Ingénierie et technologie, Technologie du ciment et du béton ; robotique ; ingénierie textile ; Lunettes pare-balles ; Implants dentaires,
Agriculture pharmaceutique	Cosmétiques ; Crèmes ; Poudres ; Pansements pour plaies ; Engrais ; Croissance des plantes ; Production alimentaire ;
Biomédical	Génération de ROS ; Implants et pâtes dentaires ; Antiviral ; Antibactérien ; Antimicrobien ; Antifongique ; Antiallergique ; Antidiabétique ; Antitumoral ; Anticancéreux ; Antiseptiques ; Antioxydants ; Promoteurs immunitaires ; pansement de guérison ; imagerie biomédicale (Microscopie à fluorescence, MRI ; PET) ; Livraison de médicaments ; Livraison de gènes
Céramique et verre	Matériaux céramiques flexibles ; Verres avancés ; Céramique poreuse ; Céramique hybride ; Céramique Science et technologie
Comme modèles sacrificiels (Nouveau Matériaux)	Nouveaux tétrapodes & Nanomatériaux 3D de : Inorganique et organique Matériaux ; Semi-conducteurs ; Carbones ; Polymères ; Zéolithes ; Hybrides extensibles ; échafaudages poreux ; modèles de cellules ; 3D poreux Biomatériaux (ADN, protéines) ; Matériaux futurs Ingénierie et nanotechnologie,

**Tableau I.2 :** *Matériau tétrapode ZnO : aperçu des mots-clés d'application dans divers domaines [30].*

### I.2 Polyaniline (PANI)

La polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxyde [31].

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 102 S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al. [31,32].

#### I.2.1. Formes de la polyaniline

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines ( $-NH-$ ) et imines ( $=N-$ ), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [33] ; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [34]:

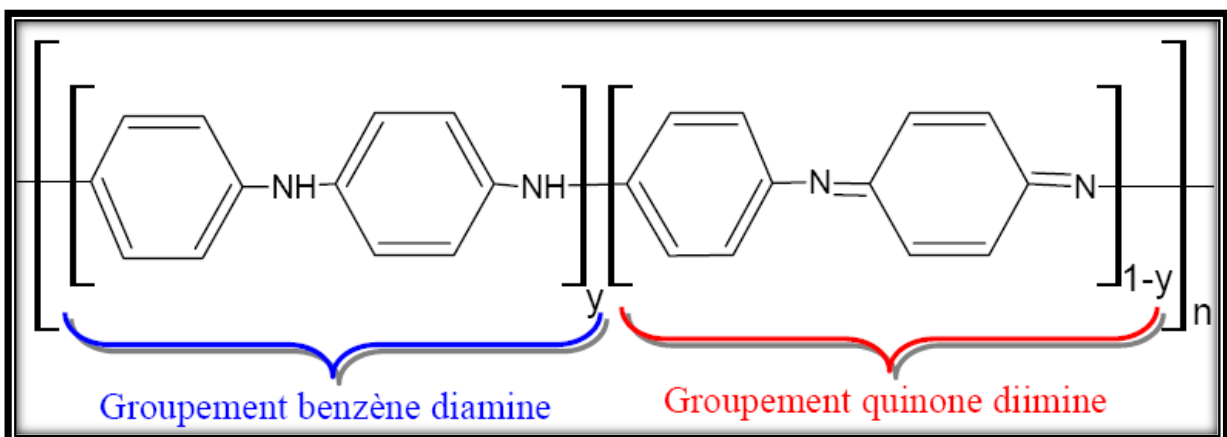


Figure I.7 : Formule générale de la polyaniline.

## ***Chapitre I : étude bibliographique***

---

### **I.2.2. Synthèse de la polyaniline :**

La polymérisation oxydative a été réalisée pour réaliser une synthèse chimique de nanoparticules de polyaniline, chacun des monomères : le tensioactif (Aniline : SDS) et l'oxydant (persulfate de potassium) sont dissous dans le même solvant (acide chlorhydrique : HCl 0,1M) séparément. Dans une fiole à trois cols, l'aniline ( $m = 1,19\text{g}$ ) et le dodécylsulfate de sodium ( $m = 5,768\text{g}$ ) ont été dissous dans un volume  $V = 100\text{ ml}$  d'acide chlorhydrique, tandis que le persulfate de potassium est dissous dans un volume de  $V = 15\text{ml}$ . Une fois la solution KPS homogène, il est ajouté goutte à goutte à la solution de monomère. Avant d'ajouter la deuxième solution à la première, les mélanges préparés ont été refroidis au réfrigérateur pour assurer l'équilibre de température du milieu de réaction puis maintenus à une température constante ( $T=13\text{C}^\circ$ ) avec agitation constante (1500rpm). Après un certain temps (3 à 5 minutes) le mélange change de couleur de transparent à blanc laiteux à vert clair, qui explique le début de la formation du polymère. La réaction a été effectuée pendant 1 heure et 30 minutes. Un volume ( $V = 20\text{ ml}$ ) de méthanol est ajouté à la fin de la synthèse, pour arrêter la réaction où une solution vert foncé a été observée ; le contenu du réacteur a ensuite été filtré sous vide et lavé avec du méthanol, de l'éthanol et de l'eau distillée deux fois avec chacun d'eux. Le sel PANI a été séché au four à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 36h [35].

### **I.2.3 Propriétés de la polyaniline :**

- ✚ Faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère.
- ✚ La facilité de synthèse du polymère.
- ✚ Le poids léger.
- ✚ La bonne stabilité environnementale.
- ✚ La conductivité électrique élevée [36].

## ***Chapitre I : étude bibliographique***

---

### **I.2.4 Application de la polyaniline**

La polyaniline se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement [37].

<b>Propriétés spécifiques</b>	<b>Applications</b>
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs
	Textile antistatique.
	Matériaux de décharge électrostatique.
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou Vapeurs acides, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, Cl <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils
	Capteur chimique, humidité, pétrole
Valeurs de capacité très Elevées	Dispositifs de stockage d'énergie
	Condensateur

**Tableau I.3 :** *Les différents domaines d'application de PANI*

*Chapitre II :*  
*Etude Expérimentale*

## Chapitre II : étude expérimentale

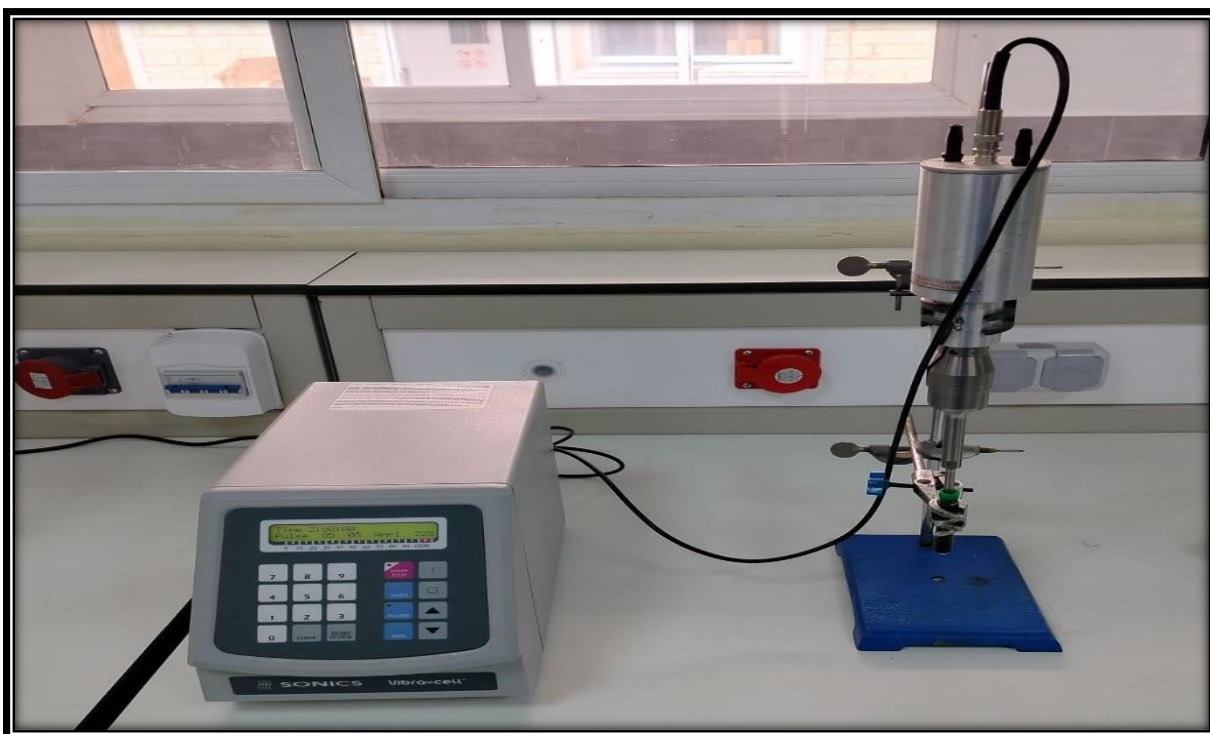
### II.1 Matériels et produits :

#### II.1.1 Sonificateur :

Le Vibra-Cell VC- 505 est un Sonificateur à ultrasons haute intensité à microprocesseur pour applications grand volume. Il peut traiter en toute sécurité une large gamme de matériaux organiques et inorganiques dans des applications telles que le fractionnement cellulaire, la préparation des échantillons, l'homogénéisation, la désagrégation et les réactions sonochimiques.

Le système peut varier la puissance de sortie et contrôle en permanence à la fois la puissance (Watts) et l'énergie (Joules) avec une puissance max de **500 Watts** et fréquence **20 KHz**)

La commande par microprocesseur avec affichage en temps réel offre une précision numérique et un contrôle reproductible des paramètres de réglage et d'exécution.



**Figure II.1 : Sonificateur**

## Chapitre II : étude expérimentale

### II.1.2 Slot die coater :

**Principe :** La technique est partie d'une classe de techniques de revêtement appelées « techniques de revêtement dosées », dans lesquelles l'épaisseur du les couches déposées dépend uniquement de la vitesse d'écoulement de la solution et de la vitesse à laquelle le substrat se déplace.

La méthode de revêtement comme illustrée dans la figure ci-dessous, fonctionne en dissolvant le matériau à distribuer dans une solution avec une viscosité appropriée (1).

Cette solution est ensuite pompée dans la tête de matrice de fente (2), où elle est distribuée sur toute la largeur du substrat.

Le substrat se déplace ensuite (3) sous la tête de la matrice et un film lisse est produit à la surface du substrat (4).

Ce processus permet d'obtenir un film mince continu, qui peut facilement être optimisé pour atteindre une efficacité matérielle proche de 100%.

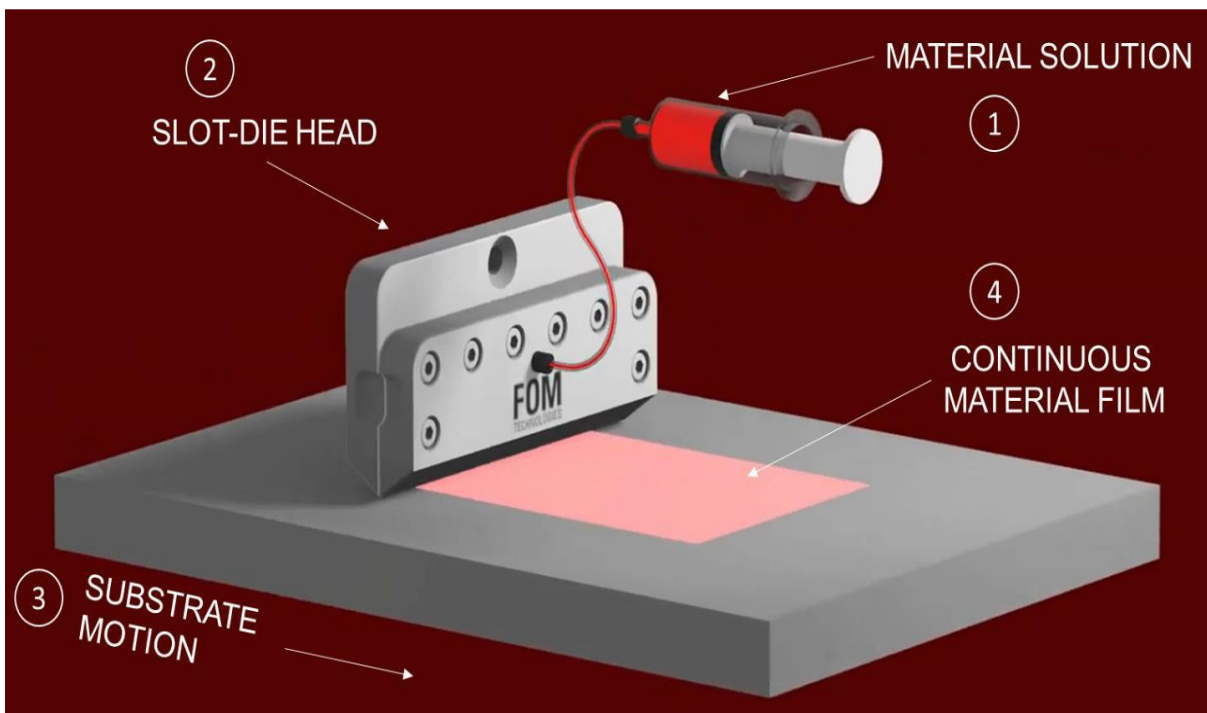


Figure II.2 : Schéma de principe de la méthode slot die coater

## Chapitre II : étude expérimentale

Ce système compact de revêtement par filière à fente **Ossila die coater** est destiné aux équipes de recherche et développement qui souhaitent éviter des techniques incompatibles avec le traitement à grande échelle, comme le spin coating. Le système de revêtement a été conçu pour une utilisation simple et facile entretien.

Un pousse-seringue intégré de haute précision permet des débits reproductibles, indispensables pour contrôler les épaisseurs de couches minces.

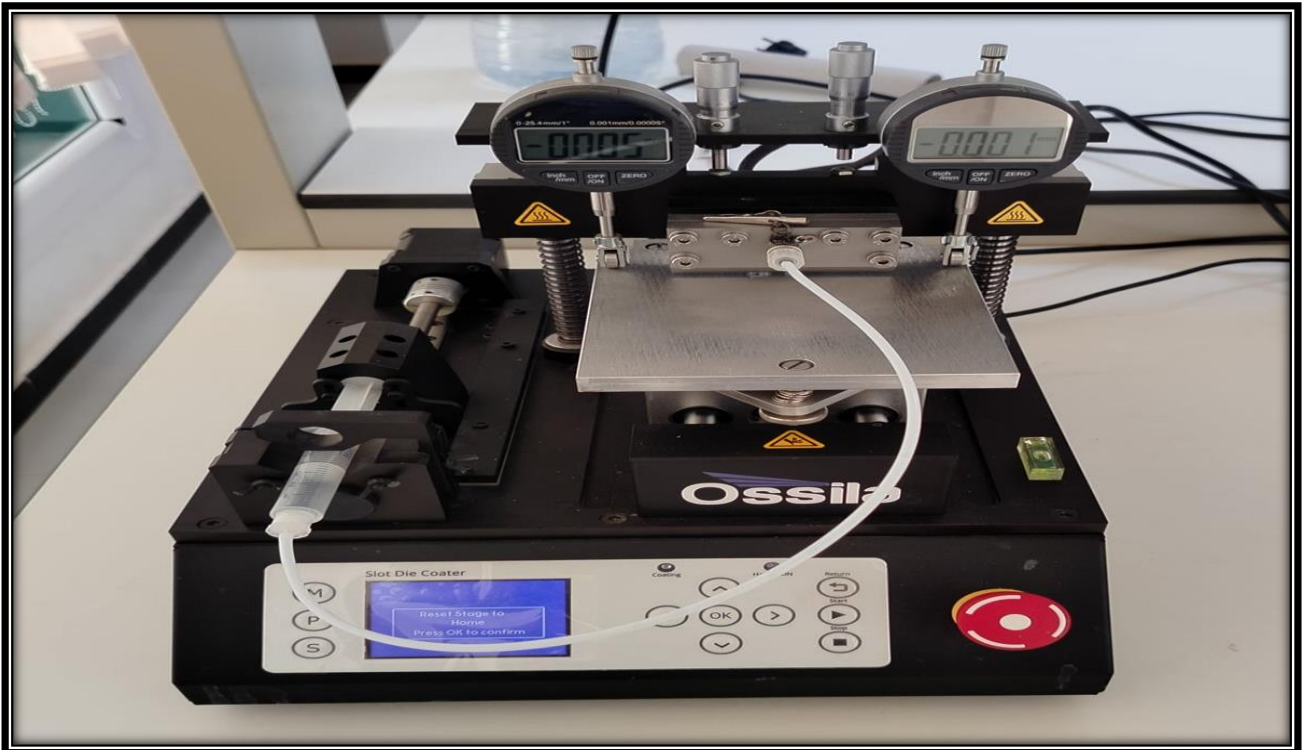


Figure II.3: Ossila slot die coater

Spécification Ossila slot die coater :

Slot die coater	Spécification
Température maximale de la plaque chauffante	120 °C
Longueur de déplacement maximale	100 mm
Vitesse minimale (stage)	100 $\mu\text{m s}^{-1}$
Vitesse maximale de l'étage Vitesse maximale (stage)	50 mm s <sup>-1</sup>
Débit minimal de distribution de la seringue	0,021 ml/s pour une seringue de 1 ml
Débit maximal de la seringue	1 ml/s limite de logiciel

Tableau II.1 : Spécification appareil Ossila slot die coater

## *Chapitre II : étude expérimentale*

---

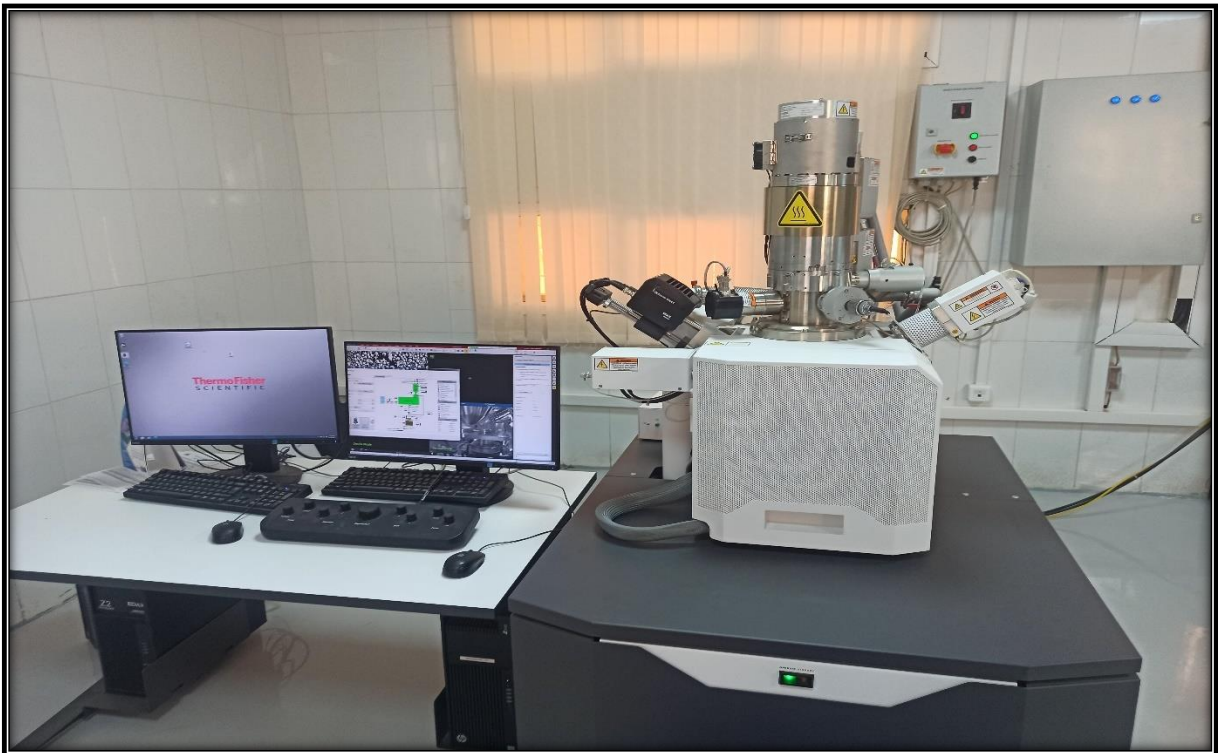
### **II.1.3 Le microscope électronique à balayage (MEB) :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM en anglais) utilise pour analyser les surfaces avec un fort grossissement et observer la morphologie des films minces. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, d'autre part le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse.

#### **Principe :**

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. Il utilise un faisceau d'électrons très fin est produite par un « canon à électrons » qui balayée point par point la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électroniques; l'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaire, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons de X, électrons Auger...); captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

#### **Meb utilisé : Scios 2 Dualbeam**



**Figure II.4 :** *Microscope électronique à balayage*

## Chapitre II : étude expérimentale

### II.1.4 La spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées ; on peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur (la figure II.5);

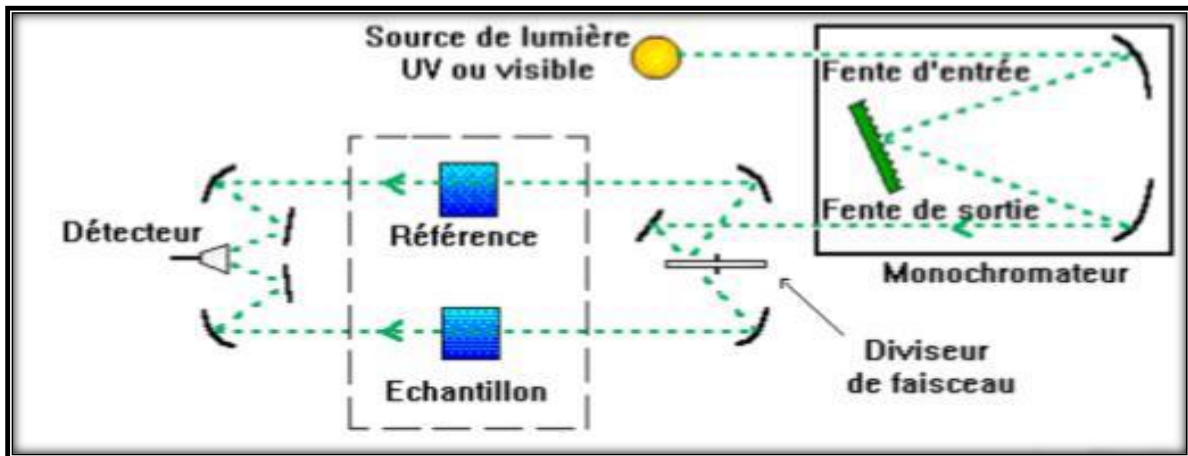


Figure II.5: Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis

Pour nos études, la transmission de nos couche minces a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (Shimadzu UV-1900)



Figure II.6: la spectroscopie UV-Vis (Shimadzu UV-1900)

## ***Chapitre II : étude expérimentale***

---

### **II.1.5 produits chimiques utilisées :**

- ZnO-T poudre
- PANI poudre
- Eau pure
- DMSO
- HCl
- Acétone
- Méthanol

### **II.2. Méthodes :**

#### **II.2.1. Méthode utilisée : Slot die coating :**

Il s'agit d'un système de dépôt (**slot die coater Ossila**) réalisé au **laboratoire des couches minces à PTAPC Laghouat** ;

-**Les couches de ZnO ; PANI:** étudiées sont déposées sur substrats en verre (**solide glass**),

-**Le nettoyage de substrat** : est une étape très importante (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et ne vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant) :

- Dégraissage dans un bain HCl pendant 5 min
- Rinçage à l'eau pure et puis à l'acétone pendant 15 min
- Rinçage à l'eau pure et puis au méthanol pendant 15 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau pure.

-**Préparation des solutions** : Nous avons utilisé, dans notre travail, **ZnO-T ; PANI**

- Nous avons dissous 10 mg de ZNO-T dans un solvant DMSO volume de 5 ml ; puis nous avons dispersé la solution avec une Sonificateur pendant 15 minutes.
- Nous avons dissous 15 mg PANI dans un solvant DMSO volume de 5 ml ; puis nous avons dispersé la solution avec une Sonificateur pendant 1h.

### II.2.1.1. Dépôt des couches :

#### a-Dépôt couche de ZnO-T :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. On place le substrat sur la plaque chauffante de stage de l'appareil et nous réglons les paramètres expérimentaux (température de séchage 80 C, vitesse de revêtement 10.3 mm/s, débit de distribution 10,3  $\mu\text{L/s}$ ) et remplissons la seringue, puis nous débutons la déposition de la couche. (Figure II.7)

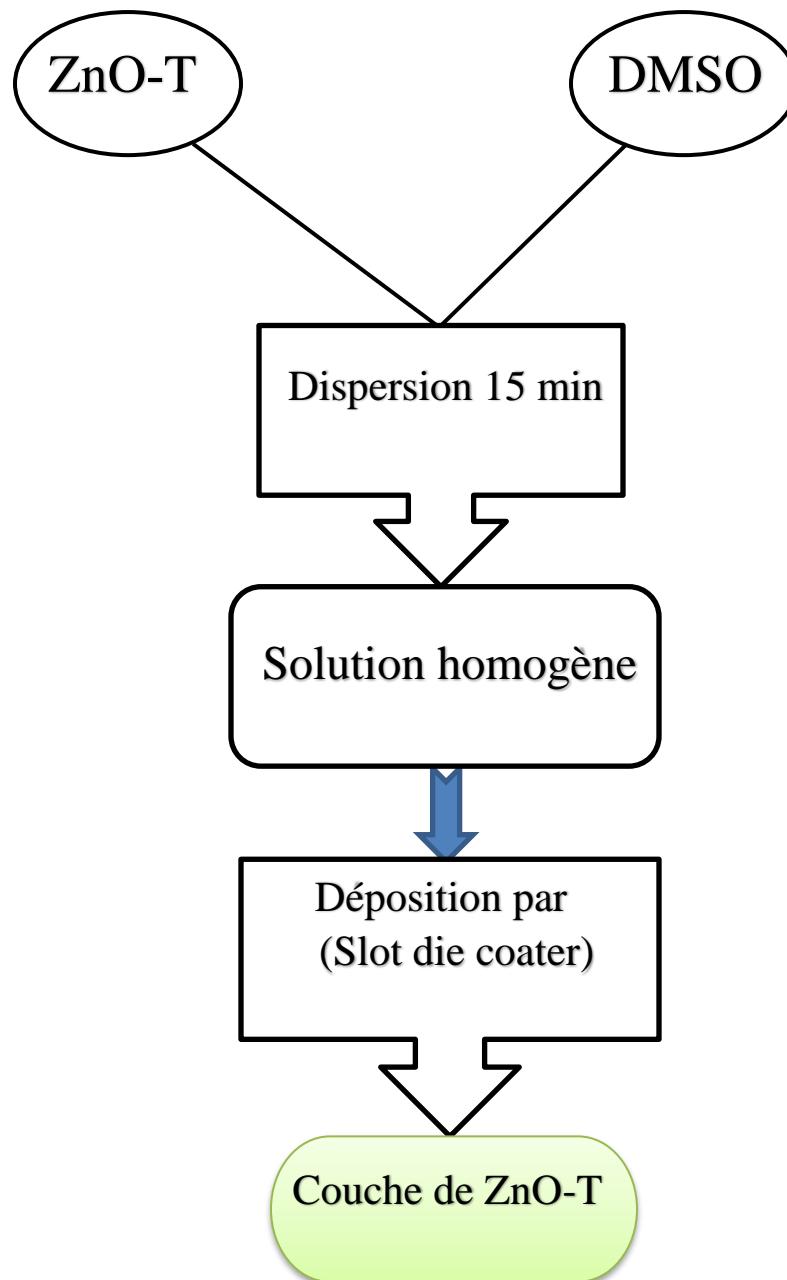
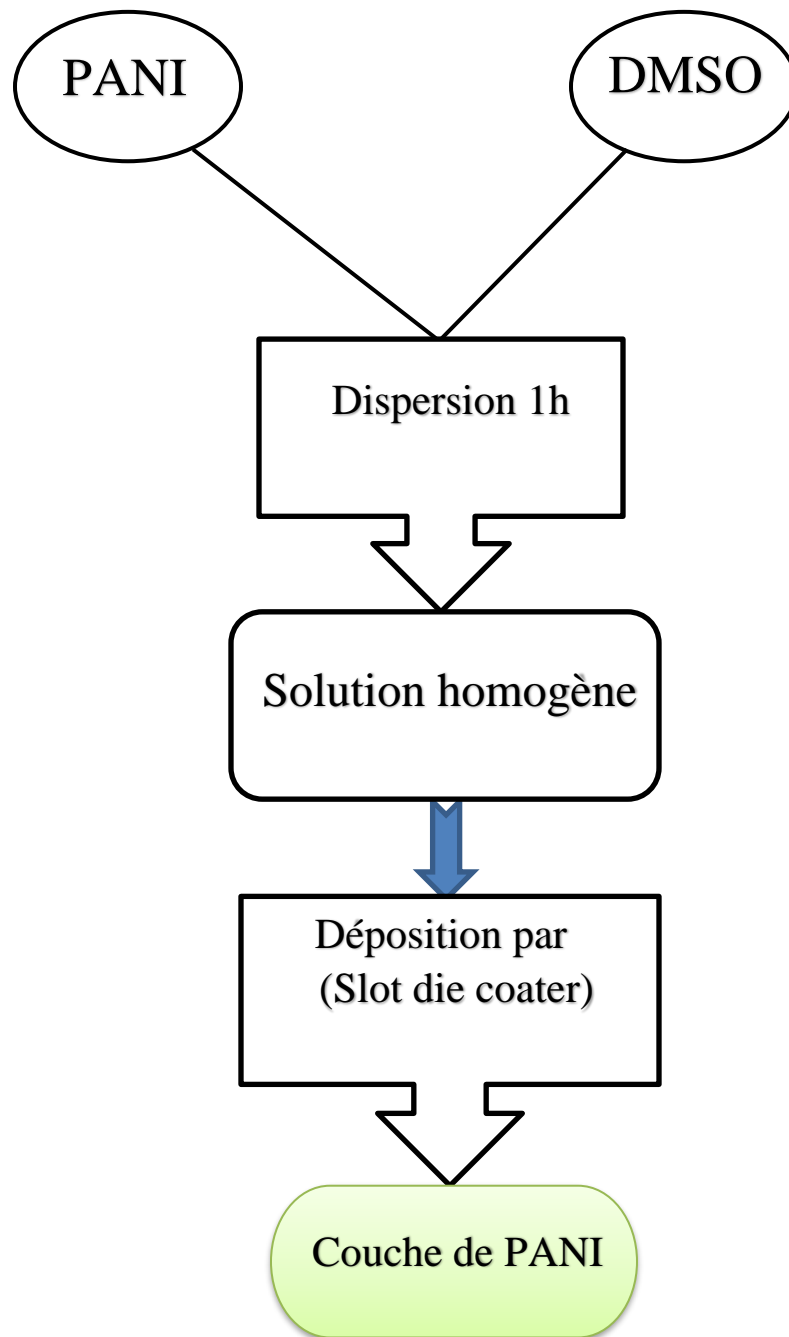


Figure II.7 : étape déposition couche mince ZnO-T

**b-Déposition couche de PANI :**

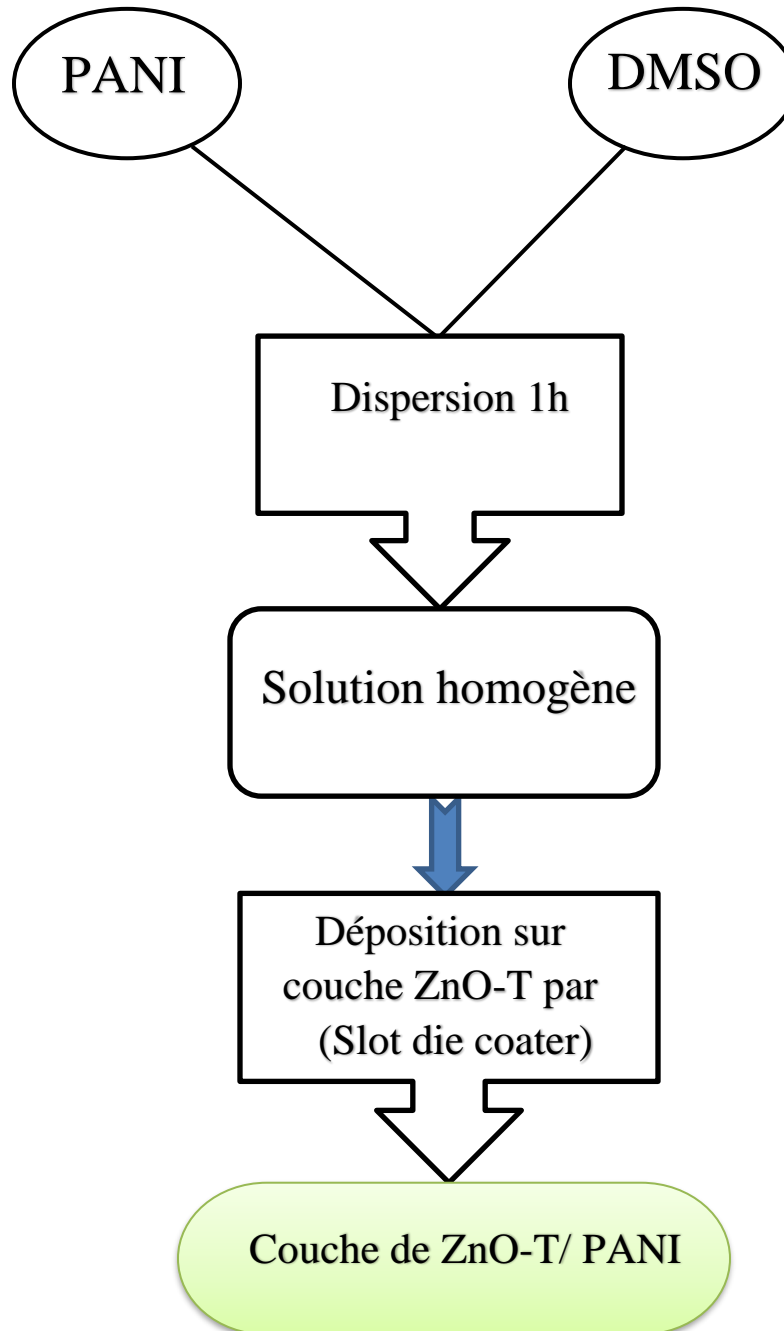
Même procédure précédemment (**Figure II.8** )



**Figure II.8 :** *étape déposition couche mince PANI*

### c-Déposition couche ZnO-T/PANI :

On dépose sur La couche obtenue précédemment de ZnO une couche de PANI (**Figure II.9**)



**Figure II.9:** étape déposition couche mince ZnO-T/PANI

*Chapitre III :*  
*Résultats et Discussions*

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III. Résultats et discussions

#### III.1 Morphologie des couche minces (analyse par MEB)

L'étude morphologique de la surface des couches minces élaborées est essentielle, car la croissance des couches influence directement la géométrie des cristaux. Une bonne compréhension de cette morphologie permet de corrélérer les conditions de dépôt avec les propriétés fonctionnelles des matériaux, ce qui est crucial pour l'optimisation des performances des dispositifs.

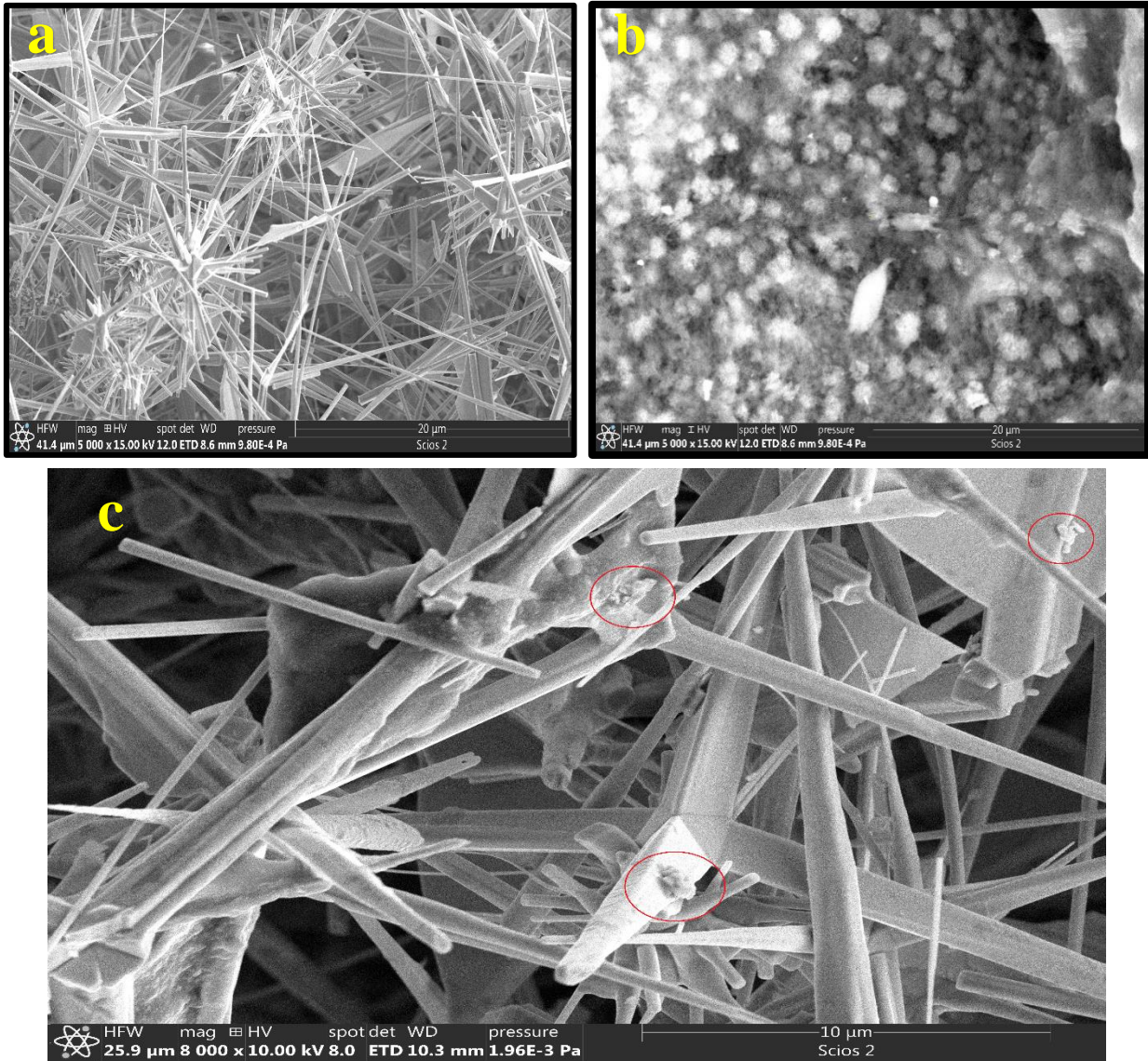
La morphologie des différentes couches a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque ThermoFisher Scientific. Cet appareil offre une analyse morphologique détaillée grâce à son faisceau d'électrons qui permet l'imagerie de surface à haute résolution.

Les images MEB présentées dans **(la figure III.1 (a) et (b) et (c))** nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de ZnO de type tétrapode (ZnO-T) et de polyaniline (PANI), élaborées par la méthode de slot die coating. Cette technique de dépôt, reconnue pour sa précision et sa reproductibilité, a permis d'obtenir des couches minces uniformes avec des caractéristiques morphologiques distinctes.

Les micrographies révèlent des structures de surface homogènes avec une bonne distribution des particules pour les deux types de couches. Pour les couches de ZnO-T, les images montrent une surface granulée typique des matériaux nanostructurés, ce qui est favorable pour des applications dans les capteurs et les dispositifs optoélectroniques. Les structures tétrapodes observées suggèrent une organisation tridimensionnelle favorable à l'augmentation de la surface spécifique et de la réactivité. La morphologie du ZnO-T se compose d'une structure de quatre nanofils connectés possédant une porosité intrinsèque due à leur structure de paquetage. Cela rend le ZnO-T particulièrement intéressant pour les applications de photodétecteurs UV. Cependant, davantage de recherches sur les méthodes d'ajustement de la photo-réponse sont nécessaires.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Les couches de PANI, quant à elles, présentent une texture plus lisse avec des formations fibrillaires caractéristiques, ce qui est avantageux pour les applications nécessitant une bonne conductivité et une flexibilité mécanique. Cette morphologie fibrillaire peut améliorer les propriétés de transport de charge et la stabilité mécanique, rendant les films de PANI adaptés pour des dispositifs électroniques flexibles et des capteurs chimiques.



**Figure III.1:** morphologie des couche minces de ZnO-T(a); PANI(b); ZnO-T/PANI(c)

Les micrographies MEB de la **Figure III.1(a)** montrent une structure de surface granuleuse pour la couche de ZnO-T, indiquant une bonne dispersion et un contrôle de la taille des grains.

Cette granulométrie est typique des films nanostructurés et suggère une haute surface spécifique, ce qui est bénéfique pour des applications dans les domaines de la détection et de la catalyse. **La figure III.1(b)**, quant à elle, montre une surface plus lisse pour la couche de PANI, avec des formations fibrillaires qui sont caractéristiques des polymères conducteurs.

Cette morphologie peut offrir une excellente conductivité électrique et mécanique, rendant les films de PANI adaptés pour des applications dans les dispositifs électroniques et les capteurs.

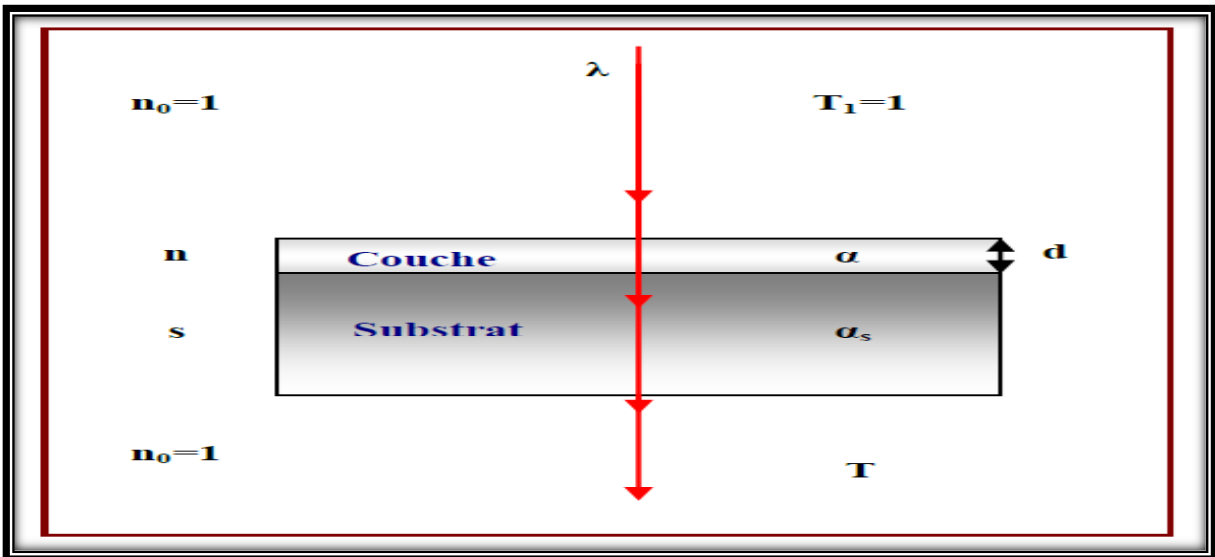
**La figure III.1(c)**, quant à elle, montre une surface homogène pour la couche de ZnO/ PANI, avec l'apparition des nanoparticules à la surface du tétrapode était visible.

En conclusion, l'analyse MEB a fourni des informations précieuses sur la morphologie de surface de nos couches minces de ZnO-T et de PANI. Ces données sont essentielles pour comprendre les mécanismes de croissance des couches et pour optimiser les conditions de dépôt en vue d'applications spécifiques.

### III.2. Analyse par UV-Visible :

#### III.2.1 Détermination de l'épaisseur par les franges d'interférence :

À partir d'un spectre de transmission obtenu dans le domaine UV-visible, où les franges d'interférences dues aux multiples réflexions à l'intérieur de la couche analysée apparaissent, on peut déterminer l'épaisseur de la couche déposée. Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans (**la figure III .2**).



**Figure III.2:** Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

T: est le coefficient de transmission

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption du film

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la lumière incidente.

**N** et **S**: sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

**D**: représente l'épaisseur du film.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots\dots\dots (I)$$

Les indices de réfractons  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour deux maximums adjacents,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = \left( N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (II)$$

Où :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \dots\dots\dots (III)$$

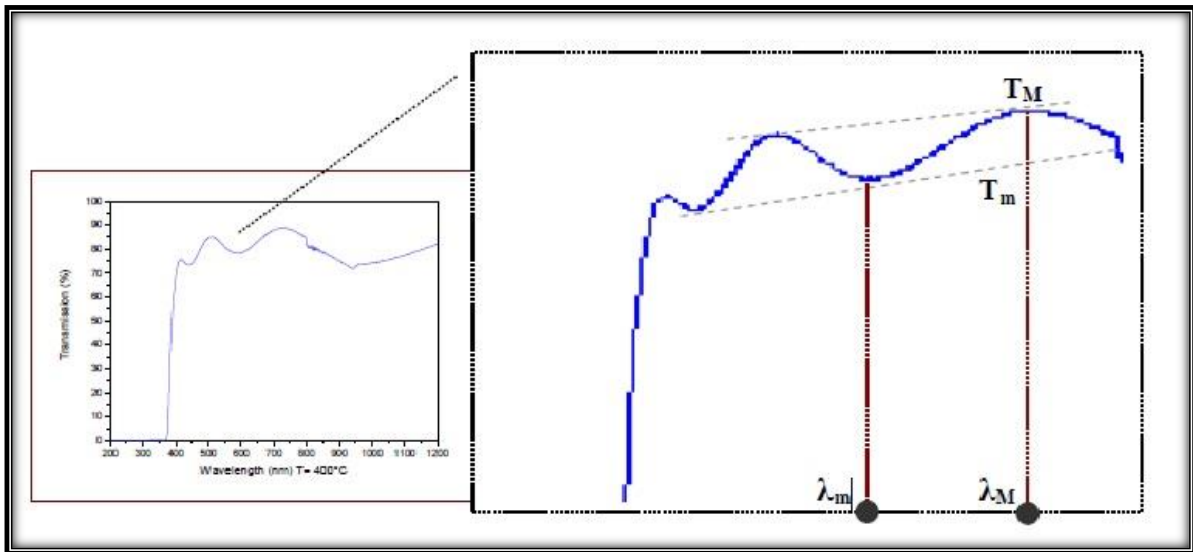
$n$  : l'indice de réfraction de la couche.

$T_M$  : la transmittance maximale.

$T_m$  : la transmittance minimale.

$S$ : l'indice de réfraction du substrat. [38].

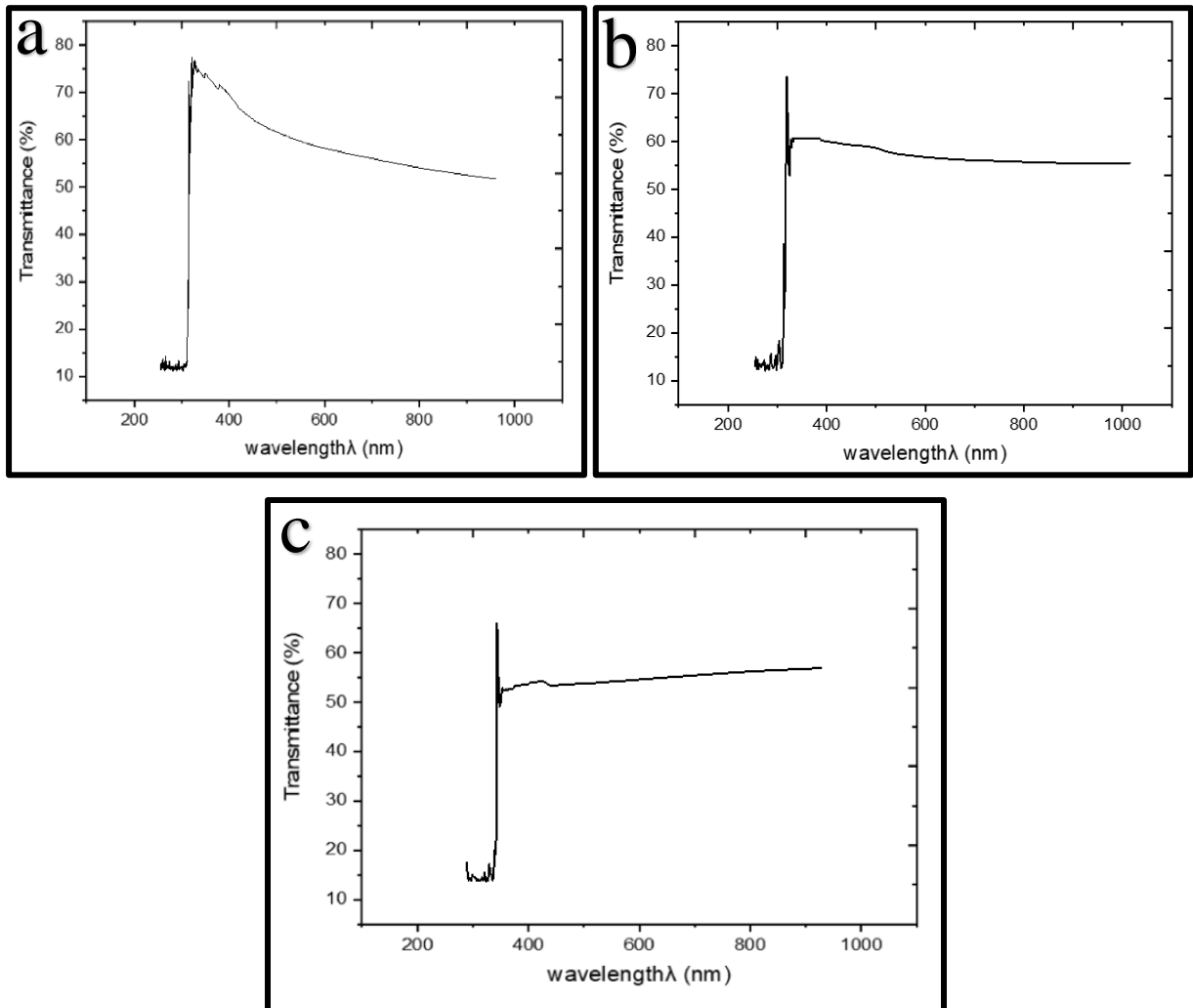
Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction  $S=1.54$



**Figure III.3:** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [38].

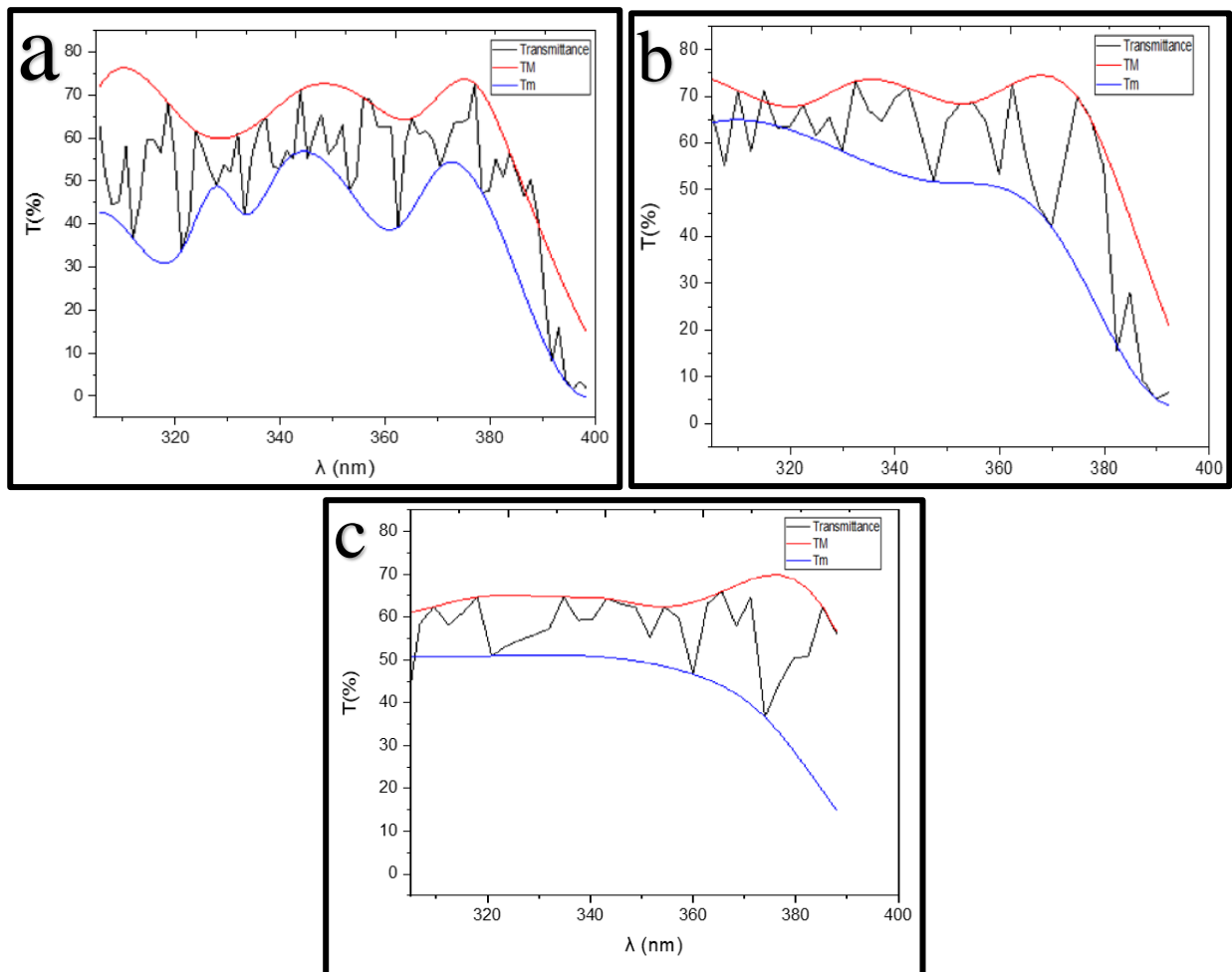
### - Mesure l'épaisseur des films ZnO-T ; PANI ; ZnO-T/PANI :

Les spectres de transmission obtenu dans le domaine UV-visible donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) (**Figure III.4**) :



**Figure III.4 :** variation de transmittance en fonction de ZnO-T(a) ; PANI (b) ; ZnO-T/PANI (c)

A partir les spectres de transmittance ZnO-T ; PANI ; ZnO-T/PANI on applique la méthode des franges d'interférence (**Figure III.5**) ;



**Figure III.5 :** Détermination de l'épaisseur de ZnO-T(a) ; PANI(b) ; ZnO-T/PANI(c)

On va prendre les valeurs de TM et Tm et appliqué dans les relations (I) et (II) et (III) et après des calculs on va obtenir les épaisseurs de nos films ZnO-T et PANI et ZnO-T/PANI respectivement

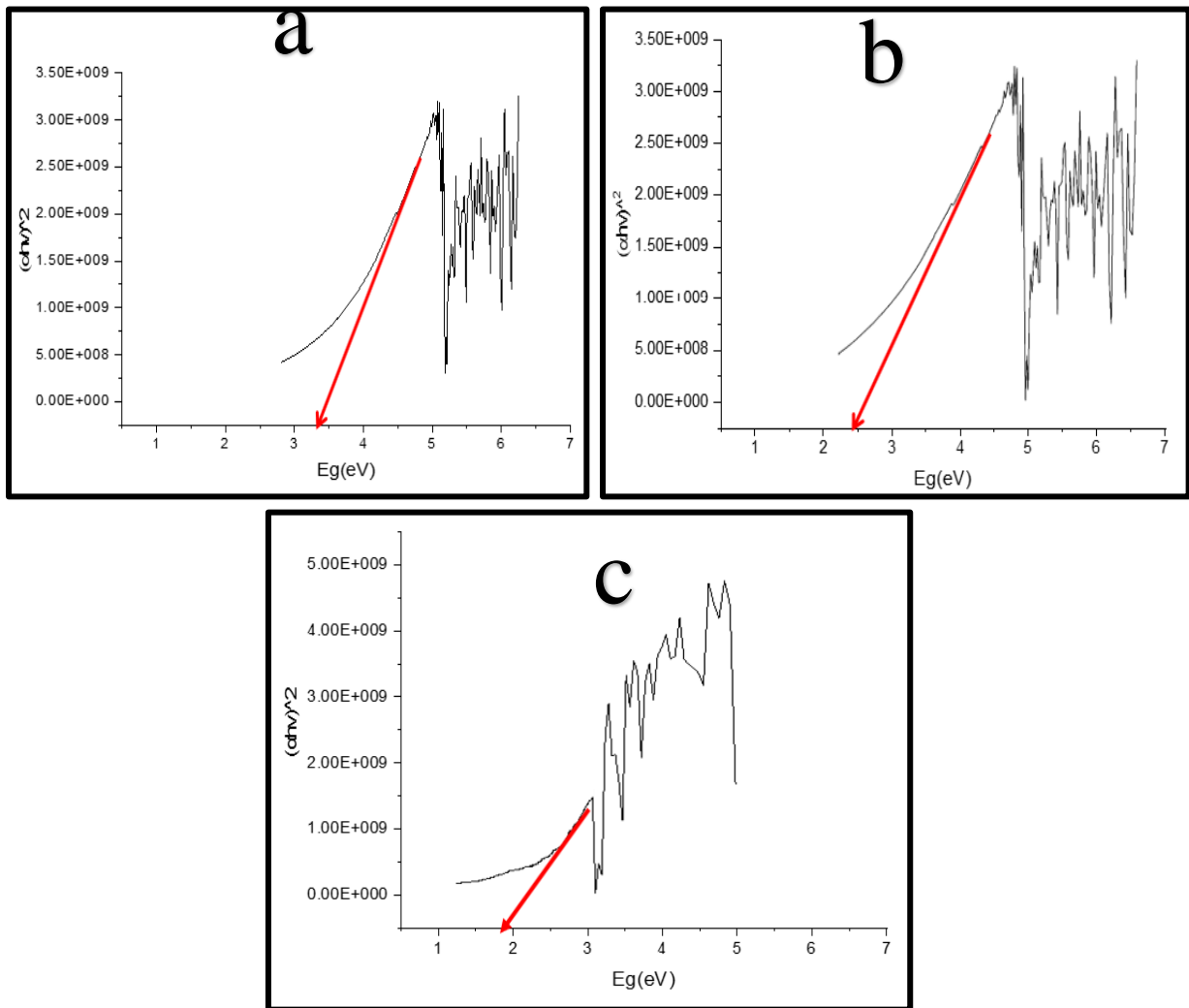
$$d_{\text{ZnO-T}} = 1044 \text{ nm}$$

$$d_{\text{PANI}} = 1035 \text{ nm}$$

$$d_{\text{ZnO-T/PANI}} = 1135 \text{ nm}$$

### III.2.2 Gap photonique :

Nous avons déduit le gap optique de nos films en estimant celui-ci à partir de l'intersection de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses. L'évolution du gap optique de nos films est présentée dans la figure III.6. Comme on peut le constater, le gap des films est de 3,34 eV pour le ZnO-T, de 2,50 eV pour le PANI, et de 1,79 eV pour le composite ZnO-T/PANI. (**Figure III.6**)



**Figure III.6 :** Évolution du gap optique des films de ZnO-T(a) ; PANI(b) ; ZnO-T/PANI(c)

### ***Chapitre III : Résultats et Discussions***

---

Les valeurs du gap optique obtenues sont comparables à celles trouvées dans la littérature. Pour le ZnO-T, les valeurs varient typiquement entre 3,1 et 3,39 eV, ce qui concorde bien avec notre résultat de 3,34 eV. Concernant le PANI, la valeur de 2,50 eV que nous avons obtenue est également cohérente avec les données rapportées dans la littérature. Pour le composite ZnO-T/PANI, notre valeur de 1,79 eV est très proche de celle de 1,83 eV trouvée par d'autres chercheurs.

Ces valeurs du gap optique sont cruciales pour les applications électroniques et optoélectroniques, car elles déterminent les propriétés d'absorption et de conduction des films. Le ZnO-T, avec un gap d'environ 3,34 eV, est idéal pour des applications dans les dispositifs UV. Le PANI, avec un gap de 2,50 eV, est prometteur pour les applications dans les dispositifs électroniques et les capteurs grâce à sa bonne conductivité et flexibilité. Le composite ZnO-T/PANI, avec son gap réduit de 1,79 eV, peut offrir des propriétés hybrides avantageuses pour des applications nécessitant une réponse dans une gamme spectrale plus large.

*Conclusion*

### **Conclusion**

Nous avons exploré les propriétés fondamentales du ZnO et de la PANI, en mettant en évidence leurs caractéristiques cristallographiques, optiques et électriques. Les applications potentielles de ces matériaux dans divers domaines technologiques ont également été abordées.

Le ZnO, en tant que semi-conducteur à large bande interdite, présente des propriétés optoélectroniques remarquables, ce qui le rend pertinent pour des applications telles que les capteurs, les diodes électroluminescentes et les dispositifs photovoltaïques. La polyaniline, grâce à sa conductivité variable selon son état de dopage, offre des perspectives intéressantes pour des applications dans les dispositifs électroniques flexibles et les capteurs chimiques.

Les couches minces de ZnO-T et de PANI ont été déposées sur des substrats en verre à l'aide d'un slot die coater Ossila. Les conditions de dépôt ont été optimisées pour obtenir des couches uniformes et adhérentes. Les analyses morphologiques réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) ont révélé des structures de surface distinctes pour les deux matériaux, avec une bonne homogénéité et une texture favorable à des applications spécifiques.

Les spectres de transmission UV-Visible ont montré des caractéristiques d'absorption distinctes pour le ZnO et la PANI, confirmant leurs propriétés optiques attendues. L'épaisseur des couches a été déterminée avec précision à partir des franges d'interférence observées.

Les couches de ZnO-T et de PANI ont démontré leur potentiel pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique et des capteurs. En particulier, la combinaison de ZnO et de PANI pourrait ouvrir de nouvelles perspectives pour la fabrication de dispositifs hybrides avec des propriétés optimisées. Les résultats obtenus suggèrent que l'optimisation des paramètres de dépôt et le contrôle de la morphologie de surface sont cruciaux pour améliorer les performances des dispositifs basés sur ces matériaux.

Ce travail a contribué à une meilleure compréhension des propriétés des couches minces de ZnO-T et de PANI, ainsi qu'à l'optimisation des techniques de dépôt pour ces matériaux. Les résultats expérimentaux obtenus offrent une base solide pour des recherches futures visant à développer des dispositifs optoélectroniques et des capteurs plus performants.

Pour les perspectives de recherche, plusieurs axes peuvent être envisagés :

## ***Conclusion générale***

---

**Amélioration des Techniques de Dépôt** : Explorer d'autres méthodes de dépôt et de traitement des couches minces pour améliorer encore la qualité et les performances des matériaux.

**Études Comparatives** : Comparer les performances des dispositifs basés sur ZnO-T et PANI avec d'autres matériaux semi-conducteurs et polymères conducteurs pour évaluer leur compétitivité.

**Applications Pratiques** : Développer des prototypes de dispositifs basés sur ces couches minces et évaluer leurs performances dans des conditions réelles d'application.

En conclusion, ce mémoire a mis en lumière les potentialités des couches minces de ZnO-T et de PANI, tout en ouvrant des pistes de recherche prometteuses pour des applications technologiques avancées. Les connaissances acquises et les techniques développées dans ce travail constituent une avancée significative dans le domaine des matériaux pour l'optoélectronique et les capteurs.

*Références*

*Bibliographiques*

### Références bibliographiques :

1. M. C. Newton et al., "J. Phys.: Conf. Ser. 26, 251 (2006), DOI: 10.1088/1742-6596/26/1/060."
2. "Tableau périodique de Mendeleïev," Futura-Sciences, [lien](#).
3. E. Harvey Brown, *Zinc oxide Rediscovered*, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957.
4. J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993).
5. Ü. Özgür et al., "Electrical and optical properties of ZnO thin films," *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
6. N. Ait Ahmed, "Elaboration et Caractérisation de couches minces de ZnO préparés par voie électrochimique," Thèse pour l'obtention du doctorat, Université A. Mira-Bejaia.
7. Z. Sofiani, "Contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaire de nanoparticules en couches minces à base de ZnO," thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
8. T. Jiu et al., "A New Class of Approach For Hybrid Inorganic-Organic Materials Containing Semiconductor ZnO," *Synthetic Metals* 148, 313–319 (2005).
9. A. F. Kohn et al., "First-principles study of native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B* 61, 15019–15024 (2000).
10. J. Song et al., "Electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by the pyrosol method," *Journal of Materials Science* 31, 1996, 1159-1164.
11. C. Guillien and J. Herrero, "Optical, Electrical and Structural Characteristics of Al Thin Films With Various Thicknesses Deposited by DC Sputtering At Room Temperature And Annealed in Air or Vacuum," *Thin Solid Films* 518, 924-929 (2010).
12. S. Uthanna et al., "Structure-Composition-Property Dependence in Reactive Magnetron Sputtered ZnO Thin Films," *Optical Materials* 19, 461-469 (2002).
13. Y. Sun et al., "Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth," *Chemical Physics Letters* 431, 352-357 (2006).
14. Z. L. Wang, "Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity and sensing," *Applied Physics A* 88, 7-15 (2007).
15. J. M. Jang et al., "Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process," *Materials Chemistry and Physics* 113, 389-394 (2009).
16. S. Cho et al., "Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from basic to complex structures," *Journal of Physical Chemistry C* 112, 12769-12776 (2008).
17. Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Materials Today* 7(6), 26-33 (2004).
18. L. Selegard et al., "ACS Appl. Mater. Interfaces 2, 2010, 2128."
19. K. Zhour, "Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel," Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.

## ***Références bibliographiques***

---

- 20.A. Goetzberger et al., "Materials Science and Engineering R 40, 1-46 (2003)."
- 21.A. M. B. van Mol, "Chemical vapour deposition of tin oxide thin films," Eindhoven University of Technology, (2003).
- 22.C. Terrier et al., "Thin Solid Films 295, 95-100 (1997)."
- 23.M. Fujii et al., "Structure of tetrapod-like ZnO crystals," *Journal of Crystal Growth* 128(1-4), 1095–1098 (1993).
- 24.Y. C. Kong et al., "Appl Phys Lett 78, 407–9 (2001)."
- 25.J. J. Liu et al., "Appl Phys Lett 87, 172505–7 (2005)."
- 26.S. W. Kim and S. Fujita, "Appl Phys Lett 86, 153119–21 (2005)."
- 27.L. B. Feng et al., "J Alloy Compd 492, 427–32 (2010)."
- 28.B. D. Yao et al., "Appl Phys Lett 81, 757–9 (2002)."
- 29.L. N. N. Niu et al., "Tetrapod-like zinc oxide," *Materials Today* 21(6), 631–651 (2018).
- 30.Y. K. Mishra and R. Adelung, "ZnO tetrapod materials for functional applications," *Materials Today* 21(6), 631–651 (2018).
- 31.M. Nazef, "Mémoire de magister," Université de Boumerdès (2005), 70 Pages.
- 32.K. Lee et al., "Metallic transport in polyaniline," *Nature* 441, 65 (2006).
- 33.A. Pron and P. Rannou, "Polymer science 27 (2002) 135."
- 34.S. Martins, "Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, 2007, p. 13."
- 35.T. Michinobu et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry," 2009, 47(15), 3880.
- 36.B. Wessling, "Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)," *Synth. Met.* 93, 143–154 (1998).
- 37.N. Harfouche, "Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion," thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- 38.R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983), DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023.
- 39.F. Ynineb et al., "Int. J. Nanoparticles. 6 (2013)."
- 40.W. S. Huang and A. G. MacDiarmid, "Optical properties of polyaniline," *Polymer* 34(9), 1833–1845 (1993), DOI: 10.1016/0032-3861(93)90424-9.
41. "Optical and dielectric properties of polyaniline-ZnO for enhancing photodegradation of organic pollutants," [lien](#).

**الملخص:** يوضع رباعي الأرجل أكسيد الزنك (ZnO-T) وبوليمر شبه موصل متعدد الأنيلين (PANI) كأغشية رقيقة، يتم استخدامهما بسبب إمكاناتهما الكبيرة في الأجهزة الإلكترونية أجهزة نقل، وأجهزة استشعار الغاز وكذلك في التحويل الكهروضوئي (الخلايا الشمسية) والعديد من المجالات.. والهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص الترسيب في طبقات ZnO، PANI على ركائز زجاجية. يتم استخدام طريقة الطلاء (الطلاء بالفتحة) لتطبيق الأغشية الرقيقة من ZnO و PANI على الركائز الزجاجية في ظل ظروف تجريبية مختلفة درجة حرارة الجفاف ومعدل التدفق؛ حجم الطلاء صنعنا سلسلة من العينات المغلفة التي درسنا خصائصها على المستوى الهيكلي والبصري. تكشف النتائج التي تم الحصول عليها عن البنية والخصائص البصرية للعينات المطلية، يعتبر أكسيد الزنك (ZnO-T) ذا أهمية كبيرة لأنه ذو خصائص بصرية وكهربائية جيدة. متعدد الأنيلين هو بوليمر شبه موصل مع تطبيقات متعددة بسبب استقراره الكيميائي.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، موصل متعدد الأنيلين (PANI)، أغشية رقيقة، الخصائص البصرية

**Abstract** Zinc Oxide (ZnO-T) Tetrapod polyaniline semiconductor polymer (PANI) are deposited as thin films; are used because of their importance in the electronic devices (transducers, gas sensors) as well as in photovoltaic conversion (solar cells) and several fields. The objective of this work is to study the properties of ZnO; PANI layers on glass substrates.

The method of slot die coating is used to apply ZnO and PANI thin films on glass substrates under different experimental conditions (drying temperature, flow rate; coating volume). We made series of coated samples that we characterized on the structural, optical level. The results obtained reveal the structure and optical properties of the coated samples.

Zinc oxide (ZnO-T) is of great importance due to its exceptional optical and electrical properties. Polyaniline (PANI) is a semiconductor polymer with multiple applications due to its chemical stability.

**Keywords:** Thin film, ZnO-T, PANI; SEM, optical properties, slot die coating.

**Résumé** L'oxyde de zinc de forme tétrapode (ZnO-T) et le polymère semi-conducteur polyaniline (PANI) se déposent sous forme de couches minces ; sont utilisées en raison de leur important potentiel dans les dispositifs électroniques (transducteurs, capteurs à gaz) ainsi que dans la conversion photovoltaïque (cellules solaires) et plusieurs domaines. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés des couches de ZnO ; PANI sur des substrats en verre. La méthode de revêtement de matrice de fente est utilisée pour appliquer des couches minces de ZnO et PANI sur des substrats en verre dans différentes conditions expérimentales (température de séchage, vitesse d'écoulement ; volume de revêtement). Nous avons effectué des séries d'échantillons revêtus que nous avons caractérisés sur le plan structural, optique. Les résultats obtenus révèlent la structure et la propriétés optiques des échantillons revêtus. L'oxyde de zinc (ZnO-T) revêt une grande importance en raison de ses propriétés optiques et électriques exceptionnelles. La polyaniline PANI est un polymère semi-conducteur aux applications multiples en raison de sa stabilité chimique.

**Mots-clés :** Couche mince, ZnO-T, PANI ; MEB, propriétés optiques, revêtement.