

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° d'ordre : PhMat10/2019



Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Par

Khemies Chahra

THEME

**Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées
de ZnO/CuO par la technique sol-gel**

Soutenue le : 30/06/2019

Devant le jury composé de :

M. Ibrir

A. Mahroug

O. Meglali

H. Azzeddine

Prof Univ Mohamed Boudiaf de M'sila

MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila

MCB Univ Mohamed Boudiaf de M'sila

MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leur soutien

A mes frères et sœurs

A ma famille

A mes amis

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

Remerciements

Je remercie Allah de nous avoir accordé, courage, santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **Mahroug Abdelhafid**, Maitre de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, pour son soutien, ses aides, ses conseils directifs, et sa disponibilité durant la réalisation de notre travail.*

*Je remercie vivement le président de jury Mr **Ibrir Miloud** Professeur de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila et les examinateurs Mr **Meglali Omar** et **Hiba Azzeddine** Maitres de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila qui ont biens accepté de juger notre travail. Je leur suis très reconnaissante de leurs relectures attentives et de leurs remarques objectives, qui ont contribué a' l'amélioration du travail.*

*Mes remerciements vont également à tous les responsables les enseignants de notre département des Sciences de la Matière, qui ont contribué à notre formation. Et en particulier le professeur **Heraiz Manad**, **Sahnoun Foudail**, **Assous Boubakr**, **Boussendel Abed Al Madjid**.*

*Je voudrais aussi remercier Tous les étudiants de Doctorat de la physique des matériaux qui m'a aidé en particulier **Benrezgua El hadj**.*

*Je remercie également tous les camarades de classe **Ibtissame**, **Zainab**, **Rihanna**, **Mariam et Mariam** qui j'partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de ce travail.*

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, Et mes frères pour leur soutien.

Sommaire

Introduction Générale	1
Références de l'introduction générale	3
Chapitre I : Physique et technologie des films minces d'oxydes	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Motivation pour le développement des nanotechnologies.....	5
I.3. Définition	6
I.3.1. Qu'est-ce que le nanomètre	6
I.3.2. Nanomatériaux; matériaux nanostructurés	6
I.4. Classification des nanomatériaux... ..	6
I.5. Fabrication des nanomatériaux.	8
I.6. Effet de dimensions nanométriques	8
I.6.1. Confinement quantique.....	9
I.6.2. Confinement spatial.....	9
I.6.3. Effets de surface.....	9
I.7. Nanocomposites	9
I.7.1. Définition.....	9
I.7.2. Description des nanocomposites.....	9
I.7.3. Classification des nanocomposites suivant la matrice	10
I.8. Différents domaines d'application de Nanotechnologies.....	11
I.9. Matériaux en couches minces	13
I.9.1. Définition d'une couche mince.....	13
I.9.2. Mécanisme de formation de couche mince.....	13
I.9.2.1. Nucléation.....	14
I.9.2.2. Coalescence (croissance du nuclei)	14
I.9.2.3. Croissance.....	14
I.9.3. Classification des modes de croissance.....	15

I.9.4. Bref historique de l'application des couches minces.....	16
I.9.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	17
I.9.5.1. Méthodes physiques	18
I.9.5.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	18
I.9.5.1.2. Pulvérisation cathodique	19
I.9.5.1.3. L'ablation laser.....	19
I.9.5.2. Méthodes chimiques.....	20
I.9.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	20
I.9.5.2.2. Spray pyrolyse.	21
I.9.5.2.3. La méthode Sol-gel.....	22
I.10. Les oxydes métalliques semi-conducteurs	23
I.10.1. Définition d'un semi-conducteur	23
I.10.2. Type de semi-conducteurs	23
I.10.2.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	23
I.10.2.2. Semi-conducteur extrinsèque	23
I.10.3. Oxydes métalliques.....	24
I.10.4. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	24
I.10.5. L'Oxyde de Zinc « ZnO ».....	25
I.10.5. 1. Choix du ZnO.....	25
I.10.5. 2. Propriétés structurales.....	26
I.10.5. 3. Structure électronique de bande.....	27
I.10.5. 4. Propriétés luminescence.....	28
I.10.5. 5. Propriétés optiques.....	28
I.10.5. 6. Propriétés électriques	29
I.10.5. 7. Différent types de défauts dans le ZnO.....	29
I.10.5. 8. Propriétés piézoélectriques.....	29

I.10.5. 9. Applications de l'oxyde de Zinc.....	30
I.10.6. L'oxyde de cuivre.....	33
I.10.6.1. Choix de l'oxyde de cuivre.....	33
I.10.6.2. Propriétés des oxydes de cuivre Cu ₂ O et CuO.....	33
I.10.6.2.1. Propriétés structurales.....	33
I.10.6.2. 2. Propriétés physiques	34
I.10.6.3. Application de l'oxyde de Cuivre	35
I.11. Conclusion	36
Références de Chapitre I.....	37
Chapitre II : Procédé Sol-Gel ; Elaboration et Caractérisation.....	39
II.1 Introduction.....	39
II.2. Voie Sol-gel	39
II.2. 1 historique.....	39
II.2. 2 Définition.....	40
II.2. 2.1. Sol.....	40
II.2.2.2. gel.....	40
II.2.2.3. Sol – gel.....	41
II.2. 3. Principes physico-chimiques.....	41
II.2. 4. Les précurseurs.....	41
II.2. 4.1. Le rôle de la chimie des précurseurs.....	41
II.2. 5. Réactions chimiques	42
II.2. 5. 1. Réaction d'hydrolyse.. ..	42
II.2. 5. 2. Réaction de condensation	43
II.2. 6. La transition sol-gel	44
II.2. 7. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions	45

II.2. 7. 1. La température.....	45
II.2. 7. 2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration	45
II.2. 7. 3. Le solvant.....	45
II.2. 7. 4. Le pH du sol (choix du catalyseur).....	45
II.2. 8. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par Sol-gel.....	46
II.2. 8. 1. Trempage-tirage ou dip-coating.....	46
II.2. 8. 2. La méthode de tournette ou "Spin coating"	48
II.2. 9. Traitement des couches minces.....	49
II.2. 9. 1. Le séchage des couches minces.....	49
II.2. 9. 2. Le recuit des couches minces.....	50
II.2.10. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel	50
II.3. Déposition de films minces de nanocomposites (ZnO) / (CuO) par la technique Sol-Gel.....	51
II.4. Elaboration de multicouches minces d'oxyde de zinc- oxyde de cuivre par la voie sol-gel "spin coating".....	53
II.4. 1. Différentes étapes de préparation.....	53
II.4.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions.....	54
II.4.3. Préparation de solutions de dépôt.....	57
II.4.3.1. Préparation de la solution de ZnO.....	57
II.4.3.2. Préparation de solutions de CuO.....	58
II.4.4. Préparation des substrats.....	59
II.4.4.1. Choix du substrat	59
II.4.4.2. Nettoyage des substrats.....	60
II.4.5. Dépôt de couches minces par le technique spin-coating.....	60
II.4.6. Recuit des couches minces.....	61
II.5. Méthodes expérimentales de caractérisation	61
II. 5 .1 . Caractérisation structurale	61

II. 5.1 .1. Diffraction des rayons X (DRX).....	61
II. 5 .2 . Caractérisation Optiques.....	63
II. 5 .2.1. Photoluminescence	63
II. 5 .2.2. Spectrométrie UV-Visible.....	64
II.5. Conclusion.....	65
Références de Chapitre II.....	66
Chapitre III: Résultats et discussions.....	67
III.1. Introduction	67
III.2. propriétés Structurales	67
III.3. Propriétés Optiques	74
III.3.1. Photoluminescence.....	74
III.3.2. Transmittance.....	80
III.3. Conclusion	83
Références de Chapitre III.....	84
Conclusion Générale.....	88

Introduction Générale

Introduction Générale

Les travaux de recherche scientifiques sont axés sur l'importance des nanotechnologies dans le domaine de la fabrication et l'étude de matériaux à l'échelle nanométriques et propose un regard sur les nouvelles applications, dû à leurs propriétés uniques vis à vis des matériaux massifs. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des nanocomposites, Ainsi que des différentes techniques d'élaboration.

Actuellement des efforts considérables sont concentrés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs. (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , CuO ...etc), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macrocomposites conventionnels. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (stables, non toxiques, faible coût.....etc). Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1-7]

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des différentes applications Tel que photovoltaïques et Photodétecteurs UV [1,5].

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de TCO, il est un semi-conducteur II-VI de type n, de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV [8]. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications [1-5].

Parmi les oxydes importants du point de vue applications se trouve aussi l'oxyde de cuivre (CuO), il est un semi-conducteur de type p possédant une bande interdite de l'ordre de 1.2 eV. L'oxyde de cuivre est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc bon marché. Outre l'effet photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres applications telles la phtocatalyse, capteur de gaz et la dégradation de polluants organiques présents dans les eaux usées [6-7, 9].

Les composites à base de ZnO ont montré d'excellentes propriétés optoélectroniques en raison du couplage électronique entre ZnO et autres phases oxydes. Par conséquent, les

composites à base de ZnO (ZnO/CuO) présentent une activité hétérojonction et photocatalitique uniques [9-10].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux en générale et les films minces d'oxydes métalliques en particulier, se sont développées parmi les quelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et couteux ; vide très poussé, température élevée..etc.

Le procédé Sol - gel est une technique chimique, connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette méthode a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces d'oxydes métalliques. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important [11]

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des oxydes métalliques nanocomposites ZnO/CuO sous forme de couches minces avec différentes concentrations, par la voie Sol-gel spin coating, sur des substrats en verre. L'effet de la concentration de CuO sur les propriétés structurales et optiques de nanocomposites ZnO/CuO a été étudié.

Le premier chapitre présente quelques notions de base sur les nanomatériaux, leurs classements, les couches minces et leurs méthodes d'élaborations et les différentes applications des nanotechnologies. Après un rappel sur les semi-conducteurs, nous précisons ensuite les propriétés physiques de ZnO, CuO et les principaux domaines de ses applications.

Le deuxième chapitre est consacré à des rappels sur le procédé Sol -gel comme technique d'élaboration (chimie douce) des couches minces, nous décrivons le protocole d'élaboration de nanocomposites ZnO/CuO par la technique Sol - gel sping coating ainsi que la détermination des différentes paramètres de déposition, et enfin les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Le dernier chapitre portera la discussion des résultats de nos films, obtenus à partir de différentes méthodes d'analyses. On termine notre travail par une conclusion générale.

Références de l'introduction générale

- [1] S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee, Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al co-doped $Zn_{1-x}Al_{0.02}Mg_xO$ transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 180–184.
- [2] A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. Bhattacharyya, Mg and Al co-doping of ZnO thin films: Effect on ultraviolet photoconductivity *Mater. Sci. Semicond. Process.* 54(2016)36–41.
- [3] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.
- [4] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855–863.
- [5] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Structural, optical and photocurrent properties of un doped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.
- [6] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing, *Journal of Colloid and Interface Science*, S0021-9797 (16) 30455-6.
- [7] T. Ardiansyah, A. Albert, S. Rosari, Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, S1010-6030 (17) 302149.
- [8] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [9] P. Senthil Kumar, M. Selvakumar, S. Ganesh Babu, S. Induja, S. Karuthapandian, CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent Photocatalytic activity against organic contaminants, *Journal of Alloys and Compounds*, S0925-8388(17)30149-4.

- [10] M.F.N. Taufique, A. Haque, P.Karnati, K.Ghosh, ZnO–CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications, Journal of Electronic Materials, <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6582-1>.
- [11] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, J. Nanoelectron. Optoelectron. 13, 732-742 (2018).

Chapitre I

Physique et technologie des films minces d'oxyde

Chapitre I : Physique et technologie des films minces d'oxydes

I.1. Introduction

Les nanostructures d'oxydes métalliques telles que l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre... etc, ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés extraordinaires dans différents domaines de l'optique, de l'optoélectronique, des catalyseurs, des matériaux pour cellules solaires et des capteurs. À cet égard, les matériaux nanostructures à base d'oxyde de cuivre et de Zinc ont été largement étudiés. Nous allons présenter dans ce chapitre les enjeux des nanotechnologies et les matériaux en couches minces nanostructureés ainsi que les techniques de fabrication de couches minces. La dernière partie sera consacrée à la description des propriétés des oxydes métalliques semi-conducteurs, en particulier l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre CuO ainsi que les principaux domaines de ses applications seront également rapportés.

I.2. Motivation pour le développement des nanotechnologies

La première motivation pour le développement des nanotechnologies est la miniaturisation des dispositifs existants qu'ils soient optiques ou électroniques [1], donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles, la seconde est d'atteindre des nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets et on peut parler aussi de la performance des appareils portables. Les propriétés physiques de ces matériaux sont extrêmement intéressantes, elles s'écartent notablement des caractéristiques à l'état massif. Ceci est dû en grande partie aux effets de surface et d'interface dans les nanostructures, qui ne peuvent pas être négligés [2].

Un peu d'histoire

En 1959, le physicien américain et prix Nobel Richard Feynman donne une conférence historique au California Institute of technology intitulée "Il y a beaucoup d'espace en bas" devant la Société Américaine de la Physique. "Que se passera-t-il si nous pouvons organiser les atomes les uns à côté des autres comme nous le souhaitons? Cette question était la première présentation de l'idée de nanotechnologie, qui donnait une vision cohérente de la possibilité de modifier les propriétés de tout matériau et d'optimiser ses propriétés, en réarrangeant leurs atomes pour obtenir des propriétés distinctes et complètement différentes de celles d'origine. Ce séminaire est

considéré comme le discours inaugural de l'histoire de nanotechnologies. En 1974, le terme "nanotechnologie" a été suggéré par un chercheur japonais de l'université de Tokyo « Norio Tainguchi » pour exprimer des façons de fabrication des éléments mécaniques et électriques nanoparticules de haute précision. Aujourd'hui, les nanotechnologies regroupent l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

I.3. Définition

I.3.1. Qu'est-ce que le nanomètre ?

Le préfixe « nano », d'origine grecque, 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. Par comparaison de taille, la terre est à une orange ce que cette orange est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques [3].

I.3.2. Nanomatériaux; matériaux nanostructurés

Les nanomatériaux ce sont des matériaux constitués de structures dont les dimensions sont typiquement, comprises entre 1 et 100 nanomètres (nm), qui présentent la particularité d'avoir des caractéristiques différentes par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macro [4-6].

I.4. Classification des nanomatériaux [7]

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation:

- **Nanomatériaux de dimension 0 (0D)** (Figure I.1.a): matériaux dont les dimensions sont toutes inférieures à 100 nanomètres, tels que les points quantiques, récemment utilisés dans la fabrication de cellules solaires et de transistors.
- **Nanomatériaux de dimension 1 (1D)** (Figure I.1.b) : Ces matériaux, qui ne contiennent qu'une seule dimension supérieure à 100 nanomètres, tels que les nanofils et les nanotubes, joueront un rôle important dans la fabrication de composants électroniques et sont actuellement utilisés dans les revêtements de surface tels que les revêtements de surface

métalliques pour les protéger de la corrosion et de la rouille, des aliments pour les protéger de la contamination et des dommages.

- **Nanomatériaux de dimension 2 (2D)** (Figure I.1.c): Ces matériaux ont deux dimensions supérieures à 100 nanomètres. On en trouve des exemples, tels que les films minces et les nanoparticules, entrant dans la fabrication de capteurs.
- **Nanomatériaux de dimension 3 (3D)** (Figure I.1.d): matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres, constitués de nanotubes cristallins ou contenant d'autres matériaux nuls, mono ou bidimensionnels, leur conférant certaines caractéristiques de l'échelle nanométrique et classés dans l'un des types de nanomatériaux, tels que les nanoparticules Les poudres métalliques et les matériaux céramiques sont très mous: il convient de noter ici que cette catégorie de nanomatériaux 3D figure en tête de la liste mondiale des nanomatériaux en général pour leurs diverses utilisations dans les applications technologiques. La figure I.2 représente des différents nanostructures de ZnO.

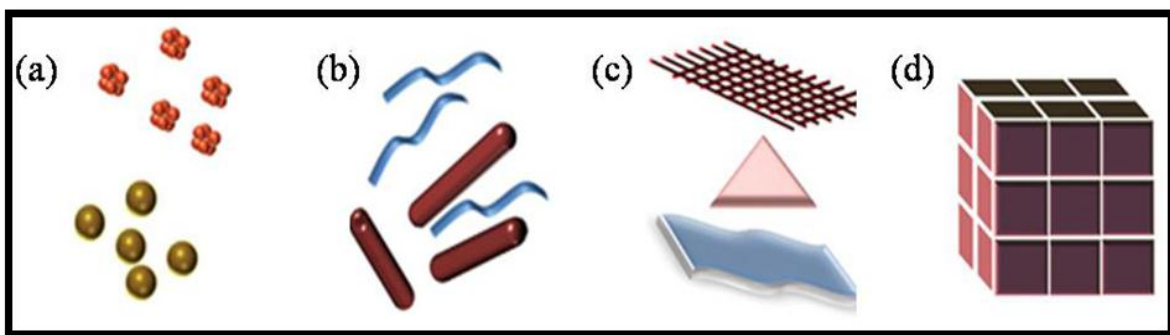


Figure I.1. Classification des nanomatériaux.

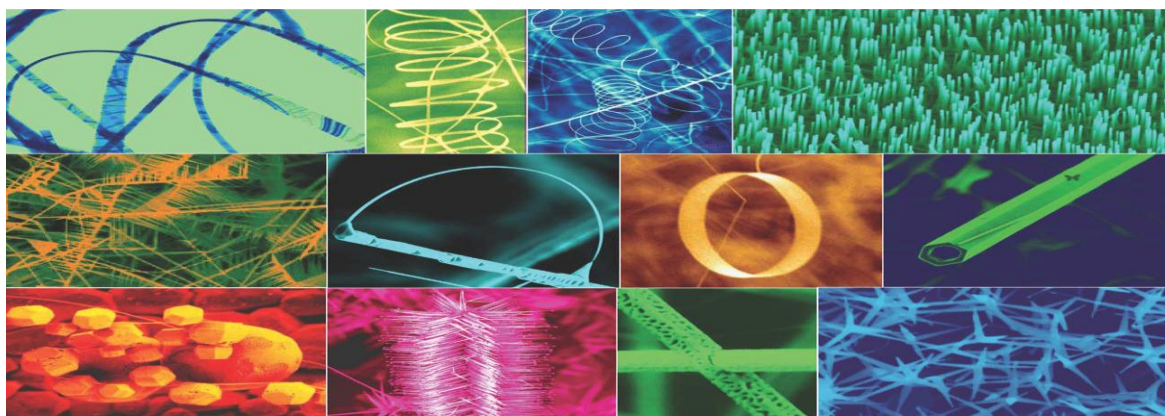


Figure I.2. Exemples de nanostructures de ZnO [8].

I.5. Fabrication des nanomatériaux

Il existe deux voies générales pour produire des nanomatériaux (Figure I.3) [9]

- **Voie « descendante » (ou top down)**

Le matériau commence dans son état normal puis est décomposé ou réduit à de très petites parties "d'ordre nanomètre». Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

- **Voie « ascendante » (ou Bottom up)**

C'est l'inverse de la première méthode, qui consiste à partir d'atomes ou de molécules séparés de certaines molécules, puis assemblées pour atteindre le nanomètre. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

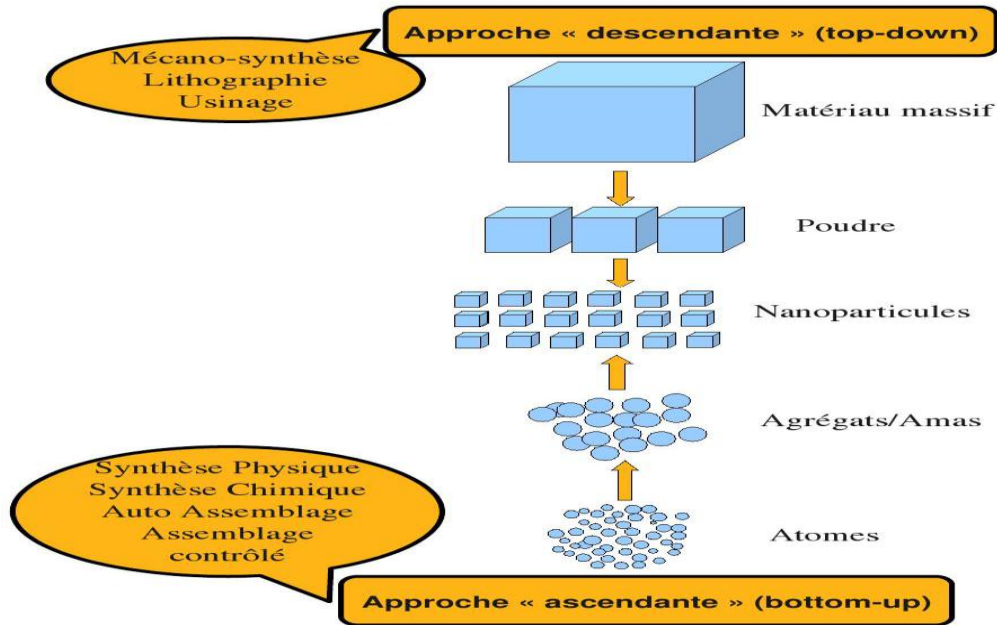


Figure I.3. Voies générales de fabrication des nanomatériaux [10].

I.6. Effet de dimensions nanométriques

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif [11].

I.6.1. Confinement quantique

Ceci se traduit en pratique par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou « Blue shift » en anglais.

I.6.2. Confinement spatial

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif.

I.6.3. Effets de surface

C'est un effet purement statistique. Lorsque la taille des particules diminue fortement le rapport surface sur volume augmente. Ce qui implique, pour une taille très petite, que tous les porteurs voient la surface. Un exemple des matériaux de choix pour des applications en catalyse et détection du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée. Dans le cas des matériaux dopés, l'augmentation du rapport surface sur volume entraîne une forte élévation de la probabilité de trouver le dopant en surface. Ce qui augmente de façon notable l'efficacité du dopage.

I.7. Nanocomposites

I.7.1. Définition

Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques... etc [12-13]. Par définition un nanocomposite est un matériau constitué d'au moins deux phases dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs. Afin d'améliorer leur résistance mécaniques et de diminuer leur poids constituent un exemple de nanocomposites.

I.7.2. Description des nanocomposites

Le terme nanocomposite est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales [14].

- **Nanocomposites naturels**

Une large variété de nanostructures et nanocomposites organiques/inorganiques existe déjà dans la nature comme les os ; les toiles d'araignée ; Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organique et de particules de carbonate de calcium.

- **Nanocomposites synthétiques historique**

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq.

I.7.3. Classification des nanocomposites suivant la matrice

Les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

a) Composites à matrice polymère

Ils sont surement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (cout et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de température ne dépassant pas 200 à 300 C°

b) Composites à matrice métallique

Un domaine de température allant jusqu'à 600 C° dont certains procédés de fabrication, s'inspire de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures.

Les composites à matrice métallique encore appelés **métal-matrice composites MM Cs** se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

c) Composites à matrice céramique

Pour des applications à plus haute température (1000 C°) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques.

I.8. Différents domaines d'application de Nanotechnologies

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un enjeu économique et technologique majeur. Le marché mondial des nanotechnologies qui se développe fortement depuis une dizaine d'années est estimé à 40 Milliards d'euros aujourd'hui selon la National Science Foundation américaine.

Dans le **domaine militaire** de nombreux projets d'innovations voient le jour grâce aux nanotechnologies. Ce sont des avancées impressionnantes qui permettent de développer des outils dont les caractéristiques (taille, solidité, poids...) sont très intéressantes. On cite par exemple des micros-capteurs, capables de détecter des explosifs, produits dangereux, armes et des radiations électromagnétiques.

Dans le **domaine informatique**, la capacité de stockage des données sera accrue grâce aux technologies équipées de composants moléculaires (exemple : stockage en trois dimensions dans des protéines ou dans des cristaux.). Les batteries seront plus légères, plus petites et toujours plus puissantes [15].

Dans le **domaine de l'industrie du verre**, la nanotechnologie est utilisée pour améliorer le verre en général et pour améliorer les fenêtres en verre en particulier en étant transparentes en utilisant un type spécifique de nanoparticule dans une industrie du verre connue sous le nom de "verre actif". Ces particules interagissent avec le rayonnement ultraviolet, élimine les sédiments, la saleté et la poussière liés aux voitures et se caractérise par une surface imperméable, rendant le nettoyage si facile qu'on l'appelle « verre autonettoyant » [16].

Dans le **domaine médecine**, l'utilisation de nanotubes plaqués or pour détruire les cellules cancéreuses et la longueur de ces nanoparticules d'environ 120 nanomètres, ce qui est plus petit que la taille de la cellule cancéreuse environ 170 fois. Lorsqu'elles sont injectées dans les nanoparticules à l'intérieur du corps, elles sont automatiquement attachées aux cellules cancéreuses, Un laser infrarouge, qui à son tour aide à chauffer et à augmenter la température de l'or, provoque la combustion et la mort des cellules. Cette méthode est précise et objective en raison des petites nanoparticules des cellules et de leur focalisation uniquement sur les cellules malades, ce qui éloigne les cellules saines du danger et des effets secondaires de cette méthode [16].

La Société Corvus a fabriqué un robot de taille d'un nanomètre utilisé comme un médecin assistant dans des chirurgies critiques et dangereuses, où le médecin peut contrôler le robot par un

dispositif spécial qui aide à l'achèvement du processus avec une efficacité et une précision élevées, Bien sûr, ils sont meilleurs que les méthodes chirurgicales traditionnelles et moins risqués.

Un tissu médical transparent de protéines ne dépassant pas 10 millimètres d'épaisseur est utilisé pour recouvrir, stériliser, accélérer la guérison, puis se dissoudre et disparaître tout seul. Dans le **domaine d'électronique**, la nanotechnologie contribue à accroître l'efficacité des appareils électroniques tout en réduisant leur taille et la consommation d'énergie nécessaire au fonctionnement de ces appareils [17].

Nanotechnologie et phénomènes environnement, les chercheurs ont utilisé de nouveaux capteurs pour mesurer le réchauffement de l'Arctique pourrait provoquer la fonte des glaciers, entraînant la lixiviation du méthane, l'un des principaux gaz à effet de serre. 3000 capteurs, ces dispositifs flottent au-dessus des océans et sont répartis sur tous les océans ouverts afin de déterminer l'ampleur de l'élévation du niveau de la mer résultant de la perte de glace sur la terre ferme. Un réseau de capteurs sismiques à l'échelle nanométrique a été mis en place pour prédire les tsunamis [18-20]. La figure I.4 représente quelque exemple d'applications de Nanotechnologies.



Figure I.4. Différentes Applications de Nanotechnologies

Traitement des eaux, dans le domaine de la purification de l'eau, la nanotechnologie propose trois techniques de traitement: membranes de nanotubes de carbone, nano mesh et les nano pores céramiques, qui sont appliquées de différentes manières en fonction des caractéristiques

spécifiques de chaque technique: par exemple, les pores de nanoparticules agissent pour capturer et empêcher le passage du plancton fin et des champignons Les parasites, les micro-organismes, les virus et les substances nocives provenant de sources d'eau douce telles que les rivières, les lacs et les étangs . Actuellement, les nano filtres sont commercialisés pour purifier l'eau très rapidement [20].

Nanotechnologie pour la purification de l'air, la nanotechnologie propose des détecteurs à l'échelle nanométrique capables de détecter toute pollution avec une grande précision, basés sur l'utilisation de nanotubes de carbone, de nanoparticules de palladium ou de nano couples pour l'oxyde de zinc, dans lesquels les propriétés électriques telles que la résistivité et la capacité thermique de ces réactifs changent lors de l'absorption de molécules de gaz polluées [20].

Dans le **domaine agricole**, la nanotechnologie joue un rôle majeur dans le secteur agricole en fournissant un grand nombre de nanomatériaux, qui sont utilisés comme engrais chimiques pour accroître la croissance des cultures, ce qui reflète de manière positive sur la qualité des cultures et augmente la production. La nanotechnologie est également utilisée dans la fabrication de types d'insecticides spéciaux sûrs, compatibles avec le plan biologique et environnemental. Traitement efficace des substances nocives [20].

I.9. Matériaux en couches minces

I.9.1. 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 [21].

I.9.2. Mécanisme de formation de couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [22] :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance (Figure I.5).

I.9.2.1. Nucléation

Lorsque les particules atteignent la surface du substrat, elles perdent leur énergie et sont absorbées par la surface du substrat. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables. Elles se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans ce cas, ces particules interagissent entre elles et forment des "clusters" ou "amas" appelés également nuclei. Ces clusters ne sont pas stables et ont tendance à absorber, où ils se déposent dans des conditions spécifiques et entrent en collision avec d'autres espèces qui sont absorbées et commencent à se développer. Lorsqu'ils atteignent une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette première étape est la nucléation.

I.9.2.2. Coalescence (croissance du nuclei)

Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces, le flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, la capacité d'adsorption, la diffusion thermique et les substrats (température, topographie et nature chimique). Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces absorbées ou perpendiculaire. Grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire.

I.9.2.3. Croissance

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte, en d'autres termes, les îlots deviennent des îles, cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

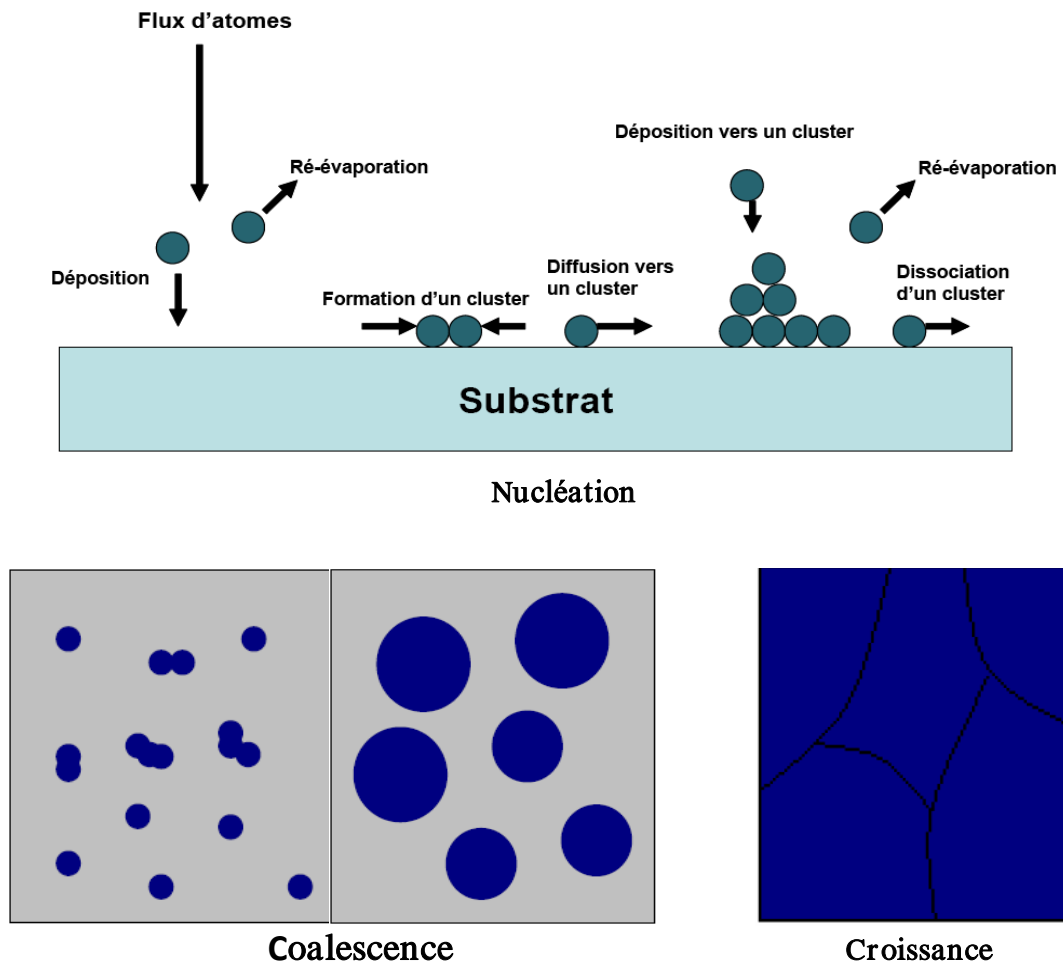


Figure I.5. Mécanismes de formation de couches mince.

I.9.3. Classification des modes de croissance

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois catégories Schématiquement illustrées sur la Figure I.6 [23].

- **La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)**

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

- **La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)**

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche

recouvrant toute la surface, on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

- **La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)**

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire: la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots.

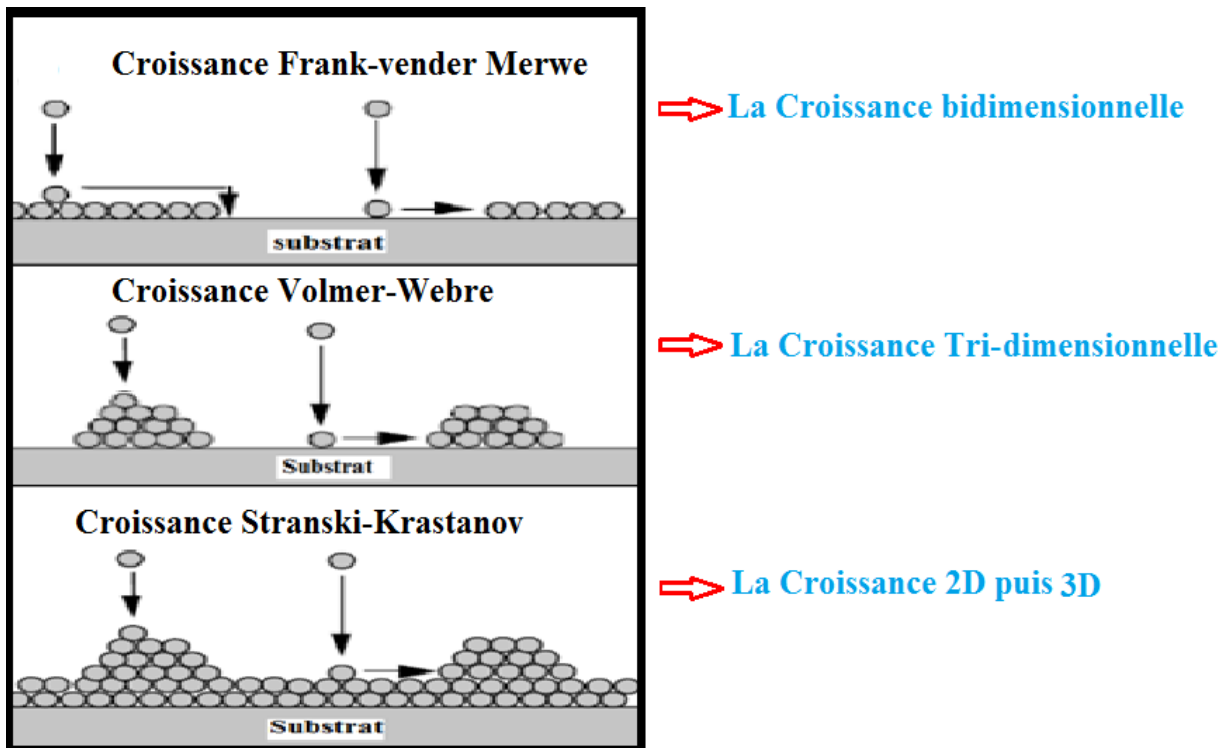


Figure I.6. Modes de croissance de couches minces.

I.9.4. 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 réfléchissantes (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 d'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. 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.....etc [21].

I.9.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les applications étendues dans le domaine des couches minces ont conduit les chercheurs à développer différentes méthodes pour préparer ces couches et en conséquence du développement scientifique, ont développé ces méthodes et sont devenues très précises dans la détermination de l'épaisseur et de l'homogénéité des couches.

L'utilisation d'une méthode sans autre dépend de plusieurs facteurs : le type de matériau utilisé, le domaine d'application et coût de préparation. Certaines méthodes conviennent à certains matériaux, et d'autres inappropriée .elles sont faciles à utiliser et d'autres sont complexes.

En générale les méthodes de préparation des couches minces peuvent être divisées en deux types:

- ✓ **méthodes physiques**
- ✓ **méthodes chimiques**

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux types sont regroupées dans la figure I.7.

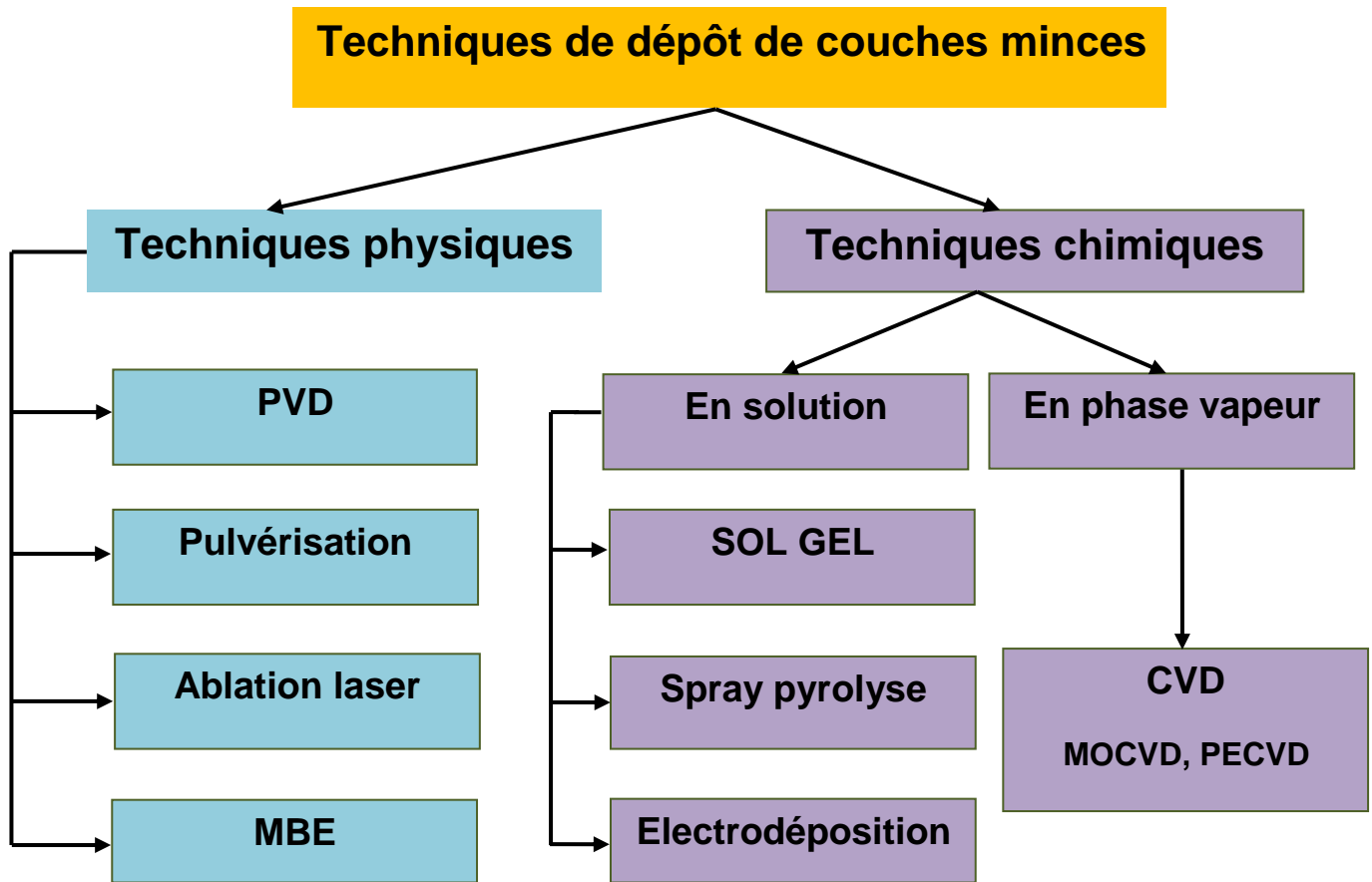


Figure I.7 : différentes techniques de dépôt de couches minces.

I.9.5.1.Méthodes physiques

I.9.5.1.1.Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes [24-25]:

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de Clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.9.5.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet de dépôt de la plupart des matériaux solides à température ambiante. Le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz en général de l'argon à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Figure I.8). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et sont déposés sur le substrat

[26]

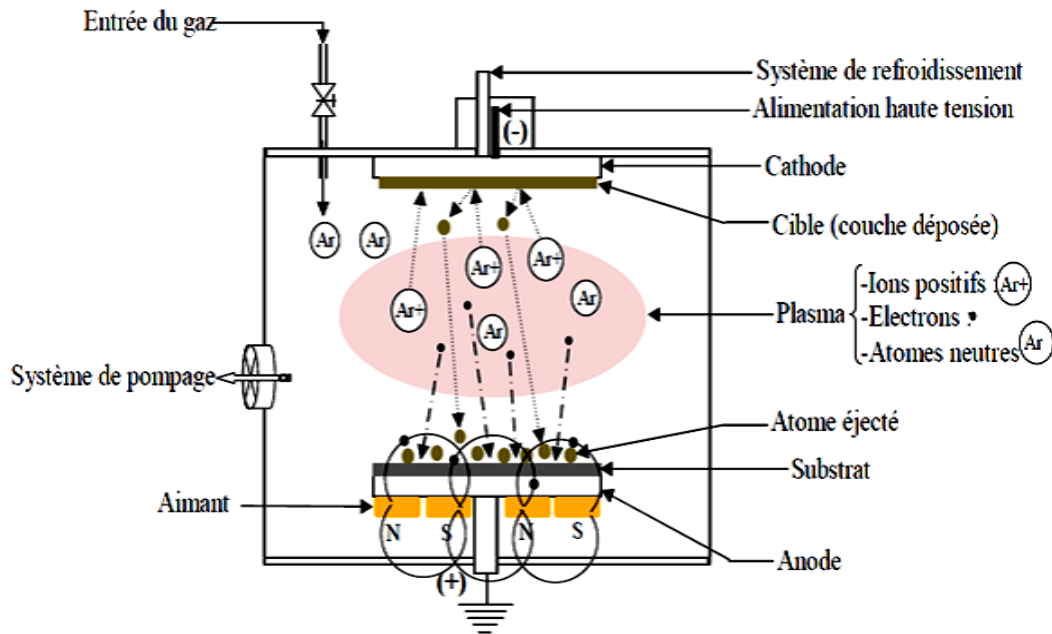


Figure I.8. Schéma de principe de la Pulvérisation cathodique.

I.9.5.1.3. L'ablation laser

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Déposition) est relativement simple. La figure I.9 représente un schéma de principe d'ablation laser. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [27].

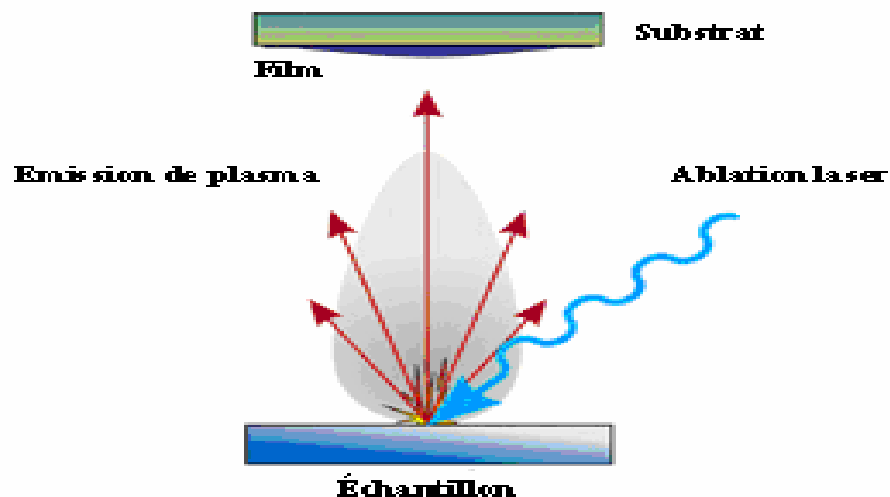


Figure I.9. Schéma de principe d'ablation laser.

I.9.5.2. Méthodes chimiques

I.9.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette procédé constituée 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 (Figure I.10). 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 fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface [21,28].

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- Adsorption des réactifs sur la surface.
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- Désorption des produits secondaires volatils.
- Transport et évacuation des produits gazeux.

Il existe différents types du procédé **CVD** comme le procédé **MOCVD** (MO: Metal Organic Precursor), l'utilisation de composés Organométalliques.

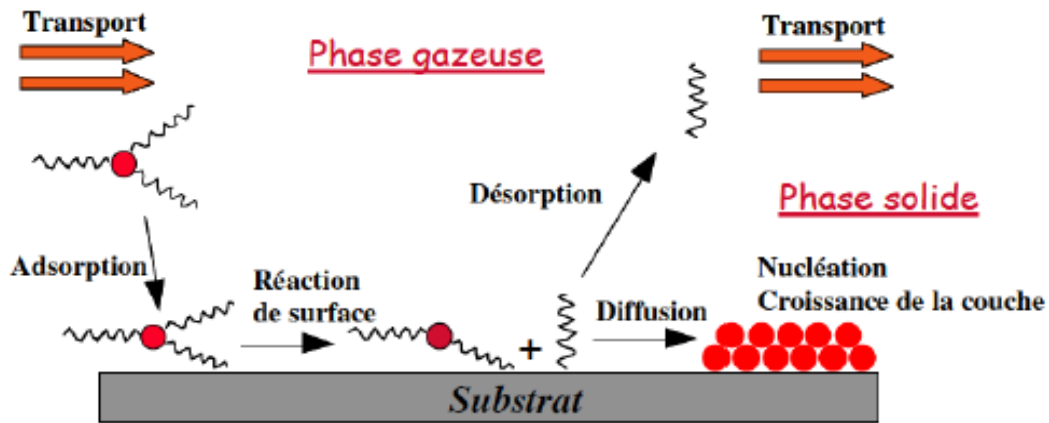


Figure I.10. Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

I.9.5.2.2. Spray pyrolyse

La technique du spray pyrolyse peut être utilisée pour la synthèse de couches minces. Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs de la solution pour former un dépôt solide sur le substrat [26]. La figure I.11 représente Schéma de la technique de spray pyrolyse.

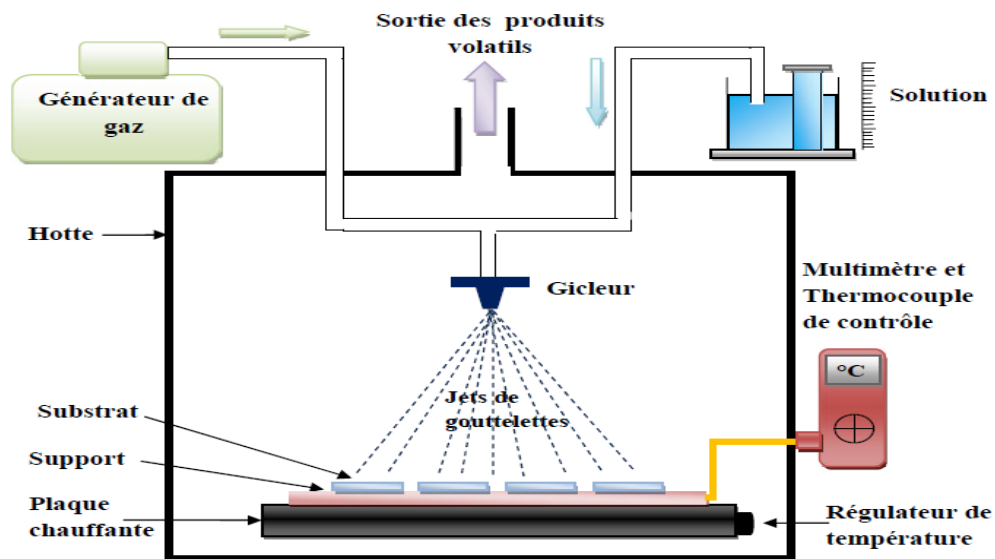


Figure I.11. Schéma de la technique de spray pyrolyse.

I.9.5.2.3. La méthode Sol-gel

Le procédé Sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). La figure I.12 représente un schéma de la technique de Sol- gel.

Le dépôt proprement dit peut être réalisée de deux manières différentes [23]:

- **Le spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- **Le dip-coating ou trempé** : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Nous détaillerons la technique Sol -gel dans le deuxième chapitre.

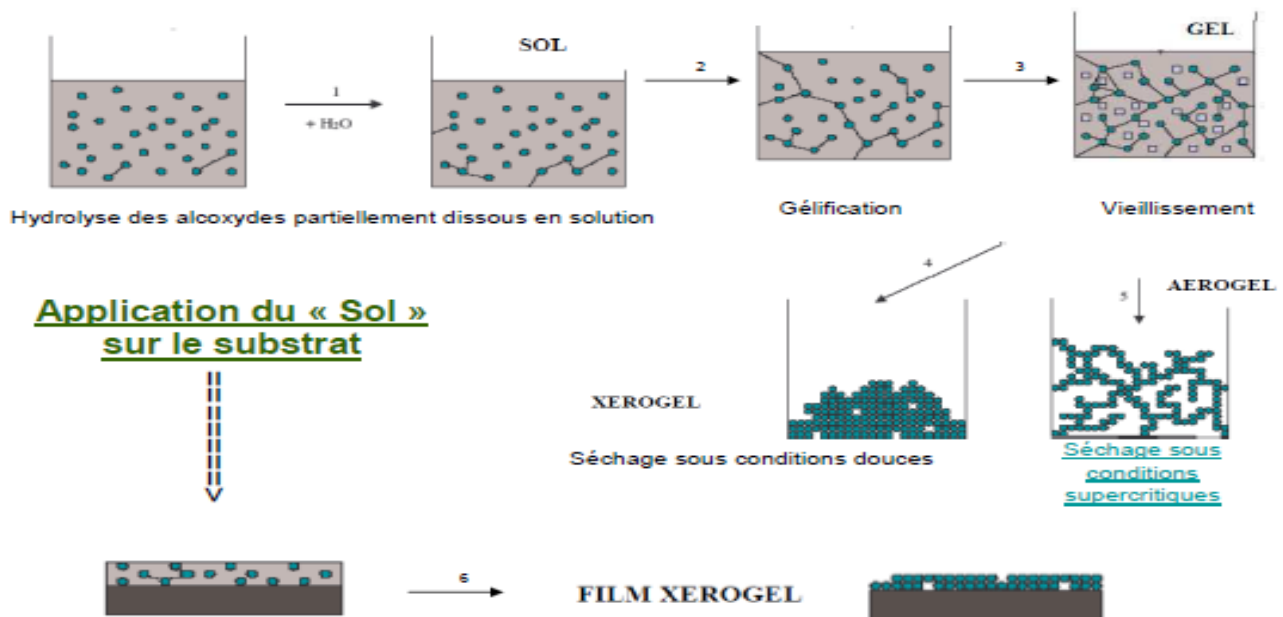


Figure I.12. Schéma de la technique de Sol- gel.

I.10. Les oxydes métalliques semi-conducteurs

I.10.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [29]. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon).

I.10.2. Type de semi-conducteurs [30]

I.10.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

C'est un cristal pur, si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique ou chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

I.10.2.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes par d'autres atomes (appelés aussi impuretés d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes / cm^2 . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques : le premier (type n) qui est formé par l'introduction d'impuretés pentavalentes et deuxième (type p) formé par l'introduction d'impuretés trivalentes. Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

I.10.3.Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux: du point de vue scientifique et technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

Les semi-conducteurs à base d'oxyde suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que nouveaux matériaux susceptibles de remettre en cause la suprématie du silicium. Les couches minces d'oxydes métalliques sont connues depuis de nombreuses années en raison de l'intérêt industriel de leurs propriétés uniques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : CuO, ZnO, SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous) comme l'oxyde de cuivre CuO. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupent les types N (conduction par électrons) comme l'oxyde de zinc ZnO. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [5].

La plupart des oxydes métalliques (SnO₂, TiO₂, ZnO,...) sont des semi-conducteurs à grand gap, dont leurs propriétés sont liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées.

I.10.4.Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Les oxydes transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage par un métal. Ces OTC possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de

conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les OTC fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les OTC conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [31].

I.10.5. L'Oxyde de Zinc « ZnO »

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.13). C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [32].

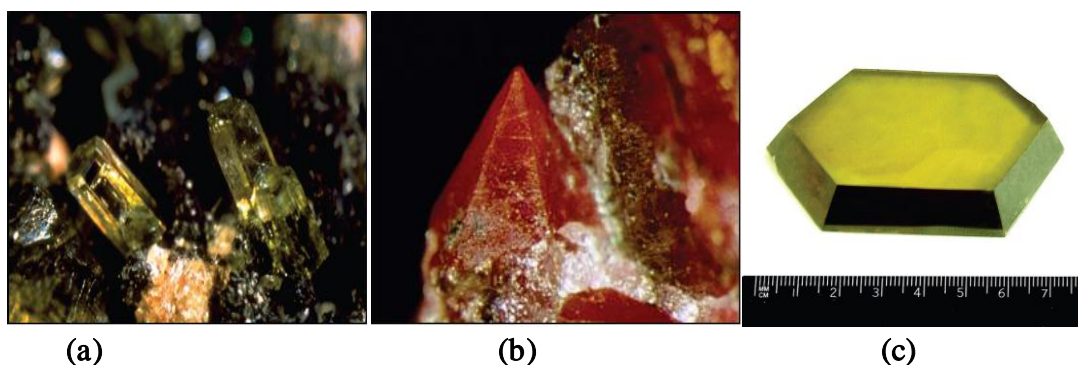


Figure I.13. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

I.10.5. 1. Choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma. L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [33].

I.10.5. 2. Propriétés structurales

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique. Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est wurtzite aux conditions normales de température et de pression (figure I.14). Dans cette structure wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :

$a = 0,32495 \text{ nm}$, $c = 0,52069 \text{ nm}$. Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale P63mc. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La maille hexagonale de la structure wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type, séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée μ définie par [34]:

$$\mu = 1/4 + c^2/3a^2$$

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl, cristallisée en cubique à face centrée.

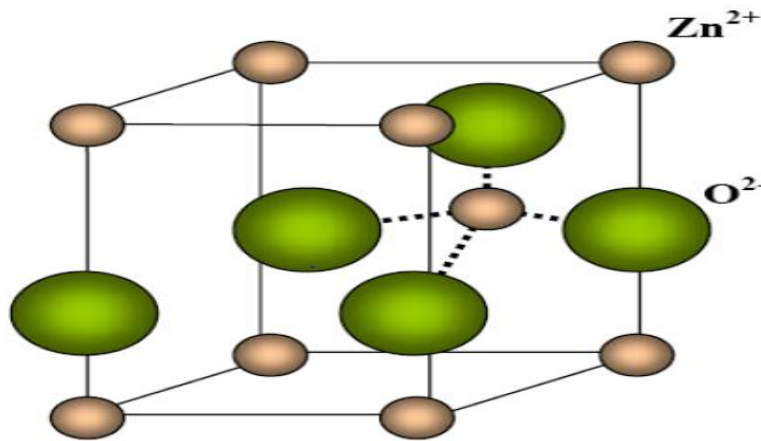
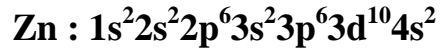
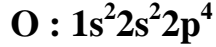


Figure I.14. Structure cristalline de l'oxyde de zinc (hexagonale wurtzite).

I.10.5. 3. Structure électronique de bande

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.15 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

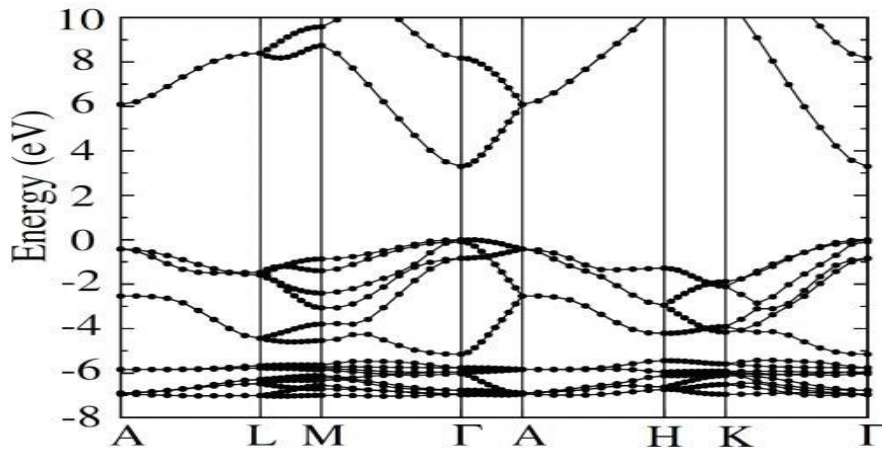


Figure I.15. Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [35].

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV [26]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meVs, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement [35].

I.10.5. 4. Propriétés luminescence

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple (Figure I.16) [34].

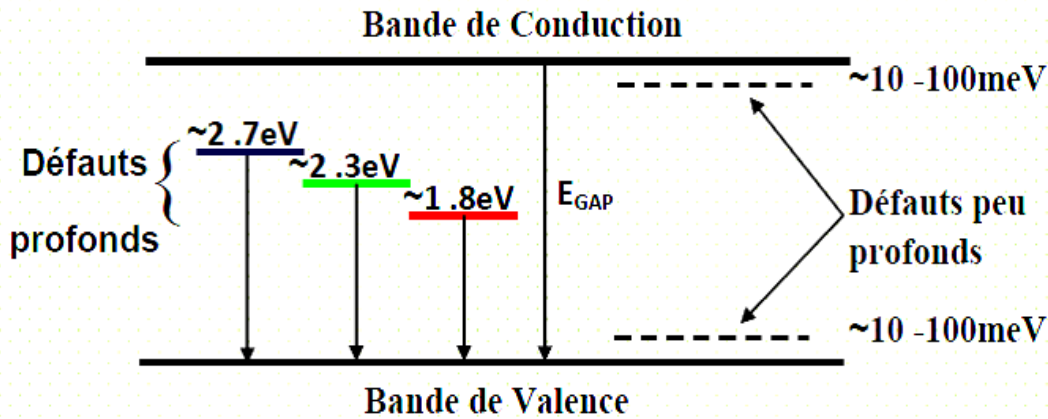


Figure I.16. Niveaux des défauts profonds et peu profonds dans la bande interdite de ZnO.

I.10.5. 5. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a

une valeur variant entre 1.7 et 2.2. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3.37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement [34].

I.10.5. 6. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3,3 eV et 3,4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn_i et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle (dopage) [25].

I.10.5. 7. Différent types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....etc) [36].

I.10.5. 8. Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn et négativement de O. Ceci est à l'origine de la création du moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c). Le ZnO

présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [36].

I.10.5. 9. Applications de l'oxyde de Zinc

Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une ddp proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme. La figure I.16 présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [36].

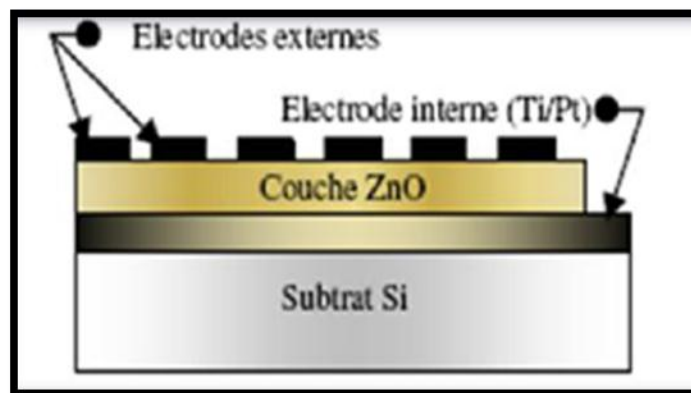


Figure I.17. Capteur piézoélectrique à base de ZnO.

LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permet l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25 °C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser [37].

Détection des gaz

Les seuls capteurs de gaz simples, à semi-conducteur actuellement développés, utilisent des oxydes métalliques fonctionnant à haute température (autour de 500 °C). Leurs avantages fondamentaux sont : la simplicité du principe de la mesure (la résistance de matériau est modifiée après interaction avec le gaz), leur faible encombrement, leur forte sensibilité et un coût très faible. Leur inconvénient majeur est leur manque de sélectivité. Ces détecteurs de gaz en oxyde sont basés sur le fait que l'adsorption et la désorption des gaz causent souvent un changement profond de la résistivité électrique du semi-conducteur. Plusieurs autres matériaux ont montré une aptitude remarquable pour la détection de gaz. L'oxyde de zinc sous ses différentes formes a fait l'objet d'investigation intensive ce qui lui a permis d'être utilisé en plusieurs applications pratique [38]. Il est sensible à plusieurs espèces de gaz (O_2 , H_2 , CO ,...) et à une stabilité satisfaisante. Sa faible sélectivité peut être améliorée par dopage ou par addition des catalyseurs mais sa température de travail est plutôt élevée (400°C à 500°C) [37].

Photodétecteurs et les cellules solaires

Il est certainement inutile de rappeler l'importance donnée aujourd'hui au développement des sources d'énergie renouvelable. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui suscite un vif intérêt. Dans ce contexte, des chercheurs ont piégé des nanofils dans des écarts de microélectrodes, utilisés comme des détecteurs UV. Ces Photodétecteurs étaient remarquablement très sensibles à la lumière UV, même au-dessous du seuil de 10 nW/cm^2 . Pour le cas des cellules solaires, la principale limitation est le coût du principal composant qu'est le silicium. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Associé à un colorant collectant la lumière visible et un électrolyte, le ZnO peut être

utilisé dans la formation de cellules photovoltaïques relativement peu coûteuses appelées cellules de Grätzel (en anglais : Dye Sensitized Solar Cells). Ce type de cellule utilise le plus souvent le dioxyde de titane (TiO_2), mais l'incorporation du ZnO a présenté certains avantages :

- Une transmission entre 380 et 520 nm.
- Une réduction des pertes par réflexion.

On peut citer comme exemple de cellules solaires utilisant le ZnO , la cellule $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ connus sous le nom de CIGS (figure I.18) [38].

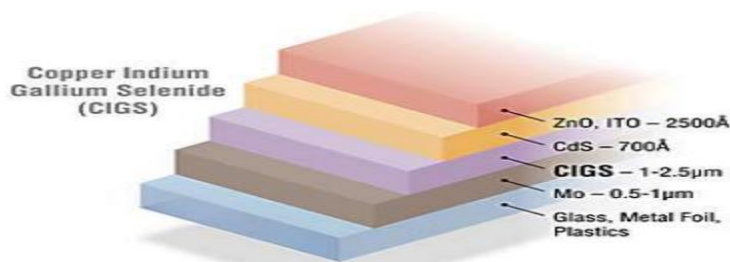


Figure I.18. Structure d'une cellule CIGS.

Spintronique

Depuis la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs. Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)". Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 dopé Co ou le ZnO dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [38].

Optoélectronique dans l'hétérostructure à base de ZnO

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi

d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin devant conduire à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application. Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semimagnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante, ce qui ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spin polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices nonmagnétiques [39].

I.10.6. L'oxyde de cuivre

I.10.6.1. Choix de l'oxyde de cuivre

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans les cellules solaires, systèmes de stockage magnétiques, capteurs de gaz et les catalyses.

I.10.6.2. Propriétés des oxydes de cuivre Cu_2O et CuO

I.10.6.2.1. Propriétés structurales

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite) et à l'état d'oxydation II (Ténorite) du cuivre

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) cristallise dans le groupe d'espace $Pn3m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ ($a = 0,427 \text{ nm}$) (figure I.19) [23].

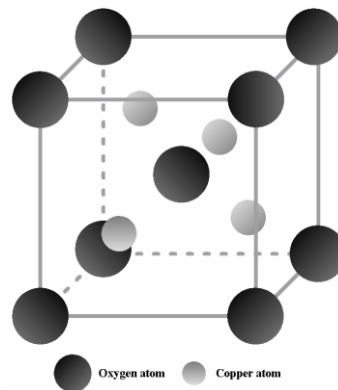


Figure I.19. Structure cristalline de Cu_2O .

L'oxyde cuivrique (CuO) forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO (figure I.20). Ces constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [23].

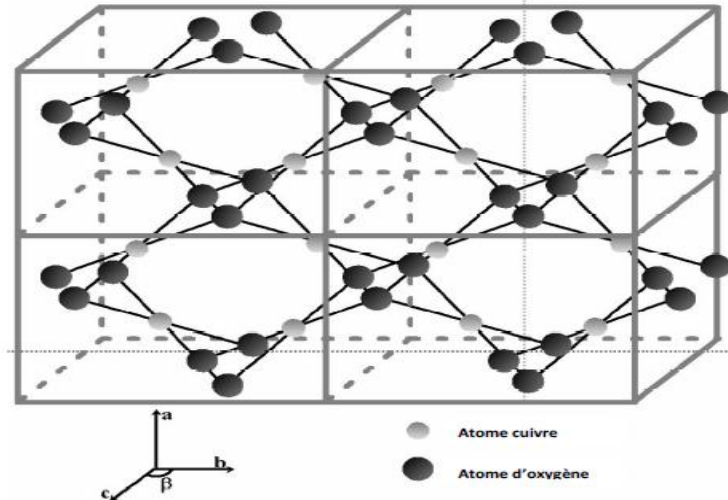


Figure I.20. Structure cristalline de CuO .

I.10.6.2. 2. Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux Cu_2O est un solide rougeâtre avec une densité de $6,10 \text{ g/cm}^3$. Il a un point de fusion de 1235° C et ne se dissout pas dans l'eau. Cu_2O est un semi-conducteur de type p, Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Il a une bande d'énergie interdite directe de $\sim 2,1 \text{ eV}$. Il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitoniques, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu_2O [5].

L'oxyde cuivrique CuO sous forme minérale est appelé "ténorite". L'oxyde cuivrique pur est un solide noir d'une densité de $6,32 \text{ g/cm}^3$ et insoluble dans l'eau. Il fond au-dessus de 1134° C . L'importance des propriétés optiques du CuO est un utile comme couche d'absorbeur dans les cellules solaires. Cette application nécessite la réalisation d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire. CuO est également un semi-conducteur de type p, en raison de la

présence de lacunes de cuivre comme accepteurs. Les films minces de CuO ont une transparence comprise entre 0 et 80%, bande interdite optique direct peut varier dans une large plage de 1 à 1,8 eV, et un indice de réfraction varie dans la plage de 1.5 à 3.5. Les films stœchiométriques ont une résistivité plus grande. Il est probable que le cas où une résistivité faible a été rapportée peut être expliqué par non stœchiométrie. Les défauts ponctuels natifs sont intrinsèques aux semi-conducteurs, ils jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Les énergies de formation de ces défauts sont également calculées pour trois types différents de défauts ponctuels natifs: lacunes (V_{Cu} , V_O), défauts antisites (Cu_O , O_{Cu}) et interstitiels (Cu_i , O_i). Les propriétés optiques de CuO varient en fonction de divers facteurs tels que: la taille des grains, la température des substrats, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation les contraintes, les paramètres structurels, les défauts et le désordre, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt. La figure I.21 représente transmittance de films minces de CuO [40].

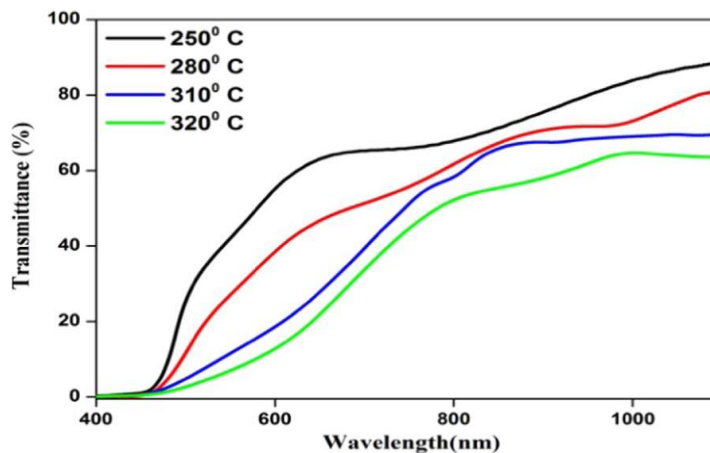


Figure I.21. Transmittance de films minces de CuO [41].

I.10.6.3. Application de l'oxyde de Cuivre

Le CuO est un matériau prometteur pour diverses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, de sa production à faible coût, de sa bonne stabilité thermique de ses propriétés électrochimiques et d'absorption solaire élevée. La figure I.22 représente quelques applications d'oxydes métalliques ; photocatalyse, cellule solaire. Cette propriété combinée permet aux films minces de CuO d'être un candidat sérieux pour plusieurs applications : Cellule solaire, photocatalyse, détection de gaz.....etc.

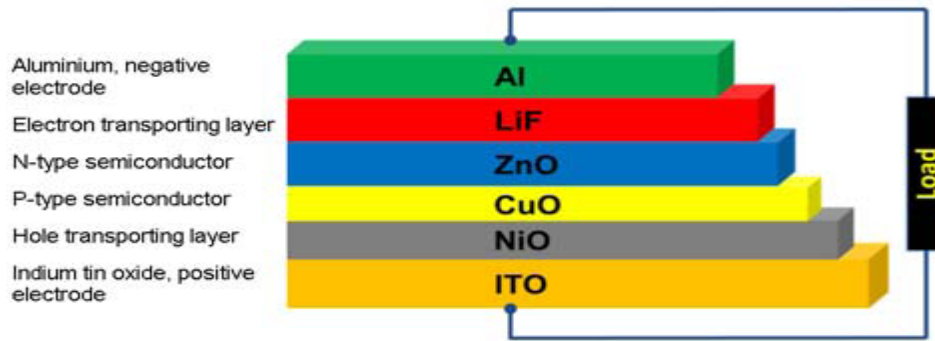
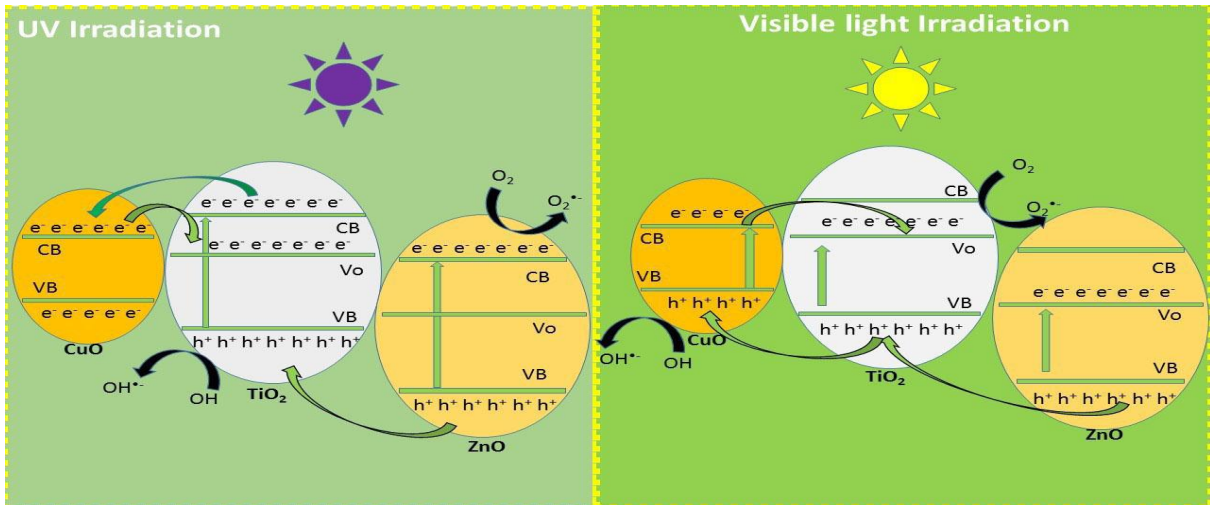


Figure I.22. Quelques applications d'oxydes métalliques ; phtocatalyse [42], cellule solaire [43].

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté, les principales notions sur les nanotechnologies, les nanomatériaux (origines, propriétés) par rapport aux matériaux massifs, les différentes techniques d'élaboration et les différentes applications. Nous avons montré que les oxydes métalliques comme l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre sous forme des couches minces ont des propriétés très intéressantes, tel que propriétés structurales, électriques, optiques.... avaient une multitude d'application : cellules solaires, systèmes de détection, les diodes lumineuses, phtocatalyse... etc.

Références de Chapitre I

- [1] “Définition des nanosciences et nanotechnologies,” vol. 11, p. 4.
- [2] M. Maache, these de doctorat. universite mohamed khider de biskra. 2014.
- [3] -Jean-Claude -Boudenot, “Les nanotechnologies,” Rev. l’Electricité l’Electronique, vol., no. 01, p. 9, 2008.
- [4] M. O. Y. Romain, “Les nanomatériaux,” p. 7, 2010.
- [5] S. Mehadjebi, mémoire de magister, Université de mentouri-Constantine, 2015.
- [6] “Nanotechnologies : définitions et concepts,” pp. 2–3.
- [7] “introduction-to-nanotechnology-and-its-most-important-applications-in-various-fields,” 2018.
- [8] L. Yang, thèse de doctorat, Université de littoral côte d’opale, 2012.
- [9] ر. ع. عنيد، تحضير و تشخيص بعض الاغشية الرقيقة باستخدامها بتطبيقات الخلايا الشمسية، 2018.
- [10] B. Fongang, thèse de doctorat, Université de Yaounde I, 2009.
- [11] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [12] M. Ricaud, et O. Witschger, “Les nanomatériaux, 2012.
- [13] S. Chaoui, thèse de doctorat, Université de ferhat abbas- setif, 2006.
- [14] D.Belhadji, mémoire de magister, Université D'orane Es-senia, 2010.
- [15] <http://descartes2012-tpe-nanomedecine.e-monsite.com/pages/ii-domaines-d-applications-et-consequences.html>, 2012.
- [16] ع. يوسف، النانو تكنولوجيا و تطبيقاته في المستقبل، 2015.
- [17] الحشاش، “introduction-to-nanotechnology-and-its-most-important-applications-in-various-fields.” 2018.
- [18] ع. الحداد، ذوبان الأنهار الجليدية يطلق أطنانا من غاز الميثان في الجو، 2019.
- [19] <https://nasainarabic.net/main/articles/view/warming-seas-and-melting-ice-sheets1>, 2019.
- [20] م. م. س. صالح، تقنية النانو و عصر علمي جديد. 2015
- [21] B. Rabie, mémoire de magister, Université de mentouri Constantine-1-, 2015.
- [22] O. Daranfadh, mémoire de magister, Université de Constantine.

- [23] K. Arezki et B. Athmane, mémoire de master, Université A. mira - Bejaïa, 2012.
- [24] H. Benelmadjat, mémoire de magister, Université de mentouri Constantine, 2007.
- [25] M. Gabis et H. Kissous, mémoire de master, Université de A.mira-Bejaia 2014.
- [26] A. Bazine, mémoire de magister, Université des freres mentouri – Constantine1, 2017.
- [27] <http://www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/recher.html>.
- [28] W.Zadi et H. Yaiche, mémoire de master, Université de A. mira - Béjaïa, 2015.
- [29] S. Benramache, thèse de doctorat, Université de Biskra, 2012.
- [30] F. Rahal, mémoire de magister, Université de M'sila, 2009.
- [31] M. Othmane, mémoire de magister, Université de Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [32] S. Brochen, thèse de doctorat, Université de Gernabole, 2012.
- [33] R.Sâad, thèse de doctorat, Université de Mohamed Kheider - Biskra, 2008.
- [34] S.Refice, mémoire de master, Université de M'sila, 2018.
- [35] A.Bedia, thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen, 2015.
- [36] N. Bouhssira, mémoire de magister, Université de mentouri – Constantine, 2005.
- [37] L.Bazize et A. Fariza, mémoire de master, Université de A. Mira de Bejaia, 2014.
- [38] S. Hammachi, mémoire master, Université de M'hamed Bougara de Boumerdès, 2017.
- [39] A. Taabouche, mémoire de magister, Université de mentouri de Constantine, 2010.
- [40] M. L. Zeggar, thesis of doctorat, University of Freres mentouri Constantine 1, 2016.
- [41] R. D. Prabu et al., "An effect of temperature on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of copper oxide thin films deposited by nebulizer spray pyrolysis technique," Mater. Sci. Semicond. Process., no. September 2017, p. 137, 2018.
- [42] A. Taufik, A. Albert, and R. Saleh, "Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation," J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 344, p. 3, 2017.
- [43] S. Joshi, M. Mudigere, L. Krishnamurthy, and G. L. Shekar, "Growth and morphological studies of NiO/CuO/ZnO based nanostructured thin films for photovoltaic applications," Chem. Pap., vol. 68, no. 11, p. 2, 2014.

Chapitre II

Procédé Sol-Gel

Elaboration de multicouches

minces ZnO/CuO

**Techniques expérimentales de
caractérisation**

Chapitre II : Procédé Sol-Gel ; Elaboration et Caractérisation

II.1 Introduction

La méthode Sol-gel est une méthode très utilisée dans l'industrie, elle attire de plus en plus, l'attention des chercheurs travaillant sur la préparation des verres, des céramiques et des conducteurs transparents [1]. Actuellement l'élaboration des oxydes se réalise par cette technologie qui permet de la fabrication des films minces de bonne qualité et peu coûteuses à des températures relativement basses par des techniques simples. Tous ces avantages nous ont amenés à choisir cette méthode comme une méthode principale pour la fabrication de films minces de nanocomposites **ZnO/CuO**.

Ce chapitre est divisé en deux parties où nous présenterons dans la première parties quelques notions de base de la méthode Sol-gel, tandis que la deuxième parties contient les étapes nécessaires pour l'élaboration (préparation des différentes solutions, préparation des substrats, déposition des couches minces, séchage, et finalement le recuit), puis on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées ; la diffraction de rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales des échantillons, les spectrométries photoluminescence et UV- Vis pour étudier les propriétés optiques).

II.2. Voie Sol-gel

II.2. 1 historique

Depuis la fin du XXème siècle, l'élaboration des couches minces a bouleversé notre monde et devant la diversité des techniques d'élaboration de couches minces, on trouve les méthodes chimiques. Parmi ces méthodes utilisées pour l'élaboration de matériaux, le procédé Sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de films, avec des performances excellentes [2].

Le procédé Sol-gel est une voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19ème siècle. Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux qu'il est apparu 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.

Sol- gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules [3]. Il permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines nano technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Le développement des méthodes chimiques d'élaboration des matériaux oxydes à hautes performances, binaires ou multi métalliques, par procédé Sol-gel, a entraîné la nécessité d'un meilleur contrôle et donc d'une meilleure compréhension des différentes étapes permettant de passer d'un composé moléculaire au matériau ciblé. Les méthodes d'élaboration des matériaux et nanomatériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. Elles offrent la possibilité de contrôler toute la chaîne, élaboration-structure et morphologie-propriétés, ce qui permet d'élaborer les matériaux sur mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [4].

II.2. 2 Définition

II.2. 2.1. Sol

Par définition le sol est constitué de particules solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important [5].

II.2.2.2. gel

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formes, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois

dimensions. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal et si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique [6].

II.2.2.3. Sol - gel

L'appellation Sol-gel est une contraction des termes "solution gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide: il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "Sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [7].

II.2. 3. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général 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 est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [8].

II.2. 4. Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générales $M(OR)_n$ où **M** désigne un métal de valence **n** et **R** une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [9]. Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute les alkoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [10].

II.2. 4.1. Le rôle de la chimie des précurseurs

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé Sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Dans les deux cas, on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs [9]. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de Synthèse : organique et inorganique métalliques (figure II.1).

- **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **métallo-organique ou polymérique:** obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxyde et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M [11].

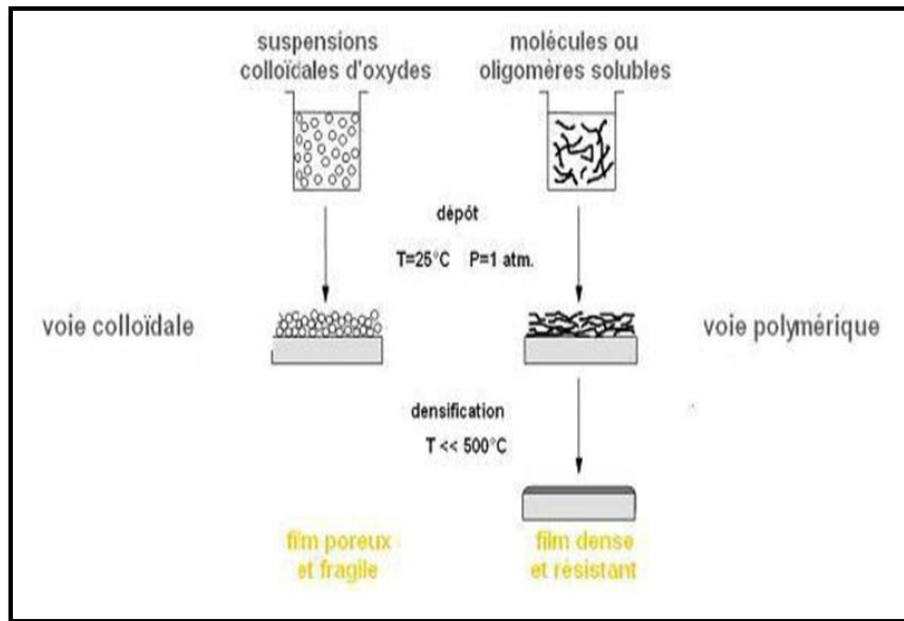


Figure II.1. Voies de synthèse par Sol-gel.

II.2. 5. Réactions chimiques

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [12]:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation;
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.2. 5. 1. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau (figure II.2). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un

ligand -OH par un ligand -OR. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol [5].

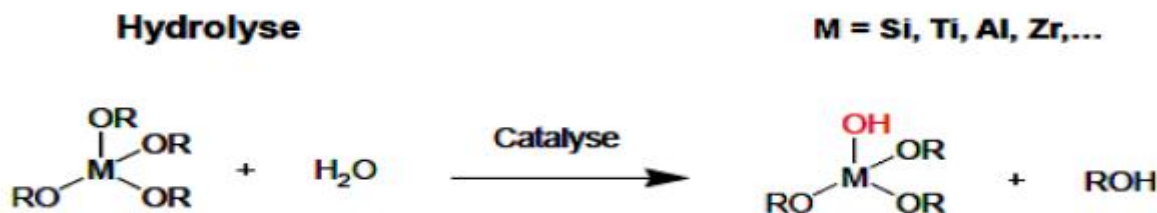


Figure II.2. Réaction d'hydrolyse.

II.2. 5. 2. Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (l'oxolation, réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (l'alcoxolation, réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M (figure II.3). Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante [5]:

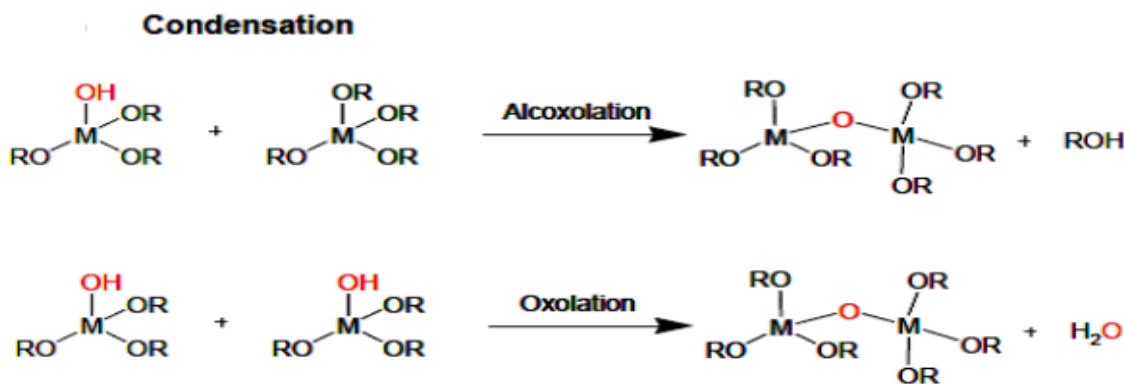
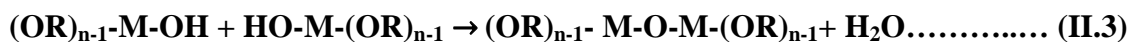
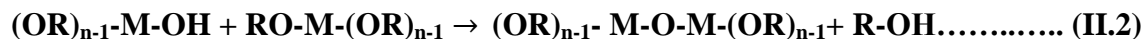


Figure II.3. Processus de condensation.

II.2.6. La transition sol-gel [13]

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-gel (figure II.4). A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure ci-dessous, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation.

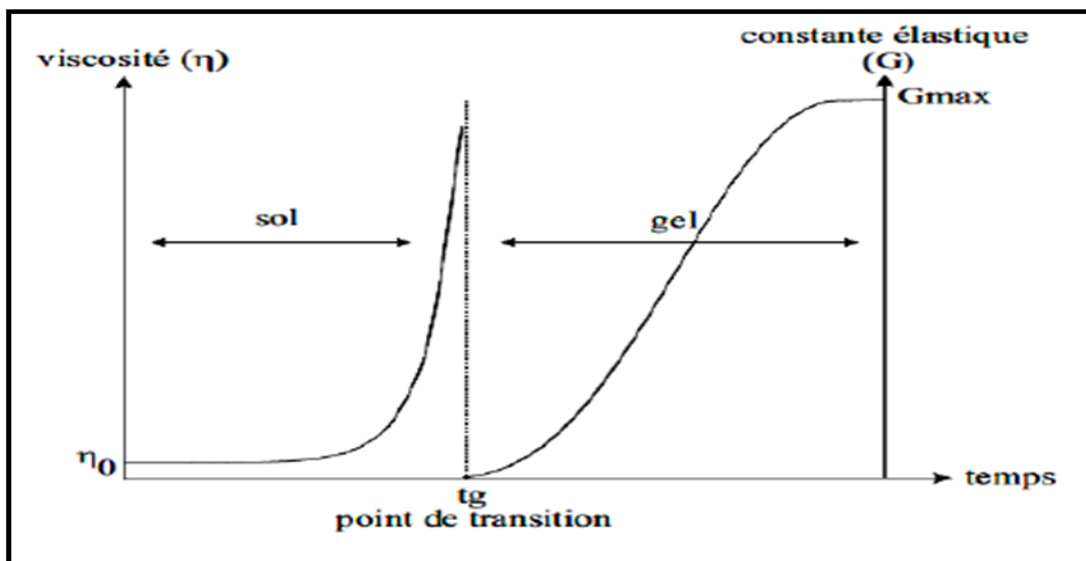


Figure II.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel, Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

II.2. 7. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes, suivantes : dépôt, séchage, recuit.

Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé [8]:

II.2. 7. 1. La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.2. 7. 2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

II.2. 7. 3. Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Donc, il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand **-OR** de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

II.2. 7. 4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Le **pH** joue un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions **H₃O⁺** et **OH⁻** n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation **H₃O⁺**, attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes **OR** par **OH⁻** (hydrolyse), tandis que l'anion **OH⁻**, attiré par le métal **M** électro-négatif, privilégie la formation de liaison **M-O-M** (condensation). La figure suivante indique que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre.

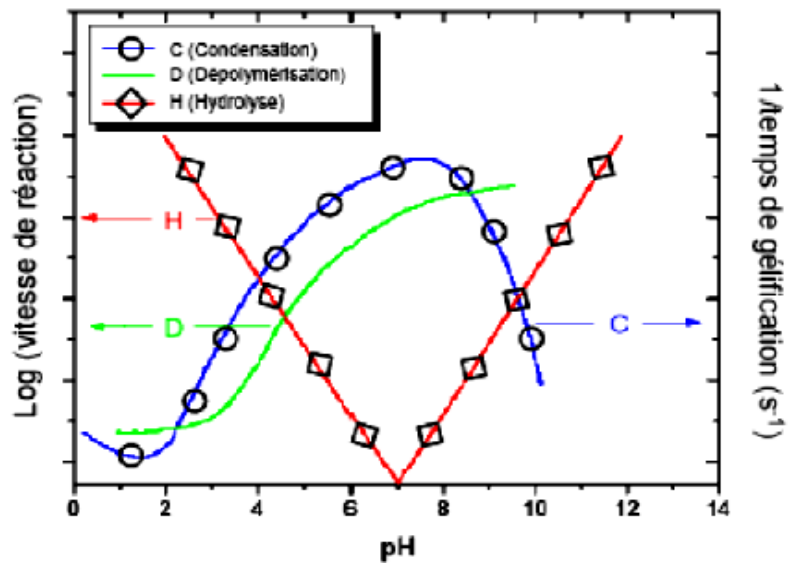


Figure II.5. Hydrolyse, condensation et dissolution en fonction du PH [14].

II.2. 8. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces par Sol-gel

Le procédé Sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) [7]. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées [15].

II.2. 8. 1. Trempage-tirage ou dip-coating

C'est une méthode plus utilisée, elle paraît comme étant la plus économique pour déposer des couches sur des grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération [1]. Dans cette méthode, l'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. En effet, il suffit d'immerger le substrat dans la solution et à le retirer après un certain temps d'immersion à vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Le procédé a été décrit en cinq étapes:

- ❖ L'immersion,
- ❖ Le début de sortie du substrat,
- ❖ Le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- ❖ L'écoulement.
- ❖ L'évaporation.

Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool /eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers.

Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [16].

L'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la loi de Landau et Levich [5] :

$$h = c \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv} \sqrt{\rho g}} \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec :

- c est une constante, elle égale à 0.8 pour un liquide considéré comme newtonien.
- η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$.
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$.
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$.
- γ_{lv} la tension de surface (liquide-vapeur).

La figure II.6 représente les Etapes principales de la méthode de dip coating.

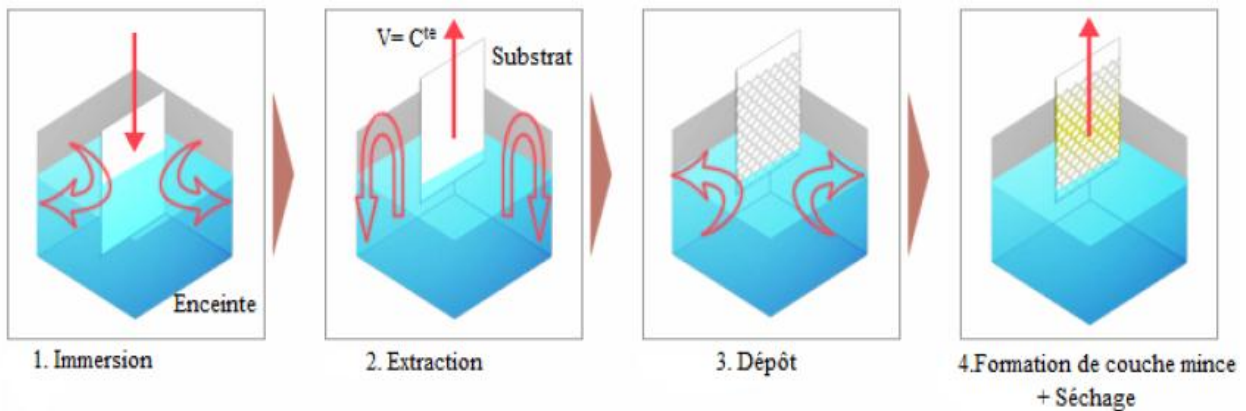


Figure II.6. Etapes principales de la méthode de dip coating.

II.2. 8. 2. La méthode de tournette ou "Spin coating"

La technique de "Spin coating" est la méthode utilisée dans ce travail. Le principe de base de cette technique consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur la surface du substrat par centrifugation. Nous allons expliquer ce processus plus en détail dans les étapes suivantes :

✓ La première étape

Cette étape consiste à déposer quelques gouttes de la solution préparée sur la surface du substrat que la viscosité de la solution est très élevée il faut donc attendre un certain temps pour que la solution se distribue sur sa surface

✓ La seconde étape

Dans cette étape, le substrat est mis en rotation à faible vitesse pour éliminer l'excès, puis il commence à augmenter la vitesse de rotation dans le but de retirer le liquide à la surface du substrat vers l'extérieur et de diminuer son épaisseur.

✓ La troisième étape

Dans ce cas, le substrat tourne à une vitesse constante, ce qui permet à la solution de se répartir uniformément sur la surface du substrat. la rotation prend également un certain temps jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de la couche désirée.

✓ La dernière étape

Le substrat reste dans un état de rotation constante, les solvants les plus volatils sont évaporés ainsi que la diminution de l'épaisseur du film déposée. La figure II.7 représente schéma de principe de spin-coating.

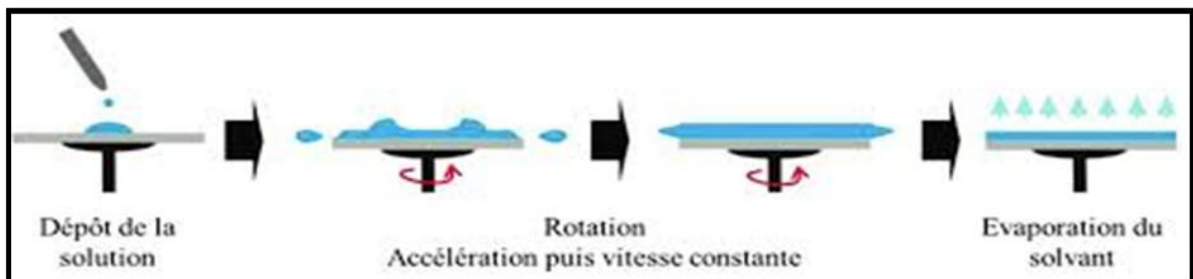


Figure II.7. Schéma de principe de spin-coating [17].

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces, Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1 μm [16, 18, 19]. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation suivante [5]:

$$h = A. \left(\frac{3\eta}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Avec :

-**A** une constante sans unité,

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

- ω la vitesse de rotation du substrat en rad. s^{-1} .

- ρ la densité du sol en Kg. m^{-3} ,

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

La relation précédente montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

II.2. 9. Traitement des couches minces

II.2. 9. 1. Le séchage des couches minces

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques;
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'essentiel lors du séchage d'un gel est de réduire du minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide.

II.2. 9. 2. Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Vu que toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, Il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié. Le traitement thermique ou recuit, est distinct de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a trois fonctions principales ; L'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation des espèces et la densification du matériau. En effet, après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores [20]. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C. Les étapes du dépôt et les traitements thermiques avec leurs influences sur les couches sont montrés dans la figure II.8. [16]

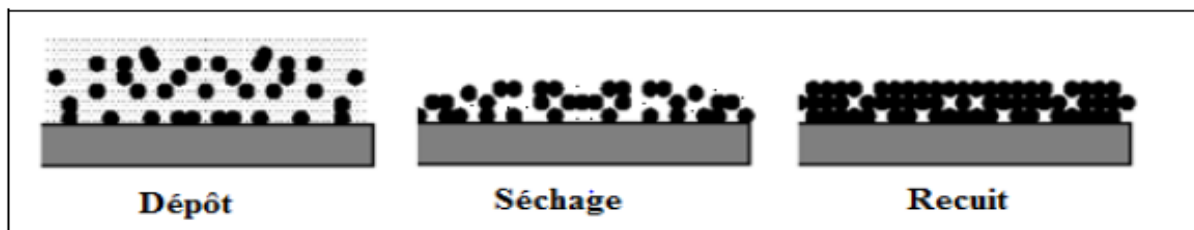


Figure II.8. Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.2.10. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel [20]

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- Grande pureté du produit.
- Basse température du procédé.
- Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- Faible investissement en capital.

- Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- Grande maîtrise du dopage.
- Faible épaisseur du revêtement.

Malgré ces avantages, la technique sol-gel a les inconvénients suivant:

- Prix des précurseurs organométalliques.
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- Temps de procédé souvent long.
- Retrait / fissuration lors du séchage.
- Apparition de craquelures et de fissures. Toxicité de certains précurseurs.

II.3. Dépôt de films minces de nanocomposites (ZnO) / (CuO) par la technique Sol-Gel

Le développement de multicouches minces de nanocomposites ZnO / CuO de haute qualité est une étape très importante et sensible. Ces dernières années, de nombreuses techniques ont été utilisées pour fabriquer des films minces d'oxydes. Parmi ces technologies, la technologie sol-gel présente de nombreux avantages qui la rendent plus avancée et plus connue.

Cette technique permet de fabriquer des produits de haute pureté et homogènes à basse température. Il permet également de contrôler la composition du matériau final au niveau moléculaire, la concentration de la solution, l'épaisseur, le nombre de couches déposées, le traitement thermique adapté et à faible coût.

Les principales étapes de la préparation de films minces par le procédé sol-gel sont:

- ✓ préparation de la solution de précurseur
- ✓ dépôt du sol préparé sur un substrat par la technique choisie,
- ✓ traitement thermique du xérogel

La fabrication de couches minces d'oxyde est influencée par plusieurs facteurs:

- La nature et la concentration de précurseurs.
- Le type de solvant et l'additif.
- Le temps de vieillissement de la solution.
- La nature du substrat.

- La méthode de coating de substrat et ses vitesses.
- Le séchage et le recuit des couches minces.

Le tableau II.1 et II.2 représente Différents précurseurs utilisés pour élaborer ZnO et CuO.

Tableau II.1. Différents précurseurs utilisés pour élaborer ZnO.

Précurseur	Formule
Chlorure	(ZnCl_2)
Perchlorate	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$
Acétylacétonate	$\text{Zn}(\text{acac})_2 = \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH})_2$
Acétate de zinc	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Acétate de zinc dihydrate	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
Nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Tableau II.2. Différents précurseurs utilisés pour élaborer CuO.

Précurseur	Formule
Acétate de cuivre monohydrate	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
chlorure de cuivre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de cuivre hydraté	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de Cuivre trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Solvant

L'alcool est l'un des solvants les plus couramment utilisés: il s'agit d'un solvant dipolaire et amphotère avec une constante diélectrique qui est dépendant de la longueur de chaîne. Contient un faible nombre de carbone jusqu'à quatre. Dont certains sont mentionnés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Caractéristiques de Quelques Alcools les plus utilisés comme des solvants Pour élaborer ZnO et CuO.

Alcool	Formule	Constante diélectrique à 20 °C	Point d'ébullition (C°)
Méthanol	CH ₃ OH	32.35	64.7
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	25.00	78.3
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	20.81; 20.10 (25 °c)	97.2
2-Propanol	CH ₃ CH (OH) CH ₃	18.62	82.2
1-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	17.80	117.7
2-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH(OH) CH ₃	15.80 (at 25°c)	99.5
2-Methoxyethanol	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	16.90	124.6

Additifs

Les additifs sont des composés chimiques, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide.

Les additifs jouent le rôle de stabilisateur de l'hydrolyse et condensateur des alcoxides et évitent la précipitation rapide. Par exemple, acétate de zinc dihydraté a une solubilité limitée dans des alcools comme l'éthanol et le 2-propanol en l'absence d'autres agents comme Monoéthanolamine (MEA) ou chauffage [8].

II.4. Elaboration de multicouches minces d'oxyde de zinc- oxyde de cuivre par la voie sol-gel "spin coating"

II.4. 1. Différentes étapes de préparation

On utilise la méthode sol-gel spin coating comme une méthode principale pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre, Cette technique présente l'avantage

d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche et de grande pureté à compositions variées. La figure II.9 représente de façon schématique les étapes de préparation de multicouches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre par le procédé sol gel- spin coating. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- Préparation des substrats.
- Dépôt de solution sur le substrat.
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.

II.4.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions

Dans notre travail nous avons utilisé différentes solutions préparées à partir de produits chimiques. Nous allons donner certaines de leurs propriétés physiques et chimiques dans les tableaux suivants (tableau II.4, II.5, II.6, II.7).

Acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$): sa décomposition conduit à la formation de l'oxyde de zinc. Il est utilisé comme un précurseur.

Tableau II.4. Quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc dihydraté.

Formule chimique	$Zn CH_3COO_2 \cdot 2H_2O$
Forme	Solide
Couleur	Blanc
Point de fusion	237°C
Masse molaire	219.49 g/mol
Densité à 20 °C	1.74 g/ Cm ³
Solubilité dans l'eau à 20 °C	430 g/l

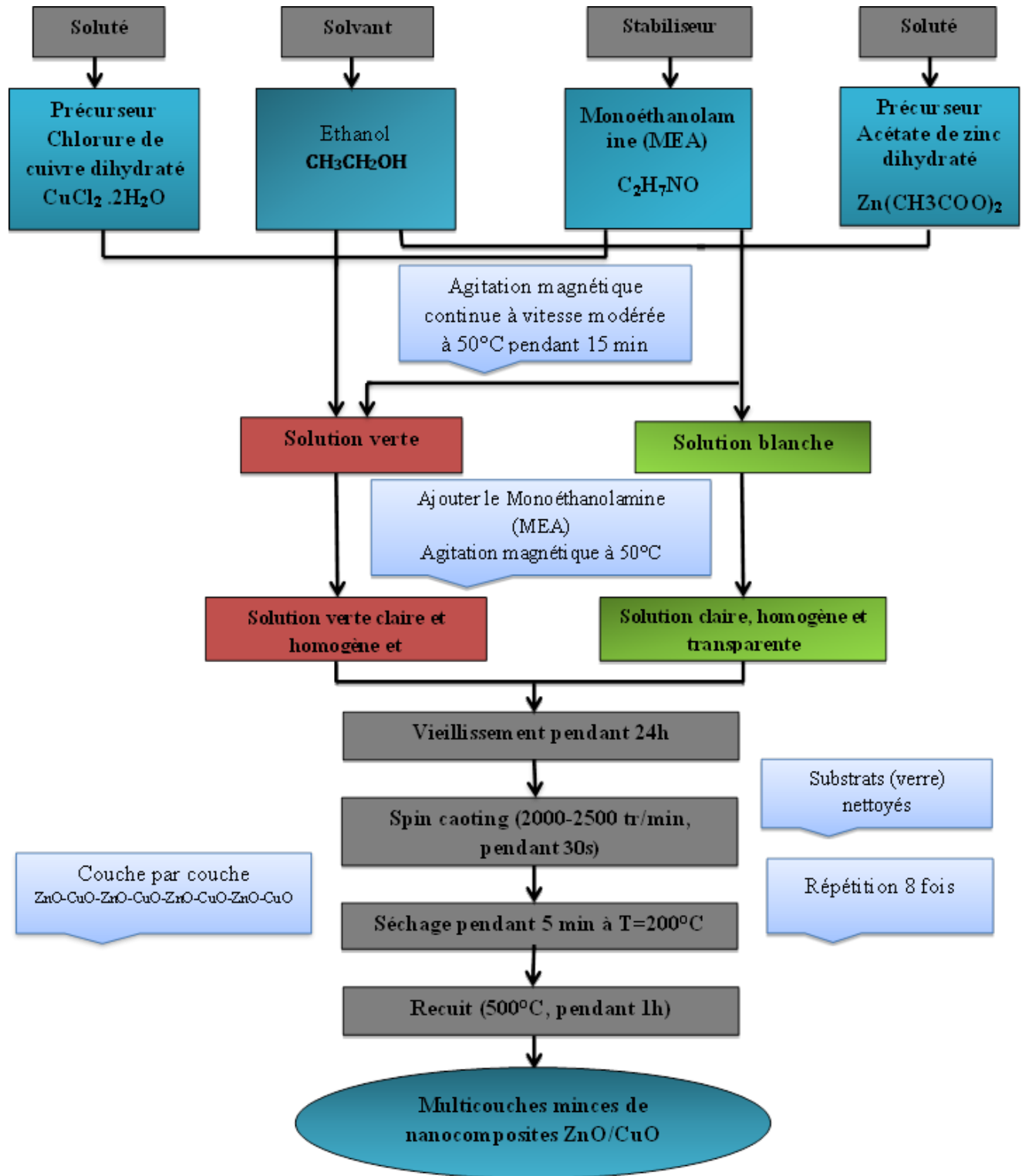


Figure II.9. Schéma représente les étapes de préparation de multicouches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre par le procédé sol gel- spin coating

Chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : sa décomposition conduit à la formation de l'oxyde de cuivre. Il est utilisé comme un précurseur.

Tableau II.5. Quelques propriétés physiques et chimiques de chlorure de cuivre dihydraté.

Formule chimique	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Forme	Solide
Couleur	Bleu clair
Masse molaire	170.48 g/mol
Point de fusion	598 °C
Densité à 20 °C	2.53 g/Cm³
Solubilité dans l'eau à 20 °C	757 g/l

Ethanol: alcool comme un solvant.

Tableau II.6. Quelque propriété physique et chimique de l'éthanol.

Formule chimique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Forme	Liquide
Couleur	incolore
Masse molaire	46.08 g/mol
Densité à 20 °C	0.789 g/Cm³
Point d'ébullition	78.3 °C

Monoéthanolamine (MEA): joue le rôle d'un stabilisateur.

Tableau II.7. Quelques propriétés physiques et chimiques de Monoéthanolamine

Formule chimique	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Forme	Liquide
Couleur	Incolore à jaune
Masse molaire	61.08 g/mol
Densité à 20 °C	1.01 g/Cm ³
Point d'ébullition	170 °C

II.4.3. Préparation de solutions de dépôt

Les différentes étapes de préparation de solutions sont les suivantes :

II.4.3.1. Préparation de la solution de ZnO

Pour obtenir les couches minces de ZnO, une solution de molarité 0.6 mol/l à été préparé. Nous avons mélangé quelque gramme de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol. sous agitation magnétique pendant 15min à T=50 °C, la solution est devenue blanche. On ajoute goutte à goutte le Monoéthanolamine (MEA), pour stabiliser l'acétate de zinc dihydraté avec un rapport molaire ($n_{\text{MEA}}/n_{\text{acétate}}=1$), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente, de volume totale de 15 ml. Le mélange est agité d'une façon continue à vitesse modérée et 50°C pendant 2h, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Pendant l'agitation, le bécher est couvert, par un parafilm, pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol.

On obtient finalement une solution claire, homogène et transparente. On stoppe l'agitation magnétique pour laisser la solution se stabiliser pendant 24h.

II.4.3.2. Préparation de solutions de CuO

Dans ce travail, nous avons préparé deux solutions avec différente molarité 0.2 et 0.4mol/L, pour étudier l'effet de la concentration molaire (molarité) sur les propriétés des nanocomposite ZnO/CuO.

Les solutions (sol) conduisant au dépôt de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) ont été obtenues par dissolution de chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le solvant (éthanol).

La solution obtenue est bien mélangée par l'agitateur magnétique en continu avec une vitesse constante à $T=50^\circ\text{C}$ et pendant 15min, On ajoute le monoéthanolamine (MEA), avec un rapport molaire ($n_{\text{MEA}}/n_{\text{chlorure}} = 1$) et pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol, le bécher est couvert, par un parafilm.

La solution (volume totale est de 15 ml) est ensuite portée sous agitation magnétique à 50°C pendant 2h, dont la solution est devient claire, verte et homogène.

Une fois le processus de mélange terminé, la solution laisse de reposer pendant 24 heures. Le tableau II.8 représente les Calcule des proportions des réactifs utilisés.

Tableau II.8. Calcule des proportions des réactifs utilisés.

Molarité de la solution finale (mol/l)	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du Stabiliseur (MEA) en (ml)	Volume de la solution finale en (ml)
CuO : 0.2	0.003	0.51144	14.6164	0.18142	15
CuO : 0.4	0.006	1.02288	14.2328	0.36285	15
ZnO : 0.6	0.009	1.97559	13.3203	0.54422	15

Montage expérimentale utilisé

La figure II.10 représente le montage expérimental utilisé.

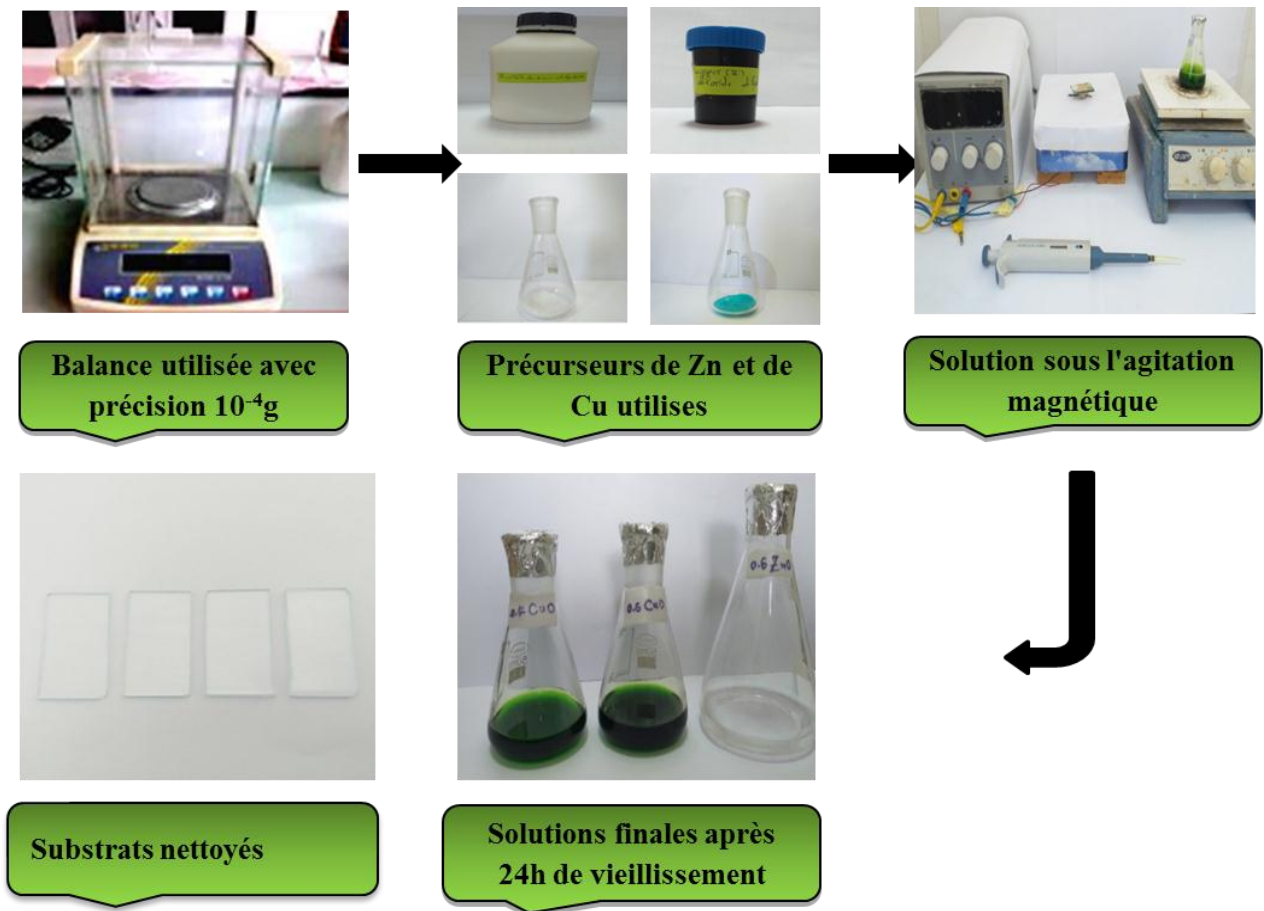


Figure II.10. Montage expérimentale utilisé.

II.4.4. Préparation des substrats

II.4.4.1. Choix du substrat

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminé les couches
- Déposées par diffusion au cours des recuits.
- les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.

Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués. Ceci nous a amené à choisir les substrats en verre comme substrat dans notre étude. D'autre part, il est bien connu que le substrat en verre est un matériau amorphe, s'adapte bien pour la caractérisation optique de nos films.

II.4.4.2. Nettoyage des substrats

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, le nettoyage des substrats est nécessaire. En effet, on a éliminé toutes les impuretés qui peuvent être existées dans les substrats. Le nettoyage des lames de verre s'est fait selon le protocole suivant :

- Rinçage dans un bécher rempli d'HCl.
- rinçage à l'eau distillée.
- Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de toutes sortes d'impuretés ou de poussières.

II.4.5. Dépôt de couches minces par la technique spin-coating

Après le nettoyage des substrats et la préparation des solutions, le processus de dépôt des solutions est effectué directement. Ce dépôt est réalisé par la technique spin-coating (centrifugation), pour obtenir un film mince de d'oxyde de zinc et oxyde de cuivre. Cette technique consiste simplement à déposer quelques gouttes de la solution vieillisses sur la surface du substrat installée sur un support rotatif à l'aide d'une micropipette. Que la viscosité de la solution est très élevée il faut donc attendre un certain temps pour que la solution se distribuée le substrat est mis en rotation à faible vitesse pour éliminer l'excès, puis il commence à augmenter la vitesse dans le but de retirer le liquide vers l'extérieur, le substrat tourne à une vitesse contrôlée (2000-2500 tr/min pendant 30s). Cette étape permet à la solution de se répartir (uniformément) sur toute la surface du substrat.

Les couches sont séchées à 200 °C pendant 5 min, pour évaporés les solvants les plus volatils. Processus de dépôt-séchage a été répété 8 fois pour ZnO et 8 fois couche par couche pour ZnO/CuO nanocomposites (couche d'oxyde de zinc puis couche d'oxyde de cuivre). La figure II.11 représente le Dépôt de multicouches minces ZnO/CuO par la technique spin-coating.

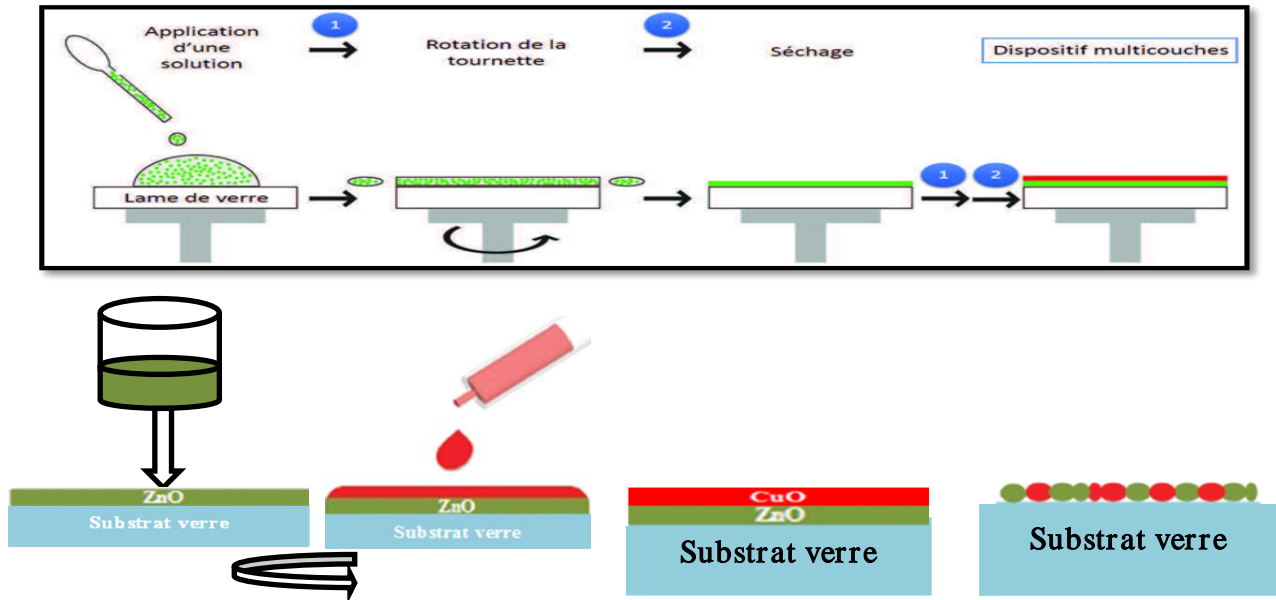


Figure II.11. Dépôt de multicouches minces ZnO/CuO par la technique spin-coating.

II.4.6. Recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau final et le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre travail le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 1heure.

II.5. Méthodes expérimentales de caractérisation

Nous avons caractérisé nos couches minces par différentes techniques:

II. 5 .1 . Caractérisation structurale

II. 5.1 .1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser la structure cristalline des films minces. De nombreuses caractéristiques peuvent être mises en évidence par DRX : cristallisation (ou non) du film, identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètre de maille, orientations préférentielles, taille des cristallites (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), déformation et les contraintes dans les films

Principe

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur

que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase (figure II.12). Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est $2d\sin\theta$. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (loi de Bragg):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

d_{hkl} : Distance inter réticulaire, c.-à-d. distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. Également appelé demi angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

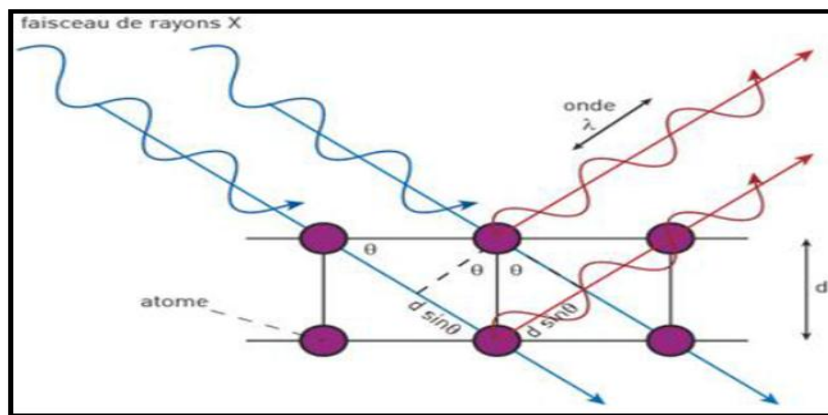


Figure II.12. Principe de la diffraction des rayons X.

Diffractomètre utilisé

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre « X'Pert PRO MPD X-ray diffractomètres ». Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha(Cu)} = 1.5418 \text{ \AA}$. La figure II.13 représente un schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

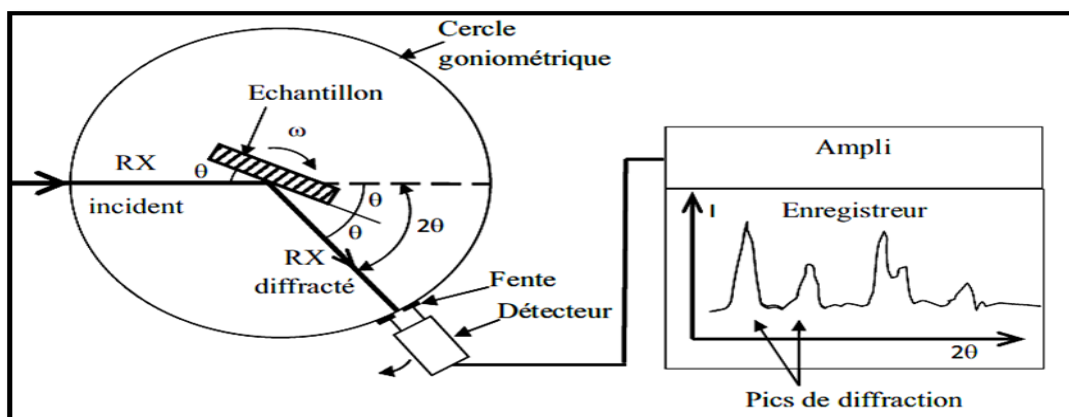


Figure II.13. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

II. 5 .2 . Caractérisation Optiques

II. 5 .2.1. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés semi-conductrices des couches minces tels que : la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux de défauts et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau.

Principe

Son principe consiste à exciter les électrons d'un matériau étudié à l'aide d'un rayonnement généralement monochromatique et l'on analyse en réponse la lumière émise par ce dernier. En absorbant une particule de rayonnement, les électrons du matériau passent d'un état d'énergie inférieur à un état d'énergie supérieur, puis ils réémettent des photons en se désexcitant afin de retourner à un état d'énergie stable.

Spectromètre utilisé

Les spectres d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B, la source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W, la longueur d'onde d'excitation utilisé est de 350 nm et 500 nm (figure II.14).

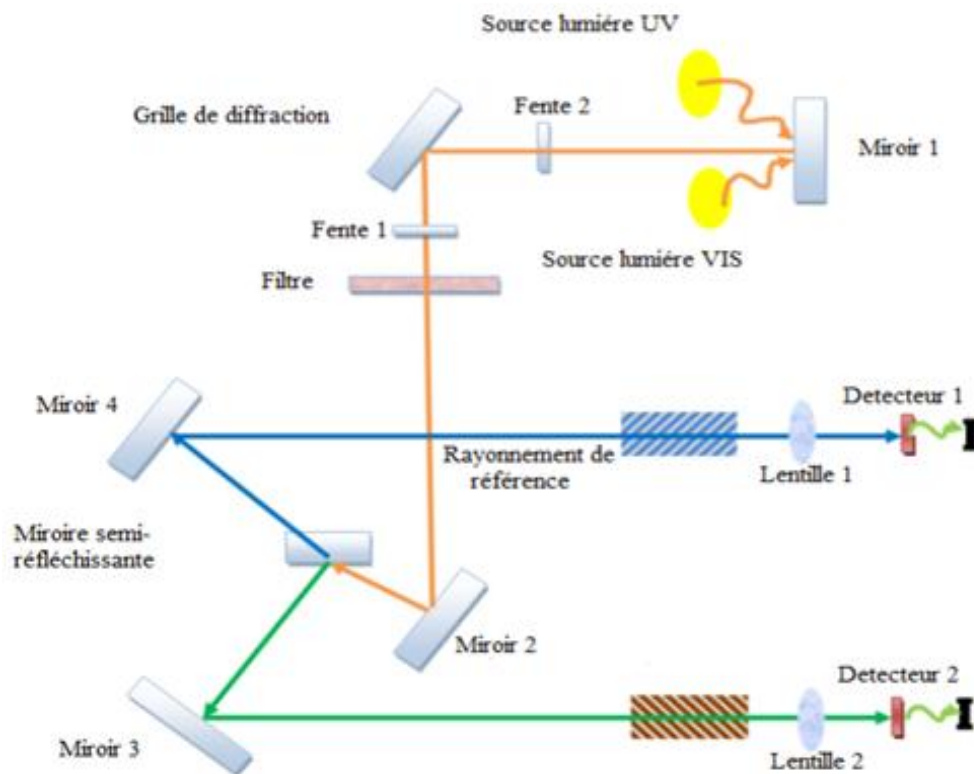


Figure II.15. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail la technique d'élaboration des couches minces Sol-Gel spin coating et les étapes de préparation des couches minces d'oxydes.

Nous avons élaboré avec succès des couches minces de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO, avec différentes concentrations molaire par la méthode sol-gel spin coating et déposés sur des substrats de verre. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de nos couches, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que DRX. UV-Visible et photoluminescence.

Références de Chapitre II

- [1] D. Adnane, memoire de magister, Université de Constantine, 2005.
- [2] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, “Sol-gel chemistry of transition metal oxides,” *Prog. solid state Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 259–341, 1988.
- [3] B. Darracq et al., “Novel photorefractive sol-gel materials,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 9, no. 1–4, pp. 265–270, 1998.
- [4] M. Maache, these de doctorat, Université de Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [5] S. Refice, memoire de master, Université de Mohamed Boudiaf - M’sila, 2018.
- [6] C. Viazzi, thèse de doctorat, Université de ToulouseIII, France (2007).
- [7] K. Zhour, mémoire de master, Université de Med Khider Biskra, 2014.
- [8] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [9] L. Bazize et A. Fariza, mémoire de master, Université de A. Mira de Bejaia , 2014.
- [10] W. Buchegger, M. Kraft, and M. J. Vellekoop, “Characterization of a vertical lamination micromixer for IR spectroscopy,” *Procedia Eng.*, vol. 5, pp. 1348–1351, 2010.
- [11] S. Chelouche , memoire de magister, Université de Ferhat Abbas – Setif –Ufas (Algerie)2012.
- [12] P. Barboux and J. Livage, “Ionic conductivity in fibrous Ce (HPO₄)₂·(3+ x) H₂O,” *Solid State Ionics*, vol. 34, no. 1–2, pp. 47–52, 1989.
- [13] M. Gabis et H. Kissous, mémoire de master, Université de A.mira-Bejaia 2014.
- [14] C. J. Brinker et G. W. Scherrer, Academic Press, Inc: New York, USA (1990).
- [15] S. Rabaste, thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [16] M. Mostefa, thèse de doctorat. universite mohamed khider de biskra. 2014.
- [17] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-du-spin-coating_fig33_289690814.
- [18] H. Benelmadjat, mémoire de magister, Université de mentouri Constantine, 2007.
- [19] J. Haccoun, D. Théron et A. Tournier ,Cahier technologique Sol-Gel, vol,n°5, p. 43,2012.
- [20] A. Bazine, mémoire de magister, Universite des freres mentouri – Constantine1, 2017.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous avons synthétisé avec succès des nanocomposites d'oxydes ZnO/CuO sur substrats en verre par la technique sol gel spin coating sans l'obtention d'autres phases ou des alliages. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation de films minces. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. L'influence de la concentration de CuO sur les différentes propriétés structurales et optiques a été étudiée.

Les films minces obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des cristallites, déformation et les défauts. La transmission optique dans l'UV-visible et la photoluminescence pour la détermination des propriétés optiques fondamentales comme les différentes émissions et le gap optique.

III.2. propriétés Structurales

Les épaisseurs de film ont été mesurées à l'aide d'un profil mètre (modèle D 500). Dans ce travail, l'épaisseur de tous les films minces (8 couches) est presque égale (environ 420 nm).

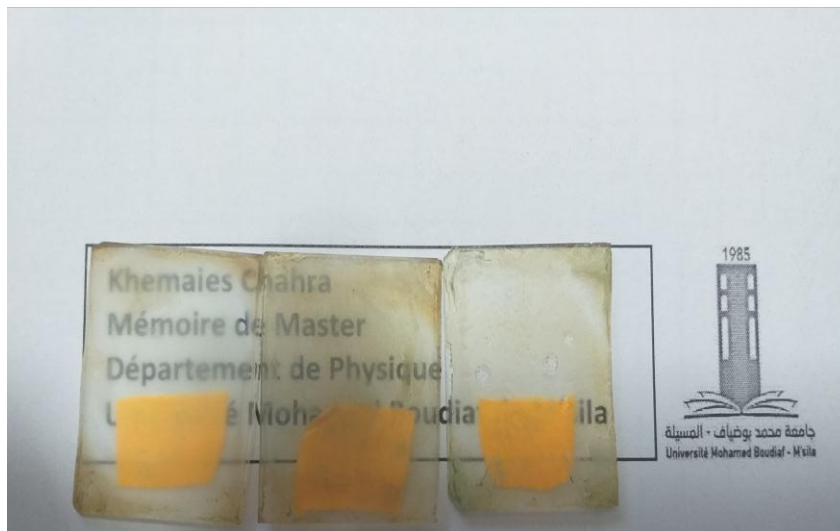


Figure III.1. Films minces de ZnO et nanocomposites de ZnO/CuO obtenus.

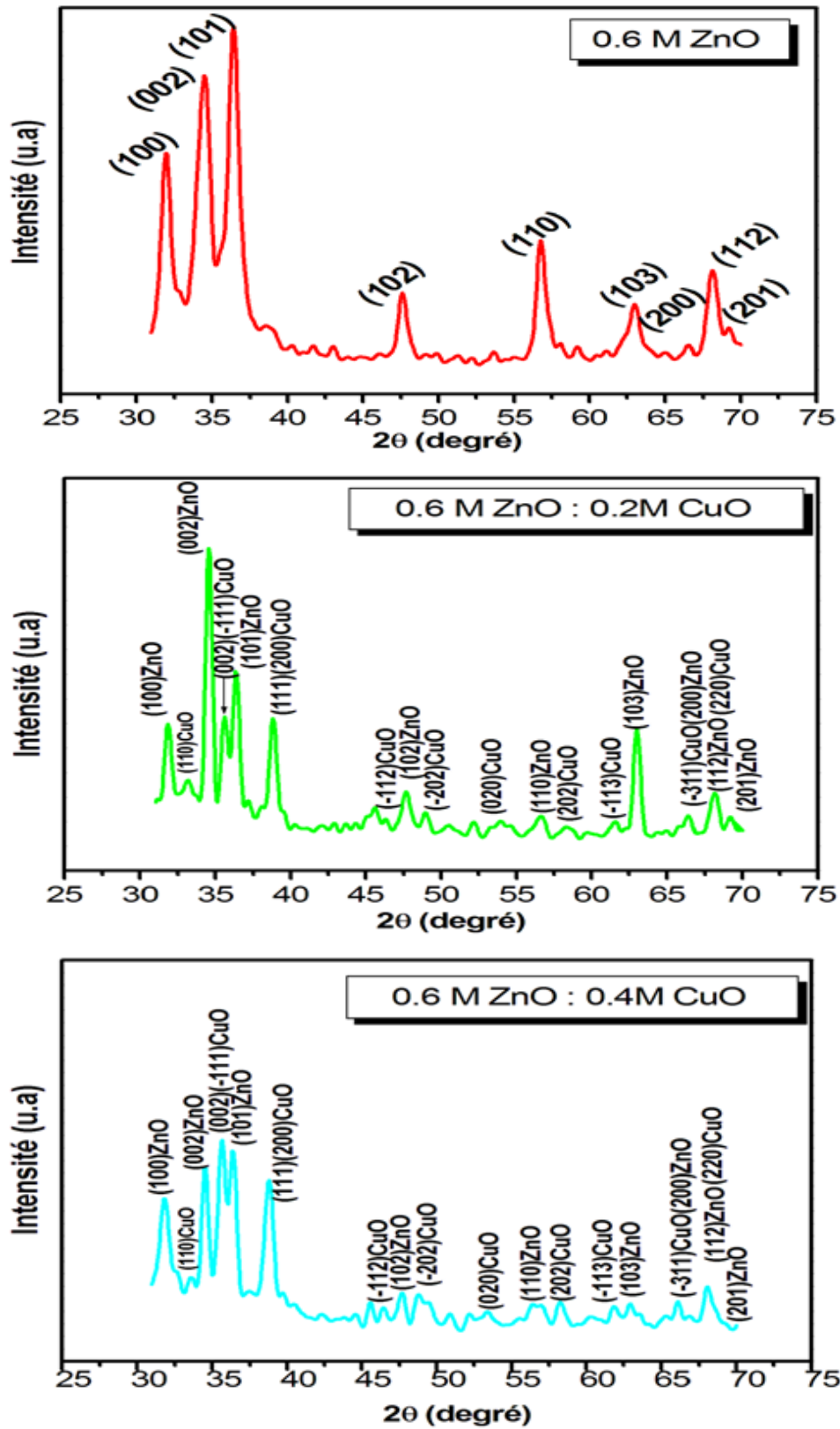


Figure III.2. Diffractogramme de diffraction des rayons X de films minces de ZnO pure (0.6 M), des films minces de nanocomposites. ZnO/CuO (0.6M – 0.2M) ; (0.6M – 0.4M).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour étudier les propriétés structurales des films minces de ZnO et nanocomposites de ZnO/CuO déposés sur des substrats de verre avec différents dosages de CuO. Le diagramme de diffraction des rayons X observé pour le ZnO pur et les deux films minces de nanocomposites de ZnO/CuO dans le domaine compris entre 30 et 70° est illustré dans la figure III.2.

Le spectre de DRX de ZnO montre les pics de diffraction à $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 66^\circ, 68^\circ$ et 69° qui sont correspondants à des plans de réflexion de (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) montre la structure hexagonale wurtzite (JCPDS 36-1451). Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de nanocomposites ZnO/CuO contiennent tous les pics de diffraction de ZnO, de plus, les spectres contiennent également des pics de diffraction à $2\theta = 32^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 46^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 58^\circ, 61^\circ, 66^\circ$ et 68° qui sont correspondants à des plans de réflexion de (110), (002), (200), (-112), (-202), (020), (202), (-113), (-311) et (220) montre la structure monoclinique de CuO (JCPDS card number 002 -1041).

L'existence de plus d'un pic montre que les films d'oxydes sont poly cristallins. L'absence de toute phase hydroxyde telle que Zn (OH)₂ et Cu (OH)₂ ou de toute autre phase d'impureté à l'exception de ZnO et CuO indique l'excellente pureté des nanocomposites ZnO/CuO.

Les nanocomposite ZnO/CuO avec une bonne qualité cristalline sont situables pour différentes domaines d'applications.

Les pics de diffraction du ZnO pure sont intenses, ce qui indique une bonne qualité cristalline [1]. Basé sur les diagrammes de diffraction des nanocomposites ZnO-CuO, l'introduction de CuO diminue l'intensité des pics de diffraction. L'ajoute de CuO détruit la cristallinité de ZnO [2]. L'intensité de nos oxydes cuivriques CuO augmente avec l'augmentation de la concentration en CuO, ce qui peut être attribué à l'amélioration de la phase monoclinique de CuO [3-4].

La texture est un terme désignant une orientation préférentielle des cristallites d'un matériau poly cristallin. En fonction de divers facteurs, les cristallites peuvent être orientés, pas complètement aléatoires, mais de préférence dans une ou plusieurs directions particulières. Le coefficient de texture mesure le degré relatif d'orientation préférée d'un plan (hkl).

Ce coefficient est calculé à partir de spectre DRX selon la formule suivante [5]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \right)^{-1} \dots\dots\dots III.1$$

n est le nombre de pics de diffraction. I₀ est l'intensité standard du plan (hkl) des données JCPDS. I est l'intensité mesurée du plan (hkl) observé dans les diagrammes de diffraction XRD. TC = 1 donne une orientation aléatoire des cristallites.

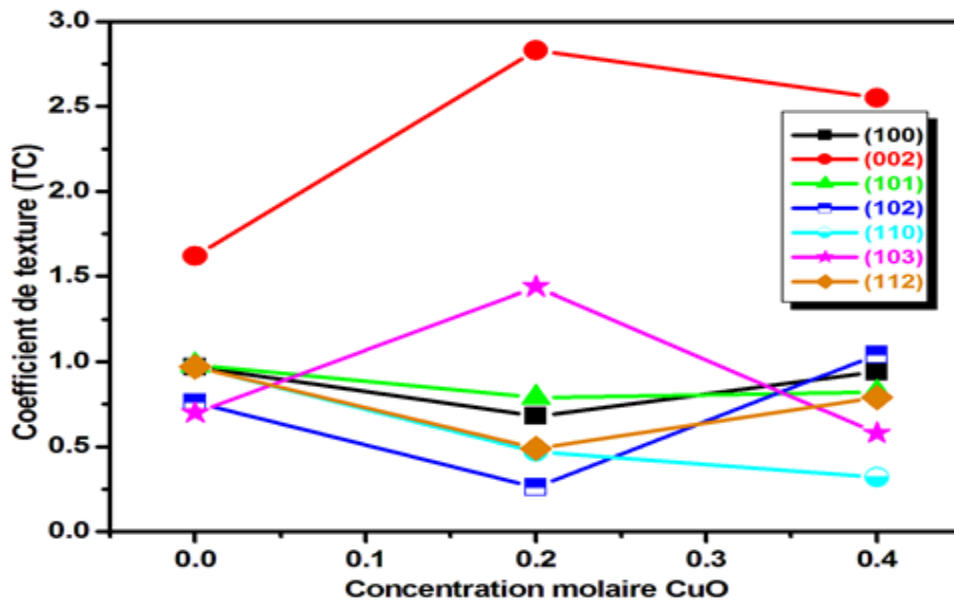


Figure III.3. Variation de coefficient de texture de différents plans (hkl) de ZnO en fonction de la concentration de CuO

Les valeurs de CT supérieures à un (TC > 1) indiquent l'abondance des cristallites dans un plan (hkl) donné. Pour les valeurs de TC (hkl), comprises entre zéro et un indiquent l'absence d'orientation des cristallites dans cette direction [6]. La figure III.3 montre les valeurs de TC(hkl) correspondant aux plans de réflexion de couches minces de ZnO avec différentes concentrations de CuO.

L'analyse des valeurs de TC (hkl) montre clairement que (002) est l'orientation préférentielle de tous les films. Avec l'augmentation de la concentration de CuO, le coefficient de texture des plans (002) augmente, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la cristallisation de (002) et / ou des coalescences des grains [7].

La taille de cristallite D des films et la microdéformation ε due à l'imperfection et la distorsion cristalline des films ont été calculée en utilisant les relations suivantes [8]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots \text{III.2}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4tg\theta} \dots\dots\dots \text{III.3}$$

La densité de dislocations (σ), qui donne la quantité de défauts dans le cristal et le nombre N de cristallites par unité de surface, sont estimée à l'aide des équations [9-10]:

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots \text{III.4}$$

$$N = \frac{1}{D^3} \dots\dots\dots \text{III.5}$$

Où K est une constante de valeur 0,9, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-Kα (λ = 1,5406 Å), et β est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position θ.

Les différents paramètres structuraux des films minces de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Résumé des paramètres structuraux des couches minces de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO calculés à partir de l'analyse par diffraction des rayons X.

Echantillons	prédominant Peaks Pos. [°2θ]	(hkl)	d (Å)	FWHM (°2θ)	Micro déformation ε	Taille de cristallites D (nm)	Densité de dislocation σ (10 ³ lines.nm ⁻²)	Nombre de cristallites N (10 ⁴ . nm ⁻³)
ZnO	31.863	(100)	2.797	0.57	0.239	14.495	4.759	3.283
	34.379	(002)	2.606	0.82	0.341	10.141	9.723	9.588
	36.400	(101)	2.465	0.56	0.232	14.934	4.483	3.002
ZnO-0.2 M CuO	31.867	(100)	2.805	0.42	0.176	19.672	2.584	1.313
	34.463	(002)	2.599	0.43	0.179	19.344	2.672	1.381
	35.631	(002)	2.517	0.58	0.240	14.387	4.331	3.385
	36.461	(101)	2.455	0.38	0.252	22.012	2.063	0.937
ZnO-0.4 M CuO	38.941	(111)	2.311	0.41	0.168	20.552	2.367	1.151
	31.900	(100)	2.805	0.52	0.218	15.890	3.960	2.492
	34.492	(002)	2.597	0.41	0.170	20.298	2.427	1.195
	35.630	(002)	2.517	0.55	0.228	15.172	4.344	2.863
	36.550	(101)	2.455	0.61	0.252	13.716	5.315	3.875
	38.854	(111)	2.315	0.55	0.226	15.317	4.262	2.782

La taille moyenne des cristallites a été calculé et trouvé d'environ 10-20 nm, révélé une structure nanocristalline fine. La taille des cristallites a légèrement augmenté avec CuO en raison d'un processus de diffusion intensive et agglomération de cristallites plus petites pour former cristallites légèrement plus grandes lors du recuit de films.

On peut dire que les cristallites sont moins déformation et moins de dislocations le long de la direction préférée (002) du ZnO en présence de CuO. L'augmentation de la taille des cristallites est liée à la diminution de la contrainte. Le nombre de cristallites par unité est réduit lorsque la taille des cristallites augmente.

Les paramètres de maille ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,5^\circ$ pour la structure monoclinique ténorite de CuO) et ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO) ont été calculés à partir des pics prédominants de DRX de CuO en phase monoclinique et ZnO de phase hexagonale wurtzite en utilisant les relations suivantes [11]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \dots \dots \dots \text{III.6}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{III.7}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{III.8}$$

Pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO

$$c = 2d_{002}$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

Pour la structure monoclinique ténorite de CuO

$$c = \frac{2d_{002}}{\sin \beta}$$

$$a = \frac{2d_{200}}{\sin \beta}$$

$$b = 2d_{020}$$

Les valeurs des paramètres des réseaux pour les phases CuO et ZnO dans les couches minces de nanocomposites sont représentées dans le tableau 2.

La figure III.4 représente la variation des paramètres de maille de ZnO en fonction de la concentration de CuO.

Table 2. Paramètre des mailles des phases ZnO et CuO de différents films minces.

Echantillons	ZnO		CuO		
	a=b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
ZnO	3.240	5.212	--	--	--
ZnO-0.2 M CuO	3.238	5.199	4.684	3.397	5.104
ZnO-0.4 M CuO	3.236	5.194	4.694	3.461	5.104

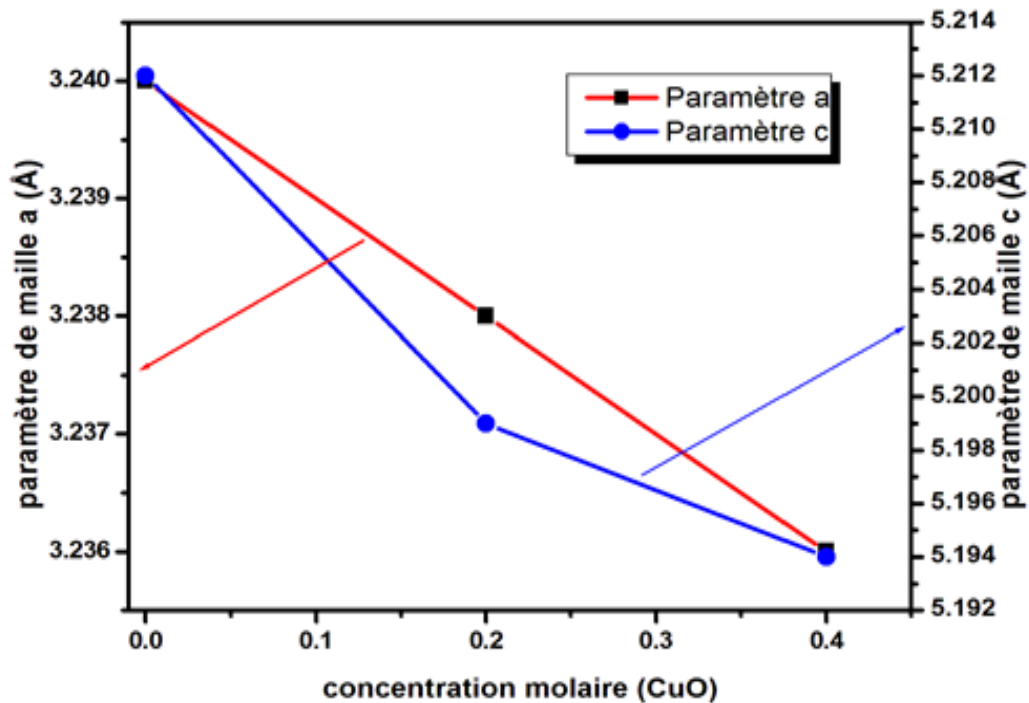


Figure III.4. Variation des paramètres de maille de ZnO en fonction de la concentration de CuO

Le tableau 2 montre qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre les valeurs des paramètres des réseaux standards et calculées.

En Comparaison avec ZnO pure, les paramètres de réseau a et c légèrement diminués dans les films minces de nanocomposites de ZnO/CuO, il est possible que les ions Zn^{+2} (rayon 0,74 Å) de la structure du réseau puissent être remplacés par des ions Cu^{+2} (rayon 0,73Å) [12].

Autres causes jouent un rôle dans la diminution des paramètres de maille comme la relaxation des films (diminution de la déformation) ou création des stress à l'interface de deux phases ZnO/CuO.

Les paramètres de maille de phase CuO augmentent légèrement avec la concentration de CuO, cela peut être explique par l'abondance des atomes de Cu et la diminution des défauts cristallins comme les lacunes.

III.3. Propriétés Optiques

III.3.1. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation commode car non destructive, avec moins de contacts et résultant d'une simple collecte de données spectrales. La Photoluminescence (PL) peut être utilisée pour étudier différents types de défauts en identifiant différents niveaux de recombinaison. En générale, la Photoluminescence (PL) de l'oxyde de zinc (ZnO) présente un pic d'émission dans la région UV et plusieurs pics d'émission dans la région visible, ce qui est attribué à la recombinaison des excitons et à différents états de défauts tels que les lacunes d'oxygène (V_O), zinc en interstitiels (Zn_i), oxygène en interstitiels (O_i), lacunes de zinc (V_{Zn}), antisites de l'oxygène (O_{Zn}) et antisites de zinc (Zn_O) [1-2]. Ces défauts entraînent des transitions de recombinaison radiative entre les niveaux de bande de valence ou de conduction et des défauts ou entre les niveaux de défauts-défauts. Pour l'oxyde de cuivre (CuO), la Photoluminescence présente des pics d'émissions dans les régions visible et UV, ce qui est attribué à la recombinaison d'excitons et à différents états de défauts tels que les lacunes de cuivre (V_{Cu}), lacunes d'oxygène (V_o), Cuivre en interstitiels (Cu_i), oxygène en interstitiels(O_i) antisites Cu_o (atome cuivre dans la position d'oxygène) et O_{Cu} ((atome d'oxygène dans la position de cuivre) [3-4].

Ces défauts entraînent des transitions de recombinaison radiative entre les différents niveaux. L'intensité donne une mesure des taux relatifs de processus de recombinaison radiative et non radiative.

Dans notre travail, la spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence de films minces nanostructurés de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO, où l'étude de la photoluminescence des films de CuO et ZnO/CuO permet d'obtenir plusieurs informations, mais les résultats obtenus sur la photoluminescence des films minces de CuO et ZnO/CuO sont peu nombreux à ce jour et n'expliquent pas de manière raisonnable le comportement de la luminescence en raison de la structure de bande complexe de CuO et ZnO/CuO .

Les propriétés de luminescence du CuO et du ZnO dépendent fortement de la taille et de la forme des nanocristaux. Enfin, il est important de prendre en compte ces paramètres dans la conception des dispositifs optoélectroniques à base de ZnO et CuO.

Plusieurs travaux [5-6] montrent que le taux de recombinaison paire électrons-trous produit à l'hétérojonction ZnO/CuO est l'un des facteurs importants dans l'efficacité de photocatalytique.

Les figures III.5 et III.6 montrent les spectres d'émission de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO et de nanocomposites ZnO/CuO, avec deux longueurs d'onde d'excitation 350nm et 500nm respectivement.

Le film de ZnO pure présente une émission dans l'UV à 396 nm, qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO [7], et plusieurs des pics d'émission dans le visible sont observés à différentes longueurs d'ondes (mentionnées sur la figure), qui correspondent aux émissions dans le violet, bleu et vert.

Le pic d'émission violet observé à 420 nm peut être attribuée à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction au niveau de lacune de Zinc V_{Zn} [8-9]

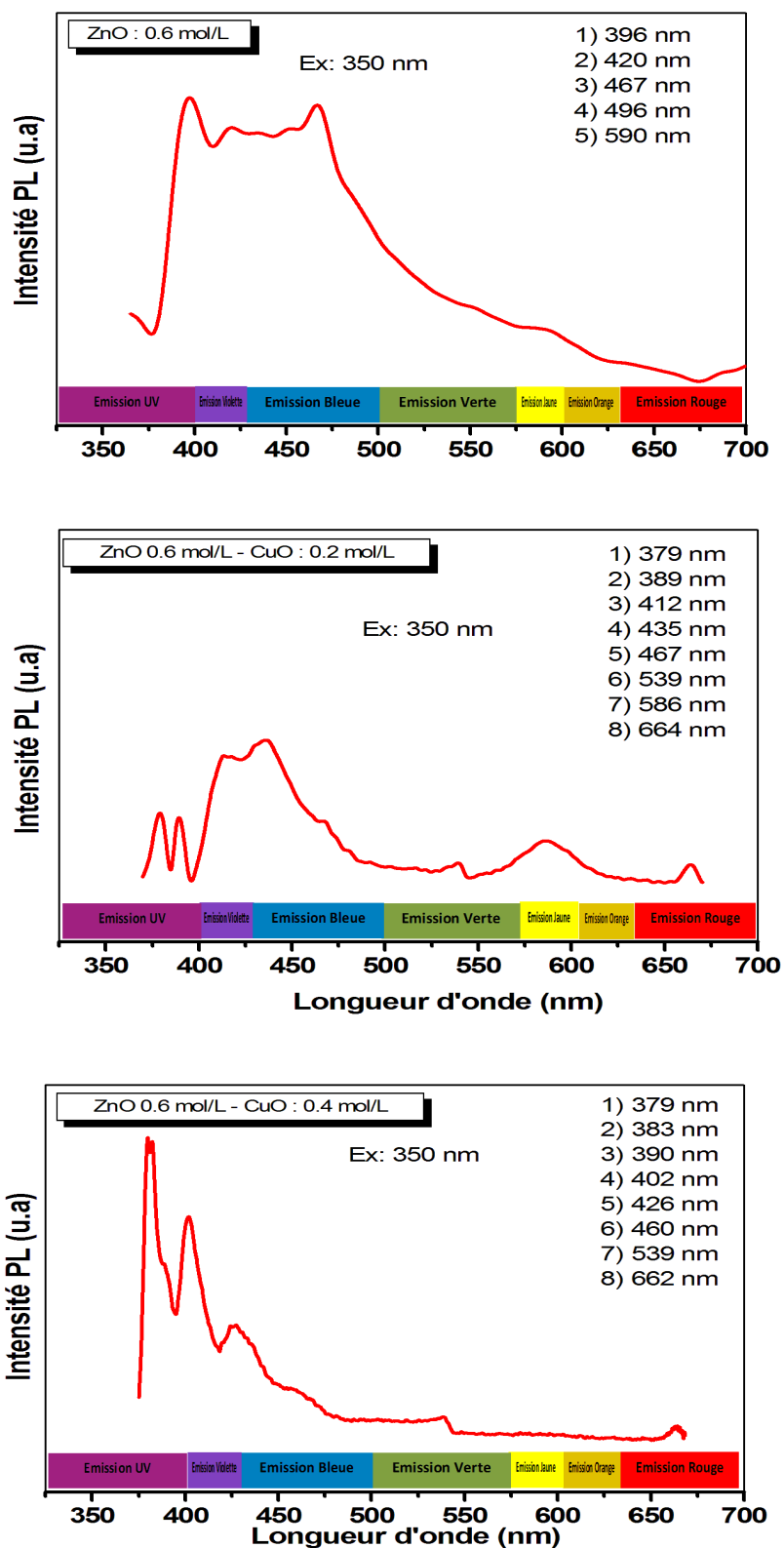


Figure III.5. Photoluminescence à température ambiante de films minces nanostructurés de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 350nm

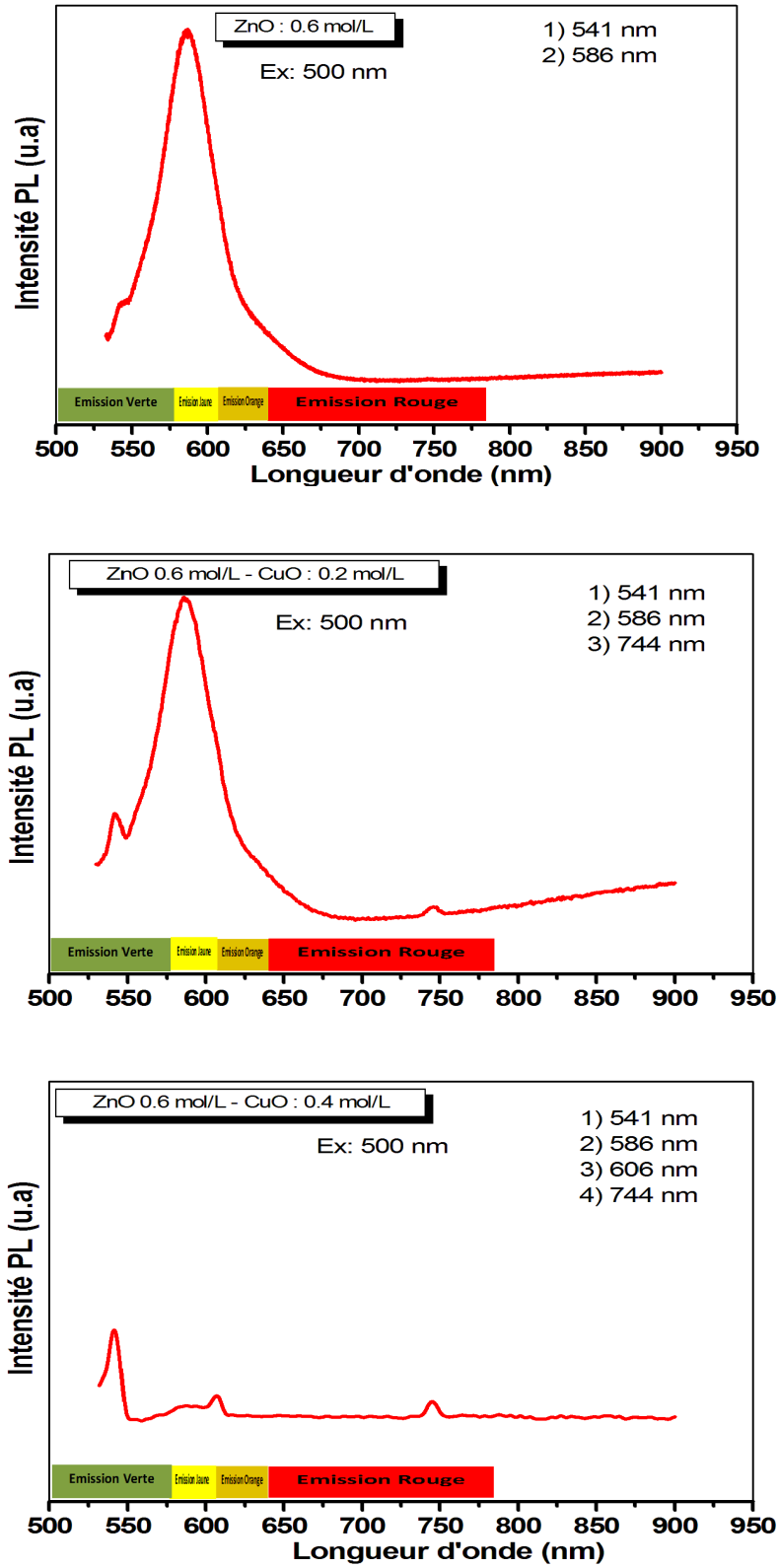


Figure III.6. Photoluminescence à température ambiante de films minces nanostructurés de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 500nm.

Le pic d'émission bleu observé à environ 467 nm, peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau zinc en interstitiels Zn_i à la bande de valence, et l'autre émission bleu qui est d'environ 496 nm, peut résulter de la transition des électrons entre le niveau de zinc en interstitiels et lacunes de Zn [8,10].

Le pic d'émission dans le vert-jaune à 590 nm peut être attribué à l'énergie de transition entre les niveaux des lacunes d'oxygènes et la bande de valence [11].

En comparaison avec ZnO pure, les spectres d'émissions de nanocomposites ZnO/CuO multicouches avec l'excitation de 350 nm donnent différents pics comme représenté sur les figures. Les pics 376 et 389 nm sont attribués à l'émission proche de bords de bande (NBE) (UV) ou à l'émission inter bande de CuO. L'origine de l'émission UV dans le CuO est due à la recombinaison d'une paire électron-trou dans les excitons libres.

Ces pics correspondent à l'énergie de la bande interdite des nanostructures de CuO. Chand et al [12] ont estimé que les émissions UV centrées à 359 et à 383 nm étaient les émissions de proche de bords de bande (NBE) de CuO.

Vimala Devi et al [13] ont rapporté que les bandes d'émission détectées entre 324 et 397 nm sont attribuées à l'annihilation radiative des excitons dans le CuO. Gobbiner et al [14] ont démontré que les pics à 3,92eV et à 4,52eV pouvaient être attribués à une émission proche de bords de bande (NBE) de CuO ou à une émission inter-bande, provenant d'une recombinaison paire (excitoniques) dans CuO.

Bhuvaneshwari et al [15] ont rapporté que le pic apparaissant entre 370 et 385 nm est attribué aux transitions excitoniques dans CuO. Wang et al. [16] ont rapporté que la recombinaison d'une paire électron-trou dans des excitons libres donne une émission UV à 341 nm et qu'un pic d'émission dominant à 390 nm est attribué à l'émission proche de bords de bande (NBE) de nanostructures de CuO.

L'émission observée 390-402 nm est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche des bords de bande (NBE) de ZnO [7].

Le pic d'émission violet observé à 412-426 nm peut être attribuée à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction au niveau de lacune de Zinc V_{Zn} dans le ZnO [8-9], et/ou de la sous-bande de conduction au niveau de l'oxygène en interstitiel dans CuO [14].

L'émission bleue observé à 435-467 nm peut être attribué aux lacunes d'oxygènes dans le CuO [13], et/ou peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau zinc en interstitiels Zn_i à la bande de valence et la transition des électrons entre le niveau de zinc en interstitiels et lacunes de Zn dans le ZnO [8,10].

Sharma et al [17] ont rapporté que les émissions à 468 nm et à 488 nm sont attribuées aux niveaux d'énergie des sites de défauts, telle que V_{Cu} (lacunes de cuivre), Cu_i (cuivre en interstitielle) et V_O (lacunes d'oxygène) dans les nanoparticules de CuO.

Chand et al [12] ont rapporté que le pic de PL à 441 nm correspond à une émission de bleu dans la région visible. L'origine de l'émission visible dans ces nanomatériaux d'oxyde de cuivre est généralement attribuée aux lacunes en oxygène.

Grobiner et al [14] ont rapporté que les pics d'émissions bleues à 442 et 460 nm sont attribués à la recombinaison radiative d'électrons du niveau d'accepteur d'oxygène en interstitiel aux niveaux de donneurs des lacunes de cuivre.

Pour tous les films, le pic d'émission verte à 539-441 nm est dû à des lacunes d'oxygènes ionisées [4]. Ce type de défauts contribue à recombinaison de trous photogénérés avec un électron ionisé dans la bande de valence de CuO.

Transition électronique de la bande de conduction jusqu'au niveau de défaut O_{Zn} provoque également même émission verte dans le ZnO [2].

Grobiner et al [14] ont rapporté que le pic à 541 nm correspond à une émission verte de film mince de CuO et est attribué à une transition électronique de lacunes d'oxygènes ionisées et d'électrons photo-excités. Toufik et al [1] ont rapporté que le pic de luminescence à 539 pourrait correspondre à des lacunes d'oxygène ionisées, entraînant une émission verte de CuO.

Ce type de défauts contribue à la recombinaison de trous photogénérés avec un seul électron ionisé dans la bande de valence de la structure électronique de bande de CuO. Le pic d'émission 586nm - 606nm correspondant à l'émission jaune est acclamé pour les lacunes des oxygènes doublement ionisées dans CuO [13] où peut être attribué à l'énergie de transition entre les niveaux des lacunes d'oxygènes et la bande de valence dans ZnO [11].

Pour les films de nanocomposites ZnO/CuO, le pic d'émission rouge à 664 nm (744 nm à l'excitation de 500 nm) apparaît en raison de la transition des électrons de la bande de conduction à un niveau d'accepteur et de la transition des électrons d'un niveau donneur à la bande de valence ou d'un niveau accepteur dans l'oxyde de cuivre [1].

On remarque clairement sur les figures que l'intensité de luminescence des défauts diminue et que certains ont presque complètement disparu et l'intensité de luminescence des émissions UV augmente lorsque la concentration de CuO augmente, ce qui peut être dû au fait que la qualité du cristal est généralement améliorée avec l'introduction de CuO.

III.3.2. Transmittance

Les spectres de transmittance optique à température ambiante des films minces de ZnO et ZnO/CuO dans la gamme de 350-800 nm sont présentés dans la figure III.7. D'après les spectres on observe que la transmittance moyenne de film mince de ZnO est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de couche. La transmittance dans la région visible des films diminue avec la concentration CuO.

Une bande d'absorption a été observé pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction [8].

L'énergie de la bande interdite optique E_g a été déterminée à partir de l'expression de α [7]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (III.9)$$

Où $h\nu$ est l'énergie de photon et α est le coefficient d'absorption des films qui a été calculé à partir de l'équation suivante:

$$\alpha = (-1/d) \ln T \dots \dots \dots (III.10)$$

Où T est la transmittance et d est l'épaisseur du film.

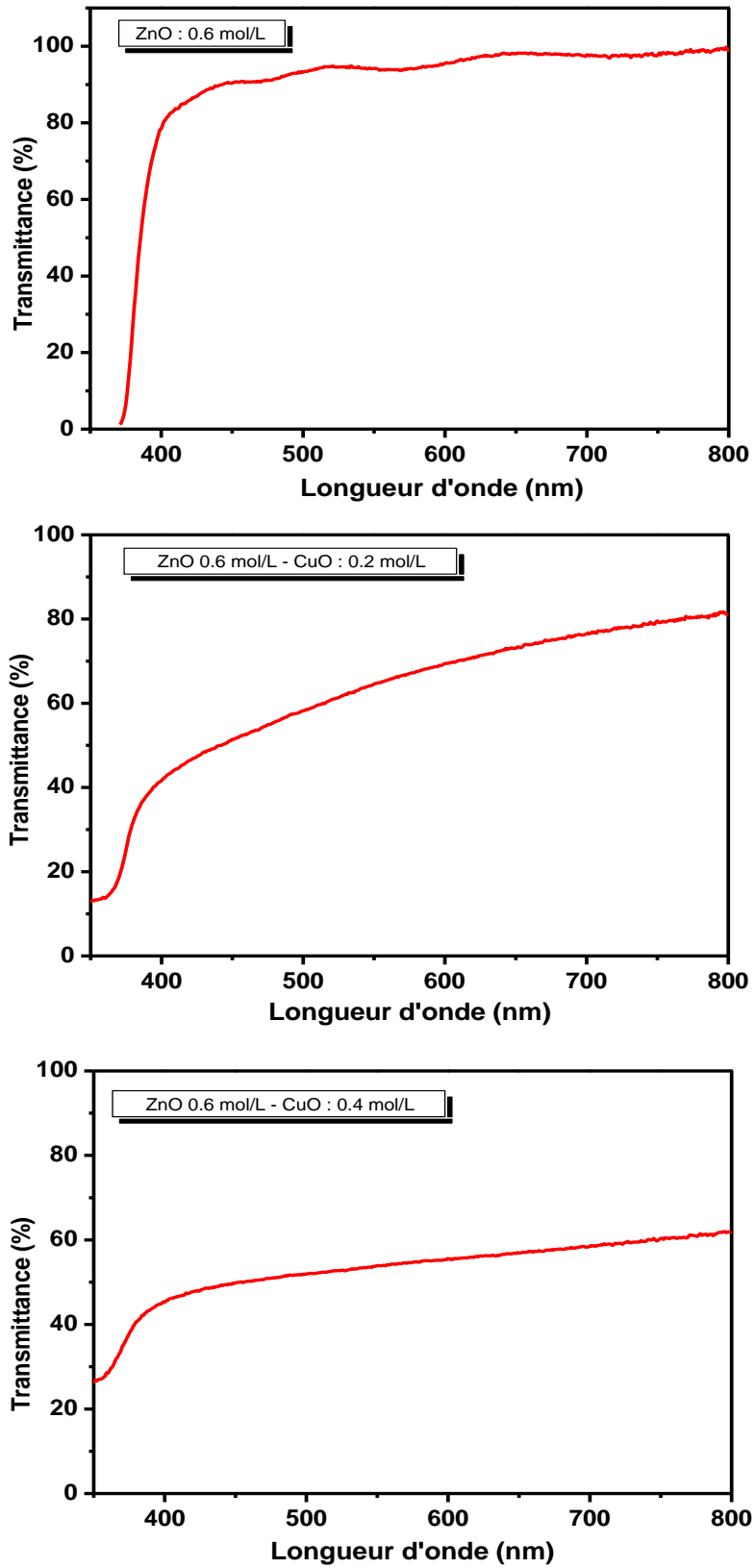


Figure II.7. Spectres de transmittance de différents films minces de ZnO et ZnO/CuO.

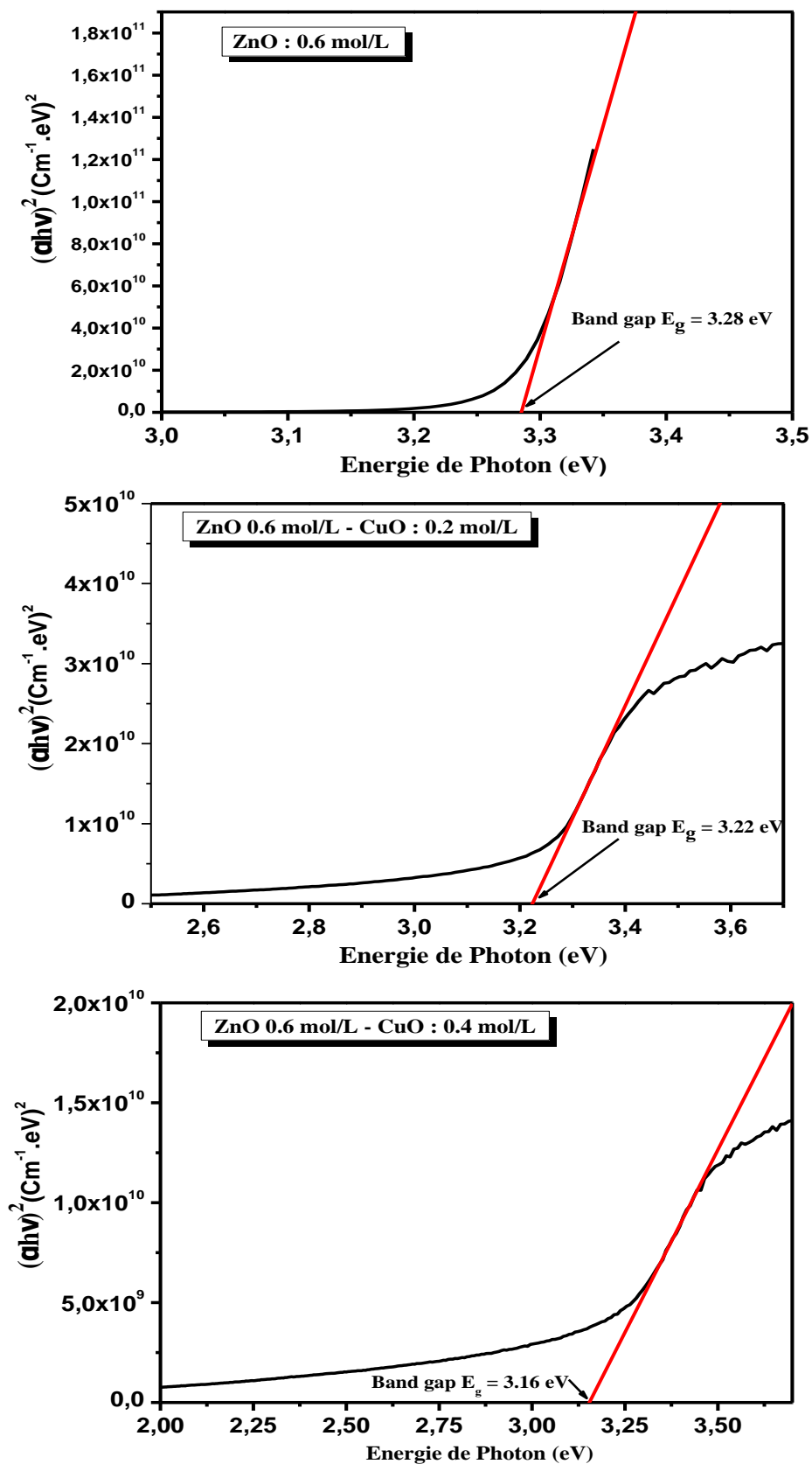


Figure II.8. Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$.

La bande interdite a été déterminée en extrapolant la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie de photon (figures III.8). Les valeurs de la bande interdite de nanocomposites ZnO/CuO sont légèrement inférieures à celles de ZnO pur. Les résultats montrent que les propriétés d'émission de ZnO peuvent être modifiées et contrôlées avec précision par l'incorporation de couches minces de CuO. Similaires résultats ont été rapportés par d'autres travaux [18-19].

III.3. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des films minces de ZnO et nanocomposites ZnO/CuO avec différentes molarités sur des substrats en verre par la méthode sol gel spin coating. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec l'orientation préférentielle et la taille de cristallite est de 10-20nm. Photoluminescence de tous les films a montré des émissions dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme la violette, bleue, verte, jaune et rouge, correspondes à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et CuO et les différents défauts dans les deux oxydes. L'intensité de luminescence des défauts diminue et que certains ont presque complètement disparu et l'intensité de luminescence des émissions UV augmente lorsque la concentration de CuO augmente, ce qui peut être dû au fait que la qualité du cristal est généralement améliorée avec l'introduction de CuO. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne de film mince de ZnO est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de couche. La transmittance dans la région visible des films diminue avec la concentration CuO. Une bande d'absorption a été observé pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm, c'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs de la bande interdite de nanocomposites ZnO/CuO sont légèrement inférieures à celles de ZnO pur.

References de Chapitre III

- [1] D. Saravanakumar et al., Synthesis and characterization of ZnO-CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation, vol. 39, no. 3. 2018.
- [2] S. N. Kane, A. Mishra, and A. K. Dutta, “Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, no. 1, 2016.
- [3] Moumen Abderrahim, Bouchaib Hartiti, Thevenin Philippe, and Siadat Maryam, “Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, no. 2, 2017.
- [4] A. Taufik, A. Albert, and R. Saleh, “Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 344, p. 3, 2017.
- [5] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [6] M. Dhaouadi, “Physical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method,” *Am. J. Phys. Appl.*, vol. 6, no. 2, p. 45, 2019.
- [7] P. Bindu and S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014.
- [8] J. Jayaprakash, N. Srinivasan, P. Chandrasekaran, and E. K. Girija, “Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, no. PC, pp. 1803–1806, 2015.
- [9] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, “Synthesis , Structural , Morphological , Electronic , Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films : Effect of Doping,” pp. 1–10, 2017.
- [10] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. Guerbous, “Structural, morphological and optical properties of un doped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 11, pp. 4967–4974, 2014.
- [11] M. F. N. Taufique, A. Haque, P. Karnati, and K. Ghosh, “ZnO-CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 11, pp. 1–15, 2018.

- [12] V. A. Online, A. Roychowdhury, and D. Das, “Studies on structural defects in bare, PVP capped and TPPO capped copper oxide nanoparticles by positron annihilation lifetime spectroscopy and its impact on photocatalytic degradation of Rhodamine B Aarti,” 2016.
- [13] P. S. Kumar, M. Selvakumar, S. G. Babu, S. Induja, and S. Karuthapandian, “CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants P.,” *J. Alloys Compd.*, p. 15, 2017.
- [14] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, and N. Selmi, “Structural , Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method : Effect of Precursor Concentration,” vol. 35, no. 1, pp. 1–5, 2018.
- [15] K. Vijayalakshmi and K. Karthick, “High quality ZnO/CuO nanocomposites synthesized by microwave assisted reaction,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 2, pp. 832–836, 2014.
- [16] A. S. Kuznetsov et al., “Preparation , structural and optical characterization of nanocrystalline ZnO doped with luminescent Ag-nanoclusters,” vol. 2, no. 6, pp. 15955–15964, 2012.
- [17] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, and U. K. Gaur, “Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, pp. 1–7, 2014.
- [18] K. S. L Vimala Devia, S Sellaiyanb, S Sankara, “Structural and optical investigation of combustion derived La doped copper oxide nanocrystallites,” vol. 17, 2018.
- [19] C. R. Gobbiner, G. R. Dillip, S. W. Joo, and D. Kekuda, “Heterogeneity of photoluminescence properties and electronic transitions in copper oxide thin films: A thickness dependent structural and optical study Chaya,” *Ceram. Int.*, vol. 26, 2018.
- [20] S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, “Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2016.
- [21] V. A. Online, D. Meng, J. Kong, H. Jia, and M. Yu, “RSC Advances,” 2015.
- [22] B. Llabergenov, U. Shaislamov, H. Shim, M. Jae lee, A. Matnazarov, B. CHOI, Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films, *optical materials express* Vol. 7, No. 2 (2017) 494-502. [1] D. Saravanakkumar et al., Synthesis and characterization of ZnO-CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation, vol. 39, no. 3. 2018.

- [2] S. N. Kane, A. Mishra, and A. K. Dutta, "Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, no. 1, 2016.
- [3] Moumen Abderrahim, Bouchaib Hartiti, Thevenin Philippe, and Siadat Maryam, "Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, no. 2, 2017.
- [4] A. Taufik, A. Albert, and R. Saleh, "Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 344, p. 3, 2017.
- [5] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [6] M. Dhaouadi, "Physical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method," *Am. J. Phys. Appl.*, vol. 6, no. 2, p. 45, 2019.
- [7] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014.
- [8] J. Jayaprakash, N. Srinivasan, P. Chandrasekaran, and E. K. Girija, "Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, no. PC, pp. 1803–1806, 2015.
- [9] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, "Synthesis , Structural , Morphological , Electronic , Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films : Effect of Doping," pp. 1–10, 2017.
- [10] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. Guerbous, "Structural, morphological and optical properties of un doped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 11, pp. 4967–4974, 2014.
- [11] M. F. N. Taufique, A. Haque, P. Karnati, and K. Ghosh, "ZnO-CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 11, pp. 1–15, 2018.
- [12] V. A. Online, A. Roychowdhury, and D. Das, "Studies on structural defects in bare, PVP capped and TPPO capped copper oxide nanoparticles by positron annihilation lifetime spectroscopy and its impact on photocatalytic degradation of Rhodamine B Aarti," 2016.
- [13] P. S. Kumar, M. Selvakumar, S. G. Babu, S. Induja, and S. Karuthapandian, "CuO/ZnO

- nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants P.,” *J. Alloys Compd.*, p. 15, 2017.
- [14] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, and N. Selmi, “Structural , Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method : Effect of Precursor Concentration,” vol. 35, no. 1, pp. 1–5, 2018.
- [15] K. Vijayalakshmi and K. Karthick, “High quality ZnO/CuO nanocomposites synthesized by microwave assisted reaction,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 2, pp. 832–836, 2014.
- [16] A. S. Kuznetsov et al., “Preparation , structural and optical characterization of nanocrystalline ZnO doped with luminescent Ag-nanoclusters,” vol. 2, no. 6, pp. 15955–15964, 2012.
- [17] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, and U. K. Gaur, “Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, pp. 1–7, 2014.
- [18] K. S. L Vimala Devia, S Sellaiyanb, S Sankara, “Structural and optical investigation of combustion derived La doped copper oxide nanocrystallites,” vol. 17, 2018.
- [19] C. R. Gobbiner, G. R. Dillip, S. W. Joo, and D. Kekuda, “Heterogeneity of photoluminescence properties and electronic transitions in copper oxide thin films: A thickness dependent structural and optical study Chaya,” *Ceram. Int.*, vol. 26, 2018.
- [20] S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, “Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2016.
- [21] V. A. Online, D. Meng, J. Kong, H. Jia, and M. Yu, “RSC Advances,” 2015.
- [22] B. Llabergenov, U. Shaislamov, H. Shim, M. Jae lee, A. Matnazarov, B. CHOI, “Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films, optical materials express Vol. 7, No. 2 (2017) 494-502.
- [23] P. S. Kumar, M. Selvakumar, S.G.Babu, S. Induja, S. Karuthapandian, CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants, *Journal of Alloys and Compounds*, S0925-8388(17)30149-4.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre travail est basé sur la synthèse et la caractérisation des films minces de ZnO et nanocomposites de ZnO/CuO.

L'élaboration a été faite par sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté, chlorure de cuivre dihydraté, l'éthanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, solvant et stabilisateur, respectivement. La concentration molaire est de 0.6mol/L (ZnO) et 0.2, 0.4 mol/L (CuO), et le nombre de couches est de 8 couches (ZnO- CuO-ZnO- CuO...). L'effet de l'introduction de CuO sur les propriétés de nanocomposites a été étudié.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées : Caractérisation structurale : Diffraction des rayons X (DRX); Propriétés optiques: mesure de la transmittance, l'absorption optique et la photoluminescence des films.

La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité et l'excellente pureté de tous les films avec l'orientation préférentielle et la taille de cristallite est de 10-20nm. Les paramètres de réseau varient légèrement avec la concentration de CuO.

Photoluminescence de tous les films a montré des émissions dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme la violette, bleue, verte, jaune et rouge, correspondes à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et CuO et les différents défauts dans les deux oxydes. L'intensité de luminescence des défauts diminue et que certains ont presque complètement disparu et l'intensité de luminescence des émissions UV augmente lorsque la concentration de CuO augmente, ce qui peut être dû au fait que la qualité du cristal est généralement améliorée avec l'introduction de CuO.

Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne de film mince de ZnO est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de couche. La transmittance dans la région visible des films diminue avec la concentration CuO. Une bande d'absorption a été observé pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm, c'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs de la bande interdite de nanocomposites ZnO/CuO sont légèrement inférieur à de ZnO pure.

Finalement, nous avons pu d'obtenir une meilleure reproductibilité pour réaliser des films minces de nanocomposites de ZnO/CuO exploitables dans différentes domaines tel que les cellules solaires, photocatalyse....etc.

Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanostructures thin films by sol gel technique

Abstract

In this study, Zinc oxide (ZnO) and ZnO/CuO nanostructured thin films with different precursor concentrations (ZnO 0.6mol/L and CuO 0.2, 0.4 mol/L) and number of layers is 8 layers (ZnO-CuO-ZnO-CuO) were synthesized on glass substrates by the sol-gel spin coating technique. Zinc acetate dihydrate, Copper chloride dihydrate, ethanol and monoethanolamine (MEA) were used as precursor, solvent and stabilizer, respectively. Structural, optical and luminescence properties of the Zinc oxide (ZnO) and ZnO/CuO nanostructured thin films investigated by XRD, UV-Vis spectrometry and PL spectroscopy techniques. X-ray diffraction shows, the high Crystallinity of all nanocomposites films with preferential orientation (002), and crystallite size is 10-20 nm. Photoluminescence of all films showed emissions in the ultraviolet (UV) and several visible emissions such as violet, blue, green, yellow and red correspond to near-edge band (NBE) of ZnO and CuO and the different defects in both oxides. The average transmittance in the visible region was higher than 85% for ZnO pure. The transmittance in the visible region of the nanocomposites films decreases with the CuO concentration. A sharp absorption edge has been observed for all films in the region between 350 and 400 nm. This attributed to the absorption of light by nanocomposites oxides thin films. The values of the band gap of ZnO/CuO nanocomposites are slightly inferior to pure ZnO. Elaborated of pure and high quality of ZnO/CuO nanostructures thin films can be used in several applications such as: solar cells and photocatalysis.

Keywords: Sol gel-Spin Coating method; ZnO/CuO Thin films Structural properties; Optical properties; Transmittance; Photoluminescence.

تحضير و دراسة الطبقات الرقيقة النانوية ZnO/CuO بتقنية السائل الهلامي Sol-Gel

ملخص

في هذه الدراسة، تم تصنيع أفلام رقيقة نانوية لأكسيد الزنك (ZnO) وللمركبات النانوية ZnO/CuO بتركيزات سلائف مختلفة حيث (ZnO 0.6mol/L) و (CuO 0.2, 0.4 mol/L) وعدد طبقات يساوي 8 (ZnO-CuO-ZnO-CuO) على ركائز زجاجية بواسطة تقنية السائل الهلامي مع تقنية التدوير. تم استخدام خلات الزنك ثنائي الهيدرات و ثنائي كلوريد النحاس والإيثانول واحادي إيثانول امين (MEA) كمركبات طليعية، مذيب وموازن على التوالي. تم دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة ذات البنية النانوية لأكسيد الزنك (ZnO) و ZnO/CuO من خلال تقنيات حيود الأشعة السينية ،مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-Vis و مطيافية اللمعان الضوئي PL . اظهرت نتائج الأشعة السينية ان كل أن التبلور عالي لجميع الأفلام، كما لم يظهر اي طور جديد في حدود الكشف بتقنية حيود الأشعة السينية بالإضافة الى ان جميع الافلام تبدي اتجاه مفضل للنمو هو (002)، مع حجم حبيبات يتراوح ما بين (10_20) نانو متر. اظهرت اطياف اللمعان الضوئي لجميع الأفلام انبعاثات الأشعة فوق البنفسجية (UV) والعديد من الانبعاثات المرئية مثل البنفسجي والأزرق والأخضر والأصفر والأحمر حيث تتوافق مع نطاق شبه الحافة لطاقة الفجوة (NBE) للأكاسيد ZnO و CuO و العيوب المختلفة في الأكاسيد. يزيد متوسط نفاذية الأغشية الرقيقة ZnO عن 85% في المنطقة المرئية. مع ان النفاذية في المنطقة المرئية للمركبات النانوية تتناقص مع تركيز CuO. ولوحظ وجود حافة امتصاص حادة لجميع الأفلام في المنطقة بين 350 نانومتر - 400 نانومتر ، ويعزى ذلك إلى امتصاص الضوء بواسطة الأفلام الرقيقة من أكسيد النحاس و اكسيد الزنك و يوافق عتبة الامتصاص الموافق للانتقال بين نطاق التكافؤ و نطاق التوصيل. تكون قيم طاقة الفجوة في المركبات النانوية ZnO / CuO أقل من ZnO النقي. يمكن استخدام الأغشية الرقيقة / ZnO CuO النانوية الرفيعة ذات الجودة العالية في العديد من التطبيقات مثل: الخلايا الشمسية والحفز الضوئي.

الكلمات المفتاحية: طريقة السائل الهلامي مع تقنية التدوير، الأفلام الرقيقة ZnO/CuO ، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، النفاذية، اللمعان الضوئي.

Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel

Résumé

Dans cette étude, des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc (ZnO) et de nanocomposites ZnO/CuO avec différentes concentrations de précurseurs (ZnO 0.6mol/L et CuO 0.2, 0.4 mol / L) et un nombre de couches égal à 8 couches (ZnO-CuO-ZnO-CuO ...) ont été synthétisés sur des substrats en verre par la technique de sol-gel spin coating. L'acétate de zinc dihydraté, chlorure de cuivre dihydraté, l'éthanol et la Monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseurs, solvant et Stabilisateur, respectivement. Les propriétés structurales, optiques et la luminescence des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc (ZnO) et de ZnO / CuO ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies UV-Vis et photoluminescence (PL). La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité et l'excellente pureté de tous les films et aucune autre phase a été observée dans la limite de détection de la technique DRX utilisée. En outre, tous les films montrent une orientation préférentielle (002), Avec une taille de cristallite comprise entre (10_20) nm. Photoluminescence de tous les films a montré des émissions dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme la violette, bleue, verte, jaune et rouge, correspondes à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et CuO et les différents défauts dans les deux oxydes. La transmittance moyenne de film mince de ZnO est plus de 85% dans la région visible. La transmittance dans la région visible de nanocomposites diminue avec la concentration de CuO. Une bande d'absorption a été observée pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm, c'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs de la bande interdite de nanocomposites ZnO/CuO sont légèrement inférieures à ZnO pure. Des couches minces de ZnO/CuO nanostructurées élaborées de haute qualité peuvent être utilisées dans plusieurs applications telles que: les cellules solaires et la photocatalyse.

Mots- Clés: Méthode de sol-gel spin-coating; films minces de ZnO/CuO; Propriétés structurales; Propriétés optiques; Transmittance ; Photoluminescence.