



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par :

**Melle BRAHIMI Fatima**

Sur le thème

---

## **Etude Comparative et modélisation des propriétés optiques de nanoparticules sphériques d'Or et d'Argent pour des applications photovoltaïques (en couches minces)**

---

Soutenu publiquement le 14 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. CHABANE SARI Nesreddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. HACHEMI Hicham	M.C.B	A.M.C à Tipaza	Encadrant
Mr. RAMDANI Reda	M.R.A	C.R.A.P.C de Tipaza	Examineur
Mr. CHIALI Anisse	M.C.B	E.S.S.A de Tlemcen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

# Remerciements

*Avant tout, Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail dans des meilleures conditions. J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Tout d'abord, un grand merci à Mr. H. Hachemi, mon encadreur, pour son humour, sa grande générosité, ses encouragements, sa compréhension et son appui dans ma recherche tout au long de mes travaux et me rendre de plus en plus autonome pour bien réaliser ce travail. Mes sincères gratitude à Mr. Chiali Anis maitre de Conférence classe B à l'université de Tlemcen, mon co-encadrant pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt.*

*Mes remerciements vont également à Mr. Chaabane-Sari Nasreddine professeur à l'université de Tlemcen avec ma très haute considération pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire. Mes remerciements vont également à Mr. Ramdani Reda, qui a bien acceptée d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon travail et qui m'ont aidée lors de la préparation de ce mémoire. Mes parents, pour leurs soutiens constants et leurs encouragements.*

# Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents,

A ma chère sœur Samah.

A mon cher frère Hamza.

A mes chères amies Sara, Ikram et Meriem.

A mes chers Amis Sofiane Ammari et Benaouda Hichem.

# Table des Matières

<b>Liste des Figures</b>	<b>A</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>B</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art des nanoparticules métalliques</b>	
<b>I.1 INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Généralités sur les nanoparticules</b>	<b>3</b>
I.2.1 Histoire	3
I.2.2 Définition	4
I.2.3 Les nanomatériaux	4
I.2.4 Classes de nanoparticules	4
I.2.5 Les métaux nobles	5
I.2.6 Nanoparticules métalliques nobles	6
<b>I.2. Morphologies, Synthèse et applications</b>	<b>8</b>
I.2.1 Morphologies	8
I.2.2 Synthèses	9
I.2.2.1 Synthèse des nanoparticules métalliques	9
I.2.2.2 Mécanismes de stabilisation des nanoparticules métalliques	11
Stabilisation électrostatique	11
Stabilisation stérique	11
Stabilisation électrostérique	12
I.2.3 Applications	13
Les nanoparticules dans le photovoltaïque	13
<b>Conclusion</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre II : Méthodes de synthèse des nanoparticules et leurs applications</b>	
<b>II.1 Introduction</b>	<b>15</b>
<b>II.2 Morphologies</b>	<b>15</b>
II.2.1. Propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif	15
II.2.2 Les formes des nanoparticules d'or	17
II.2.3 Résonance de plasmon localisée et couleur des nanoparticules	17
II.2.4 Les nanoparticules d'or produites dans l'éthanol	19
<b>II.3 Méthodes de synthèse</b>	<b>20</b>
II.3.1 Synthèse par réduction chimique	20
II.3.2 Synthèse électrochimique	21
II.3.3 Synthèse photochimique	22

II.3.4 Synthèse sonochimique	24
II.3.5 Synthèse photophysique	25
Ablation laser dans les liquides	26
Fragmentation/croissance induite par laser	27
<b>II.4 Applications</b>	<b>27</b>
II.4.1 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc	27
<b>Conclusion</b>	<b>28</b>

### **Chapitre III : Modélisation et simulation des nanoparticules métalliques (np-Au et np-Ag)**

<b>III.1 Introduction</b>	<b>29</b>
<b>III.2 Modélisation des propriétés des nanoparticules</b>	<b>29</b>
<b>III.3 Théorie de Mie</b>	<b>31</b>
III.3.1 Principe	31
III.3.2 Approches mathématiques	32
<b>III.4 Avantages et inconvénients</b>	<b>35</b>
<b>III.5 Outils numériques et logiciels</b>	<b>37</b>
<b>III.6 Modélisation des propriétés optiques des nanoparticules d'Or et d'Argent</b>	<b>37</b>
<b>III.7 Présentation du logiciel utilisé</b>	<b>38</b>
<b>III.8 Simulation des np-Ag et np-Au avec MiePlot</b>	<b>40</b>
<b>III.9 Résultats &amp; discussions</b>	<b>40</b>
<b>Conclusion</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>49</b>

# Liste des figures

## Chapitre I :

**Figure I-1:** Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les deux types de transitions reportés (intra bande et inter bande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible au proche UV.

**Figure I-2 :** Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

**Figure I-3 :** Préparation par réduction chimique de nanoparticules d'or de tailles et de diverses formes.

**Figure I-4 :** Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par stabilisation électrostatique.

**Figure I-5 :** Stabilisation stérique des particules.

**Figure I-6 :** Représentation schématique de la stabilisation électrostérique.

**Figure I-7 :** Densité d'état dans différentes configurations de confinement, (a) matériau massif, (b) puits quantique, (c) fil quantique, (d) boîte quantique. La bande de conduction  $E_c$  se divise en sous-bandes se chevauchant et deviennent de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions.

## Chapitre II :

**Figure II-1 :** (a) Structure de bandes de l'or d'après le calcul de N. E. Christensen et al. - les cinq bandes surlignées en vert et la bande surlignée en bleu correspondent respectivement aux cinq bandes d et à la bande sp ; le trait horizontal surligné en rouge indique l'énergie de Fermi  $E_F$  (définie dans le texte) ; (b) première zone de Brillouin d'un cristal de type cfc et définition des différentes directions dans l'espace réciproque (le point  $\Gamma$  correspond au centre de la première zone de Brillouin) et (c) surface de Fermi de l'or dans l'espace réciproque (le point L se trouve au centre des deux hexagones oranges).

**Figure II-2 :** Images de microscopes électronique (Echelle 3mm = 15nm) Il s'écoula encore quelques années avant que l'on ne trouve un moyen de produire ces nanoparticules, en quantité suffisantes pour étudier leurs propriétés, ce qui amena la découverte d'autres formes.

**Figure II-3 :** Photographes de nanoparticules d'or que l'on n'imaginait même pas observer il y a 30 ans !

**Figure II-4 :** Évolution de la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques en fonction de leur taille.

**Figure II-5 :** Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents.

**Figure II-6 :** Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'éthanol,  $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 60000$ .

**Figure II-7 :** Images TEM de nanoparticules d'or produites dans de l'eau distillée,  $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 60000$ .

**Figure II-8 :** Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

**Figure II-9 :** Mécanisme postulé par Reetz et al. Pour la formation de ses nanoclusters  $R_4N^+ X^-$  stabilisés par synthèse électrochimique.

**Figure II-10 :** Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie.

**Figure II-11 :** Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide.

**Figure II-12 :** Schéma du principe de base de la fragmentation/croissance de particules en suspension.

### Chapitre III :

**Figure III-1 :** Diffusion d'une onde incidente  $Ei^{\rightarrow\rightarrow}$  par une sphère de rayon  $a$ . La solution de l'équation d'onde scalaire exprimée en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$ .

**Figure III-2 :** Fenêtre de commandes MiePlot.

**Figure III-3 :** L'absorption et la diffusion de np-Au dans  $\text{SiO}_2$

**Figure III-4 :** L'absorption et la diffusion de np-Au dans ZnO

**Figure III-5 :** L'absorption et la diffusion de np-Au dans le vide

**Figure III-6 :** L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Au (30 nm) dans  $\text{SiO}_2$

**Figure III-7 :** L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Au (30 nm) dans ZnO

**Figure III-8 :** L'absorption et la diffusion de np-Ag dans  $\text{SiO}_2$

**Figure III-9 :** L'absorption et la diffusion de np-Ag dans ZnO

**Figure III-10 :** L'absorption et la diffusion de np-Ag dans le vide

**Figure III-11 :** L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Ag (40 nm) dans  $\text{SiO}_2$

**Figure III-12 :** L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Ag (40 nm) dans ZnO

# Liste des tableaux

## **Chapitre I**

**Tableau I-1** : Propriétés électroniques des métaux nobles.

## **Chapitre II**

**Tableau II-1** : Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques.

## **Chapitre III**

**Tableau III-1** : Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié.

**Tableau III- 2** : La taille optimale des nanoparticules d'or et de l'argent dans les différents diélectriques réalisé



# Introduction Générale

---

## **Introduction Générale :**

Depuis le début des années 90, les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un essor considérable. Elles sont présentes dans de nombreux domaines comme la biologie, la micro- et l'optoélectronique, la chimie ou encore l'optique. Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales, ainsi que les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif. Le préfixe nano se réfère au minimum à l'une de leurs dimensions, comprise entre 1 et 100 nm. Elles se caractérisent souvent par des propriétés électriques, chimiques, optiques et magnétiques différentes du matériau massif. Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, précisément en photovoltaïque et en microélectronique. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans divers domaines de la science et de la technologie en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs larges champs d'applications. Une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule.

Le présent travail porte sur l'étude des propriétés optiques des nanoparticules sphériques d'or (Au) et d'argent (Ag). Dans le premier chapitre, on a présenté des généralités sur les nanoparticules et nano objets, leurs classes, morphologies, leurs synthèses ainsi que leurs applications dans les divers domaines. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés des matériaux utilisés dans ce travail, à savoir, l'or et l'argent sphériques.

Dans le deuxième chapitre, Nous étudions la morphologie des propriétés optiques des métaux nobles, Les formes des nanoparticules d'or et la résonance de plasmon localisée, les couleurs des nanoparticules, puis les nanoparticules d'or produites dans l'éthanol ainsi que les méthodes de synthèses et applications photovoltaïques des couches minces.

Dans le troisième chapitre, on a présenté la modélisation des propriétés des nanoparticules et la théorie de Mie qui explique leurs propriétés et leurs effets sur les dispositifs optoélectroniques, Nous présentons aussi dans ce chapitre le logiciel de simulation MiePlot et les avantages et les inconvénients des nanotechnologies. Les résultats et les discussions sont exposés à la fin de ce chapitre avec une conclusion qui présente la taille optimale.

Nous concluons le mémoire par une conclusion générale sur tous les travaux effectués. Les perspectives de ces travaux ont suscité un débat houleux pour comprendre le rôle des nanoparticules dans le futur.

**I.1 INTRODUCTION :**

Ce siècle s'ouvre avec la promesse que les nanotechnologies vont révolutionner notre société, en bien pour certain, en mal pour d'autres. Pour les chercheurs ; c'est avant tout un nouveau terrain d'expérimentation où l'on peut explorer de nouvelles idées et confirmer d'anciens concepts. Cette révolution a été rendue possible grâce aux techniques d'élaboration et de contrôle qui se sont sans cesse affinées ; mais les idées sous-jacentes étaient déjà présentes depuis de très nombreuses années. Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs propriétés thermique, électrique, magnétique et optique qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant.

**I.2 Généralités sur les nanoparticules :****I.2.1 Histoire :**

Depuis des décennies, la communauté scientifique s'intéresse beaucoup à ces nano-objets car leurs propriétés physiques et chimiques sont meilleures ou plus proches que la taille des particules métalliques ou la taille de quelques centaines de nanomètres voire quelques micromètres. L'augmentation de la fraction atomique de surface et de l'énergie de surface spécifique, ainsi que la diminution des paramètres de grille, affecteront grandement les propriétés physiques du matériau. [1].

Les nanoparticules appartiennent à la nanotechnologie, qui est un domaine de recherche dans la communauté scientifique ces dernières années. Les nanoparticules sont des particules à l'échelle nanométrique :  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . Soit un milliardième de mètre, on parle de nanoparticules, lorsque leurs tailles sont comprises entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Ces nanoparticules contiennent un nombre limité d'atomes : 40 à 50 atomes pour les particules de 1 nm et des millions d'atomes pour les particules de 100 nm. En raison de la très petite taille, de la structure et de la forme des nanoparticules, elles ont des caractéristiques uniques qui diffèrent des matériaux solides. Ces nouvelles caractéristiques conduisent à différentes applications potentielles dans divers domaines tels que la physique, la chimie, la science et la biotechnologie. La synthèse de solutions colloïdales de métaux précieux est connue depuis la Rome antique. Ils sont utilisés, par exemple, pour colorer le verre et le vitrail. L'une des œuvres les plus connues, c'est aussi la coupe Lycurgus au IV<sup>e</sup> siècle avant JC. La coupe dichroïque qui constitue la coupe change de couleur en fonction de l'éclairage : si elle est

éclairée de l'intérieur (lumière transmise), sa couleur change en rouge illuminé, or si elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie), sa couleur vire au vert.

En 1857, Michael Faraday a synthétisé les premières solutions de nanoparticules d'or pur. Il a expliqué comment ces facteurs affectent la couleur des fenêtres des églises. En 1908, Gustav Mie fut le premier à expliquer la dépendance de la couleur du verre à la taille et au type du métal selon l'équation de Maxwell. Au début des années 1990, on a assisté à une véritable «ruée vers l'or», et le nombre de publications liées à ces études a en effet connu une augmentation étonnante [2].

### **I.2.2 Définition :**

Les nanoparticules sont définies comme des particules dont la taille dans au moins une direction spatiale est inférieure à 100 nm. La particularité des nanoparticules est que la plupart des atomes qui composent les nanoparticules sont à la surface. Cela donne aux nanoparticules une très grande surface d'échange (surface spécifique), ce qui entraîne des propriétés physiques et chimiques spécifiques. Ces caractéristiques peuvent provoquer des effets biologiques spécifiques, et si elles entrent en contact avec des organismes vivants, elles seront encore largement mal comprises. Les sources de nanoparticules sont nombreuses : il y a des nanoparticules naturelles (par exemple : la fumée des volcans), elles sont produites involontairement par l'homme (particules de moteurs diesel ou particules contenues dans les fumées de soudage), ou elles sont causées par l'homme en raison de leurs nouvelles caractéristiques produites intentionnellement (nanoparticules artificielles) [3].

### **I.2.3 Les nanomatériaux :**

Les nanomatériaux (NM) ou nano-objets sont définis comme des objets dont la taille dans au moins une de leurs dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Parmi les nanomatériaux, on peut trouver les nanofilms ou nanoplats (dont au moins une des dimensions est comprise dans cette gamme de taille), les nanotubes (se référant à au moins deux de leurs dimensions) et les nanoparticules (leurs trois dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm). Cette terminologie est essentiellement employée en sciences des matériaux. D'autre part, le terme colloïde décrit toute entité dispersée dans un milieu et dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm dans au moins une de ses trois dimensions. En sciences environnementales, les expressions particule colloïdale (1 nm-1 µm) et nanoparticule (1-100 nm) sont couramment utilisées, le plus souvent sans considération du nombre de dimensions. [4]

### **I.2.4 Classes de nanoparticules :**

Il existe deux familles de nanomatériaux :

**Nano-objet :** Un matériau dont les dimensions externes sont un, deux ou trois

Ils sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire entre 1 et 100 nm environ. Parmi les nano-objets, trois catégories peuvent être distinguées :

- **Les nanoparticules :** Elles désignent trois nano-objets de dimensions externes (Nanofeuille 1 dimension, Nanotube 2 dimension, Nanoparticule 3 dimension) au niveau nanométrique : les nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, Alumine, dioxyde de titane, carbonate de calcium, etc ...
  - **Nanofibres, nanotubes, nanofils ou nanorods:** Lorsqu'il s'agit de nano-objets, deux dimensions externes sont des nanomètres, et la troisième dimension est encore plus élevée (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, ETC.). Ces termes désignent des nano-objets allongés d'une section comprise entre 1 et des dizaines de nanomètres et d'une longueur comprise entre 500 et 10 000 nm.
  - **Nanofeuilles, nanoplaquettes ou nanoplaques:** Les dimensions extérieures des nano-objets qu'elles définissent sont au niveau nanométrique, tandis que les deux autres dimensions sont plus grandes (nanoplaquettes d'argile, nanoplaques de séléniure de cadmium, etc.).
- **Matériaux nanostructures:** Ils ont des structures internes ou de surface à l'échelle nanométrique. Dans les matériaux nanostructurés, les catégories suivantes peuvent être distinguées :
- **Agrégats et agglomérats de nano-objets:** Les nano-objets peuvent exister sous une forme unique (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou sous les formes suivantes Agrégat ou agglomérat dont la taille est nettement supérieure à 100 nm.
  - **Matériaux nano-composites:** Ces matériaux contiennent à tout ou partie de nano-objets, de sorte qu'ils présentent des caractéristiques nanométriques améliorées ou spécifiques. Les nano-objets sont incorporés dans la matrice ou la surface pour fournir de nouvelles fonctions ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le domaine des équipements sportifs pour augmenter leurs résistances mécaniques et réduire leurs poids sont un exemple de matériaux nanocomposites.
  - **Matériaux nano-poreux:** Ces matériaux ont des pores de taille nanométrique. L'aérogel de silice est un matériau nano-poreux avec d'excellentes performances gardé au chaud [5].

### I.2.5 Les métaux nobles :

Le terme «métal précieux» remonte au 14<sup>ème</sup> siècle et définit un métal qui n'est pas réactif dans l'air, résistant à l'oxydation et à la corrosion. Généralement, la liste comprend 8

métaux, dont le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'argent (Ag), l'or (Au), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Cette liste peut être étendue au cuivre (Cu), au mercure (Hg) (American Institute of Geology, 1997) et au Rh (Re). La définition plus stricte des métaux nobles avec des coques en D remplies d'électrons comprend uniquement le cuivre, l'argent et l'or. Les utilisations des métaux précieux sont très larges, comme la bijouterie, la médecine, les machines, l'électronique et la nanotechnologie. Nous nous intéresserons particulièrement à l'or, à l'argent et au cuivre à l'échelle nanométrique et à leurs propriétés physiques [6].

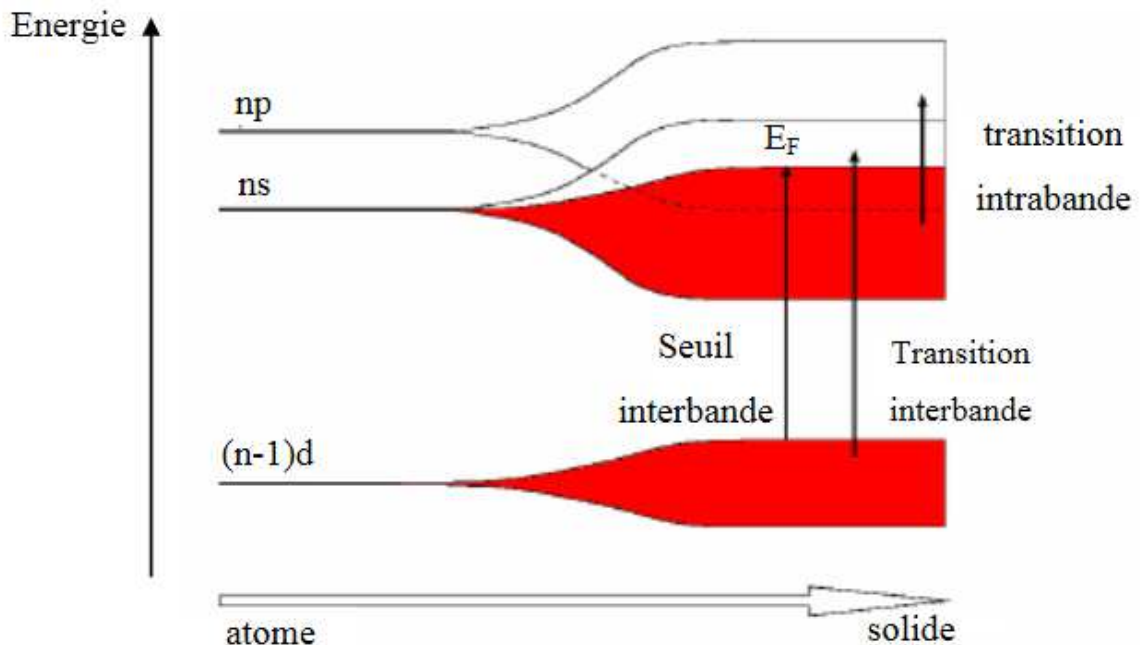
### **I.2.6 Nanoparticules métalliques nobles :**

La chimie à base de nanoparticules de métaux précieux présente de grands avantages dans le domaine de la purification de l'eau potable. Les nanoparticules de métaux précieux ont de nombreuses utilisations dans la purification de l'eau potable (élimination des composés organiques, des métaux lourds et des micro-organismes). Bien que la chimie des nanoparticules de métaux précieux soit unique pour éliminer de nombreux contaminants, leur énergie de surface élevée permet au système d'essayer de minimiser l'énergie de surface par la protection, la transformation chimique ou l'agglomération. Par conséquent, les nanoparticules peuvent adsorber de nombreuses autres espèces à leur surface. Les mêmes caractéristiques des nanomatériaux (augmentation de surface, réactivité chimique, etc.) qui confèrent la capacité unique de dégrader les espèces toxiques présentes dans l'environnement peuvent également les rendre toxiques pour l'homme. Parmi tous les nano-adsorbants récemment développés pour la purification de l'eau potable, la chimie des nanoparticules de métaux nobles est vraiment unique. La chimie des nanoparticules d'argent a été utilisée pour éliminer un certain nombre de contaminants toxiques trouvés dans l'eau potable, notamment les pesticides, les métaux lourds et les micro-organismes. Les nanoparticules d'or ont été utilisées efficacement pour détecter des concentrations ultra-faibles de pesticides dans l'eau via des changements dans les propriétés de signature d'un groupe fonctionnel attaché aux surfaces des nanoparticules d'or en présence de molécules organiques comme les pesticides. Les surfaces de nanoparticules d'or peuvent être modifiées avec l'enzyme OPH, et les molécules de fluorophore sont positionnées au niveau des sites actifs OPH. L'ajout de composés organophosphorés, conduisant à la libération d'une molécule de fluorophore, est mesuré par des changements d'intensité de fluorescence. La réaction d'hydrolyse de l'acétylthiocholine à médiation par AChE (liée aux surfaces de nanoparticules d'or) a également été utilisée comme capteur de pesticides par la mesure du courant électrochimique, qui dépend de l'étendue de la formation de la thiocholine en présence de pesticides [7].

### I.2.6.1 Propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de métaux nobles

#### ➤ Propriétés électroniques

La figure I-1 montre l'évolution de la structure électronique des niveaux d'énergie discrets des atomes vers les bandes d'énergie des solides. La différence entre les métaux nobles et les métaux alcalins est qu'il existe une première bande de valence (la bande d'énergie des électrons d), et son hybridation avec les bandes de conduction s et p n'est pas loin de la bande de conduction sp en énergie. La transition inter-bande du niveau du cœur peu profond appartenant à la bande d au niveau de la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi commence alors à fonctionner à partir d'un seuil d'énergie suffisamment faible qui peut être atteint par les photons, le domaine visible ou le proche UV. En plus de ces transitions inter-bandes, la transition provoquée entre les deux niveaux de la bande sp dans le domaine IR est également considérée comme une transition dans la bande (figure 1) [8].



**Figure I-1:** Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif.

Les deux types de transitions reportés (intra bande et inter bande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible au proche UV. [8]

Le tableau I-1 liste la structure électronique de l'or et de l'argent massif ainsi que les différentes valeurs de la densité électronique de conduction  $n_c$ , de la masse effective  $m_{eff}$ , de l'énergie et de la vitesse de Fermi des électrons de conduction [8].

**Tableau I-1 : Propriétés électroniques des métaux nobles [8].**

<b>Métal</b>	Structure électronique	$n_c(\times 10^{28} \text{m}^{-3})$	$m_{\text{eff}}/m_e$	$E_f(\text{eV})$	$\gamma_F(\text{nm/fs})$
<b>Ag</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	5.86	0.96	5.49	1.39
<b>Au</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	5.90	0.99	5.53	1.40

➤ **Propriétés optiques**

Si la plupart des propriétés électroniques et optiques dépendent uniquement des électrons conducteurs, le métal est appelé un métal électronique libre. Des exemples sont les métaux alcalins, le magnésium, l'aluminium et (dans une certaine mesure) les métaux précieux. Ces métaux ont une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction partiellement remplie. Leur réponse linéaire aux ondes électromagnétiques est décrite par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ <sup>1</sup>. Pour les métaux à électrons libres comme les bases,  $\epsilon(\omega)$  est principalement contrôlé par des transitions dans la bande de conduction, tandis que dans d'autres métaux, la contribution importante entre les bandes va de la bande inférieure à la bande de conduction ou de la bande de conduction à la bande supérieure. La transition du niveau sans charge est douée. Les métaux nobles sont des métaux monovalents spéciaux avec deux types de transition [9].

**I.2. Morphologies, Synthèse et applications :**

**I.2.1 Morphologies :** La caractérisation de la microstructure fournit des informations sur la morphologie, le nombre de phases, la composition chimique et les défauts cristallographiques des différentes phases. Les différentes propriétés des nanomatériaux peuvent être affinées en fonction de la morphologie des nanomatériaux, il est donc nécessaire de mener des études détaillées sur la morphologie des nanomatériaux et leurs effets sur les propriétés optiques, électriques, magnétiques, électroniques et thermiques. Diverses techniques de caractérisation morphologique, telles que la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, etc. Il est utilisé pour évaluer les particules du nano-système. [10]

**Pourquoi la morphologie est-elle importante ?**

L'ajustement de la morphologie des nanoparticules est essentiel pour tirer parti de leurs applications dans une variété de technologies émergentes. Les filtres à fibres optiques et les biocapteurs sont l'une des nombreuses applications qui utilisent les propriétés optiques des



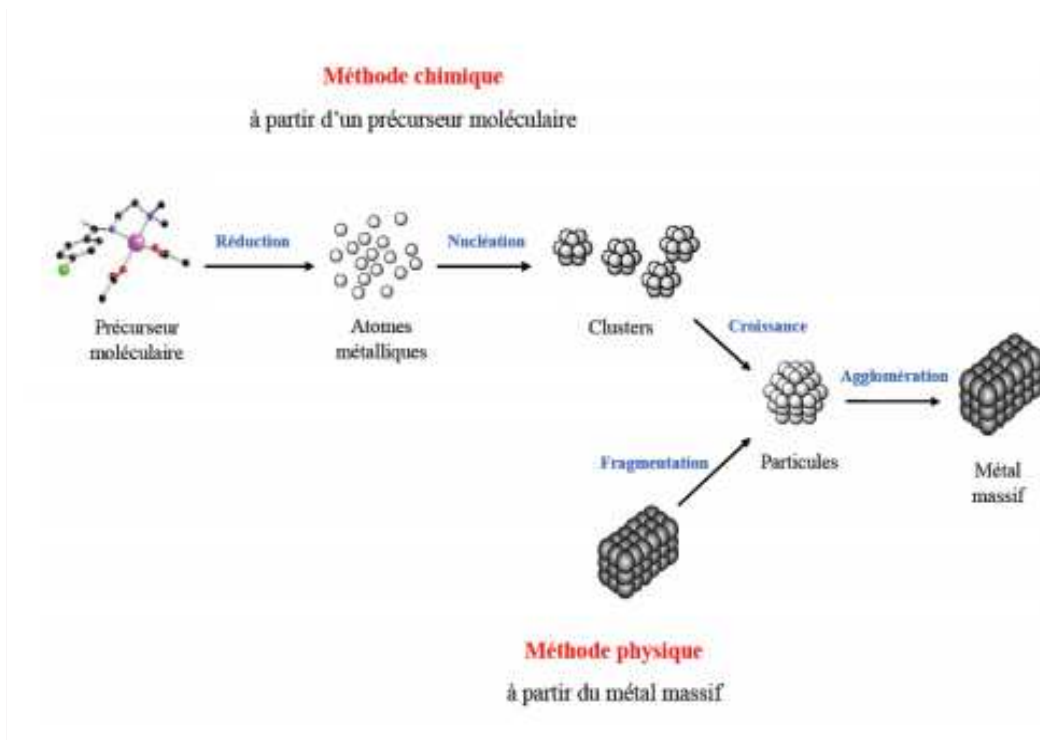
nanoparticules d'or. Ils nécessitent une anisotropie de la forme des particules et des formes plus grandes produiront une plus grande perte de plasmon.

En dépit de l'importance grande de la morphologie des nanoparticules, il n'est généralement pas caractérisée bonne et pratiquement jamais non commandé. Cependant, c'est d'importance primordiale. Par exemple, c'est important dans des dispositifs magnétiques où des haches de magnétisation et les inducteurs bien définis de commutation sont exigés pour enregistrer ou aux informations sur le processus [11].

## I.2.2 Synthèses :

### I.2.2.1 Synthèse des nanoparticules métalliques :

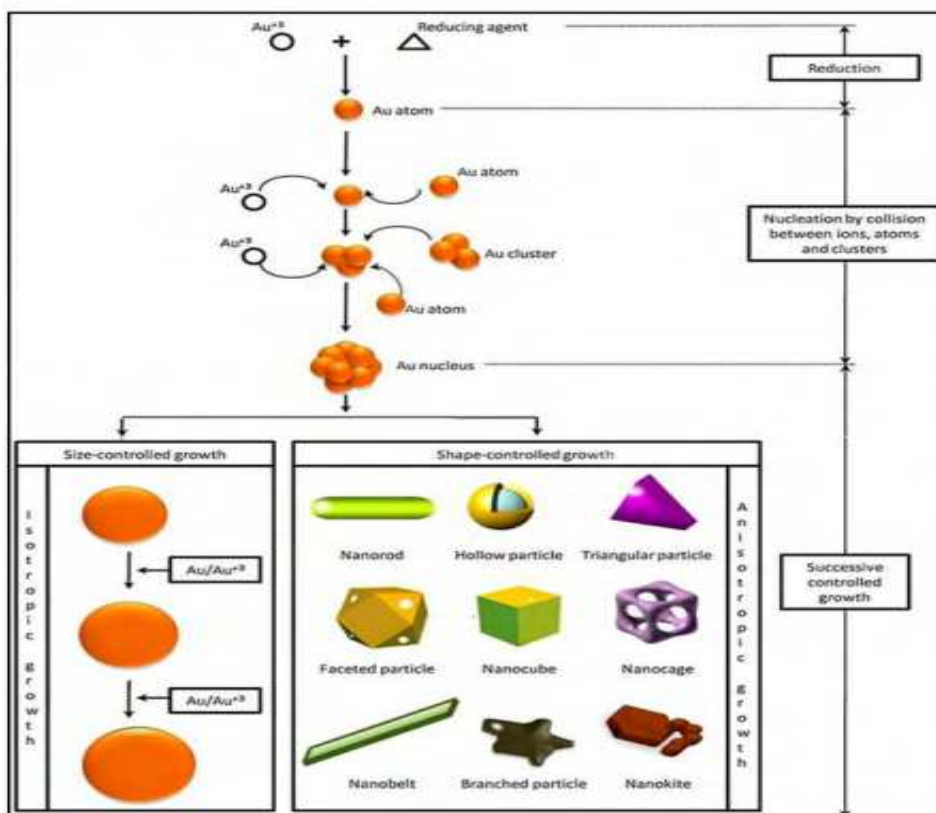
Le chemin physique dit «descendant». La technologie descendante nécessite l'élimination d'une grande quantité de matériau et implique l'utilisation de techniques physiques pour briser l'or massif, tel que l'ablation au laser et l'irradiation ionique, de sorte qu'une variété de nanoparticules puisse être développée. L'association, les voies chimiques ascendantes ou «ascendantes» ou les atomes produits par réduction ionique sont assemblés pour produire des nanoparticules, qui sont les précurseurs d'or des techniques chimiques réductrices (comme la réduction, la chimie, la sono-chimie ou les réactions chimiques) Electrochimie. Parmi ces derniers, la réduction chimique est la méthode la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules pour contrôler leurs tailles et leurs formes [12].



**Figure I-2 :** Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques [12].

**Synthèse des nanoparticules d'or :** La méthode de synthèse des nanoparticules d'or peut être divisée en deux voies principales : voie physique et voie chimique. La voie physique descendante ou ascendante implique l'utilisation de techniques physiques pour briser de grandes quantités de pépites d'or. Celles-ci comprennent, par exemple, l'ablation au laser et l'irradiation ionique, ce qui permet de développer une variété de NP. La méthode "top-down" permet d'obtenir une grande quantité de matériaux, mais le contrôle à l'état nanométrique s'est affiné. Dans ce qui suit, nous n'aborderons pas ces méthodes. L'approche chimique de l'association ascendante ou «bottom-up» réside dans la fabrication de nanoparticules d'or par assemblage d'atomes. Cela implique la réduction des précurseurs d'or grâce à des techniques chimiques douces telles que la chimie, la sonochimie ou la réduction électrochimique. Parmi ces derniers, la réduction chimique est de loin la méthode la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'or. Il peut mieux contrôler la taille et la forme du NP (figure I-3). Diverses méthodes de synthèse de nanoparticules d'or de taille et de morphologie contrôlées ont été développées ; elles diffèrent par les propriétés des solvants et des agents réducteurs et stabilisants [13].

Ici, nous nous concentrons principalement sur les dernières méthodes de synthèse par réduction chimique.



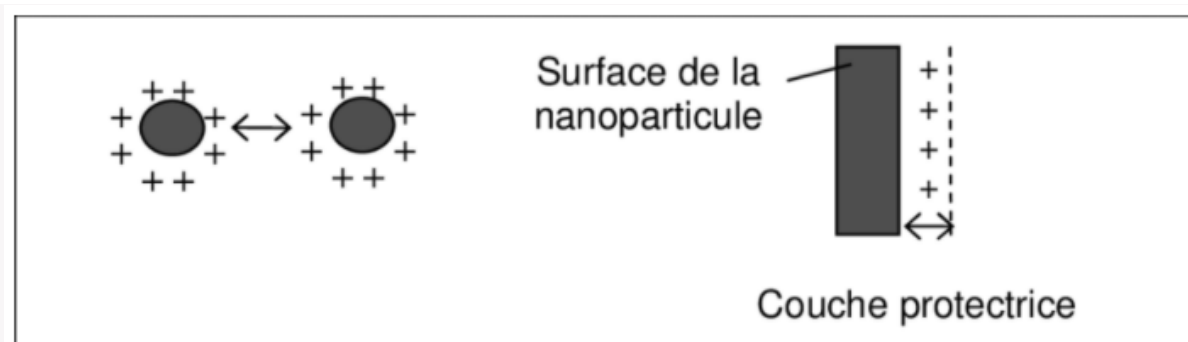
**Figure I-3 :** Préparation par réduction chimique de nanoparticules d'or de tailles et de diverses formes [13].

### I.2.2.2 Mécanismes de stabilisation des nanoparticules métalliques :

Dans le processus de synthèse de MNP, des stabilisants sont ajoutés pour empêcher l'interaction entre les MNP. Ces stabilisants ou agents de coiffage stabilisent généralement le MNP en absorbant ou en fixant par covalence des composés organiques. La stabilisation peut être obtenue de manière stérique, électrostatique ou avec les deux types combinés : [14]

- **Stabilisation électrostatique :**

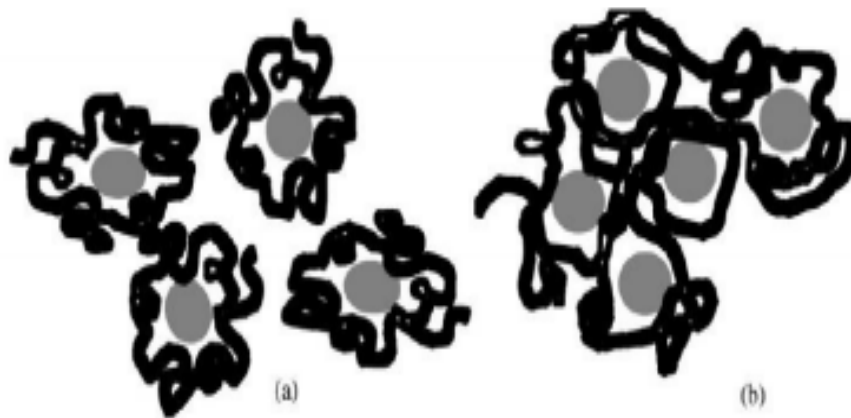
La stabilité électrostatique des colloïdes est généralement donnée par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO). Bien que D.L.V.O. ait mis en avant certaines limitations avérées, c'est encore la base de l'interprétation du comportement colloïdal aujourd'hui. La théorie est basée sur l'un des aspects les plus critiques de la méthode de solvant continu qui traite les espèces ioniques comme des charges ponctuelles tout en ignorant les interactions solvant-surface, solvant-ion et ion-surface. Par conséquent, il a été prouvé que cette théorie ne peut pas expliquer efficacement les résultats expérimentaux obtenus avec une teneur élevée en électrolyte et une courte distance de séparation. Cependant, il est toujours acceptable. Il a une intensité de plasma moyenne et une large gamme de distance d'interaction [15].



**Figure I-4 :** Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par stabilisation électrostatique [16].

- **La stabilisation stérique :**

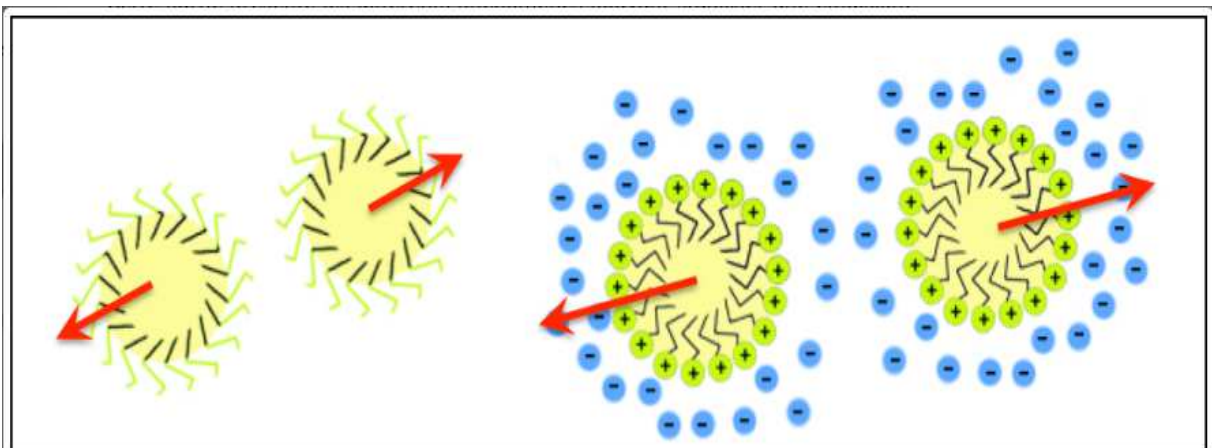
La stabilisation stérique implique la formation d'une couche protectrice sur la surface des particules en raison de l'adsorption de macromolécules (comme les polymères). La barrière d'espace formée empêche l'agglomération et la dispersion des particules. Les polymères couramment utilisés sont la poly (vinylpyrrolidone), le poly (alcool vinylique) et le poly (éther vinylique) [17].



**Figure I-5 :** *Stabilisation stérique des particules [17].*

- **Stabilisation « électrosterique » :**

Stabilisation électrosterique : Si le stabilisant ionique possède également de longues chaînes organiques (comme les tensioactifs ioniques), la stabilisation des nanoparticules est à la fois stérique et électrostatique. Les tensioactifs sont des molécules à tête polaire et à queue hydrophobe. La tête peut être chargée ou non (tensioactif ionique ou non ionique), et la queue est formée par des chaînes carbonées de différentes longueurs. L'affinité de ces tensioactifs pour s'adsorber à la surface des nanoparticules en fait un élément essentiel dans les procédures de synthèse avancées. Leur fonction principale est de limiter la croissance des nanoparticules et de les stabiliser pour éviter l'agglomération. De plus, du fait que l'adsorption sélective de tensioactifs sur certains plans, ils peuvent également produire des nanoparticules de formes et de géométries différentes. La baisse d'énergie de surface qui en résulte entraîne un ralentissement de la croissance dans certaines directions par rapport à d'autres [18].



**Figure I-6 :** *Représentation schématique de la stabilisation électrosterique [19].*

### **I.2.3 Applications :**

La structuration de matériaux à l'échelle nanométrique est un domaine très prometteur en recherche et développement. Ça sera une réussite qui permettra de faire un saut de développements technologiques attendus depuis longtemps dans divers domaines. La petite taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : en fait, elles offrent une plus grande surface de Spécificité et de stabilité élevée. Ces particules présentent en effet des avantages dans différents domaines industriels, tels que:

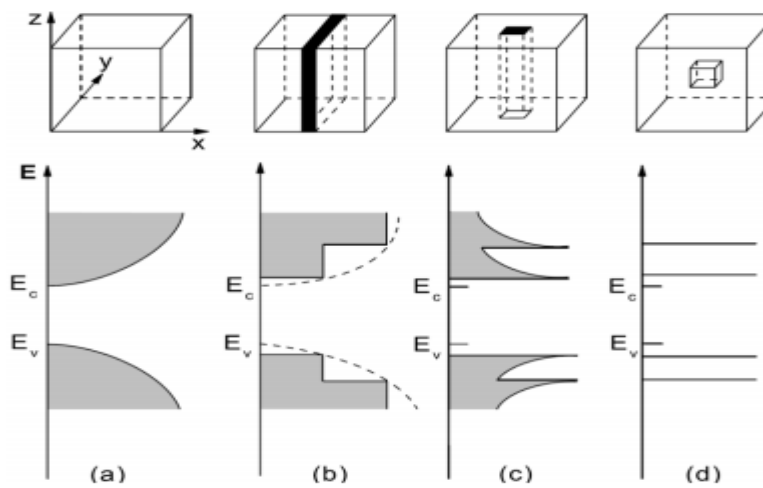
- Automobile: Peinture murale extérieure anti-rayures et anti-fouling, additifs pour carburant diesel pour améliorer la combustion, pneus plus durables et recyclables, etc.
- Aéronautique: Matériaux renforcés et plus légers ...
- Electronique et communications : petits processeurs, écrans plats ...
- Matériaux et produits chimiques: verre et ciment autonettoyants, textiles antibactériens.
- Pharmacie, biomédecine et biotechnologie : médicaments délivrés uniquement à des organes spécifiques, surfaces biocompatibles d'implants, etc.
- Énergie : stockage sûr de l'hydrogène pour une utilisation comme carburant propre ...

Dans l'industrie, les nanoparticules ont ouvert la porte à l'amélioration des composants électroniques [20].

#### **➤ Les nanoparticules dans le photovoltaïque :**

Les nanostructures se caractérisent par des propriétés nouvelles et intéressantes, qui peuvent être complètement différentes des matériaux solides. À l'échelle nanométrique, les énergies caractéristiques des niveaux d'énergie électroniques, leurs interactions avec les photons et les modes vibrationnels des atomes ont tous été profondément modifiés par rapport aux valeurs dans les solides. Par conséquent, cette structuration au niveau nanométrique pourra ouvrir de nouvelles possibilités dans le processus de conversion photovoltaïque. Plus la taille de ces nano-objets est réduite par rapport aux matériaux solides, plus la différence entre leurs propriétés physiques et leurs formes en vrac est grande. En particulier, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des tailles nanométriques produit des effets spécifiques tels que le confinement quantique. Aux échelles nanométriques, les électrons se comportent plus comme des ondes que des particules, et donc comme des phénomènes que l'on ne peut localiser sans affecter profondément les niveaux d'énergie accessibles (principe d'incertitude de Heisenberg). En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les

dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les cas précédemment cités sont montrées dans la figure I-7. Dans les boîtes quantiques par exemple, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leurs intérêts principaux pour la réalisation de nombreuses applications notamment en photovoltaïque. Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects, des «atomes artificiels». Qui parle de confinement implique aussi un matériau confinant : les boîtes aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les fonctions d'onde des électrons ne se recouvrent pas de façon importante. Dans le cas des nanocristaux de semi-conducteurs tels que silicium, germanium, ou sulfure de plomb, l'enrobage est en général une matrice isolante permettant le transfert des électrons d'une nanostructure à l'autre par effet tunnel [21].



**Figure I-7 :** *Densité d'état dans différentes configurations de confinement, (a) matériau massif, (b) puits quantique, (c) fil quantique, (d) boîte quantique. La bande de conduction  $E_c$  se divise en sous-bandes se chevauchant et deviennent de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions [21].*

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présentés une étude complète sur les nanoparticules métalliques « métaux nobles » leurs synthèses morphologies et applications. Les propriétés de ces particules nous permettent de les exploiter dans plusieurs domaines de la vie surtout dans le domaine optoélectronique.

## Chapitre II Méthodes de synthèse des nanoparticules et leurs applications

---

### II.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudierons d'abord la morphologie des nanoparticules, où nous aborderons les propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif, puis les formes et couleurs des nanoparticules d'or...etc. Deuxièmement, nous en parlerons des différentes méthodes de synthèse. Enfin, on a cité les applications photovoltaïques en couches minces.

### II.2 Morphologies :

#### II.2.1. Propriétés optiques des métaux nobles à l'état massif :

##### ➤ Structure de bandes :

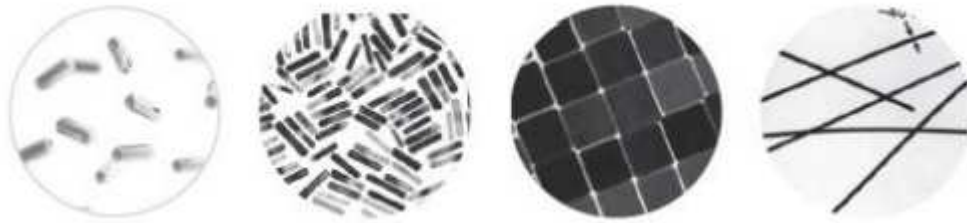
Les trois métaux nobles sont le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au). Les atomes Cu, Ag et Au ont des structures électroniques très similaires. A la configuration électronique du gaz rare les précédant dans le tableau périodique (à savoir respectivement l'argon, le krypton et le xénon) s'ajoutent cinq orbitales d remplies avec deux électrons ainsi qu'une orbitale s à moitié remplie avec un électron (on parle d'atomes monovalents). Ces trois métaux cristallisent dans un réseau de type cubique à faces centrées (cfc) et ont par conséquent des structures de bandes très semblables. Elles sont constituées d'une part d'un ensemble de bandes, énergétiquement très profondes, formées à partir des niveaux électroniques des gaz rares cités précédemment. A ces bandes s'ajoutent 5 bandes remplies issues principalement des orbitales atomiques d, d'où leur appellation bande d, et une bande sp à moitié remplie. La structure de bande de l'or calculée par N. E. Christensen est représentée dans la figure II-1 (a). Les bandes d sont, parmi les bandes pleines, celles d'énergies les plus élevées ; on les appelle bandes de valence. La bande sp est la bande partiellement remplie de plus faible énergie, on l'appelle bande de conduction. Par définition, le niveau électronique occupé de l'énergie la plus élevée à température nulle, qui se trouve dans la bande de conduction, est appelé niveau de Fermi, l'énergie correspondant étant l'énergie de Fermi  $E_F$  (la ligne horizontale rouge sur figure I-1). Il arrive que cette énergie soit exprimée à l'aide d'une température équivalente  $T_F$ , appelée température de Fermi et définie par  $E_F = k_b T_F$  d'où  $k_b$  est la constante de Boltzmann [22].





## II.2.2 Les formes des nanoparticules d'or :

L'or n'a pas fini de nous étonner : outre la forme sphérique, les atomes d'or peuvent s'associer et adopter des formes variées (étoiles, cubes, pyramides...) aux applications prometteuses. Alors que l'on sait préparer des nanoparticules d'or sphériques depuis une centaine d'années, cela fait moins de 20 ans que l'on a réussi à synthétiser des nanoparticules d'or, de forme non sphériques. Récemment, les scientifiques ont découvert que ces objets pouvaient être utilisés pour des applications aussi variées que le traitement du cancer ou la filtration des rayons solaires. Au début des années 90, les chimistes pensaient connaître quasiment toutes les propriétés des nanoparticules d'or sous formes sphériques. Nul n'imaginait découvrir de nouvelles propriétés liées aux changements de formes. Pourtant, dans les années 90, les techniques de synthèse basées sur la réduction de sels menées au sein de milieux confinés révélèrent la possibilité de former des nanoparticules aplaties, cubiques, allongées... [23]



**Figure II-2 :** Images de microscopes électronique (Echelle 3mm = 15nm) [23]

*Il s'écoula encore quelques années avant que l'on ne trouve un moyen de produire ces nanoparticules, en quantité suffisantes pour étudier leurs propriétés, ce qui amena la découverte d'autres formes [23]*



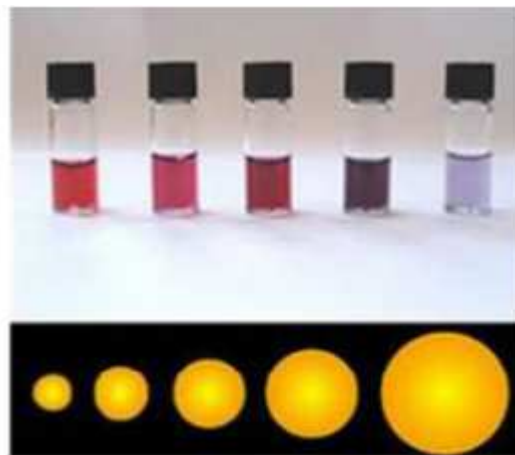
**Figure II-3 :** Photographes de nanoparticules d'or que l'on n'imaginait même pas observer il y a 30 ans ! [23]

## II.2.3 Résonance de plasmon localisée et couleur des nanoparticules :

Une solution de NP d'or a une couleur rouge-rubis quand la taille des particules est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, couleur bien différente du jaune qu'on lui connaît quand

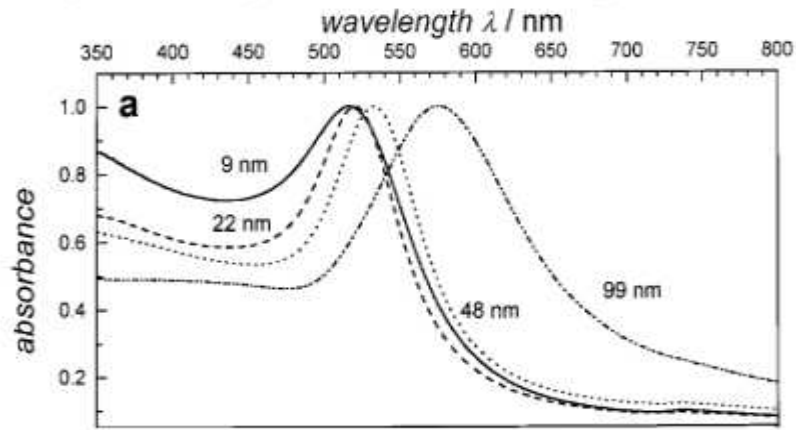
l'or est sous forme de lingot. Cette modification de couleur est le signe immédiatement visible du confinement dans les NP de l'onde électromagnétique qui décrit la lumière. Cette interaction entre une onde électromagnétique et le nano-objet intéresse fortement les physiciens qui veulent comprendre puis utiliser ces phénomènes. D'ailleurs cet intérêt remonte à Michael Faraday, qui le premier comprit en 1857 la relation entre la couleur de l'or et la taille des NP qu'il venait de synthétiser [24]. La taille des NPs est un paramètre qui influe fortement sur la condition de résonance plasmon, d'abord pour des tailles des NPs d'or plus petites que 3 nm, la résonance de plasmon a tendance à se décaler vers le bleu. Cependant, pour des NPs de 2,2 nm, la résonance se décale vers 480nm et devient à peine détectable. Lorsque la taille dépasse les 80 nm, la section efficace d'absorption se décale légèrement vers le rouge tandis que la diffusion croît rapidement tout en se déplaçant fortement vers les grandes longueurs d'onde. Pour des NPs d'or en solution aqueuse de 100 nm de diamètre, le maximum d'extinction se situe à 580 nm [25].

La figure II-2 montre l'effet de la taille sur la couleur de la solution colloïdale. Cette solution a une couleur différente selon la taille des particules. Les nanoparticules d'environ 20nm apparaissent rouges, le passage d'une couleur rouge en bleu indique une augmentation de la taille [25].



**Figure II-4 :** *Évolution de la couleur d'une suspension de nanoparticules d'or sphériques en fonction de leur taille [25].*

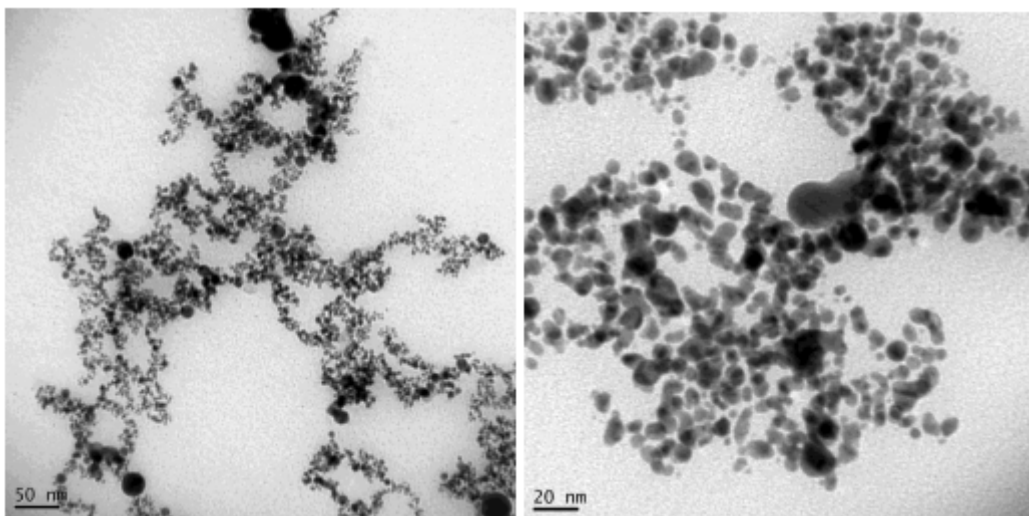
La figure II-5 montre les spectres d'absorption UV-visible des solutions colloïdales des nanoparticules d'or avec des diamètres variant entre 9 et 99 nm montrant que l'absorption maximale se déplace vers le rouge avec l'augmentation de la taille des particules.



**Figure II-5 :** Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [25]

#### II.2.4 Les nanoparticules d'or produites dans l'éthanol :

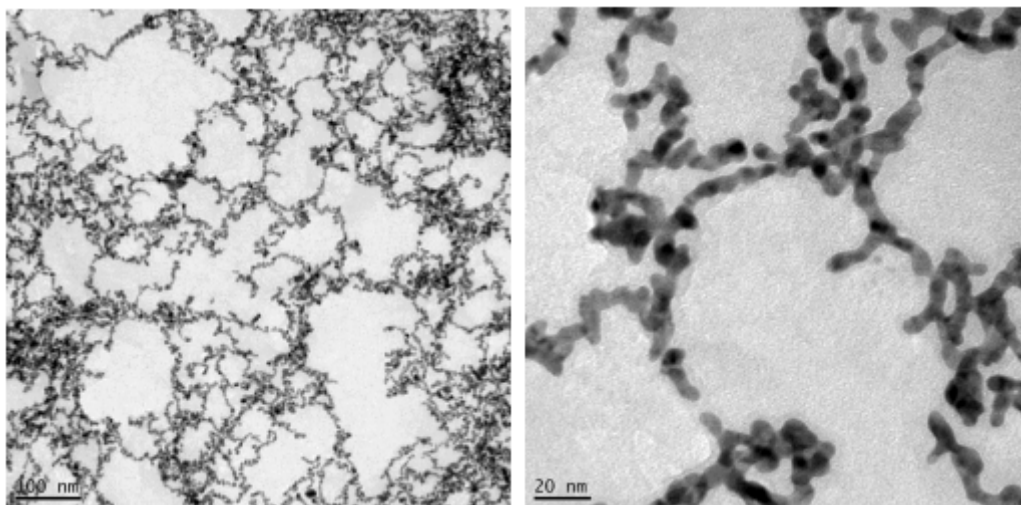
Les nanoparticules d'or produites dans l'éthanol ont, dans une majorité des cas, un diamètre d'environ 10 nm avec certaines d'entre elles regroupées pour former des agrégats. La plupart des nanoparticules d'or ont une morphologie presque sphérique, mais la formation de nanoparticules anisotropes est aussi fréquente [26].



**Figure II-6 :** Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'éthanol,  $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 60000$  [26].

Les images affichent certaines particules plus foncées et surtout plus grandes que les autres. Ces grosses nanoparticules peuvent être le résultat d'une éjection directe du substrat lors de l'ablation sous forme de gouttelettes de matière fondue. Ces gouttelettes seraient expulsées par les ondes de choc générées lors de l'impulsion laser. Par conséquent, ces ondes de choc pourraient être directement liées à l'éjection de plus grosses particules.

Par ailleurs, ces grosses nanoparticules pourraient aussi se former après l'ablation par coalescence de plus petites nanoparticules. La vérification de ces hypothèses fera l'objet de la deuxième partie de ce travail [26].



**Figure II-7 :** Images TEM de nanoparticules d'or produites dans de l'eau distillée,  $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $N = 60000$  [26].

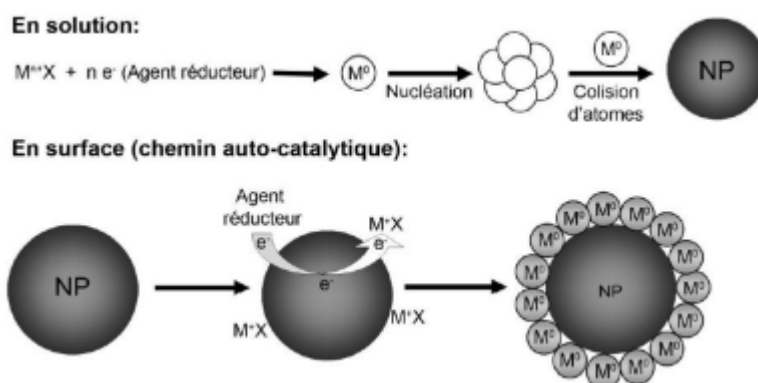
Les nanoparticules d'or produites dans l'eau ont un aspect très différent de celles obtenues dans l'éthanol. En effet, les nanoparticules produites dans l'eau sont de forme beaucoup plus allongée et se rassemblent en chaîne pour finalement former des réseaux complexes de nanoparticules interconnectées. De plus, nous ne distinguons pas de grosses nanoparticules comme dans le cas de l'éthanol. Ceci pourrait être expliqué par la forte polarité de l'eau qui stabilise les nanoparticules en solution qui ressentent, alors, moins le besoin de coalescer entre elles-mêmes si des phénomènes d'agrégation existent (formation de chaînes) [26].

## II.3 Méthodes de synthèse :

### II.3.1 Synthèse par réduction chimique :

La synthèse de nanoparticules par réduction chimique est la technique la plus couramment utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, il offre le meilleur contrôle sur la taille, la forme et la polyvalence. Il repose principalement sur l'utilisation de trois composants, à savoir (i) des précurseurs métalliques, (ii) des agents réducteurs et (iii) des stabilisants. L'agent réducteur fournit les électrons nécessaires pour convertir chimiquement le précurseur métallique ( $Mn + X$ ) en atomes métalliques ( $M0$ ). On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (car il fournit des électrons) et réduit le précurseur métallique (car ce dernier reçoit des électrons). De plus, comme le montre la figure 4, le processus de réduction peut se produire en solution ou être catalysé à la surface de noyaux préexistants [27]. Pour la grande partie des métaux (Au, Ag,

Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique. Pour les autres métaux de transition (Ni, Fe, Co, Cu), les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques ou des acétates. La synthèse de ces derniers se fait principalement par coprécipitation, par microémulsion, par réduction borohydrure, par hydrothermie et par décomposition thermique [27].



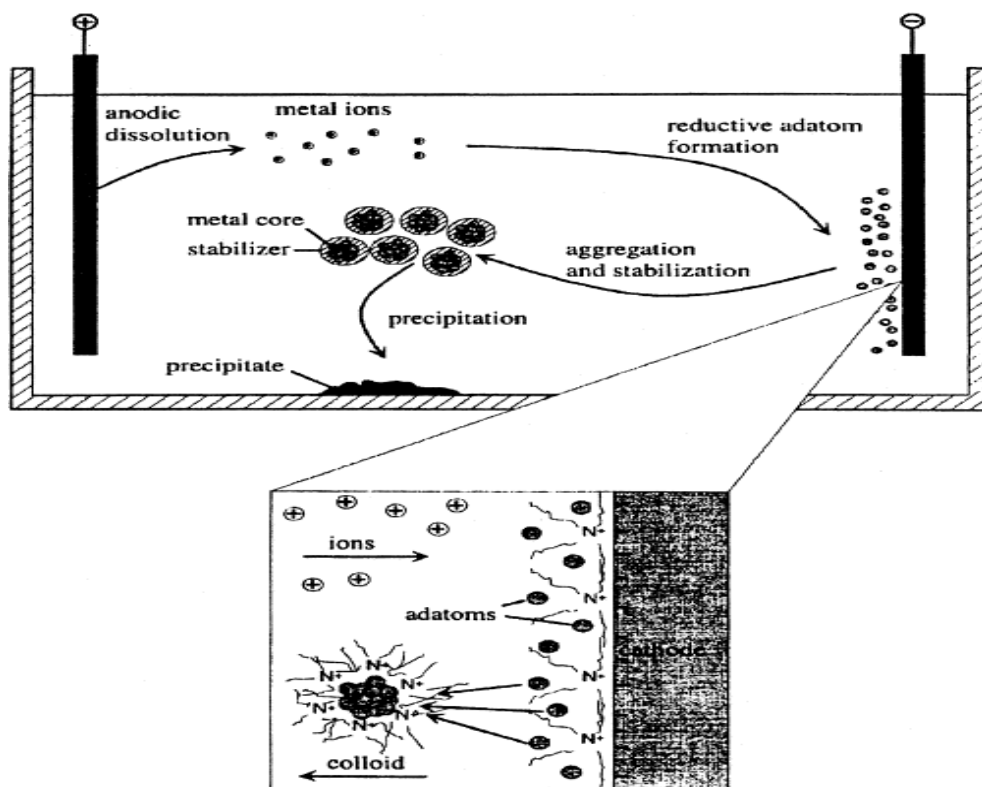
**Figure II-8 :** Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique [27]

La force principale de cette technique provient notamment du nombre imposant d'agents réducteurs disponibles qui permettent un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et donc des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation. Parmi ceux-ci, on retrouve des gaz, comme l'hydrogène ou le monoxyde de carbone, des hydrures ou des sels, comme le borohydrure de sodium ou le citrate de sodium, des phosphores, des acides, ainsi que des solvants oxydants comme certains alcools [28]. Globalement, plus l'agent réducteur est fort, plus petites sont les nanoparticules.

### II.3.2 Synthèse électrochimique :

Manfred Reetz et coll. au Max-Planck-Institut für Kohlenforschung ont mis au point une procédure de synthèse électrochimique à grande échelle et sélective en fonction de la taille pour la préparation de nanoclusters de métaux de transition. En utilisant une cellule électrochimique dans laquelle une anode sacrificielle est utilisée comme source de métal et un électrolyte de support sert également d'agent de stabilisation de nanocluster, Reetz a rapporté en 1994 la synthèse de 14 Å, 31 Å et 48 Å (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>N + Br<sup>-</sup> distributions de nanocluster de Pd stabilisées dans CH<sub>3</sub>CN / THF. Les aspects importants de cette technique sont que (i) la taille du nanocluster peut être contrôlée en faisant varier la densité de courant (des densités de courant plus élevées donnent des particules plus petites; (ii) l'isolement des amas est simple - ils précipitent hors de la solution sous forme de poudres noires lorsqu'ils se forment; et (iii) les amas stabilisés R<sub>4</sub>N + X<sup>-</sup> sont redissolubles dans des solvants non aqueux à des concentrations allant jusqu'à 1 M. En outre, (iv) la réaction se déroule avec des rendements élevés (> 95%) et peut être effectuée à une échelle modérée (centaines de milligrammes).

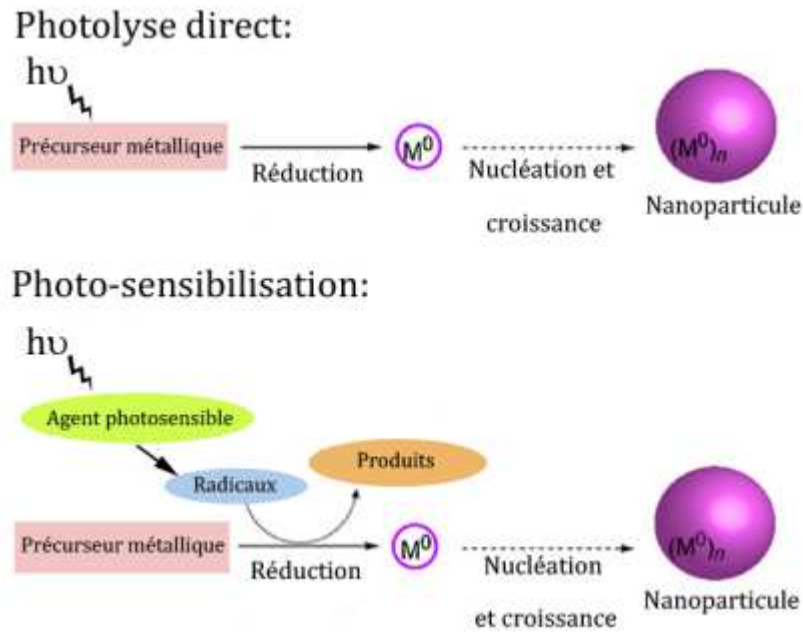
Cette méthode de synthèse peut être appliquée à d'autres métaux facilement oxydables tels que Ni, Cu et Au (bien que la nature sacrificielle de l'électrode entraîne l'une des limitations de la méthode de synthèse électrochimique). Et, en changeant l'électrolyte de support / agent stabilisant, la solubilité des nanoclusters résultants peut varier de solvants non polaires comme le pentane (utilisant le bromure de tétraoctadécylammonium) à l'eau (utilisant la sulfobétaïne 3 (diméthylodécylammonio) propanesulfonate · LiCl). Plus récemment, cette procédure a été utilisée pour faire croître des nanoclusters à partir de métaux qui ne sont pas facilement oxydés (tels que Pt, Rh, Ru et Mo) en utilisant le sel métallique correspondant à la place de l'anode sacrificielle. Remarquez, comme le montre la figure II-9 ci-dessous, le sel métallique diffuse vers la cathode et est réduit au niveau de celle-ci. Des nanoclusters bimétalliques Ni / Pd, Fe / Co et Fe / Ni ont également été cultivés. Un inconvénient de cette méthode est que la formation et la croissance de nanocluster ne peuvent pas être suivies directement, ce qui limite la quantité d'informations mécanistiques qui peuvent être collectées. (Reetz lui-même déclare que «le mécanisme précis de formation des colloïdes est difficile à déterminer» [29]).



**Figure II-9 :** Mécanisme postulé par Reetz et al. Pour la formation de ses nanoclusters  $R_4N^+ X^-$  stabilisés par synthèse électrochimique [29].

### II.3.3 Synthèse photochimique :

La synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie est normalement obtenue par la photoréduction directe d'un précurseur métallique (sel métallique, complexe chimique) ou par la réduction des ions métalliques par l'entremise d'un agent chimique photosensible générant des radicaux libres en solution [30].



**Figure II-10 :** Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie [31].

Le rayonnement ionisant est généralement généré par un générateur de rayons X ou gamma, une lampe à mercure ou une lampe au xénon, ou en utilisant un laser qui émet de la lumière ultraviolette. L'un des principaux avantages de cette technologie est qu'un grand nombre d'atomes peut être généré uniformément et instantanément pendant le processus d'irradiation. Cette condition permet de synthétiser des nanoparticules de petite taille (généralement inférieure à 15%) de manière locale avec une très haute résolution spatiale. En effet, le processus de synthèse de la photoréduction et de l'agent réducteur peut être contrôlé in situ en modifiant les paramètres d'irradiation. Cette méthode est également très propre et polyvalente, car elle permet de synthétiser directement des nanoparticules dans des milieux tels que des émulsions, des micelles, des films polymères, du verre, des cellules, etc. [30]. Cette technique a été utilisée pour synthétiser un grand nombre de métaux de transition, tels que Au, Ag, Pd, Pt et Cu [32-33]. La taille des nanoparticules est généralement contrôlée par l'intensité du rayonnement, la réactivité du solvant et du photo-sensibilisateur, le type de précurseur, ainsi que le type et la concentration du stabilisant [30]. De plus, comme la synthèse par réduction chimique, en ajoutant certains tensioactifs (comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)), des structures anisotropes (comme des nanorubans) peuvent être formées [34]. La synthèse de feuilles d'or triangulaires et hexagonales s'est également formée lors de la synthèse de liquides ioniques [35]. Dans d'autres cas, la structure finale obtenue suit la forme du matériau de départ (tel que l'argent phénylacétylène) pour

former des nanofils. De plus, des alliages et noyaux bimétalliques (AuAg, AuPt, AuSn, etc.) sont synthétisés par réduction des sels métalliques par ultraviolets ou rayons X. Ces expériences montrent que la composition des nanoparticules dépend principalement du temps d'exposition. Enfin, il a été montré que l'irradiation de certaines solutions colloïdales d'argent ou d'or entraînerait la formation d'un grand nombre de structures anisotropes, dont la forme et la taille sont contrôlées par la longueur d'onde ou l'ajout de certains halogènes [30].

#### **II.3.4 Synthèse sonochimique :**

La sonochimie offre une voie simple vers la synthèse de nanomatériaux avec l'application des ultrasons. Les minuscules bulles acoustiques, produites par la propagation de l'onde sonore, renferment une installation incroyable où la matière interagit à une énergie aussi élevée que 13 eV pour déclencher des réactions chimiques extraordinaires. Dans chaque période - formation, croissance et effondrement des bulles, se trouve une phase cohérente de formation du matériau. Cette méthode efficace mais hautement localisée a facilité la synthèse de divers composés chimiques et biologiques présentant une morphologie unique et des propriétés intrinsèques. Le traitement bénin se prête à la synthèse sans aucune discrimination envers un certain groupe de matériaux, ou les substrats où ils sont cultivés. En conséquence, des applications nouvelles et améliorées ont évolué pour atteindre divers domaines de la science et de la technologie et ont aidé à concevoir de nouveaux et meilleurs appareils. [36]

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques produites par l'utilisation d'ondes ultrasoniques (20 kHz - 10 MHz) [37]. Dans le schéma classique, le liquide est irradié avec une onde ultrasonore de haute intensité, résultant en une bulle de cavité acoustique responsable des effets acoustiques observés. La cavitation acoustique est connue pour induire un échauffement local extrême dans des liquides par ailleurs froids et pour fournir des vitesses de refroidissement très rapides ce qui permet certaines réactions chimiques observées seulement à très haute énergie [38]. Par ailleurs, les taux de chauffage et de refroidissement peuvent atteindre  $10^{10}$  K/s, ce qui inhibe l'organisation ou la cristallisation et permet la création d'un grand nombre de structures amorphes [30]. C'est d'ailleurs un des avantages principaux de cette méthode. Les nanostructures amorphes sont normalement formées lors de l'utilisation de précurseurs organiques volatiles où la majeure partie des réactions chimiques se font à l'intérieur de la bulle de cavitation. Ces précurseurs incluent certains organométalliques comme les carbonyles ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ , etc.) et mènent à la formation de nanoparticules des métaux de transition respectifs par décomposition thermique [39-40].



Pour les précurseurs non volatils, par exemple les sels métalliques, les réactions chimiques surviennent dans le liquide, aux environs de la bulle de cavitation. Dans ce cas, le processus de formation de nanoparticules est généralement constitué de trois étapes :

- (i) La génération de radicaux libres.
- (ii) La réduction du sel métallique.
- (iii) La croissance des colloïdes en solution.

Deux types de radicaux libres sont normalement formés. Premièrement, des radicaux  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}\bullet$  et  $\text{H}\bullet$  sont générés à l'intérieur de la bulle de cavitation lors de son effondrement suite à la pyrolyse de l'eau. Ces radicaux peuvent être directement utilisés pour réduire les ions métalliques en solution, mais leur temps de vie très court limite grandement l'efficacité de ce processus [41, 42]. C'est pourquoi des surfactants ou des alcools sont généralement ajoutés à la solution. En effet, grâce à leur propriété hydrophobe, ces espèces migrent naturellement à l'interface de la bulle de cavitation lors de sa création. Ainsi, l'interaction entre les radicaux  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{H}\bullet$  et ces espèces est beaucoup plus efficace et produit des radicaux libres secondaires avec des temps de vie beaucoup plus longs. Ces derniers sont aussi formés par pyrolyse à l'interface de la bulle de cavitation et sont en mesure de réduire les ions métalliques en solution très efficacement.

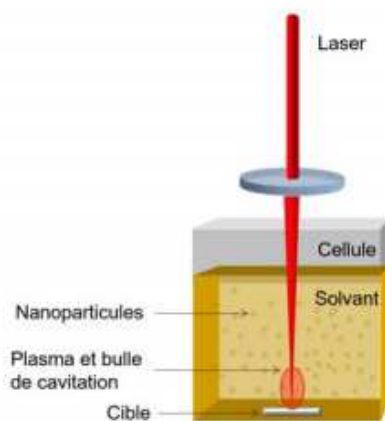
**Tableau II-1 :** Synthèse sonochimique de nanoparticules à partir de sels métalliques [27].

Génération de radicaux libres	<p>Dans la bulle de cavitation :</p> $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}\bullet + \text{OH}\bullet$ <p>A l'interface bulle/solution:</p> $\text{RH} \longrightarrow \text{R}_1^* + \text{H}\bullet$ $\text{OH}\bullet (\text{H}\bullet) + \text{RH} \longrightarrow \text{R}_2^* + \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$
Réduction ions métalliques	<p>A l'interface bulle/solution :</p> $\text{M}^{n+} + n\text{OH}\bullet (\text{H}\bullet) \longrightarrow \text{M}^0 + n\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$ <p>En solution:</p> $\text{M}^{n+} + n\text{R}_1^* (\text{R}_2^*) \longrightarrow \text{M}^0 + n \text{R}_1^* (\text{R}_2^*) + n\text{H}^*$
Nucléation et croissance	<p>En solution :</p> $n\text{M}^0 \longrightarrow \text{M}_{\text{NP}}^0$

### II.3.5 Synthèse photophysique :

Contrairement à d'autres techniques de synthèse chimique qui génèrent des nanoparticules à partir de précurseurs moléculaires ou ioniques, la synthèse par ablation laser dans des liquides est une méthode descendante qui vise à subdiviser un grand nombre de matériaux ou micro / nano structures.

#### ➤ Ablation laser dans les liquides :



**Figure II-11** : Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide [44].

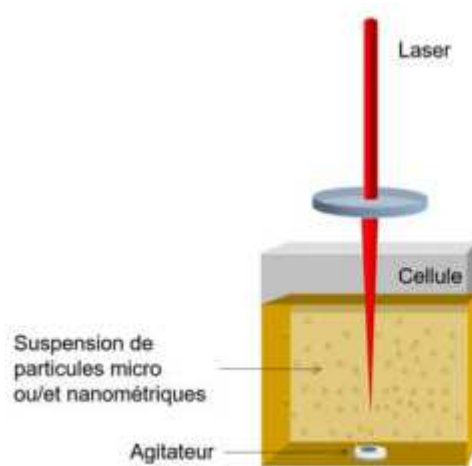
La première consiste à focaliser un laser de haute énergie, généralement pulsé, à la surface d'une cible immergée dans un liquide. La longueur d'onde choisie étant transparente pour le liquide, la majeure partie de l'énergie lumineuse est absorbée par la cible et mène à l'éjection de matériau qui reste confiné dans la couche liquide. La nucléation et la croissance subséquente des espèces ablatées conduisent ensuite à la formation de nanoparticules avec des tailles variant entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres.

La synthèse de nanoparticules par ablation laser dans les liquides a initialement été introduite par les groupes de Henglein et de Cotton en 1993 afin de préparer des colloïdes sans contamination de surface. En effet, les procédures de synthèses chimiques conventionnelles mènent généralement à la contamination de la surface par les anions résiduels, des sels métalliques et des agents réducteurs. Cette contamination pose souvent problème et limite l'application des nanoparticules pour la biodétection, l'imagerie et la SERS. Ce problème est généralement réglé par l'ablation laser dans les liquides, puisque les nanoparticules sont formées directement à partir d'une cible solide pure dans un environnement liquide pur. Il a aussi été prouvé que l'ablation laser en milieu liquide permet de fonctionnaliser la surface de façon *in situ* avec un grand nombre de biomolécules simplement en ajoutant ces dernières durant le processus d'ablation [27,43]. D'ailleurs, cette

approche donne naissance à une efficacité de conjugaison bien supérieure comparativement aux techniques chimiques [43].

➤ **Fragmentation/croissance induite par laser :**

Après la deuxième onde de choc, le système retourne à un état physique et chimique stable. Cependant les nanoparticules peuvent subir des modifications de croissance/agglomération ou bien de fragmentation/remodelage dues à l'interaction de celles-ci avec le laser. Pour finir, l'oxydation superficielle des nanoparticules est aussi possible à cette étape. Durant le processus d'ablation laser en milieu liquide, l'interaction entre le faisceau laser et les nanoparticules fraîchement élaborées en solution mènent notamment à des phénomènes de fragmentation croissance, et remodelage de forme des nanoparticules [44]. Cependant, ces phénomènes d'interaction des nanoparticules avec le faisceau laser sont étudiés indépendamment de l'ablation laser en milieu liquide. En effet, toutes les études portent sur des échantillons de solutions colloïdales préalablement synthétisées, soit par des méthodes chimiques soit par ablation laser en milieu liquide. La méthode consiste à irradier une solution colloïdale par un faisceau focalisé ou non. Le principe de fragmentation/croissance est semblable au principe d'ablation laser en milieu liquide et est représenté figure II-12 [44].



**Figure II-12 :** Schéma du principe de base de la fragmentation/croissance de particules en suspension [44].

Ces phénomènes de fragmentation permettent entre autre la génération de nanoparticules, à partir de solutions contenant des particules micrométriques, avec un taux bien supérieur à ceux obtenus en ablation laser en milieu liquide. Différents alliages ainsi que des structures cœur-coquille peuvent être élaborés par cette technique. Par ailleurs, les nanoparticules résultant de cette irradiation montrent généralement des distributions de taille plus étroite que celle seulement produite par ablation laser en milieu liquide [44].

## **II.4 Applications :**

### **II.4.1 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc :**

Des films minces de ZnO non dopés et dopé par Ag de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme des électrodes transparentes dans la fabrication des cellules solaires en couches minces. Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent l'outil de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO non dopé comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière et ZnO dopé en Ag comme semi-conducteur de type p en augmentation la concentration de trous dans la bande de valence. A titre d'exemple Firoz Khan et al, N.L. Tarwal et al, D.R. Sahu et al et D.R. Sahu et al, rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc dopé en Ag comme des oxydes conducteurs transparents pour la fabrication des cellules solaires. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et son abondance [45].

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la morphologie des nanoparticules métalliques nobles, et les cinq méthodes de synthèses, ainsi que le rôle des nanoparticules d'Argent dans les applications photovoltaïques des couches minces. Les nanomatériaux ont présenté un grand intérêt dans le domaine de la recherche scientifique grâce à leurs avantages.

## Chapitre III Modélisation et simulation des nanoparticules métalliques (np-Au & np-Ag)

---

### III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on présente une étude de l'absorption et de la diffusion des nanoparticules métalliques implantées dans une couche antireflet en utilisant le logiciel MiePlot. Dans une première étape, nous présentons la modélisation des propriétés des nanoparticules, ainsi que la théorie de Mie. Ensuite, nous étudierons l'effet de la taille des nanoparticules métalliques (np-Ag et np-Au) dans différentes couches antireflets. Les résultats seront présentés dans la fin du chapitre.

### III.2 Modélisation des propriétés des nanoparticules :

Les solutions aqueuses de nanoparticules de métaux précieux, à savoir le cuivre, l'argent et l'or, ont des propriétés optiques différentes sous irradiation lumineuse. Ce phénomène a suscité l'attention à long terme des chercheurs. Ces couleurs intéressantes observées dans les solutions d'or ont conduit à des études détaillées de leurs propriétés optiques afin de corrélérer leurs comportements dans différentes conditions micro-environnementales. Cependant, la recherche systématique de physique sur les nanoparticules d'or a commencé avec Michael Faraday: il s'agissait de la première méthode de synthèse chimique contrôlée de nanoparticules. Cette référence est ainsi un exposé détaillé des expériences réalisées sur des films minces de métal, sous forme d'aérosols, d'hydrosols et de gels principalement constitués d'or ou d'argent, de platine, de cuivre, d'étain, de fer, de zinc, de palladium, d'aluminium, de rhodium, d'iridium, de mercure ou d'arsenic. Le but de Faraday fut d'explorer l'interaction entre la lumière et la matière, en explorant les propriétés optiques de ces solutions colloïdales. Pour expliquer ses résultats, Faraday suppose que la solution colloïdale est formée de petites particules dont la taille est petite comparée à la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette idée lui est apparue car les échantillons préparés contenaient des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde et parce que les phénomènes connus semblaient tous indiquer que seule une variation de taille de ces particules provoquait le changement de leurs couleurs. Au début des travaux de Faraday, la morphologie des particules joue un rôle important dans la couleur observée. C'est finalement en 1908 que Gustav Mie réussit correctement à rendre compte de la couleur rouge des nanoparticules d'or en solution [46], en résolvant les équations de Maxwell. Cependant, il faut se rappeler que Lord Rayleigh avait précédemment résolu le problème d'une sphère beaucoup

plus petite que la longueur d'onde de la lumière, donc Mie a proposé une solution au problème des sphères de toute taille[47]. L'or massif a une couleur jaune familière associée au spectre de réflectance de la lumière visible. Lorsque l'or massif est divisé en petites particules nanométriques, le rapport rayon / longueur d'onde augmente fortement. Lorsque ces particules deviennent plus petites que la longueur d'onde, l'approximation de Rayleigh sera utilisée. Il s'agit d'une approximation quasi-statique sans effets de retard. Dans ce cas, le modèle mathématique devient simple. Cependant, Mie a prouvé que même lorsque le rayon n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, il y a une excitation collective d'électrons de conduction appelée plasma. Dans ce cas, l'effet de retard doit être inclus pour obtenir le résultat correct. Lorsque les particules d'or sont suffisamment petites, leurs couleurs deviennent rubis car elles absorbent fortement la lumière verte autour de 520 nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de résonance de l'excitation plasmonique dans de telles particules, et est également appelée RPS de résonance plasmonique de surface (SPR de résonance plasmonique de surface). En effet, de nombreux autres métaux présentent également d'assez bonnes résonances spectrales locales. Généralement, la fréquence de résonance n'est pas dans la gamme visible du spectre, mais dans la région proche ultraviolette, c'est-à-dire dans la région où il y a une transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

L'origine physique de la bande d'extinction est l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction provoquée par le champ électromagnétique incident. Dans le film métallique, le champ électromagnétique incident excite une onde de surface, qui peut se propager le long de l'interface entre le film métallique conducteur et le milieu diélectrique adjacent [48]. L'onde de surface se désintègre de manière exponentielle jusqu'à une profondeur de nanomètres dans le volume du métal. Lorsque la taille du matériau métallique conducteur est réduite à une taille nanométrique, l'excitation ne peut pas se propager et les plasmons de surface sont considérés comme locaux. L'influence des limites externes (surfaces, interfaces et environnements adjacents) devient très importante. Par conséquent, les propriétés optiques des petites nanoparticules métalliques sont fortement affectées par les propriétés de surface des nanoparticules. Pour de nombreux métaux, tels que Pb, In, Hg, Sn et Cd, la fréquence des plasmon est dans la partie UV du spectre, et leurs nanoparticules correspondantes ne montrent pas d'effets de couleur évidents comme l'or ou l'argent. Ces nanoparticules s'oxydent également rapidement, ce qui rend les expériences de plasmon de surface difficiles dans l'environnement proche. D'autre part, les métaux nobles sont des candidats très spéciaux pour combiner de multiples propriétés. Premièrement, en raison de leurs stabilitésantioxydantes extrêmement élevée, ils sont des métaux précieux depuis leurs

origines historiques. Comme à l'état massif, ils forment également des nanoparticules chimiquement très stables à l'air libre. Deuxièmement, la transition inter-bandes de type  $nd$  à  $ns-np$  est située dans la partie visible du spectre. Troisièmement, à la fréquence de résonance plasmonique de surface, en l'absence d'effets quantiques, la partie imaginaire de la constante diélectrique métallique et la partie imaginaire de la nanoparticule métallique sont relativement petites, permettant ainsi une grande amélioration du champ proche. Par conséquent, l'excitation de la résonance plasmonique de surface est très intéressante. Pour cela, les expériences sont généralement effectuées sur des nanoparticules de cuivre, d'argent ou d'or ou une combinaison de ces métaux. Ensuite, la fréquence de résonance plasmonique de surface dépend fortement de la taille, de la forme, de l'interaction inter-particules, des propriétés diélectriques et de l'environnement local des nanoparticules [49]. La fréquence du plasma d'un système électronique conditionnel est déterminée par quatre facteurs : la densité, la masse effective d'électrons, la forme et la taille de la distribution de charge. Dans le vide, la fréquence de résonance est directement liée à cette fréquence de plasma tenant compte de la forme sphérique des particules. Toutefois, les études portant sur les propriétés optiques d'un système de nanoparticules métalliques (MNP) nécessitent aussi de prendre en considération les paramètres suivants : la présence d'un substrat ou d'une couche stabilisante formée de ligands chimiques et les interactions électromagnétiques entre les particules. Ainsi qu'aux fractions volumiques suffisamment faibles, inférieures à quelques pourcents, elles sont généralement assez faibles pour influencer sur les propriétés optiques des particules. Ce n'est plus le cas aux fractions volumiques plus importantes [50].

### **III.3 Théorie de Mie :**

La solution générale du problème de la diffusion d'une sphère d'un matériau arbitraire dans le cadre de l'électrodynamique a été résolue pour la première fois par Mie en 1908 [46]. Il a résolu l'équation de Helmholtz en coordonnées sphériques et en utilisant des conditions de frontière appropriées et des développements multipolaires pour les champs électriques et magnétiques. Il a ainsi réussi à obtenir une solution analytique exacte au problème de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques.

#### **III.3.1 Principe :**

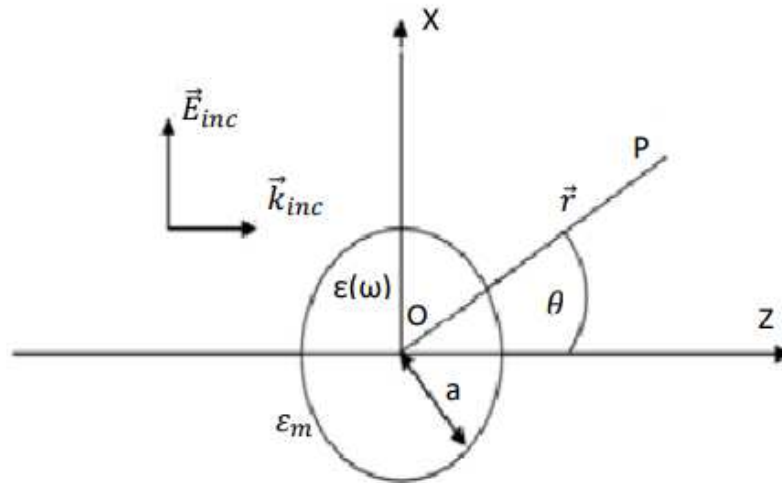
La théorie décrit l'extinction (l'absorption et la diffusion) d'une particule sphérique de taille arbitraire. En réalité, il n'y a que 11 géométries pour lesquelles les équations de Maxwell et les conditions aux limites sont séparables et peuvent être résolues analytiquement. Les solutions exactes sont possibles pour un cylindre infini, un ellipsoïde, deux sphères, une sphère et un plan, un parallélépipède, une coquille sphérique, ... [51]. Cependant, la plupart

des préparations colloïdales standards contiennent des particules qui sont approximativement sphériques et la plupart des méthodes optiques de caractérisation sudent un grand nombre de ces particules qui n'interagissent pas entre elles. Ceci justifie le fait qu'elles peuvent être raisonnablement bien modélisées par la théorie de Mie. Un traitement détaillé de cette théorie est donné par Bohren et Huffmann [54]. Ce traitement est très long, nous ne produirons que les étapes essentielles de ce calcul. Nous considérons la diffusion d'une onde plane incidente  $(\vec{E}^{\leftrightarrow}(\vec{H}^{\leftrightarrow})(\vec{r}) = E_0 \vec{e}_z \leftrightarrow (H_0 \vec{e}_\phi)(e^{i(\vec{k}^{\leftrightarrow}\vec{r} - \omega t)})$  par une particule sphérique, homogène, isotrope et non magnétique ( $\mu_r = 1$ ), de rayon  $a$  et de constante diélectrique  $\epsilon$  complexe et dépendante de la fréquence, insérée dans un milieu isotrope et non absorbant de constante diélectrique  $\epsilon_m$  réelle et indépendante de la fréquence.

### III.3.2 Approches mathématiques :

Nous étudions dans un premier temps, les modes propres d'une sphère diélectrique. La sphère est placée à l'origine d'un système de coordonnées sphériques,  $(r, \theta, \phi)$  représente la constante diélectrique du système considéré [52] :  $\epsilon(r, t) = \begin{cases} \epsilon(\omega) & \text{si } r \leq a \\ \epsilon_m & \text{si } r > a \end{cases}$

$$\epsilon(r, t) = \epsilon(\omega) \begin{cases} \text{si } r \leq a \\ \epsilon_m \text{ si } r > a \end{cases}$$



**Figure III-1 :** Diffusion d'une onde incidente  $E_i^{\leftrightarrow}$  par une sphère de rayon  $a$ . La solution de l'équation d'onde scalaire exprimée en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  : [20].

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi \right) = 0 \quad (1)$$

$$\text{Est bien connue : } \psi_l(r) = \psi_{onm}(r) = p_n^m(\cos \theta) Z_n(kr) [\cos(m\phi) \delta_{\sigma,e} + \sin(m\phi) \delta_{\sigma,o}] \quad (2)$$

Où l'indice  $\sigma$  renseigne la partie paire  $e$  et impaire  $o$  de la solution en fonction de  $\phi$ . Les conditions aux limites obligent les champs à être non divergents à l'origine et à l'infini ce qui impose que les  $Z_n(kr)$  soient des fonctions de Bessel sphérique  $J_n(Kr)$  si  $r < a$  et des fonctions



de Hankel  $h_n(kr)$  si  $r > a$ , les fonctions sont les polynômes de Legendre associés. Les nombres principaux ( $n$ ) et azimuthal ( $m$ ) prennent les valeurs suivantes :

$$n = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (3 \text{ a})$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \infty \quad (3 \text{ b})$$

Le problème de diffusion de Mie diffère de celui des modes propres par la présence d'une onde incidente de fréquence  $\omega / c$  et d'amplitude  $E_0$ . Afin d'exprimer l'onde incidente et les conditions aux limites dans le même système de coordonnées, il est nécessaire de connaître le développement d'une onde plane en fonction des vecteurs propres. Si l'onde incidente est polarisée dans la direction X et se déplace dans la direction Z, la symétrie simplifie les dernières équations. Il ne reste que la contribution  $m = 1$ , ce qui donne un développement contenant des fonctions de Bessel sphériques de 1<sup>ère</sup> espèce pour la partie radiale et des fonctions de Legendre de 1<sup>ère</sup> espèce pour la partie angulaire ( $\theta$ ) [52] :

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=0}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\overrightarrow{M}_{onl}^{(1)}(\vec{r}) - i \overrightarrow{N}_{enl}^{(1)}(\vec{r})) \quad (4)$$

Il en est de même pour le champ magnétique incident :

$$\vec{H}_l = \frac{k}{\omega \mu_0} E_0 \sum_{n=0}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\overrightarrow{M}_{onl}^{(1)}(\vec{r}) - i \overrightarrow{N}_{enl}^{(1)}(\vec{r})) \quad (5)$$

Le champ total est formé de la somme des champs incidents et des champs diffusés par la sphère. La solution peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions propres puisqu'elles forment un système complet de fonctions orthogonales. Les propriétés, notamment le comportement singulier ou non à l'origine, des fonctions utilisées nécessitent d'exprimer la solution sous deux formes. Une qui représentera les champs à l'intérieur de la sphère, et l'autre qui décrira les champs à l'extérieur. Ces solutions devront donc respecter les conditions de raccord à l'interface de la sphère. Ces calculs ne présentent pas de difficulté particulière et amènent aux expressions des champs à l'intérieur de la sphère [52] :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-i C_n \overrightarrow{N}_{enl}^{(1)}(\vec{r}) + d_n \overrightarrow{M}_{onl}^{(1)}(\vec{r})) \quad (6)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i d_n \overrightarrow{N}_{enl}^{(1)}(\vec{r}) + C_n \overrightarrow{M}_{onl}^{(1)}(\vec{r})) \quad (7)$$

Pour les champs diffusés par la sphère, nous trouvons :

$$\overrightarrow{E}_d(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i \alpha_n \overrightarrow{N}_{pln}^{(3)}(\vec{r}) - b_n \overrightarrow{M}_{impln}^{(3)}(\vec{r})) \quad (8)$$

$$\overrightarrow{H}_d(\vec{r}) = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \overrightarrow{N}_{impln}^{(3)}(\vec{r}) + \alpha_n \overrightarrow{M}_{pln}^{(3)}(\vec{r})) \quad (9)$$

Où nous avons posé :  $E_n = i^n E_0 \left( \frac{2n+1}{n(n+1)} \right)$

Les indices supérieurs sur les harmoniques sphériques vectorielles (1) et (2) sont utilisés pour indiquer la nature des fonctions en question. Ainsi, l'indice (1) correspond aux fonctions de Bessel et l'indice (3) correspond aux fonctions de Hankel. Les termes  $\alpha_n$  et  $b_n$  dans les

équations (8) et (9) déterminent les coefficients de diffusion. Ils s'expriment comme suit [52]

:

$$\alpha_n = \frac{m_r \psi_n(m_r \chi) \psi'_n(\chi) - \psi_n(\chi) \psi'_n(m_r \chi)}{m_r \psi_n(m_r \chi) \xi'_n(\chi) - \xi_n(\chi) (m_r \chi)} \quad (10-a)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m_r \chi) \psi'_n(\chi) - m_r \psi_n(\chi) \psi'_n(m_r \chi)}{\psi_n(m_r \chi) \xi'_n(\chi) - m_r \xi_n(\chi) \psi'_n(m_r \chi)} \quad (10-b)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente, le paramètre de taille  $x$  est donné par :

$$x = \frac{2\pi a n_m}{\lambda} \quad (11)$$

Et les fonctions  $\psi_n(\chi) = \chi J_n(\chi)$  et  $\xi_n(\chi) = \chi \square_n^{(1)}(\chi)$  sont dites fonctions cylindriques de Ricatti-Bessel et  $m_r = n_p/n_m$  est l'indice de réfraction relatif complexe, où  $n_p$  est l'indice de réfraction complexe de la particule et  $n_m$  celui de la matrice. L'indice prime indique une différentiation par rapport aux arguments dans les parenthèses. Dans ces expressions,  $n$  est l'indice de sommation des ondes partielles :  $n=1$  correspond à l'oscillation dipolaire, tandis que  $n=2$  est associé à l'oscillation quadripolaire, et ainsi de suite [52]. Dans le cas de la sphère, les expressions des différents champs conduisent aux expressions suivantes des sections efficaces :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [R_e(\alpha_n + b_n)] \quad (12)$$

$$C_d = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|\alpha_n|^2 + |b_n|^2) \quad (13)$$

$$C_a = \sigma_{ext} \sigma - \sigma_{ext} \quad (14)$$

Il est aussi souvent adéquat de donner les facteurs (coefficient) d'extinction, d'absorption et de diffusion (grandeurs sans dimension) selon les relations suivantes :

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi R_{eff}^2} \quad (15-a)$$

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R_{eff}^2} \quad (15-b)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi R_{eff}^2} \quad (15-c)$$

Où  $R_{eff}$  est le rayon effectif de la nanoparticule. Dans le cas de la sphère,  $R_{eff}$  est le rayon de sphère. Pour un cylindre ou un sphéroïde, il est souvent calculé en utilisant le principe d'égal volume ou bien d'égal surface. Dans le cas quasi-statique, nous pouvons considérer que le rayon de la sphère est très petit devant la longueur d'onde  $x \ll 1$ , mais également très petit devant cette même longueur d'onde à l'intérieur de la particule sphérique  $|k_m a| \ll 1$ . C'est

l'approximation dite de Rayleigh. Sous ces conditions, les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  peuvent être développés en puissance de  $(k_m a)$  où  $k_m = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$ .

Dans l'approximation  $a \ll \lambda$ , le terme de diffusion est donc faible ( $(a / \lambda) \ll 1$ ). L'extinction optique pour de petites particules est donc due essentiellement à leurs absorptions. Lorsque le rayon de la particule augmente, la diffusion devient plus importante et, finalement, domine l'extinction pour les grands rayons. L'approximation quasi-statique, valable pour  $a / \lambda \ll 5$ , n'est alors plus applicable.

La polarisation  $\alpha$  d'une sphère est proportionnelle à son volume et elle est liée à la constante diélectrique grâce à une relation de type Clausius- Mossotti [53] :

$$\alpha = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (16)$$

Où  $V_p = (4\pi / 3) a^3$  est le volume de la particule. En remplaçant l'expression ( $C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0}$ ) de la polarisabilité dans les relations  $W_{ext} = W_{sca}$  et  $C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0}$ , nous arrivons aux théorèmes optiques pour les particules de dimensions petites devant la longueur d'onde :

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (17)$$

$$C_{ext} = k I_m |\alpha| \quad (18)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (19)$$

Bien que ces théorèmes découlent de la théorie de Mie relative à une sphère, ils sont considérés comme des théorèmes valables pour n'importe quelle forme de nanoparticule, à condition que leurs dimensions soient petites par rapport à la longueur d'onde incidente [54].

### III.4 Avantages et inconvénients :

La nanotechnologie s'annonce comme une révolution dans le domaine de la science, c'est pour deux raisons : d'abord, elle apporte une vision totalement inédite, par rapport à la conception scientifique traditionnelle, du comportement et des propriétés des produits chimiques et des éléments comme l'or et l'argent. Ensuite, les applications commerciales de ces nouvelles découvertes peuvent modifier totalement des produits de consommation courants aussi divers que les crèmes solaires et les cosmétiques, les emballages alimentaires, les peintures et revêtements pour l'automobile, l'habitat et les textiles, les médicaments, mais aussi des milliers d'autres processus industriels. Les nanotechnologies servent à améliorer les revêtements d'encres et de peintures dans un bon nombre de produits déjà présents sur le marché, de l'emballage alimentaire à l'automobile.

Par ailleurs, la « nano médecine » promet la réalisation de diagnostics et de traitements au niveau moléculaire afin de détecter et de traiter la maladie au stade pré symptomatique, ou de reconstruire des neurones dans le cas des maladies d'Alzheimer et de Parkinson. On pourrait

éviter des incidents graves tels que les AVC et les infarctus du myocarde au moyen de traitements préventifs des personnes à risque. Les techniques de régénération osseuse pourraient permettre de maintenir en activité des personnes qui n'auraient jamais pensé pouvoir bénéficier d'une rééducation. La miniaturisation des équipements de diagnostic peut également réduire la quantité de matériel de prélèvement nécessaire pour la réalisation de tests et la surveillance médicale. Ces évolutions miraculeuses – proches du scénario de science-fiction pour les personnes qui attendent avec impatience ces produits médicaux – associées aux retombées commerciales naissantes de l'application de la nanotechnologie aux produits de consommation, transformeront la société civile de manière permanente. En fait, chaque citoyen des états membres du conseil de l'Europe est un utilisateur final de la nanotechnologie, même s'il ne se rend pas compte qu'elles sont entrées dans son quotidien. La nanotechnologie se présente comme une solution aux grands défis mondiaux du XXI<sup>e</sup> siècle – approvisionnement en énergies alternatives, protection du droit fondamental à l'eau potable, protection de la faune, réhabilitation de friches industrielles, réduction de la charge de morbidité mondiale.

Les risques associés aux usages commerciaux et industriels actuels des nanotechnologies restent une inconnue et ne sont donc pas quantifiés. Le CNBI a entrepris des recherches sur les plantes, les animaux et les micro-organismes afin de comprendre l'impact potentiel des nanoparticules sur les écosystèmes.

Les nanoparticules utilisées à des fins thérapeutiques étant capables de traverser la membrane cellulaire ou d'agréger une couronne de protéines à l'extérieur de cette membrane, certains scientifiques craignent que des nanoparticules indésirables ne fassent de même, interrompant ainsi le déroulement de certains processus biologiques chez les êtres humains ou dans l'écosystème au sens large. Des doses massives et incontrôlées de nanoparticules toxiques pourraient avoir des conséquences catastrophiques par les dommages qu'elles pourraient provoquer [55].

Concernant les nanotechnologies et plus particulièrement les nanoparticules, les risques pour la santé seraient donc importants, quelle que soit la voie de pénétration : voies respiratoire, cutanée, digestive ou par inhalation, les particules ultrafines pourraient se retrouver directement au contact du cerveau, par cette dernière voie.

Ainsi, soit directement, soit par nano-diffusion, les nanoparticules se retrouveraient au plus profond des organes (alvéoles pulmonaires) et pourraient migrer vers d'autres sites notamment ceux particulièrement irrigués (foie, cœur, rate). Il convient ainsi de travailler dans deux directions : la prévention et les études épidémiologiques. Les personnes manipulant ou

en contact avec des nanoparticules doivent être protégées et médicalement suivies afin d'éviter un scénario « type amiante » [56]

### **III.5 Outils numériques et logiciels :**

Le développement d'outils numériques (logiciels et matériels) a permis d'envisager l'enseignement automatisé de manière plus explicative et participative. Illustrative, car les étudiants peuvent utiliser des outils numériques généralement gratuits pour illustrer des concepts complexes parfois automatiques et participatifs, car grâce à des séminaires organisés par des étudiants, ils peuvent comprendre les principaux concepts ou pièces jointes à travers des simulations et des expérimentations. De plus, parce que les outils numériques permettent aux enseignants et aux apprenants de communiquer en ligne via des sites Web, des Moodle, des plateformes slack, etc., ils sont participatifs.

Il existe différentes séries de logiciels numériques pour l'automatisation. Les avantages (subjectifs) et les inconvénients (également subjectifs) de ces solutions :

- Matlab, Simulink et sa boîte à outils : le logiciel le plus complet à ce jour. Il est permis d'utiliser Simulink pour simuler sous forme graphique ou codée. Des boîtes à outils telles que "Control System Toolbox" permettent de simuler l'angle de temps et de fréquence des systèmes SISO et MIMO, et d'ajuster automatiquement la taille du correcteur, les pôles d'affichage, etc.

Cependant, cette solution est enrichissante et peut devenir un lourd fardeau pour le budget de l'entreprise. La difficulté de faire démarrer les étudiants est minime.

- Scilab et Xcos: Logiciel gratuit de simulation et de programmation multiphysique. Il offre des possibilités similaires à Matlab.

- Python : Langage libre de programmation, interprété, multiparadigme et multiplateforme. C'est l'un des principaux langages préconisés par le ministère de l'Éducation nationale pour l'enseignement de l'informatique. Ces domaines d'application sont très vastes, de la NASA ou EDF pour ses solveurs éléments finis, Youtube, les jeux vidéo et la programmation scientifique notamment pour la machine learning (TensorFlow). Dans le domaine du calcul scientifique, des toolboxes comme Numpy offrent une riche variété de fonctions et affichent des temps de calcul se rapprochant de langages compilés comme le C. Pour l'automatique, Numpy et la toolbox Control System permettent de gérer toutes les fonctions utiles au développement des ateliers. [57].

### **III.6 Modélisation des propriétés optiques des nanoparticules d'Or et d'Argent**

La constante diélectrique du métal joue un rôle crucial dans le phénomène de résonance : lorsque la nanoparticule métallique interagit avec la lumière, la nanoparticule métallique est là où elle se trouve, mais elle ne peut à elle seule caractériser ces résonances. Pour cette raison,

le problème de diffusion de la lumière des particules doit être résolu, ce qui peut être résumé comme suit: étant donné une particule de forme géométrique et de constante diélectrique données, elle est éclairée par une onde électromagnétique incidente. La résolution du problème de diffusion comprend la détermination des caractéristiques de l'onde diffusée par la particule. Comme tout problème électromagnétique, son traitement comprend la résolution des équations de Maxwell. Les différentes méthodes de traitement de ce problème résident principalement dans les différentes stratégies de résolution de ces équations. Chaque méthode qui permet de résoudre le problème de diffusion a ses propres avantages, mais aussi souvent de nombreuses contraintes qui lui sont propres, ce qui illustre la diversité des méthodes développées jusqu'à présent [58]. Les critères pour juger des différentes méthodes souvent mises en avant sont: la variété des nanostructures pouvant être traitées, la complexité des calculs (le temps) et la précision des résultats obtenus. Dans cette section, nous vous recommandons une brève introduction à certaines des méthodes les plus courantes utilisées pour manipuler les propriétés optiques des nanoparticules métalliques.

Enfin, calculez la constante diélectrique des nanoparticules de métaux nobles selon la relation suivante, qui prend en compte les transitions intra-bandes et inter-bandes et l'effet de confinement électronique provoqué par la taille finie des particules:

$$\varepsilon(\omega, r) = 1 + \chi^{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega r(r)} \quad [20]$$

Cette méthodologie de calcul est appliquée aux particules d'or et d'argent qui seront principalement étudiées par la suite. Les constantes relatives à ces matériaux sont regroupées dans le Tableau 1 :

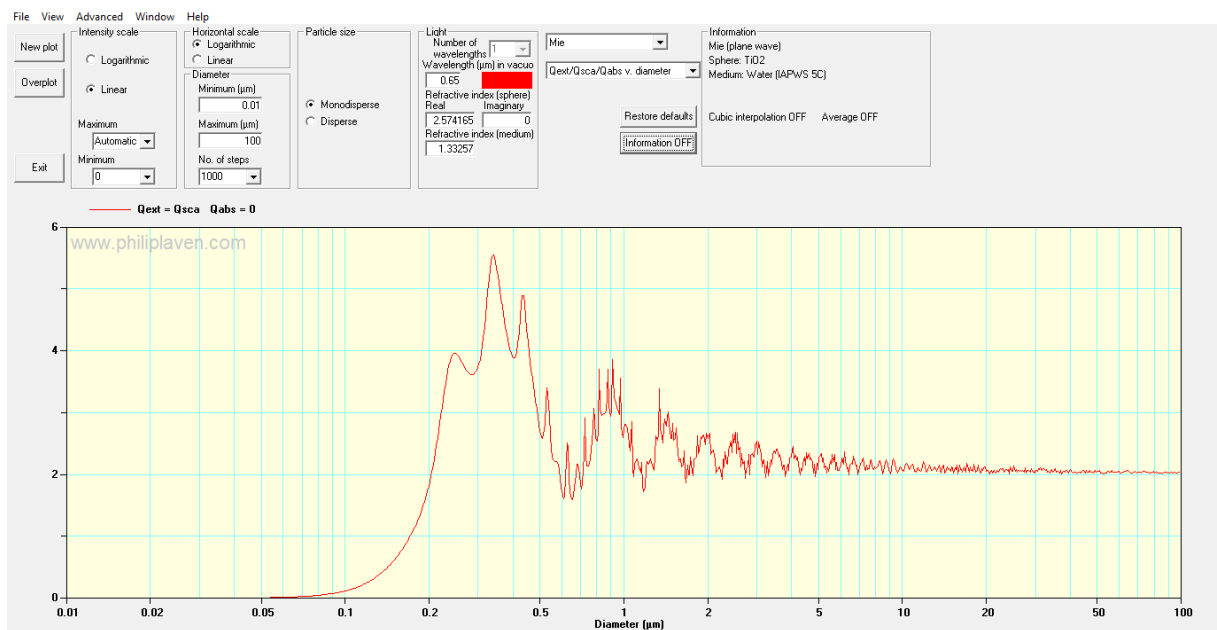
**Tableau III-1 :** Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié [20].

	$\hbar\omega_p$	$\hbar r_0$	$\hbar\omega_{ib}$	$v_F$	A
<b>Argent</b>	8.99 eV	17 meV	3.9 eV	$1.39 \times 10^6 \text{ m. s}^{-1}$	1
<b>Or</b>	9.02 eV	70 meV	1.84 eV	$1.4 \times 10^6 \text{ m. s}^{-1}$	1

### III.7 Présentation du logiciel utilisé :

MiePlot a été conçu à l'origine pour fournir une interface simple (pour les PC utilisant Microsoft Windows) à l'algorithme classique BHMIE pour la diffusion de Mie à partir d'une sphère - tel que publié par Bohren et Huffmann dans "Absorption and scattering of light by small particles" [59].

En plus des calculs de diffusion Mie pour des longueurs d'onde uniques, MiePlot propose des calculs pour la diffusion de la lumière solaire - et des simulations d'effets optiques atmosphériques (tels que des arcs-en-ciel, des couronnes et des gloires). Ces simulations peuvent être superposées à des images numériques d'effets optiques réels [59]. MiePlot offre également la possibilité d'effectuer des calculs à l'aide de la série Debye. Bien que la théorie de Mie fournisse une solution mathématique exacte au problème de la diffusion des ondes électromagnétiques à partir d'une sphère homogène, elle ne donne aucun aperçu des processus physiques impliqués dans la diffusion. La série de Debye est essentiellement une reformulation de la théorie de Mie permettant la séparation des contributions dues à des trajets de rayons spécifiques [59].



**Figure III-2 :** Fenêtre de commandes MiePlot

La dernière version de MiePlot propose les méthodes supplémentaires suivantes pour modéliser la diffusion de la lumière par une sphère :

- ✓ Traçage de rayons (basé sur l'optique géométrique).
- ✓ Traçage de rayons incluant les effets des interférences entre les rayons.
- ✓ Théorie aérienne.
- ✓ Diffusion de Rayleigh.
- ✓ Diffraction.

MiePlot permet à l'utilisateur de sélectionner :

Le type de sphère de diffusion et le milieu environnant (par exemple de l'eau dans l'air, du verre dans le vide, des bulles d'air dans l'eau) - et les variations associées de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde de la lumière [59].

Données intégrées pour l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de divers matériaux, y compris l'eau, l'air, l'or, l'argent et le cuivre (les utilisateurs peuvent créer leurs propres fichiers de données d'indice de réfraction pour n'importe quel matériau).

La possibilité d'utiliser des valeurs imaginaires d'indice de réfraction pour l'eau ;

Le spectre de la lumière incidente, dérivé de diverses mesures de la lumière du jour ou basé sur le rayonnement du corps noir ;

La possibilité de spécifier les limites inférieures et supérieures de longueur d'onde pour les calculs impliquant plusieurs longueurs d'ondes. La possibilité de faire la moyenne des résultats sur un intervalle spécifié (par exemple sur  $1^\circ$ ) [59].

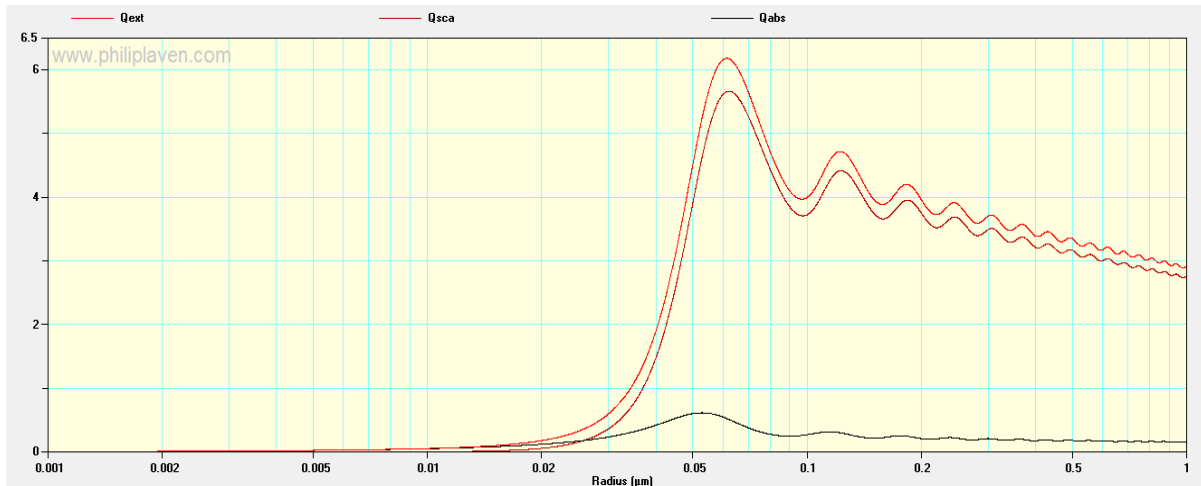
### **III.8 Simulation des np-Ag et np-Au avec MiePlot**

De nombreuses voies de recherche existent pour améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles. Parmi elles, les nanoparticules métalliques confinées dans des matrices diélectriques sont au cœur de nombreux concepts de la 3<sup>ème</sup> génération de photovoltaïque (décalage spectral, cellules tandems, effet plasmonique). La diffusion de nanoparticules métalliques est un phénomène bien connu et depuis longtemps était débattue dans de nombreuses références. L'étendue relative de l'absorption et de la distribution dépendent de la taille. Pour les applications photovoltaïques, la taille des particules doit être optimisée pour assurer une propagation maximale [60]. Parmi les différentes nanoparticules utilisées, on trouve des nanoparticules d'or et d'argent. Pour évaluer le rôle du diélectrique avec l'effet plasmonique, nous avons intégré des np-Ag et des np-Au dans une couche antireflet à base d'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) déposées sur la surface avant de la cellule solaire à base de silicium. Dans cette simulation, nous avons calculé l'efficacité d'absorption et de diffusion de np-Ag et np-Au confinées dans ces différentes couches antireflets, afin de voir l'effet des nanoparticules métalliques dans notre dispositif. Les cellules solaires de troisième génération promettent des cellules solaires à faible coût et à haut rendement. Ceci nécessite le contournement de la limite de Shockley-Queisser des dispositifs à bande unique. Dans ce cas, la taille des particules, la forme, l'environnement diélectrique et le matériau particulière sont des paramètres importants pour améliorer nos cellules solaires. Les calculs de l'effet de ces paramètres ont été effectués avec le simulateur Mieplot. Nous pouvons calculer avec ce simulateur la diffusion et l'absorption des rayons solaires par des cibles sphériques en modifiant le milieu diélectrique.



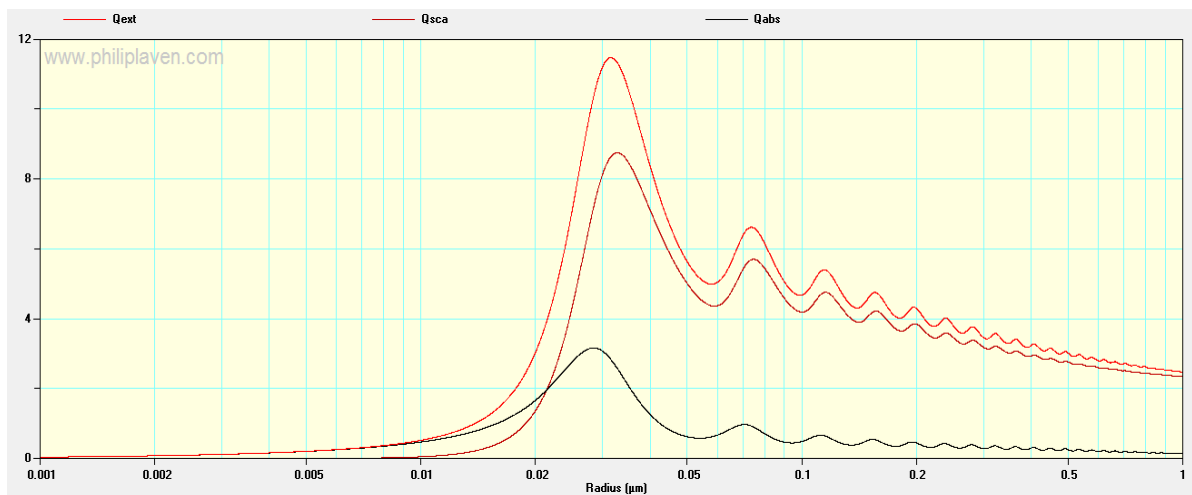
### III.9 Résultats & discussions

Dans un premier temps, on a étudié l'absorption et la diffusion des nanoparticules d'or intégrées dans différentes couches antireflets. L'objectif est de savoir l'effet de la variation de la taille des np-Au, si on les confine dans des couches antireflets de SiO<sub>2</sub>, de ZnO puis dans le vide, avec l'indice de réfraction  $n=1,45$ ,  $n= 2$ ,  $n= 1$  respectivement. La taille des nanoparticules est variée avec des tailles moyennes de 1 à 100 nm (de 0,001 à 0.1  $\mu\text{m}$ ).

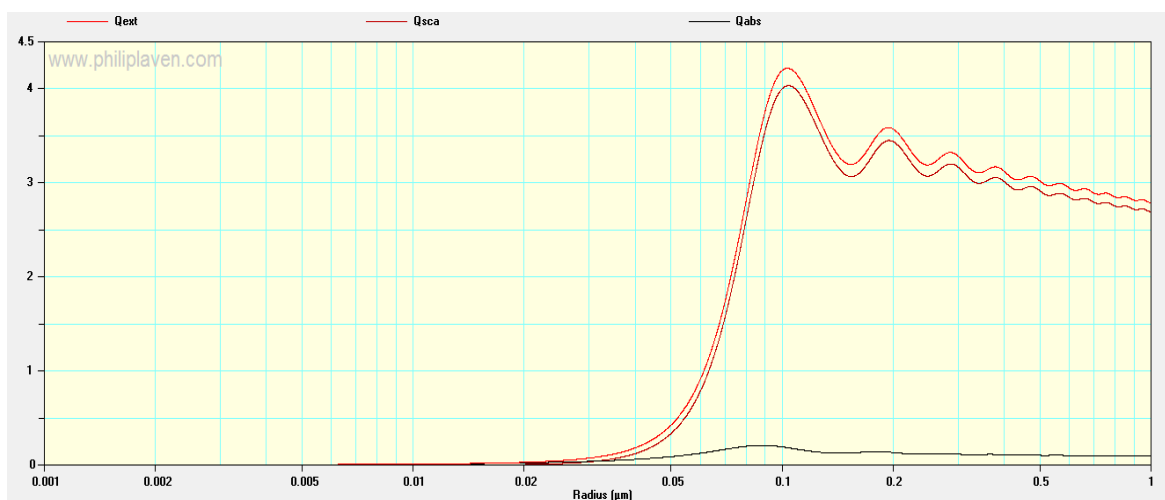


**Figure III-3** : *L'absorption et la diffusion de np-Au dans SiO<sub>2</sub>*

La figure III-3 représente la variation de l'absorption ( $Q_{\text{abs}}$ ) et la diffusion ( $Q_{\text{sca}}$ ) en fonction de la taille de np-Au confinées dans le SiO<sub>2</sub>. On a trouvé que les np-Au d'une taille entre 50 et 60 nm absorbent et diffusent la lumière avec un taux élevé (avec 0,8 d'absorption et une diffusion de 5,8). Cette absorption diminue quand la taille s'approche des 100 nm et elle est négligeable en passant au micromètre. Par contre, dans le cas de np-Au confinées dans ZnO, on remarque que le taux d'absorption et de diffusion augmente quand la taille est proche de 30 nm (avec 3,8 d'absorption et une diffusion de 8,3) comme le montre figure III-4. Pour mieux comprendre le comportement des np-Au, on a étudié leurs absorptions et diffusions dans le vide. On constate une meilleure diffusion quand la taille des np-Au est de 100 nm. Ce qui signifie que le milieu influe sur le comportement des np-Au si elles sont noyées à l'intérieur d'un diélectrique. On constate aussi que si l'indice de réfraction est important la taille des np-Au diminue. On peut dire que la taille optimale pour ces np-Au dans un diélectrique ( $n \geq 2$ ) est de 30 nm. Cela nous ramène à conclure que le confinement des np-Au dans le ZnO permet d'améliorer l'absorption et la diffusion de la lumière.

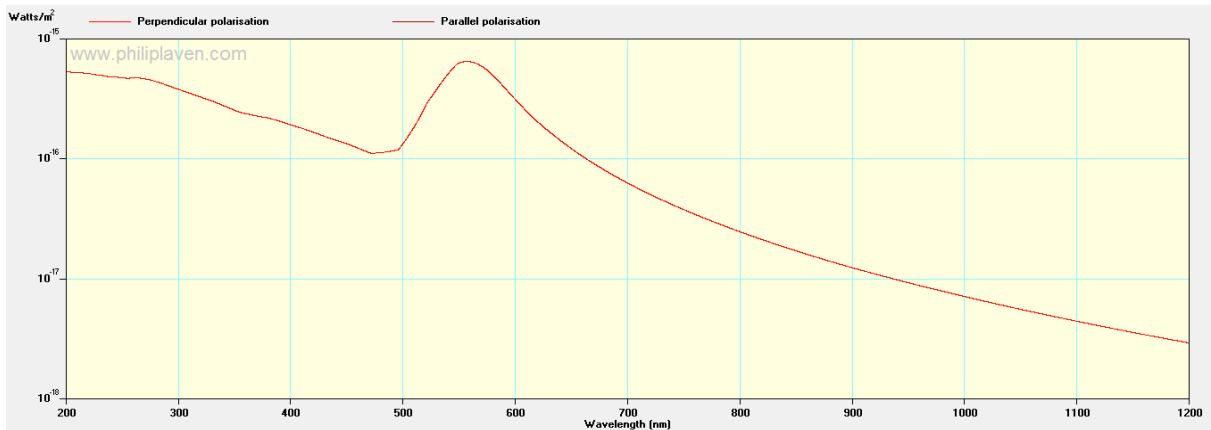


**Figure III-4 :***L'absorption et la diffusion de np-Au dans ZnO*

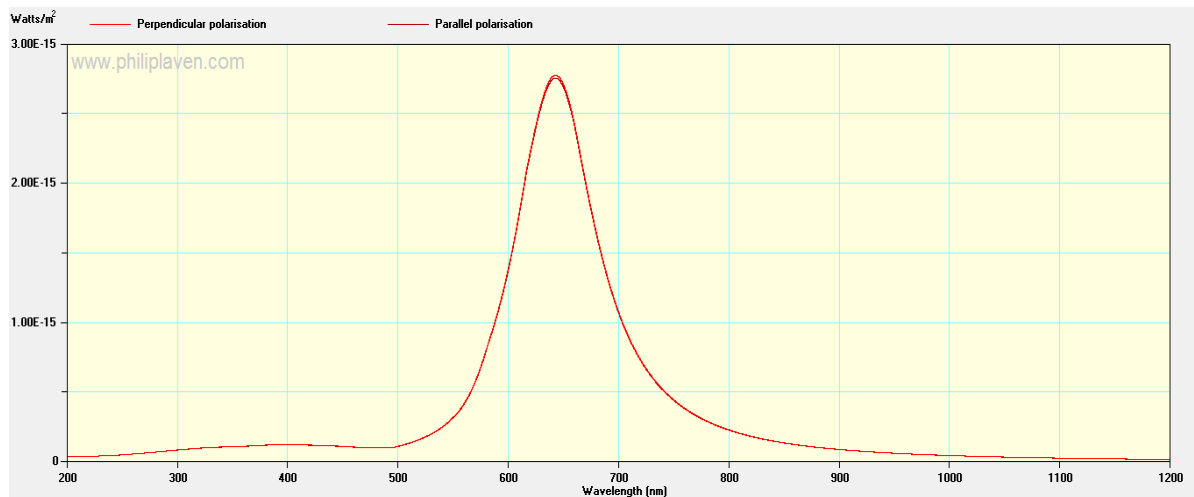


**Figure III-5 :***L'absorption et la diffusion de np-Au dans le vide*

Après avoir estimé la taille des np-Au confinées dans les deux diélectriques. On a étudié la variation de l'intensité en fonction des longueurs d'ondes pour une taille de 30 nm. Dans la figure III-7, on remarque clairement un pic important avec une longueur d'onde de 650 nm pour le cas des np-Au confinées dans le ZnO. Or dans le cas de SiO<sub>2</sub>, on a une diminution d'intensité dans l'UV suivi par un pic dans le visible (550 nm). Cette intensité s'affaiblit quand on va vers le proche infrarouge. Cette étude confirme que le confinement des np-Au dans un milieu diélectrique permet d'augmenter le taux d'absorption et de diffusion de la lumière pour les cellules solaires. On peut dire aussi que le ZnO représente un candidat très intéressant pour la fabrication des cellules solaires vu ces propriétés optoélectroniques. Dans l'industrie de la photovoltaïque, on se base plus sur le SiN et SiO<sub>2</sub> comme étant des couches antireflets. On note que le milieu diélectrique est un paramètre important qui influe sur la taille des np-Au. On constate aussi que le comportement de ces nanoparticules a changé dans le vide ou on a eu une taille de 100 nm contrairement au cas où elles sont noyées dans un diélectrique.

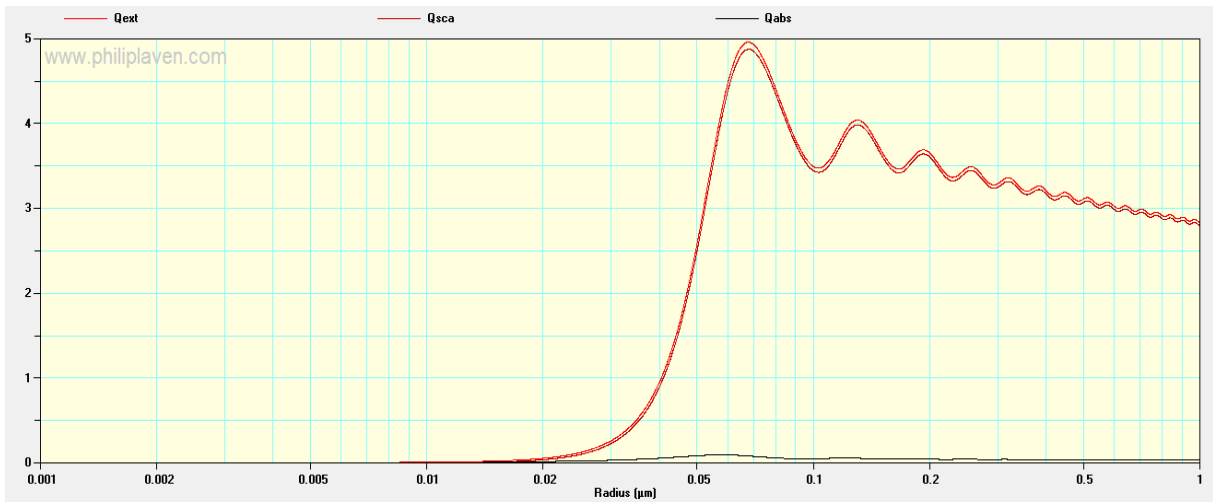


**Figure III-6** :L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Au (30 nm) dans SiO<sub>2</sub>

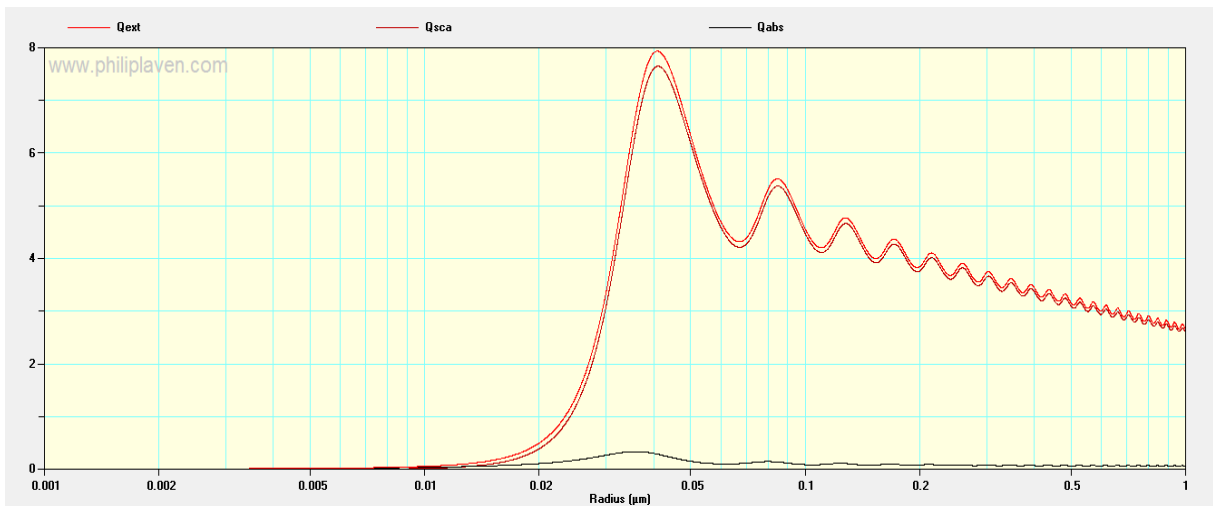


**Figure III-7** :L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Au (30 nm) dans ZnO

Afin de mieux comprendre l'effet des nanoparticules métalliques, on a fait la même étude pour le cas des np-Ag. Comme le montre la figure III-8, l'absorption et la diffusion des np-Ag de la lumière sont importantes quand la taille est entre 50 à 60 nm avec un pic moins par rapport aux cas des np-Au. Dans cette figure, on constate que le taux de diffusion est presque égal à 5. Hors, dans le cas de ZnO le taux de diffusion augmente à 7.5 avec une taille proche à 50 nm (40nm) comme l'indique la figure III-9. Donc, on peut dire que l'indice de réfraction influe sur les np-Ag de sorte que la taille diminue avec ( $n \geq 2$ ). Dans notre cas, les np-Ag absorbent et diffusent avec des tailles entre 40 à 60 nm pour le cas de ZnO et SiO<sub>2</sub> respectivement. L'absorption diminue quand la taille des np-Ag s'approche des 100 nm et elle est négligeable en passant au micromètre. Ces résultats nous permettent de comparer le cas de confinement des np-Au et np-Ag dans différentes matrices afin de voir le matériau adéquat pour améliorer nos cellules solaires.

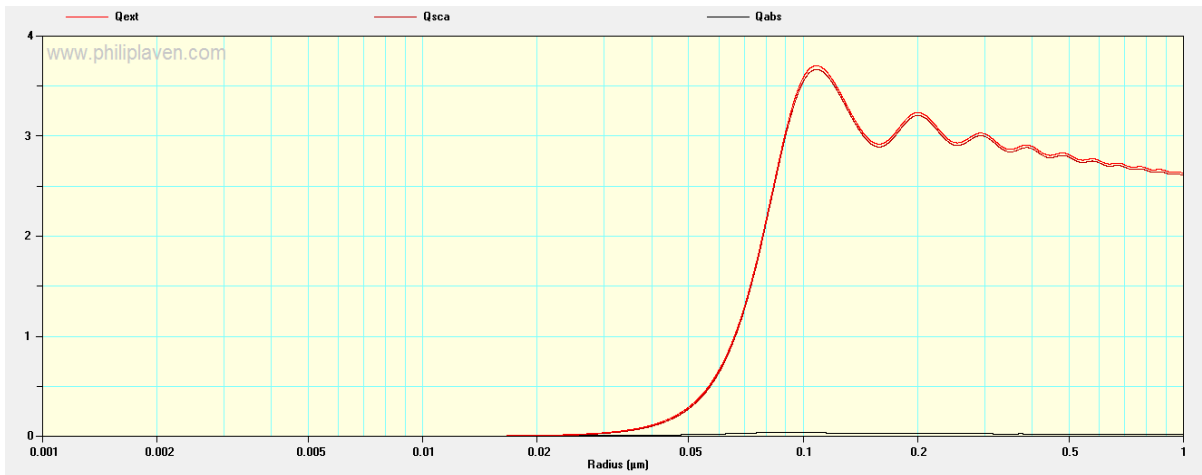


**Figure III-8 :** *L'absorption et la diffusion de np-Ag dans SiO<sub>2</sub>*



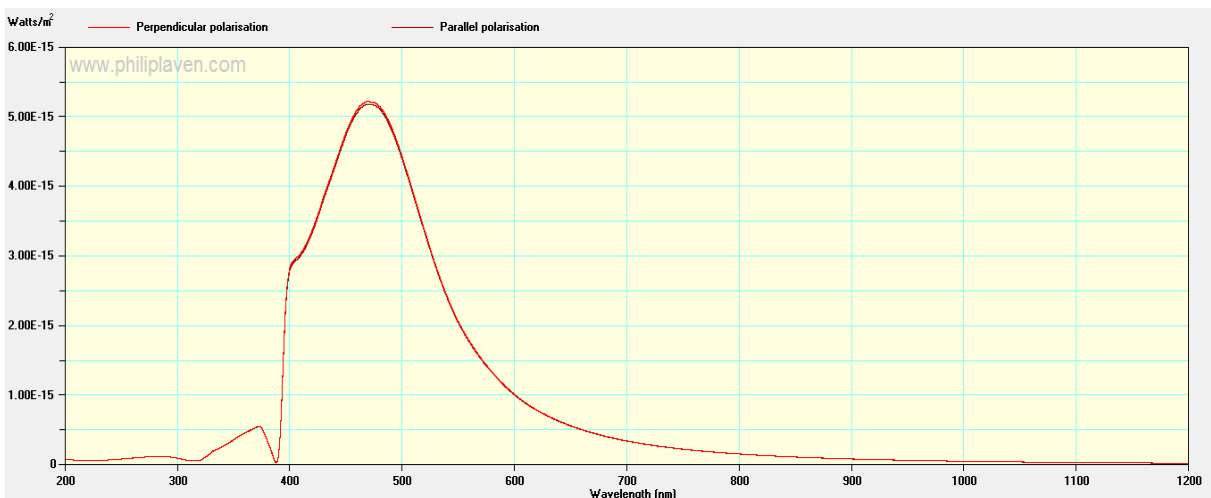
**Figure III-9 :** *L'absorption et la diffusion de np-Ag dans ZnO*

Dans le but d'enrichir notre étude, on a étudié l'absorption et la diffusion des np-Ag dans le vide comme le cas des np-Au. On remarque que les np-Ag ont presque le même comportement dans le vide. On a une meilleure diffusion avec une taille de 100 nm et un pic de 3.6. Ce qui signifie que le milieu influence sur le comportement des np-Ag si elles sont intégrées dans un diélectrique. On peut dire que la taille optimale pour ces np-Ag dans un diélectrique « le cas de ZnO » est de 40 nm. D'où, on peut dire que les np-Ag peuvent absorber et diffuser la lumière avec un taux bien élevé si elles sont confinées dans une matrice d'indice important ( $\geq 2$ ).



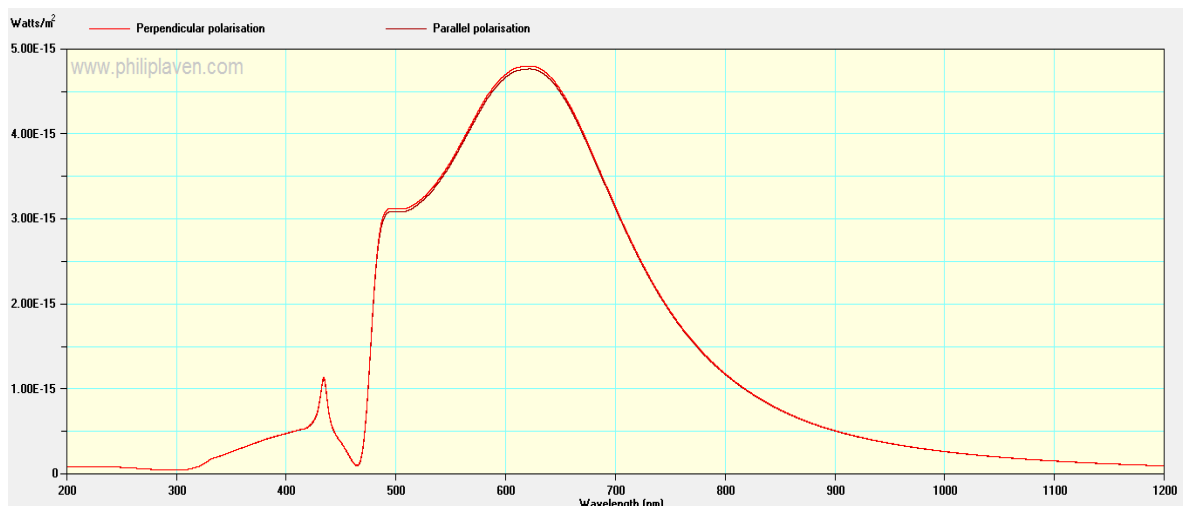
**Figure III-10 :** *L'absorption et la diffusion de np-Ag dans le vide*

Donc, on conclut que la taille optimale des np-Au et np-Ag confinées dans le ZnO est de 30 et 40 nm respectivement. Cette taille augmente jusqu'à 100 nm si l'indice de réfraction diminue « Le cas de SiO<sub>2</sub>(n =1,45) et le vide) ». Afin de finaliser notre travail, on a étudié l'intensité en fonction des longueurs d'ondes pour les np-Ag.



**Figure III-11 :** *L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Ag (40 nm) dans SiO<sub>2</sub>*

Dans le cas des np-Ag, On prend une taille de 30 nm. Dans la figure III-11, on remarque clairement un pic important avec une longueur d'onde de 450 nm pour le cas des np-Au confinées dans le SiO<sub>2</sub>. Or dans le cas de ZnO, l'intensité est remarquable pour les longueurs d'ondes entre 500 nm et 700 nm. Cette intensité s'affaiblit quand on va vers le proche infrarouge. On trouve alors que le confinement des np-Ag dans un milieu diélectrique permet d'augmenter le taux d'absorption et de diffusion de la lumière pour les cellules solaires. On note que le milieu diélectrique est un paramètre important qui influe sur la taille des np-Ag. Enfin, on peut dire que les nanoparticules métalliques jouent un rôle important dans l'amélioration des cellules solaires en les confinant dans des couches antireflets.



**Figure III-12 :** *L'effet de l'intensité en fonction de longueur d'onde des np-Ag (40 nm) dans ZnO*

L'étude qu'on a réalisée avec le simulateur Mieplot a montré l'effet de la taille des np-Au et np-Ag confinées dans différentes diélectriques. La taille optimale pour le cas des np-Au est de 30 nm si elle serait confinée dans le ZnO. Cette taille augmente à 50 nm si on change de milieu diélectrique (SiO<sub>2</sub>). Concernant les np-Ag absorbent et diffusent avec une taille de 40 nm dans le ZnO. Si on change le milieu, la taille des np-Ag augmente à 50 nm (SiO<sub>2</sub>). En notant que les deux métaux ont presque le même comportement dans le vide. Elles absorbent et diffusent avec une taille  $\geq 100$  nm. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III- 2 :** *La taille optimale des nanoparticules d'or et de l'argent dans les différents diélectriques réalisés*

	<b>Les diélectriques</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b> (n = 1.45)	<b>ZnO</b> (n = 2)	<b>Air</b> (n = 1)
<b>La taille optimale (nm)</b>	<b>Nanoparticules d'or (np-Au)</b>	40	30	100
	<b>Nanoparticules d'argent (np-Ag)</b>	50	40	100

Finalement, les matériaux nobles ont des propriétés optiques et électroniques qui contribuent à l'augmentation de la puissance des cellules solaires à base de silicium. On peut dire aussi que le confinement de ces nanoparticules dans des matrices diélectriques convertit la lumière perdue vers le visible.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié la modélisation des propriétés des nanoparticules et la théorie de mie ainsi que les avantages et les inconvénients et finalement nous avons présenté logiciel utilisé MiePlot.

Cette étude sur l'influence de la taille des nanoparticules métalliques "np-Ag, np-Au", les nanoparticules sont intégrées dans la couche antireflet (ZnO ou SiO<sub>2</sub>) déposée sur la face avant de la cellule solaire à base de silicium, et la taille optimale peut être estimée, afin que la cellule solaire puisse absorber la lumière dissipée. Les résultats fournis par MiePlot nous permettent d'évaluer le taux d'absorption maximal.

Les différents résultats trouvés montrent que la taille optimale des np-Au est 30 nm dans le ZnO et elle augmente à 50 nm lorsqu'on change le milieu diélectrique SiO<sub>2</sub>. Concernant les np-Ag la taille optimale est 40 nm pour le ZnO et 50nm pour le SiO<sub>2</sub>.

## Conclusion Générale

---

Les nanoparticules métalliques confinées dans des matrices diélectriques font partie des méthodes de recherches d'amélioration de la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport à l'ancienne énergie traditionnelle. C'est l'un des concepts les plus importants de la troisième génération de cellules photovoltaïques. Il y a un grand besoin de développer les technologies de cette génération avec une efficacité révolutionnaire et à faible coût. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de certaines structures est désormais possible, mais leurs applications dans les cellules photovoltaïques restent un défi en termes de forme, de structure et de taille. Ces applications requièrent l'ajustement des propriétés optiques et électriques des couches minces par l'intermédiaire du confinement quantique maîtrisé par la taille des nanoparticules métalliques. Pour cela, un important effort de recherche est nécessaire afin de contrôler la taille, la densité des nanoparticules métalliques et la passivation de leurs interfaces. On peut même dire que les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines scientifiques et technologiques, car ces particules personnalisées ont généralement des caractéristiques différentes. Ils ont des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui sont différentes de l'état massif, et leurs intérêts ne sont pas seulement dans leurs applications techniques, mais ils constituent aussi un modèle pour la recherche fondamentale sur la croissance des matériaux. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés optiques des nanoparticules sphériques d'or et d'argent confinées dans l'oxyde de silicium et l'oxyde de zinc. Tout en estimant la taille optimale de ces nanoparticules métalliques incrustées dans la couche antireflet à l'avant d'une cellule solaire cristalline.

Dans ce mémoire, nous avons rappelé quelques généralités sur les nanoparticules, leurs morphologies et leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs applications dans divers domaines. L'effet des plasmons dans la surface des nanoparticules métalliques et les propriétés de la résonance plasonique de surface ont été bien détaillés dans ce travail en raison de leurs nombreux avantages dans le développement du domaine photovoltaïque. L'utilisation du logiciel de simulation MiePlot nous a permis de voir l'effet de la taille des np-Ag et np-Au confinées dans des matrices diélectriques. Ce dernier donne l'avantage de rapprocher les cas étudiés aux cas réels en calculant l'absorption et la diffusion de la lumière.

Pour cela, on a varié la taille des np-Ag et np-Au à base de différentes matrices. Cette dernière, nous a ramenés à conclure que Les np-Au incorporées dans le ZnO donnent une bonne absorption des rayons dissipés avec des tailles de 30 nm ;par contre, dans la matrice



SiO<sub>2</sub> la taille est de 50 nm. On peut dire que les np-Au ont des caractéristiques optoélectroniques qui servent à augmenter la réponse spectrale dans les cellules solaires. Leurs propriétés les rendent de bons candidats vu que l'effet du milieu dans leurs cas est négligeable.

Concernant le cas des np-Ag confinées dans une matrice de ZnO, la taille optimale estimée est de 40 nm. En revanche, si les np-Ag sont intégrées dans la matrice SiO<sub>2</sub>, la taille des nanoparticules deviendra plus grande avec une taille de 50 nm, ce qui permet d'absorber les rayons dissipés.

Finalement, on peut conclure que np-Ag et np-Au peuvent augmenter l'absorption et la diffusion des rayonnements dissipés en surface. On peut dire que le milieu diélectrique est un paramètre important qui influe sur les nanoparticules métalliques. Surtout dans le cas des np-Ag qui changent de comportements en fonction de la matrice utilisée.

## Références bibliographies:

- [1] **Bara, K.** « *Dépôt de nanoparticules de Nickel sur un substrat d'argent et de silicium* » Thèse Doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou).2017
- [2] **MENOUAR, A.** « *Simulation des propriétés électriques des nanoparticules d'or sphériques* » Thèse Doctorat.Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2015.
- [3] **Lanone, S., &Boczkowski, J.** « Les sources de nanoparticules ». *Revue française d'allergologie*, 50(3), 211-213.2010.
- [4] **LE HECHO, I., POTIN-GAUTIER, M., & LESPES, G.** « Défis analytiques liés aux nanomatériaux ». *Nanosciences et nanotechnologies*. Octobre 2010.
- [5] **MESSADIA, R.** « *Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation. Application à la photo dégradation de méthyle orange* »Mémoire De Master. Université Badji Mokhtar Annaba. 2018.
- [6] **Chapus, L.** « *Organisation de nanoparticules de métaux nobles: application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie* » Thèse Doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. 2017.
- [7] **Thomas, S. Pasquini, D. Leu, S. Y &Gopakumar, D. A.** (Eds.).« *Nanoscale materials in water purification* ». Elsevier. 2018.
- [8] **Marhaba, S.** « *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques* » Thèse Doctorat.Université Claude Bernard-Lyon I. 2008.
- [9] **Kreibig, U., & Vollmer, M.** « theoretical considerations. In *Optical properties of metal clusters*» (pp. 13-201). Springer, Berlin, Heidelberg.1995.
- [10] **Mayeen, A., Shaji, L. K., Nair, A. K., &Kalarikkal, N.** « Morphological characterization of nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials*» (pp. 335-364). Woodhead Publishing.2018.
- [11] **Ananya Mandal, MD.** « Morphology-of-Nanoparticles» (French)
- [12] **BOUZAR, A.** « *Synthèse de nanoparticule d'or et leur caractérisation par granulométrie laser* ». Thèse Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2018.
- [13] **Mezni, A.** « *Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine* » Thèse Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier.2013.
- [14] **Ilse De Leersnyder , Leen De Gelder , Isabel Van Driessche and Pieter Vermeir** « *Revealing the Importance of Aging, Environment, Size and Stabilization Mechanisms on the Stability of Metal Nanoparticles: A Case Study for Silver Nanoparticles in a Minimally Defined and Complex Undefined Bacterial Growth Medium* » *Nanomaterials*. 2019.

- [15] **Espinasse, B.** « *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes: flux critique et colmatage* » Thèse Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III.2003.
- [16] **Barthe, L.** « *Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé: élaboration de catalyseurs supportés* » Thèse Doctorat. Université de Toulouse. 2007.
- [17] **Bouzouita, D.** « *Marquage isotopique catalysé par des nanoparticules métalliques* » Thèse Doctorat, INSA de Toulouse.2019.
- [18] **Boudjennad El hadi.** « *Influence de la nature du support sur le processus de greffage et sur les propriétés d'agregats radiolytiques de nickel* ». Thèse de doctorat, Université Frères Mantouri. Constantine. 2016
- [19] **M.-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski, M2PRO FOQUAL, CDIEC,** « *FORMULATION COSMÉTIQUE, LE ÉMULSIONS* » Université de Nice Sophia Antipolis.
- [20] **Hachemi, H.** « *Détermination de la limite théorique des convertisseurs de photons « down converters » intégrés dans des cellules solaires à base de silicium de troisième génération* » Thèse Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2019.
- [21] **Lincot, D., Escoubas, L., Guillemoles, J. F., Simon, J. J., & Slaoui, A.** Chapitre 5: Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Janvier 2014
- [22] **Guillet, Y.** « *Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or* ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.2007.
- [23] **SAID, H.** « *Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'or pour des applications en optoélectroniques* » Thèse Doctorat. UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1.2010
- [24] **Pluchery, O., & Carrière, M.** « Nanoparticules d'or ». Nanosciences et nanotechnologie. Janvier2011.
- [25] **Khima, N., & Chelouche, A.** « *Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or* » Thèse Doctorat, université Abderrahmane Mira-Bejaia. 2020.
- [26] **Dervaux, J.** « Génération de nanoparticules d'or par ablation laser excimère en milieu liquide ». *Mémoire*, Université de MonsUMONS. 2012.
- [27] **ZARGOU, S.** « *Elaboration de nanoparticules hybrides par la méthode citrate: fonctionnalisation et caractérisation* ».Thèse Doctorat, UniversiéAbouBekrBelkaid – Tlemcen. 2012.

- [28] **Roucoux, A., Schulz, J., & Patin, H.** « Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? ». *Chemical reviews*, 102(10), 3757-3778. 2002.
- [29] **Aiken III, J. D., & Finke, R. G.** A « review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1-2), 1-44. 1999.
- [30] **Besner, S.** « Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales » Thèse Doctorat, École Polytechnique de Montréal. 2010.
- [31] **Sakamoto, M., Fujistuka, M., & Majima, T.** « Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism ». *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10(1), 33-56. 2009.
- [32] **Sakamoto, M., Kim, S. S., Furusho, H., & Majima, T.** « Photochemical fabrication of silver nanostructures at the solid–liquid interface using a recyclable photosensitized reduction process ». *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(2), 365-372. 2010.
- [33] **Warren, S. C., Jackson, A. C., Cater-Cyker, Z. D., DiSalvo, F. J., & Wiesner, U.** « Nanoparticle synthesis via the photochemical polythiol process ». *Journal of the American Chemical Society*, 129(33), 10072-10073. 2007.
- [34] **Miranda, O. R., & Ahmadi, T. S.** « Effects of intensity and energy of CW UV light on the growth of gold nanorods ». *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(33), 15724-15734. 2005.
- [35] **Zhu, J., Shen, Y., Xie, A., Qiu, L., Zhang, Q., & Zhang, S.** « Photoinduced synthesis of anisotropic gold nanoparticles in room-temperature ionic liquid ». *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(21), 7629-7633. 2007.
- [36] **Xu, H., Zeiger, B.W., & Suslick, K.** « Sonochemical synthesis of nanomaterials ». *Chemical Society reviews*, 42 7, 2555-67. 2013.
- [37] **Suslick, K. S., & Price, G. J.** « Applications of ultrasound to materials chemistry ». *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 295-326. 1999.
- [38] **Suslick, K. S., Choe, S. B., Cichowlas, A. A., & Grinstaff, M. W.** « Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature* », 353(6343), 414-416. 1991.
- [39] **Dhas, N. A., Raj, C. P., & Gedanken, A.** « Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles ». *Chemistry of materials*, 10(5), 1446-1452. 1998.
- [40] **Grinstaff, M. W., Cichowlas, A. A., Choe, S. B., & Suslick, K. S.** « Effect of cavitation conditions on amorphous metal synthesis ». *Ultrasonics*, 30(3), 168-172. 1992.

- [41] **Gupta, S. B., & Bluhm, H.** (2007). «Pulsed underwater corona discharges as a source of strong oxidants: • OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>». *Water science and technology*, 55(12), 7-12. 2007.
- [42] **Yamatake, A., Fletcher, J., Yasuoka, K., & Ishii, S.** «Water treatment by fast oxygen radical flow with DC-driven microhollow cathode discharge». *IEEE transactions on plasma science*, 34(4), 1375-1381. 2006.
- [43] **Petersen, S., & Barcikowski, S.** «Conjugation efficiency of laser-based bioconjugation of gold nanoparticles with nucleic acids». *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 19830-19835. 2009.
- [44] **Resano-Garcia, A.** «Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques: caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent» Thèse Doctorat, Université de Lorraine. 2016.
- [45] **BENNACEUR, A.** «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et ZnO: Ag par électrodéposition» Thèse Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Msila. 2016.
- [46] **M. Faraday**, « Experimental relation of gold (and other metals) to light. » *Philos. Trans. R Soc. London. Ser A*, 147, 1857.
- [47] **J.W. S Rayleigh**, « On the dynamical theory of gratings. » *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 79 : 399, 1907.
- [48] **Collin, R. E.**. *Field theory of guided waves*. John Wiley & Sons. Vol. 5, 1990.
- [49] **S.Link and M.A El-Sayed**, « Spectral proprieties and relaxation dynamics of surface Plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. » *J. Phys. Chem. B*, 103 : 8410, 1999.
- [50] **J. E. Millstone, S. Park, K. L Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin**, « Observation of a quadrupole Plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms. » *J. Am. Chem. Sco*, 127: 5312, 2005.
- [51] **H. Metiu and P. Das**, « The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy » *Annu. Rev. Phys. Chem*, 35 : 507, 1984.
- [52] **F. Kessi**, « Elaboration et étude des propriétés des agrégats métalliques. » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri –Tizi-Ouzou, 2013.
- [53] **J. D. Jackson**, « Classical Electrostatics. » Wiley, New York, 1975.
- [54] **C. F. Bohren and D. R. Huffman**, « Absorption and scattering of light by small particles. » Wiley, New York, 1998

- [55] **M. Valeriy SUDARENKOV**, « *Nanotechnologie : mise en balance des avantages et des risques pour la santé publique et l'environnement* ». Fédération de Russie, Soc. AS/Soc/Inf,2013.
- [56] **P.HOUDY** « *Risques et danger des nanotechnologies* »technologie-revolution-nanotechnologies-790. Page (5). 2016.
- [57] **Ojeda, J.** Apports des outils numériques sur l'enseignement de l'automatique: Ateliers à partir d'un notebook Jupyter.(2020)
- [58] **F. M. Kahnert**, « Numerical methods in electromagnetic scattering theory » J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf, Sep. 2003, vol. 79–80, pp. 775–824.
- [59] <http://www.philiplaven.com/mieplot>.
- [60] **K. R. Catchpole and A. Polman**, « Plasmonic solar cells. » Opt. Express 16, 21793–21800, 2008.

**Résumé :** Comprendre comment la lumière interagit avec les petites particules est nécessaire pour décrire un large éventail de phénomènes physiques. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique est incident sur une particule, les charges du matériau sont mises en mouvement. Le développement de la nanotechnologie a conduit à l'utilisation des plasmons de surface des nanoparticules métalliques pour augmenter l'efficacité des cellules solaires. L'utilisation de ces nanoparticules en surface frontale des cellules solaires à base de silicium répond aux critères permettant d'obtenir des cellules solaires à haut rendement. Dans notre mémoire, on a étudié les propriétés optoélectroniques des nanoparticules métalliques d'or et d'argent confinées dans le ZnO et SiO<sub>2</sub>. L'utilisation du logiciel Mieplot nous a permis de calculer l'absorption et la diffusion de la lumière par les nanoparticules métalliques. La taille optimale estimée des np-Au incorporées dans les couches antireflets est d'environ 30 nm pour le ZnO et de 50 nm pour le SiO<sub>2</sub>. Alors que, pour les np-Ag la taille optimale est de 40 nm pour ZnO et de 50 nm pour SiO<sub>2</sub>. Notre étude est une initiation à la réalisation de dépôt des nanoparticules sur des différents substrats par les méthodes physiques ou chimiques.

**Mot clé :** Nanoparticules, Or, Argent, Théorie de Mie, Propriétés optiques, Couches minces.

**Abstract:** Understanding how light interacts with small particles is necessary to describe a wide range of physical phenomena. When electromagnetic radiation is incident on a particle, the charges of the material are set in motion. The development of nanotechnology has led to the use of surface plasmon from metal nanoparticles to increase the efficiency of solar cells. The use of these nanoparticles on the front surface of silicon solar cells meets the criteria for high efficiency solar cells. In our thesis, we studied the optoelectronic properties of gold and silver metallic nanoparticles confined in ZnO and SiO<sub>2</sub>. The use of the Mieplot software allowed us to calculate the absorption and scattering of light by the metallic nanoparticles. The optimal size of the np-Au incorporated in the anti-reflective layers is approximately 30 nm for ZnO and 50 nm for SiO<sub>2</sub>. While for the np-Ag the optimum size is 40 nm for ZnO and 50 nm for SiO<sub>2</sub>. Our study is an initiation to the realization of deposition of nanoparticles on different substrates by physical and chemical methods.

**Keyword:** Nanoparticles, Gold, Silver, Mie's theory, Optical properties, Thin films.

**المخلص:** إن فهم كيفية تفاعل الضوء مع الجسيمات الصغيرة أمر ضروري لوصف مجموعة واسعة من الظواهر الفيزيائية. عندما يقع الإشعاع الكهرومغناطيسي على جسيم ما، يتم تحريك شحنات المادة. أدى تطوير تقنية النانو إلى استخدام البلازما السطحية للجسيمات النانوية المعدنية لزيادة كفاءة الخلايا الشمسية. استخدام هذه الجسيمات النانوية على السطح الأمامي لخلايا الشمسية القائمة على السيليكون تفي بمعايير الخلايا الشمسية عالية الكفاءة. في أطروحتنا، درسنا الخصائص الكهروضوئية للذهب والفضة المحصورة في أكسيد الزنك و أكسيد السلكون. سمح لنا استخدام برنامج Mieplot بحساب الامتصاص وتشثت الضوء بواسطة الجسيمات النانوية المعدنية. إن الحجم الأمثل المقدر لجسيمات الذهب المدمج في الطبقات المضادة للانعكاس هو حوالي 30 نانومتر لأكسيد الزنك و 50 نانومتر لأكسيد السلكون. أما بالنسبة لجسيمات الفضة فالحجم الأمثل هو 40 نانومتر لأكسيد الزنك و 50 نانومتر لأكسيد السلكون. دراستنا هي بداية لتحقيق ترسب الجسيمات النانوية على ركائز مختلفة بالطرق الفيزيائية أو الكيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية، الذهب، الفضة، نظرية مي، الخصائص البصرية، الطبقات الرقيقة.