

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE MASTER EN PHYSIQUE

Physique des matériaux

**Propriétés structurales et optiques des
couches minces de ZnO, CuO et ZnO :
CuO**

Présenté par :

Tria Roumaïssa Abir

Kasri Hadil Sara

La Soutenance aura lieu le 20/06/2023 à 13h

Devant le jury :

Président : Dr. L. Bouhjer M.C.A Univ. Bouira

Rapporteur : Dr. N. Touka M.C.A Univ. Bouira

Co-Rapporteur : Mme D. Tabli

Examineurs : Mme S. Addala M.C. A Univ. Bouira

Remerciements

Avant tout nous remercions notre Dieu le tout puissant d'avoir nous donner la force et le

Courage de mener à terme le présent travail.

Nous tenons à remercier tout d'abord notre cher promoteur Dr NASSIM TOUKA pour sa patience, sa disponibilité, son sérieux, ses remarques, ses conseils, son respect et sa bienveillance.

Nous voudrions aussi exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur MOHD OULMESSAOUDE BOUGHANEM et Madame DALILA TABLI pour son précieux soutien et ses conseils et suggestions. Vous méritez toute notre respect.

Nous tenons à remercier les membres de jury Madame SAMIA ADDALA d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions Dr L. BOUHJER, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Qu'elle trouve ici le témoignage de notre profonde gratitude. A nos chers enseignants du département de physique, un remerciement particulier et sincère pour tous les efforts que vous avez fournis pour nous encadrer tout au long de ces années, vous nous avez enrichis avec vos connaissances et savoirs, nous avons beaucoup appris avec vous, vos remarques et conseils ont contribué à notre progression et amélioration au cours de notre cursus.

Les sentiments les plus profondes s'adressent à notre famille pour leurs soutiens et leurs encouragements tout au long de nos études. PÈRE et MÈRE nous voulons vous remercier pour tous votre soutien et l'amour que vous nous portez depuis notre enfance, et on souhaite que leur bénédiction nous accompagner toujours.

Merci d'être toujours là pour nous.

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A Mon cher père MHAMMED Ma chère mère FATIMA

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentie pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes chère sœur SOUMIA. ZINEB. KHAOULA et mes frères HAMZA et ZAKI qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

Mes adorable nieces BOUCHRA. ADAM. ASSIL. ISLAM. AMIR. ROUDINA. ELINA.

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme ABIR pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

HADIL

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A Mon cher père FERHAT Ma chère mère SAIDA

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentie pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A ma chère sœur ROUFANDA mes frères KRIMO et ZAKARIA et mon fiancer AMINE qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mes grands-mères, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie. A tous les cousins, les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme HADJL pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

ABIR

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO). أكسيد النحاس (CuO) والمركب النانوي ($ZnO: CuO$) بواسطة تقنية هلام الدوار على الركائز الزجاجية. لقد درسنا الخصائص والبصرية لطبقات ZnO و CuO و $ZnO: CuO$ الرقيقة. لقد طورنا بنجاح طبقات رقيقة. من أجل دراسة الخصائص الهيكلية والبصرية لطبقاتنا، استخدمنا تقنيات تحليلية مختلفة مثل حيود الأشعة السينية (DRX) وقياس الطيف فوق البنفسجي المرئي. كشف التحليل عن الطبيعة المتعددة البلورات للأفلام التي تم تطويرها ببنية سداسية لأفلام ZnO وبنية أحادية العمود لأفلام CuO ، يزداد حجم البلورة بمقدار 14 نانومتر في طبقة ZnO النقية إلى 16 نانومتر في المركبات النانوية، وتتنخفض كثافة، ويزداد حجم البلورة من 10 نانومتر في طبقة CuO النقية إلى 14 نانومتر في المركبات النانوية. قام $Nanocomposite$ بتحسين امتصاص أفلام ZnO ، وقلل من امتصاص أفلام CuO . قُدرت النطاقات الضوئية المحظورة للفيلم الرقيق $ZnO: CuO$ و CuO و ZnO بـ 3.56 و 3.44 و 3.26 eV على التوالي.

كلمات مفتاحية: تقنية رش الطلاء بالدوران، أكسيد الزنك، أكسيد النحاس

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). D'oxyde de cuivre (CuO) et de nano composite ($ZnO:CuO$) par la technique sol-gel sur des substrats de verre. Nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO , CuO et $ZnO:CuO$. Nous avons réussi à élaborer des couches minces. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques de nos couches, nous avons employé différentes techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie UV-Visible. L'analyse structurale a révélé la nature polycristalline des films élaborés avec une structure hexagonale pour les films de ZnO et une structure monoclinique pour les films de CuO , la taille des cristallites augmente de 14 nm dans la couche pure de ZnO à 16 nm dans le nanocomposite, et que la densité de dislocation diminue et que la taille des cristaux augmente de 10 nm dans la couche pure de CuO à 14 nm dans le nanocomposite. Le nanocomposite a amélioré l'absorbance des films de ZnO , et diminué l'absorbance des films de CuO . Les bandes interdites optiques des couches minces de ZnO , CuO et $ZnO :CuO$ ont été estimées à 3.56, 3.44 et 3.26 eV respectivement.

Mots clé : Spin-coating, oxyde de zinc, oxyde de cuivre

Abstract:

In this work we have prepared thin layers of zinc oxide (ZnO). copper oxide (CuO) and nanocomposite ($ZnO:CuO$) by the soil-gel technique on glass substrates. We studied the structural and optical properties of ZnO , CuO and $ZnO:CuO$ thin layers. We have successfully developed thin layers. In order to study the structural and optical properties of our layers, we used different analytical techniques such as X-ray diffraction, UV-Visible spectrometry. structural analysis revealed the polycrystalline nature of the films developed with a hexagonal structure for ZnO films and a monoclinic structure for CuO films. crystalline size increases by 14 nm in the pure ZnO layer to 16 nm in the nanocomposite, and the dislocation density decreases, and that crystal size increases from 10 nm in the pure CuO layer to 14. nm in the nanocomposite.

Résumé

Nanocomposite improved the absorbance of ZnO films, and decreased the absorbance of CuO films. ZnO, CuO and ZnO:CuO Thin Film Optical Prohibited Bands were estimated at 3.56, 3.44 and 3.26 eV, respectively

Key words: Spin-coating, zinc oxide, copper oxide

Table Des Matieres

Résumé

Table Des Matieres

Liste des Figures

Liste Des Tableaux

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Étude Bibliographique.....	3
Introduction.....	3
I.2. Nanocomposites.....	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Classification des nanocomposites.....	3
I.2.3. Nanocomposites à base d'oxyde métallique.....	4
I.5. Généralité sur le composé ZnO.....	7
I.5.1.1. Propriétés cristallines.....	7
I.5.1.2. Propriétés électroniques.....	10
I.5.1.3. Propriétés optiques et luminescence.....	11
I.6. L'oxyde cuivrique CuO.....	13
I.6.1 Formation des oxydes à base de cuivre.....	14
I.6.1.1 Les propriétés structurales du CuO.....	15
I.6.1.2 Propriétés électriques de CuO :.....	16
Conclusion.....	19
CHAPITRE II : Méthodes D'élaborations et de caractérisations des Couches minces de ZnO, CuO et (ZnO:CuO).....	1
II-1 Introduction.....	20
II-2-1-2 Pulvérisation cathodique.....	22
II-2-2 Les méthodes chimiques.....	23
II-2-2 -1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	23
II-2-2-3 La méthode Sol-gel.....	25
II-3. Voie Sol-gel.....	26
II-3-1. Définitions.....	26
II-3-1-1 Sol.....	26
II-3-1-2 Gel.....	26
II-3-1-3 Sol – gel.....	27
II-3-2. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par Sol-gel....	27

II-3-2-1 Trempage-tirage ou dip-coating.....	27
II-3-2-2 La méthode de tournette ou "Spin coating".....	28
II-3-3. Séchage des couches minces.....	30
II-3-4 Le traitement thermique des couches minces.....	30
II-3-5. Les avantages et les inconvénients des méthodes sol-gel [47].....	31
II-4 Déposition de films minces de nanocomposites (ZnO :CuO) par la technique Sol-Gel.....	32
II-4-1 Préparation de solutions de dépôt.....	32
II-4-1-1 Préparation de la solution de ZnO.....	32
II-4-1-2 Préparation de solutions de CuO.....	33
II-4-1-3 Préparation de la solution composite ZnO:CuO.....	34
II-4-2 Préparation des substrats.....	34
II-4-2-1 Sélection des substrats.....	34
II-4-2-2 Préparation propre des substrats.....	35
II-5 Méthodes de caractérisation.....	39
II-5-1. Diffraction des rayons X.....	39
II-5-1-3. Appareillage expérimental.....	40
II-5-2 Spectrophotométrie UV-Visible.....	41
II-5-2-1 Mécanisme de fonctionnement.....	41
II-5-2-2 Instrumentation expérimentale.....	42
Conclusion.....	43
Chapitre III : Résultats et discussions.....	18
III-1 INTRODUCTION.....	44
III-2 ANALYSE STRUCTURALE.....	44
III-2-1 DIFFRACTION DES RAYON X.....	44
III-3 ANALYSES OPTIQUES.....	48
Conclusion.....	52
Conclusion Générale.....	53
Références.....	54

Liste des Figures

Figure I-1 : Structures cristallines possibles du ZnO ; les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères blanches représentent des atomes d'oxygène	8
Figure I-2 : Structure würtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et	9
Figure I-4 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO	14
Figure I-5 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre	15
Figure I-6 : Structure cristallographique de cuivre CuO	15
Figure II-1 : différentes techniques de dépôt de couches minces.....	21
Figure II-2 : Schéma de principe de la Pulvérisation cathodique.....	22
Figure II-3 : Schéma de principe d'ablation laser.....	23
Figure II-4 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	24
Figure II-5 : Schéma de la technique de spray pyrolyse.....	25
Figure II-7 : Etapes principales de la méthode de dip coating.....	28
Figure II-8 : Schéma de principe de spin-coating	29
Figure II-9 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	31
Figure II-10 : Préparation la solution ZnO	32
Figure II-11 : Préparation la solution CuO	33
Figure II-12 : préparation la solution composite $ZnO:CuO$	34
Figure II-13 : Substrats en verre utilisées.....	35
Figure II-14 : Dépôt de multicouches minces $ZnO.CuO$ et $ZnO :CuO$ par la technique spin-coating.....	36
Figure II- 15 : Four à Moufle de type Nbertherm.....	37
Figure II- 16 : Schéma représente les étapes de préparation de multicouches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre par le procédé sol gel- spin coating.....	38
Figure II-17 : Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg, diffraction de rayons X par une famille de plans atomiques cristallins	40
Figure II-18 : Dispositif de diffraction des rayon X de type X'PERT Pro MPD PANALYTICAL.....	40
Figure II-19 : Varian CARY 500 scan UV-Vis NIR Spectrophotomètre utilisé dans ce travail (centre de recherche, CRTSE Algérie).....	42
Figure II-20 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible	42
Figure III-1 : le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure.....	44
Figure III-2 : le diagramme DRX d'une couche mince de CuO pure.....	46

Liste des Figures

Figure III- 3 : le diagramme XRD de couches minces de nanocomposite ZnO: CuO (50:50).....	48
Figure III-4 : les courbes de densité optique des couches de ZnO pure, CuO pure et ZnO : CuO nanocomposite.....	49
Figure III-5 : Gap optique ZnO :CuO nanocomposite.....	50
Figure III-6: Gap optique ZnO pure.....	51
Figure III-7 :Gap optique CuO pure.....	51

Liste Des Tableaux

Tableau I-1 : Paramètres structuraux de la structure hexagonale würtzite de ZnO	9
Tableau I-2 : illustre quelques propriétés électroniques de ZnO	11
Tableau I-3 : Les principales caractéristiques cristallographiques de CuO	16
Tableau II- 1 : Calcule des proportions des réactifs utilisés.....	33
Tableau III-1 : Les paramètres structuraux de la couche ZnO pure.....	45
Tableau III-2 : Les paramètres structuraux de la couche CuO pure.....	46
Tableau III-3 : Les paramètres structuraux de la couche $ZnO: CuO$	47
Tableau III-4 : la dérivée seconde de gap optiques.....	49

Introduction Générale

Introduction Générale

Les études scientifiques mettent l'accent sur l'importance des nanotechnologies dans la fabrication et l'étude de matériaux à l'échelle nanométrique. Ils étudient les nouvelles applications qui découlent des propriétés uniques de ces matériaux par rapport aux matériaux massifs. Cela a conduit à la création de nanomatériaux, de nanocomposites et de diverses techniques d'élaboration.

Actuellement, beaucoup d'efforts sont déployés pour étudier les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que, le ZnO, le CuO, etc. Ces oxydes ont fait l'objet de nombreuses recherches et suscitent un vif intérêt tant dans le milieu universitaire que dans l'industrie en raison de leur amélioration remarquable des propriétés par rapport aux composites micros et macroscopiques conventionnels. Les propriétés physiques de ces matériaux les rendent intéressants et ont des avantages par rapport à d'autres matériaux, comme leur stabilité, leur non-toxicité et leur faible coût. Par conséquent, les oxydes sont considérés comme des candidats prometteurs pour des applications dans une variété de domaines technologiques, en particulier dans l'énergie solaire et l'optoélectronique [1-4].

Les oxydes transparents et conducteurs, également connus sous le nom d'oxydes transparents conducteurs (TCO), sont des matériaux exceptionnels dans de nombreux domaines. Ils sont idéaux pour diverses applications, telles que les dispositifs photovoltaïques et les photodétecteurs UV, grâce à leur double conductivité électrique et transparence dans le visible [1-2]. L'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur de type n de la famille des semi-conducteurs II-VI, fait partie de ces TCO. À température ambiante, le ZnO présente une structure cristalline Wurtzite, une bande interdite directe d'environ 3,37 eV et une énergie de liaison exciton élevée de 60 meV [5]. Le ZnO offre de nombreuses applications grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques et optiques [1-2].

L'oxyde de cuivre (CuO), un semi-conducteur de type p avec une bande interdite d'environ 1,2 eV, est un autre oxyde d'importance en termes d'applications. Le CuO est chimiquement stable, solide, peu coûteux, non toxique et abondant. Il est utilisé dans divers domaines, y compris la photocatalyse, la détection de gaz et la

dégradation des polluants organiques des eaux usées, en plus des dispositifs photovoltaïques [3-4- 6].

Grâce à leur couplage électronique avec d'autres phases oxydes, les composites à base de ZnO présentent d'excellentes propriétés optoélectroniques. En particulier, les composites ZnO:CuO ont une activité hétérojonction et photocatalytique distincte [6-7].

Différentes techniques ont été développées pour produire des nanomatériaux en général, et des films minces d'oxydes métalliques en particulier. Les méthodes traditionnelles telles que la déposition de vapeur physique (PVD) et la déposition de vapeur chimique (CVD) nécessitent des équipements sophistiqués et coûteux, un vide poussé et des températures élevées. Le processus Sol-gel, en revanche, est une méthode chimique couramment utilisée pour créer des films minces d'oxydes métalliques. Elle présente des avantages tels qu'une meilleure homogénéité et pureté des matériaux obtenus, des températures de traitement plus basses par rapport aux méthodes conventionnelles, un bon contrôle du dopage et des coûts réduits. En outre, elle ne nécessite pas de matériel sophistiqué [8].

Ainsi, l'objectif de cette étude est de préparer et de caractériser des couches minces de ZnO, CuO et nanocomposites de ZnO:CuO sur des substrats en verre en utilisant la méthode Sol-gel spin coating. Les caractéristiques optiques et structurales ont été étudiées.

Les concepts de base sur les nanocomposites, leur classification et leurs films minces sont présentés dans le premier chapitre. Après avoir rappelé les caractéristiques des oxydes métalliques semi-conducteurs, nous détaillons les propriétés physiques du ZnO, du CuO et les principaux domaines d'application.

Le deuxième chapitre traite des techniques d'élaboration et présente le procédé Sol-gel en tant que méthode d'élaboration (chimie douce) de films minces. Nous décrivons le protocole d'élaboration des ZnO, CuO et des nanocomposites de ZnO : CuO à l'aide de la technique de revêtement spin-gel Sol-gel, ainsi que les paramètres de dépôt et les différentes techniques de caractérisation des films.

Le dernier chapitre discute des résultats des diverses analyses que nous avons menées sur nos films. Enfin, nous concluons notre travail en présentant une synthèse des résultats.

Chapitre I : Étude Bibliographique

Introduction

De nombreuses études ont été menées sur les matériaux nanocomposites à base d'oxyde de cuivre et de zinc. Dans ce chapitre, nous aborderons les matériaux et les progrès des nanocomposites en couches minces, ainsi que les méthodes de fabrication des couches minces. De plus, nous examinerons les propriétés des oxydes métalliques semi-conducteurs, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (CuO), et nous présenterons les principaux domaines d'utilisation de ces matériaux.

I.2. Nanocomposites

I.2.1. Définition

Les nanocomposites sont une classe de matériaux nanométriques composés de 2 ou plusieurs phases ayant une dimension d'environ 10^{-9} mètres et noyées dans une matrice en céramique, métallique ou polymère [9].

Ils peuvent être créés en combinant des composants organiques ou inorganiques au niveau moléculaire pour créer de nouvelles propriétés. Les interactions faibles telles que les liaisons van der Waals, les liaisons hydrogène, les liaisons électrostatiques faibles ou les liaisons covalentes produisent des nanocomposites [10].

En conséquence, les nanocomposites présentent souvent une synergie de propriétés qui ne sont pas observées dans les composants individuels, ainsi que des propriétés multifonctionnelles telles qu'une surface/volume élevé, une résistance mécanique accrue, une conductivité électrique accrue, une réactivité redox et une activité catalytique.

I.2.2. Classification des nanocomposites

Les nanocomposites polymères et non polymères sont les deux principales catégories de nanocomposites [10-11].

- **Les nanocomposites non polymères :**

Sont des composites avec une matrice inorganique et une charge inorganique d'au moins nanomètres. Ils peuvent être divisés en plusieurs catégories distinctes.

- Les nanocomposites métal/métal
- Les nanocomposites métal/céramique
- Les nanocomposites céramique/céramique

Nanocomposites à base de polymère :

Les nanocomposites à base de polymère sont des composites composés d'une matrice polymère et d'une charge d'au moins 100 nm de dimension. Il est possible que les charges soient organiques ou inorganiques. Les nanocomposites polymères peuvent également être classés dans les catégories suivantes :

- Nanocomposites céramique / polymère
- Nanocomposites métal / polymère
- Nanocomposites hybrides métal / polymère
- Nanocomposites silicate stratifié / polymère
- Nanocomposites polymère / polymère

I.2.3. Nanocomposites à base d'oxyde métallique

Les nanocomposites à base d'oxyde métallique sont des matériaux composites composés d'une matrice d'oxyde métallique (semi-conducteur) avec des nanoparticules d'oxyde métallique en tant que charge.

- **les nanocomposites d'oxydes métalliques mixtes** : se distinguent par leur capacité à combiner deux ou plusieurs oxydes métalliques différents dans une même matrice pour créer des matériaux composites avec des propriétés distinctives. Ces caractéristiques peuvent entraîner des performances supérieures pour diverses applications, telles que l'activité antibactérienne et la photocatalyse. Quelques exemples de nanocomposites d'oxydes métalliques mixtes sont les suivants : ZnO / MgO, / ZnO, ZnO / , Al₂O₃ / ZrO₂, CdO - NiO - ZnO / ZnO, etc. [12].
- **Nanocomposites métal /oxydes métalliques mixte**: Les nanocomposites de cette catégorie peuvent être classés en fonction de la configuration géométrique des nanoparticules car ils peuvent inclure à la fois des métaux et

un ou plusieurs oxydes métalliques. Par exemple, ZnO/Ag/Mn₂O₃, TiO₂/Eu/CuO et d'autres exemples peuvent être trouvés [12].

I.3. Matériaux en couches minces

I.3.1. Définition d'une couche mince

Un matériau déposé sur un substrat est représenté par une fine couche. Cependant, l'épaisseur est considérablement réduite dans les couches minces nanométriques, qui se situent dans la plage des nanomètres. La couche mince devient quasi bidimensionnelle en raison de cette réduction de dimension, ce qui peut affecter les propriétés physiques du matériau en présence d'interfaces. Par conséquent, lorsque l'on étudie les couches minces nanométriques, il est important de tenir compte de l'effet des interfaces [13].

I.3.2. Mécanisme de formation de couche mince

Les techniques de dépôt de films minces sont généralement suivies d'une procédure en trois étapes [14] :

La production des espèces appropriées sous forme atomique, moléculaire ou ionique. transport des espèces vers le substrat.

La condensation de ces espèces sur le substrat soit directement, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques, afin de former un dépôt solide. Souvent, cette étape est divisée en trois étapes distinctes : la nucléation, la coalescence et la croissance.

I.3.3. Les application des couches minces

Les couches minces sont utilisées dans divers domaines d'application depuis des centaines d'années. L'émaillage, qui consiste à appliquer une fine couche sur une surface pour la protéger ou lui donner des caractéristiques particulières, en est un exemple courant. Les applications des couches minces sont larges et couvrent des domaines tels que l'optique avec des couches réfléchives (miroirs), l'électricité avec des couches conductrices métalliques, la mécanique avec des couches résistantes à l'usure et la chimie avec des couches protectrices.

Le milieu du 20^e siècle a vu l'essor industriel des couches minces, principalement dans les domaines de l'optique et de l'électronique. L'apparition des premiers transistors à la fin des années 1940 a contribué au développement de la microélectronique, qui a été suivie de près par l'introduction des premiers circuits intégrés en 1958. Les matériaux en couches semi-conducteurs et les oxydes diélectriques ont été largement utilisés dans ces progrès [13].

I.4. Les oxydes métalliques semi-conducteurs

I.4.1. Définition d'un semi-conducteur

Deux bandes d'énergie cruciales pour la conduction électrique sont présentes dans un semi-conducteur, un matériau solide cristallin : la bande de valence, qui contient les électrons impliqués dans les liaisons covalentes, et la bande de conduction, qui contient les électrons dans un état excité et capables de se déplacer dans le cristal. Une bande interdite, également connue sous le nom de gap, sépare ces deux bandes. Dans cette bande, les électrons ne peuvent pas se trouver à l'état fondamental, sauf s'ils sont excités par une source extérieure, comme l'absorption d'un photon.

Les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction grâce à cette excitation, ce qui contribue à la conduction électrique dans les matériaux semi-conducteurs [15].

I.4.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux qui ont une forte conductivité électrique dans le domaine visible et une faible absorption. L'oxyde d'indium, l'oxyde de cadmium, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc et l'oxyde de gallium sont les oxydes OTC les plus connus.

Si leur réseau cristallin contient un excès d'électrons, les oxydes transparents peuvent développer des propriétés conductrices de type n. Cet excès d'électrons peut être causé soit par des défauts de structure qui provoquent un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage avec un métal approprié.

Les OTC sont des semi-conducteurs dégénérés en raison de leur gap énergétique important. Cela indique que le niveau de Fermi des OTC est très proche

de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les OTC fortement dopés. En conséquence, la bande de conduction est déjà pleine d'électrons à température ambiante, ce qui confère aux OTC leurs propriétés conductrices. De plus, la différence OTC élevée (~ 3-4 eV) les rend transparents à la lumière visible car elle empêche les photons dont l'énergie est inférieure à la différence d'absorption. Par conséquent, les OTC combinent une conductivité élevée à une transparence dans le domaine visible, ce qui les rend attrayants pour une variété d'applications, notamment les revêtements conducteurs transparents, les dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires [16].

I.5. Généralité sur le composé ZnO

Un composé inorganique appelé oxyde de zinc (ZnO) est utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux. En général, il se présente sous forme de poudre blanche et est presque complètement insoluble dans l'eau. Bien qu'il soit présent sous forme de zincite minérale dans la couche terrestre, il est généralement produit synthétiquement pour une utilisation commerciale.

Le ZnO est un semi-conducteur de classe II-VI, de type n, avec des propriétés intrigantes telles qu'une bonne transparence, une mobilité électromagnétique importante, une bande interdite large et une forte luminescence à température ambiante. De plus, il est thermochromique, ce qui signifie qu'il passe du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé et revient au blanc lorsqu'il est refroidi.

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère qui est soluble dans les acides mais insoluble dans l'eau et l'alcool. De plus, il réagit avec les bases pour produire des zincates solubles et avec les acides gras pour produire des carboxylates. Le ZnO est converti en phase vapeur par chauffage au carbone, tandis que le sulfure de zinc est produit par réaction avec le sulfure d'hydrogène.[17]

I.5.1. Propriétés physico-chimiques de ZnO

I.5.1.1. Propriétés cristallines

A. Structure cristalline

L'oxyde de zinc (ZnO), également connu sous le nom de zincite naturel, est un semi-conducteur du groupe II-VI [17]. Il est capable de cristalliser dans trois phases

crystallographiques distinctes : la phase C (wurtzite), la phase B (zinc blende) et la phase A(Rocksalt). Figure I.1 représente ces structures.

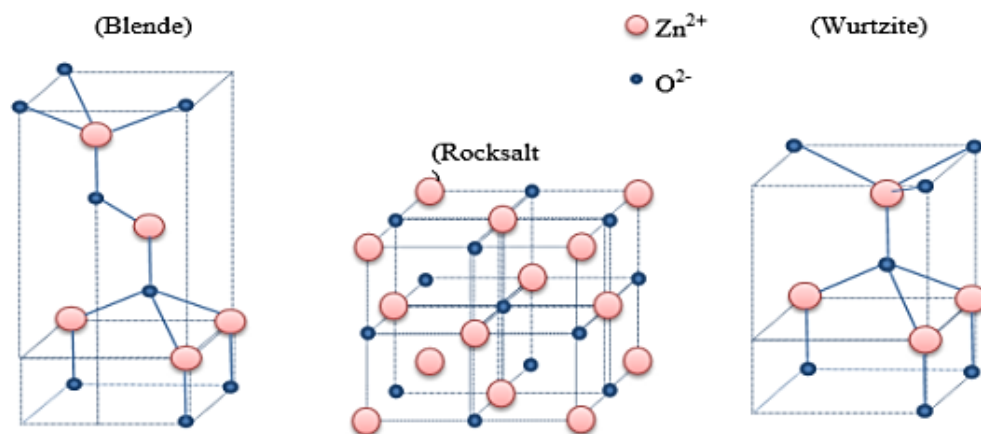


Figure I-1 : Structures cristallines possibles du ZnO [18]

Par rapport aux structures de zinc blende et de sel de roche, la structure hexagonale de wurtzite est la forme stable à température ambiante pour l'oxyde de zinc. Cependant, lorsque du ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, la structure zinc blende (cubique) peut être observée. En appliquant une pression hydrostatique de 10 à 15 GPa sur la structure de la wurtzite, on peut obtenir la structure du sel de roche (type NaCl) [19].

B. Structure wurtzite

Un groupe d'espace $P63mc$ ($n^{\circ}186$, $Z = 2$) et des paramètres de maille de $a = b = 3,250 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$ et $\alpha = 120^{\circ}$ caractérisent la maille élémentaire hexagonale de la structure wurtzite de ZnO . Ces paramètres présentent un rapport de $c/a = 1.633$.

L'empilement de plans alternés de zinc et d'oxygène de type (ABAB) le long de l'axe $[0002]$, également connu sous le nom d'axe $-c$, qui est l'axe privilégié de croissance cristalline, forme cette structure.

Cette forme cristalline présente une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques en raison de l'absence de centre de symétrie. Chaque cellule est

constituée de quatre atomes. Comme indiqué sur la Figure I.2, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre. Ils occupent les postes suivants :

- Les sites comprennent deux atomes de Zn : $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Les sites sont occupés par deux atomes de O : $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$.

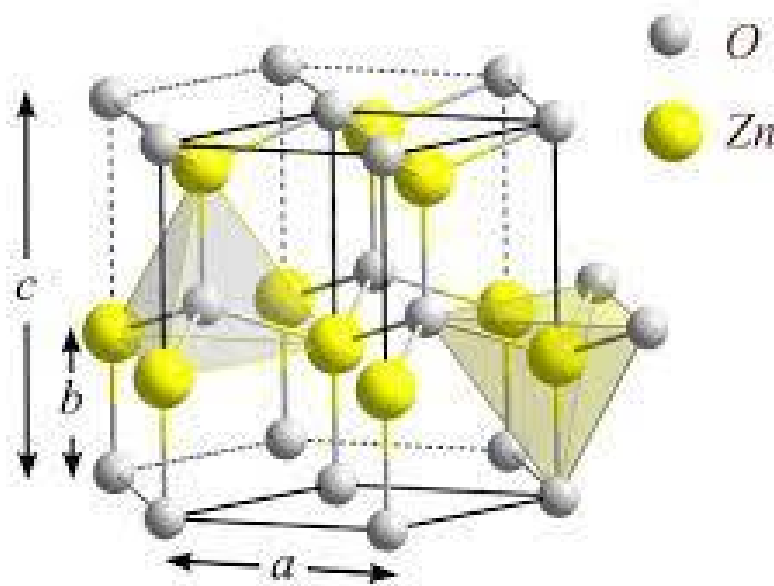


Figure I-2 : Structure würtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et [17]

Tableau I-1 : Paramètres structuraux de la structure hexagonale würtzite de ZnO [20]

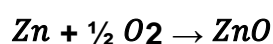
Réseaux	Hexagonale Würtzite
Paramètre de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$
Distance interréticulaire entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c : $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres : $d = 1,98 \text{ \AA}$

Rayon ionique pour une coordination Liaison covalente tétraédrique Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å, O neutre = 0,66 Å Zn^{2+} = 0,60 Å, O^{2-} = 1,38 Å
--	--

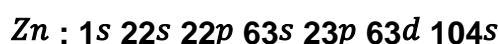
Selon le Tableau I.1, les valeurs des rayons ioniques du cation/anion et les distances interréticulaires montrent que les atomes de Zn et O ne remplissent que 40% du volume du cristal, créant des espaces vides avec un rayon d'environ 0,95 Å. Ces espaces vides, appelés positions interstitielles, peuvent être occupés par des atomes de Zn supplémentaires dans certaines conditions. La conductivité, la photoconductivité et la luminescence du ZnO peuvent être expliquées par cette caractéristique. [17].

I.5.1.2. Propriétés électroniques

Lorsque l'oxygène O et le zinc Zn se lient dans le matériau, ils forment un semi-conducteur de ZnO, et la réaction de formation est la suivante [21] :



Il convient de noter que les structures électroniques des bandeaux d'oxygène et de zinc sont les suivantes :



La zone de conduction du semi-conducteur est constituée des états 4s du zinc, tandis que la bande de valence du ZnO est constituée des états 2p de l'oxygène [22]. La figure I-3 montre la structure de la bande de ZnO, avec les états remplis supérieurs représentant la bande de valence et le VBM représentant l'énergie maximale de la bande de valence. La bande de conduction est la bande la plus basse des états vides, avec le point le plus bas dans cette bande le CBM. De plus, il existe six bandes provenant des états 2p de l'oxygène et deux bandes provenant des états 4s du zinc. La largeur de la bande interdite est le fossé optique entre les bandes occupées et vides, c'est-à-dire entre 5 et 1, et il est estimé à $E_g = 3,37$ eV à température ambiante.

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct car son maximum de bande de valence et son minimum de bande de conduction coïncident à $k = 0$, le point G [22].

Tableau I-2 : illustre quelques propriétés électroniques de ZnO [24]

Nature de la bande interdite	Directe
Le gap à 300 °C	3.37 eV
Type de conductivité	<i>N</i>
Masse effective des électrons	0.28
Masse effective des trous	0.6
Densité d'états dans BC	3.71×10^{18}
Densité d'états dans BV	1.16×10^{19}
Résistivité maximale	106 $\Omega \cdot cm$
Résistivité minimale	10 ⁻¹ $\Omega \cdot cm$

I.5.1.3. Propriétés optiques et luminescence

Les effets intrinsèques et extrinsèques affectent les propriétés optiques des semi-conducteurs. Les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont utilisés dans les transitions optiques intrinsèques, créant une paire d'électrons et de trous qui se comporte comme une seule particule appelée exciton.

Les dopants, les impuretés, les défauts ponctuels et les complexes sont liés aux transitions optiques intrinsèques, qui provoquent des états électroniques dans la bande interdite, ce qui a un impact sur l'absorption optique et les processus d'émission [25].

En forme massive, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent avec un indice de réfraction de 2. Parce qu'il absorbe et diffuse les rayonnements ultraviolets tout en transmettant 80 % de la lumière visible en couche mince, il est fréquemment utilisé comme oxyde transparent conducteur (TCO) [27].

L'oxyde de zinc émet des photons lorsqu'il est exposé à un faisceau lumineux de haute énergie ou à un bombardement d'électrons. Ce phénomène est appelé luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence sont observées, allant du proche UV au visible (rayonnement vert de longueur d'onde proche de 550 nm). Les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène, qui émettent des niveaux profonds, sont responsables de la luminescence visible [28].

I.5.1.4. Propriétés électriques

Quelle que soit la méthode de croissance utilisée, le matériau de base ZnO "as-grown" est un semiconducteur de type n en raison d'un excès d'électrons. Bien que la structure électronique de l'oxyde de zinc soit caractérisée par une large bande interdite de 3,37 eV à température ambiante, ce qui donne au cristal de ZnO un excellent isolant, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc peuvent être considérablement modifiées.

Le mode de préparation peut entraîner ces modifications, telles que l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou la création de lacunes d'oxygène, qui se comportent comme des donneurs d'électrons, ou par dopage, en substituant des atomes étrangers de valence différente aux atomes de zinc ou d'oxygène du réseau. Lorsqu'ils remplacent le Zn, les éléments de la colonne III et les terres rares se comportent comme des donneurs d'électrons, tandis que les éléments de la colonne VII se comportent comme des donneurs d'électrons lorsqu'ils remplacent le O.

En pratique, la résistivité électrique des couches minces de ZnO peut diminuer grâce à des défauts intrinsèques, des dopants ou une combinaison de ces deux techniques. La conductivité électrique élevée a également été obtenue pour le ZnO de type n. Les mobilités électroniques sont généralement d'environ 20 à 30 V·s, tandis que la mobilité maximale des cristaux de ZnO est d'environ 200 V·s [20].

I.5.2. Applications de l'oxyde de zinc

Plusieurs industries utilisent largement l'oxyde de zinc, avec l'industrie du caoutchouc comme le plus grand consommateur avec une part de marché de 57 %. Ses avantages dans cette industrie comprennent la capacité d'activer le processus de vulcanisation avec une faible quantité ajoutée (3 à 5%) et d'augmenter la conductibilité thermique, la résistance à l'usure et la durée de vie avec une plus grande quantité (20 à 30%).

L'oxyde de zinc est utilisé dans l'industrie de la peinture pour ses propriétés de pouvoir couvrant élevé, de rétention de couleur, de durabilité accrue et de protection contre les rayons ultraviolets grâce à sa capacité d'absorption de ces rayonnements.

En raison de sa capacité à réduire le coefficient de dilatation et à améliorer la stabilité en tension, il est également utilisé dans l'industrie céramique. L'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), ce qui le rend idéal pour la fabrication de varistances et la protection de dispositifs électroniques, notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ses avantages incluent sa non-toxicité et son coût d'utilisation abordable [29].

I.6. L'oxyde cuivrique CuO

Le CuO est un groupe d'espace C2/c avec une structure cristalline monoclinique où chaque atome de cuivre et d'oxygène est entouré de quatre atomes d'oxygène et de cuivre, respectivement. Les atomes d'oxygène se trouvent au centre d'un rectangle formé par des atomes de cuivre, tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé. (Figure I.4).

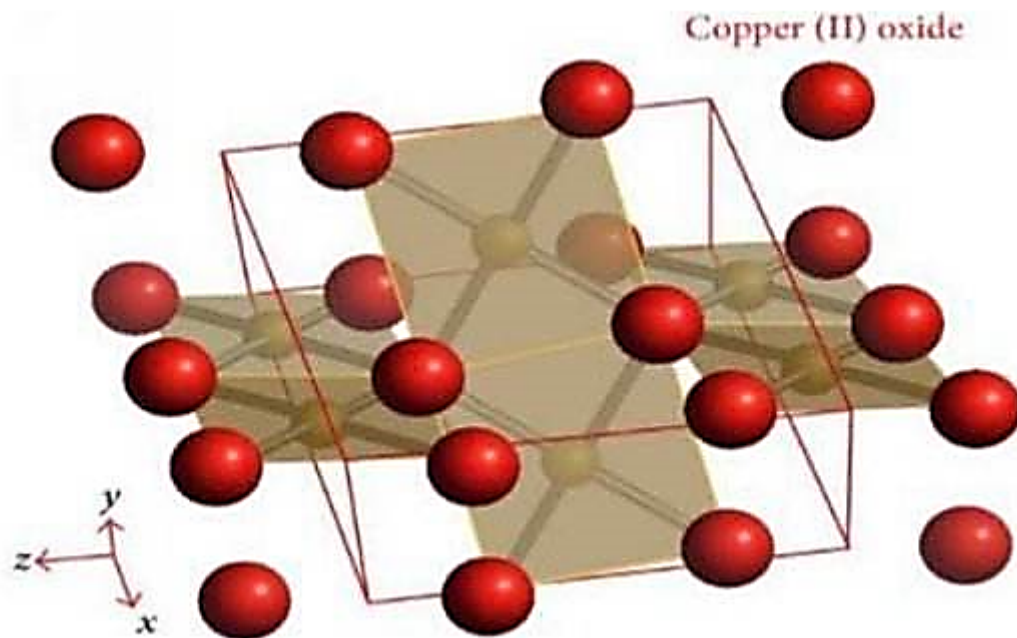
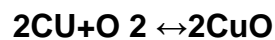
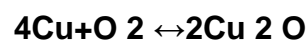


Figure I-4 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.[29]

I.6.1 Formation des oxydes à base de cuivre

Le symbole "Cu" représente l'élément chimique cuivre. Il forme deux oxydes binaires stables, la cuprite et la ténorite (CuO) en réaction avec l'oxygène selon les réactions chimiques suivantes :



En fonction de la température, de la pression partielle de l'oxygène et de la durée d'oxydation, le CuO peut se former soit directement du cuivre métallique lors de sa réaction avec l'oxygène, soit du Cu₂O lors d'un changement de phase [29].

L'oxyde de cuivre, un semi-conducteur de type p, possède une bande interdite étroite de 1,2 eV, ce qui lui confère plusieurs propriétés intrigantes [30].

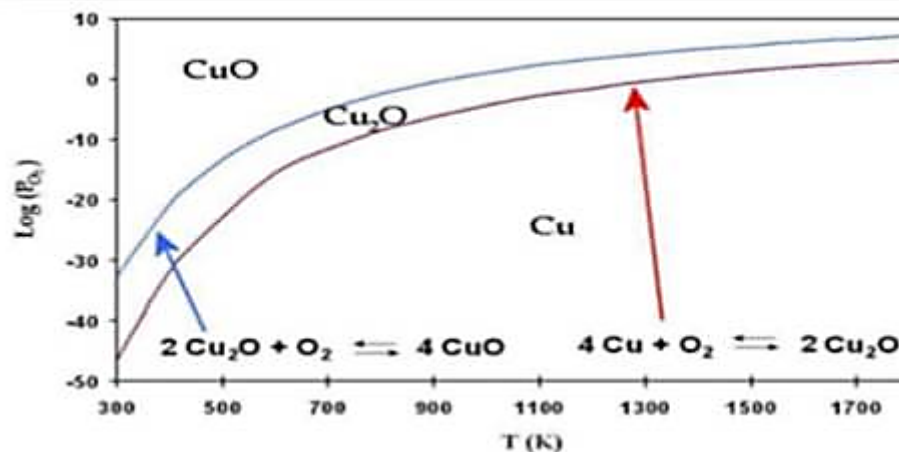


Figure I-5 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [30]

I.6.1.1 Les propriétés structurales du CuO

La structure cristallographique cubique à face centrée (CFC) du cuivre (Cu) est identifiée par un groupe spatial (Fm-3m).

La cuprite se cristallise dans une structure cristallographique cubique avec un groupe spatial (Pn3m), où les quatre atomes de cuivre sont situés au cœur du réseau cubique, tandis que les deux atomes d'oxygène forment un sous-réseau cubique situé sur des sites tétraédriques.

Il en résulte une coordination d'ordre quatre des atomes d'oxygène avec les atomes de cuivre les plus proches, tandis que les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène les plus proches voisins.

En revanche, la ténorite (CuO) a une structure cristallographique monoclinique avec un groupe spatial (C2/c) où chaque atome de cuivre est coordonné avec l'oxygène d'ordre quatre. La Figure I.6 de la référence fournit une image plus claire de ces structures cristallographiques [31].

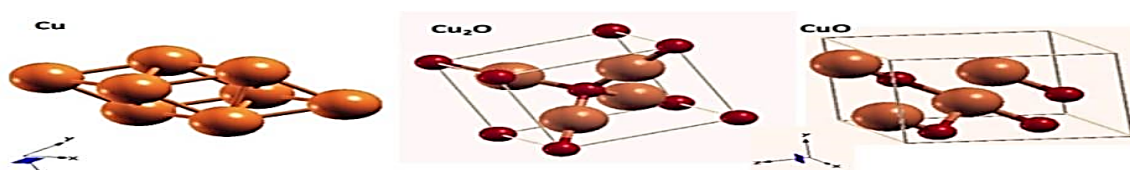


Figure I-6 : Structure cristallographique de cuivre, CuO[31].

Le tableau suivant (**Tableau I.3**) résume les principales caractéristiques cristallographiques de CuO.

Tableau I-3 : Les principales caractéristiques cristallographiques de CuO [31]

Matériaux	CuO
Structure	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille (°A)	$a = 4,69^{\circ}\text{A}$ $b = 3,42^{\circ}\text{A}$ $c = 5,13^{\circ}\text{A}$ $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ $\beta = 99,57^{\circ}$
Densité (g/ cm ³)	6,51
Volume d'une cellule (10 ⁶ pm ³)	81,12
Z	4
Longueur de la liaison Cu-O	1,96
Séparation O-O	2,62
Séparation Cu-Cu	2,90

I.6.1.2 Propriétés électriques de CuO :

En raison de la présence de niveaux accepteurs liés aux lacunes de cuivre, le CuO est classé comme semi-conducteur de type "p". La bande interdite du CuO varie entre 1 et 2 eV, selon la méthode d'élaboration [32].

Le CuO a un gap indirect situé entre les points G (0 0 0) et C (0 1/2 1/2) (voir Figure I.7). Ces calculs ont été effectués à l'aide de DFT. En fonction de la méthode de dépôt, le coefficient de réfraction du CuO sous forme de couche mince varie de 1,90 à 3. De plus, le CuO a une faible résistivité et a un moment magnétique local de 0,60 μ B et est un matériau antiferromagnétique [31].

I. 6.1.3. Propriétés optiques de CuO

Les propriétés optiques des films minces utilisés dans les dispositifs optoélectroniques doivent correspondre à leur fonction.

L'utilisation de CuO comme couche absorbante dans les cellules solaires, où une forte absorption dans le domaine visible du spectre solaire est requise, est l'une de ses applications les plus importantes. Cependant, les caractéristiques optiques des couches minces de CuO dépendent des conditions de préparation, y compris la technique de dépôt et les paramètres expérimentaux.

En effet, la morphologie et la structure de la surface du film peuvent être modifiées par ces facteurs, ce qui a un impact direct sur ses propriétés optiques. Le CuO massif a un indice de réfraction de 2,63, tandis que les couches minces ont un indice de réfraction de 1,5 à 3,5 en fonction des conditions de dépôt utilisées [31].

I.6.2 Application et ses diverses de CuO :

En raison de ses applications potentielles dans divers domaines, le CuO est un matériau qui a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique.

En plus de sa non-toxicité et de sa faible coût de production, le CuO possède un indice de réfraction élevé et des propriétés de surface intrigantes.

Par exemple, il est considéré comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [18], et en raison de leurs excellentes propriétés tribologiques, les nanoparticules de CuO ont été utilisées comme additifs dans les lubrifiants [33]. La bande interdite du CuO le rend également

adapté aux applications liées à la photoconduction, à la photothermie et aux cellules solaires, où les rendements de conversion solaire dépassent fréquemment 3% [21].

Les couches fines d'oxyde de cuivre ont également été identifiées comme des surfaces réfléchissantes privilégiées pour des applications architecturales et aérospatiales [22]. Les capteurs ont également pu être améliorés en dispersant des nanoparticules de CuO dans l'oxyde d'étain [23].

En raison de ses avantages tels qu'une grande surface spécifique, une excellente stabilité, un faible coût de production et de bonnes propriétés électriques, le CuO est également considéré comme un matériau prometteur pour les applications de capteurs chimiques [25]. Les propriétés de détection du CuO de diverses cibles gazeuses ont été évaluées dans une plage de température allant de 200°C à 400°C.

Cependant, bien que le CuO en couches minces présente un intérêt pour la fabrication de capteurs résistifs, le mécanisme de détection est encore mal compris et la maîtrise de la fabrication de capteurs à partir de ce matériau reste à améliorer, tout comme pour les autres oxydes métalliques de type « p ».

Conclusion

Nous avons abordé les concepts clés des nanocomposites par rapport aux matériaux massifs dans ce chapitre, ainsi que leurs nombreuses applications. Nous avons démontré que les oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre, lorsqu'ils sont sous forme de couches minces, présentent des propriétés très intéressantes sur les plans structurel, électrique et optique. Ces caractéristiques offrent la possibilité de nombreuses applications potentielles.

CHAPITRE II :

**Méthodes D'élaborations et de
caractérisations des Couches
minces de ZnO, CuO et
(ZnO:CuO)**

II-1 Introduction

La méthode Sol-gel est très appréciée par les spécialistes de la préparation des verres [34]. En effet, cette méthode, largement utilisée dans l'industrie, offre de nombreux avantages, notamment la fabrication de films minces de haute qualité grâce à des techniques simples. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour créer des films minces de nanocomposites ZnO:CuO.

Le chapitre est divisé en deux parties distinctes. Les concepts fondamentaux de la méthode Sol-gel sont abordés dans la première section, tandis que les étapes nécessaires à l'élaboration des films minces de nanocomposites de ZnO : CuO sont présentées dans la seconde section. La préparation de diverses solutions, la préparation du substrat, la déposition de couches fines, le séchage et enfin le recuit font partie de ces étapes. Nous décrirons également les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des couches minces obtenues. Parmi ces techniques figurent la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales des échantillons et les spectrophotomètres UV-Vis pour étudier les propriétés optiques.

II-2 Techniques de dépôt des couches minces : options et choix

Le développement scientifique des couches minces a conduit à une variété de méthodes pour les préparer, avec des méthodes de plus en plus précises pour déterminer l'homogénéité des couches et leur épaisseur.

Le type de matériau, le domaine d'application et le coût de préparation sont des facteurs qui déterminent la méthode de dépôt. Certaines méthodes fonctionnent bien avec certains matériaux, tandis que d'autres ne fonctionnent pas bien avec d'autres. Tandis que certaines méthodes sont plus simples, d'autres peuvent être plus complexes.

Les deux principaux types de méthodes de préparation de couches minces sont les méthodes physiques et chimiques. Les techniques de dépôt les plus courantes pour les couches minces issues de ces deux types sont illustrées dans la Figure II-1.

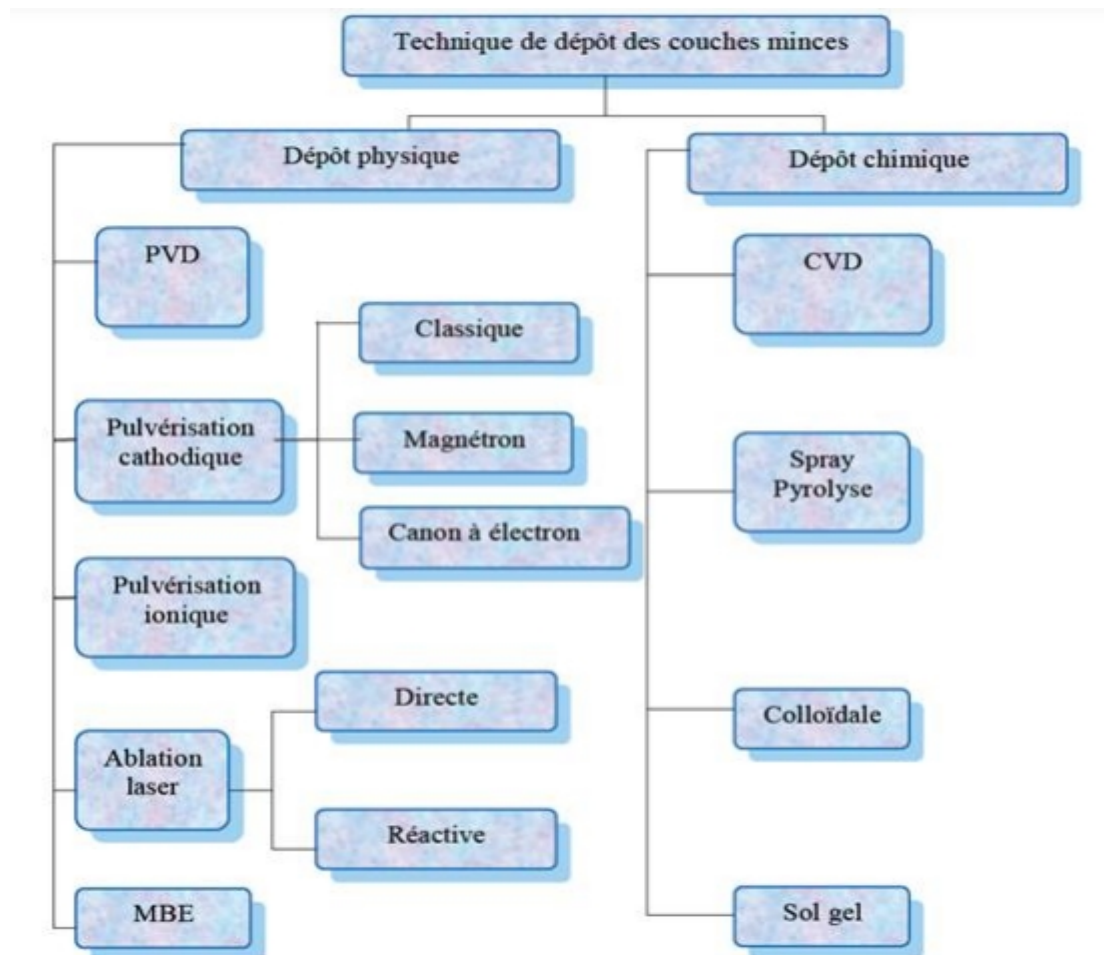


Figure II-1 : différentes techniques de dépôt de couches minces

II-2-1 Les méthodes physiques

II-2-1-1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

L'un des deux principaux types de techniques utilisées pour déposer des couches minces est la méthode physique. La technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) est la plus courante parmi les méthodes physiques.

Le matériau à déposer est évaporé ou sublimé lors de la technique PVD. Dans un creuset sous vide, le matériau est chauffé à une température élevée à l'aide d'un

filament, d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou d'un laser. Une fois que le matériau s'est évaporé, il se condense sur le substrat pour créer la couche mince souhaitée.

Il y a trois étapes distinctes qui doivent être suivies pour créer une couche mince à l'aide de la technologie de vernis à couche fine [34-35]

- Créer l'espèce à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters.
- Transférer ces espèces en phase vapeur de la source au substrat.
- dépôt sur le substrat et croissance de la couche

Ce processus est crucial pour garantir la qualité et l'uniformité de la couche mince produite.

II-2-1-2 Pulvérisation cathodique

La plupart des matériaux solides peuvent être déposés à température ambiante à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique. Le substrat est placé dans une enceinte sous vide à basse pression avec un gaz, généralement de l'argon. Dans l'enceinte, une décharge électrique se produit, qui ionise les atomes de gaz. La différence de potentiel accélère les ions qui ont été créés et les dirige vers une

cathode, qui est composée du matériau à déposer (Figure II-2). Des atomes sont éjectés et déposés sur le substrat lorsque les ions bombardent la cathode.[36].

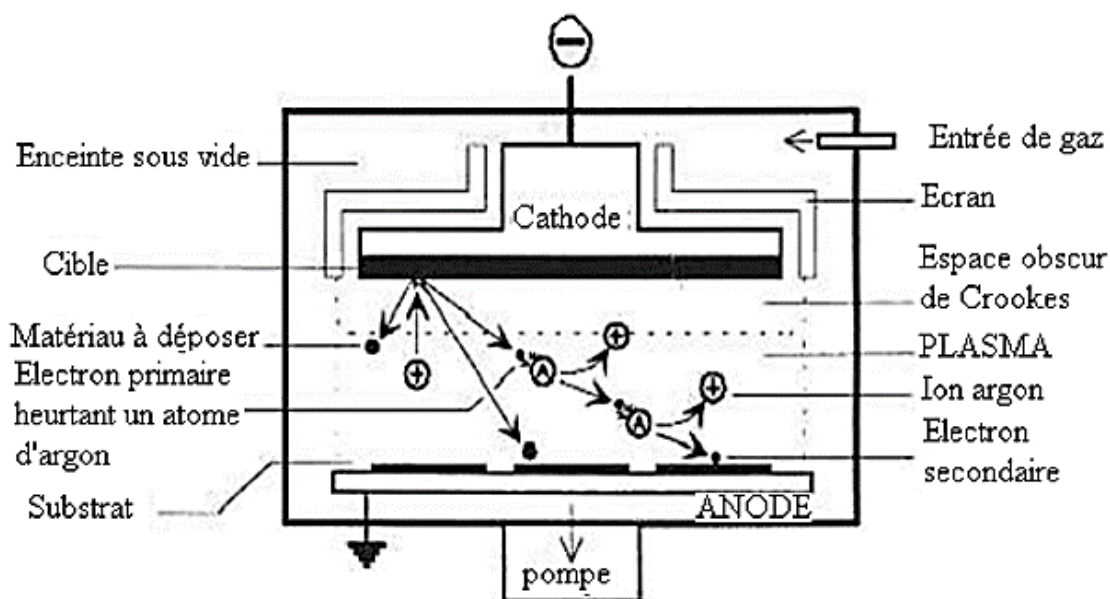


Figure II-2 : Schéma de principe de la Pulvérisation cathodique [36].

II-2-1-3 L'ablation laser

Le processus de dépôt de couches minces par ablation laser, également connu sous le nom de déposition pulsée laser, est relativement simple. Un schéma de principe d'ablation laser est présenté à la figure II.3. Une cible massive dans une enceinte ultra-vide est atteinte par un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde). Une quantité de matière peut être éjectée de la cible dans certaines conditions d'interaction et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. De nombreux facteurs (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat) déterminent la nature et la qualité du dépôt. Dans tous les cas, il est essentiel de superviser le transport des espèces de la cible vers le substrat [37].

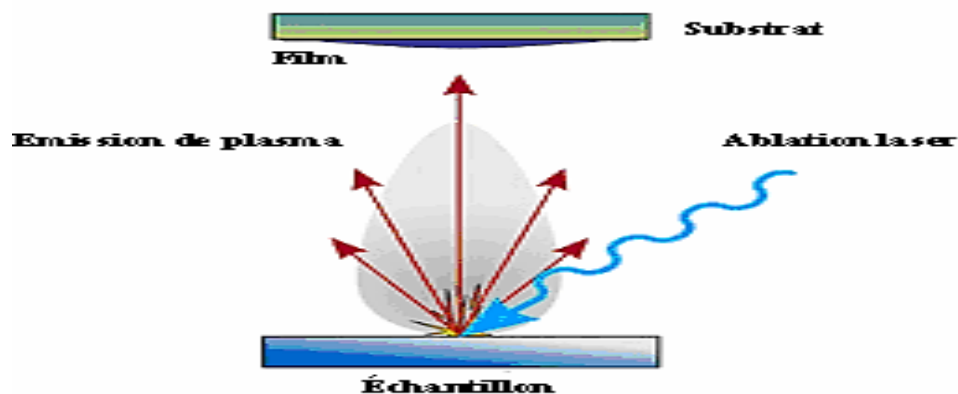


Figure II-3 : Schéma de principe d'ablation laser [37].

II-2-2 Les méthodes chimiques

II-2-2 -1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) nécessite la mise en contact de composés volatils précurseurs avec la surface à recouvrir ou avec un gaz à proximité. Cela déclenchera une réaction chimique qui produira un produit solide défini et stable directement sur le substrat. Pour faciliter leur élimination du réacteur, les sous-produits de la réaction doivent être gazeux.

L'adhérence du dépôt et l'activation de la réaction nécessitent toujours un apport d'énergie. La température du substrat active la réaction et favorise la diffusion des atomes apportés à sa surface [38,39].

Il existe cinq étapes dans le processus de dépôt : transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat, adsorption des réactifs sur la surface, réaction en phase adsorbée et croissance du film, désorption des produits secondaires volatils et transport et évacuation des produits gazeux. Le procédé MOCVD, également connu

sous le nom de précurseur organométallique (MO : précurseur organométallique), utilise des composés organométalliques.

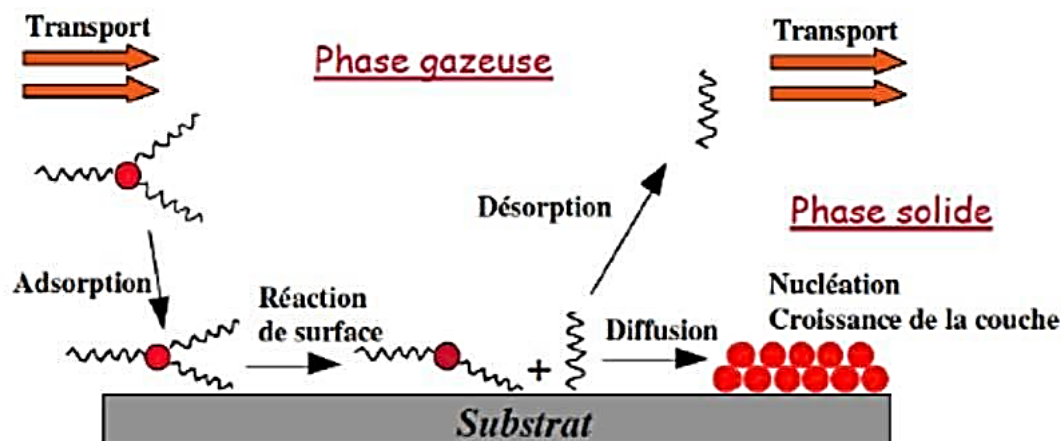


Figure II-4 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [38.39].

II-2-2-2 Spray pyrolyse

La synthèse de couches minces est une méthode couramment utilisée appelée spray pyrolyse. Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur. La chaleur du substrat déclenche une réaction chimique entre les composés réactifs, ce qui provoque la formation d'un dépôt solide sur le substrat. Le principe de la technique de spray pyrolyse est illustré à la figure II.5. [36]

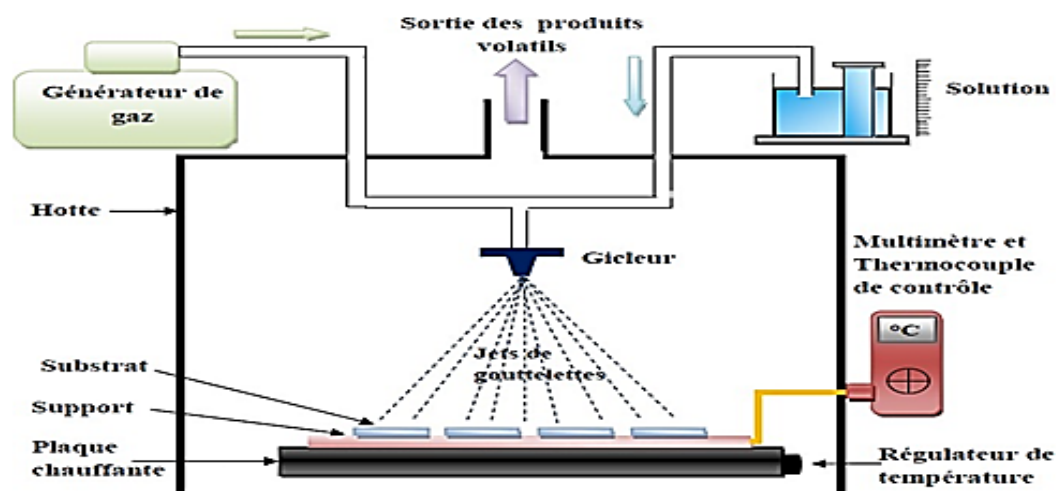


Figure II-5 : Schéma de la technique de spray pyrolyse [36].

II-3. Voie Sol-gel

II-3-1. Définitions

II-3-1-1 Sol

Un sol est composé de particules solides suspendues dans un solvant. Ainsi, le solvant disperse les particules. En présence d'un sol vrai, on entend par une espèce en solution dans un solvant dont les particules ont une taille similaire à celle d'une molécule.

Si les particules sont plus grandes que dix nanomètres, cela signifie qu'il y a un sol colloïdal. Les particules ne restent pas à l'état libre et seront recouvertes de molécules de solvant, ce qui créera un ensemble volumique plus important [41].

II-3-1-2 Gel

Le gel est une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que le milieu semble monophasé à l'œil nu. L'état qui se produit est le résultat de l'agrégation des particules, qui se produit en raison de leur collision à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats créent un réseau tridimensionnel qui emprisonne le solvant. Le gel est appelé colloïdal lorsqu'il est composé de particules colloïdales et polymérique lorsqu'il est composé de macromolécules [42].

II-3-1-3 Sol – gel

Le mot "Sol-gel" vient des mots "solution" et "gélification". Le matériau existe sous forme liquide composée d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules avant qu'il n'atteigne l'état de gel.

"Sol" est le nom de cette dispersion homogène de particules colloïdales dans un liquide. Un réseau d'oxyde gonflé par le solvant forme l'état de gel. La cohésion mécanique du matériau est assurée par les liaisons chimiques entre les particules, ce qui le rend rigide et indéformable [43].

II-3-2. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par Sol-gel

La méthode Sol-gel est idéale pour créer des films fins d'une épaisseur allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres [43].

Les méthodes de dépôt pour ces couches minces varient en fonction des propriétés du substrat, telles que sa taille ou sa géométrie. Voici les deux techniques les plus courantes [44].

II-3-2-1 Trempage-tirage ou dip-coating

En raison de son coût bas et de sa facilité d'utilisation, cette méthode de dépôt est largement utilisée. Elle permet de déposer des couches en une seule étape sur de grandes surfaces, des deux côtés du substrat.

Le processus est simple : le substrat est immergé dans une solution et retiré après un certain temps d'immersion à une vitesse constante, dans des conditions contrôlées et stables, afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière. Il existe cinq étapes dans le processus de dépôt :

- L'immersion du substrat
- Le début du retrait, le dépôt du liquide
- Le début de l'écoulement
- L'écoulement
- L'évaporation

Lorsque l'alcool ou un mélange d'alcool et d'eau est utilisé comme solvant, la phase d'évaporation commence au début du retrait du substrat et se poursuit tout au long des étapes suivantes.

La vitesse d'extraction, la concentration, la viscosité de la solution et le temps d'immersion sont les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt dans ce processus. L'épaisseur du film déposé augmente également en augmentant ces paramètres.

Outre ces paramètres, des conditions techniques telles que la régularité du déplacement du substrat ou son inclinaison peuvent également avoir un impact variable sur l'épaisseur des dépôts.

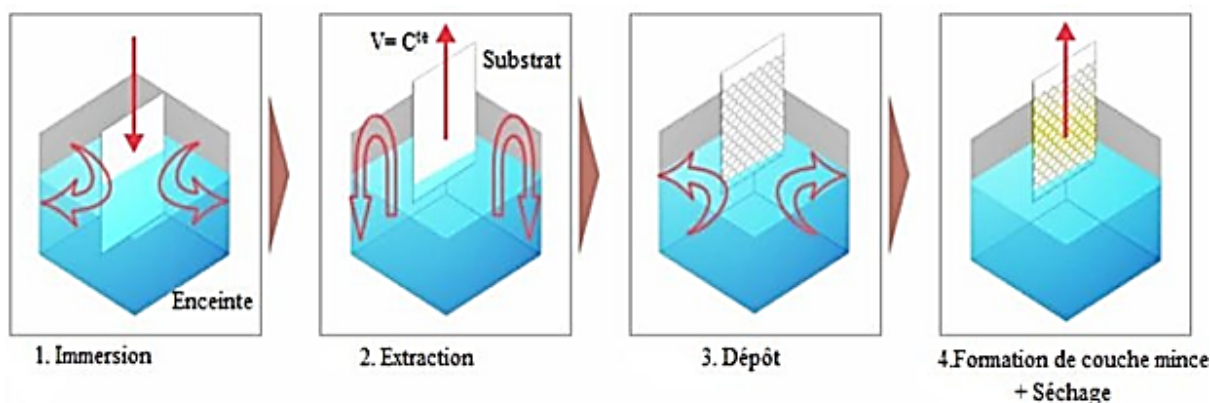


Figure II-7 : Etapes principales de la méthode de dip coating.

II-3-2-2 La méthode de tournette ou "Spin coating"

Dans ce travail, la méthode de tournette, également connue sous le nom de "revêtement en rotation", est utilisée. Elle implique la centrifugation pour déposer des gouttes de solution sur la surface du substrat. Il existe plusieurs étapes dans le processus :

- Tout d'abord, la solution est déposée sur la surface du substrat et attendu qu'elle se disperse uniformément.
- Au cours de la seconde étape, le substrat est tourné à faible vitesse pour éliminer

La vitesse de rotation augmente progressivement après l'excès de solution afin de retirer le liquide de la surface du substrat et de réduire l'épaisseur de la couche.

- Pour permettre une répartition uniforme de la solution sur sa surface, le substrat tourne à une vitesse constante dans la troisième étape. De plus, cette étape prend du temps jusqu'à ce que l'épaisseur de couche souhaitée soit atteinte.
- Enfin, le substrat reste en rotation constante, ce qui permet aux solvants les plus volatils de s'évaporer et de réduire l'épaisseur du film déposé. Un schéma de principe pour la technique de revêtement en spin-coating est représenté à la figure II.8.

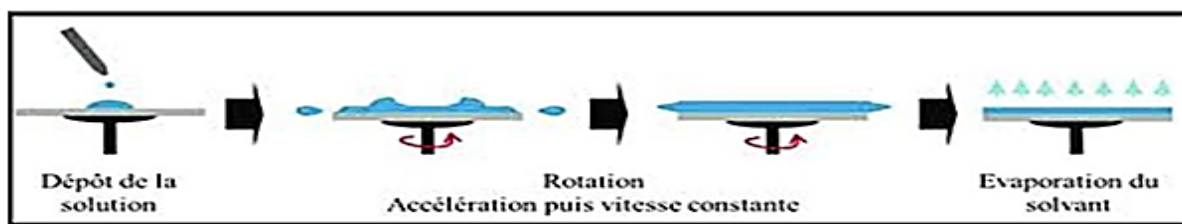


Figure II-8 : Schéma de principe de spin-coating [45].

Le revêtement par spincoating a plusieurs avantages, dont la possibilité d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante sur toute la surface du substrat, ce qui en fait une technique idéale pour les substrats plats de petite taille.

En jouant sur la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches et le traitement thermique, cette technique permet également de contrôler l'épaisseur des couches.

Cependant, cette technique ne peut être utilisée que pour créer des couches fines de moins de 1 μm . L'épaisseur de la couche déposée dépend de divers facteurs, tels que ceux mentionnés dans la section suivante [41] :

$$h = A \times \left(\frac{3\eta}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

-**A** une constante sans unité,

- η la viscosité de la solution en $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- w la vitesse de rotation du substrat en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

- ρ la densité du sol en $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$,

-**e** le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, **e** est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

II-3-3. Séchage des couches minces

Le séchage est une étape cruciale du traitement des couches minces car il élimine le solvant des pores du gel pour le remplacer par de l'air. Le but est de maintenir la cohérence et la structure du réseau solide formé. Malgré la possibilité d'extraire complètement le solvant, cette étape est difficile en raison de deux éléments :

- Il est difficile d'extraire complètement le solvant en raison de la présence de pores aux dimensions nanométriques.
- Les gels ont une faible quantité de matière solide, ce qui affecte négativement leurs propriétés mécaniques.

Lors du séchage des gels, il est crucial de réduire les changements dimensionnels pour préserver la structure du réseau solide.

II-3-4 Le traitement thermique des couches minces

Les couches minces après séchage sont amorphes et ne possèdent pas les propriétés cristallines nécessaires à leur utilisation. Le recuit, un traitement thermique approprié, est nécessaire pour cela. Cette étape est différente du séchage et est cruciale pour la formation du matériau.

Les trois principales fonctions du recuit sont les suivantes : éliminer les matières organiques restantes dans la solution de départ, cristalliser les espèces et densifier le matériau.

Lors du recuit, les groupements alkyles (-OR) qui étaient présents dans le film après le séchage sont éliminés, permettant ainsi à la cavité des pores de se refermer. Les recuits sont généralement effectués entre 300 et 700 °C.

La figure II.9 présente les étapes de dépôt et de traitement thermique, ainsi que leurs effets sur les couches minces [46].

II-3-5. Les avantages et les inconvénients des méthodes sol-gel [47]

Les méthodes sol-gel sont très populaires dans la recherche et l'industrie en raison de leurs nombreux avantages.

Ces avantages comprennent une grande pureté du produit obtenu, une basse température de traitement, une composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire (ce qui n'est pas possible avec des méthodes conventionnelles), un faible investissement en capital, une facilité de production de systèmes dotés de composés multiples, une grande maîtrise du dopage et une faible épaisseur de revêtement.

Malgré ces avantages, les techniques sol-gel ont également leurs inconvénients. Le coût des précurseurs organométalliques peut être élevé, le temps de traitement peut être long, les précurseurs peuvent être très réactifs à l'humidité et le retrait/fissuration peut se produire lors du séchage.

De plus, la technique peut provoquer des fissures et des craquelures, et certains précurseurs peuvent être dangereux.



Figure II-9 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II-4 Déposition de films minces de nanocomposites (ZnO :CuO) par la technique Sol-Gel

II-4-1 Préparation de solutions de dépôt

Une étape importante dans la production de couches minces est la préparation de solutions. Nous avons suivi les étapes suivantes pour préparer la solution de ZnO :

II-4-1-1 Préparation de la solution de ZnO

Nous avons commencé par préparer une solution de molarité 0.25 mol/L en mélangeant 1.376 g d'acétate de zinc dans 30 ml d'éthanol et 0.4581 g d'éthanolamine. La solution est devenue blanche. Jusqu'à l'obtention d'une solution homogène, le mélange a été agité en continu pendant 60 minutes à une vitesse modérée et à une température de 70°C. Pour éviter toute contamination et l'évaporation de l'éthanol, nous avons recouvert le bécher d'un parafilm pendant l'agitation.

Cette étape a rendu l'acétate de zinc plus soluble dans le solvant et a produit une solution transparente d'un volume total de 30 mL. La solution a été agitée dans l'appareil ultrason pendant 10 min à 50 °C.

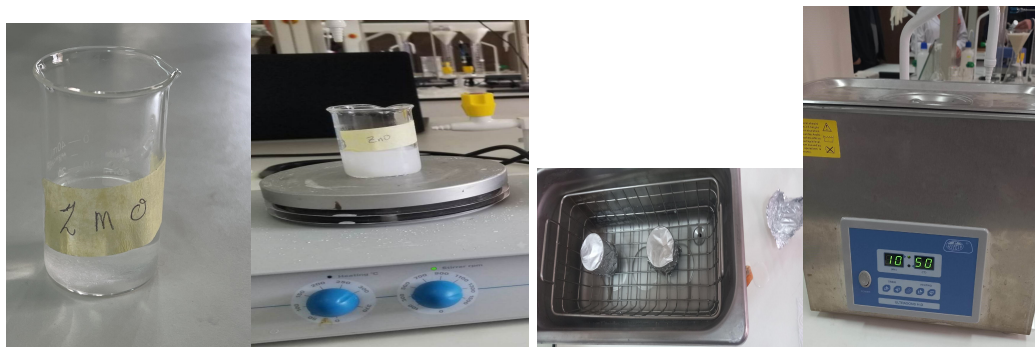


Figure II-10 : Préparation la solution ZnO

II-4-1-2 Préparation de solutions de CuO

En mélangeant l'acétate de cuivre (0.89 g) dans le solvant de propanol (30 ml) et 0.3 ml d'éthanolamine, la solution est devenue bleue. Jusqu'à l'obtention d'une

solution homogène, le mélange a été agité en continu pendant 60 minutes à une vitesse modérée et à une température de 70°C.

Pour éviter toute contamination et l'évaporation de propanol pendant l'agitation, nous avons recouvert le bécher d'un parafilm. Cette étape a rendu l'acétate de cuivre plus soluble dans le solvant et a produit une solution bleu clair d'un volume total de 30 mL. La solution a été agitée dans l'appareil ultrason pendant 10 min à 50 °C.

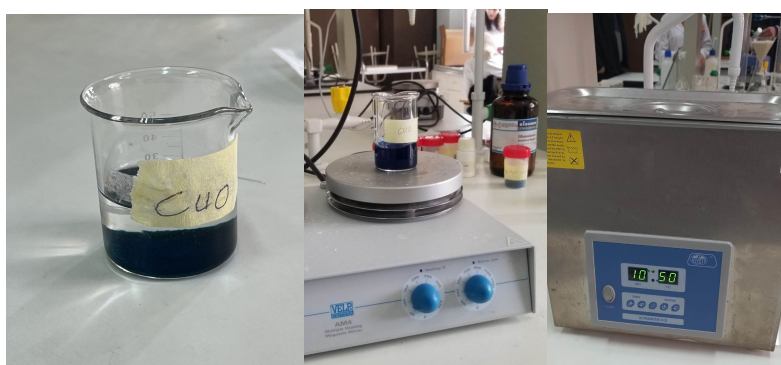


Figure II-11 : Préparation la solution CuO

Le tableau II.8 présente les calculs des proportions des réactifs utilisés pour la préparation des solutions.

Tableau II- 1 : Calcule des proportions des réactifs utilisés.

ZnO	Acétate de zinc 1.376 g	Éthanol 30 ml	Éthanolamine 0.4581 g
CuO	Acétate de cuivre 0.89 g	Éthanol 30 ml	Éthanolamine 0.3 ml

II-4-1-3 Préparation de la solution composite ZnO:CuO

Un rapport (ZnO50%/CuO50%) a été créé en mélangeant 10 ml de ZnO avec 10 ml de CuO pour créer la composite ZnO:CuO.

Jusqu'à l'obtention d'une solution homogène, le mélange a été agité en continu pendant 60 minutes à une vitesse modérée et à une température de 70°C. Nous avons

recouvert le bécher par un parafilm pendant l'agitation pour éviter toute contamination et l'évaporation de l'éthanol, puis nous avons filtré les solutions en utilisant un papier filtre juste après l'agitation.



Figure II-12 : préparation la solution composite ZnO:CuO

II-4-2 Préparation des substrats

II-4-2-1 Sélection des substrats

Afin de garantir la réussite de l'expérience, plusieurs facteurs doivent être pris en compte lors du choix des substrats.

Le premier critère est l'adhésion, qui est la solution qui doit se lier au substrat pour permettre la formation de couches uniformes. Afin d'éviter toute contamination indésirable pendant les recuits, la composition chimique du substrat doit également être compatible avec le matériau déposé.

Les propriétés physiques du substrat doivent également être en accord avec l'objectif de l'étude. Par exemple, un substrat avec un indice de réfraction inférieur à celui du matériau déposé est préférable pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde. Le coefficient de dilatation thermique du substrat doit également correspondre aux recuits effectués. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser des

substrats en verre qui présentent un matériau amorphe et qui conviennent parfaitement à la caractérisation optique de nos films dans notre étude.



Figure II-13 : Substrats en verre utilisées

II-4-2-2 Préparation propre des substrats

Avant de commencer les dépôts, il est essentiel de procéder à un nettoyage rigoureux des substrats afin de garantir la pureté de nos échantillons. Cette étape consiste à éliminer toutes les impuretés qui pourraient altérer les propriétés de nos films. Par conséquent, pour les lames de verre que nous avons utilisées dans notre étude, nous avons utilisé le protocole de nettoyage suivant :

1. Les substrats ont été plongés dans un bécher rempli d'acide chlorhydrique (HCl).
2. Après rinçage à l'eau distillée,
3. Finalement, les substrats ont été conservés sans contamination ou poussière en étant exposés à un ultrason à 50 °C pendant dix minutes.

II-4-3 Dépôt de couches minces obtenu par la technique spin-coating

Après avoir nettoyé les substrats et préparé les solutions, nous avons utilisé la technique de dépôt par centrifugation, également connue sous le nom de spin-coating, pour déposer des films minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre. et un composé ZnO/CuO composite, L'utilisation d'une micropipette pour appliquer des gouttes de

solution vieillie sur la surface d'un substrat fixé sur un support rotatif est une technique utilisée.

Une fois que la solution a été répandue uniformément sur le substrat, il est tourné à une vitesse contrôlée (2800 rpm pendant 60 secondes) pour éliminer l'excès de liquide et permettre à la solution de se répartir uniformément sur toute la surface. Pour évaporer les solvants les plus volatils, les couches sont ensuite séchées pendant 15 minutes à 200 ° C. Pour le ZnO pur, le CuO pur et les composites ZnO:CuO, le processus de dépôt-séchage a été répété une fois.

La figure II-15 montre le dépôt de ZnO:CuO en multicouches minces à l'aide de la technique de revêtement en spin.



Figure II-14 : Dépôt de multicouches minces ZnO.CuO et ZnO :CuO par la technique spin-coating.

II-4-4 Recuit des couches minces

Un traitement thermique est utilisé pour éliminer les composés organiques résiduels dans la solution de départ et densifier le matériau final afin d'améliorer les propriétés des couches minces élaborées. Le matériau peut également cristalliser dans la phase désirée grâce à ce traitement thermique. Dans notre étude, les couches fines ont été recuites pendant une heure dans un four spécifique à 500 ° C.



Figure II- 15 : Four à Moufle de type Nbertherm

Toutes les étapes suivies pour la préparation de nos échantillons sont résumées dans l'organigramme suivant

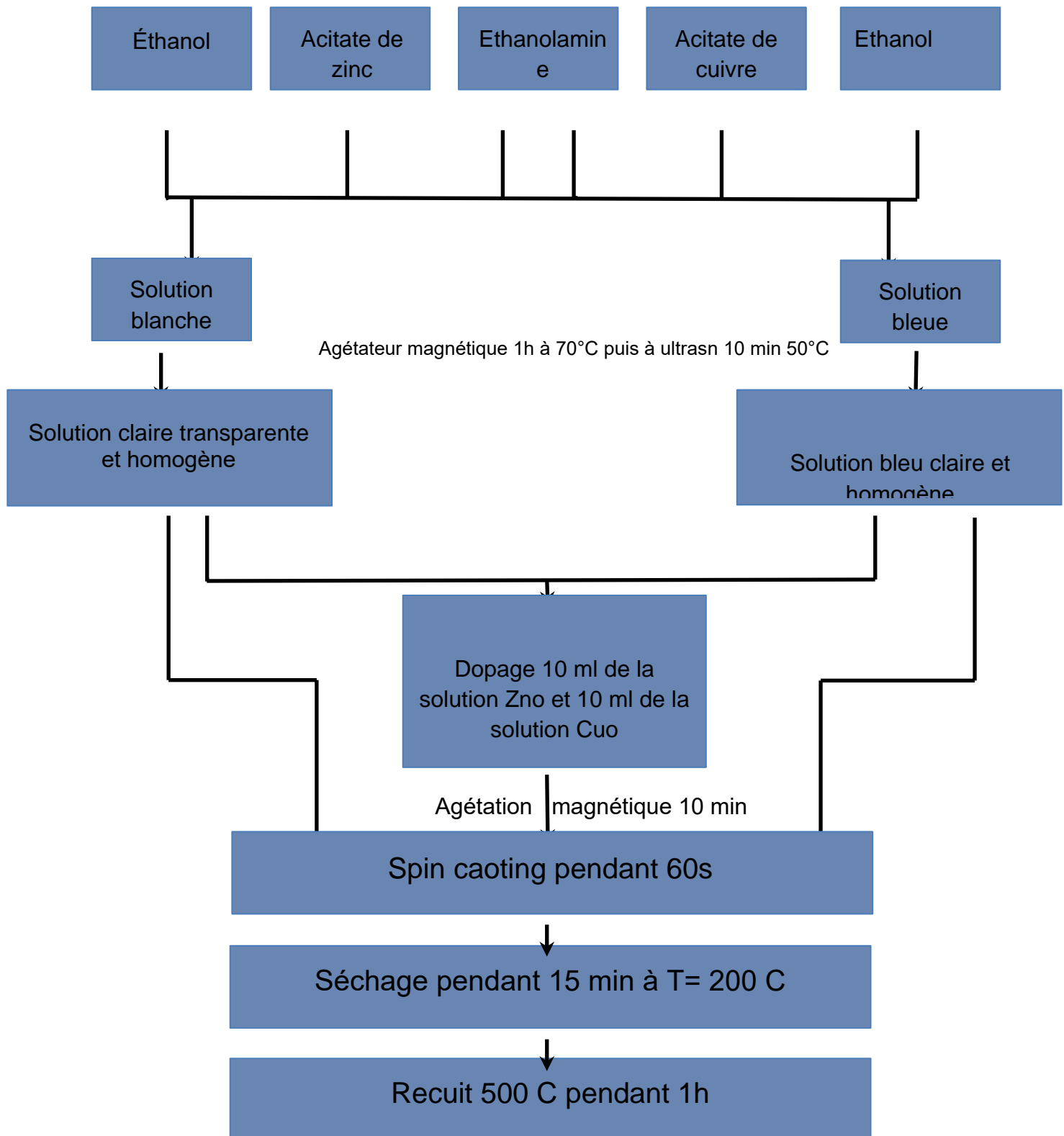


Figure II- 16 : Schéma représente les étapes de préparation de multicouches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre par le procédé sol gel- spin coating

II-5 Méthodes de caractérisation

II-5-1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique largement utilisée pour l'analyse structurale des matériaux. La structure cristalline, les paramètres de maille, l'orientation préférée des cristaux, la taille des cristaux, les contraintes et l'identification qualitative des phases peuvent tous être déterminés grâce à elle [48]. Cette méthode permet d'obtenir un diagramme de diffraction contenant des pics caractéristiques de la structure cristalline en utilisant un faisceau de rayons X, qui est diffracté par les atomes de la matière. Les caractéristiques structurales du matériau étudié peuvent être identifiées en analysant ces points clés.

II-5-1-1. Principe de fonctionnement

La structure cristalline d'un matériau, ainsi que ses paramètres de maille, son orientation préférée, sa taille, ses contraintes et son identification qualitative des phases, sont déterminés par la méthode de diffraction des rayons X. En utilisant cette méthode, un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers l'échantillon à examiner sous un angle θ spécifique. Ensuite, le rayon X diffracté par l'échantillon est détecté et l'intensité I est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Le diffractogramme peut montrer un pic de diffraction qui appartient à la famille de plans atomiques cristallins si la loi de Bragg est respectée [49]. Les distances interréticulaires d_{hkl} peuvent être calculées à l'aide de la formule de Bragg, où d est la distance entre les plans atomiques, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X et n est un entier.

Des paramètres cristallographiques tels que les indices de Miller (hkl), l'angle de Bragg (θ_{hkl}), la distance inter réticulaire entre les plans diffractant d_{hkl} , la

longueur d'onde du faisceau incident (λ) et l'ordre de diffraction (n) sont déterminés en utilisant la diffraction des rayons X [50].

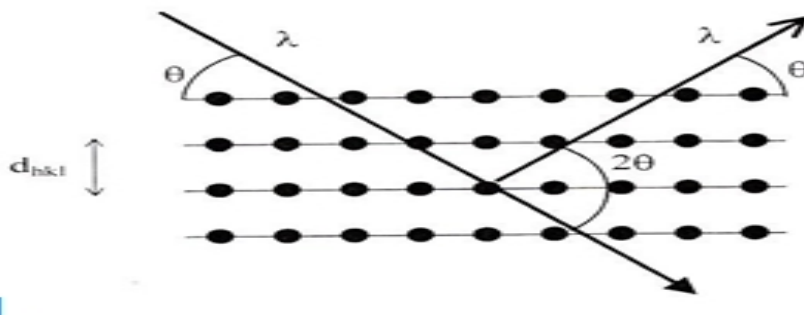


Figure II-17 : Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg, diffraction de rayons X par une famille de plans atomiques cristallins [49].

II-5-1-3. Appareillage expérimental

Nous avons utilisé un diffractomètre de type X'PERT Pro MPD PANALYTICAL au niveau du centre de recherche nucléaire d'Ain Wssara pour caractériser nos échantillons. La source de rayons X utilisée dans ce diffractomètre est un tube composé d'une anode de cuivre refroidie par circulation d'eau et d'un filament de tungstène qui émet des électrons accélérés vers l'anode en raison de la haute tension. Un spectre continu de rayons X et des raies caractéristiques du cuivre est créé par l'interaction entre les électrons et l'anode. Ensuite, un film en nickel filtre le faisceau incident de rayons X, ne laissant passer que deux raies dominantes du cuivre, $K\alpha_1$ (1,5406 Å) et $K\alpha_2$ (1,5443 Å).



Figure II-18 : Dispositif de diffraction des rayons X de type X'PERT Pro MPD
PANALYTICAL

II-5-2 Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de caractérisation spectrale quantitative, qualitative et non destructive connue sous le nom de spectrophotomètre UV-Visible est utilisée pour évaluer la quantité de lumière absorbée et dispersée par un échantillon. Il est principalement utilisé pour les groupes d'atomes qui absorbent le rayonnement dans les domaines électromagnétiques ultraviolet (200 à 400 nm) et visible (400 à 800 nm). Cette méthode fournit des informations importantes sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière.

II-5-2-1 Mécanisme de fonctionnement

Le spectrophotomètre est composé d'un détecteur, d'une source lumineuse, d'un échantillon, d'un monochromateur pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière. Un filament de tungstène (émettant dans la plage de 350-1700 nm), une lampe à arc au deutérium (émettant dans la plage de 190-400 nm), une lampe à arc au xénon (émettant dans la plage UV-visible (UV-VIS) et des diodes électroluminescentes (DEL) pour les longueurs d'onde visibles peuvent être des sources de rayonnement. En règle générale, le détecteur est un détecteur à couplage de charge (CCD), un photomultiplicateur ou une photodiode [51].

Avant d'atteindre l'échantillon, la lumière est divisée en deux faisceaux dans un spectrophotomètre à double faisceau. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un "blanc" (un récipient identique contenant le même solvant que l'échantillon), tandis que l'autre traverse l'échantillon.

Le spectrophotomètre UV-VIS utilise généralement des solutions, mais l'absorbance de gaz ou de solides peut également être mesurée. Les échantillons sont généralement placés dans des cuves transparentes de forme parallélépipédique avec un chemin optique d'environ 1 cm (correspondant à la longueur l dans les lois de Beer-Lambert). En raison de sa transparence dans les régions UV-VIS et proche infrarouge, le quartz est le matériau de cuve le plus utilisé. Les récipients en verre et en plastique absorbent l'UV-VIS, ce qui les limite à l'utilisation des rayons infrarouges proches et visibles [52].

II-5-2-2 Instrumentation expérimentale

Le spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau CARY 500, qui a une plage spectrale de 350 à 1200 nm, a été utilisé pour analyser nos échantillons.



Figure II-19 : Varian CARY 500 scan UV-Vis NIR Spectrophotomètre utilisé dans ce travail (centre de recherche, CRTSE Algérie)

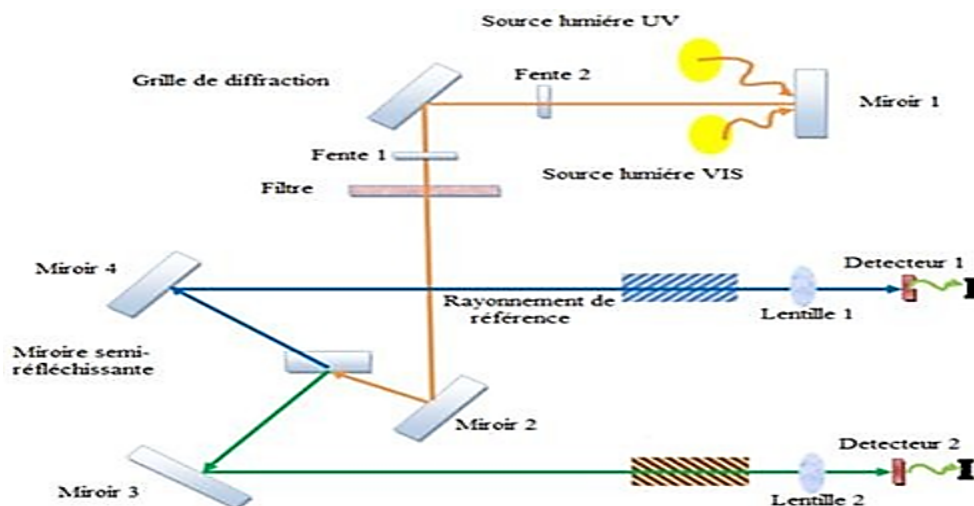


Figure II-20 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Conclusion

En conclusion, la préparation de solutions de dépôt et le dépôt de couches minces sont des étapes importantes dans la fabrication de films minces. Pour produire des films de haute qualité, il est essentiel de choisir les réactifs appropriés, de préparer une solution homogène et de choisir les substrats appropriés. Le revêtement en spin s'est avéré être un moyen efficace de déposer des couches minces et d'assurer une répartition uniforme de la solution sur le substrat. Alors que les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-Visible ont permis d'analyser la structure et les propriétés optiques des échantillons, le recuit thermique a été utilisé pour améliorer les propriétés des films minces. La compréhension des propriétés des matériaux dépend de ces étapes de préparation et de caractérisation, qui ouvrent la voie au développement de diverses applications dans des domaines tels que l'électronique, l'optique et l'énergie.

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de leur caractérisation structurale et optique après la synthèse des films minces de ZnO, CuO et ZnO:CuO par la méthode sol gel spin coating déposés sur des substrats de verre.

III-2 ANALYSE STRUCTURALE

III-2-1 DIFFRACTION DES RAYON X

Le diagramme DRX d'une fine couche de ZnO pure est représenté à la figure III-1. Sept pics de diffractions sont observés à des positions de $2\theta = 32.22^\circ$, 34.82° , 36.54° , 47.82° , 56.89° , 63.25° et 68.38° . Les pics (010), (002), (011), (012), (110), (013) et (112) de ZnO de structure hexagonale (wurzite) correspondent respectivement (fiche JCPDS de ZnO). Les pics de diffraction sont intenses, ce qui indique que les couches ont une bonne qualité cristalline.

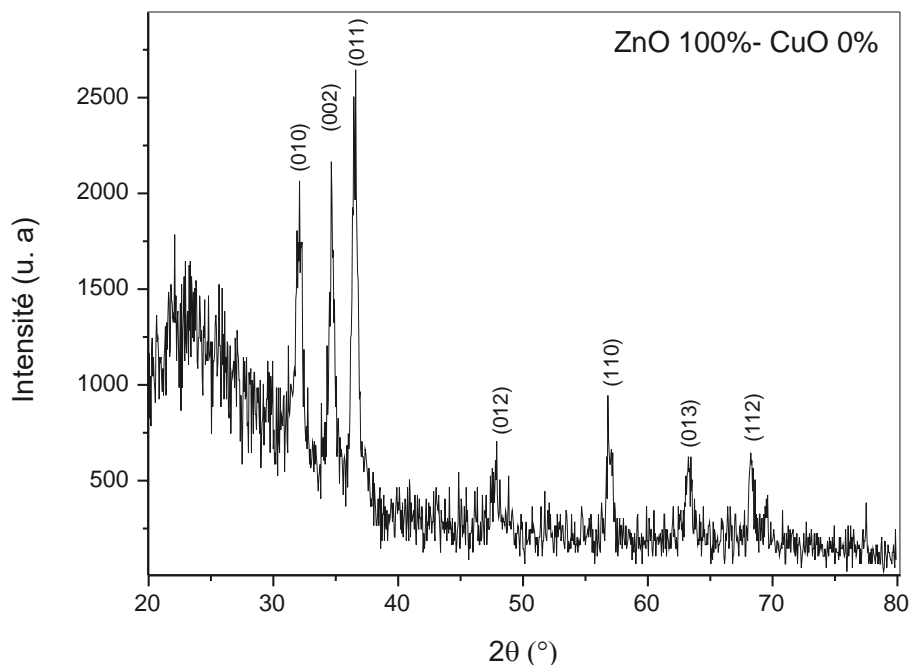


Figure III-1 : le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure

35-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.431	44	0	0	2
	36.280	100	1	0	1
	47.580	23	1	0	2
	55.653	32	1	1	0
	62.921	29	1	0	3
	66.441	4	2	0	0
	68.065	24	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.928	4	2	0	2
	81.450	1	1	0	4
	88.599	7	2	0	3
	92.551	3	2	1	0
	95.495	6	2	1	1
	99.739	4	1	1	4
	103.982	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	0	2	1	3
	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
	138.758	2	2	1	4
	143.195	3	2	2	0

Rad.: CuK α λ : 1.540596 Filter: Graph Mono d-spc Diff.
 Cut off: 17.7 Int. Diffract. 1/loop:
 Ref: McMurdie, H et al. Powder Diffraction, 1, 76 (1986)
 S.C.: P6 3 mc (188)
 a: 3.24982(9) b: c: 5.20561(15) A: C: 1.0021
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 5.675 Dm: SS/PDM: F $_{27}$ = 154(C071 . 29)
 ca: ρ : 2.013 ρ_f : 2.029 Sign: + 2V:
 Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1.504
 Color: Colorless
 Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA, CAS #: 1314-13-5. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2) $a(b)=a(b)$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic sphalerite type is reported by Radczowski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC: hP4 To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38 Volume(CD): 47.62

Fiche JCPDS de ZnO

Les trois premiers plans ont été utilisés comme référence pour comparer les paramètres structuraux des films minces de CuO pure, ZnO pure et nanocomposite ZnO:CuO. En utilisant la relation de Scherrer, nous avons estimé les tailles des cristallites.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Où

D : la taille des cristallites

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

β : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

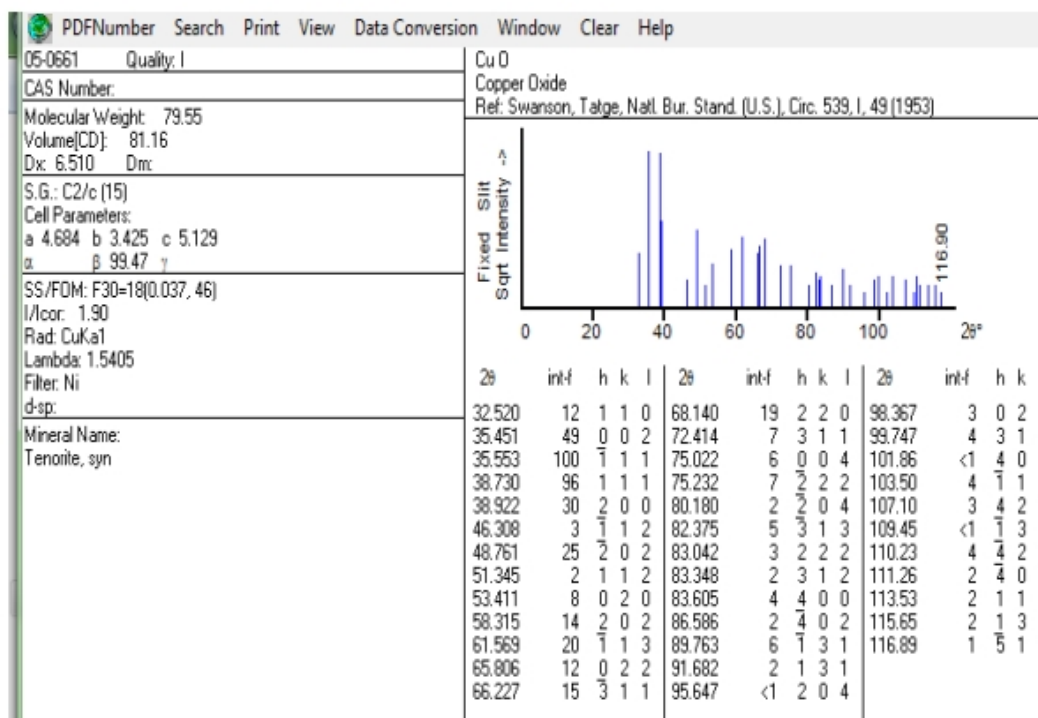
Tableau III-1 : Les paramètres structuraux de la couche ZnO pure

2θ (°)	FWHM (°)	Plan (hkl)	D (nm)	δ (lin/nm ²)x10 ⁻⁴
32.22	0.61521	(010)	14	50
34.82	0.48941	(002)	18	31
36.54	0.55912	(011)	15	40

Les diamètres des cristallites correspondant au plan (010), 18 nm pour le plan (002) et 15 nm pour le plan (011) ont tous été trouvés. Selon le tableau III-1, le rayon moyen est de 16 nm.

L'équation suivante a été utilisée pour calculer la densité de dislocation (δ) des films de ZnO :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$



Fiche JCPDS de CuO

Tableau III-2 : Les paramètres structuraux de la couche CuO pure

2θ (°)	FWHM (°)	Plan (hkl)	D (nm)	δ (lin/nm ²)x10 ⁻⁴
32.77	0.55043	(110)	16	40
35.98	0.68698	(11 $\bar{1}$)	13	61
39.03	0.83040	(200)	11	88

Les diamètres des cristallites correspondant au plan (110), 13 nm pour le plan (11-1) et 11 nm pour le plan (220) ont été trouvés en moyenne. Selon le tableau III-2, le rayon moyen est de 13 nm.

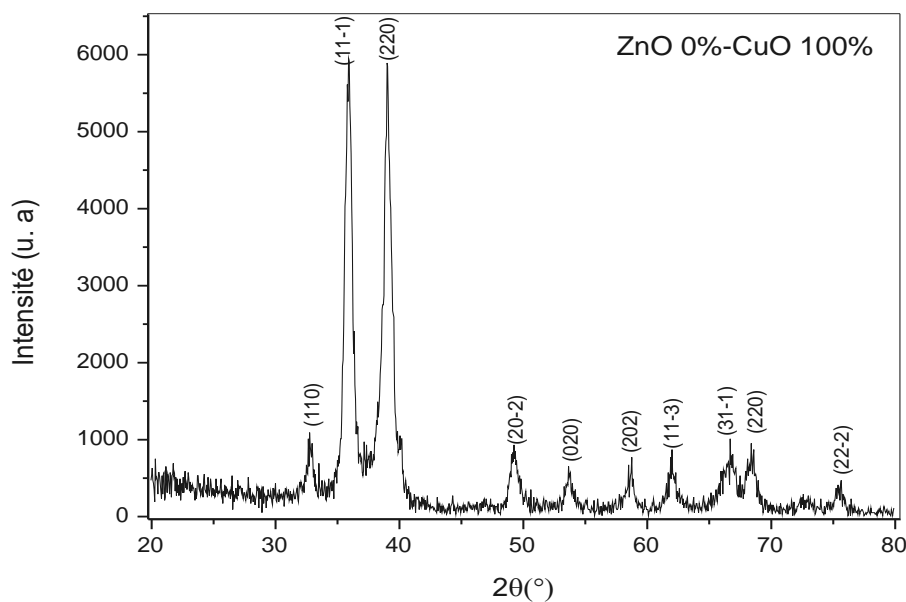


Figure III-2 : le diagramme DRX d'une couche mince de CuO pure

Le diagramme XRD des couches minces du nanocomposite ZnO: CuO, qui est de 50% à 50 %, est représenté dans la figure III-3. Les valeurs de diffraction du

diagramme correspondent aux valeurs de ZnO (JCPDS 98-015-4487) et de CuO (JCPDS 98-065-3723). La figure III-3 montre que le film est constitué de structures polycristallines pour ZnO et CuO, ainsi que de phases hexagonales et monocliniques. Les plans (010), (002), (011), (012), (013), (112) et (200), (02-1), (113) représentent les pics de diffraction du CuO, tandis que les angles 32.07°, 34.81°, 36.53°, 47.89°, 63.55° et 68.50° pour le ZnO et 39.12°, 57.59° et 68.50° pour le CuO. Les pics de diffraction sont élevés, ce qui indique que la couche a une excellente qualité cristalline.

Le tableau suivant (Tableau III-3) représente les paramètres structuraux de la couche ZnO: CuO :

Tableau III-3 : Les paramètres structuraux de la couche ZnO: CuO

	2θ (°)	FWHM (°)	Plan (hkl)	D (nm)	δ (lin/nm ²)x10 ⁻⁴
ZnO	32.07	0.54252	(010)	16	39
	34.81	0.51281	(002)	17	34
	36.53	0.70115	(011)	12	64
CuO	39.12	0.62845	(200)	14	50
	57.59	0.50503	(02-1)	19	28
	68.50	0.62230	(113)	16	38

Le diamètre trouvé pour les cristallites de ZnO est de 15 nm, tandis que celui des cristallites de CuO est de 16 nm.

Dans le plan (010) qui a été utilisé pour représenter les cristallites de ZnO, nous constatons que la taille des cristaux augmente de 14 nm dans la couche pure à 16 nm dans le nanocomposite et que la densité de dislocation diminue. Nous pouvons

conclure que les propriétés structurales du ZnO pur ont été améliorées par le nanocomposite.

Dans le plan (200) qui a été pris comme référence, nous constatons que la taille des cristaux augmente de 11 nm dans la couche pure à 14 nm dans le nanocomposite, tandis que la densité de dislocation diminue. On peut également dire que les propriétés structurales côté CuO pure ont été améliorées par le nanocomposite.

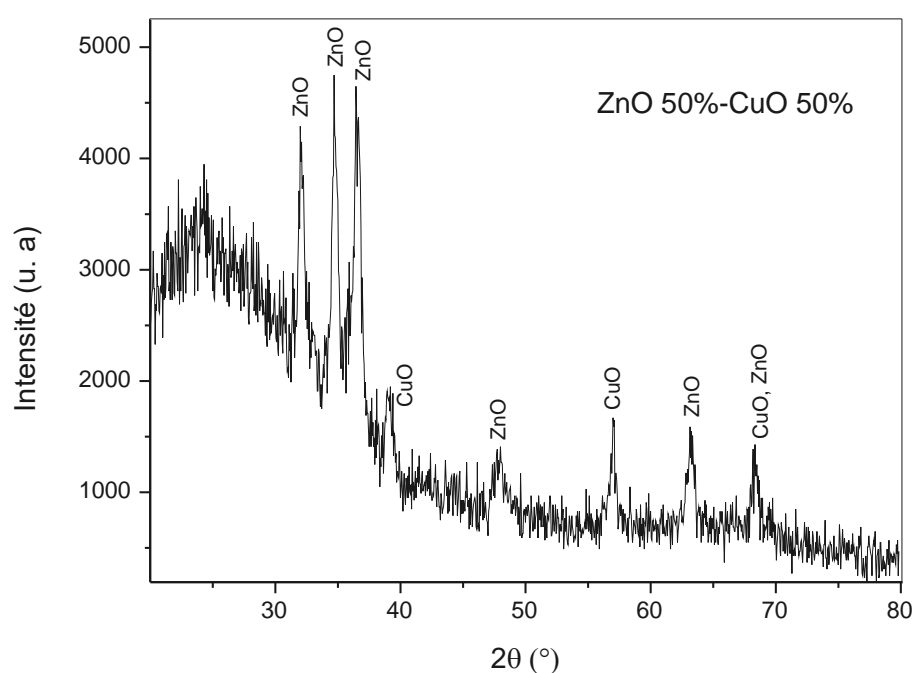


Figure III- 3 : le diagramme XRD de couches minces de nanocomposite ZnO: CuO (50:50).

III-3 ANALYSES OPTIQUES

Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible pour étudier l'impact du mélange sur l'absorption optique et le fossé. Les courbes de densité optique des couches de ZnO pure, CuO pure et ZnO:CuO nanocomposite sont représentées dans la figure III-4.

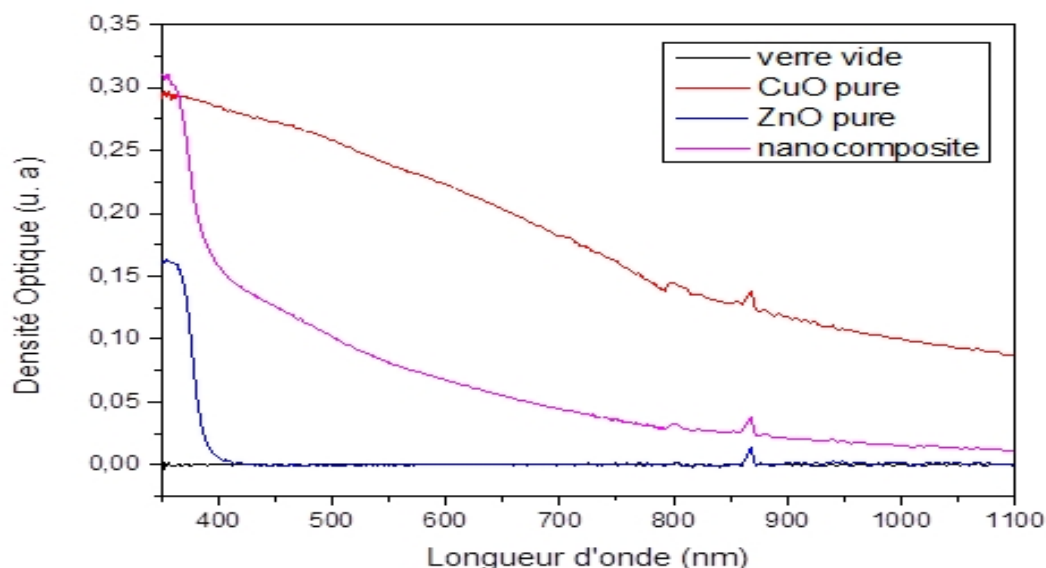


Figure III-4 : les courbes optique des couches de ZnO pure, CuO pure et ZnO : CuO nanocomposite.

Les couches de ZnO pure et ZnO:CuO nanocomposites sont transparentes dans le domaine visible (la couche nanocomposite présente une légère absorption dans le domaine visible) et présentent une forte absorption dans le proche ultra-violet avec l'apparition d'une large bande excitonique centrée autour de 360 nm. La dispersion des tailles des cristallites de ZnO à l'intérieur de la couche peut expliquer l'élargissement de cette bande. Il est également observé que la couche de CuO pure a la plus grande absorption. Les spectres d'absorption sur la plage de 350 à 1200 nm sont représentés dans la figure. L'absorption du nanocomposite a légèrement augmenté. Ceci est probablement dû à la diminution du nombre de défauts et à l'augmentation de la taille des cristaux. Le bord d'absorption s'est également déplacé vers le rouge. Les écarts optiques ont été calculés à l'aide de la méthode de la dérivée seconde et sont présentés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : la dérivée seconde de gap optiques

	ZnO pure	CuO pure	ZnO :CuO nanocomposite
Gap optique (eV)	3.56	3.44	3.26

Les résultats ont montré que la valeur de la bande interdite pour la couche pure de ZnO était de 3.56 eV, pour la couche pure de CuO de 3.44 eV et pour le nanocomposite de 3.26 eV. La diminution de la bande interdite du nanocomposite entraîne un "décalage vers le rouge" significatif dans les spectres d'absorption [53]. Il est bien connu que la bande interdite d'énergie optique diminue à mesure que la taille des grains augmente [53]. De plus, il a été suggéré qu'il existe un décalage bleu/rouge dans les valeurs du gap des films ayant une épaisseur et des tailles de cristaux plus petites.

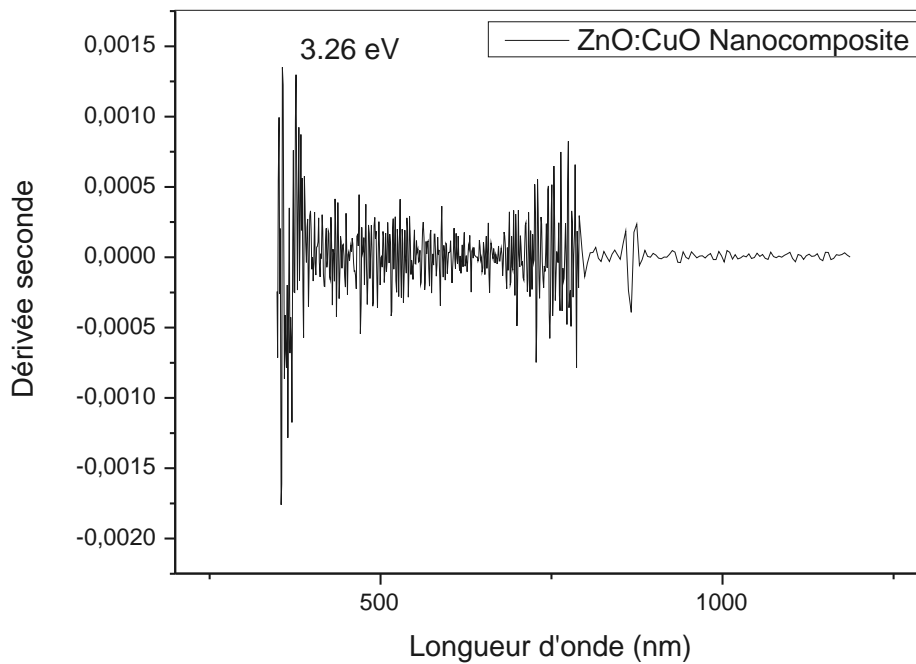


Figure III-5 : Gap optique ZnO :CuO nanocomposite

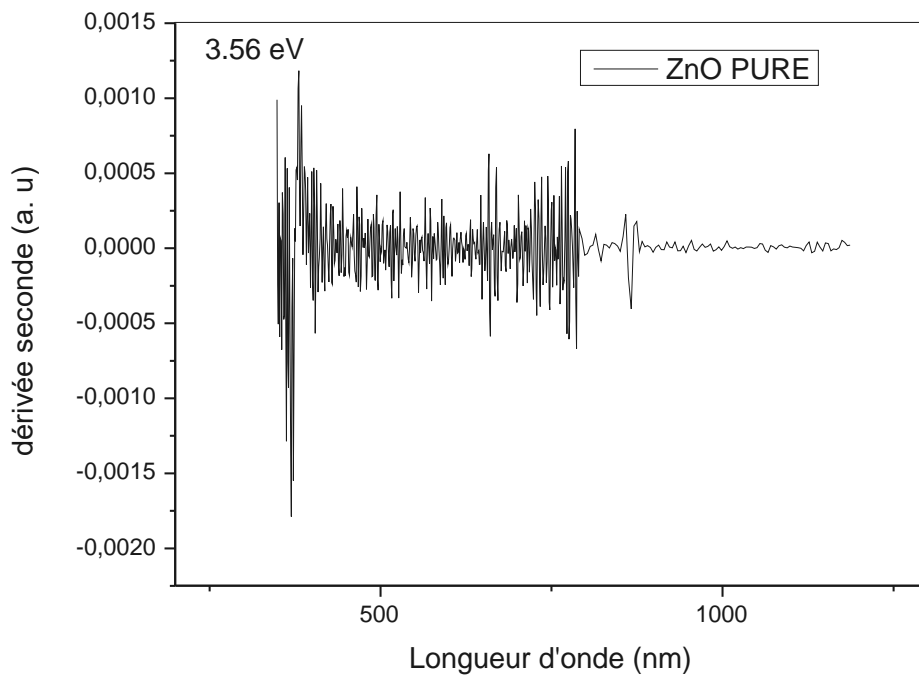


Figure III-6: Gap optique ZnO pure

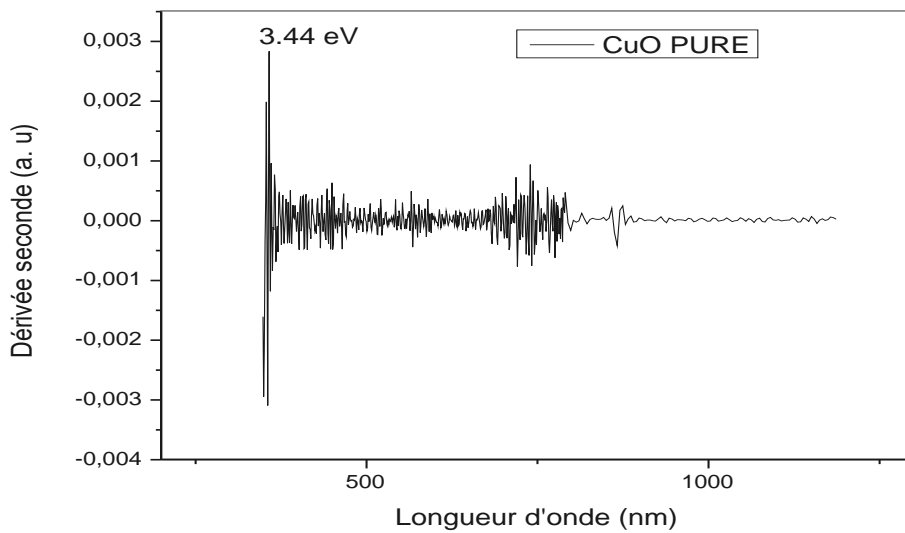


Figure III-7 :Gap optique CuO pure

Conclusion

Des couches minces de ZnO, CuO et ZnO:CuO ont été créées. Ils ont été examinés pour leurs propriétés structurales et optiques. La nature polycristalline des films élaborés a été révélée par l'analyse structurale. Les films de ZnO ont une structure hexagonale et les films de CuO ont une structure monoclinique. La taille des cristaux augmente dans la couche pure de ZnO dans le nanocomposite, tandis que la densité de dislocation diminue, et la taille des Le nanocomposite an augmenté l'absorbance des films de ZnO tandis que l'absorbance des films de CuO a diminué. Les bandes optiques interdites dans les couches minces de ZnO, CuO et ZnO:CuO ont été estimées à respectivement 3.56, 3.44 et 3.26 eV.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En résumé, cette étude a réussi à créer des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de cuivre (CuO) et d'un nanocomposite ZnO:CuO en utilisant la méthode Sol-Gel spin coating. Les propriétés structurales et optiques de ces couches minces ont été soigneusement examinées. Cela a amélioré notre compréhension de ces matériaux et de leurs applications potentielles.

La méthode Sol-Gel spin coating s'est avérée efficace pour créer des couches fines sur des substrats en verre. Des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie UV-Visible ont été utilisées pour étudier en détail les propriétés structurales et optiques des films.

Les résultats ont montré que les films de CuO avaient une structure monoclinique, tandis que les films de ZnO avaient une structure hexagonale polycristalline. La taille des cristallites du ZnO a augmenté et la densité des dislocations a diminué en raison de l'ajout de nanocomposites aux propriétés du film. De plus, le nanocomposite a diminué l'absorbance des films de CuO, ce qui peut être utilisé dans des dispositifs de protection contre le rayonnement, et amélioré l'absorbance des films de ZnO, ce qui peut être bénéfique pour des applications telles que les cellules solaires.

Les bandes optiques interdites des couches minces de ZnO, CuO et ZnO:CuO ont été estimées à 3,56 eV, respectivement. Les propriétés de la bande interdite et la capacité des matériaux à absorber et à émettre de la lumière dans certaines plages de longueurs d'onde sont indiquées par ces valeurs.

L'ensemble de ces résultats offre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces couches minces d'oxydes métalliques et de nanocomposites dans divers domaines, tels que l'électronique, l'énergie, les capteurs et les dispositifs optiques. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer les caractéristiques des films, améliorer leur stabilité et explorer davantage leurs applications pratiques.

En somme, cette étude a amélioré notre compréhension des propriétés des couches minces d'oxyde de zinc, d'oxyde de cuivre et de nanocomposites. Les résultats fournissent une base solide pour des recherches futures qui visent à

maximiser l'utilisation de ces matériaux dans une variété d'applications scientifiques et technologiques.

Références

- [1] S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee, Effects Of Mg Doping Rate On Physical Properties Of Mg And Al Co-Doped Zn_{1-x}O_{0.02} Transparent Conducting Oxide Films Prepared By Rf Magnetron Sputtering, *J. Alloys Compd.* 617 180–184 (2014.)
- [2] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Structural, Optical And Photocurrent Properties Of Un Doped And Al-Doped ZnO Thin Films Deposited By Sol–Gel Spin Coating Technique, *Mater. Lett.* 134 248-251(2014).
- [3] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, Hydrothermally Synthesized Copper Oxide (CuO) Superstructures For Ammonia Sensing, *Journal Of Colloid And Interface Science*, S0021-9797 (16) 30455-6.
- [4] T. Ardiansyah, A. Albert, S. Rosari, Sol-Gel Synthesis Of Ternary CuO/TiO₂/ZnO Nanocomposites For Enhanced Photocatalytic Performance Under Uv And Visible Light Irradiation, *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, S1010-6030 (17) 302149.
- [5] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, Cho, H. Morkoç, A Comprehensive Review Of ZnO Materials And Devices, *J. Appl. Phys.* 98 041301(2005).
- [6] P. Senthil Kumar, M. Selvakumar, S. Ganesh Babu, S. Induja, S. Karuthapandian, CuO/ZnO Nanorods: An Affordable Efficient P-N Heterojunction And Morphology Dependent Photocatalytic Activity Against Organic Contaminants, *Journal Of Alloys And Compounds*, S0925-8388(17)30149-4.
- [7] M.F.N. Taufique, A. Haque, P. Karnati, K. Ghosh, ZnO–CuO Nanocomposites With Improved Photocatalytic Activity For Environmental And Energy Applications, *Journal Of Electronic Materials*, <https://doi.org/10.1007/S11664-018-6582-1>.
- [8] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, And N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical And Luminescence Properties Of Pure And Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect Of Doping, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 13, 732-742(2018).
- [9] C. Sanchez, G.D. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed Hybrid Organoinorganic Nanocomposites From Functional Nanobuilding Blocks, *Chem. Mater.* 13 3061 – 3083(2001).
- [10] B. D. Malhotra. A. Ali, *Nanocomposite Materials: Biomolecular Devices, Nanomaterials For Biosensors, Fundamentals And Applications*, Chapter 5, *Micro And Nano Technologies*, 145-159(2018)
- [11] S. Pandya, *Nanocomposites And Its Application-Review*, P. University, Researchgate, (2015).

- [12] S. John Owonubi, N.M. Malima, N. Revaprasadu, Metal Oxide–Based Nanocomposites As Antimicrobial And Biomedical Agents, *Antibiotic Materials In Healthcare*, 287–323(2020).
- [13] B. Rabie, *Memoire De Magister, Universite De Mentouri Constantine-1-*, 2015.
- [14] O. Daranfad, *Memoire De Magister, Universite De Constantine*.
- [15] S. Benramache, *These De Doctorat, Universite De Biskra*, 2012.
- [16] M. Othmane, *Memoire De Magister, Universite De Mohamed Kheider-Biskra*, 2010.
- [17] R. Messadia, *Elaboration Et Caracterisation Des Nanoparticules De Zno Par Co-Precipitation. Application A La Photo Degradation De Methyle Orange*, *Memoire Master, Universite Badji Mokhtar Annaba, Algerie*, (2020).
- [18] M. Lakhdari, *Elaboration Et Caracterisation Physico-Chimique De Nanostructures D'oxyde De Zinc (Zno) En Vue D'applications Photoelectrocatalytique*, *These Doctorat, Universite Ferhat Abbas Setif-1, Algerie*, (2019).
- [19] L. Ghalmi, *Etude Des Differentes Techniques De Caracterisation : Par Diffraction Des Rayons X, Appliquees Sur Des Cellules Solaires Elaborees A Base De Zno*, *Memoire, Universite De Tlemcen, Algerie*, (2018)
- [20] Z. Achour, D. Bouakaz, *Realisation De Cellules Solaires A Base De Couches Minces De Zno : Effet Du Dopage*, *Memoire Master, Universite De Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algerie*, (2019).V
- [21] A. Dahmouni, S. Gherbi, *Elaboration Et Caracterisation Des Nanostructures D'oxyde De Zinc Par Le Procede Chimique (Cbd)*, *Memoire Master, Universite De Tizi-Ouzou, Algerie*, (2013)
- [22] S. Benzitouni, *Etude Des Proprietes Optiques, Mecaniques, Antibacteriennes Et Photocatalytiques Des Nanostructures A Base D'oxyde Metalliques Zno*, *These Doctorat, Universite D'oum El Bouaghi, Algerie*, (2018).
- [23] A. Taabouche, *Contribution A L'etude Structurale Et Microstructurale De Films Zno Obtenus Par Ablation Laser*, *These Magister, Uuniversite Mentouri Constantine, Algerie*, (2010).
- [24] A. Elkaiem, *Contribution Au Developpement Des Materiaux Nano-Composites A Base De Zno Et Polymere Etude Structural Et Optique*, *Memoire Magister, Universite Constantine, Algerie*, (2015).
- [25] B. Hakima, *Synthese Des Nanostructures De Zno Par La Methode Hydrothermale Et Leurs Applications*, *These Doctorat, Universite De Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algerie*, (2017).

- [24] S. Rahmane, Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulverisation Magnetron, These De Doctorat, Universite Mohamed Kheider-Biskra, Algerie, (2008).
- [27] P. Marotel, Spectroscopie Optique De L'oxyde De Zinc, These Doctorat, Universite De Grenoble, France, (2011)
- [28] N. Bouhassira, Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron D'etude De Leurs Proprietes, These Doctorat, Universite Constantine 1, Algerie, (2013).
- [29] A. Bejaoui, "Capteurs A Base Des Couches Minces D'oxyde De Cuivre (Ii) (Cuo) : Optimisation Et Modelisation En Vue De La Detection De Gaz, These De Doctorat," L'universite Aix Marseille Et De L'universite De Carthage Specialite, 2013.
- [30] "[Http://Www.lcdd.Com/.](http://www.lcdd.com/)"
- [31] A. Bejaoui, "Capteurs A Base Des Couches Minces D'oxyde De Cuivre (Ii) (Cuo) : Optimisation Et Modelisation En Vue De La Detection De Gaz, These De Dctorat," L'universite Aixmarseille Et De L'universite De Carthage, 2013.
- [32] H. Ouali, "Simulations Numeriques Ab Initio De L'adsorption De L'ozone O3 Par Des Couches D'oxydes De Cuivre Cuo Pour Une Application Capteurs De, These De Doctorat,"Universite D'aix-Marseille, 2015.
- [33] N. Bencherif, Synthese Et Caracterisation Des Films De Zno Pur Et Dope A L'indium Par La Technique De Spray Pyrolyses Ultrasonique, Memoire Magister, Universite D'oran, Algerie, (2018).
- [34] H. Benelmadjat, Mémoire De Magister, Université De Mentouri Constantine, 2007.
- [35] M. Gabis Et H. Kissous, Mémoire De Master, Université De A.Mira-Bejaia 2014.
- [36] A. Bazine, Mémoire De Magister, Universite Des Freres Mentouri – Constantine1, 2017.
- [37] [Http://Www.Univ-St-Etienne.Fr/Tsi/Slaser/Recher.Html.](http://www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/recher.html)
- [39] W.Zadi Et H. Yaiche, Mémoire De Master, Université De A. Mira - Béjaïa, 2015.
- [40] K. Arezki Et B.Athmane, Mémoire De Master, Université A. Mira - Bejaïa, 2012.
- [41] S. Refice, Memoire De Master, Université De Mohamed Boudiaf - M'sila, 2018.
- [42] C. Viazzi, Thèse De Doctorat, Université De Toulouseiii, France (2007).
- [43] K. Zhour, Mémoire De Master, Université De Med Khider Biskra,2014.
- [44] S. Rabaste, Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon I, 2003.

- [45] https://www.researchgate.net/figure/Schema-De-Principe-Du-Spin-Coating_Fig33_289690814.
- [46] M. Mostefa, Thèse De Doctorat. Université Mohamed Khider De Biskra. 2014.
- [47] A. Bazine, Mémoire De Magister, Université Des Freres Mentouri – Constantine1, 2017.
- [48] Y. Chibane, C. Bencharif, Synthèse Et Caractérisation Des Nanoparticules De ZnO : Tm Par La Méthode Hydrothermale ; Application 0 La Dégradation Du Bleu De Méthylène, Mémoire Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).
- [49] S. Rahmane, Elaboration Et Caractérisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulvérisation Magnétron, Thèse Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra, Algérie, (2008).
- [50] N. Bouhassira, Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Évaporation Et Par Pulvérisation Magnétron D'étude De Leurs Propriétés, Thèse Doctorat, Université Constantine 1, Algérie, (2013).
- [51] D. A. Skoog Et Al, Principales Of Instrumental Analysis, 6th Ed, Thomson Brooks/Cole, (2007) 349- 351.
- [52] R. Messadia, Elaboration Et Caractérisation Des Nanoparticules De ZnO Par Co Précipitation, Application A La Photo Dégradation De Méthyle Orange, Mémoire Master, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2020).
- [53] Moumen A, Hartiti B, Thevenin P, Siadat M. Synthesis And Characterization Of CuO Thin Films Grown By Chemical Spray Pyrolysis. Optical And Quantum Electronics 2017; 49(2):1-12.

