

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE-1-

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique

Spécialité sciences des Matériaux

Option Semi-conducteurs

THEME:

**La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode
de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl₂
et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques**

Par :

BACHA RABIE

Soutenu le : 29 / 04 / 2015

Devant le jury :

Président	: Chari. Abdelhamid	Pr : Université Constantine 1.
Rapporteur	: Chaieb. Abderrahmane.	MCA : Université Constantine 1.
Examineurs	: Boultif. Ali	Pr : Université Constantine 1.
	Chiheb .Malik	MCA : Université Constantine 1.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique chimie des semi-conducteurs (LPCS) du département de physique de l'université de Constantine 1.

Je voudrais tout d'abord remercier le professeur **CHAIEB Abderrahmane** maitre de conférences à l'Université Mentouri Constantine 1 d'avoir dirigé mon travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **Abdelhamid CHARI**

Professeur à l'Université de constantine1, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire, et pour son aide le long de ce travail et pour ses conseils.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **Ali BOULTIF** professeur à l'Université de constantine1 et Monsieur **CHIHAB Malik** maitre de conférences à l'Université Mentouri Constantine 1, qui sont intéressés à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités

I.1 Les semi- conducteurs à l'état massif et leurs Propriétés générales.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2 Bandes d'énergie.....	4
I.1.3 Gap direct et indirect	6
S-C à gap direct	6
S-C à gap indirect	6
I.1.4 Semi -conducteur intrinsèque	6
I.1.4.1 Concentration intrinsèque.....	6
I.1.5 Semi-conducteur extrinsèque	8
I.1.5.1.1 Semi-conducteur de type n « donneur »	8
I.1.5.1.2 Semi-conducteur de type p « accepteur ».....	8
I.1.5.2 Concentration de charge dans un semi-conducteur dopé	9
I.1.5.2.1 Cas d'un semi-conducteur de type n	9
I.1.5.2.2 Cas d'un semi-conducteur de type p	10
I.1.5.2.3 Cas général.	10
I.1.6 Courant dans un semi-conducteur	11
I.1.6.1.1 Conductivité- Dérive dans un champ électrique	11
I.1.6.1.2 Mobilité-Conductivité	11
I.1.6.2.1 Densité totale de courant et Résistivité	13
I.1.6.2.2 Densité de courant de diffusion	13
I.1.6.2.3 Densité de courant totale dans un semi conducteur	14
I.1.7 Génération et recombinaison des porteurs	14
I.1.7.1 Différents types de génération	14
I.1.7.1.1 Génération par énergie lumineuse (par photons).....	14

I.1.7.1.2	<i>Génération par particules (ou radiation) ionisantes</i>	15
I.1.7.1.3	<i>Génération par porteurs « chauds » (champ électrique intense)</i>	15
I.1.7.2	Recombinaison (disparition) et durée de vie des porteurs libres	15
I.1.7.2.1	<i>Par rapport au mécanisme disparition</i>	15
	Directe	15
	Indirecte	15
I.1.7.2.2	<i>Par rapport aux échanges d'énergie</i>	16
	Radiative	16
	Non Radiative	16
I.1.7.2.3	<i>Recombinaison en surface</i>	16
I.2.1	le nanomètre	17
I.2.2	Les nanosciences	17
I.2.3	Les nanotechnologies	18
I.2.4	Définition des nanoparticules	18
I.2.4.1	Propriétés des nanoparticules	18
I.2.4.1.1	<i>Les propriétés structurales</i>	18
I.2.4.1.2	<i>Les propriétés de surface</i>	18
I.2.4.1.3	<i>Les propriétés électroniques</i>	19
I.2.4.1.3.1	<i>Méthodes de calcul des structures électroniques</i>	20
I.2.4.1.3.2	<i>Méthode de la masse effective</i>	20
I.2.4.2	Applications utilisant les nanotechnologies, par secteur d'activité	21
I.2.5	Définition d'une couche mince	22
I.2.6	Bref historique de l'application des couches minces	22
I.2.7	Bibliographie du matériau étudié	23
I.2.7.1	Les propriétés structurales du CuO	23
I.2.7.1	Les propriétés physiques du CuO	24
I.2.8	Les applications des nano particules de CuO	25
I.2.8.1	Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium	25
I.2.8.2	Les nano fluides à base d'oxyde de cuivre	25
I.2.8.1	Augmentation de la conductivité thermique	25

Chapitre II : Les méthodes de synthèse des couches minces :

II.1 Introduction	
II.2 Les méthodes d'élaboration des couches minces	28
II.2.1 Les méthodes de dépôt par voie physique	28
II.2.1.1 L'évaporation sous vide (PVD)	28
II.2.1.1.1 La technique de dépôt par évaporation par effet Joule	28
II.2.1.1.2 Evaporation par bombardement d'électrons	29
II.2.1.1.3 L'ablation laser (Evaporation par rayon laser)	30
II.2.1.2 La Pulvérisation cathodique	30
II.2.1.2.1 Le principe de la méthode	30
II.2.1.2.2 Le plasma	31
II.2.1.2.3 Le Procédé diode « Deux électrodes »	31
II.2.1.2.4 Le procédé diode DC	31
II.2.1.2.5 La pulvérisation RF	32
II.2.1.2.6 La pulvérisation RF à cathode magnétron	33
II.2.1.2.7 Effet Magnétron	34
II.2.2 Les méthodes par voie chimique	34
II.2.2.1 Le procédé CVD	34
II.2.2.1.1 Le principe de la méthode	34
II.2.2.1.2 Les différents types du procédé CVD	36
II.2.2.2 La Méthode spray	37
II.2.2.3 Le procédé sol -gel	38
II.2.2.3.1 Généralité sur la méthode sol -gel	38
II.2.2.3.1.1. Les différentes étapes du procédé sol-gel	38
II.2.2.3.1.2. Préparation de la solution de la déposition	38
a) L'hydrolyse	39
b) La condensation	39
II.2.2.3.2 Les différentes méthodes de dépôt de couches minces	40

II.2.2.3.3 La méthode centrifugation ou spin coating	40
II.2.2.3.4 La Méthode de trempage ou dip- coating	41
II.2.2.3.5 Choix des substrats	42
II.2.2.3.6 Le traitement thermique	42
II.2.2.3.7 Le séchage des couches minces	43
II.2.2.3.8 Le recuit des couches minces.	43
II.2.3 Etudes antérieures sur les nano particules d'oxyde de cuivre	44

Chapitre III : Procédure Expérimentale

III.1 Partie expérimentale	48
III.1.1 Synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) par le procédé Sol-gel.....	48
<i>III.1.1.1 Montage expérimental utilisé</i>	<i>48</i>
III.1.2 Première méthode de préparation de la poudre de CuO.....	49
III.1.2.1 Préparation des solutions	49
<i>III.1.2.1.1 Solution de (CuCl₂, 2H₂O)</i>	<i>49</i>
<i>III.1.2.1.2 Solution de (NaOH)</i>	<i>49</i>
III.1.2.2 Méthode de préparation de la poudre de CuO	50
III.1.3 Deuxième méthode de préparation de la poudre de CuO	50
III.2 Technique de caractérisation	52
III.2.1 Technique de caractérisation structurale.....	52
<i>III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>52</i>
<i>III.2.1.1.1 Le principe</i>	<i>52</i>
III.2.1.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge	54
III.2.1.2.1 Principe de la technique	54
III.2.1.2.2 Conditions expérimentales	54
III.2.1.3 Microscopie électronique à balayage	55
<i>III.2.1.3.1 Principe</i>	<i>55</i>
<i>III.2.1.3.2 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS).....</i>	<i>57</i>

III.2.2 Caractérisation optique	57
III.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible	57
III.2.2.1.1 Le principe	57
III.2.2.2 Détermination du gap optique	58

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV .1 Poudres et films minces d'oxyde de cuivre préparés avec le précurseur (CuCl ₂ , 2 H ₂ O)	61
IV .1.1 Propriétés structurales	61
IV .1.1 .1 Caractérisation par diffraction de rayons X	61
<i>Détermination de la taille des grains</i>	64
IV.1.1.2 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR)	67
IV.1.1.3 Microscope électronique à balayage	70
IV.1.2 Propriétés optiques	72
IV.1.2.1 élaboration des couches minces du CuO	72
Préparation des films minces du composé CuO /PMMA	72
IV .1 .2.2 L'absorption optique	73
IV.1.2.3 Détermination du gap optique des cristallites de CuO	75
<i>Calcul de la taille des cristallites</i>	76
IV.2 poudres et films mince d'oxyde de cuivre préparés avec le précurseur l'acétate de cuivre Cu(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O	77
IV.2.1 propriétés structurales	77
IV .2.1 .1 Caractérisation par diffraction de rayons X	77
<i>Détermination de la taille des grains</i>	78
IV.2.1.2 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR)	79
IV.2.2 Propriétés optiques	80
IV .2 .2.1 L'absorption optique	80
IV.2.2.2 Détermination du gap optique des cristallites de CuO	83

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale :

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nano matériaux, grâce à la combinaison de plusieurs facteurs :

- L'émergence de nouvelle technologie permettant d'atteindre une observation directe des nano objet (microscope électronique à transmission, à balayage et à force atomique).
- Le nombre d'atomes constitutifs d'un nano objet qui fait un état intermédiaire entre la molécule et le matériau massif lui conférant des nouvelles propriétés particulières.
- Les nombreuses applications dans divers domaine (électronique, pharmacie, biotechnologie, médecine) ces matériaux sont plus légers ou plus résistants, avec une capacité d'enregistrement magnétique plus importante, catalyseurs, pièges nanostructures pour piéger les polluants des rejets industriels, transporteurs d'éléments actifs.
- Système de diffusion ciblée de médicaments [1].

Les nano cristaux semi –conducteurs des oxydes métalliques dans les dernières années ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la recherche, à la fois du point de vue fondamental et technologique, parmi tous les oxydes métalliques l'oxyde de cuivre (CuO), qui est un semi-conducteur de type p avec une largeur de bande interdite directe égale à (1,2 eV).

Le CuO a attiré une attention considérable à cause de ses propriétés particulières, l'oxyde de cuivre utilisé comme un matériau de base dans les supraconducteurs à hautes températures comme la supraconductivité dans ces matériaux est associée aux liaisons Cu-O [2,3]. Outre son usage dans les supraconducteurs, le CuO est étudié comme matériau potentiel de nano fluide pour les applications de transfert de chaleur [4]. Comme catalyseur en raison de son grande activité et sélectivité dans les réactions d'oxydation et de réduction [5,6]. L'oxydation du Co des gaz d'échappement des automobiles [7]. Comme photocathode pour photo électrochimiques de séparation de l'eau [8]. Comme matériau de conversion pour les micros batteries au lithium [9].

Le CuO est aussi utilisé comme matériau standard dans l'étude de la compréhension des propriétés physiques différentes de celle du massif, propriétés générées par la transformation de la morphologie due essentiellement à la réduction de la taille, ainsi ils existent divers méthodes de synthèse pour atteindre la taille nanométrique, la différence des procédés de synthèse réside dans le moyen de contrôle de la taille et de la forme du matériau nano structure préparé.

Le CuO sous forme nanométrique a fait l'objet dans la littérature de plusieurs méthodes de synthèse, nous en rapportant dans ce qui suit les différentes méthodes utilisées dans sa préparation :

Introduction générale

- Méthode dite de chimie douce [10].
- Méthode dite sono chimique [11].
- Par voie sol-gel en utilisant des alcoxydes[12].
- Par processus hydrothermal [13].

Dans le cadre de notre travail, la préparation du CuO sous forme de nano particules a été réalisée par la méthode sol-gel, on a eu recours à deux procédés en utilisant deux précurseurs différents, pour obtenir dans une première étape une poudre de CuO, qui est calcinée à trois températures différentes, la deuxième étape est consacrée au dépôt des couches minces de CuO. L'objectif du présent travail est de assimiler les deux méthodes de synthèse par précurseurs différents d'une coté, et de l'autre coté d'étudier l'effet de la température de recuit sur la structure, la taille, et les propriétés optiques (gap optique) du CuO.

Mis à part l'introduction et la conclusion le manuscrit est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est constitué de deux parties:

La première partie consacrée aux généralités sur les semi conducteurs et leurs propriétés à l'état massif.

Dans la deuxième partie nous parlons aussi des généralités sur les nano particules et des caractérisations physico-chimiques et les applications de l'oxyde de cuivre CuO.

- Les méthodes de synthèse des couches minces sont rappelées dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à la procédure expérimentale, et aux techniques de caractérisation.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Chapitre I

Généralité

Chapitre I : Généralité

Introduction:

Ce chapitre est constitué de deux parties:

La première partie est consacrée aux généralités sur les semi-conducteurs et à leurs propriétés à l'état massif.

La deuxième partie est dédiée aux généralités sur les nano particules et à leurs caractérisations physico-chimiques et aux applications de l'oxyde de cuivre CuO.

I.1. Les semi-conducteurs à l'état massif et leurs Propriétés générales.

I.1.1. Définition.

Les semi-conducteurs sont les matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), elle varie sous l'effet de la température, de l'éclairage, et de la présence d'impuretés [14].

Dans le tableau (I-1) nous donnons quelques exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de leur position dans le tableau périodique de Mendeleïev. [15].

Colonne	Semi – conducteurs
IV	Ge, Si
III- V s /c Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSp
s /c Ternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$
s /c Quaternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
II-VI s /c Binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
s /c Ternaire	$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

I.1.2. Bande d'énergie

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux d'énergie discrets qui sont en fait constitués de sous-niveaux (ou sous-couches). Lorsqu'on rapproche deux atomes ces niveaux (ou sous-couches) vont être dégénérer, en étendant ce raisonnement à N atomes (cristal), cette « dégénérescence » fait apparaître des bandes d'énergie permises, qui peuvent « s'interpénétrer » et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique diminue, donnant ainsi des bandes d'énergie interdite appelées aussi « Gap » (E_g) [15].

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), les deux orbitales liantes et anti –liantes sont séparées par la bande interdite (gap) de largeur E_g (Figure I.1).

Chapitre I : Généralité

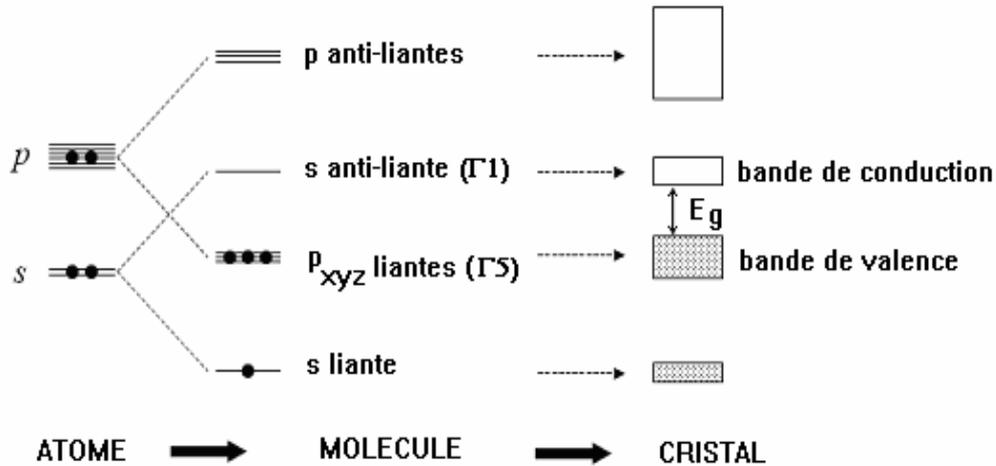


Figure I .1 : Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.

A des températures très basses, la bande de conduction est vide ne contient pas d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin.

A des températures normales un bon nombre d'atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement.

La taille E_g de la bande interdite donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semi-conducteur. Ces variations peuvent être décrites approximativement par la fonction suivante [16].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{a T^2}{T+b} \quad (I.1)$$

Au voisinage des extrema, au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence, les densités d'état énergétique (densité d'électron ou de trous), s'expriment par les deux relations suivantes [17].

$$N_C(E) = K_C (E - E_C)^{1/2} \quad \text{avec } K_C = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_C^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (I.2)$$

$$N_V(E) = K_V (E_V - E)^{1/2} \quad \text{avec } K_V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V^*}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (I.3)$$

I.1 .3. Gap direct et indirect.

Les courbes $E_{C,V}(\vec{k})$ dites aussi « relation dispersion » ou E_C représente le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction, E_V le haut de la bande de valence [15].

$E(\vec{k})$: le vecteur d'onde associé à un électron, il a une quantité de Mouvement ($\vec{p} = m\vec{V} = \hbar\vec{k}$) fait apparaître deux types de semi –conducteur :

- A) **S-C à gap direct** : les extremums, soient le minimum de E_C et le maximum de E_V correspondent à la même valeur de k c'est-à-dire à la même quantité de mouvement nous dirons que le gap est direct.
- B) **S-C à gap indirect** : les extremums de E_C et de E_V ne correspondent pas à la même valeur de k , la transition indirect nécessite donc une modification de la quantité de mouvement.

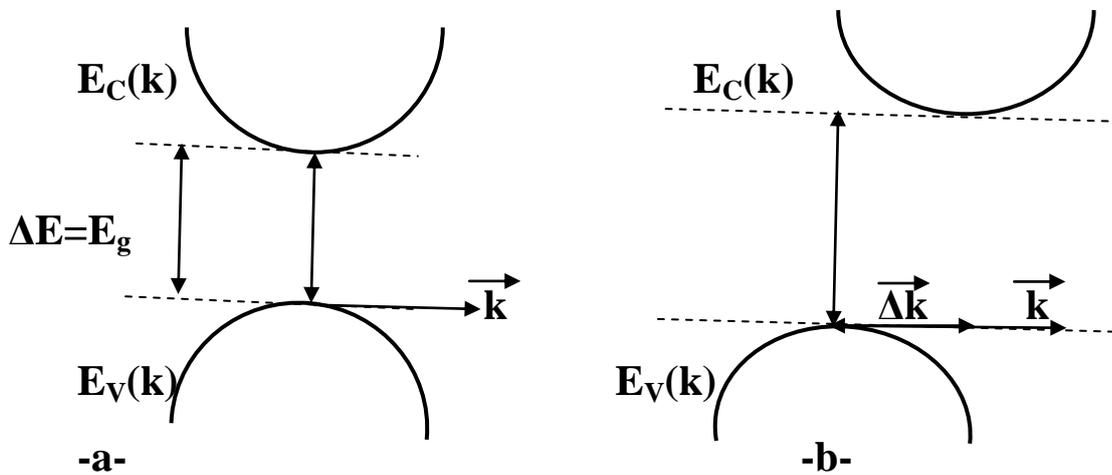


Figure I .2 : les deux types de semi-conducteur [15].

a) S-C à gap direct

b) S-C à gap indirect

I.1.4. Semi –conducteur intrinsèque.

C'est un cristal idéal pur c'est-à- dire qui n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer sa concentration par les porteurs libres (électrons, trous) [17].

I.1 .4.1. Concentration intrinsèque.

A l'équilibre thermique, les densités d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande valence sont données par les deux expressions suivantes :

$$n = 2 \left(\frac{KT m_c^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_C}{KT}\right) = N_C \exp\left(-\frac{E_F - E_C}{KT}\right) \quad (I.4)$$

$$p = 2 \left(\frac{KT m_v^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_V - E_F}{KT}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_V - E_F}{KT}\right) \quad (I.5)$$

Chapitre I : Généralité

N_C et N_V correspondent respectivement au nombre total de places effectivement occupées par unité de volume par les électrons au niveau de l'énergie équivalente E_C , et le nombre total de places par unité de volume effectivement occupées par les trous au niveau de l'énergie équivalente E_V .

A $T \neq 0K^\circ$ chaque fois qu'un électron quitte la bande de valence, et passe dans la bande de conduction, un trou apparait dans la bande de valence, la quantité d'électrons est ainsi rigoureusement égale à la quantité de trous, leur concentration commune est appelée concentration intrinsèque n_i , le matériau est dit dans ce cas intrinsèque.

Alors on obtient les expressions suivantes : $p = n = n_i$.

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{KT}\right), \quad n_i : \text{concentration intrinsèque.} \quad (I.6)$$

Le niveau de Fermi intrinsèque donne par la relation suivante :

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3}{4}KT \ln\left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right) \quad (I.7)$$

Le niveau intrinsèque de Fermi se trouve à peu près au milieu de la bande interdite du matériau.

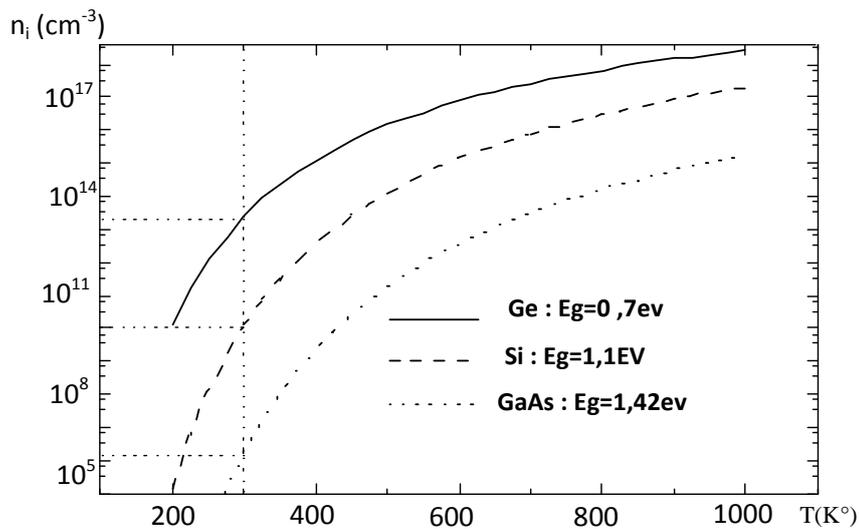


Figure I.3. Evolution de la concentration intrinsèque pour le silicium, le germanium et le GaAs. En fonction de la température [15].

I.1.5. Semi-conducteur extrinsèque.

La concentration de porteurs de charge d'un semi-conducteur intrinsèque peut être modifier de façon considérable, en ajoutant de faibles quantités d'atomes astucieusement choisis, que l'on appelle impuretés dopantes, on obtient alors un semi-conducteur extrinsèque ou dopé [17]. Il existe deux types de semi-conducteur extrinsèque :

I.1.5.1.1. Semi-conducteur de type n «donneur».

Un matériau dopé n est un semi-conducteur dans le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous. On y a introduit des atomes de la colonne V (Phosphore, l'Arsenic et de l'Antimoine). Prenant l'exemple du Phosphore sa couche externe comporte 5 électrons lorsqu'on inclut dans le réseau cristallin du (Si) , cet atome va se retrouver avec 9 électrons sur sa couche externe, dès que l'énergie thermique sera suffisante, cet électron va quitter son orbite pour circuler dans le cristal, il rejoint dans ce cas la bande de conduction du cristal, l'atome de phosphore va s'ioniser positivement ,cet atome a ainsi un comportement dopant , puisqu'il a fourni un électron au cristal ,on l'appelle atome donneur .

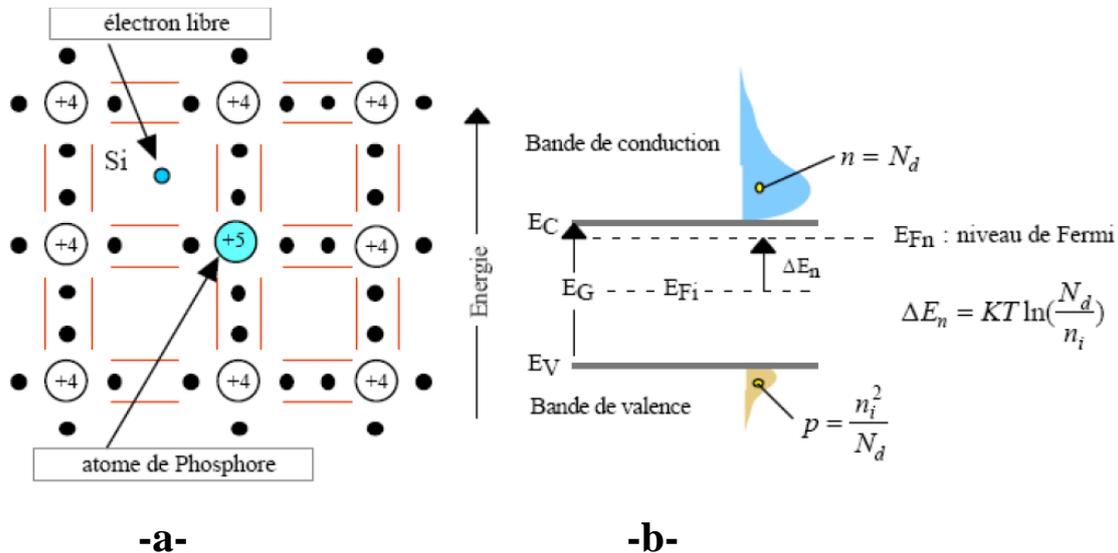
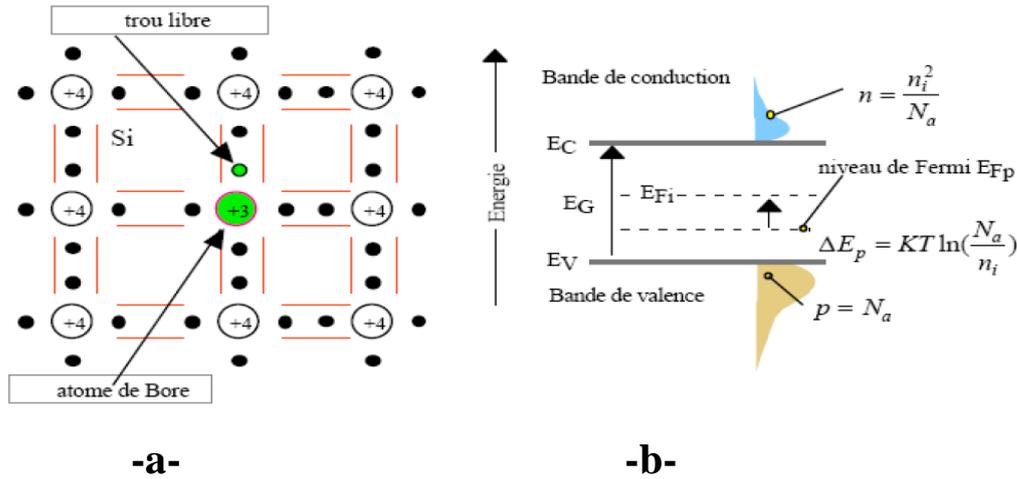


Figure I.4 : dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par atome de Phosphore, (b) schéma des bandes [18]

I.1.5.1.2. Semi-conducteur de type p « accepteur ».

Un semi-conducteur de type p est un semi-conducteur dont la concentration des trous est largement supérieure à la concentration des électrons. On y a introduit des atomes de la colonne III (Bore, l'Aluminium, Galium, et Indium), prenons l'exemple de l'atome de Bore la couche externe de cet atome comporte 3 électrons inclus dans le réseau cristallin du (Si) ,cet atome se retrouver avec 7 électrons sur sa couche externe dès que l'énergie thermique sera suffisante, un électron de valence voisin va quitter son orbite pour venir créer un octet autour de l'atome de Bore , il crée dans ce cas un trou, cet atome va s'ioniser négativement, et aura ainsi un comportement dopant puisqu'il a fourni un trou au cristal, on l'appelle atome accepteur .



-a- -b-

Figure I.5 : dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par atome de Bore,
(b) schéma des bandes [18]

1.5.2. Concentration de charge dans un semi-conducteur dopé.

1.5.2.1. Concentration des atomes ionisés.

1.5.2.1.1. Cas d'un semi-conducteur de type n.

Pour un atome donneur, et pour une énergie thermique suffisante, nous pouvons écrire la relation de dissociation suivante :



On peut exprimer la concentration des atomes ionisés en fonction du nombre total d'atome N_D , introduit dans le cristal, par la relation suivante :

$$N_D^+ = N_D \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} \quad (I.8)$$

N_D^+ : concentration d'atomes donneurs ionisés.

E_D : un niveau donneur.

Le semi-conducteur est globalement neutre, la somme des charges positives est égale à celle des charges négatives, qui donnent l'équation suivante [17].

$$N_D^+ + P_n = n_n$$

A température ambiante tous les atomes donneurs sont ionisés, c'est-à-dire $N_D^+ \approx N_D$, et l'équation précédente devient :

$$N_D + P_n = n_n$$

A l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$P_n \cdot n_n = n_i^2$ avec n_i (la concentration intrinsèque).

L'équation de neutralité devient :

$$N_D + \frac{n_i^2}{n_n} = n_n$$

Equation admet une solution de type

$$n_n = \frac{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (I.9)$$

Si $N_D \gg n_i$ alors : $n_n = N_D$ et $P_n = \frac{n_i^2}{n_n}$ (I.10)

1.5.2.1.2. Cas d'un semi-conducteur de type p.

Le semi-conducteur est globalement neutre, si la somme des charges positives égale à celle des charges négatives, qui donne l'équation suivante :

$$N_A^- + n_p = p_p$$

A température ambiante tous les atomes de l'élément dopant sont ionisés, c'est-à-dire $N_D^+ \approx N_D$

Nous avons toujours l'équation : $P_p \cdot n_p = n_i^2$

L'équation de neutralité devient :

$$N_A + \frac{n_i^2}{P_p} = P_p$$

Equation qui admet une solution de type :

$$P_p = \frac{N_A + \sqrt{N_A^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (I.11)$$

Ainsi, si $N_A \gg n_i$ alors : $P_p = N_A$ et $n_p = \frac{n_i^2}{N_A}$ (I.12)

1.5.2.1.3. Cas général.

Les deux types de dopant peuvent exister simultanément dans le matériau, le semi-conducteur est toujours globalement neutre, l'équation de neutralité devient :

$$N_A^- + n = P + N_D^+$$

Le semi-conducteur sera de type n ou de type p, les densités des électrons et trous sont données respectivement par les deux équations suivantes :

$$\text{Si } N_D > N_A n_n = \frac{(N_D - N_A) + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Si } N_A > N_D p_p = \frac{(N_A - N_D) + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (\text{I.14})$$

I.1.6. Courant dans un semi-conducteur.

I.1.6.1.1. Conductivité- Dérive dans un champ électrique.

I.1.6.1.2. Mobilité-Conductivité.

Dans un semi-conducteur, en raison de l'agitation thermique (aux températures de fonctionnement suffisante), en l'absence du champ électrique les porteurs de charge se déplacent dans toutes les directions de l'espace de façon aléatoire, ce déplacement correspond à un libre parcours moyen sans choc de l'ordre de grandeur de 200\AA . Lors d'un choc, un échange d'électrons peut se produire, comme dans le cas d'un relais. Le champ électrique va agir entre ces chocs, La vitesse thermique est très grande (10^7cm.s^{-1} à 300K°). Les porteurs ont ainsi une vitesse thermique moyenne, orientée dans toutes les directions de l'espace qui est légèrement modifiée en imposant une direction statistique préférentielle par la présence du champ électrique [17].

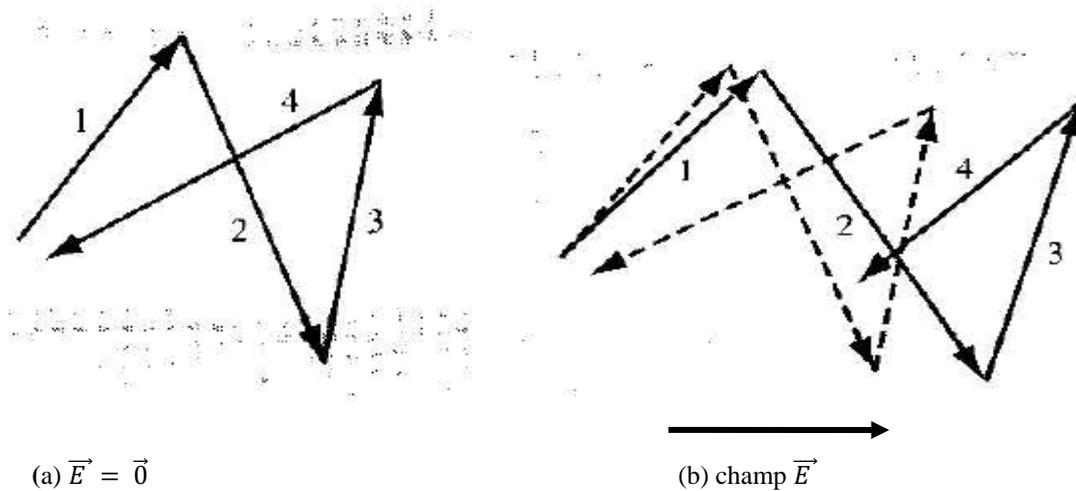


Figure I.6 : Déplacement aléatoire typique de trou dans le semi-conducteur.

(a) sans champ électrique,

(b) avec la présence du champ électrique [19].

La densité du courant d'électron s'exprime de façon la plus simple par:

$$\vec{J}_n = (-q) \cdot n \cdot \vec{v}_n \quad (\text{I.15})$$

Avec, n : concentration des électrons.

\vec{v}_n : vitesse moyenne des électrons.

\vec{J}_n : densité de courant exprimé en ampère par cm^2 .

Chapitre I : Généralité

Si, dans un semi-conducteur, nous traçons la vitesse des électrons en fonction du champ électrique, nous obtenons la courbe représentée par la figure (I-7).

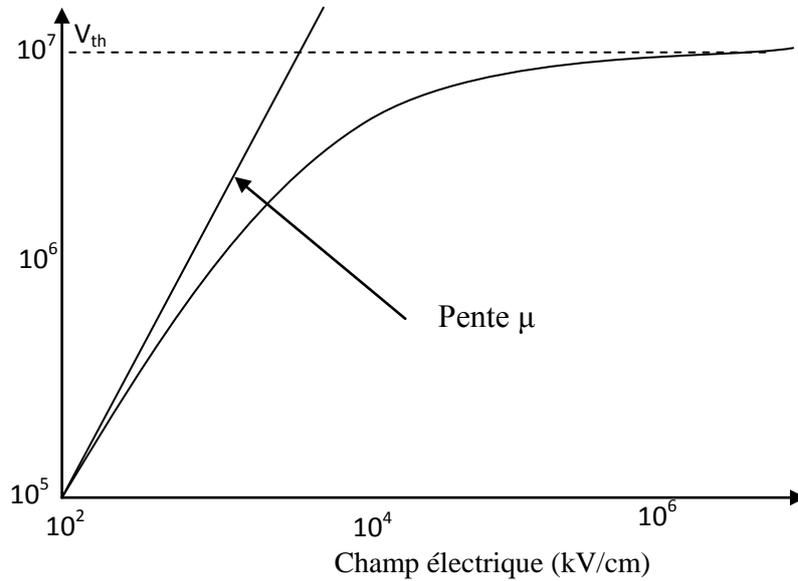


Figure I.7. Variation de la vitesse des électrons dans le Silicium,

pour les champs faibles, la pente correspond à la mobilité,

pour les champs forts, la vitesse tend vers une limite qui est la vitesse thermique [17].

Dans le cas de champs électriques faibles, la courbe réelle est linéaire dont la pente définit la mobilité des électrons μ_n .

$$|\vec{v}| = \mu_n \cdot |\vec{E}| \text{ Donc } : \vec{v} = -\mu_n \cdot \vec{E}$$

$$\vec{J}_n = (-q) \cdot n \cdot (-) \mu_n \cdot |\vec{E}|$$

$$\vec{J}_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \vec{E} \tag{I.16}$$

De même, il est possible de définir la mobilité des trous, l'expression de la densité de courants des trous dans le cas des trous se déplaçant dans la même sens que le champ électrique est donnée par la relation suivante :

$$\vec{J}_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \vec{E} \tag{I.17}$$

D'après la loi d'Ohm nous retrouvons l'expression: $\vec{J}_p = \sigma \vec{E}$

Pour chacun des deux types de porteur σ est la conductivité. On peut définir une conductivité pour les électrons σ_n , est une conductivité σ_p pour les trous comme suit :

$$\sigma_n = q \cdot n \cdot \mu_n \quad (\text{I.18})$$

$$\sigma_p = q \cdot p \cdot \mu_p \quad (\text{I.19})$$

I.1.6.2.1. Densité totale de courant et résistivité.

L'application d'un champ électrique au semi-conducteur induit la conduction de deux types de porteurs, la densité de courant totale est donc la somme de deux densités de courant.

$$\begin{aligned} \vec{J}_{tot} &= \vec{J}_n + \vec{J}_p \\ \vec{J}_{tot} &= q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \vec{E} + q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \vec{E} \\ \vec{J}_{tot} &= (q \cdot n \cdot \mu_n + q \cdot p \cdot \mu_p) \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

Puisque $\rho = \frac{1}{\sigma}$, la résistivité du matériau s'exprime par :

$$\rho = \frac{1}{q(n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)} \quad (\text{I.21})$$

I.1.6.2.2. Densité de courant de diffusion.

La diffusion des porteurs de charge, est équivalent à un courant, la densité de courant des électrons et des trous s'exprime, en multipliant le flux des porteurs par la charge élémentaire, négative pour l'électron et positive pour les trous.

Pour les électrons la densité de courant s'exprime par :

$$j_n = +q D_n \frac{dn}{dx} \quad (\text{I.22})$$

D_n : Le coefficient de diffusion des électrons, il est positif.

Pour les trous la densité de courant s'exprime par :

$$j_p = -q D_p \frac{dp}{dx} \quad (\text{I.23})$$

D_p : Le coefficient de diffusion des trous, il est positif.

I.1.6.2.3. Densité de courant totale dans un semi-conducteur.

Lorsque les deux phénomènes se trouvent en même temps, les courants de dérive d'électrons et de trous et que la diffusion concernait aussi ces deux type de porteurs nous pouvons exprimer, les deux densités de courant totales d'électrons et des trous par :

$$j_n = +qD_n \frac{dn}{dx} + q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \quad (I.24)$$

$$j_p = -qD_p \frac{dp}{dx} + q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \quad (I.25)$$

$$j = j_n + j_p .$$

Les constantes D_p et D_n sont liées aux mobilités μ_n et μ_p par la relation d'Einstein suivante :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{KT}{q} = V_T \quad (I.26)$$

V_T : est le potentiel thermodynamique.

I.1.7. Génération et recombinaison des porteurs.

La génération d'un porteur correspond d'une transition d'un électron soit :

- De la bande de valence vers la bande de conduction qui généré une paire électron-trou.
- D'un niveau E_D (situé dans la bande interdite) vers la bande de conduction, qui donne un atome ionisé avec une charge fixe positive et un électron dans la BC.
- De la BV vers un niveau E_A (situé dans la bande interdite), il reste une charge négative fixe et un trou dans la BV.

I.1.7.1. Différents type de génération.

I.1.7.1.1. Génération par énergie lumineuse (par photons).

Un photon de fréquence ν ayant une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à E_g , cette énergie fait passer un électron de la BV vers la BC.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g$$

Où λ représente la longueur d'onde du photon et c la vitesse de la lumière.

La longueur d'onde maximale pour la création de porteurs s'obtient à l'aide de l'équation suivante:

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \approx \frac{1,24}{E_g} \quad , \quad \lambda (\mu\text{m}) \text{ et } E_g (\text{eV}) \quad (\text{I.27})$$

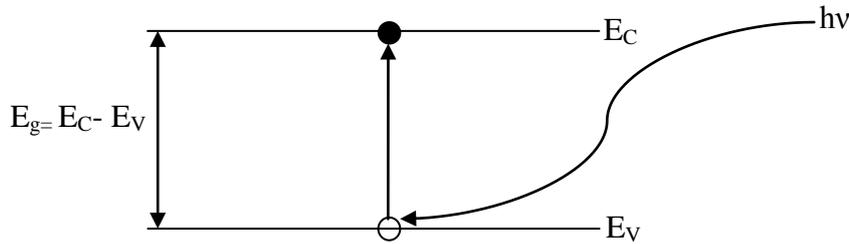


Figure I.8 : Génération d'une paire électron-trou par photon

I.1.7.1.2. Génération par particules (ou radiation) ionisantes.

Lorsqu'un semi-conducteur est bombardé par un rayonnement très énergétique (Rayon X ou γ): de quelques KeV à 10 MeV, le dernier pénètre dans le semi-conducteur et une partie de l'énergie cédée contribue à la génération d'une paire Electron-trou, cette énergie notée E_{paire} , est supérieure à E_g .

I.1.7.1.3. Génération par porteurs « chauds » (champ électrique intense).

Sous un champ électrique suffisamment fort (supérieur à 10^5 V/m) les porteurs ainsi accélérés peuvent céder leur énergie à d'autres charges qui deviennent libres, lors d'une collision, on observe le phénomène « d'ionisation impacte », pour satisfaire cette condition il faut que les porteurs aient une énergie supérieure à l'énergie de gap.

I.1.7.2 Recombinaison (disparition) et durée de vie des porteurs libres.

Le processus de génération est équilibré par un processus inverse appelé «recombinaison », c'est le retour de l'électron de l'état excité vers l'état stable, peut être qualifié par rapport au mécanisme disparition.

I.1.7.2.1. Par rapport au mécanisme disparition.

- **Directe** :(bande à bande) :l'électron passe directement de la BC à la BV.

-**Indirecte** : l'électron passe de la BC à un niveau d'énergie d'une impureté (appelé niveau de piège), situé dans la bande interdite, puis il sera réémis vers la BV.

Le taux de recombinaison par piège est donné par la relation basé sur le modèle de Read Shokley-Hall :

$$R_{RSH} = \frac{Pn - n_i^2}{\tau_n \left(P + n_{ie} e^{-\frac{E_T}{KT}} \right) + \tau_p \left(n + n_{ie} e^{\frac{E_T}{KT}} \right)} \quad (\text{I.28})$$

E_T : représente l'énergie du niveau de piège, τ_n, τ_p ont une valeur égale $10^3 \mu\text{s}$.

n_{ie} : est la concentration intrinsèque effective donné par :

$$n_{ie} = Pn \exp\left(\frac{\Delta E_{g_n} + \Delta E_{g_p}}{KT}\right)$$

$\Delta E_{g_n}, \Delta E_{g_p}$: Présentent le rétrécissement de la bande interdite pour un semi-conducteur fortement dopé.

I.1.7.2.2. Par rapport aux échanges d'énergie.

-Radiative : l'énergie (de recombinaison) est cédée sous forme lumineuse (photons).

Le taux de recombinaison radiative est proportionnelle à la fois au nombre d'électrons et au nombre de trous.

$$R = B (Pn - n_i^2) \tag{I.29}$$

B : le coefficient de recombinaison radiative égale à $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{s}$.

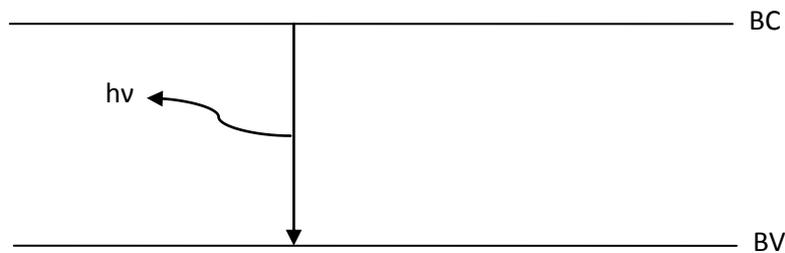


Figure I.9 : mécanisme de recombinaison radiative

-Non radiative : l'énergie est cédée sous forme de phonon (vibration du réseau) ou à un autre électron libre « recombinaison Auger »

Le taux de recombinaison donné par la relation suivante :

$$R = (C_n n + C_p P) (Pn - n_i^2) \tag{I.30}$$

C_n, C_p coefficient d'Auger avec des valeurs sont respectivement :

$$C_n = 2,2 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}, C_p = 9,9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}.$$

I.1.7.2.3. Recombinaison en surface .

Sur la surface d'un semi-conducteur, on trouve de nombreux niveaux électroniques « état de surface », constituent souvent un site privilégié pour la recombinaison.

Chapitre I : Généralité

I.2.1. Le nanomètre.

Le préfixe « nano », d'origines grecques qui signifie « très petit ». Un nanomètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN, C'est environ 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille, Par comparaison de taille, la Terre est à une orange ce que cette orange est à une nanoparticule de 1nm[20].

I.2.2. Les nanosciences.

Les nanosciences concernent plus précisément l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (c'est-à-dire qu'elles sont différentes de celles d'un objet, d'un système ou d'une structure, similaire mais de taille plus importante).

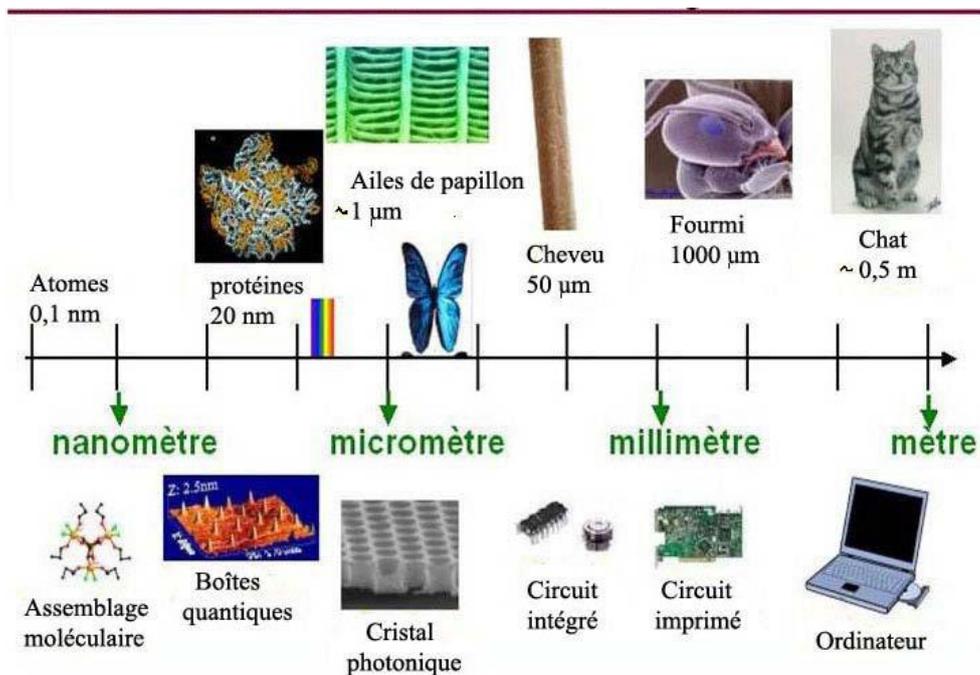


Figure I.10: les nanosciences et les échelles de longueur (Source : CNRS)

I.2.3. Les nanotechnologies.

Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments, de Techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et de mesurer, les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nanocomposants.

I.2.4 Définition des nanoparticules.

Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, optiques, électroniques et de surface du matériau.

I.2.4.1 Propriétés des nanoparticules.

I.2.4.1.1 *Les propriétés structurales.*

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules [21]

I.2.4.1.2 *Les propriétés de surface.*

Les propriétés de surface sont intimement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules.

À titre d'exemple, pour une nanoparticule de forme supposée sphérique la dispersion de ces nanoparticules à la surface passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1nm. Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. L'effet de surface est plus dominant que l'effet de volume [22].

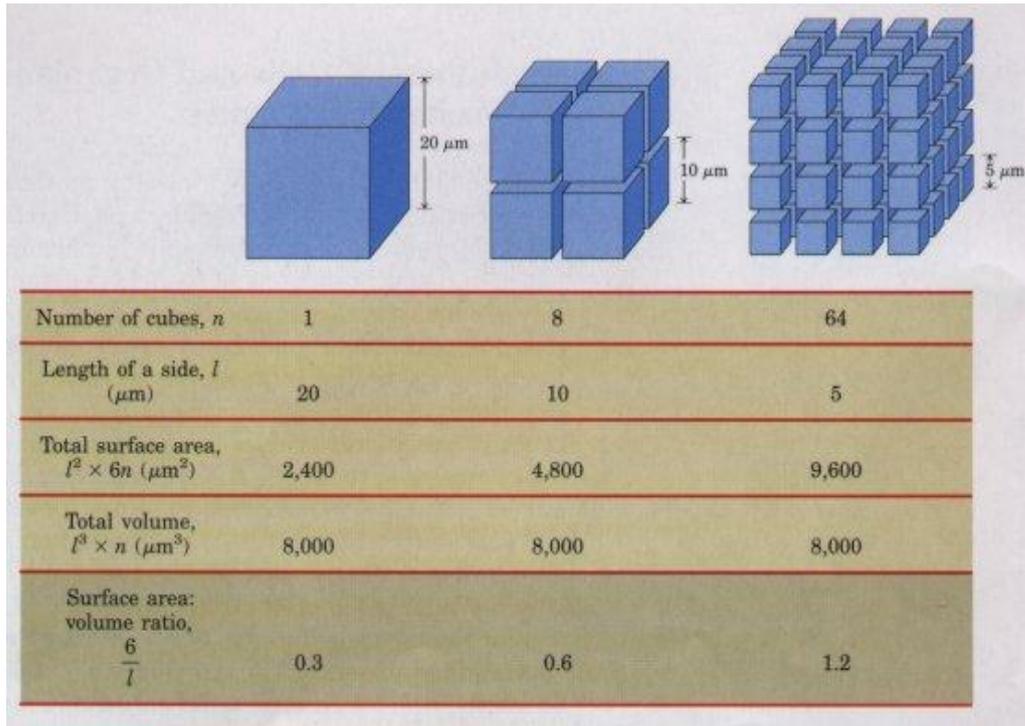


Figure I.12: schéma montrant l'augmentation de surface spécifique à l'échelle nanométrique

I.2.4.1.3 Les propriétés électroniques. [23].

De la préparation d'un matériau sous forme nanométrique, découle une variation dans la structure électronique, cette variation est caractérisée par un élargissement de la bande interdite (gap) et une discrétisation des niveaux d'énergie, les porteurs de charges ne sont plus regroupés en bande de valence et en bande interdite mais suivant des niveaux d'énergie quantifiés (Figure 1.13).

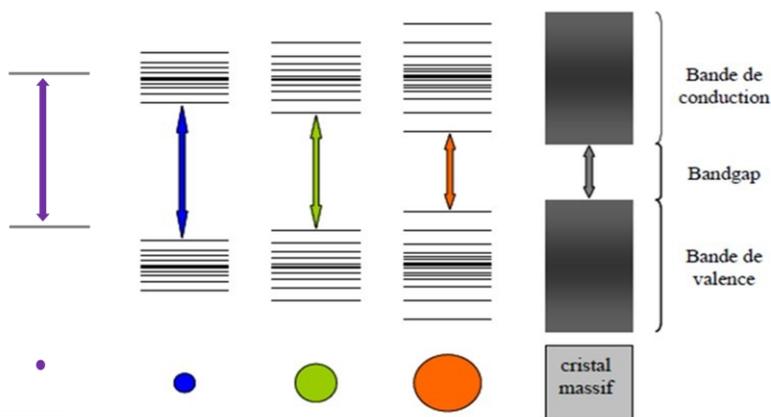


Figure I.13: schéma montrant l'augmentation de gap optique à l'échelle nanométrique

(Effet de confinement quantique)

I.2.4.1 .3 .1. Méthodes de calcul des structures électroniques.

On trouve plusieurs méthodes de calcul les structures électroniques des nano cristaux semi-conducteurs, la connaissance des niveaux d'énergie permet de déterminer la valeur du gap optique en fonction de la taille des nano cristaux, parmi ces méthodes le modèle de la masse effective (EMA = effective masse approximation)[24] est l'un des premiers modèles pour étudier la variation de largeur de la bande interdite en fonction de la taille.

I.2.4.1 .3 .2. Méthode de la masse effective.

Dans cette approximation, les fonctions d'onde des porteurs sont le produit d'une fonction, de Bloch variant faiblement dans l'échelle des paramètres du réseau et d'une fonction enveloppe qui varie, elle aussi, faiblement. L'énergie cinétique de l'électron et du trou est quantifiée par un potentiel sphérique (pris comme une perturbation) d'un puits de potentiel de rayon R et leur interaction est prise en compte par le potentiel coulombien. L'Hamiltonien qui régit la fonction enveloppe des électrons et des trous dans ce modèle est donné par [25] .

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (\text{I.31})$$

Où \vec{r}_e et \vec{r}_h représentent les coordonnées de position de l'électron et du trou, ϵ la constante diélectrique du matériau, m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou.

Les deux potentiels $V(\vec{r}_e)$ et $V(\vec{r}_h)$ sont nuls à l'intérieur de la cristallite et infinis à l'extérieur. A l'intérieur de l'amas atomique, l'Hamiltonien s'écrit comme la somme de deux contributions, cinétique et coulombienne :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (\text{I.32})$$

L'énergie de la première transition en fonction du rayon R de la cristallite est donnée en première approximation par : [26].

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (\text{I.33})$$

Où:

- E_g : est le gap du cristal massif .

- Le terme en $\frac{1}{R^2}$: représente l'énergie de confinement quantique.

- m_0 : représente la masse de l'électron.

-Le terme $\frac{1}{R}$: décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

1.2.4.2. Applications utilisant les nanotechnologies, par secteur d'activité.

1.2.4.2. 1. Automobile, aéronautique et espace.

Ces secteurs sont concernés par des matériaux renforcés et plus légers , peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, antinatures, anticorrosion et antisalissure , capteurs optimisant les performances des moteurs , détecteurs de glace sur les ailes d'avion , additifs pour diesel permettant une meilleure combustion pneumatiques plus durables et recyclables

1.2.4.2. 2. Electronique et communications.

Ces secteurs nécessitent des mémoires à haute densité et des processeurs miniaturisés, cellules solaires, bibliothèques électroniques de poche, ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides, technologies sans fil, écrans plats.

1.2.4.2. 3. Chimie et matériaux.

Dans ces domaines les nano sont présentes sous formes de pigments, poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion, catalyseurs multifonctionnels, vitres antisalissure et autonettoyantes, textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) couches ou multicouches fonctionnelles, isolation thermique.

1.2.4.2. 4. Pharmacie, biomédical et biotechnologie.

Médicaments et agents actifs, surfaces adhésives médicales anti-allergènes médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants, vaccins oraux, régénération des os et des tissus, kits d'autodiagnostic.

1.2.4.2.5. Cosmétique.

Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice plus abrasives, maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue

1.2.4.2.6. Santé.

Appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nano-détection , tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio activité ; capteurs multifonctionnels ; analyses d'ADN , membranes pour dialyse, destruction de tumeurs par chauffage , thérapie génique: nano-vecteurs pour transfert de gènes microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses

1.2.4.2.7. Energie.

Cellules photovoltaïques nouvelle génération , nouveaux types de batteries, fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces , photosynthèse artificielle (énergie « verte ») entreposage d'hydrogène combustible

1.2.4.2.8. Environnement et écologie.

Diminution des émissions de dioxyde de carbone, production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale récupération et recyclage des ressources existantes, analyseurs chimiques spécifiques.

1.2.4.2.9. Défense.

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques, systèmes de surveillance miniaturisés, systèmes de guidage plus précis, textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.

1.2.4.2.10. Secteur industriel.

Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique.

1.2.5. Définition d'une couche mince.

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

1.2.6. Bref historique de l'application des couches minces.

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans les domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchives (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques La mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques puis électroniques.

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard 1958, utilisant grandement les matériaux en couches semi-conducteurs, des oxydes diélectriques.

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer comme exemple le semi-conducteur du groupe l'alliage dérivé le SiGe.

Chapitre I : Généralité

En ce concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes, cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et les compréhensions des propriétés des couches d'oxydes épitaxies semi-conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,.....

I.2.7. Bibliographie du matériau étudié.

I.2.7.1. Les propriétés structurales du CuO.

Des études sur la ténorite (CuO) ont été effectuées depuis la première décennie du siècle dernier. L'oxyde cuprique (CuO) est un semi-conducteur étroit de type p de bande interdite (1.2 - 1.85 eV), avec une structure cristalline monoclinique C2/c.

Les paramètres de la maille élémentaire du CuO sont ($a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$), cette maille comporte des ions Cu^{2+} coordonnés par quatre (4) ions O^{2-} dans une configuration planaire approximativement carrée.

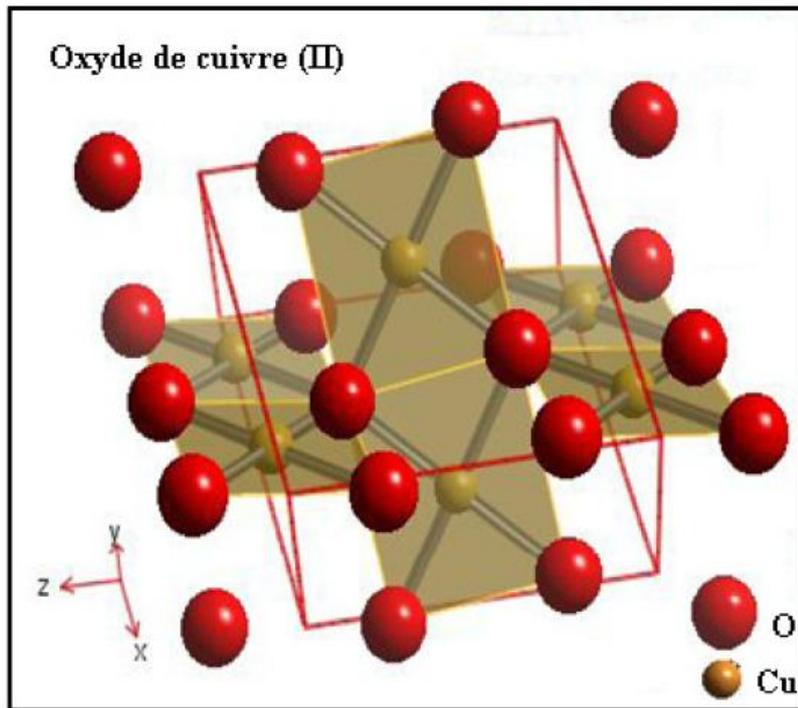


Figure I.14: Structure cristalline de CuO. Les atomes d'oxygène (grandes sphères rouges) et les atomes de Cu (petites sphères jaunes) [27].

Chapitre I : Généralité

I.2.7.2. Les propriétés physiques du CuO.

Quelques propriétés physiques de CuO sont représentées dans le Tableau I.1.

Densité	$\rho = 6,32 \text{ g/cm}^3$
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de la maille à la température ambiante	$a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'électron de la bande de Conduction	0.16-0.46 m_e
Masse du trou de la bande de valence	0.54-3.7 m_e
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
Longueur de la liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Largeur de la Bande interdite à la température ambiante (E_g)	1.2 eV

Tableau I.1: Propriétés physiques de CuO. [27]

I.2.8. Les applications des nano particules de CuO.

I.2.8.1. Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium.

Les micros batteries au Lithium sont destinées à une utilisation pour des applications très diverses telles que l'alimentation de capteurs ou d'étiquettes intelligentes, la sécurisation de cartes à puce [9].

Aujourd'hui la principale limitation des micros batteries au Lithium est leur capacité surfacique, celle-ci étant principalement limitée par la capacité volumique des matériaux d'électrodes positive, en générale inférieurs à $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$

Une nouvelle classe de matériaux d'électrode pour micro batterie au Lithium (Li- ion) regroupée sous nom de "matériaux de conversion" qui sont utilisés pour atteindre des capacités volumiques plus importantes. Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre le CuO, ce dernier possédant une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_v^{\text{theo}}(\text{CuO})= 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) est un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li .

Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion.

I.2.8 .2. Les nano fluides à base d'oxyde de cuivre.

I.2.8 .2.1. Augmentation de la conductivité thermique.

Les nano-fluides sont des solutions colloïdales composées de particules de taille nanométrique en suspension dans un liquide. Eastman et al [28] ont utilisé des nanoparticules de CuO, de diamètre 36nm avec une fraction volumique de 5% dans l'eau, ils ont obtenu une amélioration de la conductivité thermique de 60%, deux fois supérieure à la conductivité thermique obtenue dans les mêmes conditions avec des nanoparticules d' Al_2O_3 .

Lee et al. [29] ont mesuré la conductivité thermique de nano fluides en utilisant des nanoparticules de CuO de diamètre 18,6 nm dans de l'eau ou dans l'éthylène glycol. Ils ont relevé que la conductivité thermique du nano fluide utilisé augmente linéairement en fonction de la fraction volumique des nanoparticules.

Das et al. [30] ont refait les mêmes expériences développées pour des nanoparticules d' Al_2O_3 avec des nanoparticules de CuO. Ils ont retrouvé un résultat analogue, à savoir que la conductivité thermique du nano fluide étudié varie linéairement avec la température.

Li et Peterson [31] ont mené des expériences avec des nanoparticules CuO de diamètre 29nm dans l'eau pure avec une fraction volumique 10% et une température de 34.7°C. Ils ont relevé une amélioration de 52% de conductivité thermique du nano fluide.

Chapitre II

Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons les différentes méthodes de synthèse et de préparations des couches minces et en particulier la méthode de précipitation du procédé sol- gel, technique utilisée dans notre travail. Nous donnons un bref aperçu sur les études faites sur les nano particules d'oxyde de cuivre (CuO).

II.2. Les méthodes d'élaboration des couches minces.

II.2.1. Les méthodes de dépôt par voie physique.

II.2.1.1. L'évaporation sous vide (PVD).

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température.

Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et pour ainsi former une couche sur le substrat. Ils existent plusieurs méthodes pour chauffer le matériau (le schéma de principe est présenté sur la figure II.1). Parmi ces méthodes nous citons:

1. Le chauffage se fait par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire.
2. Le chauffage se fait à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et très énergétique de 5 à 10 KeV.
3. A l'aide d'un laser.

Le premier type de chauffage (par effet joule) sert à l'évaporation de matériau qui soit facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation des matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

II.2.1.1.1. La technique de dépôt par évaporation par effet Joule.

C'est la méthode la plus simple. Cette technique consiste à déposer dans un premier temps des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil du matériau à évaporer dans un creuset en tungstène, tantale, molybdène ou carbone. Le creuset est ensuite porté à haute température par effet Joule (par un courant électrique). Les grains fondent et le métal s'évapore.

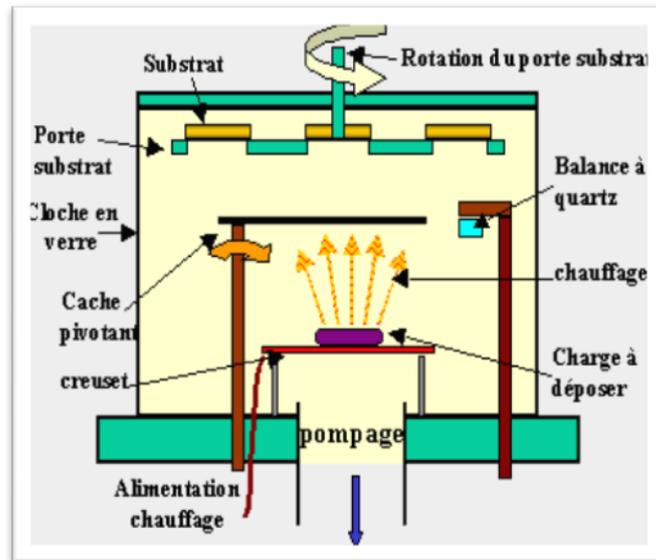


Figure II.1: Principe de l'évaporation thermique par effet joule.

II.2.1.1.2 .Evaporation par bombardement d'électrons.

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV. Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent: un filament en tungstène chauffé à hautes températures (de 2500 °C à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créée par une anode. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset. L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact. Le faisceau d'électrons peut fondre et évaporer tout type de matériau. En fait, seule la surface du matériau est en fusion. Le matériau en contact avec les parois du creuset est solide. Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté.

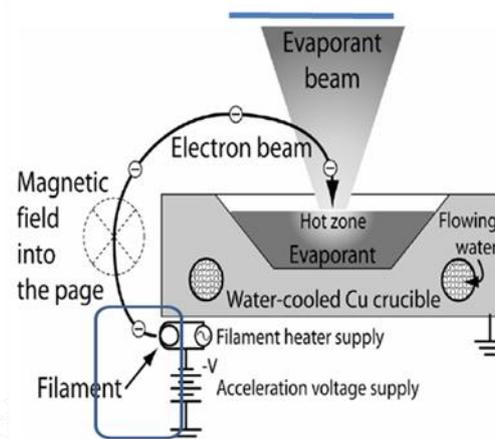


Figure II.2: Schéma d'un évaporateur par bombardement électronique

II.2.1.1 .3. L'ablation laser (Evaporation par rayon laser).

Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée. Il consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, puis de condenser les particules ionisées sur un substrat, un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une " plume " de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

II.2.1.2. La pulvérisation cathodique.

II.2.1.2.1. Le principe de la méthode.

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé.

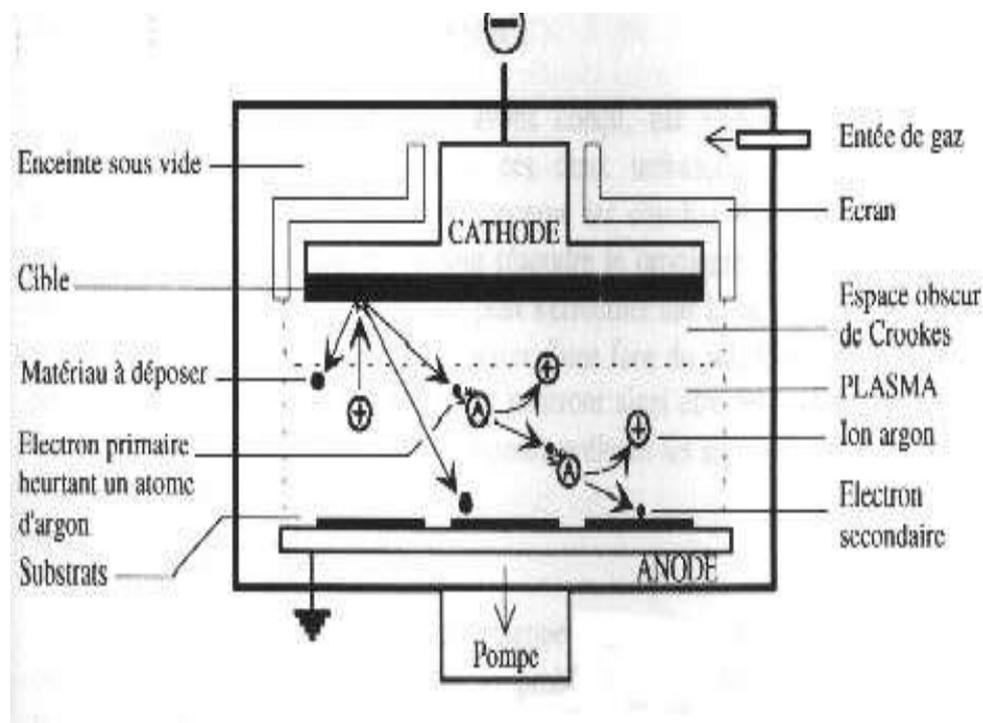


Figure II.3: Schéma d'une installation de pulvérisation.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

Les procédés de dépôt par pulvérisation se font en quatre étapes:

1) Des ions sont générés et dirigés vers la cible.

2) Les ions pulvérisent les atomes de la cible.

3) Les atomes éjectés diffusent vers le substrat.

4) Une partie des atomes pulvérisés se condensent à la surface du substrat pour former une couche mince.

II.2.1.2.2. Le plasma.

Le plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées, d'ions et d'électrons .

Les particules énergétiques utilisées pour pulvériser les cibles sont produites par un plasma. Un plasma est défini comme un gaz partiellement ionisé contenant un nombre égal de charges positives et négatives

II.2.1.2.3. Procédé diode « Deux électrodes ».

Dans ce procédé le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^2$ à $0,13$ Pa , au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrat, est placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse , la tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 k eV.

II.2.1.2.4. Le procédé diode DC.

La pulvérisation DC permet le dépôt de matériaux conducteurs. L'enceinte est équipée de deux électrodes: une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation et une anode placée en vis-à-vis à quelques centimètres (l'anode est généralement maintenue au potentiel flottant). Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat est fixé sur l'anode. Une différence de potentiel est appliquée entre la cible et le substrat, ce qui provoque l'ionisation du gaz de décharge dans des conditions de pression favorables. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon. Des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont alors créés. Ces électrons secondaires vont de nouveau entrer en collision avec d'autres atomes d'argon, créant de nouveaux ions argon et des électrons.

Le nombre de collisions ne cessant d'augmenter crée ainsi un plasma. Le gaz le plus souvent utilisé est l'argon du fait qu'il y a un faible potentiel d'ionisation, une masse atomique élevée et il est inerte chimiquement et relativement bon marché.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz ionisé (souvent Ar^+) et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. L'énergie cinétique des ions argon permet d'éjecter des ions, atomes ou molécules du matériau cible; il se produit une sorte de sablage à l'échelle atomique. Cependant, seuls les ions argon qui ont une énergie cinétique suffisante vont pouvoir arracher des particules de la cible. Ces particules vont alors subir des chocs avec les atomes et les ions d'argon présents dans l'enceinte. Leur libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression dans l'enceinte. Si la pression est trop élevée, le libre parcours moyen et l'énergie des particules arrivant sur le substrat sont faibles, ce qui réduit la densité des couches et surtout leur adhérence. Cependant, pour maintenir le plasma il ne faut pas que la pression soit trop faible. Un bon compromis consiste à travailler à des pressions comprises entre 0.05 Pa et 10 Pa.

II.2.1.2.5. La pulvérisation RF.

La pulvérisation DC de matériaux isolants provoque rapidement la polarisation de la cible. En effet, les ions Ar^+ vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne vont pas pouvoir être neutralisés par les électrons provenant du système extérieur et le plasma va disparaître. L'utilisation d'un courant alternatif permet d'alterner la polarité de la cible. Une fréquence de 13.56 MHz est utilisée. La polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. La pulvérisation radiofréquence permet le dépôt de matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

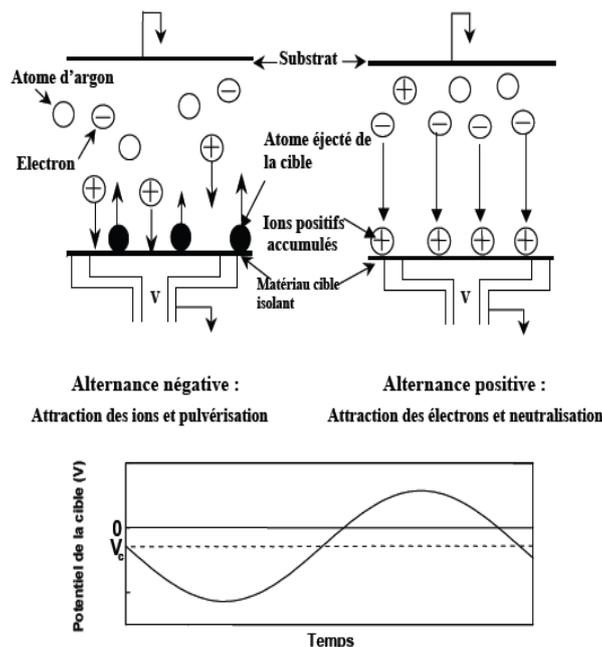


Figure II.4: Principe de la pulvérisation radio fréquence.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

II.2.1.2.6. La pulvérisation RF à cathode magnétron.

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en combinant un champ magnétique intense perpendiculairement au champ électrique. Le nombre de particules éjectées de la cible dépend du nombre d'ions Ar^+ présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique parallèle à la cathode (en plaçant des aimants sous celle-ci), les trajectoires électroniques vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Une zone de plasma intense est ainsi créée au voisinage de la cible.

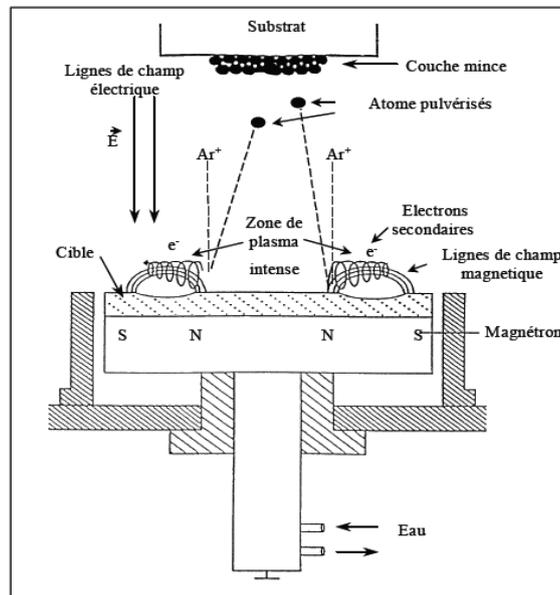


Figure II.5: principe de la pulvérisation radio fréquence à cathode magnétron

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

II.2.1.2.7. Effet Magnétron.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible (Figure II.6).

L'effet magnétron consiste en une décharge diode RC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement de la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique \vec{E} un champ magnétique \vec{B} , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

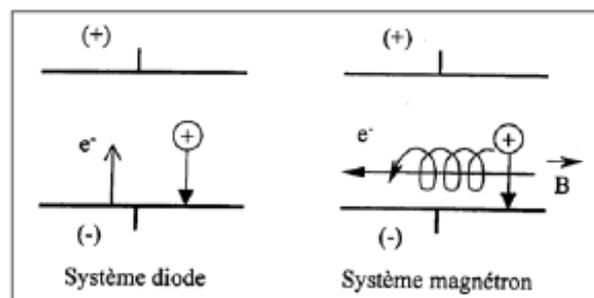


Figure II.6: Trajectoires électroniques pour les systèmes diode et magnétron

II.2.2. Les méthodes par voie chimique.

II.2.2.1. Le procédé CVD.

II.2.2.1.1. Le principe de la méthode.

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) est une technique utilisée dans l'industrie céramique depuis plus d'un siècle. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence (HF).
- Chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats de mauvaises conductions électriques [32].

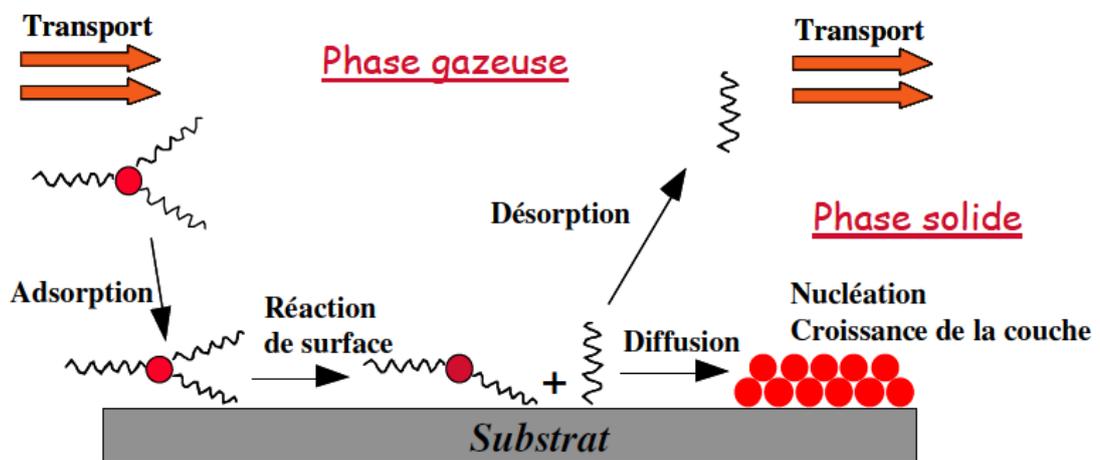


Figure II.7: Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les étapes individuelles du procédé CVD sont indiquées sur la Figure 1.6 et résumées dans la séquence suivante de dépôt :

1. Transport des réactifs à proximité du substrat.
2. Diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
3. Adsorption des réactifs sur la surface.
4. Réaction chimique sur la surface.
5. Migration sur la surface pour former des germes stables.
6. Désorption des produits de réaction.
7. Diffusion des produits volatils loin de la surface.
8. Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

9. Réactions en phase gazeuse (sous certaines conditions).

Chacune des étapes apparaît consécutivement. La plus lente sera l'étape limitante du mécanisme de dépôt. Trois régimes principaux de fonctionnement d'un procédé CVD sont ainsi mis en évidence :

Mécanisme contrôlé par le transport : l'étape d'alimentation en réactifs ou d'élimination des produits de réaction est l'étape la plus lente

Mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche limite : l'étape lente correspond à l'étape 2 ou 7.

Mécanisme contrôlé par la cinétique chimique: l'étape limitante est un processus de surface (étape 3, 4, 5 ou 6).

Le régime de contrôle cinétique est le plus propice à l'obtention de dépôts uniformes. Les paramètres principaux sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont :

- 1) La géométrie du four.
- 2) La nature chimique du précurseur gazeux.
- 3) Le débit des gaz (réactifs et dilution).
- 4) La pression totale.
- 5) La température des parois du four et du substrat.

Le régime de contrôle chimique est généralement à basse température et à basse pression pour des débits de gaz importants. La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre (Tableau II.1). Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme polycristalline ou monocristalline (croissance épitaxiale).

Ces familles de matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface comme la résistance à l'usure, au frottement ou à la corrosion. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés à des nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

II.2.2.1.2. Les différents types du procédé CVD.

Le procédé des dépôts à basse pression: **LPCVD** (Low Pressure CVD).

Le procédé des dépôts à haute pression: **HPCVD** (High Pressure Chemical Vapor Deposition).

Le procédé des dépôts à la pression atmosphérique: **APCVD** (Atmospheric Pressure CVD).

Le procédé **MOCVD** (MO: Metal Organic Precursor), l'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs:

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

Les procédés: **PECVD**, **MPCVD**, **RPECVD**, **LECVD** désignent des modes d'assistance énergétiques au procédé CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote -Plasma-Enhanced CVD, Laser -Enhanced CVD.

Avantages	Inconvénients
<p>Technique relativement facile à mettre en œuvre.</p> <p>Grande vitesse de dépôt.</p> <p>Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts.</p> <p>Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses.</p> <p>Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction.</p>	<p>Le substrat doit être chauffé.</p> <p>Toxicité et agressivité des précurseurs.</p> <p>Contamination en carbone (MOCVD).</p> <p>Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante.</p> <p>La CVD est une technique de dépôt onéreuse.</p>

Tableau II.1: Les avantages et les inconvénients du procédé (CVD)

II.2.2.2. La Méthode spray.

La méthode spray est une méthode qui consiste à réaliser une solution de deux ou plusieurs composés réactifs, qui est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée [33].

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

II.2.2.3. Le procédé sol –gel.

II.2.2.3.1. Généralité sur la méthode sol –gel.

Dans cette partie, nous décrivons les principes de base qui ont servi à l'élaboration par voie sol -gel, la méthode que nous avons choisie pour préparer nos matériaux.

Le procédé sol -gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre, il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtement tels que les couches minces d'oxydes de cuivre.

Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté aux matériaux réalisés, la possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température

sur des supports sensibles à la chaleur, il permet aussi le dépôt de couches minces sur deux faces du support en une seule opération, la réalisation des dépôts multi-composants en une seule opération. On peut déposer des couches aussi bien sur de grandes que sur de petites surfaces, et on peut fabriquer sur mesure leurs microstructures.

- Le procédé sol - gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse -condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial.

II.2.2.3.1.1. Les différentes étapes du procédé sol-gel.

Le principe de la voie sol -gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film sol- gel s'effectue en trois étapes:

- La première est l'élaboration d'une solution d'oxydes métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

II.2.2.3.1.2. Préparation de la solution de la déposition.

La solution de départ est constituée en générale par un précurseur, un solvant (en générale un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

et alors dicté par les propriétés chimiques des précurseurs. Ce dernier étant le composé centrale de la solution.

Mécanisme réactionnels.

Par voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes, qui sont des précurseurs organométalliques, de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Un des intérêts, de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides, pour ce dernier cas les précurseurs sont dans la majorité solubles dans des solvants ordinaires.

Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau, en premier lieu intervient la réaction d'hydrolyse des groupements alkyles en présence de l'acide comme catalyseur puis vient la réaction de condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

a) L'hydrolyse.

Les précurseurs que nous venons de décrire sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans les réactions sol-gel que nous décrivons la deuxième étape (l'hydrolyse) du procédé sol-gel, en prenant l'exemple d'alcoxydes métalliques de coordination quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alcoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction :



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par les groupes OH . L'alcoxyde peut également rester partiellement hydrolysé.

b) La condensation.

Ces molécules hydrolysées (partiellement ou totalement) peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool :



Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation : si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée "alcoxolation".

Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur la (Figure II.8) ou les réactions a, b et c sont définies comme suite :

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

- Dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal de la molécule MOR (addition nucléophile).
- Puis il s'opère un transfert de proton H^+ dans l'état de transition de l'oxygène du groupe MOR.
- Enfin le groupe HOR protoné ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et de monomère XOM est formé.

Donc si X est un groupe de métal, la réaction est une condensation. Si X est un proton H^+ la réaction est une hydrolyse.

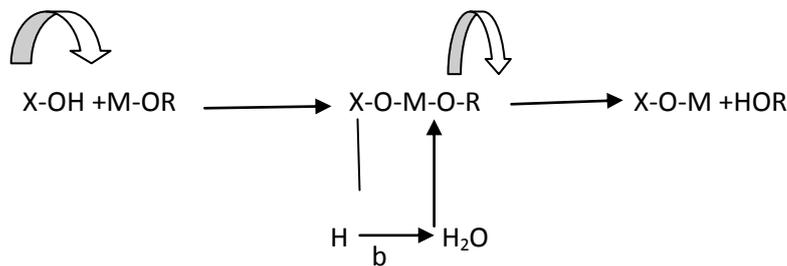


Figure II.8: Réaction de substitution nucléophile .

Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réaction de poly condensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques, autrement dit chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de métal est un réseau d'oxyde se forme.

II.2.2.3.2. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces.

II.2.2.3.3. La méthode de centrifugation ou spin - coating.

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés, elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 , cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases.

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation.
- La rotation à la vitesse constante permet l'éjection de l'excès sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film déposé.

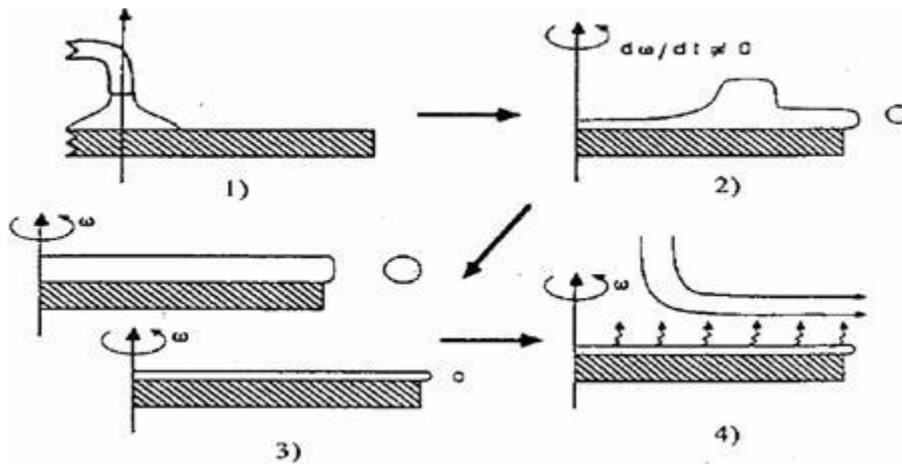


Figure II.9: Les quatre étapes du dépôt par centrifugation.

II.2.2.3.4. Méthode de trempage ou dip-coating.

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans les conditions stables et très contrôlées pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat, à la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

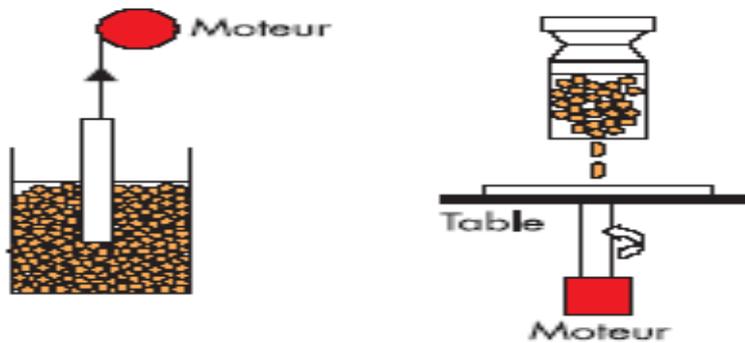


Figure II.10 : a) Trempage/retrait

b) Enduction centrifuge

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

II.2.2.3.5. Choix des substrats.

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico- chimiques des couples substrat /sol et substrat / matériau à déposer, pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le seconde couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits.

II.2.2.3.5 .1. Les lames de verre.

Les lames de verre, ces substrats sont ceux qui sont les plus couramment utilisés pour les essais vu leur faible cout, leur l'indice de réfraction, est de 1,513 à la longueur d'onde de 632,8 nm, cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de l'ordre de 500C°.

II.2.2.3.5 .2. Les lames de pyrex.

Les lames de pyrex sont les substrats dont la température de ramollissement se situe vers 650 °C; leur indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de l'ordre 1,472 à la longueur d'onde de 632,8 nm.

II.2.2.3.5 .3. Les lames de silice pure.

Elles sont utilisées pour des recuits supérieurs à 650 °C puisque leur température de fusion est de 1200 °C . l'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1,457, toujours à la longueur d'onde de 632,8nm.

II.2.2.3.5 .4. Le silicium monocristallin (100).

Ces substrats présentent un excellent état de surface et plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que pour la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée a' étudier dans ce domaine de longueur d'onde (visible).

II.2.2.3.6. Le traitement thermique.

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie de deux autres opérations : le séchage et le recuit .Le séchage s'effectue à 100 °C , il a pour but d'éliminer la quasi- totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film dense. Ces deux opérations nécessaires

à l'obtention de couches minces de bonne qualité, ce traitement thermique fait changer les propriétés structurales des matériaux utilisés, c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques doivent être réaliser afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se fait à une température fixe pour un solvant

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

donné, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de températures et sur des durées variables.

II.2.2.3.7. Le séchage des couches minces.

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide - vapeur à l'intérieur des pores.

II.2.2.3.8. Le recuit des couches minces.

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit présente deux fonctions principales:

L'élimination des espaces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de types Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C, dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espaces carbonés, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injectée dans le four pendant le recuit. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit, cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume, celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficient de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat qui est beaucoup plus épais que la couche, il va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant collée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film.

De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

II.2.3. Etudes faites sur les nano particules d'oxyde de cuivre.

La synthèse des nanostructures d'oxydes métalliques présente de considérable intérêt en raison de leurs propriétés fondamentales et des applications technologiques importantes, à cause de la variété et de la stabilité structurale des oxydes métalliques, ils sont actuellement considérés comme les meilleurs soutiens des catalyseurs hétérogènes.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

L'oxyde cuprique (CuO) est un semi-conducteur de type p, il est utilisé comme catalyseur, détecteur de gaz, pour l'oxydation du CO et dans divers catalyseurs hétérogènes, à cause de sa basse bande interdite et son activité catalytique élevée, et à cause de sa nature non-toxique et son prix accessible.

Pendant ces dernières années, la recherche intensive s'est concentrée sur le contrôle de la forme des nanoparticules de CuO. Shutesh Krishnan et al, ont synthétisés le CuO nano spiral via la technique de l'explosion du fil pulsé [34].

Mohammed Suleiman et Muath Mousa, ont synthétisé le CuO avec trois formes différentes, qui changent au cours de la réaction, ils ont observés le CuO sous la forme de nano aiguilles, qui changent et prenant la forme de nano fibres, et en suite ils adaptent la forme de plaquettes, pour atteindre ces résultats ils ont utilisés la méthode de l'explosion de fil pulsé [35].

S. R. Thakare, N. T. Khaty, et al, ont élaborés le CuO en forme de nano sphères par la méthode de chimie douce [36].

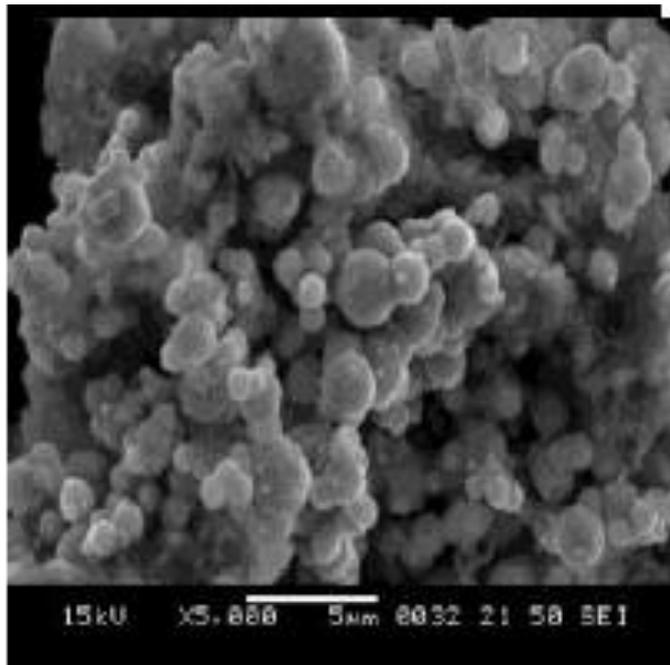


Figure II.10: Image du MEB des nanoparticules de CuO [36].

-Le CuO sous forme rectangulaire a été synthétisé par Amrut.S.Lane et al via le procédé de précipitation, ils ont utilisés un milieu contenant la solution d'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et l'acide acétique glaciaire, le mélange est chauffée à 100°C avec agitation magnétique puis il ont ajoutés un hydroxyde de sodium (NaOH) au dessus de la solution sous chauffage jusqu'à atteint le $\text{pH}=6-7$, ils ont observés une grande quantité de précipité noir due à la formation des nano particules de CuO, le

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

précipité obtenu est centrifugé ,lavé 3-4 fois avec de l'eau distillée puis séché à l'air pendant 24h .

Les nano particules préparées sont de forme rectangulaire avec une taille de 8nm et une largeur de bande interdite (gap) de 3,5 eV [37].

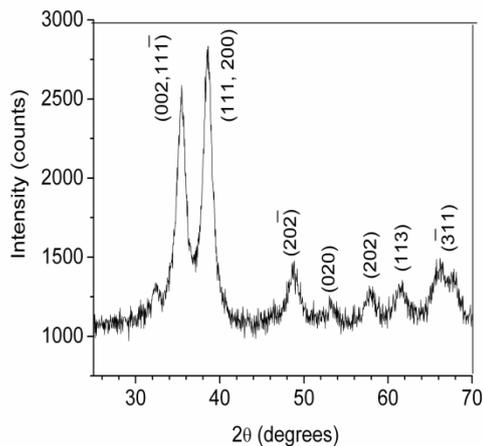


Figure II.11 : Spectre DRX des nanoparticules CuO [37]

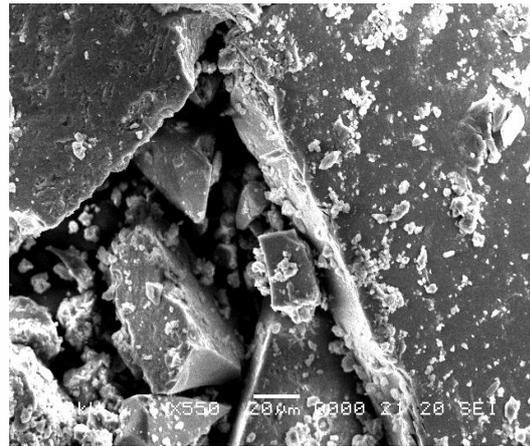


Figure II.12 :

Image MEB des nanoparticules de forme Rectangulaire [37].

Des nano particules de CuO ont été synthétisés par Miss Ritu, via une méthode chimique simple et efficace, ils ont utilisés une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)$ comme précurseur avec une solution aqueuse d'ammoniaque, l'étude structurale montre que les nano particules préparées ont une structure monoclinique avec une taille variant entre 12nm et 35nm [38].

P Mallick et S. Sahu, ont synthétisé des nano particules de CuO par la procédé sol-gel ,en utilisant le précurseur $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de l'éthanol comme solvant à une température de 50 °C. La solution obtenu est laissée vieillir pendant un jour pour la formation du gel, ils ont obtenu un précipité noir indiquant la formation du précipité le CuO, pour voir l'effet de solvant sur les propriétés structurales et optiques, ils ont utilisés du propanol comme solvant à la place de l'éthanol pour la préparation des nano particules.ils ont trouvés les résultats suivants:

-Par la première méthode en utilisant l'éthanol comme solvant la taille des nanoparticules obtenue est de 28,57 nm avec une bande interdite directe (gap) de 3,57 eV, et indirect de 1,18eV.

Chapitre II : Les Méthodes de Synthèse des Couches Minces

-Par la deuxième méthode avec le propanol comme solvant la taille des nano particules obtenues est de 36,76 nm et une bande interdite directe de 3,57 eV et indirecte de 1,21 eV [39].

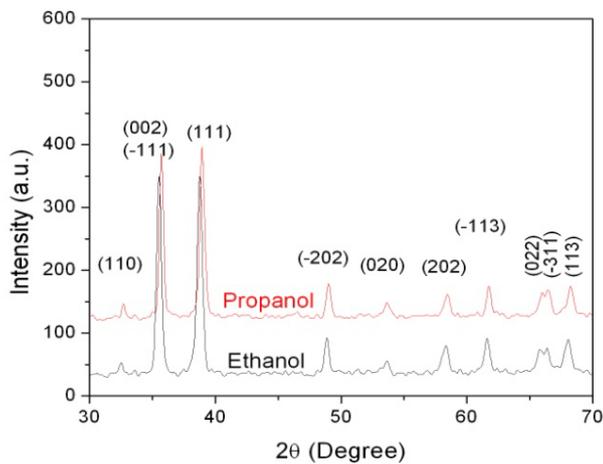


Figure II.13 : Diagramme DRX de NCs

Synthétisés par voie sol gel avec les
selon le solvant utilisé Éthanol
ou Propanol [39].

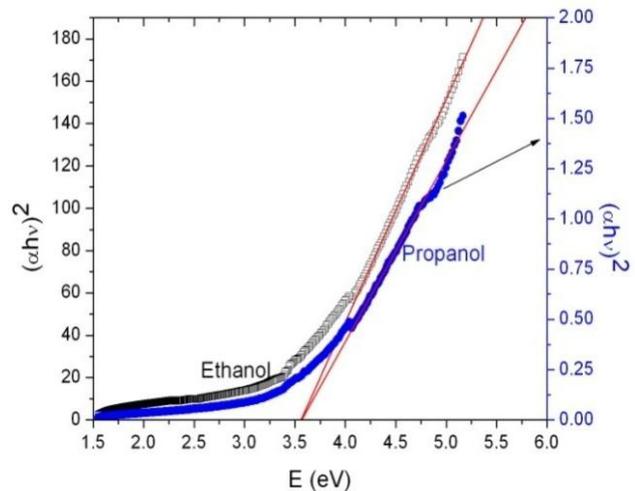


Figure II.14 : Spectre d'absorption en fonction de l'énergie des NCs pour les deux solvants [39].

Lucile Martin dans son travail de thèse, a élaboré des couches minces de CuO, par la méthode de pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de cuivre commerciale (de 7,5 cm de diamètre) dans la pureté est 99,997%, sous atmosphère réactive d'argon et d'oxygène, l'enceinte de pulvérisation est mise sous vide à une valeur de 4.10^{-5} Pa, Grâce à une pompe turbomoléculaire.

L'analyse morphologique par le MEB des couches minces révèle une forme colonnaire qui suggère l'empilement de plaquette avec un diamètre moyen d'environ 100 à 150 nm pour les couches minces préparées à 350°C, et les couches minces préparées à TA présentent des colonnes en forme bâtonnet, avec diamètre de 70 nm [40].

Chapitre III

La Partie Expérimentale

Introduction

Ce chapitre comporte deux parties:

- la première partie est dédiée à la description de l'appareillage utilisé pour la réalisation des différents dépôts, aux différentes étapes et aux conditions expérimentales suivies dans ce travail.
- la deuxième partie porte sur les techniques utilisées pour la caractérisation de nos poudres et couches minces.

III.1. Partie expérimentale.

III.1.1. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) par Sol -Gel.

III.1.1.1. Montage expérimental utilisé.

Un des avantages de la méthode sol- gel (chimie douce) est la simplicité du procédé expérimental, qui nécessite un matériel de base constitué des éléments suivants :

- Une fiole jaugée.
- Une pissette.
- Une éprouvette graduée en ml.
- Une balance électronique.
- Une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- Un régulateur de température lié à un thermocouple connecté à un afficheur permettant d'ajuster la température du milieu réactionnel.
- Un barreau aimant.
- Du papier filtre.

III.1.2. Première méthode de préparation de la poudre de CuO.

Dans cette première méthode, le précurseur utilisé est une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le Chlorure de cuivre bi hydraté avec une concentration de 0,2M (0,2 mol/L).

III.1.2.1. Préparation des solutions.

III.1.2.1.1. Solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Une quantité de chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3,4 g) en poudre est dissoute dans 100 ml d'eau distillée, la solution résultante est agitée pendant 5 minutes à la température ambiante pour homogénéiser la solution, pour obtenir une solution finale avec une concentration $C = 0,2 \text{ mol/L}$.

III.1.2.1.2. Solution de NaOH.

Une quantité de 3,2 g d'Hydroxyde de sodium (NaOH) est dissoute, à la température ambiante, dans 100 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration

$C = 0,8 \text{ mol/L}$.

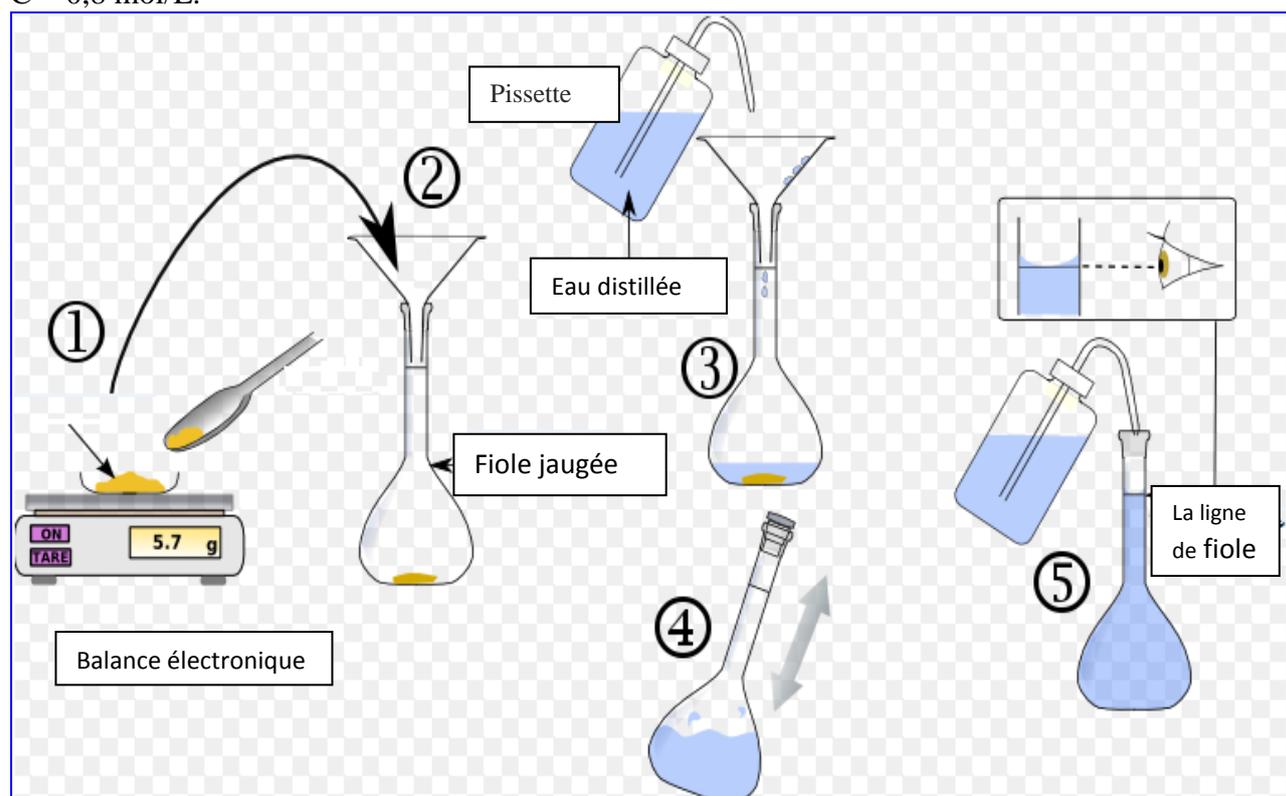


Figure III.1: Schéma présentant la méthode de préparation des deux solutions.

II.1.2.2. Méthode de préparation de la poudre de CuO.

Dans cette méthode, un volume de 100 ml de la solution de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,2M, qu'on a préparée et mis dans un bécher de 250 ml, à laquelle on ajoute 1 ml d'acide acétique (CH_3COOH), le mélange est porté à une température de 100°C , sous agitation magnétique, pendant une demi-heure.

Au cours du chauffage on rajoute la solution de l'hydroxyde de sodium (0,8M) (qui joue le rôle d'agent) petit à petit on observe une transformation de la couleur du mélange, pour aboutir en fin de réaction une couleur verte foncée et qui à la fin vers le noir. L'apparition du précipité noir met en évidence la formation de l'oxyde de cuivre [41].

III.1.3. Deuxième méthode de préparation de la poudre de CuO.

Dans cette méthode on utilise comme source de Cuivre (Cu) l'acétate de cuivre le $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PM}=199,634\text{g/mol}$ ayant une température de fusion de 115°C , que nous faisons dissoudre dans un solvant le DMF ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{OH})$), de poids moléculaire $\text{PM}=73,094\text{g/mol}$ et de température d'ébullition 153°C [42].

Le processus de préparation est comme suit:

- Dans un Becher On fait dissoudre 2,4 g d'acétate de cuivre dans 50 ml de DMF qu'on soumet à une agitation magnétique à la température ambiante pendant 20 minutes pour homogénéiser la solution.
- La solution aussi obtenue est mise dans un ballon, ce dernier baigne dans un bain d'huile porté à la température de 105°C .

L'ensemble (ballon dans le bain d'huile) est posé sur une plaque chauffante qui est portée à la température de 105°C .

Aux premières gouttes du reflux, situé au voisinage de la température de fusion de l'acétate de cuivre soit 115°C , on stabilise la chauffe entre la température $T^\circ = 105^\circ\text{C}$ et 110°C et on fixe un palier de température entre 105°C et 110°C .

- Après une heure de chauffe dans l'intervalle de température fixé précédemment, la solution tourne vers le vert foncé (vert noir).

La synthèse est réalisée pendant 5 heures de temps, après les deux premières heures de synthèse on remarque la formation au fond du ballon d'un dépôt de couleur verte très foncée tirant vers le noir, après une durée de 5 heures on remarque au fond du ballon la formation d'un précipité noir, la preuve manifeste de la formation du composé d'oxyde de cuivre CuO.

Le composé obtenu après un vieillissement de quelques jours se présente sous la forme d'une poudre noire poly cristalline. Cette poudre, avant qu'elle soit soumise aux diverses analyses et investigations, est d'abord:

Chapitre III : Partie Expérimentale

- Etuvée à la température de 100°C pour éliminer la partie du solvant existant dans la poudre (c'est un séchage), (faire évacuer l'hydrogène dans notre cas).
- Cet étuvage est suivi par un recuit à 450°C pour permettre la cristallisation et la purification du composé recherché, le CuO.

III.2. Techniques de caractérisation.

Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation de nos échantillons, dans ce qui suit, nous allons rappeler les principes de fonctionnement de ces techniques en indiquant les conditions de mesure pour chaque méthode.

III.2.1. Technique de caractérisation structurale.

III.2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX).

Cette technique permet de déterminer la structure cristalline (paramètres de la maille), la composition et la taille des grains de nos échantillons, les nano-poudres d'oxyde de cuivre.

Les rayons X comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent une variation du nuage électronique par apport aux noyaux dans les atomes, ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquences.

Ce phénomène est appelé diffusion cohérente de Thomson (1898). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström (Å°)).

Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives, selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou un autre flux faible ces variations dépendent des directions qui forment le phénomène de diffraction des rayons X [43].

Ce phénomène a été découvert par Max Von Loue, et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg. L'idée d'utiliser les rayons X pour caractériser une poudre a été développée au début du XX^{ème} siècle en 1919 par Peter Debye et Paul Scherrer.

III.2.1.1.1 Le principe.

Les directions dans les quelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction" peuvent être déterminer par la loi de Bragg donnée par l'équation suivante:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

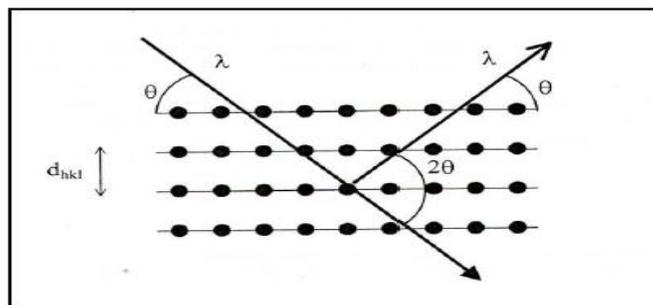


Figure III.4: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Chapitre III : Partie Expérimentale

θ_{hkl} : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre les plans diffractants.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

n : L'ordre de la diffraction.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de marque (Bruker D8 Advance) du laboratoire de physique des matériaux de l'université Farhat Abbas de Sétif. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,5406\text{\AA}$) alimentée par générateur tension -courant de 22KV-15A. Le pas en 2θ utilisé est de 0.05° , les spectres de diffraction X de nos matériaux ont été réalisés dans la frange d'angles de 20° à 80° .

La nature de la structure cristalline de nos échantillons est déterminée par la comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références des bases de données les fiches JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards).

La taille des cristallites dépendent d'une manière générale du profil des pics de diffraction (forme, largeur et intensité). Dans le cas de nanoparticules la diffraction des rayons X de cette entité donne un spectre de diffraction présentant des pics larges (qui s'affinent avec l'augmentation de la taille). A partir du spectre de diffraction des rayons X, il est possible d'évaluer la taille des cristallites. Pour cet effet on doit se référer à la position angulaire et à la largeur à mi-hauteur (FWHM=Full Width at Half Maximum) des plans de diffraction moyennant l'usage de la formule de Scherrer donnée par l'équation suivante:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

D: désigne la taille des cristallites (nm).

λ : longueur d'onde des rayons X (nm).

K: le facteur de forme (K=0,9) dans notre cas en supposant que les grains sont de forme sphérique (isotrope) .

θ : l'angle de diffraction (en radian)

β : La largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (en radian).

III.2.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

La spectroscopie d'absorption IR consiste d'étudier des photons absorbés qui sont caractéristiques des liaisons et des molécules présentes dans le milieu sondé.

III.2.1.2.1. Principe de la technique.

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire μ formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration Centro-symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR [44].

III.2.1.2.2. Conditions expérimentales.

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un Spectrophotomètre IR à transformée de Fourier de marque Shimadzo et de modèle FTIR 8400 S au Laboratoire d'analyse chimique, Faculté de science université Ferhat Abbas de Sétif.

Les échantillons sont analysés dans la gamme de fréquence $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec une source irradiant dans le moyen IR.

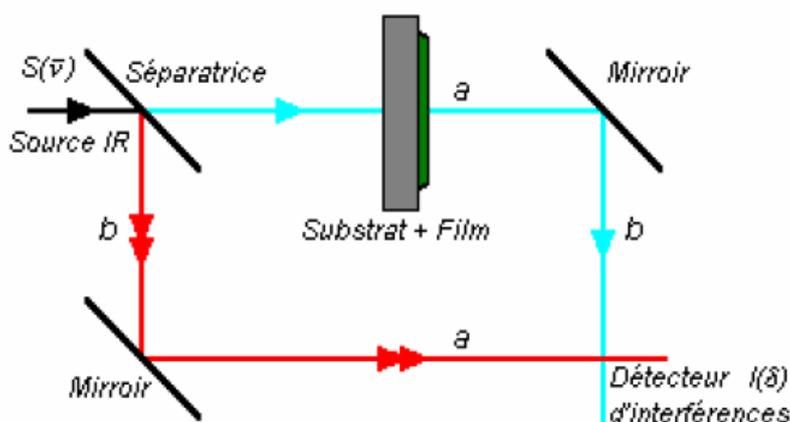


Figure III.5: Spectrophotomètre Infrarouge le faisceau infrarouge est divisé en 2 faisceaux d'égale intensité par une lame séparatrice.

III.2.1.3. Microscopie électronique à balayage.

III.2.1.3.1. Principe.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon.

-Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure III.7), sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [45].

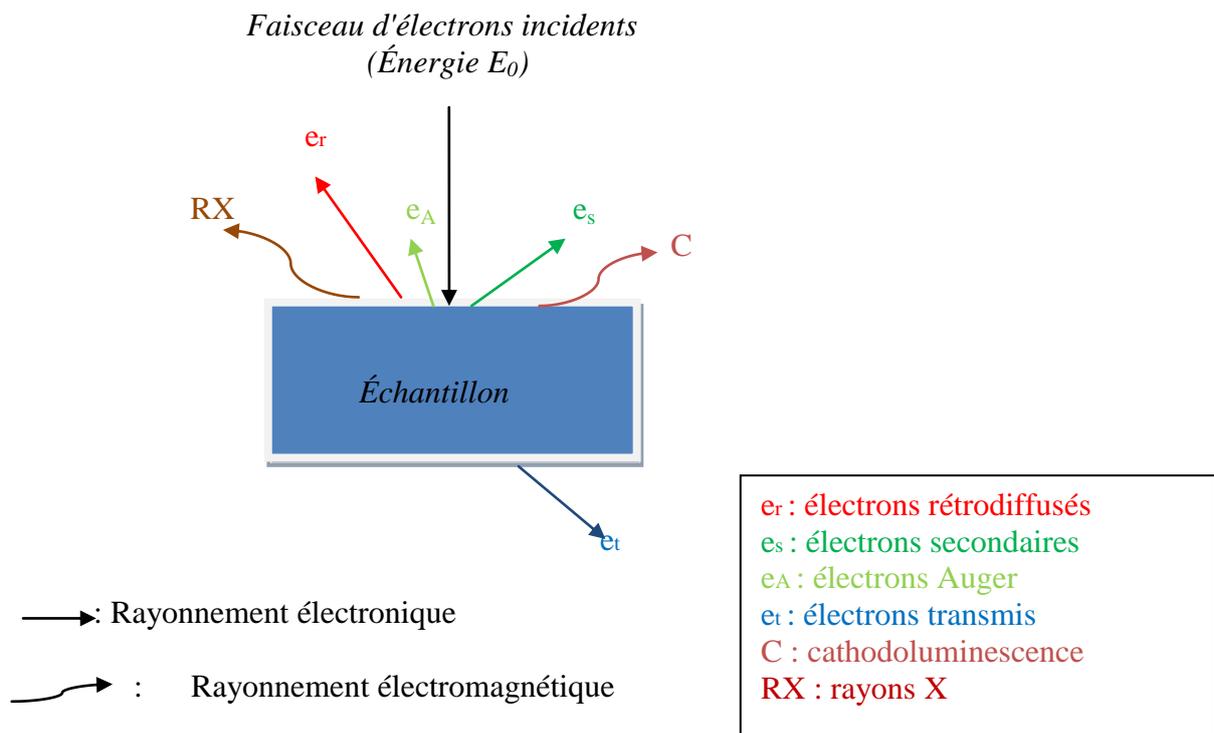


Figure III.6: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission d'électrons secondaires et l'émission des rayons X.

Chapitre III : Partie Expérimentale

-Émission d'électrons secondaires.

Dans ce cas d'émission d'électrons secondaires, il s'agit en fait d'électrons arrachés par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution en profondeur (3-5 nm).

-Émission de rayons X.

Dans le cas d'émission de rayons X le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence secondaire. Elle est, en général, supérieure au micromètre.

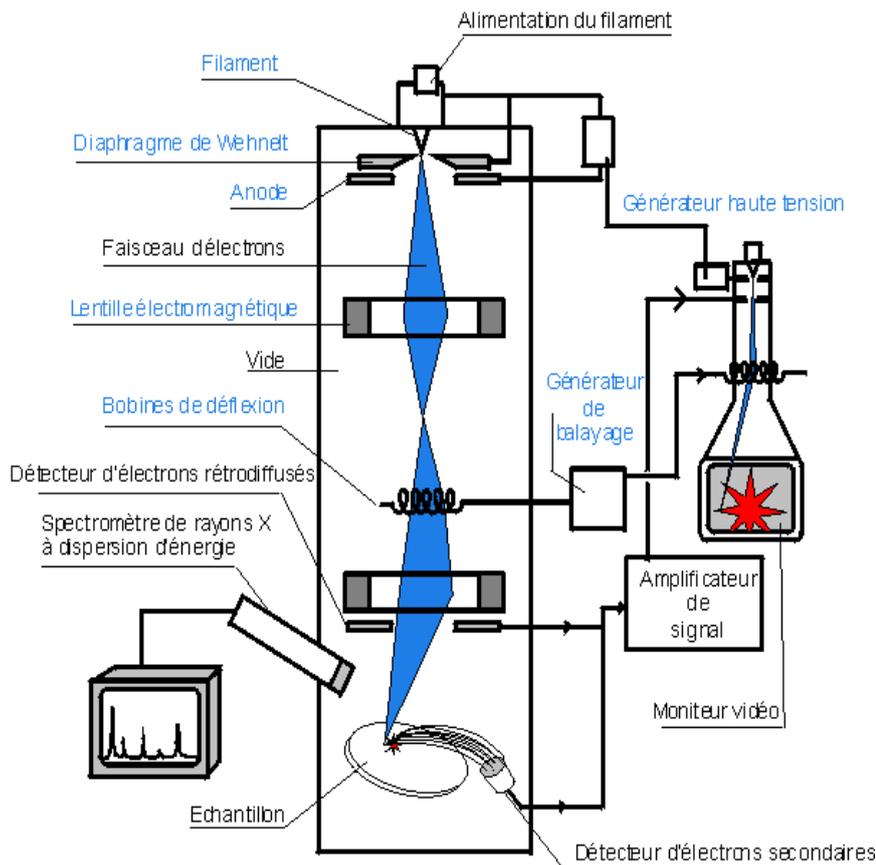


Figure III.7: Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.2.1.3.2. Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS).

Dans cette méthode d'analyse le faisceau de rayons X émis par un échantillon est poly énergétique que la cible soit monoatomique ou polyatomique (les raies d'émission X regroupées en séries ont des énergies très voisines). Les raies d'émission X émises dépendent de la nature de l'échantillon. Pour identifier les éléments de l'échantillon, il faut effectuer une dispersion en énergie du faisceau de rayons X émis. Ces raies sont captées avec un détecteur spécifique. Il s'agit d'un détecteur à semi-conducteur (silicium dopé au lithium) capable de mesurer l'énergie de chaque rayon X avec une bonne précision.

L'étude de la morphologie de nos dépôt et l'analyse EDS ont été effectuées par un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Jeol: JSM-7001F de l'université Ferhat Abbas Sétif.

III.2.2. Caractérisation optique.

III.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

III.2.2.1.1. Le principe de la spectroscopie UV-Visible.

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules, un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un autre de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Les mesures de l'absorption optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre de marque (Perkins lambda 19, du laboratoire Moltech, Université d'Angers, France) dont la Gamme spectrale s'étalant sur un domaine des longueurs d'onde de 190 nm à 3200 nm.

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon, la référence et le système de mesure comme le montre La Figure(3.8). A La sortie de la source, la lumière est poly chromatique, un monochromateur a pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la lame de mesure où l'échantillon est placé soit la lame de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

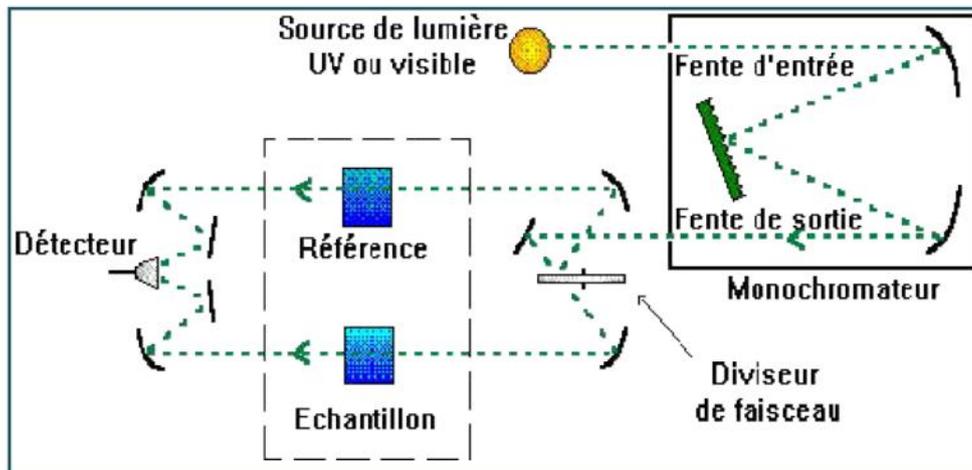


Figure III.8: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

III.2.2.2. Détermination du gap optique.

La détermination du gap optique pour les matériaux à étudier se fait à l'aide de deux méthodes différentes.

La Première méthode:

La méthode de la deuxième dérivée consiste à déterminer la valeur du gap optique en traçant la deuxième dérivée d'absorption optique en fonction d'énergie des photons le maximum de l'énergie absorbée correspondant à la première transition représentant le gap optique est déterminé à l'aide de la valeur minimale de la courbe représentant la dérivée seconde .

$$E_g = \frac{h c}{\lambda_{\min}} = \frac{1240}{\lambda_{\min}} \text{ (eV)} \quad \text{(III.3)}$$

Avec:

E_g : le gap optique en (eV)

h : la constante de Plank .

C : la vitesse du lumière dans le vide.

La deuxième méthode :

Dans cette méthode La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [46].

Ou E_g relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante:

$$\alpha \text{ hv} = A (\text{hv} - E_g)^m \quad (\text{III.4})$$

avec

α : est le coefficient d'absorption exprimé par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

Ou:

T: est la transmission

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

E_g : est le gap optique exprimé en (eV).

hv: est l'énergie des photos incidents en (eV).

m = 2 pour un gap direct.

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha \text{ hv})^2$ en fonction de hv et en extrapolant jusqu'à $(\alpha \text{ hv})^2 = 0$.

Chapitre IV

Résultats

et

Discussions

Introduction;

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations des poudres et des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par les techniques d'analyses déjà mentionnées dans le troisième chapitre, tout en essayant de faire une corrélation entre ces résultats et pour leurs donner des interprétations physiques.

Ce chapitre comporte deux parties:

- La première partie concerne les résultats obtenus pour les poudres et couches minces d'oxyde de cuivre préparées à l'aide du précurseur $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chlorure de cuivre bi hydraté).
- La deuxième partie concerne les résultats obtenus pour les poudres et les couches minces d'oxyde de cuivre préparées à l'aide du précurseur l'acétate de cuivre $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

IV.1. Poudres et couches minces d'oxyde de cuivre préparées avec le précurseur $(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$.

IV.1.1. Propriétés structurales.

IV.1.1.1. Caractérisation par diffraction de rayons X.

Cette étude a pour but de préciser la structure des poudres élaborées et de mesurer la taille des cristallites. Les conditions de mesure ont été présentées dans le chapitre III. Les spectres de diffraction des rayons X des différentes poudres de CuO élaborées à la température ambiante (sans recuit), des poudres recuites à $T=100^\circ\text{C}$, et celles recuites à $T=450^\circ\text{C}$ sont présentés successivement sur les figures (fig IV.1, fig IV.2 et fig IV.3) ci-dessous.

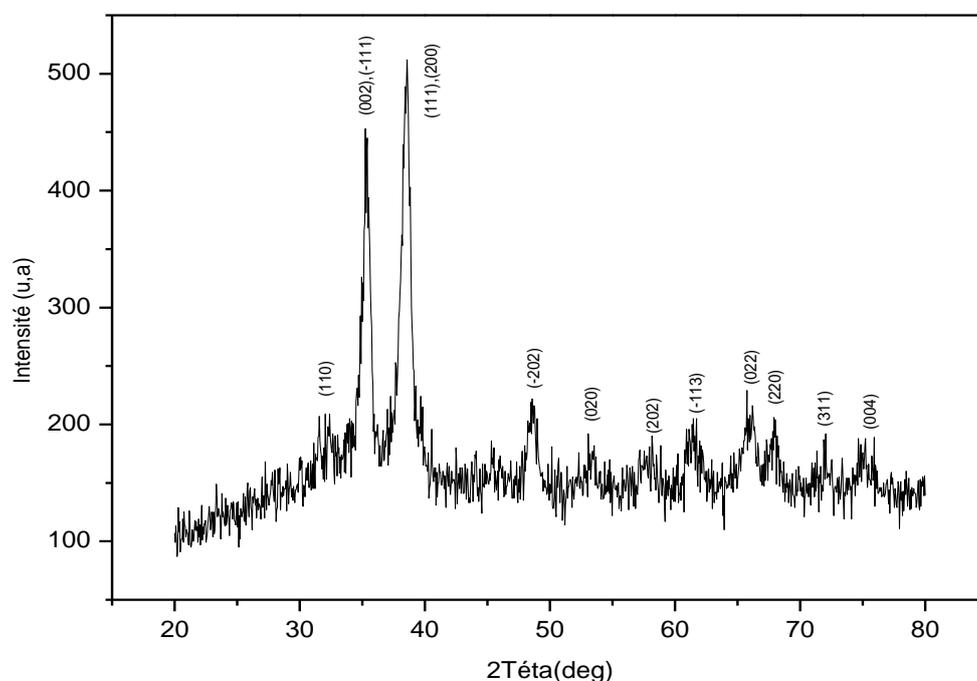


Figure IV.1: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre CuO brute après broyage.

Chapitre IV: Résultats et discussions

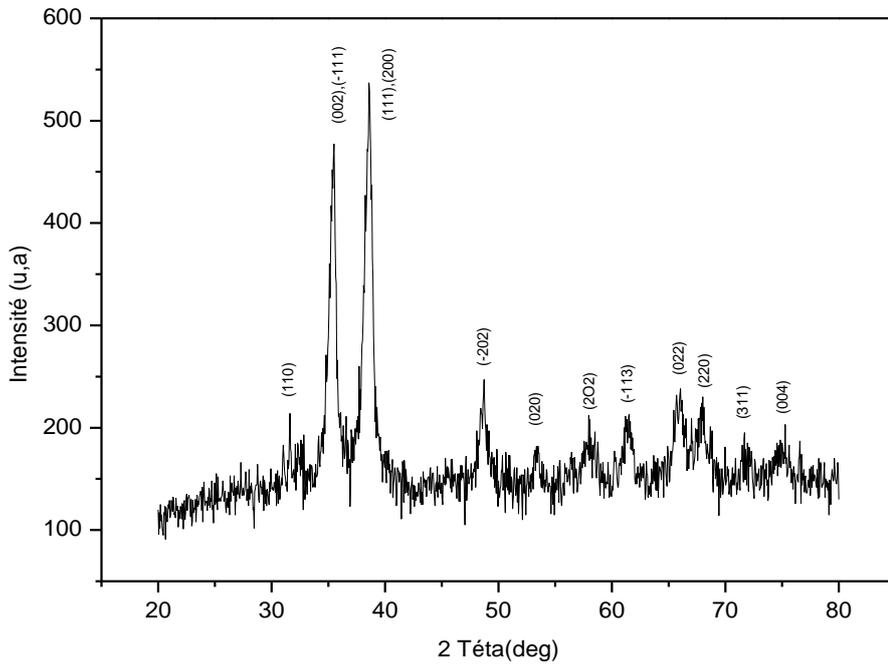


Figure IV.2: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre CuO recuite à 100°C

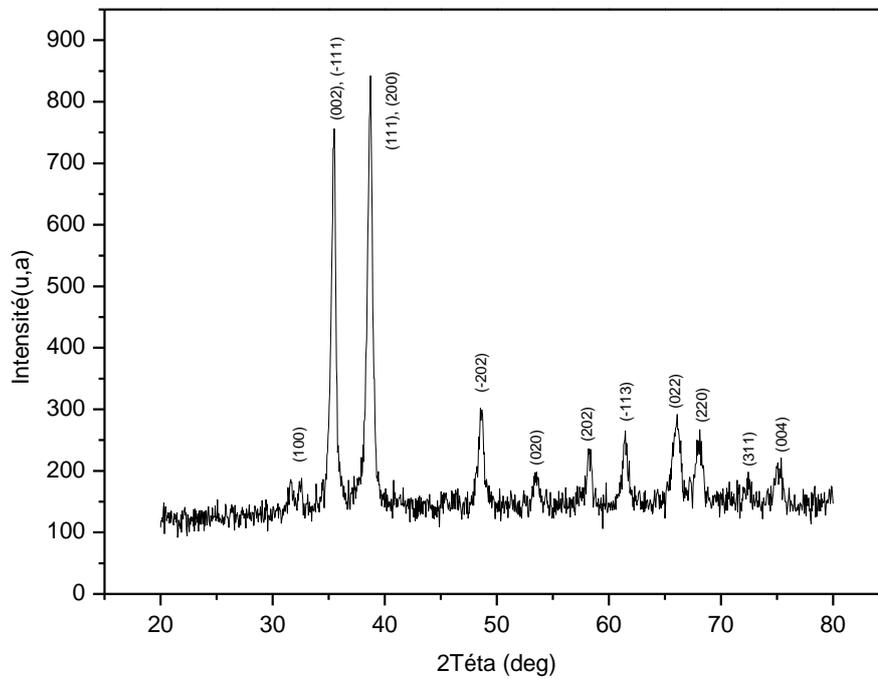


Figure IV.3: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre CuO recuite à 450° C.

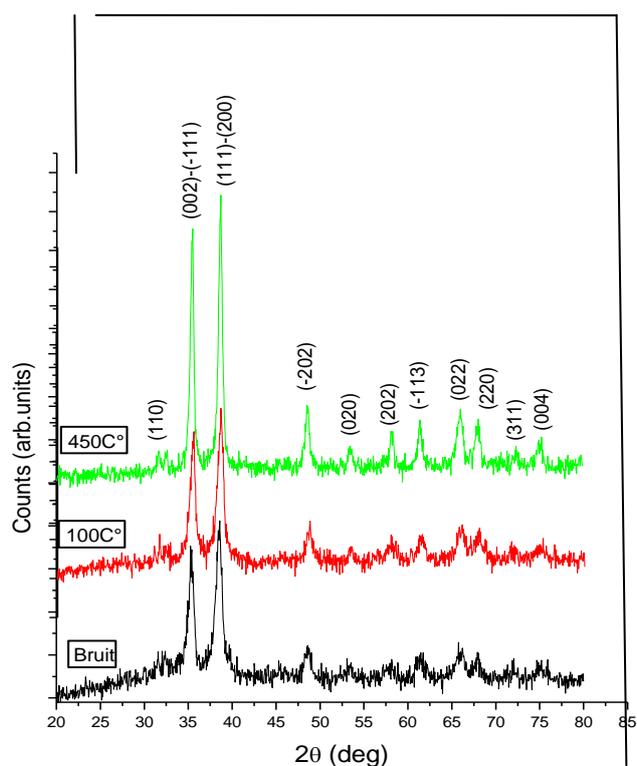


Figure IV.4: Spectre de DRX de poudres CuO à différentes températures de recuit.

A partir des spectres de diffraction des rayons X on peut remarquer une bonne résolution des pics ce qui témoigne de la bonne qualité des cristallites pour les trois différentes poudres de CuO.

D'après les spectres de diffraction des rayons X on peut déduire que la poudre de CuO préparée présente une phase monoclinique ayant une symétrie du groupe d'espace ($C2/c$), et ce par comparaison avec la base de données (fiche ASTM N°41-0254 avec les paramètres de maille: $a=4,685$, $b=3,423$, $c=5,132$ et $\beta=99,52^\circ$).

En ce qui concerne les poudres de CuO recuites aux températures 100 et 450°C ,

les trois pics les plus intenses, situés aux positions de diffractions $2\theta = 38,68^\circ$ correspond simultanément aux plans de diffractions (-111) et (002) ; $2\theta = 35,52^\circ$ correspond aussi simultanément aux plans de diffractions (111) et (200), l'angle $2\theta = 48,68^\circ$ correspond au plan de diffraction (-202).

En ce qui concerne les poudres de CuO sans recuit (à température ambiante).

Chapitre IV: Résultats et discussions

Selon la base de données fiche ASTM N°440706, les trois premiers pics les plus intenses situés aux angles de diffractions : $2\theta = 38,55^\circ$ correspond simultanément aux plans de diffractions (-111) et (002) ; $2\theta = 35,27^\circ$, correspond simultanément aussi aux plans de diffractions (111) et (200) et $2\theta = 48,63^\circ$, correspond au plan (-202).

On remarque que tous les pics obtenus correspondent à la phase monoclinique du CuO aussi nous pouvons déduire que la poudre préparée est pure et ne présente pas d'autres phases ni des impuretés comme le Cu_2O ou le $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

De plus tous les pics présentent un profil large que nous faire correspondre à la faible taille des grains.

A partir de la figure (IV 4) on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croit avec l'augmentation de la température de recuit, cette croissance de l'intensité des pics s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM;

The Full Width at Half Maximum), ce qui se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation de la température de recuit [47.48].

Détermination de la taille des grains.

La taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Scherrer pour les trois premiers pics les plus intenses correspondants aux plans de diffraction [(-111), (002)], [(111), (200)] et (-202) de la phase monoclinique de CuO. Les valeurs de la taille des grains des trois poudres élaborées aux différentes températures de recuit sont présentées dans les tableaux suivants.

Echantillon	$2\theta^\circ$	Orientation Des cristaux	FWHM°	Taille (nm)	Taille moyenne (nm)
CuO (sans recuit)	38,55°	(-111, 002)	0,796°	10,57	10,92nm
	35,27°	(111, 200)	0,721°	11,55	
	48,63°	(-202)	0,796°	10,64	

Tableau IV.1: Taille des cristallites de la poudre CuO (sans recuit).

Chapitre IV: Résultats et discussions

Echantillon	$2\theta^\circ$	Orientation Des cristaux	FWHM $^\circ$	taille (nm)	taille moyenne (nm)
CuO Recuit à 100°C	38,53°	(-111, 002)	0,796°	10,56	11,83 nm
	35,52°	(111, 200)	0,597°	13,98	
	48,68°	(-202)	0,796°	10,95	

Tableau IV.2: Taille des cristallites de la poudre CuO avec recuit à 100°C.

Echantillon	$2\theta^\circ$	Orientation Des cristaux	FWHM $^\circ$	taille (nm)	taille moyenne (nm)
CuO avec recuit à 450°C	38,68°	(-111, 002)	0,398°	21,14	14,18 nm
	35,52°	(111, 200)	0,796°	10,47	
	48,68°	(-202)	0,796°	10,95	

Tableau IV.3: Taille des cristallites de la poudre CuO avec recuit à 450°C.

Chapitre IV: Résultats et discussions

On remarque que la taille des cristallites pour les trois poudres varie entre 10,92 nm et 14,18 nm traduisant le fait que les poudres préparées sont d'échelle nanométrique, nous pouvons alors conclure qu'on a élaboré des nano poudres de CuO.

Pour observer l'effet de la température de recuit sur la taille des grains de nos échantillons, nous traçons la courbe représentant la taille des cristallites en fonction de la température de recuit présenté par la figure IV.5 ci- dessous:

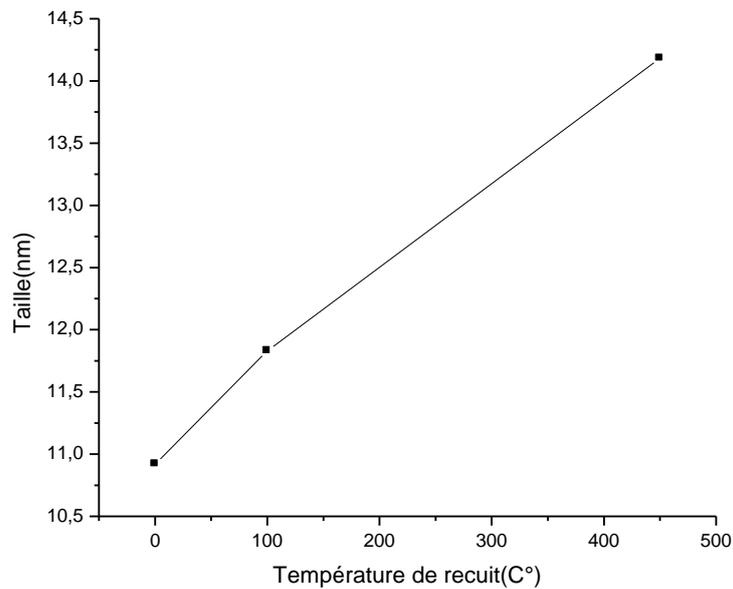


Figure IV.5: Variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit.

A partir de cette courbe on remarque que la taille des cristallites croît avec l'augmentation de la température de recuit et que la relation entre les deux est une relation linéaire qui confirme les résultats précédents.

IV.1.1.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR).

Les spectres infrarouges de nos échantillons ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR-8400 –S- de marque Shimadzo, dans la gamme spectrale 400 à 4000 cm^{-1}

Nous avons préparé le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans un mortier en acier.

Les figures IV.6 et IV.7 ci-dessous illustrent les spectres d'absorption infrarouge des poudres préparées: le CuO sans recuit, et le CuO recuit à 450°C.

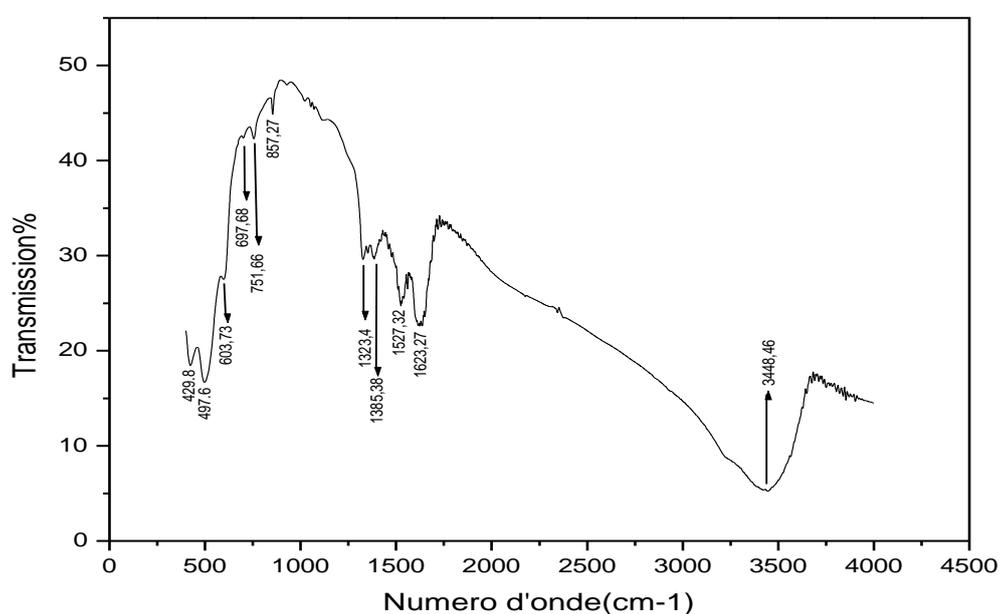


Figure IV.6: Le spectre infrarouge du CuO brut (sans recuit).

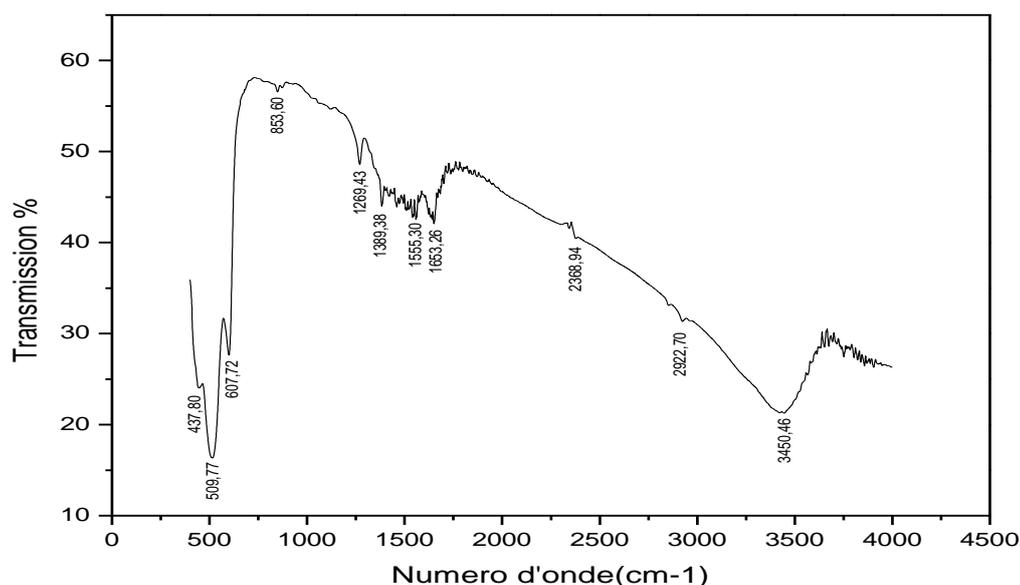


Figure IV.7: Le spectre infrarouge du CuO avec recuit à 450°C

Les spectres présentent la même allure et comportent un léger décalage des bandes caractéristiques.

Les trois bandes caractéristiques de la poudre CuO sans recuit sont situées:

à $429,8 \text{ cm}^{-1}$, $497,6 \text{ cm}^{-1}$, et $603,7 \text{ cm}^{-1}$ (à la place de $437,8 \text{ cm}^{-1}$, $509,7 \text{ cm}^{-1}$ et $607,7 \text{ cm}^{-1}$, pour le spectre de la poudre CuO recuite à 450°C), toutes ces bandes peuvent être assignés au mode d'Au, mode de Bu, et l'autre mode de Bu de CuO, le mode à haute fréquence situé à $603,7 \text{ cm}^{-1}$ (au $607,7$), est attribué à l'élongation de la liaison Cu-O le long des directions [101], alors que le pic à $497,6 \text{ cm}^{-1}$ (au $509,7 \text{ cm}^{-1}$) peut être assigné aux vibration de déformation de la liaison Cu-O le long des directions [101] [49].

Pour le spectre de la poudre CuO sans recuit on n'a observé aucun autre mode actif de l'infrarouge dans la gamme spectrale $603,7 - 697,8 \text{ cm}^{-1}$, ce qui élimine totalement l'existence d'une autre phase comme le Cu_2O . Les pics dans la gamme

$697,8 - 859,6 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la molécule organique (Acide Acétique) utilisée dans la synthèse, donc la bande située à $697,8 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H.

Chapitre IV: Résultats et discussions

Les deux pics situés à $1323,4\text{ cm}^{-1}$ et à $1385,4\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-H.

Les deux bandes situées à $1623,2\text{ cm}^{-1}$ et à $3448,4\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement à la vibration de déformation et d'élongation de la liaison O-H, ce qui témoigne de la présence d'eau (H_2O).

Pour le spectre de la poudre recuite à 450°C les deux pics situés à $697,8\text{ cm}^{-1}$ et à $751,6\text{ cm}^{-1}$ sont absents dans ce spectre de CuO, et le pic situé à $859,6\text{ cm}^{-1}$ est visiblement atténué dans le spectre du CuO calciné à 450°C , ce qui correspond toujours à la vibration de déformation de la liaison C-H.

Le pic situé à $1323,4\text{ cm}^{-1}$ a disparu, et le pic situé à $1389,3\text{ cm}^{-1}$ (à la place de $1385,4\text{ cm}^{-1}$ pour le spectre de la poudre sans recuit) correspond toujours à la vibration d'élongation de la liaison C-H, ce qui montre que les molécules organiques qui entrent dans la synthèse ont été décomposées partiellement par le traitement thermique.

Les deux bandes situées à $1653,26\text{ cm}^{-1}$ et à 3450 cm^{-1} (au lieu et place de $1623,2\text{ cm}^{-1}$ et $3448,4\text{ cm}^{-1}$ pour le spectre de la poudre sans recuit), se trouvent décalées vers un nombre d'onde plus élevé, sont attribuées respectivement à la vibration de déformation, la vibration d'élongation de la liaison O-H. Ces dernières bandes sont atténuées par rapport aux bandes du spectre de la poudre sans recuit, prouvent que l'eau qui est présente dans l'échantillon avant le recuit est essentiellement structurale et entre dans la synthèse et qui par la suite s'est évaporé après la calcination, donc l'eau présente dans l'échantillon recuit à 450°C peut être attribuée à l'humidité absorbée après la calcination.

IV.1.1.3. Microscopie électronique à balayage.

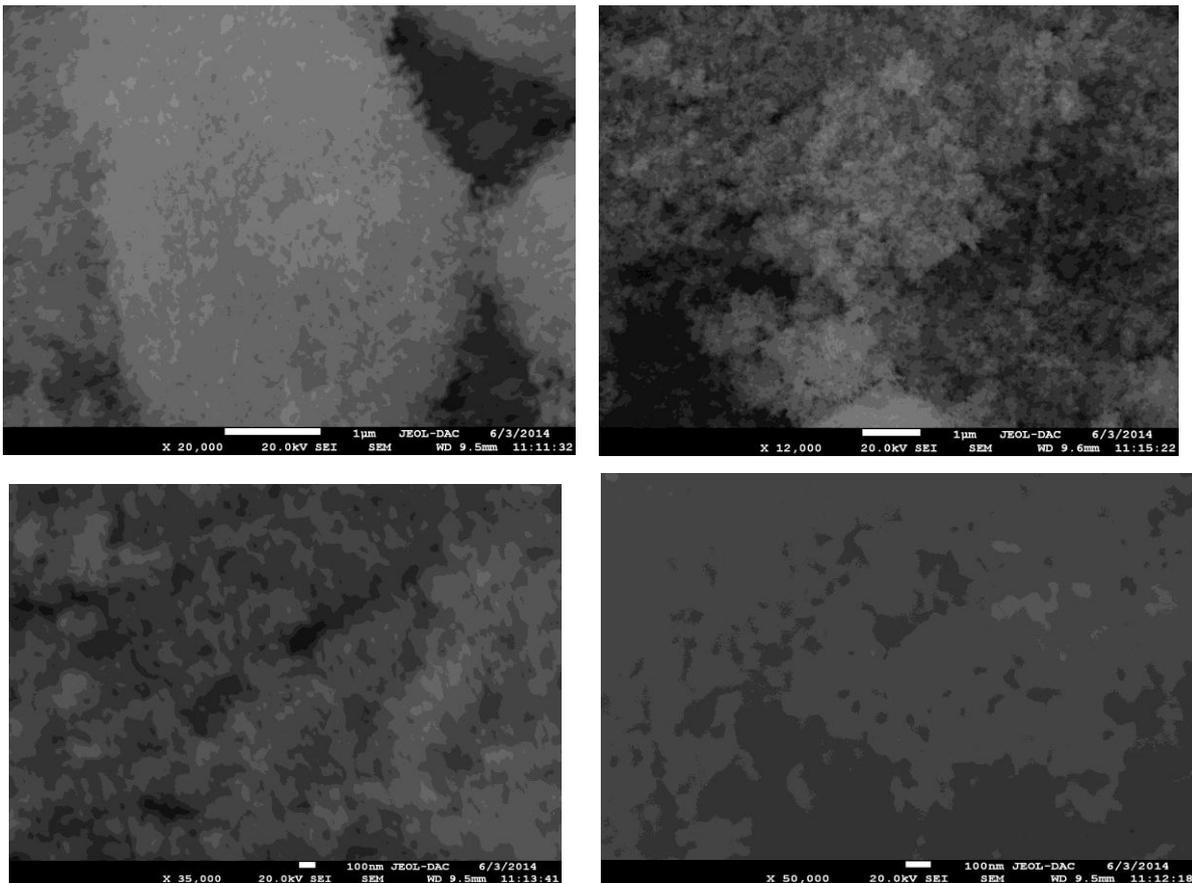


Figure IV.8: Images MEB de la poudre CuO recuite à 450°C.

A partir des images de MEB des échantillons de CuO (figure IV.8), la poudre observée présente une forme en nano grappes. Nous constatons que les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont plus petites que les dimensions des grains observés par les images de MEB. Cette observation indique probablement que ces grains sont des agrégations de plusieurs cristallites.

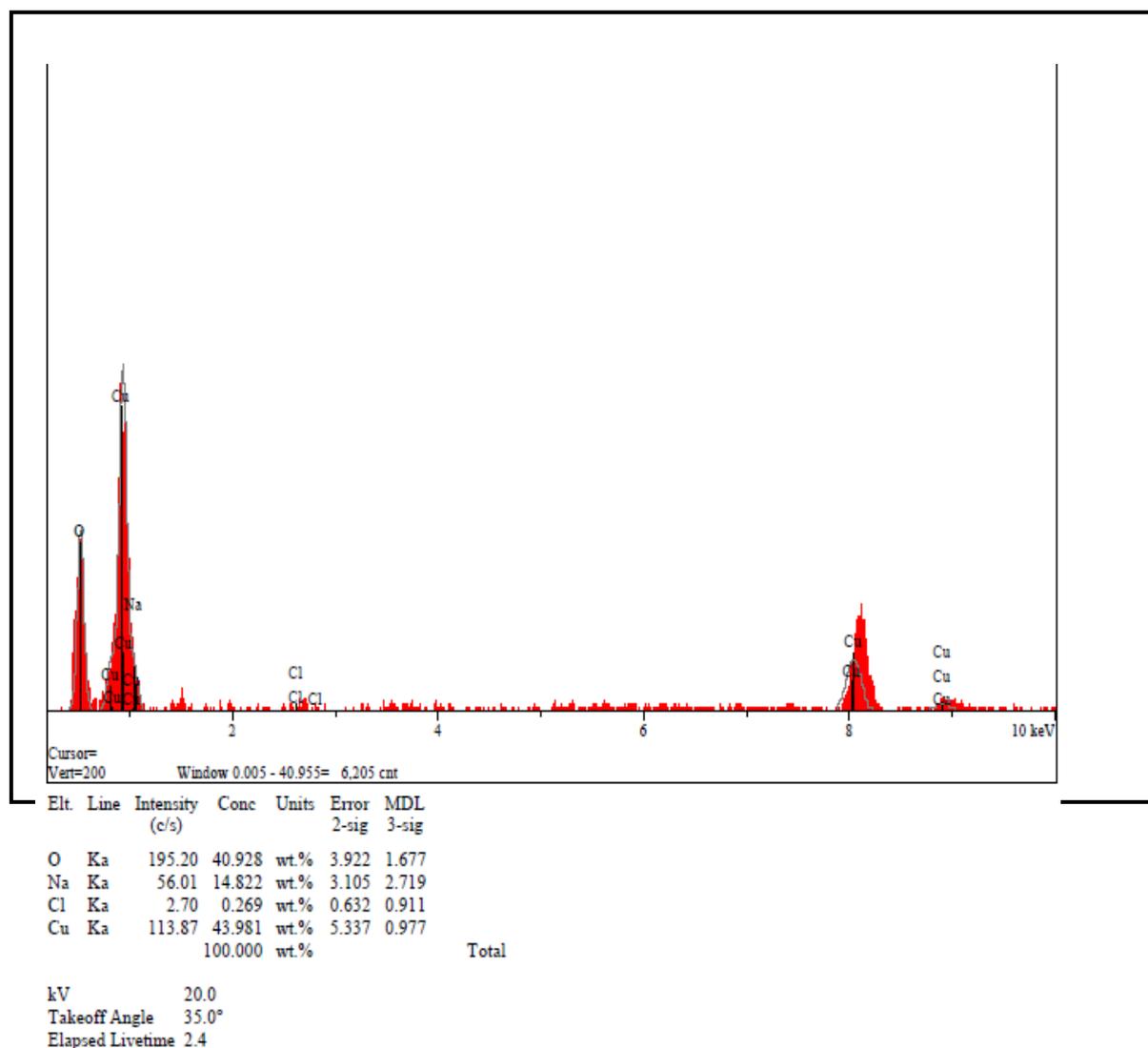


Figure IV.9 Courbe d'analyse EDX de CuO.

L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) pour la poudre CuO recuite à 450°C représentée par la figure IV.9 ci-dessus indique la présence des éléments Cu (44%), O (41%), Cl (0,26%) et Na (14,82%).

Le pourcentage atomique des éléments (Cu, O) montre que le rapport stoechiométrique entre le Cu et O est égal à 1. Ce résultat de l'analyse de l'EDX montre d'une manière évidente l'obtention du composé le CuO pur. Ce matériau préparé ne présente pas une autre phase ou la présence d'impuretés telles le Cu₂O. Les éléments Cl et Na, présents dans la poudre avec un faible pourcentage atomique, sont des éléments qui entrent dans la synthèse, ces éléments s'évaporent partiellement avec le traitement thermique (recuit à 450°C).

Chapitre IV: Résultats et discussions

Ces résultats rejoignent et confortent les résultats de l'analyse faite par la diffraction des rayons X.

IV.1.2. Propriétés optiques.

IV.1.2.1. Elaboration des couches minces du CuO.

Introduction.

Notre composé le CuO sous forme nanométrique préparé précédemment sous forme de poudre ayant subi des recuits à différentes températures. Pour les besoins des analyses optiques de spectroscopie d'absorption qui doivent être réalisées sous forme de couches minces, les nano cristaux de CuO doivent avoir un support matériel qui puisse les contenir en son sein, autrement dit une matrice transparente dans le domaine de nos analyses optique, afin de ne pas perturbé ou parasité les propriétés intrinsèques des nano poudres de CuO.

Pour cet effet on a convenu d'adopter comme matrice le PMMA (poly méthyle méthacrylate) un polymère amorphe très intéressant, qui présente les caractéristiques suivantes:

- Il est transparent dans le domaine d'étude l'UV-Visible [200nm – 800nm].
- C'est un composé amorphe (sans structure).
- Les propriétés du PMMA ne peuvent pas modifier et perturber les propriétés du matériau étudié.
- Les différents analyses du composé (CuO/ PMMA) reflètent les propriétés intrinsèques du CuO.

Préparation de films minces du composé CuO /PMMA.

Solution 1.

Pour préparer la première solution, on ajoute le PMMA granulé dans un volume de solvant (THF: Tétra Hydro Furane), sous agitation magnétique à 50°C durant 1heure pour obtenir une solution de PMMA avec une concentration 0,2 g/ml.

Solution 2.

Pour préparer la deuxième solution, on ajoute la poudre de CuO (matériau synthétisé) dans la solution (1) de PMMA pour obtenir une solution colloïdale qu'on appelle solution (2).

On prélève avec une seringue une certaine quantité de la solution (2), ou encore le mélange CuO-PMMA qu'on disperse sur un substrat en verre porté par une tournette en rotation cette méthode de dépôt est couramment appelle le «spin coating ». On a fixé la vitesse de rotation de la tournette à 300 Tr/min). pour enfin, obtenir un film mince du matériau composite le CuO/PMMA, qui servira dans la suite aux investigations de spectroscopies d'absorption.

IV .1.2.2. L'absorption optique.

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur l'étude du spectre d'absorption optique dans le domaine de l'UV –visible.

La détermination du gap optique a été expliquée dans le chapitre III, Le spectre d'absorption et la dérivée seconde de la courbe d'absorption de la couche mince CuO avec recuit à $T=450^{\circ}\text{C}$ sont représentés par les figures (fig. IV.11 ,Fig. IV.12) ci-dessous:

La variation du coefficient d'absorption α , des nanoparticules de CuO en fonction de la longueur d'onde est représenté par la figure IV.11.

Il apparait clairement sur la figure IV.11 que le coefficient d'absorption a tendance à diminuer de façon exponentielle lorsque la longueur d'onde augmente.

Ce comportement est typique pour beaucoup de semi-conducteurs et il se produit pour diverses raisons, telles la présence de champs électriques internes au sein du cristal, la déformation de réseau due à des contraintes causées par des imperfections [50,51]. La courbe présente une allure de décroissance exponentielle avec l'augmentation de la longueur d'onde faisant apparaître deux domaines d'absorption:

-Le domaine visible et le proche ultraviolet ($\lambda > 350\text{nm}$) où le CuO absorbe presque 33% de photons incidents, on dit que le CuO dans ce domaine est transparent.

Dans le domaine lointain d'ultraviolet ($\lambda < 350\text{nm}$) le CuO présente une absorption de 100%.

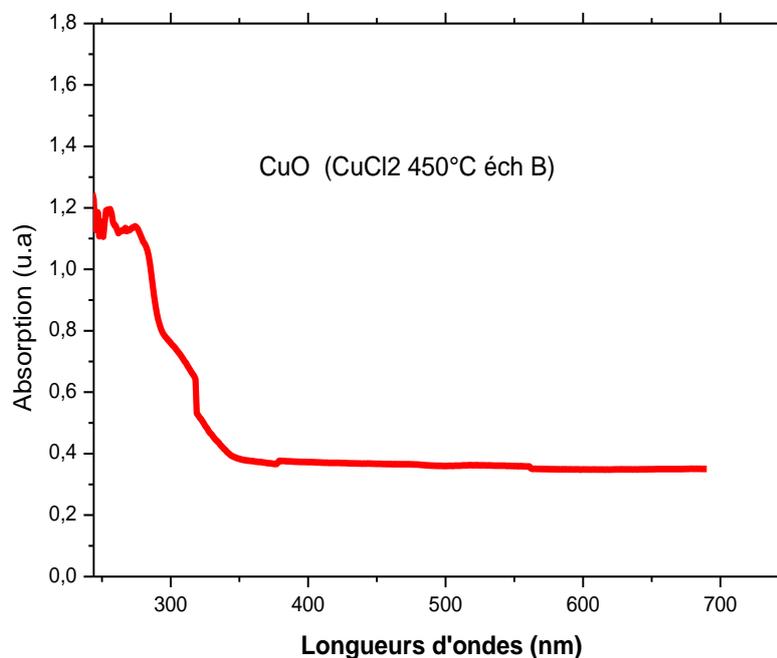


Figure IV.11: Spectre d'absorption d'une couche mince de CuO recuite à $T=450^{\circ}\text{C}$.

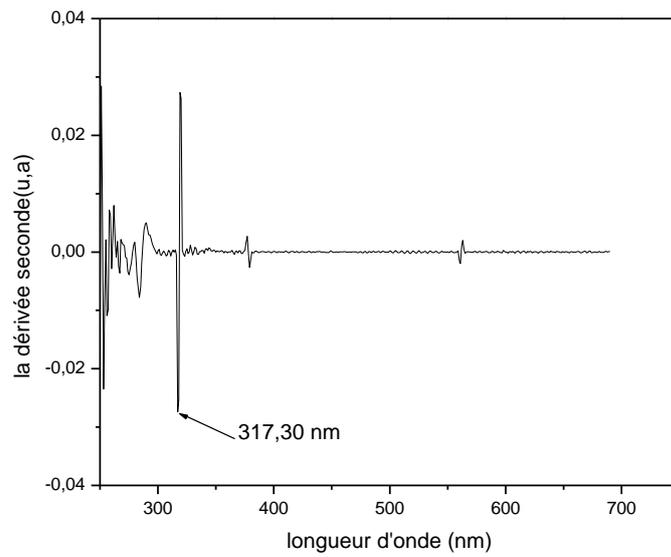


Figure IV.12: Gap optique de CuO déduit à partir de la dérivée seconde.

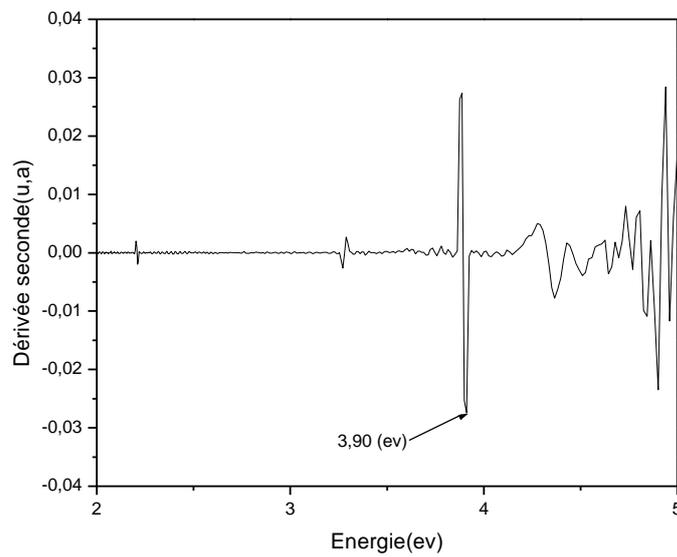


Figure IV.13. Gap de CuO déduit à partir de la dérivée seconde en fonction de l'énergie.

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1.2.3. Détermination du gap optique des cristallites de CuO.

-Première méthode .

Dans cette première méthode, le gap optique des cristallites de CuO est déterminé par la méthode de la dérivée seconde représentée par les figures IV.12 et IV.13. d'après ce courbes on en déduit un gap optique égal à 3,90 eV. Comparativement au gap optique du CuO massif nous déduisons un décalage de 2.7 eV. Ce décalage est le résultat du confinement quantique qui apparaît lorsque la taille des cristallites diminue (de taille nanométrique) et devient de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr du composé.

-Deuxième méthode.

Dans cette seconde méthode, à partir de la loi de Tauc –Lorentz, on a tracé la courbe $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E pour la couche mince de CuO recuit à 450°C, le facteur α représente le coefficient d'absorption optique du matériau, E étant l'énergie des photons incidents ($E=h\nu$). La valeur du gap optique direct est déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$. Figure(IV.14).

Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap. On en déduit un gap optique égal à 3,88 eV.

On remarque que la valeur du gap optique obtenue par les deux méthodes est en bonne corrélation.

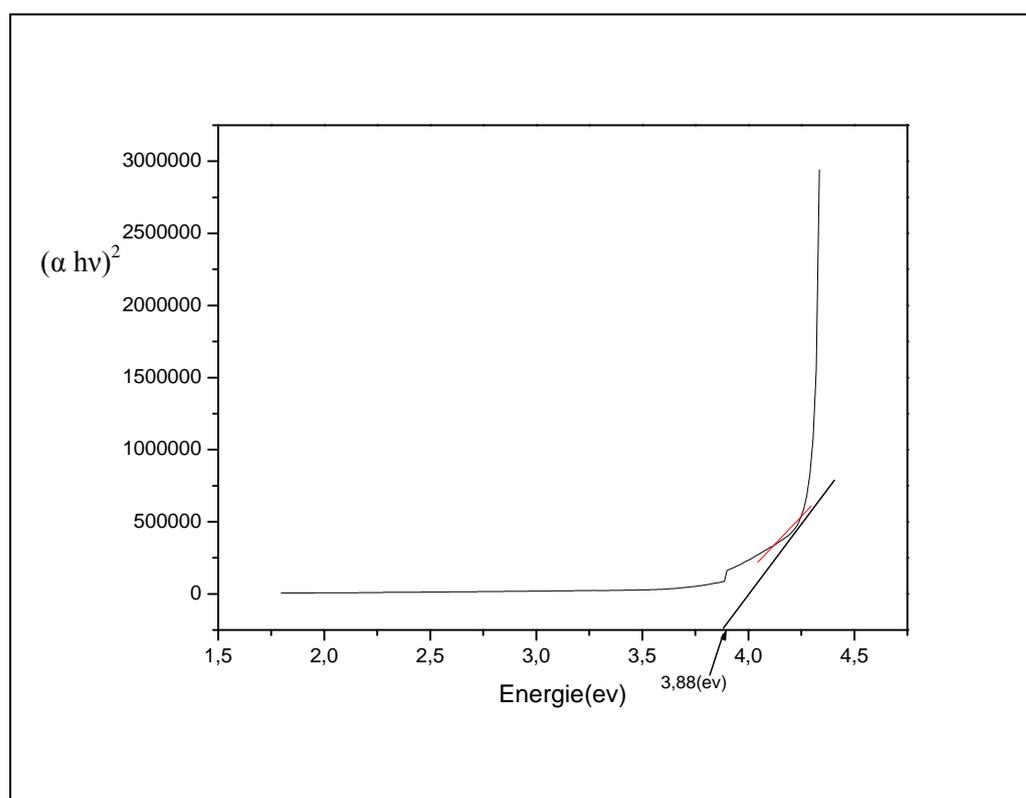


Figure IV.14: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d'énergie d'un film mince de CuO recuit à T= 450°C.

Chapitre IV: Résultats et discussions

Calcul de la taille des cristallites

A partir de la valeur du gap optique E_g défini à partir du spectre d'absorption, cette valeur peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites, moyennant l'usage d'un modèle théorique, appelé le modèle d'estimation et d'approximation de la masse effective étudié et développé par L. Brus et Kanayouma [26].

En supposant la forme sphérique des cristallites, (qui a été expliqué dans le chapitre I) le calcul du rayon des cristallites R est donné par l'équation suivante (IV.1)

:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (\text{IV.1})$$

Avec:

R : le rayon moyen des cristallites de CuO, supposées sphériques.

$E(R)$: l'énergie du gap (3.90 eV);

E_g : est la largeur de la bande interdite du CuO à l'état massif qui est égale à 1,2 eV.

la masse effective de l'électron du CuO est $m_e^* = 0,16 m_e$.

la masse effective du trou pour le CuO est $m_h^* = 0,54 m_e$.

$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ est la constante diélectrique relative du CuO à l'état massif, égale à $\epsilon_r = 12$.

Dans notre cas, cette relation devient:

$$4,32 \cdot 10^{-19} = + \frac{4,86 \cdot 10^{-37}}{R^2} - \frac{3,45 \cdot 10^{-29}}{R}$$

$$4,32R^2(m) + 3,45 \cdot 10^{-10} R(m) - 4,86 \cdot 10^{-18} = 0$$

On trouve un rayon $R = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4,9 \text{ nm}$

La valeur moyenne trouvée de la taille des cristallites à partir du spectre d'absorption dans le domaine de l'UV visible en bon accord avec celle calculée à partir du spectre de la diffraction des rayons X. Toute fois nous pouvons affirmer que les tailles déterminées par les deux méthodes (formule de Scherrer et modèle de la masse effective) se situent dans le domaine des dimensions nanométriques.

Chapitre IV: Résultats et discussions

A titre comparatif entre les deux méthodes de préparation des nano poudres de CuO nous présentons dans ce qui suit les résultats de caractérisation des nano poudres élaborées par la deuxième méthode, en utilisant l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme précurseur et le DMF($\text{CH}_3)_2 \text{NC}(\text{OH})$, comme solvant.

IV.2. Poudres et film mince CuO préparés à l'aide de l'acétate de cuivre.

IV.2.1. propriétés structurales.

IV.2.1.1. Caractérisation par diffraction de rayons X.

Le spectre de DRX de la poudre d'oxyde de cuivre CuO avec recuit à 450°C est présenté dans la figure (IV.15) ci-dessous:

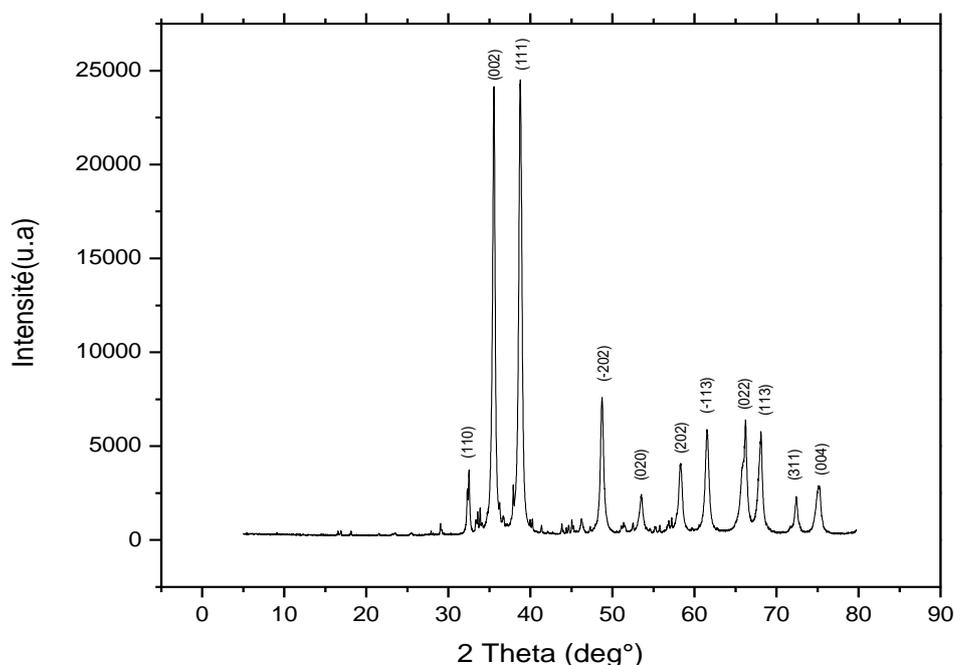


Figure IV.15: Diagramme DRX de la poudre CuO recuite à 450°C .

En comparant les positions des pics de ce spectre avec celles rapportées par les fiches ASTM relatives au CuO, on a pu déduire que la poudre obtenue présente une phase monoclinique avec une symétrie de groupe d'espace ($C2/c$). Dédution faite d'après les données de la fiche ASTM N°: 02-1040, avec les paramètres de maille ($a=4,653$, $b=3,410$, $c=5,108$, $\beta=99,48^\circ$). correspondant au composé le CuO. En ce qui concerne l'intensité des pics, représentée sur le spectre de diffraction des rayons X, on relève que les trois pics les plus intenses sont situés à positions

Chapitre IV: Résultats et discussions

angulaires: $2\theta = 38,80^\circ$, $2\theta = 35,59^\circ$ et $2\theta = 48,60^\circ$, correspondent respectivement aux plans (111), (002) et (-202).

Le faible élargissement des pics de diffraction qui apparait sur le spectre est due aux faibles tailles des cristallites de la poudre CuO (de taille nanométrique).

A partir du spectre de DRX on remarque une bonne résolution des pics, ce qui traduit la bonne qualité des cristallites de CuO, nous déduisons aussi que toutes les raies obtenues correspondent à la phase monoclinique du CuO indiquant que la poudre ainsi préparée est pure.

Détermination de la taille des grains.

A partir du spectre de diffraction des rayons X, la poudre des cristallites de CuO et moyennant l'utilisation de la formule de Scherrer, l'estimation de la taille moyenne des nano poudres est reportée dans le tableau IV.4, ci-dessous:

Echantillon	2θ	Orientation Des cristaux	FWHM°	Taille (nm)	Taille moyenne (nm)
CuO avec Recuit à 450 C	38,78°	(111)	0,506°	16,62	
	35,59°	(002)	0,506°	16,46	16,76nm
	48,60°	(-202)	0,506°	17,20	

Tableau IV.4 la taille des cristallites pour la poudre CuO avec recuit à 450°C

On remarque que la taille des cristallites pour la poudre de CuO avec recuit à 450°C est de 16,72 nm ce met en évidence la préparation des échantillons à l'échelle nanométrique. Nous pouvons parler de nano poudres ou de nano cristaux.

IV.2.1.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IR).

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de la poudre préparée CuO avec un recuit à 450°C, sont représentés par la figure IV.16 ci-dessous

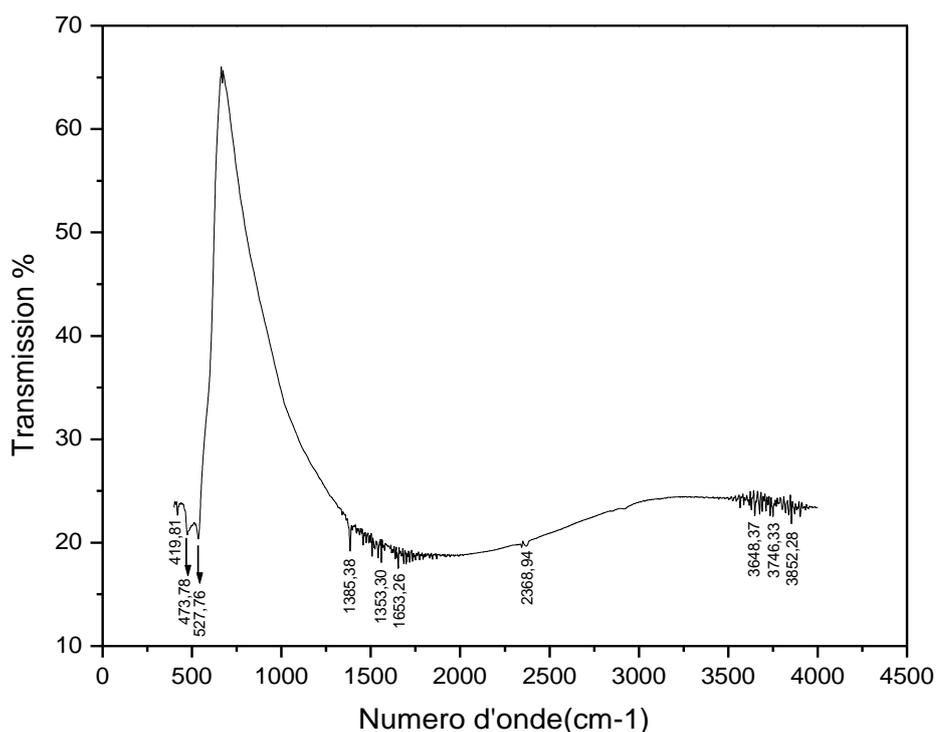


Figure IV.16: Spectre infrarouge du CuO recuit à 450 °C.

A partir du spectre infrarouge nous obtenons les principales bandes caractéristiques de notre matériau.

La bande située à 527,76 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison Cu-O le long des directions [101] alors que le pic situé à 473,78 cm^{-1} peut être assigné à la vibration de déformation de la liaison Cu-O le long des directions [101] [49].

Les deux pics situés à 1353,30 cm^{-1} et 1386,38 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-H et sont attribués à la molécule organique (l'acétate de cuivre) qui entre dans la synthèse, ces pics sont clairement atténués montrant ainsi que les molécules organiques ont été partiellement décomposées par la calcination à la température $T = 450 \text{ C}$.

Chapitre IV: Résultats et discussions

Les deux pics situés à $1653,37\text{ cm}^{-1}$, $3648,37\text{ cm}^{-1}$ sont attribués respectivement à la vibration de déformation et à la vibration d'élongation de la liaison O-H, ces derniers sont atténués, ce qui prouve que l'eau qui entre dans la synthèse s'est évaporée après la calcination, donc l'eau présente dans l'échantillon peut être attribuée à la l'humidité absorbée après la calcination.

La bande située à $2388,94\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration du groupe carboxyle (COO^-).

IV.2.2. Propriétés optiques.

Pour cette analyse optique en l'occurrence l'absorption dans le domaine de l'Uv-Visible, les échantillons doivent être sous forme de couches minces. Le procede utilise pour cette préparation est le (spin coating).

IV .2.2.1. L'absorption optique.

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur l'étude et l'interprétation du spectre d'absorption optique de notre matériau dans le domaine de l'UV –visible. Le calcul du gap optique a été expliqué dans le chapitre III. Le spectre d'absorption et la dérivée seconde de la courbe d'absorption d'une couche mince de CuO avec recuit à $T=450^\circ\text{C}$ sont illustrés dans les deux figures IV.17 et IV.18 ci-dessous:

La variation du coefficient d'absorption α , des nanoparticules de CuO en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la figure IV.17.

On remarque clairement sur cette figure que le coefficient d'absorption a tendance à diminuer de façon exponentielle lorsque la longueur d'onde augmente.

L'allure de la courbe fait apparaitre deux domaines d'absorption:

Le domaine du visible et le proche ultraviolet ($\lambda > 377\text{nm}$) dans cette plage de longueur d'onde le CuO absorbe presque 66% de photons incidents, le CuO dans ce domaine est partiellement transparent.

Dans le domaine de l'ultraviolet l'absorption du CuO est de 100%.

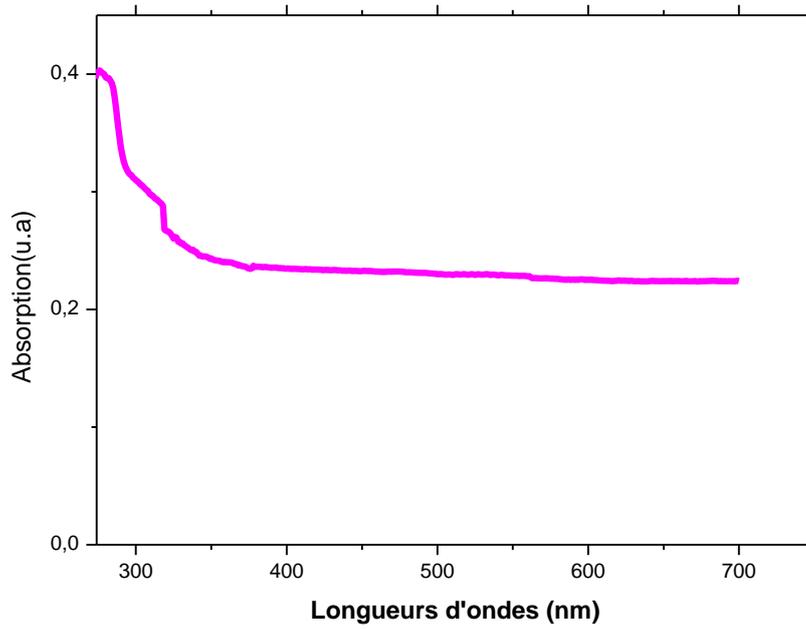


Figure IV.17: Spectre d'absorption du film mince CuO avec recuit à $T= 450^{\circ}\text{C}$.

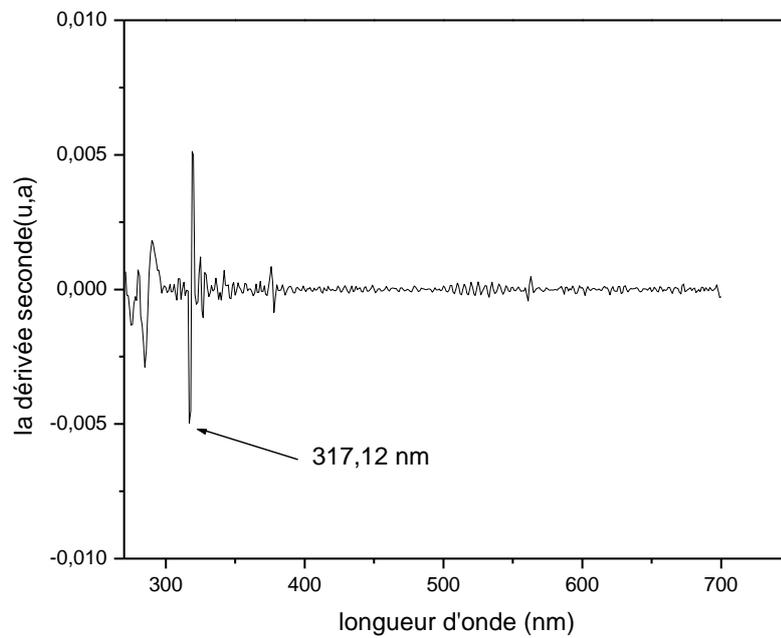


Figure IV.18 Gap optique de CuO déduit à partir de la dérivée seconde.

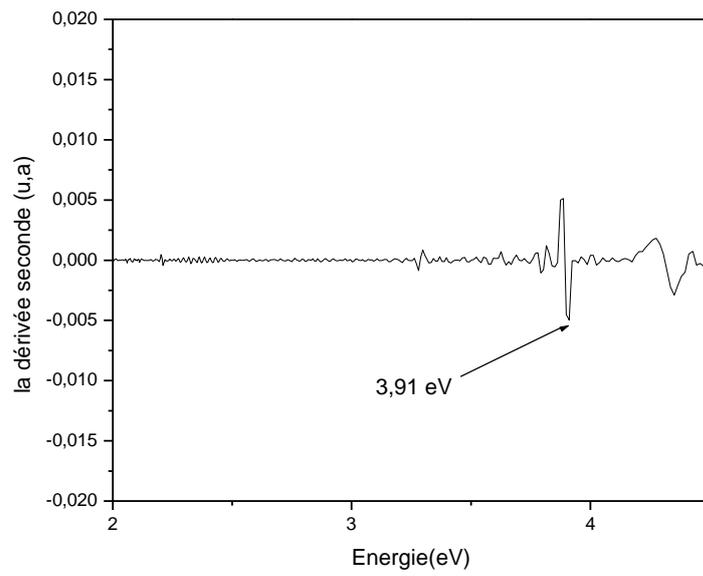


Figure IV.19 Gap de CuO déduit à partir de la dérivée seconde en fonction de l'énergie.

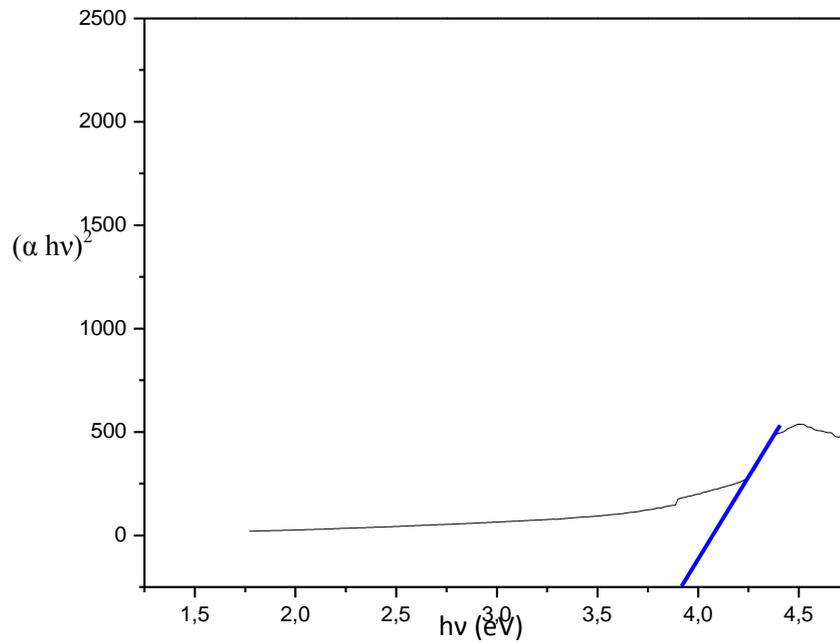


Figure IV.14 $(\alpha hv)^2$ en fonction d'énergie $(h\nu)$ d'une couche mince de CuO avec recuit à $T=450^\circ\text{C}$.

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.2.2.2. Détermination du gap optique des cristallites de CuO.

- Première méthode

Le gap optique des cristallites de CuO est déterminé par la méthode de la dérivée seconde figures (4.12 et ,4.13)

Ce gap est égal à 3,91 eV soit un décalage de 2,7eV par rapport à celui du CuO massif.

Ce décalage est le résultat du confinement quantique des excitations qui apparaît Lorsque la taille des cristallites devient de l'ordre du nanomètre.

- Deuxième méthode.

A partir de la loi de Tauc –Lorentz on trace la courbe $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E pour la couche mince CuO recuite à 450°C, avec α est le coefficient d'absorption optique de la couche ,et E l'énergie des photons incidents ($E=h\nu$)

la valeur du gap optique directe est déterminé par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$

Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.

Le gap est égal 3,92 eV.

On remarque que la valeur du gap optique du deux méthodes est la même.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur la synthèse et la caractérisation des nano poudres de CuO et des couches minces du composite CuO/PMMA élaborés par procédé sol-gel (méthode dite de chimie douce), méthode simple et peu coûteuse. Le but de ce travail est la synthèse de nano poudres de CuO par deux méthodes de préparation en utilisant deux précurseurs différents et d'étudier l'influence de la nature du précurseur et du solvant sur leurs propriétés respectives structurales et optiques, ainsi que l'effet du traitement thermique sur la taille des cristallites et sur leurs structures.

Pour la première méthode en utilisant le précurseur ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nous avons obtenu une grande quantité de précipité (la poudre de CuO) dans un temps très court, en utilisant un équipement simple. Pour la deuxième méthode on a utilisé le précurseur $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, et le D.M.F ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{OH})$, comme solvant), nous avons obtenu une faible quantité de précipité après une longue durée (5 heures), en utilisant un équipement plus compliqué et plus coûteux que le premier.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons: la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge, la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation structurale et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques. Pour les poudres de CuO préparées en utilisant comme précurseur le ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), à la suite de différents traitements thermiques (recuits) l'étude par la diffraction des rayons X a mis en évidence une phase monoclinique, on a aussi remarqué la croissance de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température du recuit.

Pour les poudres de CuO préparées à l'aide du deuxième précurseur ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'étude par la diffraction des rayons X, a permis d'observer la présence de la même phase monoclinique du CuO, la taille moyenne des cristallites de la poudre recuite à 450°C est estimée à 16,76 nm. L'étude des propriétés optiques des films minces du composite CuO/PMMA réalisé par les deux méthodes, a permis d'estimer la valeur du gap optique, de l'ordre de: 3,90 eV, donnant un élargissement de la bande interdite par rapport à celui du CuO massif, fournissant ainsi au matériau composite une grande fenêtre de transparence dans le domaine du visible, cet élargissement de la bande interdite autorise une grande variété de dopage (introduction d'une grande variété de dopants et d'impuretés) permettant ainsi au matériau composite CuO/PMMA d'être utilisé comme composant dans divers domaines de l'optoélectronique et son application dans la photo catalyse .

Enfin à partir de cette étude, nous pouvons conclure, que les deux méthodes de préparation utilisées dans ce travail sont des méthodes accessibles, permettant de préparer des nano poudres de CuO bien cristallisés et des couches minces de bonne qualité, mais pour plus de simplicité et d'aisance, nous favorisons l'usage pour la synthèse du CuO la première méthode.

Références:

- [1] C. D'orleans, Thèse doctorat, "Elaboration par implantation ionique de nano particules de cobalt dans la silice", Université louis pasteurs Strasbourg, (2003).
- [2] F. Parmigiani and G. Samoggia, "Experimental Evidence of a Fluctuating Charge State in Cupric Oxide", *Europhys. Lett.* 7, 543, (1988).
- [3] X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada and Y. Soejima, "Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide", *Phys. Rev. Lett.* 85, 5170, (2000).
- [4] M.-H. Chang, H.-S. Liu and C.Y. Tai, "Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid", *Powder Technol.* 207, 378, (2011).
- [5] Hong, Z. S., Cao, Y., and Deng, J.F. "A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles", *Materials Letters*, vol. 52, 34-38. (2002).
- [6] Kidwai, M., Bhardwaj, S, Poddar, R, C-Arylation "reactions catalyzed by CuO-nanoparticles under ligand free conditions", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, (2010).
- [7] J.L.Cao, G.S. Shao, Y. Wang, Y. Liu and Z.Y. Yuan, "CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation", *Catal. Commun.* 9, 2555 (2008).
- [8] C-Y. Chiang, K. Aroh, N. Franson, V.R. Satsangi, S. Dass and S. Ehrman, "Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting – Part II. Photoelectrochemical study", *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 15519, (2011).
- [9] L.Martin, Thèse doctorat, " Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium, caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage". Université de Pau et des Pays de L'Adour, 15 novembre, (2013).
- [10] X.P. Gao, J.L. Bao and G.L. Pan, "Preparation and Electro-chemical Performance of Polycrystalline and Single Crystal-line CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery", *J. Phys. Chem. B* 108, 5547; (2004).
- [11] R. Vijaya Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, and A. Gedanken, "Sonochemical Preparation and Characterization of Nano-crystalline Copper Oxide Embedded in Poly(vinyl alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide", *Langmuir* 17, 1406, (2001).
- [12] C.L. Carnes, J. Stipp and K.J. Klabunde, "Synthesis, Characterization, and Adsorption Studies of Nanocrystalline Copper Oxide and Nickel Oxide", *Langmuir* 18, 1352, (2002).
- [13] Y. Zhang, S. Wang, X. Li, L. Chen, Y. Qian and Z. Zhang, "CuO shuttle-like nanocrystals synthesized by oriented attachment", *J. Cryst. Growth* 291, 196, (2006).

- [14] Kittel, "Introduction à la physique de l'état solide", (1974).
- [15] Cours de physique des S-C, écoles poly technique de Marseille, (2005).
- [16] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, *John Wiley*, (1981).
- [17] physique des solides et des semi-conducteurs et dispositifs, Prof Olivier Bonnaud, université de rennes 1, Juin, (2003).
- [18] Cours Théorie générale simplifiée des Semi-conducteurs, (2004).
- [19] Donald A. Neamen "Semiconductor Physics and Devices", third edition University of new Mexico, (2003).
- [20] Académie des technologies, Nanosciences – Nanotechnologies, (2004).
- [21] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf Sci.* 2003, 526, 532-535, (2003).
- [22] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 3836, (1998).
- [23] E. Runer, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583-592, (2006).
- [24] Hurltmu Haug "Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors", Ed Singapore, (1992).
- [25] V. Albe, Thèse de doctorat d'état, Université Montpellier II, (1997).
- [26] F. Chandezon et P. Reiss, *Techniques de l'ingénieur RE 22-14* (2004).
- [27] D. Dadoo "Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre", Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010).
- [28] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, L.J. Thomson, and S. Lee, "Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids". *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 457, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 3-11, (1997).
- [29] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, and J.A. Eastman. "Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles" *ASME J. Heat Transfer*, 121, 280-289, (1999).
- [30] S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel. "Temperature depended of thermal conductivity enhancement for nanofluids". *Journal of Heat transfer transaction of the ASME*, 125(4): 567-574, (2003).
- [31] C.H. Li and G.P. Peterson. "Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids)". *Journal of Applied Physics*, 99(8), 084314, (2006).
- [32] Christos. Sarantopoulos, Thèse Doctorat, Institut National Poly Technique de Toulouse, (2006).
- [33] P. Duval, "high vacuum production in the microelectronics industry", Elsevier, Amsterdam, (1988).

- [34] Shutesh Krishnan, A. S. M. A. Haseeb, " Synthesis and growth kinetics of spindly CuO nanocrystals via pulsed wire explosion in liquid medium", *J Nanopart Res* 15:1410, DOI 10.1007/s11051-012-1410-7, (2013).
- [35] Mohammed Suleiman, Muath Mousa et al, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (5) 792-797, ISSN:2028-2508, CODEN: JMESCN, (2013).
- [36] S. R. Thakare, N. T. Khaty, et al "synthesis and catalytic properties of nano CuO prepared by soft chemical method" *Int. J.Nano Dimens.* 3(1): 75-80, Summer ISSN: 2008-8868, (2012).
- [37] Amrut. S. Lanje, Satish J. Sharma" Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles", Pelagia Research Library, *Advances in Applied Science Research*, 1 (2): 36-40, (2010).
- [38] Miss Ritu," A simple and effective method of the synthesis of nano sized CuO particles", *Int. J. Chem. Res.*, V 0 3 i 3, (10 - 17), (2013).
- [39] P. Mallick, S. Sahu "Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route" *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3): 71-74 DOI: [10.5923/j.nn.20120203.05](https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.05), (2012).
- [40] Lucile .Martin, " Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium : caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage. ", thèse de doctorat, L'université de Pau et des pays de L'Adour, 15 novembre, (2013).
- [41] Y. Aparna, K.V. Enkateswara Rao , and P. Srinivasa Subbarao "Synthesis and Characterization of CuO Nano Particles by Novel Sol- Gel Method" DOI: [10.7763/IPCBEE.V48.30](https://doi.org/10.7763/IPCBEE.V48.30), (2012).
- [42] Dong Ick Son, Chan Ho You, and Tae Whan Kim "Structrural, Optical, and Electronic Properties of Colloidal CuO Nano Particles formed by using a Colloid-Thermal Synthesis Process" *Applied surface science* 255, 8794-8797 (2009).
- [43] Sandy.Moison, Thèse doctorat, Université de bourdeaux 1, (2006).
- [44] Laurianne .Truffault, "synthèse et caractérisation de nano particules à base cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produit solaires", Thèse Doctorat, Institut Prisme, Université D'orlians , (2010).
- [45] Raphaël Mermillod .Blondin, École Polytechnique de Montréal et Institut National Polytechnique de Lorraine, Séminaire des Géo matériaux Mars, (2003).
- [46] Optical properties of Solids, J.C.Tauc, Nourth- Holland, Amsterdam,p .372. (1972).
- [47] C. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, T. G. Venkatesh and R. Viswanath, *Powder Tech.* 214, 337 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.08.025>, (2011).
- [48] Wang Dong, Z. Q. Chen, D. D. Wang, J. Gong, C. Y. Cao and Z. Tang, et al., *J. Magn. . Mater.* 332, 3642 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.014>, (2010).

[49] Anita Sagadevan Ethiraj, and Dae Joon Kang “Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method” Ethiraj and Kang Nanoscale Research Letters 7:70,(2012).

[50] T.S. Moss, G.J. Burrell and B. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics, Butterworth & Co. Ltd, (1973).

[51] H.M. Honsi, S.A. Fayek, S.M. El-Sayed, M. Roushdy, M.A. Soliman, “Optical properties and DC electrical conductivity of $\text{Ge}_{28-x}\text{Se}_{72}\text{Sb}_x$ thin films”, Vacuum 81, 54 (2006).

تحضير الجسيمات النانومترية لأكسيد النحاس CuO بواسطة طريقة الترسيب الكيمائية صول- جال (Sol- Gel) ودراسة خصائصها الفيزيائية والكيمائية .

ملخص:

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير ودراسة خصائص مساحيق أكسيد النحاس (CuO) والشرائح الرقيقة للمركب (CuO/PMMA) بواسطة طريقة كيمائية بسيطة " صول - جال " (sol-gel) . وكذلك المقارنة بين الطريقتين المتبعتين لتحضير أكسيد النحاس باستعمال حامل مادة مختلف .

وينقسم العمل إلى جزأين :

- الجزء الأول يخص تحضير مسحوق و الشرائح الرقيقة لأكسيد النحاس بواسطة حامل المادة (CuCl₂.2H₂O) ودراسة خواصه البنيوية والشكلية والضوئية, وكذلك تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية على حجم البلورات النانومترية لأكسيد النحاس.

- الجزء الثاني يخص تحضير مسحوق و الشرائح الرقيقة لأكسيد النحاس بواسطة حامل المادة (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) و (DMF (CH₃)₂ NC (OH)) كحمل , ودراسة خواصه البنيوية والضوئية .

لهذا الغرض استعملنا عدة تقنيات لدراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة:

- تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX), تقنية الأشعة تحت الحمراء (IR) , المجهر الالكتروني الماسح (MEB) .
- لدراسة الخواص الضوئية استعملنا الامتصاص الضوئي المطيافي UV-VIS .

من اجل مساحيق أكسيد النحاس " CuO " المحضرة بواسطة حامل المادة الأول (CuCl₂.2H₂O)

مع المعالجة الحرارية بواسطة درجات حرارة مختلفة, التحليل بواسطة تقنية الأشعة السينية X أعطى البنية البلورية أحادية المحور (Monoclinique) لأكسيد النحاس « CuO », كما بينت أن حجم البلورات يتزايد بارتفاع درجة حرارة المعالجة الحرارية.

- بالنسبة للمسحوق المحضر بواسطة حامل المادة الثاني, تحليل الأشعة السينية X أعطى نفس البنية البلورية أحادية المحور (Monoclinique) لأكسيد النحاس " CuO " , وكذا الحجم المتوسط للبلورات المعالجة عند 450°C وجد أن الحجم هو 16,76nm .

من خلال دراسة الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة للمركب (CuO/PMMA) لكلتا طريقتي التحضير وجدنا أن عرض العصابة الممنوعة هو 3,90 eV .

الكلمات الدالة: المساحيق , الشرائح الرقيقة, صول - جال , أكسيد النحاس

Synthesis and Characterization of CuO Nano Particles by Sol-Gel Method

Abstract

The object of this thesis is the synthesis and characterization of the copper oxide powders "CuO" and its composite thin film of (CuO/PMMA), by (sol-gel) process (wet-chemistry route), also the comparison between two methods of preparation using two different precursors.

The Work was divided into two parts:

The first part allowed to the preparation of the "CuO" powder, and its composite thin film of (CuO/PMMA), by the precursor (CuCl₂, 2H₂O), and the study of its structural, morphological, and optical properties, we also study in this part the annealing temperature effect on the size of CuO crystallites.

The second part was dedicated to prepare the CuO powder, and its composite thin film (CuO/PMMA), by precursor (Cu (CH₃COO) ₂, H₂O), and DMF (CH₃) ₂ NC (OH), as solvent, and also the study of the structural, and optical properties.

Various analysis techniques have been used to characterize the CuO powders and its composite (CuO/PMMA) thin films, they are divided into two category:

- The structural analysis including the x-rays diffraction (XRD), the infrared spectroscopy (IR) and the electron scanning microscopy.
- Optical properties and band gap of CuO were studied by UV-Vis spectroscopy.

For the CuO powders prepared by the first precursor (CuCl₂, 2H₂O), and with different annealing temperatures, the study by x-rays diffraction (XRD) reveals single phase monoclinic structure of CuO, the average crystallite size increased with increasing of annealing temperature.

For the powder CuO to prepare with the second precursor (Cu (CH₃COO) ₂, H₂O) the study by the x-rays diffraction(XRD) , reveals single phase monoclinic structure of CuO, the average crystallite size of the powder annealed to 450 C° is 16,76nm.

The study of the optical properties of the CuO/PMMA composite thin films by the two methods has shown a band gap is estimated to be 3, 90 eV.

Key words: CuO, CuO/PMMA, thin film, powders, (sol-gel) process, optical properties, structural analysis.

Résumé :

L'objectif de ce mémoire est la synthèse de nano poudres de CuO par le procédé sol-gel (méthode dite de chimie douce.), en utilisant comme précurseur le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un premier temps et à titre de comparaison nous utilisons du $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ dans une seconde étape. Cette synthèse de poudre de CuO fait l'objet d'une caractérisation structurale et d'une caractérisation optique en ayant recours à l'usage d'une matrice polymère transparente, le PMMA pour réaliser un matériau composite (nano composite), il s'agit du CuO/PMMA sous forme de couches minces.

La première partie est dédiée à la préparation de la poudre de « CuO » et à l'étude structurale par DRX et à l'étude de l'effet du traitement thermique (recuit à différentes températures) sur les propriétés structurales et optiques (absorption).

La seconde partie est attribuée à la préparation de la poudre de « CuO », et couches minces du composite (CuO/PMMA) à partir du précurseur le $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, en utilisant comme solvant le D.M.F, suivi par l'étude des propriétés structurales, et optiques.

Différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre pour caractériser les poudres de « CuO », et les couches minces du composite (CuO/PMMA). Cette analyse est scindée en deux catégories : l'analyse structurale comprend la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage, la caractérisation optique est basée sur la spectrophotométrie UV-visible.

Pour les poudres de CuO préparées à l'aide du premier précurseur ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et aux différentes températures de recuit, l'étude par la diffraction de rayons X a révélé la présence de la phase monoclinique du CuO, dans laquelle la taille moyenne des cristallites croît avec l'augmentation de la température de recuit.

Pour la poudre de CuO préparée avec le deuxième précurseur, le D.M.F, l'étude par la diffraction des rayons X a permis d'observer la présence de la même phase monoclinique du CuO, la taille moyenne des cristallites dans la poudre recuite à 450 C° est de 16,76nm.

L'étude des propriétés optiques des films minces du composite CuO/PMMA pour les deux méthodes, a permis de calculer la valeur du gap optique qui est de : 3,90 eV.

Mots Clés : CuO, composite, nanocomposite, matrice polymère, procédé sol-gel, masse effective, « spin -coating », gap optique.