

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira –Bejaia  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de physique



## Mémoire de fin de cycle

*En vue de l'obtention du Diplôme de Master en physique des matériaux*

*Synthèse par CBD et caractérisation de  
films d'oxydes de cuivre*

**Réalisé par:**

M<sup>elle</sup> BENSALÉM Fatima

M<sup>elle</sup> SLIMANI Cylia

**Devant le jury composé de :**

**Président du jury:** M<sup>f</sup> LAMIRI Lyes

**Examineur:** M<sup>f</sup> BERD Mourad

**Promoteur:** M<sup>f</sup> BELACHE Boukhalifa

Année universitaire 2020/2021

# Dédicaces

*La vie n'est qu'un éclair, et le jour de réussite est un jour très cher :*

*A mes très chers parents*

*A ma sœur Radia, son mari Abd rezzak et ses enfants Alaa et Mohamed Anes*

*A ma sœur Asma et son mari Reda et ses enfants Mahdi Adem et Thiziri*

*A ma sœur Saida et son mari Nabil et ses enfants Youcef et Imène*

*A ma sœur Khadidja et son mari Hafid et sa fille Yasmine*

*A ma sœur Sara*

*A mon chère ami Yasser*

*A toute ma famille sans exceptions*

*A mes amis et camarades de la promotion Physique des Matériaux, et à tous ceux qui m'ont aidée.*

***Fatima***

*Je dédie chaleureusement ce travail :*

*A mes très chers parents pour leur soutien, leurs encouragements et leurs sacrifices*

*A mon cher frère : Sofiane*

*A ma chère sœur : Ikram*

*A toute la promotion de Master2 Physique des Matériaux*

*A ma collègue du binôme de Master : Fatima*

*A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et ma formation.*

***Cylia***

# Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de la Faculté de Technologie, Université de Bejaia.*

*Nos remerciements s'étendent à notre promoteur M<sup>r</sup> Belache Boukhalfa pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements et surtout pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.*

*Nous tenons à remercier Dr Lamiri Lyes pour avoir bien voulu nous faire honneur de présider le jury de ce mémoire et Dr Berd Mourad pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nos vifs remerciements vont au Professeur Ouhenia Salim, Enseignant au Département de Physique (Université de Bejaia) pour son aide à la réalisation des mesures DRX.*

*Nos remerciements les plus sincères sont également adressés au Professeur Souici Abdelhafid, Enseignant au Département de Physique (Université de Bejaia) qui nous a aidées à la réalisation des mesures UV-visible.*

*Nous ne saurons épuiser ces remerciements sans gratifier nos enseignants qui ont su nous donner une formation appréciable durant tout notre cursus.*

*On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination. Cinq années nous ont permis de comprendre la signification de cette phrase toute simple. Ce parcours ne s'est pas réalisé sans défis et sans soulever de nombreuses questions pour lesquelles les réponses ont suscité de longues heures de travail.*

*Nous souhaitons vivement que nos parents qui nous ont épaulées moralement, puissent trouver dans ces lignes l'expression de notre profonde gratitude.*

## Liste des Abréviations

**CBD** : Technique de dépôt par bain chimique (en Anglais Chemical Bath Deposition).

**CSV** : Valeurs Séparées par des Virgules (en anglais Comma Separated Values).

**CuO** : Oxyde cuivrique.

**Cu<sub>2</sub>O** : Oxyde cuivreux.

**L** : taille des cristallites.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**E<sub>c</sub>** : Energie de la bande de conduction.

**E<sub>v</sub>** : Energie de la bande de valence.

**ED** : électrodéposition.

**E<sub>g</sub>** : Energie du gap ou largeur de la bande interdite.

**FWHM** : largeur à mi-hauteur (en Anglais Full Width at Half Maximum).

**LGE** : Laboratoire de Génie de l'Environnement.

**LPD** : Dépôt en Phase Liquide (en Anglais Liquid Phase Deposition).

**pH** : potentiel Hydrogène.

**PVP**: Polyvinyle Pyrrolidone.

**S-C** : Semi-conducteur.

**UV-Visible** : Ultra Violet Visible.

**XML** : eXtensible Markup Language.

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Exemples d'application des nanomatériaux selon le domaine .....	5
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés physiques de $\text{Cu}_2\text{O}$ massif .....	19
<b>Tableau I-3</b> : Propriétés physiques de $\text{CuO}$ massif .....	20
<b>Tableau II-1</b> : Liste des produits chimiques utilisés .....	28
<b>Tableau III-1</b> : Epaisseurs des couches de $\text{CuO}$ obtenues à $\text{pH} = 9,5$ .....	50
<b>Tableau III-2</b> : Epaisseurs des couches de $\text{CuO}$ obtenues à $\text{pH} = 10$ .....	50
<b>Tableau III-3</b> : Epaisseurs des couches de $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenues avec $\text{CuCl}_2$ .....	50
<b>Tableau III-4</b> : Epaisseurs des couches de $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenues avec $\text{CuSO}_4$ .....	51
<b>Tableau III-5</b> : Valeurs mesurées du gap optique des couches de $\text{Cu}_2\text{O}$ déposées pour deux précurseurs différents de $\text{Cu}$ : $\text{CuCl}_2$ et $\text{CuSO}_4$ .....	59
<b>Tableau III-6</b> : Valeurs mesurées du gap de $\text{CuO}$ déposées pour deux valeurs de $\text{pH}$ : 9,5 et 10. ....	61
<b>Tableau III-7</b> : Valeurs mesurées du gap optique de $\text{CuO}$ en fonction du contenu en PVP .	63
<b>Tableau III-8</b> : Valeurs mesurées du gap optique de $\text{CuO}$ en fonction du temps de dépôt ...	65

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Représentation des dimensions relatives au nanomètre .....	5
<b>Figure I.2</b> : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat .....	7
<b>Figure I.3</b> : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces .....	8
<b>Figure I.4</b> : Classification des procédés de dépôt des couches minces .....	10
<b>Figure I.5</b> : Schéma montrant les domaines d'application des couches minces .....	11
<b>Figure I.6</b> : Schéma du montage expérimental de la déposition par bain chimique .....	11
<b>Figure I.7</b> : Représentation des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur	14
<b>Figure I.8</b> : Dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par l'atome de Phosphore, (b) schéma des bandes .....	16
<b>Figure I.9</b> : Dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par atome de Bore, (b) Schéma des bandes .....	17
<b>Figure I.10</b> : Les deux types de semi-conducteurs <b>a</b> -S-C à gap direct et <b>b</b> - S-C à gap indirect .....	18
<b>Figure I.11</b> : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu <sub>2</sub> O .....	21
<b>Figure I.12</b> : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO .....	21
<b>Figure II.1</b> : Photographie du stylo à pointe diamantée .....	29
<b>Figure II.2</b> : Photographie du bain à ultrasons (a) et de l'étuve de séchage (b) .....	31
<b>Figure II.3</b> : Photographie montrant l'agitateur magnétique (a) et le bain-marie (b) .....	32
<b>Figure II.4</b> : Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) les lames après dépôt et les poudres de CuO récoltées .....	33
<b>Figure II.5</b> : Photographie montrant les lames après dépôt de Cu <sub>2</sub> O .....	34
<b>Figure II.6</b> : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl), $\theta$ est l'angle de Bragg .....	37
<b>Figure II.7</b> : Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye et Scherrer .....	38
<b>Figure II.8</b> : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme de faisceau incident .....	39
<b>Figure II.9</b> : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano .....	40
<b>Figure II.10</b> : Montage de $\Theta$ et $2\Theta$ .....	40
<b>Figure II.11</b> : Illustration montrant la définition de $\theta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X .....	42

<b>Figure II.12 :</b> Photographie du diffractomètre utilisé .....	42
<b>Figure II.13 :</b> Domaine spectral du rayonnement électromagnétique .....	43
<b>Figure II.14 :</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau .....	44
<b>Figure II.15 :</b> Photographie du spectromètre UV-Visible utilisé .....	46
<b>Figure III.1 :</b> Spectre DRX des couches minces de Cu <sub>2</sub> O (50 cycles) préparés avec CuCl <sub>2</sub> comme précurseur de Cu .....	52
<b>Figure III.2 :</b> Spectre DRX des poudres de CuO préparées à pH = 9,5 .....	53
<b>Figure III.3 :</b> Spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 et 10. La durée de dépôt est de 90 mn .....	54
<b>Figure III.4 :</b> Spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn .....	55
<b>Figure III.5 :</b> Spectre DRX des couches minces de CuO préparées à pH égal à 10. La durée est de 90 mn .....	55
<b>Figure III.6 :</b> Spectres DRX des couches de CuO déposées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn .....	56
<b>Figure III.7 :</b> Spectres d'absorbance des films de Cu <sub>2</sub> O/CuCl <sub>2</sub> déposés en fonction du nombre de cycles d'immersion .....	57
<b>Figure III.8 :</b> Spectres d'absorbance des films de Cu <sub>2</sub> O/CuSO <sub>4</sub> déposés en fonction du nombre de cycles d'immersion .....	57
<b>Figure III.9 :</b> Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de Cu <sub>2</sub> O déposées pour deux précurseurs de Cu : CuCl <sub>2</sub> à gauche et CuSO <sub>4</sub> à droite .....	58
<b>Figure III.10 :</b> Spectres d'absorbance des films de CuO déposés en fonction du pH (à pH 9,5 et 10) .....	60
<b>Figure III.11 :</b> Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CuO déposées pour deux valeurs de pH : pH = 9,5 à gauche et pH = 10 à droite .....	60
<b>Figure III.12 :</b> Spectres d'absorbance des films de CuO déposés en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn .....	62
<b>Figure III.13 :</b> Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CuO déposées en fonction du contenu en PVP (0 PVP, ½ PVP et 1/1 PVP) .....	62
<b>Figure III.14 :</b> Absorbance des films de CuO déposés en fonction du temps de dépôt. Le pH de la solution de dépôt est 9,5 .....	63
<b>Figure III.15 :</b> Représentation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CuO déposées à pH = 9,5 pour différents temps de dépôt :15 min, 30 min et 60 min .....	64

## TABLE DES MATIERES

### Liste des Abréviations

### Liste des Tableaux

### Liste des Figures

### Introduction ..... 1

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Les nanomatériaux .....	4
I.1.1 Applications des nanomatériaux .....	5
I.2 Couches minces .....	7
I.2.1 Définition d'une couche mince .....	7
I.2.2 Etapes de formation d'une couche mince .....	8
I.2.3 Principe de dépôt des couches minces .....	8
I.2.4 Propriétés des couches minces .....	9
I.2.5 Les différentes techniques de dépôt des couches minces .....	9
I.2.6 Choix d'une technique de dépôt .....	10
I.2.7 Les principales applications des couches minces .....	10
I.3 La technique de dépôt par bain chimique (CBD) .....	11
I.3.1 Historique sur la déposition par bain chimique .....	12
I.3.2 Principe de la méthode CBD .....	12
I.3.3 Avantages de la méthode CBD .....	13
I.4 Les semi-conducteurs .....	14
I.4.1 Différents types de semi-conducteurs .....	15
I.4.1.1 Semi-conducteur intrinsèque .....	15
I.4.1.2. Semi-conducteur extrinsèque .....	15
I.4.2. Dopage de semi-conducteurs .....	15
I.4.2.1 Dopage de type n .....	15
I.4.2.2 Dopage de type p .....	16
I.4.3. Gap direct et indirect .....	17
I.4.3.1 Semi-conducteur à gap direct .....	17
I.4.3.2 Semi-conducteur à gap indirect .....	17
I.5. Les oxydes de cuivre .....	18
I.5.1. Quelques propriétés physiques de $\text{Cu}_2\text{O}$ et de $\text{CuO}$ massifs .....	19



I.5.2. Propriétés cristallographiques de Cu <sub>2</sub> O et de CuO .....	20
I.5.3. Applications des oxydes de cuivre .....	22
Références .....	23

## **Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation**

II.1 Mise au point de la synthèse .....	27
II.1.1 Produits chimiques .....	27
II.1.2 Verrerie et accessoires utilisés .....	27
II.1.3 Choix du substrat .....	28
II.1.4 Préparation des lames de verre .....	28
II.1.5 Nettoyage du substrat .....	29
II.1.6 Préparation des solutions primaires .....	29
II.1.6.1 Cas de Cu <sub>2</sub> O .....	29
II.1.6.2 Cas de CuO .....	30
II.1.7 Préparation des solutions finales de dépôt .....	31
II.1.7.1 Dépôt de CuO .....	32
II.1.7.2 Dépôt de Cu <sub>2</sub> O .....	33
II.2 Techniques d'analyse et de caractérisation .....	34
II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX) .....	35
II.2.1.1 Généralités sur les rayons X .....	35
II.2.1.2 Principe de la DRX sur poudres .....	36
II.2.1.2.1 Définition d'une poudre cristalline .....	36
II.2.1.2.2 Principe de la DRX .....	36
II.2.1.3 La loi de Bragg .....	36
II.2.1.4 Diffractomètre Bragg –Brentano .....	39
II.2.1.5 Conditions de diffraction .....	40
II.2.1.6 Détermination de la taille des cristallites .....	41
II.2.2 La spectroscopie UV-Visible .....	43
II.2.2.1 Rappel sur le rayonnement UV-visible .....	43
II.2.2.2 Les différentes configurations des spectromètres UV-Visible .....	44
II.2.2.3 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible .....	44
II.2.2.4 Absorbance et transmission .....	45
Références .....	47

## Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Mesure des épaisseurs des couches .....	49
III.1.1 Cas des couches de CuO .....	49
III.1.2 Cas des couches de Cu <sub>2</sub> O .....	50
III.2 Caractérisation structurale par DRX .....	51
III.2.1 Indexation des pics de diffraction .....	52
III.2.1.1 Cas des couches minces de Cu <sub>2</sub> O .....	52
III.2.1.2 Cas des poudres de CuO .....	53
III.2.2 Interprétation des spectres DRX .....	53
III.2.2.1 Cas des poudres de CuO .....	54
III.2.2.1.1 Effet du pH .....	54
III.2.2.1.2 Effet de la PVP .....	54
III.2.2.2 Cas des couches minces de CuO .....	55
III.2.2.2.1 Effet du pH .....	55
III.2.2.2.2 Effet de la PVP .....	56
III.3 Caractérisation par absorption UV-Visible .....	56
III.3.1 Cas des couches de Cu <sub>2</sub> O .....	57
Effets du précurseur de Cu et du nombre de cycles d'immersion .....	57
III.3.2 Cas des couches de CuO .....	59
III.3.2.1 Effet du pH .....	59
III.3.2.2 Effet de la PVP .....	61
III.3.2.3 Effet du temps de dépôt .....	63
Références .....	66
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>67</b>

## Introduction

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont focalisées sur les nanomatériaux. Ces derniers ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine, etc. [1,2,3]. Les nanomatériaux englobent tous les matériaux qu'ils soient conducteurs, isolants ou semi-conducteurs.

Les matériaux semi-conducteurs font partie de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance pour la résolution des problèmes environnementaux. Ils trouvent aujourd'hui une place de choix dans les applications pour les énergies renouvelables non polluantes comme les cellules photovoltaïques pour une énergie propre [4], mais aussi en chimie verte pour les applications de dépollution grâce à leurs propriétés photo-catalytiques [5,6].

Les nanoparticules d'oxydes métalliques ont une large considération en raison de leur demande dans une variété de domaines, y compris les sciences biomédicales, l'industrie chimique, l'électronique, la livraison de médicaments-gène, les biocapteurs, etc. [7]. Parmi les nombreuses nanoparticules d'oxydes métalliques, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont suscité un intérêt particulier pour leurs propriétés mécaniques et biologiques [8].

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  [9]. L'oxyde cuivrique est utilisé dans les capteurs de gaz et les cellules solaires à colorant [10], dans les piles solaires, comme catalyseur [11]. Il est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment. L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines [9].

Les films d'oxydes de cuivre peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que la pulvérisation, le dépôt chimique en phase vapeur, le sol-gel, la pyrolyse spray et le bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition). Cette dernière technique a été utilisée dans ce travail vue sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de nanostructures d'oxyde de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O) obtenues par la technique de dépôt par bain chimique CBD sur des substrats de verre. Quelques paramètres de dépôt ont été variés pour chacun des deux oxydes. Pour le CuO, le temps de dépôt, le pH et l'addition d'un stabilisant ont été considérés. Dans le cas du Cu<sub>2</sub>O, les paramètres considérés sont le précurseur de Cu et le nombre de cycles d'immersion. Les échantillons élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Notre mémoire est structuré en trois parties principales comme suit :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les notions de base concernant les nanomatériaux et leurs applications, les couches minces ainsi que les techniques de dépôt. Nous y avons aussi donné des généralités sur les semi-conducteurs et particulièrement les oxydes de cuivre et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des nanostructures d'oxydes de cuivre en poudres et en couches minces. En premier lieu, nous avons détaillé la mise au point de la synthèse, les moyens mis en jeu et la procédure expérimentale d'obtention des solutions utilisées pour les dépôts. Dans une seconde partie, nous avons passé en aperçu les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanostructures.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et à l'interprétation des résultats obtenus. La DRX nous a permis d'effectuer une caractérisation structurale des poudres et des couches minces d'oxydes de cuivre afin de vérifier la cristallinité des échantillons, les phases en présence et la taille des grains. La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour la mesure de l'absorbance des couches minces déposées sur le verre et la détermination du gap optique des deux oxydes de cuivre.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives.

## Références

- [1] Glaria, Arnaud. *Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de leurs propriétés optiques ou magnétiques*. Diss. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [2] Benelmadjat, Hannane. "Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs." (2007).
- [3] Menakh, Sarah. "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO." *mémoire de magister, université Constantine* (2010).
- [4] Pan, Qiwen, et al. "Facile hydrothermal synthesis of Mn doped ZnS nanocrystals and luminescence properties investigations." *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013): 300-304.
- [5] <https://sites.google.com/site/nanotechnologietpe/les.../application-nanomatériaux>, consulté le 28/06/2021.
- [6] Lekiket, Hichem. "Élaboration et caractérisation des films ZnS par bain chimique." (2016).
- [7] Kumar, Kesarla Mohan, et al. "Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula extract at room temperature and their antimicrobial studies." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 91 (2012): 228-233.
- [8] He, Yongjun. "A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres." *Materials Research Bulletin* 42.1 (2007): 190-195.
- [9] Altaweel, Ayman. *Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique*. Diss. Université de Lorraine, 2014.
- [10] Baik, Nam seok, et al. "Preparation of stabilized nanosized tin oxide particles by hydrothermal treatment." *Journal of the American Ceramic Society* 83.12 (2000): 2983-2987.
- [11] Chen, J. T., et al. "CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route." *Journal of Alloys and Compounds* 454.1-2 (2008): 268-273.

## I. Etude Bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter la partie théorique. Nous donnerons une description de diverses méthodes de dépôt des couches minces et ensuite nous présenterons la technique (CBD). Une étude bibliographique sur les semi-conducteurs, en particulier les oxydes de cuivre, sera faite.

### I.1 Les nanomatériaux

Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (un nanomètre =  $10^{-9}$  m). Parmi les domaines d'application des nanomatériaux, on peut citer par exemple l'électronique, les technologies de l'information et de la communication. Ces applications font appel à des structures de plus en plus petites, atteignant la taille nanométrique [1].

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de « Nanomatériaux » [1]. Ce sont des assemblages de nano-objets plus ou moins compacts et denses [2] dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm.

- ❖ Si les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, on parle de **nanoparticules**.
- ❖ Pour deux dimensions externes situées à l'échelle nanométrique, on parle de **nano-fibres, nano-tubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets**.
- ❖ Enfin pour une dimension externe située à l'échelle nanométrique on parle plutôt de **nano-feuillets, nano-plats et nano-plaquettes** [3].

La Figure I.1 ci-dessous permet de nous donner une appréciation de la taille extrêmement petite d'un nanomatériau [4].

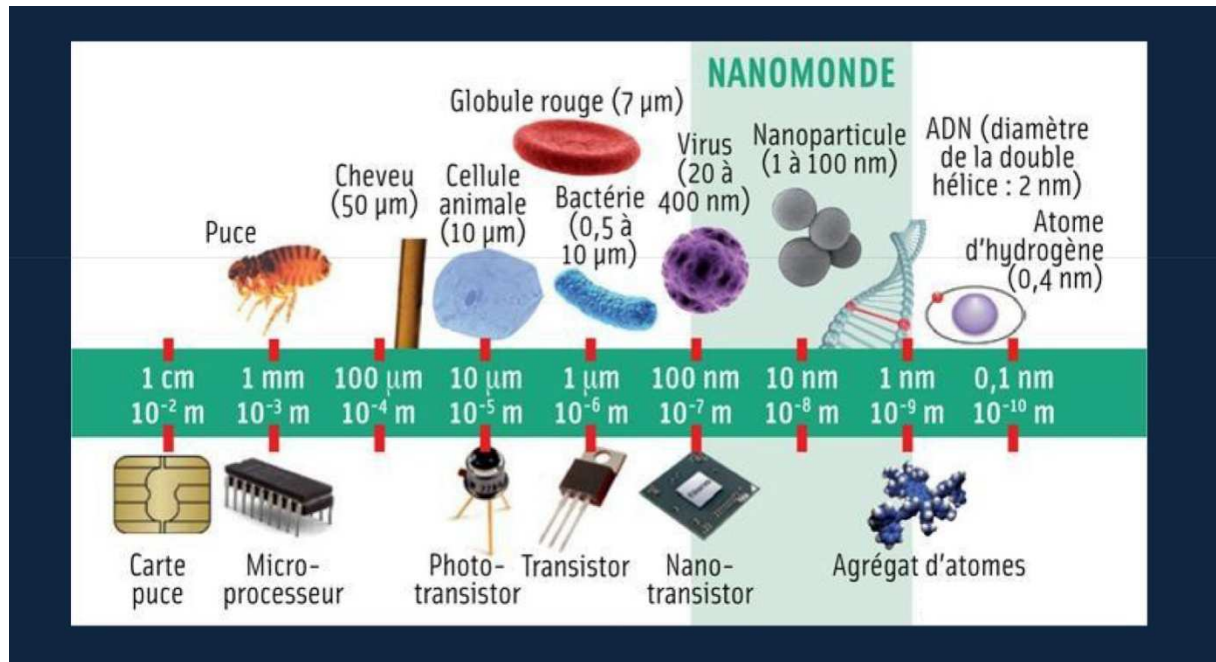


Figure I.1 : Représentation des dimensions relatives au nanomètre [4].

### I.1.1 Applications des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont à la base d'innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique. Le Tableau I-1 ci-dessous donne des exemples d'application de cette catégorie de matériaux.

Tableau I-1 : Exemples d'application des nanomatériaux selon le domaine [5].

Secteurs d'activités	Exemples d'applications
Automobile, aéronautique et aérospatial	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Matériaux renforcés et plus légers</li> <li>➤ peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures.</li> <li>➤ capteurs optimisant les performances des moteurs.</li> <li>➤ détecteurs de glace sur les ailes d'avion.</li> <li>➤ additifs pour Diesel permettant une meilleure combustion.</li> <li>➤ pneumatiques plus durables et recyclables.</li> </ul>
Electronique et communications	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés.</li> </ul>

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ cellules solaires.</li> <li>➤ bibliothèques électroniques de poche.</li> <li>➤ ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides</li> <li>➤ technologies sans fil.</li> <li>➤ écrans plats...</li> </ul>
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Emballages actifs.</li> <li>➤ additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants.</li> </ul>
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pigments.</li> <li>➤ charges.</li> <li>➤ poudres céramiques.</li> <li>➤ inhibiteurs de corrosion.</li> <li>➤ catalyseurs multifonctionnels.</li> <li>➤ textiles, revêtements antibactériens et ultra-résistants.</li> </ul>
Construction	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ciments autonettoyants et anti-pollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures.</li> <li>➤ peintures.</li> <li>➤ vernis.</li> <li>➤ colles.</li> <li>➤ mastics...</li> </ul>
Pharmacie et santé	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Médicaments et agents actifs.</li> <li>➤ surfaces adhésives médicales anti-allergènes.</li> <li>➤ médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis.</li> <li>➤ surfaces biocompatibles pour implants.</li> <li>➤ vaccins oraux.</li> <li>➤ imagerie médicale.</li> </ul>
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Crèmes solaires transparentes.</li> <li>➤ pâtes à dentifrice abrasives.</li> <li>➤ maquillage avec une meilleure tenue.</li> </ul>
Énergie	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Cellules photovoltaïques nouvelle génération.</li> <li>➤ nouveaux types de batteries.</li> <li>➤ fenêtres intelligentes.</li> <li>➤ matériaux isolants plus efficaces.</li> <li>➤ entreposage d'hydrogène combustible.</li> </ul>
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Diminution des émissions de dioxyde</li> </ul>



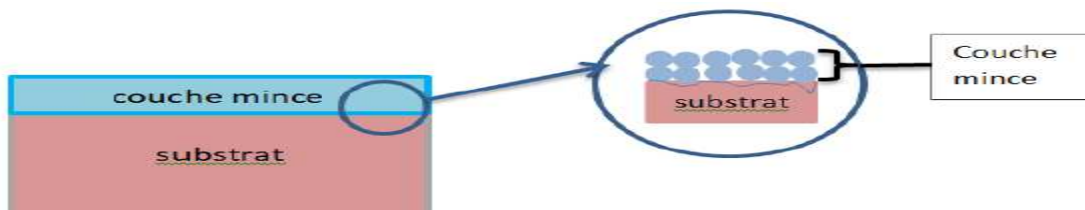
	<p>de carbone.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer.</li> <li>➤ pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables.</li> <li>➤ analyseurs chimiques spécifiques.</li> </ul>
Défense	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Détecteurs d'agents chimiques et biologiques.</li> <li>➤ systèmes de surveillance miniaturisés</li> <li>➤ systèmes de guidage plus précis.</li> <li>➤ textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.</li> </ul>

## I.2 Couches minces

### I.2.1 Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat ». Lorsque l'épaisseur est réduite jusqu'à l'échelle nanométrique, la majorité des propriétés physiques peut être perturbée [6].

La Figure I.2 ci-dessous présente la notion d'une couche mince.



**Figure I.2 :** Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat [6].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés ; tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [7]. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bi-dimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [8].

## I.2.2 Etapes de formation d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

1. Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [9].

## I.2.3 Principe de dépôt des couches minces

Les procédés de préparation de couches minces sont nombreux. Nous ne citerons ici que les plus utilisés. Les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des méthodes physiques de dépôt. La couche mince va croître en épaisseur à partir de zéro sur un substrat initialement dépourvu du matériau à déposer [10].

Les dépositions des couches minces contiennent quatre étapes successives (Figure I.3).

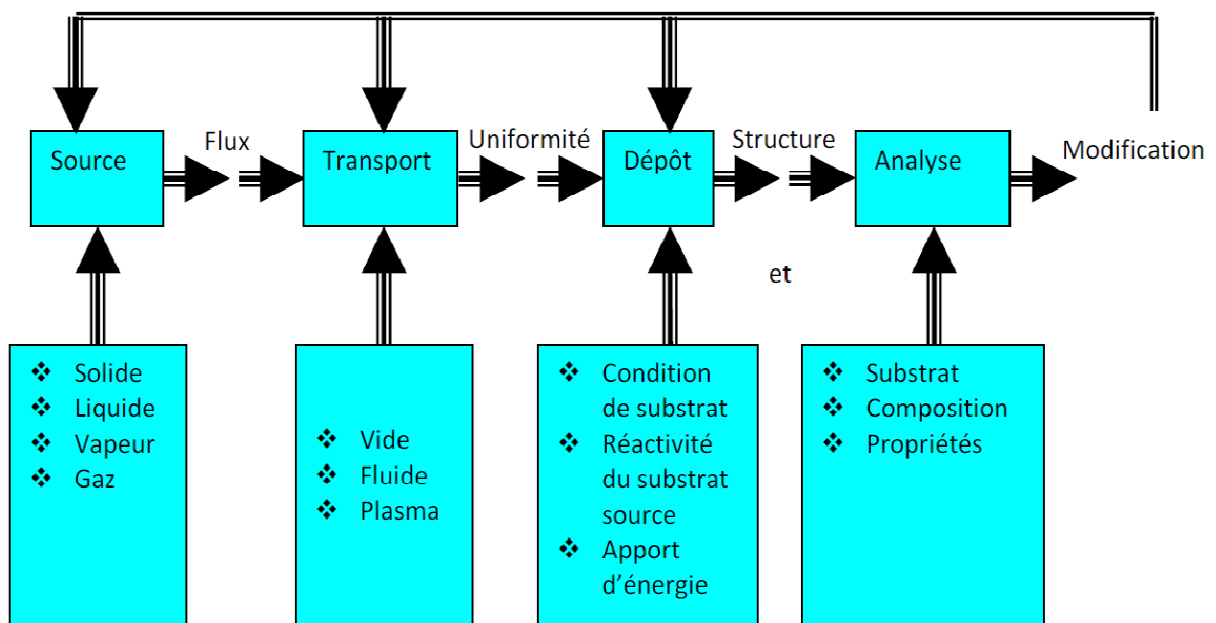


Figure I.3 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [11].

Ces étapes sont les suivantes :

1. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.
4. L'analyse du film obtenu.

### **I.2.4 Propriétés des couches minces**

Les fonctions préalablement attribuées à un revêtement doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels en lien avec des propriétés physiques quantifiables. Ainsi, il est possible de demander au système « Substrat+revêtement » de répondre au cahier des charges suivant :

- Une ténacité élevée ;
- Une parfaite adhésion sur le substrat ;
- Une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- Une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- Une haute résistance à l'oxydation ;
- Une épaisseur adéquate ;
- Une fonction barrière de diffusion [12].

### **I.2.5 Les différentes techniques de dépôt des couches minces**

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques :

- Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche [13].
- Les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement [13].

Ces techniques sont données dans la Figure I.4.

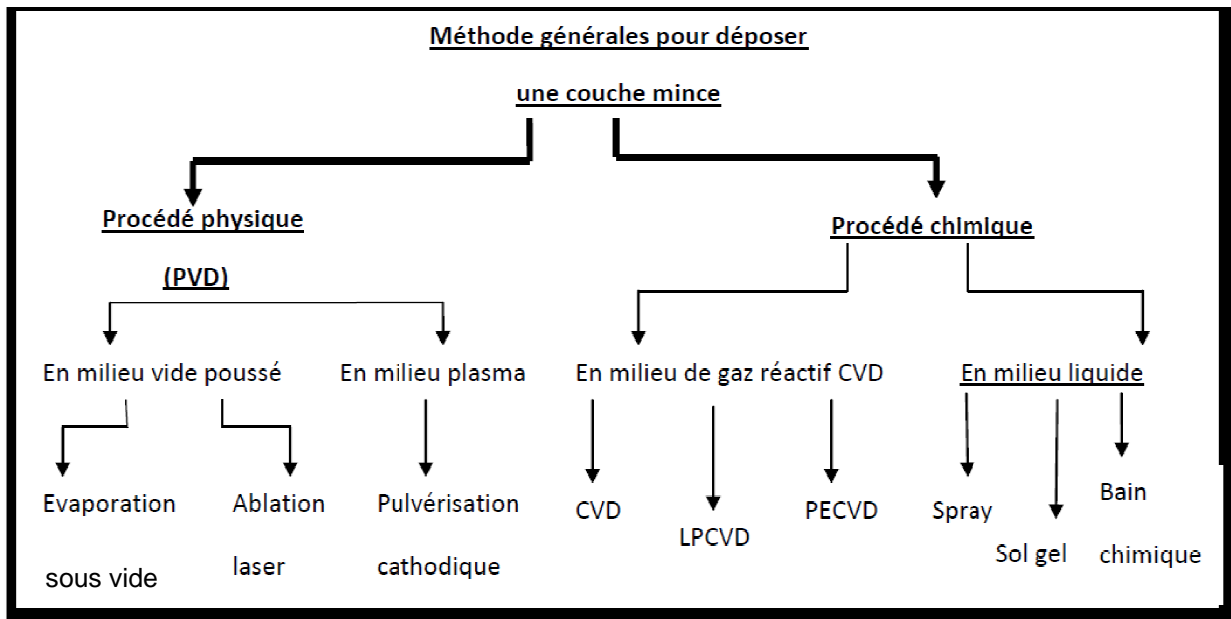


Figure I.4 : Classification des procédés de dépôt des couches minces [13].

### I.2.6 Choix d'une technique de dépôt

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [14] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stœchiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

### I.2.7 Les principales applications des couches minces

Les couches minces se retrouvent dans des domaines très variés tels que l'électronique ou encore l'optique. Leurs applications sont nombreuses et quelques unes sont données par la Figure I.5 [15].

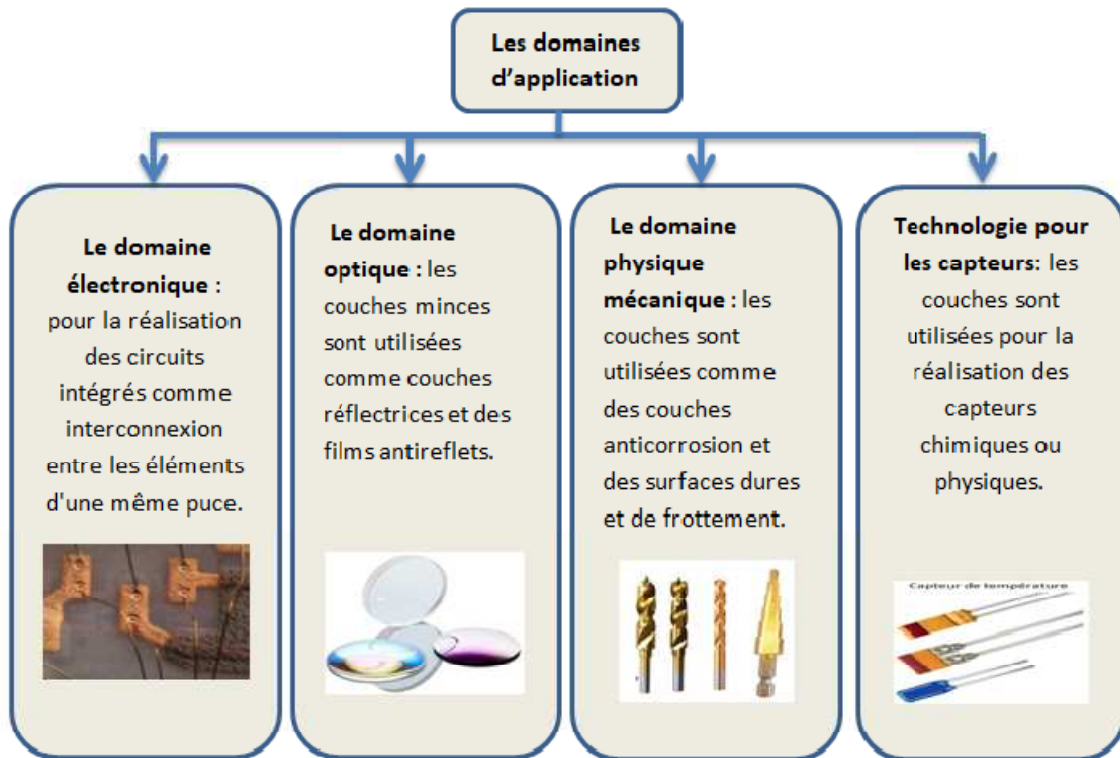


Figure I.5 : Schéma montrant les domaines d'application des couches minces [15].

### I.3 La technique de dépôt par bain chimique (CBD)

La méthode de dépôt par bain chimique (en anglais Chemical Bath Deposition ; CBD) est une méthode simple, moins coûteuse, utilisée pour déposer des couches minces de nanomatériaux sur un substrat solide à partir d'une réaction chimique produite dans une solution aqueuse (bain chimique) [16].

La figure I.6 présente le schéma du montage de la déposition des couches minces par bain chimique.

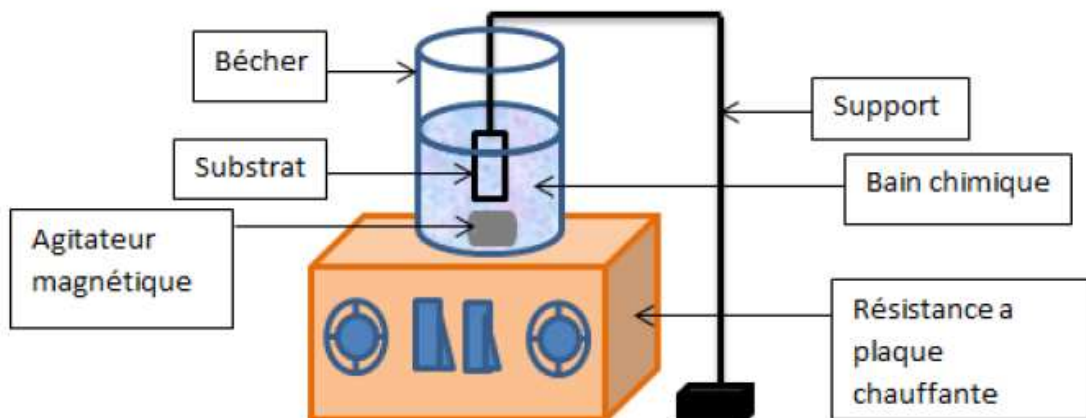


Figure I.6 : Schéma du montage expérimental de la déposition par bain chimique [16].

### I.3.1 Historique sur la déposition par bain chimique

En 1835, Liebig a réalisé le premier dépôt d'argent pour la fabrication d'un miroir argenté utilisant une méthode chimique en solution [17]. Le sulfure de plomb (PbS) fut l'un des premiers matériaux semi-conducteurs obtenus par CBD, comme les films de CuS ou de SbS. Ces films étaient caractérisés par leur couleur attrayante par sa brillance résultante des diverses épaisseurs des films déposés. Emerson et Reynolds ont rapporté, en 1884, un dépôt de films de PbS par la réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin, où ils ont remarqué le dépôt du sulfure métallique sur les parois du béccher en formant une couche spéculaire. Une large série de substrats a été utilisée avec succès pour la réalisation de ce dépôt. Dans cette série, quelques substrats tels que la porcelaine, l'ébonite, le fer, l'acier et le laiton ont été spécifiquement mentionnés [18].

En 1919, un premier dépôt de couches minces de PbS a été obtenu par bain chimique. Les principales idées de dépôts des couches minces semi-conductrices par bain chimique, ainsi que les résultats des travaux de recherche dans ce domaine, ont été régulièrement publiés dans les revues scientifiques spécialisées. La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures. Mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [19].

L'année 1982 était un point de départ pour un intérêt grandissant sur les couches minces de PbS. Les progrès subséquents s'étaient avérés dans des revues spécialisées durant l'année 1991. Ces revues ont pu lister 35 composants préparés par cette méthode et rapporter les références. Parmi ces composants, nous citons CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et CuS [19].

### I.3.2 Principe de la méthode CBD

La technique de dépôt par bain chimique consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adéquat par le simple fait de l'immerger dans le bain où les précurseurs chimiques et complexants sont dissous ensemble. La réalisation entre ses derniers se fait dans un solvant (eau ou alcool) à basse température (< 100 °C). Cette technique de dépôt est basée sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction. Lorsque cette entité est un

électron, on parle de CBD redox aussi dite «électrodéposition » (ED), si c'est un ligand (la valence de l'élément ne change pas), il s'agit de CBD d'échange de ligand ou «liquid phase deposition»(LPD). Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et que l'entité échangée est un élément chimique, la méthode est simplement dite «Chemical Bath Deposition (CBD) » [6]. Il n'y a aucune exigence particulière quand au substrat choisi. Les métaux, les céramiques et les polymères peuvent être utilisés, en CBD. Les faibles températures de dépôt permettent d'éviter l'évaporation des produits chimiques nocifs, l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques [20]. L'épaisseur de la couche et la vitesse de croissance des films déposés par CBD sont contrôlés par plusieurs paramètres tels que : la vitesse d'agitation [21], la nature des réactifs [22], le temps de déposition [23,24], la température du bain, le pH de la solution et la concentration des réactifs [25,26].

### I.3.3 Avantages de la méthode CBD

La technique CBD semble être relativement :

- Simple ;
- Prometteuse et attrayante ;
- Peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film) ;
- Elle a la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [27,28].
- A une grande flexibilité concernant le choix de substrat.
- Est excellente pour le dépôt des nanomatériaux [29].
- Se réalise à basses températures (inférieure à 90°C).
- Est un processus lent, qui favorise la meilleure orientation des cristallites avec une structure améliorée des cristallites [30].
- Obtention de matériaux Stœchiométriques.
- Facile à utiliser à l'échelle industrielle [31].

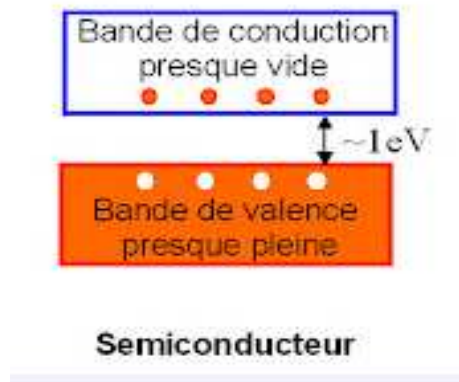
Il existe une variante de la technique CBD appelée 'CBD modifiée' ou encore 'technique d'immersions multiples' qui consiste à plonger les échantillons dans des bains successifs différents pendant des temps bien définis.

## I.4 Les semi-conducteurs

La découverte des semi-conducteurs est l'une des grandes percées scientifiques et technologiques du XXème siècle. Elle a induit une mutation majeure de l'économie, mais aussi de notre civilisation. Grâce à leurs applications innombrables : redresseurs, transistors, cellules photoélectriques, photopiles, microprocesseurs etc [32].

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. Ces deux bandes séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, « l'absorption d'un photon » [33].

La bande interdite  $E_g$  des semi-conducteurs est assez étroite pour que l'excitation thermique permette à un petit nombre d'électrons de peupler la bande de conduction [34]. On peut représenter les bandes de valence et de conduction comme sur la Figure I.7 ci-dessous.



**Figure I.7 :** Représentation des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur [35].

La fonction de distribution de Fermi-Dirac régit la distribution des électrons dans les différents états énergétiques :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (I.1)$$

K : constante de Boltzmann ( $K=1,38 \times 10^{-23}$  J/K).

T : température absolue (K).



$E_F$ : niveau de Fermi.

$f(E)$ : Fonction de distribution de Fermi-Dirac.

La conductivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle des conducteurs ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et des isolants ( $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Elle varie sous l'effet de la température, de l'éclairage, et de la présence d'impuretés [36].

### I.4.1 Différents types de semi-conducteurs

Il y a deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

#### I.4.1.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est pur. Il n'y a aucun atome dopant dans le matériau. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence [37].

#### I.4.1.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc.....) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc....) [38].

### I.4.2. Dopage de semi-conducteurs

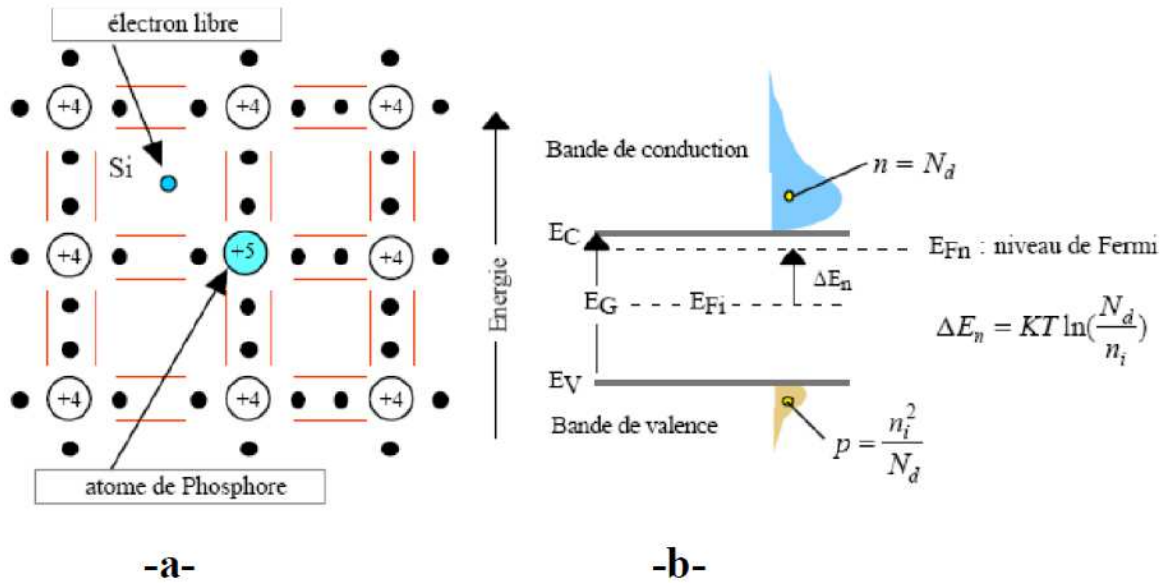
Il existe deux types de dopage pour les semi-conducteurs : de type n et de type p.

#### I.4.2.1 Dopage de type n

Un semi-conducteur de type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé.

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type n parce qu'ils contiennent un excès d'électrons [38]. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne

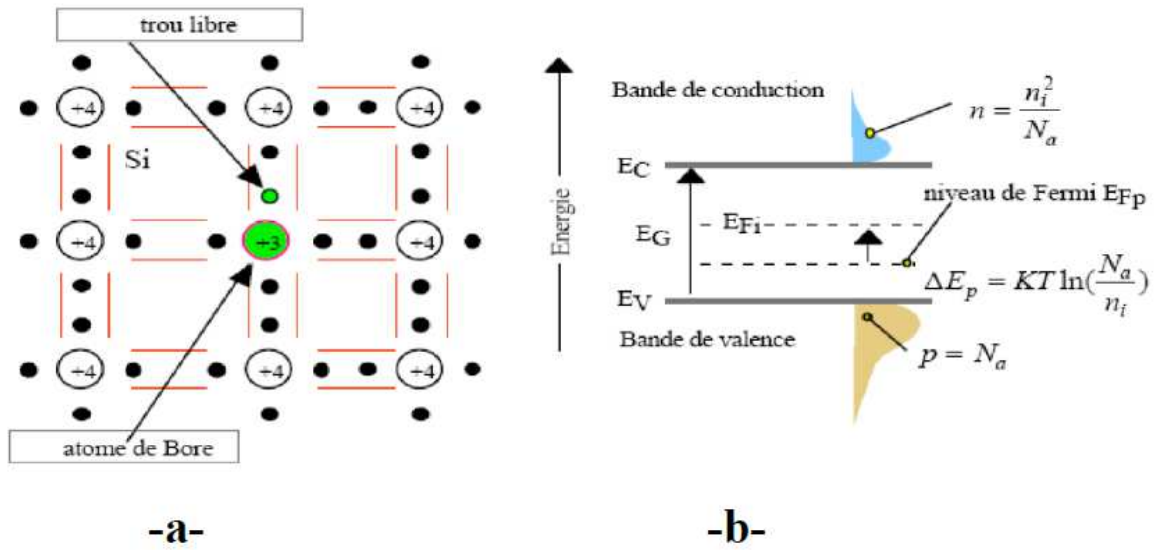
l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque (Figure I.7).



**Figure I.8** : Dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par l'atome de Phosphore, (b) schéma des bandes [39].

#### I.4.2.2 Dopage de type p

Ce sont des semi-conducteurs dans lesquels on a introduit volontairement des impuretés acceptrices. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semi-conducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence ou l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible. Le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [37] (Figure I.8).



**Figure I.9** : Dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par l'atome de Bore, (b) Schéma des bandes [39].

### I.4.3. Gap direct et indirect

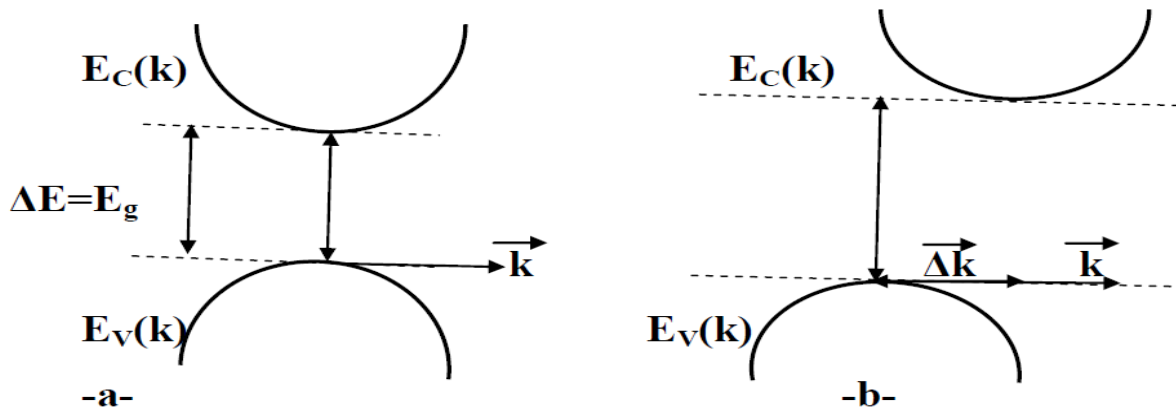
Les courbes  $E_{c,v}(k)$  où  $E_c$  représente le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction et  $E_v$  le haut de la bande de valence sont appelées «relation dispersion» [40]. On associe à l'électron un vecteur d'onde  $k$  et une quantité de mouvement  $p = mV = \hbar k$ . On a alors deux types de semi-conducteurs : direct et indirect.

#### I.4.3.1 Semi-conducteur à gap direct

Les extremums, soient le minimum de  $E_c$  et le maximum de  $E_v$  correspondent à la même valeur de  $k$  c'est-à-dire au même vecteur d'onde. Nous dirons que le gap est direct.

#### I.4.3.2 Semi-conducteur à gap indirect

Les extremums de  $E_c$  et de  $E_v$  ne correspondent pas à la même valeur de  $k$ . La transition indirecte nécessite donc une modification de la quantité de mouvement et fait donc intervenir une autre quasi-particule : le phonon.



**Figure I.10** : Les deux types de semi-conducteurs [40] a- S-C à gap direct et b- S-C à gap indirect.

### I.5 Les oxydes de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite ( $\text{CuO}$ ). Le système Cu-O comporte de nombreuses phases distinctes mais deux seulement sont thermodynamiquement stables. Il s'agit de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (solide rouge) et de  $\text{CuO}$  (solide noir) qui sont des composés présentant un écart quasi-nul à la stoechiométrie. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle [41].

#### ➤ L'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$

L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur du groupe I-VI, naturellement de type p [42] avec une bande d'énergie interdite directe de 1,9 ~ 2,1 eV [43]. Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [44].

#### ➤ L'oxyde cuivrique $\text{CuO}$

L'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  est un semi-conducteur du groupe I-VI, naturellement de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une bande interdite d'énergie (1,4 à 1,9eV) [45,46]. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de  $0,60 \text{ A.m}^2$ .

I.5.1 Quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$  massifs➤ Cas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

Le Tableau I-2 résume les propriétés de  $\text{Cu}_2\text{O}$  massif.

**Tableau I-2** : Propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  massif [47].

Masse volumique	$6,10 \text{ g cm}^{-3}$
Masse moléculaire	$143,092 \text{ g mol}^{-1}$
Paramètre de maille à la température ambiante	Structure Cubique $a=4,27 \text{ \AA}$
Point de fusion	1508 K
Constante diélectrique relative	7,5
Masse effective d'un électron de la bande de conduction	$0,98 m_e$
Masse effective d'un trou de la bande de valence	$0,58 m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	$1,84 \text{ \AA}$
Longueur de liaison O-O	$3,68 \text{ \AA}$
Longueur de la liaison Cu-Cu	$3,02 \text{ \AA}$
Capacité de chaleur spécifique( $C_p$ )	$70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Conductivité thermique	$4,5 \text{ W K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Coefficient thermique d'expansion	$2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Diffusivité thermique	$0,015 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

➤ Cas de  $\text{CuO}$ 

Les propriétés physiques de  $\text{CuO}$  sont données dans le Tableau I-3 ci-dessous.

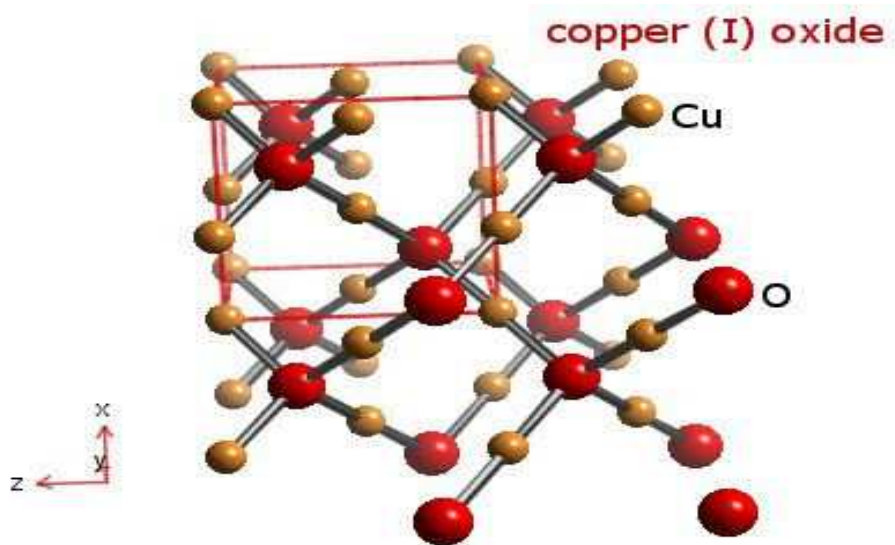
**Tableau I-3** : Propriétés physiques de CuO massif [47].

Masse volumique	6,32 g cm <sup>-3</sup>
Masse moléculaire	79,55 g mol <sup>-1</sup>
Paramètres de maille à la température ambiante	Structure Monoclinique a=4,68Å, b=3,42Å, c=5,12Å $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse effective d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 m <sub>e</sub>
Masse effective d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 m <sub>e</sub>
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique(C <sub>p</sub> )	460 ± 10 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	17 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

### I.5.2 Propriétés cristallographiques de Cu<sub>2</sub>O et de CuO

#### ➤ L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O

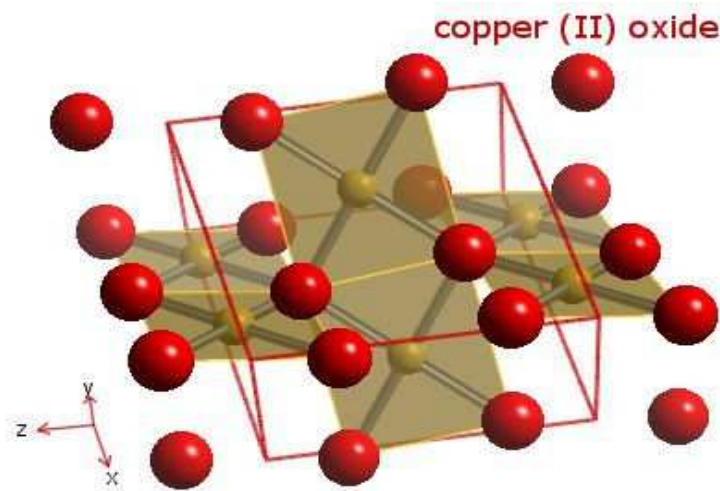
La structure cristallographique de Cu<sub>2</sub>O possède six atomes par cellule unitaire. Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène (Figure I.10). Cette structure appartient au groupe d'espace pn3m.



**Figure I.11** : Représentation schématique de la structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

➤ **L'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$**

Le  $\text{CuO}$  présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ . Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre). Les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.12).



**Figure I.12** : Représentation schématique de la structure cristallographique de  $\text{CuO}$ .

### I.5.3 Applications des oxydes de cuivre

#### ➤ Applications de $\text{Cu}_2\text{O}$

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie [48]. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, facteur important en termes de développement durable. On peut aussi remarquer l'abondance naturel de ses matériaux de bases qui permet de les produire en masse, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. La bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo catalyse et les cellules solaires [49,50].

Des études récentes [50] ont rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est utilisé pour la décomposition photo catalytique de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous irradiation visible. Plusieurs auteurs ont aussi examiné des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme des photos électrodes dans les cellules solaires [51,52].

#### ➤ Applications de $\text{CuO}$

De nos jours, l'oxyde cuivrique est utilisé dans un certain nombre de domaines d'activité, pour des applications très variées, on cite :

- Utilisation comme précurseur dans de nombreux produits contenant de cuivre tels que les produits de préservation du bois et les céramiques.
- Utilisation pour produire des pigments [53].
- Ils sont également considérés comme des matériaux prometteurs pour la fabrication de cellules solaires en raison de leur forte absorbance solaire, de leur faible émittance thermique, de leurs propriétés électriques relativement bonnes et de leur concentration élevée [54].

En outre, les nanostructures  $\text{CuO}$  sont largement utilisées dans diverses autres applications, y compris les capteurs de gaz, biocapteurs, nano fluides, photodétecteurs, matériaux énergétiques, le photovoltaïque, les supercondensateurs, l'élimination des polluants inorganiques, la photocatalyse et les milieux de stockage magnétique [55].



Références

- [1] Wang, Haifang, et al. "Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 4.8 (2004): 1019-1024.
- [2] LE HECHO, Isabelle, Martine POTIN-GAUTIER, and Gaëtane LESPEL. "Défis analytiques liés aux nanomatériaux." (2010).
- [3] N. Jal, P. Marilleau, A. Sirven, Les nanomatériaux : enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers, Service départemental d'incendie et de secours, Isère , Paris (France).
- [4] <https://www.lepointveterinaire.fr/publications/la-semaine-veterinaire/archives/n-1534/les-nanomedicaments-allies-de-la-medecine-de-demain.html>.
- [5] RICAUD, Myriam, and Olivier WITSCHGER. "Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. INRS. ED 6050. Juin 2008."
- [6] Hariech, Sana. "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)." (2009).
- [7] Thompson, C. V. "Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects." *Journal of Applied Physics* 58.2 (1985): 763-772.
- [8] Daranfad, O. "Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique." *Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine* (2007).
- [9] T. Ait Ahcene, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et du Manganèse, Thèse de Magister, Université de Constantine, 1992.
- [10] Metin, H., and R. Esen. "Annealing studies on CBD grown CdS thin films." *Journal of Crystal Growth* 258.1-2 (2003): 141-148.
- [11] N. Attaf, Etude énergétique décharge luminescente utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si : H, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2003.
- [12] Nouveau, Corinne. *Etude de revêtements durs (CRxNy) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations: applications à l'usinage du bois*. Diss. Paris, ENSAM, 2001.
- [13] Pavaskar, N. R., C. A. Menezes, and A. P. B. Sinha. "Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process." *Journal of the Electrochemical Society* 124.5 (1977): 743.
- [14] Ellmer, Klaus. "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties." *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.4 (2000): R17.

- [15] Daamouche, Mosbah. *Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique*. Diss. Batna, 2009.
- [16] Pr. Abdelhakim MAHJOUB, Cours de techniques d'élaboration de couches minces, [www.univ-oeb.dz](http://www.univ-oeb.dz) 2018.
- [17] S. Kouissa, Matériaux pour détecteurs infrarouges: Propriétés et caractérisations, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [18] Moualkia, Hassiba. "Elaboration et caractérisation de couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS)." (2010).
- [19] Soumia, Fenkouh. "Contribution à l'étude des couches PbS pour des applications optoélectroniques." (2017).
- [20] Brahim, Cyrine. *Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide*. Diss. Chimie ParisTech, 2006.
- [21] Zhang, Y., et al. "ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds." *Applied surface science* 256.22 (2010): 6871-6875.
- [22] Liu, Tingzhi, et al. "Effect of four different zinc salts and annealing treatment on growth, structural, mechanical and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by chemical bath deposition." *Materials science in semiconductor processing* 26 (2014): 301-311.
- [23] Luque, P. A., M. A. Quevedo-Lopez, and A. Olivas. "Influence of deposition time on ZnS thin film growth over SiO<sub>2</sub> and glass substrates." *Materials Letters* 106 (2013): 49-51.
- [24] Haddad, H., et al. "Effects of deposition time in chemically deposited ZnS films in acidic solution." *Thin Solid Films* 589 (2015): 451-456.
- [25] Nakanishi, T., and K. Ito. "Technical Digest of the International PVSEC-7." (1993).
- [26] Dona, J. M., and J. Herrero. "Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through study of the film microstructure." *Journal of the Electrochemical Society* 144.11 (1997): 4081.
- [27] Khenatcha, Fatima. "Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique." *mémoire de Magister, ENSET ORAN* (2011).
- [28] K. Bouzid, Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012.
- [29] Ghosh, C., and B. P. Varma. "Optical properties of amorphous and crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films." *Thin Solid Films* 60.1 (1979): 61-65.
- [30] Ramaiah, Kodigala Subba, et al. "Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique." *Materials chemistry and physics* 68.1-3 (2001): 22-30.

- [31] Rodríguez, C. A., et al. "Characterization of ZnS thin films synthesized through a non-toxic precursors chemical bath." *Materials Research Bulletin* 60 (2014): 313-321.
- [32] Mosbah, Ammar. "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc." (2009).
- [33] Venkatachalam, S., Y. Iida, and Yoshinori Kanno. "Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD." *Superlattices and Microstructures* 44.1 (2008): 127-135.
- [34] Martinez, M. A., C. Guillen, and J. Herrero. "Morphological and structural studies of CBD-CdS thin films by microscopy and diffraction techniques." *Applied Surface Science* 136.1-2 (1998): 8-16.
- [35] [http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_02.html](http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html).
- [36] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, 1974.
- [37] Daas, Zahia. "Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>." *Magister en Physique* (2010).
- [38] S. Yaici, Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopée Ag, et nano composites Ag/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques, Mémoire de Master en Physique, Université Abderrahmane Mira de Béjaia, 2016.
- [39] H. Mathieu, Théorie générale simplifiée des Semi-conducteurs, 5<sup>ème</sup> édition Dunod, 2004.
- [40] A Chovet et P. Masson, Cours de Physique des Semi-conducteurs, Ecole polytechnique de Marseille, Département Micro-électronique et télécommunications, 2005.
- [41] Liao, Lei, et al. "Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors." *Nanotechnology* 20.8 (2009): 085203.
- [42] Al-Kuhaili, M. F. "Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O)." *Vacuum* 82.6 (2008): 623-629.
- [43] D. D. Arhin, Thèse de Doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [44] Nowakowska, H., et al. "Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes." *Journal of Physics D: Applied Physics* 31.12 (1998): 1422.
- [45] Wang, Longcheng. *Preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films*. The University of Texas at Arlington, 2006.
- [46] Woo, Kyoohee, et al. "Ink-Jet printing of Cu–Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate." *Langmuir* 25.1 (2009): 429-433.
- [47] Altaweel, Ayman. *Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique*. Diss. Université de Lorraine, 2014.

- [48] Qian, Yong, et al. "Synthesis of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose." *Int. J. Electrochem. Sci* 7.10 (2012): 10063-10073.
- [49] Brouri, Tayeb. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. Diss. Université Paris-Est, 2011.
- [50] Kondo, JunkoáN. "Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation." *Chemical communications* 3 (1998): 357-358.
- [51] Yoon, Ki Hyun, Woo Jin Choi, and Dong Heon Kang. "Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate." *Thin solid films* 372.1-2 (2000): 250-256.
- [52] Mahalingam, T., et al. "Characterization of pulse plated Cu<sub>2</sub>O thin films." *Surface and Coatings Technology* 168.2-3 (2003): 111-114.
- [53] Oruç, Çiğdem, and Ahmet Altındal. "Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles." *Ceramics international* 43.14 (2017): 10708-10714.
- [54] Zhang, Qiaobao, et al. "CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications." *Progress in Materials Science* 60 (2014): 208-337.
- [55] Li, Yueming, et al. "CuO particles and plates: synthesis and gas-sensor application." *Materials Research Bulletin* 43.8-9 (2008): 2380-2385.

### II. Synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse et à l'exposition des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

#### II.1 Mise au point de la synthèse

Dans notre travail, nous avons déposé des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O) par la méthode CBD en milieu basique. Dans ce qui suit, nous détaillerons la méthode de préparation des solutions utilisés pour les dépôts et la procédure de synthèse.

##### II.1.1 Produits chimiques

Les produits chimiques sont fournis par le département de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia. L'élaboration des couches minces et des poudres a été effectuée au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Faculté de Technologie, Université de Bejaia.

Les réactifs utilisés lors de la synthèse sont cités dans le Tableau II-1.

##### II.1.2. Verrerie et accessoires utilisés

La verrerie inclut principalement :

- Des pipettes (1ml, 5ml, 10ml).
- Des béchers (25ml, 50ml, 250ml).
- Des lames de verre (substrats).
- Des fioles et des flacons.

Les accessoires utilisés sont :

- Une microbalance à 0.0001g pour la pesée.
- Quatre agitateurs magnétiques chauffants.
- Barreaux magnétiques pour l'agitation de la solution.
- Un bain –marie avec régulation de température à 1°C.
- Les verres à montre.
- Un bain à ultrasons.
- Une étuve pour le séchage de la verrerie et des substrats.
- Un pH –mètre.

**Tableau II-1** : Liste des produits chimiques utilisés.

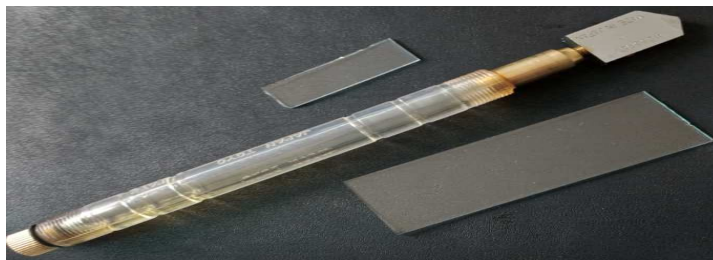
Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire M (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Etat physique
Sulfate de cuivre penta hydrate	CuSO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	249,69		Solide
Chlorure de cuivre bi hydrate	CuCl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	170,48		Solide
Thiosulfate de sodium penta hydrate	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,5H <sub>2</sub> O	248,18		Solide
Polyvinyle pyrrolidone(PVP)	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	111,14 (monomère)		Solide
Ammoniaque 30 à 33% en masse	NH <sub>4</sub> OH	17,0305	0,90	Liquide
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,7899	Liquide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40		Solide
Eau distillée	H <sub>2</sub> O	18	1	Liquide
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,18	Liquide
Ethanol absolu	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	0,79	Liquide

### II.1.3. Choix du substrat (lames)

Les couches minces d'oxydes de cuivre sont déposées sur des substrats en verre. Ce choix du verre comme un substrat de dépôt a été fait en raison de sa disponibilité et de son faible coût. Aussi, la transparence du verre s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

### II.1.4.Préparation des lames de verre

Les lames de verre utilisées sont de format 12,5x38 mm et d'épaisseur 2mm. Elles sont obtenues en découpant des lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant montré sur la Figure II.1 ci-dessous.



**Figure II.1** : Photographie du stylo à pointe diamantée.

### II.1.5. Nettoyage du substrat

La préparation des substrats est essentielle pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante destinée à éviter la contamination de la surface et le décollement des couches déposées. Un nettoyage adéquat élimine toute trace de graisse et de poussière. Aussi, l'état de la surface du substrat ne doit comporter ni rayure, ni défaut de planéité.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Nettoyage avec du savon liquide,
- Rinçage à l'eau distillée,
- Nettoyage à une température de 45°C sous ultrasons dans un bain d'acétone pendant 10 minutes puis dans un bain d'acide (HCl 2M) pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat. Ensuite, un nettoyage dans un bain d'eau distillée sous ultrasons et un séchage dans une étuve sont effectués.

Une fois lavées, les lames de verre sont conservées dans une boîte à l'abri de la poussière pour éviter toute contamination.

### II.1.6. Préparation des solutions primaires

Nous avons préparé dans un premier temps six solutions primaires (A), (B), (C), (D), (E) et (F) à partir desquelles nous avons obtenu des solutions finales de dépôt: (A), (B) et (C) sont utilisées pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  ; (D) et (E) pour  $\text{CuO}$  et (F) pour les deux oxydes.

#### II.1.6.1 Cas de $\text{Cu}_2\text{O}$

- **Solution primaire de  $\text{CuCl}_2$  (A)**

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

On dissout 3,4096g de chlorure de cuivre bihydraté ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 80 ml d'eau distillée. La solution résultante est complétée à un volume de 100 ml avec de l'eau distillée puis agitée pendant 30 minutes à la température ambiante. On obtient alors une solution primaire homogène de concentration  $C = 0,2 \text{ mol/l}$  en  $\text{CuCl}_2$ . Cette solution contient le précurseur de Cu.

### ➤ Solution primaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (B)

Cette solution contient l'agent réducteur  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Une quantité de Thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,9636 g) en poudre est dissoute dans 80 ml d'eau distillée. On complète cette solution à un volume de 100 ml avec de l'eau distillée. La solution résultante est agitée pendant 30 minutes à la température ambiante pour l'homogénéiser. On obtient ainsi une solution primaire homogène avec une concentration  $C=0,2 \text{ mol/l}$  en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### ➤ Solution primaire de NaOH (C)

Une masse de 4 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) est dissoute dans l'eau distillée de façon à obtenir un volume de 100 ml. Cette solution est ensuite agitée pendant 30 minutes à la température ambiante. La solution primaire obtenue a une concentration approximative de  $1 \text{ mol/l}$  en NaOH. Cette solution a été utilisée pour le maintien d'un pH élevé dans la synthèse de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### II.1.6.2 Cas de $\text{CuO}$

### ➤ Solution primaire de $\text{NH}_4\text{OH}$ (D)

A l'aide d'une pipette on prélève 18,6 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrée. Cette quantité est dissoute dans l'eau distillée puis complétée à 100 ml d'eau distillée. La solution est agitée pendant 30 minutes à la température ambiante pour obtenir une solution primaire de concentration approximative  $C = 3 \text{ mol/l}$ . Cette solution a été utilisée pour l'ajustage du pH à une valeur donnée. Elle contient aussi l'agent complexant  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### ➤ Solution primaire de PVP (E)

Une quantité de Polyvinylpyrrolidone  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  (4,4456 g) en poudre est dissoute dans 100 ml d'eau distillée de façon à obtenir un volume de solution de 100 ml. La solution

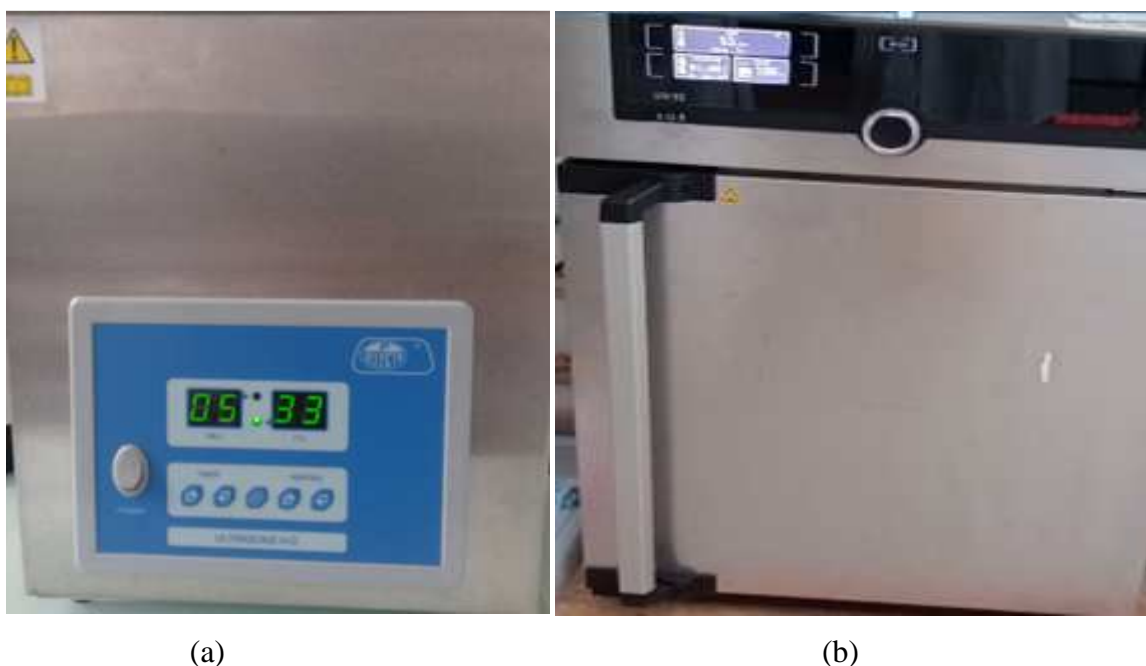


résultante est agitée pendant 30 minutes à la température ambiante pour l'homogénéisation. On obtient ainsi une solution primaire une concentration  $C = 0,4\text{mol/l}$  en monomères de PVP.

### ➤ Solution primaire de $\text{CuSO}_4$ (F)

On ajoute 4,9937g de sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) à 80 ml d'eau distillée sous agitation. Cette solution est ensuite complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. La solution résultante est agitée pendant 30 minutes à la température ambiante. On obtient ainsi une solution primaire homogène avec une concentration  $C = 0,2\text{mol/l}$  en  $\text{CuSO}_4$ . La solution (F) contient le précurseur de Cu.

Juste avant de faire les dépôts, un dernier traitement supplémentaire des substrats a été effectué. Ceci consiste en un nettoyage avec de l'eau distillée puis de l'éthanol absolu sous ultrasons pendant 5 minutes. Ensuite, ces substrats ont été introduits dans une étuve à séchage. La Figure II.2 montre une photographie de la cuve à ultrasons et de l'étuve de séchage.



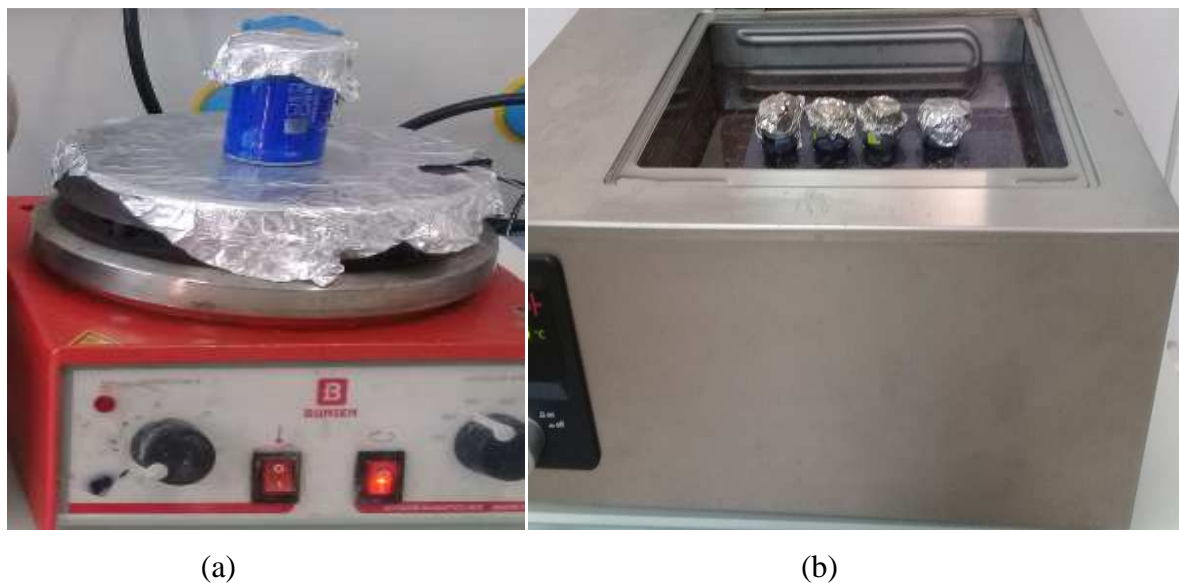
**Figure II.2:** Photographie de l'appareil à ultrasons (a) et de l'étuve de séchage (b).

### II.1.7 Préparation des solutions finales de dépôt

Les solutions primaires nous ont servis pour la préparation de solutions finales utilisées pour les dépôts de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### II.1.7.1 Dépôt de CuO

Les dépôts de CuO ont été faits avec et sans la PVP. La Figure II.3 montre des photographies de l'agitateur magnétique et du bain marie utilisés.



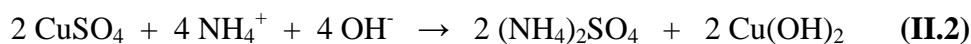
**Figure II. 3:** Photographie montrant l'agitateur magnétique (a) et le bain-marie (b).

#### ➤ Sans la PVP

On verse 80ml de CuSO<sub>4</sub> dans un bécher de 250ml et on ajoute goutte à goutte la solution de NH<sub>4</sub>OH (solution primaire (D)) jusqu'à atteindre le pH souhaité (9,5 ou 10). Ce mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 1 heure. Ensuite, on plonge les lames qui sont fixées à des bouchons en caoutchouc dans des béchers contenant la solution. Les béchers sont plongés dans un bain marie chauffé à 70°C pendant le temps de dépôt (15 min, 30 min, 60 min et 90 min). Le mécanisme de formation de CuO est expliqué sur la base des réactions chimiques ci-dessous [1] :



L'ajout de NH<sub>4</sub>OH à la solution de CuSO<sub>4</sub> conduit à la formation de Cu(OH)<sub>2</sub> :



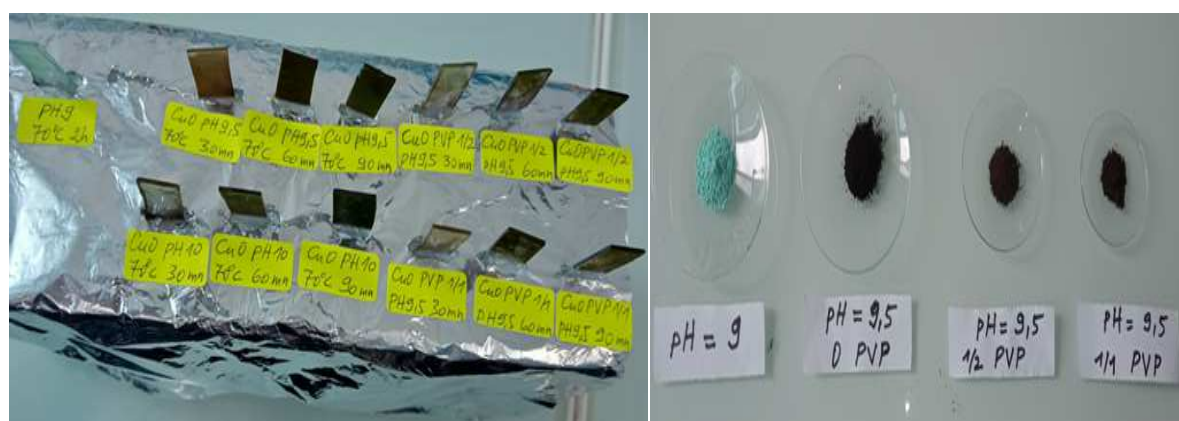
Sous l'effet de la chaleur, le CuO est formé selon la réaction suivante :



➤ Avec la PVP

On refait la même procédure de préparation mais en ajoutant goutte à goutte sous agitation une quantité de la solution primaire contenant la PVP. Nous avons considéré deux valeurs du rapport molaire [PVP]/[Cu] :  $\frac{1}{2}$  et 1. Ces deux cas seront notés respectivement PVP12 et PVP11 au chapitre 3.

La Figure II.4 présente des photographies des lames avec les dépôts CuO ainsi que les poudres récoltées. Nous pouvons constater la couleur gris-noir des dépôts et des poudres sauf pour le pH de 9 où il n'y a pas de formation de CuO. L'étude de ce cas sort du cadre du présent travail.



**Figure II.4:** Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) les lames de CuO après dépôts et les poudres récoltées.

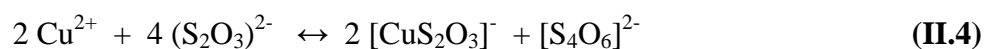
### II.1.7.2 Dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}$

➤ Cas de  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CuCl}_2)$

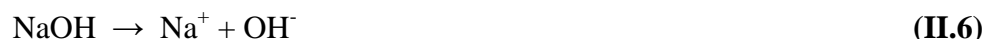
Une solution finale de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuCl}_2$  est obtenue par ajout de 50 ml de la solution primaire (B) à 10 ml de la solution primaire de  $\text{CuCl}_2$  de façon à obtenir un mélange transparent. Les lames sont d'abord introduites dans la solution de NaOH portée à 70 °C pendant 20 secondes. Ensuite, les lames sont plongées dans la solution  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-CuCl}_2$  pendant 20 secondes. Ces deux étapes constituent ce que l'on appelle un cycle d'immersion. Les dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont été faits pour quatre nombres de cycles d'immersions : 10, 20, 30 et 50. Le mécanisme de formation de l'oxyde cuivreux est décrit ci-dessous [2].

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Par ajout de thiosulfate de sodium à la solution de  $\text{CuCl}_2$  (ou  $\text{CuSO}_4$ ), la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (issus de  $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{CuSO}_4$ ) en ions  $\text{Cu}^+$  s'effectue selon les réactions chimiques suivantes :



Dans la solution de  $\text{NaOH}$  à  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  et à pH élevé, la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est due aux réactions chimiques suivantes :



### ➤ Cas de ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CuSO}_4$ )

On refait la même procédure précédente mais en utilisant la solution primaire  $\text{CuSO}_4$  au lieu de  $\text{CuCl}_2$ .

La Figure II.5 présente une photographie des lames obtenues juste après les dépôts. Nous pouvons remarquer les couleurs caractéristiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (jaune, orange, rouge et marron clair).



**Figure II.5:** Photographie montrant les lames après dépôt.

## II.2 Techniques d'analyse et de caractérisation

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation pour l'analyse des propriétés structurales et optiques. Dans notre travail, nous avons utilisé deux techniques qui sont :

- La technique de diffraction des rayons X (DRX).

- La technique de spectroscopie UV-visible.

### II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation physique très connue et couramment utilisée pour l'analyse structurale des matériaux. Cette technique est très importante car elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un solide. Elle permet également de déterminer les propriétés structurales et microstructurales tels que les paramètres de maille et la symétrie cristalline. La diffraction des rayons X permet aussi de fournir des informations concernant la taille des cristallites.

#### II.2.1.1 Généralités sur les rayons X

Les rayons X ont été découverts par hasard en 1895 par Wilhelm Röntgen qui étudiait les rayons cathodiques dans un tube de décharge gazeuse sous haute tension. En 1913, W. L. Bragg découvrit que des substances dont la forme macroscopique était cristalline donnaient des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchi. Pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, il observe des pics intenses de rayonnement diffracté [3].

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, que l'importance de la diffraction est apparue. Son rôle dans l'identification des structures des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée [4].

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et, à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons émis par les corps radioactifs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle  $0,5 \text{ \AA} - 2,5 \text{ \AA}$ .

L'énergie radiante des rayons X se manifeste selon les expériences sous l'un de ces deux aspects complémentaires :

- ❖ **L'aspect corpusculaire:** Le faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière  $c$ . Chaque photon possède l'énergie  $h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ .

La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle des rayons lumineux du visible, le photon X possède une énergie bien plus grande que le photon de lumière.

- ❖ **L'aspect ondulatoire** : on considère ici que les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par leurs longueurs d'onde [5].

### II.2.1.2 Principe de la DRX sur poudres

#### II.2.1.2.1 Définition d'une poudre cristalline

En cristallographie, le terme de poudre est généralement associé à une substance solide divisée en très petites particules homogènes. Ce terme peut aussi bien être appliqué à un matériau polycristallin compact comme une pièce de métal, de céramique ou de polymère. En effet, les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide [6].

#### II.2.1.2.2 Principe de la DRX

La méthode de diffraction des rayons X par les poudres fut introduite en 1916 par Debye et Scherrer [7]. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident est envoyé sur un ensemble de cristallites orientés aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées [8].

Lorsqu'un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence  $\Theta$ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de  $d_{hkl}$  (distance inter-réticulaire) vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique. Ceci induit ce que l'on appelle un phénomène de diffraction [8].

### II.2.1.3 La loi de Bragg

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée. Cette loi interprète la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal [9]. Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou distance inter-réticulaire), alors les interférences sont constructives (Figure II.6) si

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

Où :

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance séparant deux plans consécutifs d'indices (hkl).

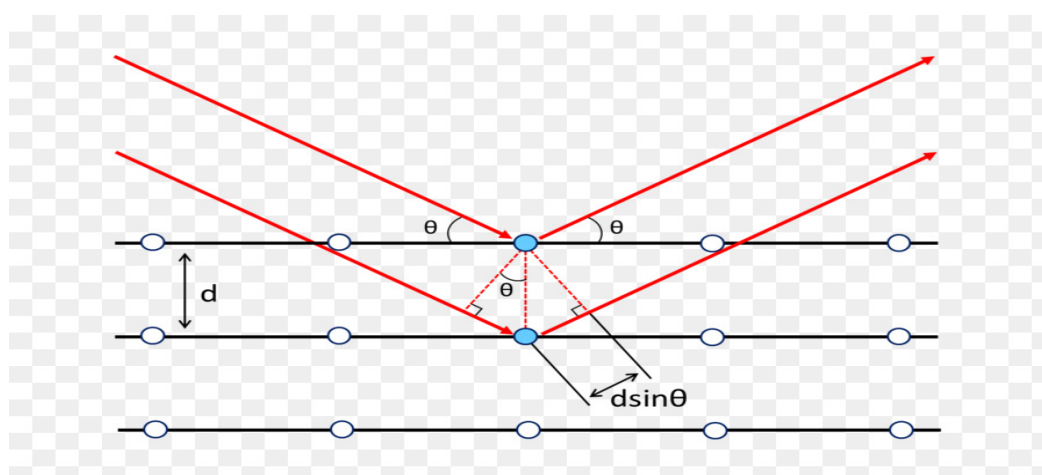
$\theta$  est l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl).

$n$  est un nombre entier appelé ordre de diffraction.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

$h, k, l$  sont les indices des plans du réseau cristallin (nombre entiers positifs ou nuls).

L'équation (II.1) est appelée la loi de Bragg. Elle détermine une corrélation entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés les rayons X transmis par le cristal [9].



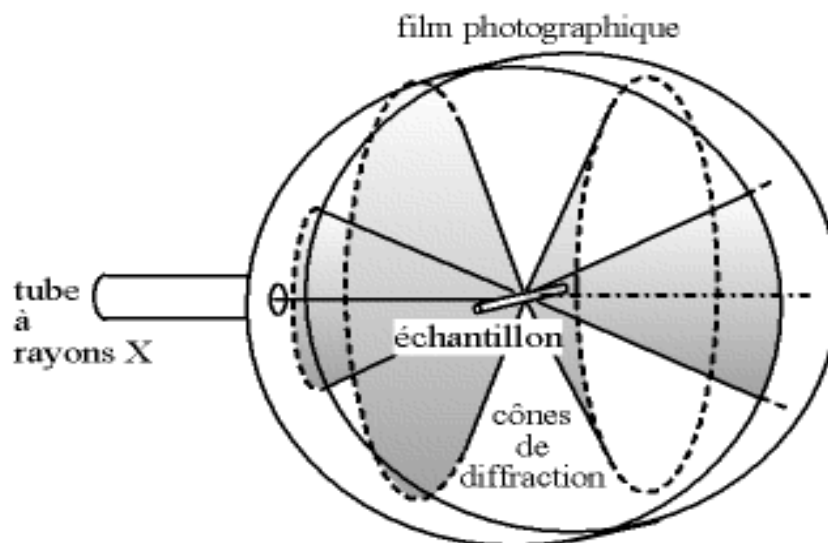
**Figure II.6** : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans (hkl),  $\theta$  est l'angle de Bragg [9].

Lorsque l'angle d'incidence  $\Theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste de couples ( $\Theta$ , I). Comme la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle  $\Theta$  en distance inter-réticulaire [8].

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{(II.9)}$$

Dés lors, pour obtenir les valeurs différentes des distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\Theta$ , pour lesquelles le matériau diffracte.

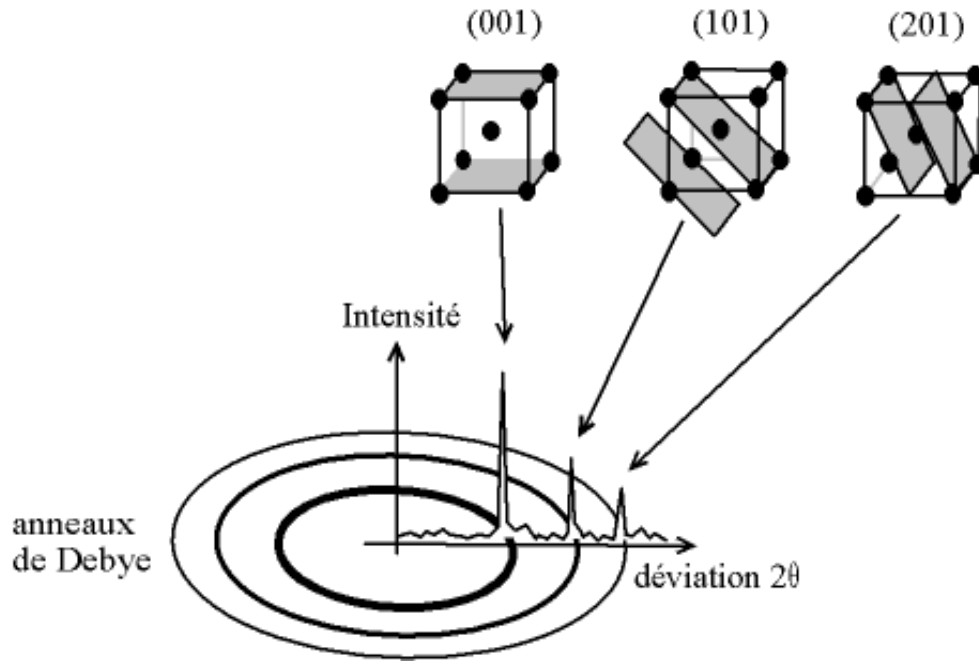
Si le faisceau de rayons X [10,11] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il ya alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye qui contient le film, on obtient les traces de ces cônes (Figure II.7).



**Figure II.7:** Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye et Scherrer [12].

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. On peut donc associer chaque pic à une famille de plans atomiques imaginaires. Ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). De même, on peut associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. Cette procédure s'appelle « indexation des pics ». Elle est illustrée par la Figure II.8.

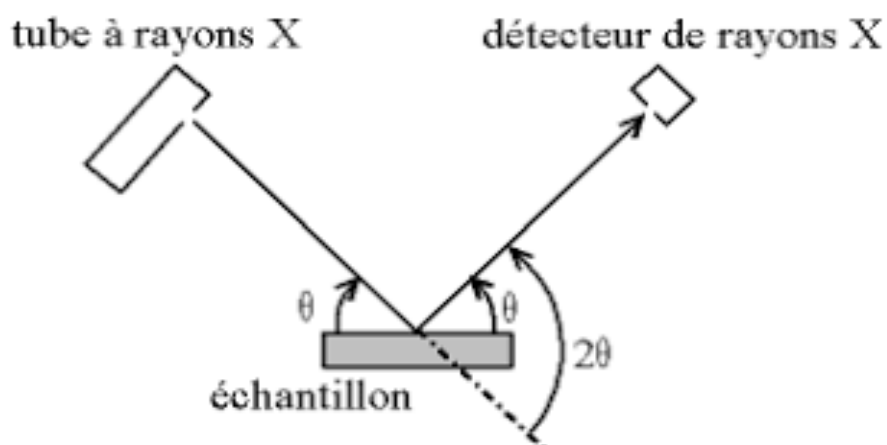




**Figure II.8** : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)  
 note : forme de faisceau incident [13].

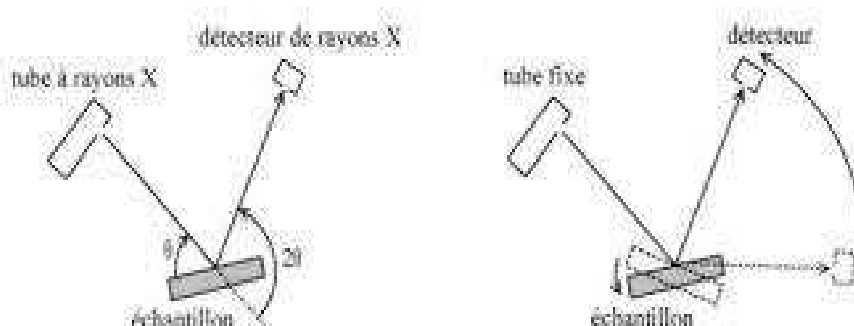
#### II.2.1.4 Diffractomètre Bragg –Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette solide ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite ( $\Theta$ - $\Theta$ ), l'échantillon est horizontal et immobile. Le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si  $2\Theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\Theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage [9].



**Figure II.9 :** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano [9].

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage  $(\Theta-\Theta)$  [14]. Dans ce cas, le plan de l'échantillon fait un angle  $\Theta$  avec le faisceau et le détecteur fait un angle  $2\Theta$  avec le même faisceau.



**Figure II.10:** Montage de  $\Theta$  et  $2\Theta$  [14].

### II.2.1.5 Conditions de diffractions [15]

La relation de Bragg nécessite la réalisation de trois conditions fondamentales :

1. Les dimensions des cristallites sont considérées infinies par rapport aux distances entre deux centres diffractent en positions adjacentes
2. Un ordre tridimensionnel parfait

3. La source ponctuelle émet un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et l'appareillage ne possède aucune aberration.

En réalité ces trois conditions ne sont jamais réunies, ainsi :

- La condition 1 n'est plus satisfaite dès lors que les dimensions des cristallites sont petites (inférieur à environ 10000 Å pour nos résolutions instrumentales). La formule de Scherrer (Scherrer, 1918) montre d'une façon approximative que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur d'une réflexion.

- La condition 2, n'est plus vérifiée lorsque l'échantillon présente des imperfections cristallites qui peuvent être de natures diverses (micro contraintes internes, écarts à la stoechiométrie, dislocations .....etc.).

- Quand à la condition 3, elle n'est tout simplement jamais satisfaite car chaque instrument présente ses aberrations spécifiques. Celles-ci affectent à la fois la forme, la largeur et la position des raies de diffraction. La somme de ces effets est représentée par une fonction de résolution instrumentale.

### II.2.1.6 Détermination de la taille des cristallites

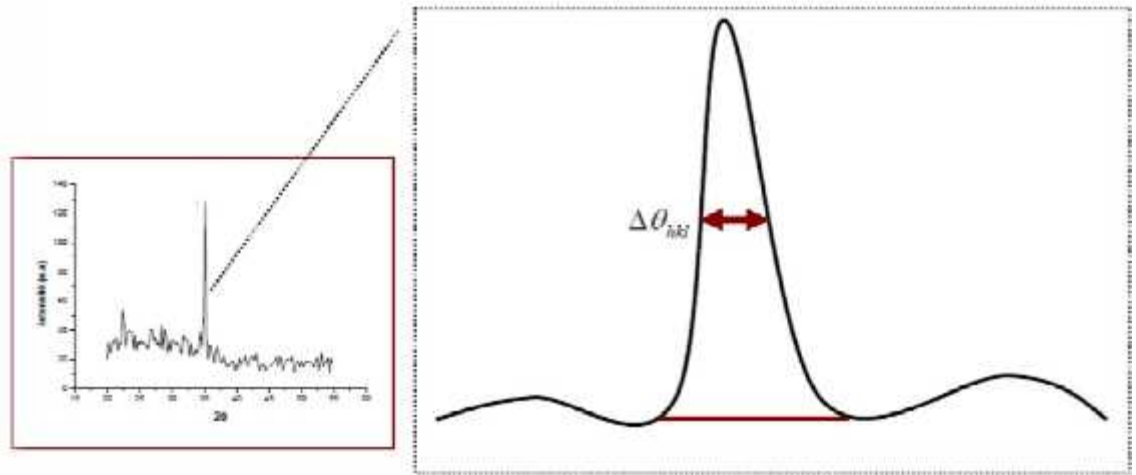
Lorsque la taille des grains est nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion (hkl) devient suffisamment petit pour qu'il y ait un relâchement des conditions de diffraction. Ceci provoque un élargissement des raies du diagramme de diffraction (Figure II.11). Pour une orientation aléatoire, la taille moyenne 'L' des grains est alors donnée par la formule de Laue –Scherrer [16].

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{(II.10)}$$

Où :

- $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg.
- $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction comme représenté dans la Figure II.12.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents.
- L est la taille moyenne des cristallites.

Notons que l'élargissement des raies de la diffraction peut également être dû à d'autres facteurs comme la micro-contrainte et l'instrument.



**Figure II.11** : Illustration montrant la définition de  $\theta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [7].

La Figure II.12 ci-dessous présente le diffractomètre de type MiniFlex de Rigaku utilisé dans le présent travail [17].



**Figure II.12** : Photographie du diffractomètre utilisé.

## II.2.2 La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non-destructive très commune dans les laboratoires d'analyse, elle est utilisée depuis des années pour diverses applications analytiques, elle possède des avantages très intéressants, comme un temps d'analyse réduit et un faible coût. Cette technique repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité, d'un électron d'un atome ou d'une molécule, par excitation avec une onde électromagnétique.

La spectroscopie UV-Visible permet d'étudier la réflexion, la transmission et l'absorption des matériaux, elle permet également d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

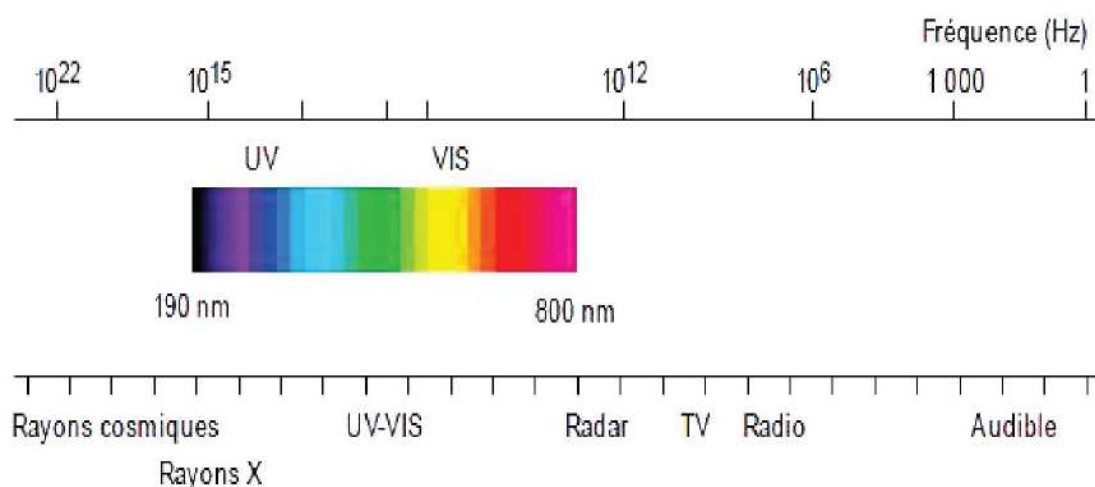
### II.2.2.1 Rappel sur le rayonnement UV-visible

Le domaine spectral UV-Visible est divisé en deux plages de longueur d'onde :

- ✓ Proche UV (190-400nm).
- ✓ Visible (400-800nm).

La radiation dans le domaine de l'ultraviolet(UV) et du visible ne constitue qu'une petite partie du spectre électromagnétique qui inclut d'autres formes de radiation : radio, infrarouge(IR), cosmique et rayons X [18].

La figure II.13 présente les domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.



**Figure II.13** : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique [19].

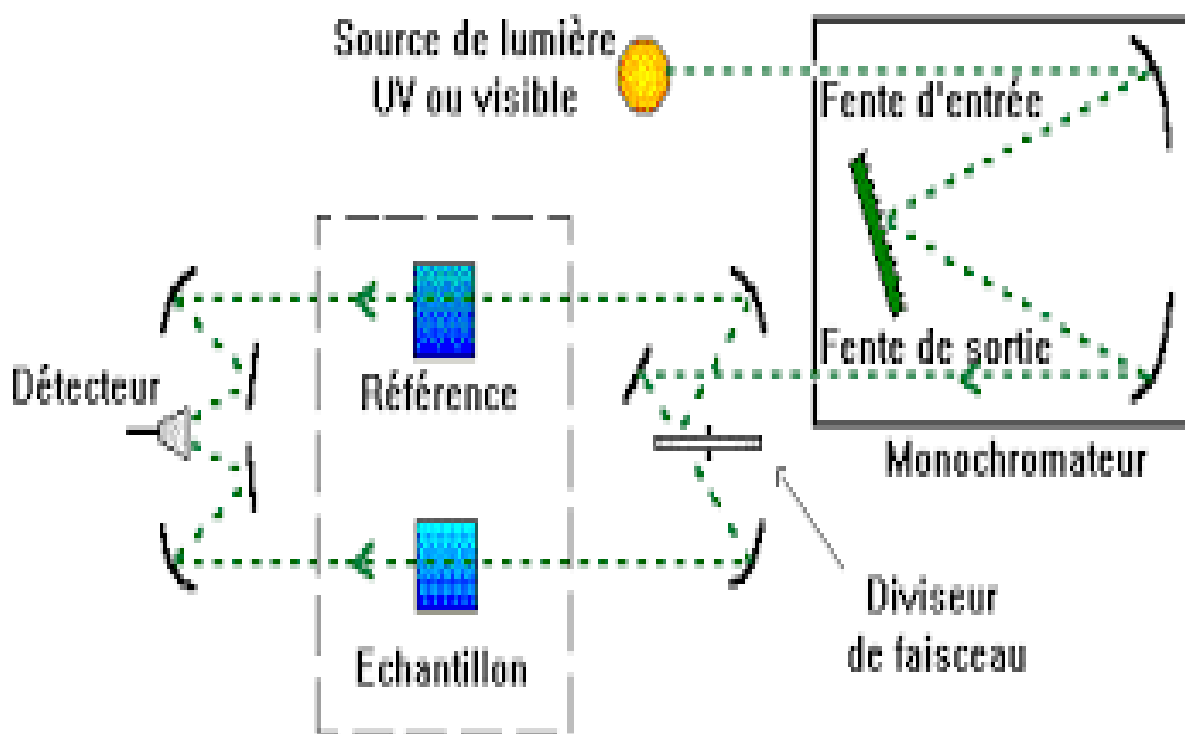
### II.2.2.2 Les différentes configurations des spectromètres UV-Visible

- Spectrophotomètres à optique mono faisceau.
- Appareils à optique inversée.
- Spectrophotomètres à optique double faisceaux.

### II.2.2.3 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes, qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc, de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée, traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité, en sortie par rapport à l'intensité d'émission [20].

Les courbes de transmission et d'absorption des nanostructures étudiées, sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la Figure II.14.



**Figure II.14:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [21].

### II.2.2.4 Absorbance et transmission

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) d'intensité incidente  $I_{0\lambda}$  traverse une lame de verre, une partie de la radiation incidente est absorbée par la lame, l'autre est transmise  $I_{t\lambda}$  et son intensité est notée. Afin de quantifier l'intensité de la radiation absorbée à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, deux grandeurs sont introduites :

➤ **La transmission**

La transmission  $T_\lambda$  (ou la transmittance) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise  $I_{t\lambda}$  à l'intensité lumineuse incidente  $I_{0\lambda}$  [20,22] :

$$T_\lambda = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} \quad (\text{II.11})$$

➤ **L'absorbance**

L'absorbance  $A_\lambda$  est le logarithme décimal du rapport entre l'intensité énergétique incidente à une longueur d'onde donnée, avant traversée du milieu, et l'intensité énergétique transmise :

$$A_\lambda = \text{Log}_{10} \left( \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} \right) = \text{Log}_{10} \left( \frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (\text{II.12})$$

La transmittance et l'absorbance sont sans unités et la transmittance est souvent exprimée en % [23].

D'autre part, la relation entre la transmittance  $T_\lambda$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) est donnée par la relation de Bouguer- Lambert-Beer (souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer) [24]:

$$T_\lambda = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.13})$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'épaisseur de la couche  $d$  et l'absorbance  $A_\lambda$  sont reliés par la relation suivante [25]:

$$\alpha = 2,303 A_\lambda / d \quad (\text{II.14})$$

Le coefficient d'absorption peut être aussi donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (\text{II.15})$$

A partir des spectres UV-Visible, il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique). Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct comme le

CuO ou le Cu<sub>2</sub>O, la valeur  $E_g$  de la bande interdite peut être déterminée à partir de la loi de Tauc suivante [25,26] :

$$(A_\lambda h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{II.16})$$

Où  $A_\lambda$  est l'absorbance de la couche déposée,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence et  $K$  une constante.

La représentation graphique de  $(ah\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  conduit à une courbe avec une partie linéaire. L'intersection de cette partie linéaire avec l'axe des énergies ( $h\nu$ ) donne le gap optique  $E_g$ .

La Figure II.15 présente une photographie du spectromètre UV-Visible (de type Specord 200 plus de analytik jena) que nous avons utilisé.



**Figure II.15:** Photographie du spectromètre UV-Visible utilisé.



### Références

- [1] Sultana, Jenifar, et al. "Chemical bath deposited (CBD) CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications: Impact of growth time." *Applied surface science* 418 (2017): 380-387.
- [2] Aref, A. A., et al. "Cu<sub>2</sub>O nanorod thin films prepared by CBD method with CTAB: Substrate effect, deposition mechanism and photoelectrochemical properties." *Materials Chemistry and Physics* 127.3 (2011): 433-439.
- [3] W. A. Neil, N. M. David, *Physique des solides*, Editions EDP Sciences, Paris–France, 2002, p 112.
- [4] Trifa, Chahrazed. "Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX d'oxalates mixtes de baryum, de calcium et de strontium."
- [5] <https://www.mines-stetienne.fr> : Axe « Génie des Procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de Saint Etienne, Cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation ; diffraction des rayons X.
- [6] A. J. C. Wilson, *International Tables for crystallography*, volume C: Mathematical, physical and chemical Tables, 3rd Edition by E. Prince (January 31, 2004).
- [7] Habiba, Benamra. *L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [8] Chlique, Christophe. *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive*. Diss. Université Rennes 1, 2011.
- [9] Jean P. Mercier, Gerlad Zembelli, Wilfried Kurz, « Introduction à la science des matériaux ». Troisième édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1999.
- [10] M. W. Buerger, In *X-R Crystallography*, J. Wiley and Sons, New York INC, 1958.
- [11] J. Krier, N. Broli, ENSAIS Laboratoire Métallurgie Corrosion Matériaux, Strasbourg France. Lien : <https://www.gazettelabo.fr/archives/pratic/1996/4diffX.htm>.
- [12] Makhoukhi, Benamar. *Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles*. Diss. Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Sciences, 2008.
- [13] L. Sayad, Cours sur les techniques d'analyse, Master 1 Ressources minérales, Géomatériaux et environnement-Semestre 2, Département de Géologie, Université de Badji Mokhtar- Annaba , 2020.

- [14] Zater, Mounia. "Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb."
- [15] Ouhenia, Salim, and Daniel Chateigner. *Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée: application aux systèmes  $\text{CaCO}_3$* . Diss. Université de Caen, 2008.
- [16] ALI, Aksas. *Élaboration des nanocristaux semi-conducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques*. Diss. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira, 2011.
- [17] <https://www.rigaku.com/de/products/xrd/miniflex>
- [18] T. Owen, Principes fondamentaux de la spectroscopie UV-visible une introduction, Agilent Technologies, Allemagne, 2000.
- [19] Di Benedetto, Dominique. *Spectrophotométrie D'Absorption dans l'Ultraviolet et le Visible*. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [20] Menakh, Sarah. "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO." *mémoire de magister, université Constantine* (2010).
- [21] Daranfad, O. "Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique." *Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine* (2007).
- [22] Benariba, Mohamed Lamine. "Elaboration de nano structures de ZnO." (2008).
- [23] A. Bernard, S. Clede, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Querrad, Techniques expérimentales en chimie, Dunod Paris 2012.
- [24] Lejmi, N., and O. Savadogo. "The effect of heteropolyacids and isopolyacids on the properties of chemically bath deposited CdS thin films." *Solar energy materials and solar cells* 70.1 (2001): 71-83.
- [25] B. Belache, Effets du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de xérogels de silice dopés par des nanoparticules de ZnS, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2016.
- [26] Göde, F., C. Gümüş, and M. Zor. "Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method." *Journal of Crystal Growth* 299.1 (2007): 136-141.

### III. Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations des poudres et des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O), élaborées par la technique CBD sur des substrats de verre. Pour l'étude des propriétés structurales et optiques de ces matériaux, trois techniques de caractérisation ont été utilisées :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales.
- La spectroscopie UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telles que l'absorption et le gap optique.
- La gravimétrie.

Ce chapitre comporte trois parties principales:

- La première partie concerne la mesure des épaisseurs des couches minces par gravimétrie.
- La deuxième partie concerne la caractérisation structurale (identification de phases, interprétation des spectres DRX et calcul de la taille des cristallites).
- La troisième partie concerne l'absorption UV-Visible.

#### III.1 Mesure des épaisseurs des couches

##### III.1.1 Cas des couches de CuO

Les épaisseurs des couches ont été estimées par gravimétrie en pesant les lames avant et après les dépôts en prenant comme masse volumique de CuO la valeur  $\rho = 6,32 \text{ g/cm}^3$ .

L'épaisseur  $t$  du dépôt est dans ce cas égale à :

$$t = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\Delta m$  est la masse du dépôt (différence entre les masses de la lame séchée après et avant le dépôt).

$S$  est la surface immergée de la lame (les deux cotés).

Les tableaux III-1 et III-2 suivants donnent respectivement les épaisseurs de CuO obtenues pour un pH de 9,5 et un pH de 10.

**Tableau III-1** : Epaisseurs des couches de CuO obtenues à pH = 9,5.

Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs des films de CuO (nm)
15	44
30	110
60	523
90	598

**Tableau III-2** : Epaisseurs des couches de CuO obtenues à pH = 10.

Temps de dépôt (minutes)	Epaisseurs des films de CuO (nm)
15	113
30	283
60	532
90	972

On peut constater que globalement, l'épaisseur des films (pour le même temps de dépôt) reste supérieure à pH = 10 et demeure inférieure au micromètre pour les deux valeurs de pH considérées. Le pH joue donc un rôle essentiel sur la cinétique du dépôt de CuO.

### III.1.2 Cas des couches de Cu<sub>2</sub>O

De la même façon que CuO, les épaisseurs des dépôts de Cu<sub>2</sub>O ont été obtenues par gravimétrie en prenant comme masse volumique une valeur  $\rho = 6,1 \text{ g/cm}^3$ . Les Tableaux III-3 et III-4 suivants donnent respectivement les épaisseurs de CuO dans les cas des précurseurs CuCl<sub>2</sub> et CuSO<sub>4</sub>.

**Tableau III-3** : Epaisseurs des couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues avec CuCl<sub>2</sub>.

Nombre de cycles d'immersion	Epaisseurs des films de Cu <sub>2</sub> O (nm)
10	158
20	180
30	408
50	420

**Tableau III-4** : Epaisseurs des couches de Cu<sub>2</sub>O obtenues avec CuSO<sub>4</sub>.

Nombre de cycles d'immersion	Epaisseurs des films de Cu <sub>2</sub> O (nm)
10	126
20	166
30	307
50	569

Les épaisseurs obtenues à 10 et 20 cycles sont légèrement plus grandes dans le cas du précurseur CuCl<sub>2</sub> mais l'épaisseur atteint rapidement une 'valeur limite' autour de 420 nm. Au contraire, pour le précurseur CuSO<sub>4</sub>, l'épaisseur continue d'augmenter avec l'augmentation du nombre de cycles d'immersion. Le précurseur joue donc un rôle important sur la cinétique de dépôt de Cu<sub>2</sub>O.

### III.2 Caractérisation structurale par DRX

La DRX reste la méthode la plus efficace pour l'étude des structures et la détermination des phases. L'indexation des différents pics sur le spectre de DRX enregistré se fait en comparant les positions  $2\theta$  et les intensités relatives observées avec les valeurs des composés standards dans une base de données [1]. Cette technique sert aussi à la détermination des tailles des cristallites à l'aide des caractéristiques du pic le plus intense (111) en utilisant la formule de Scherrer [2]. Cette dernière ne tient pas compte de la contribution de la micro-contrainte à l'élargissement des raies de diffraction.

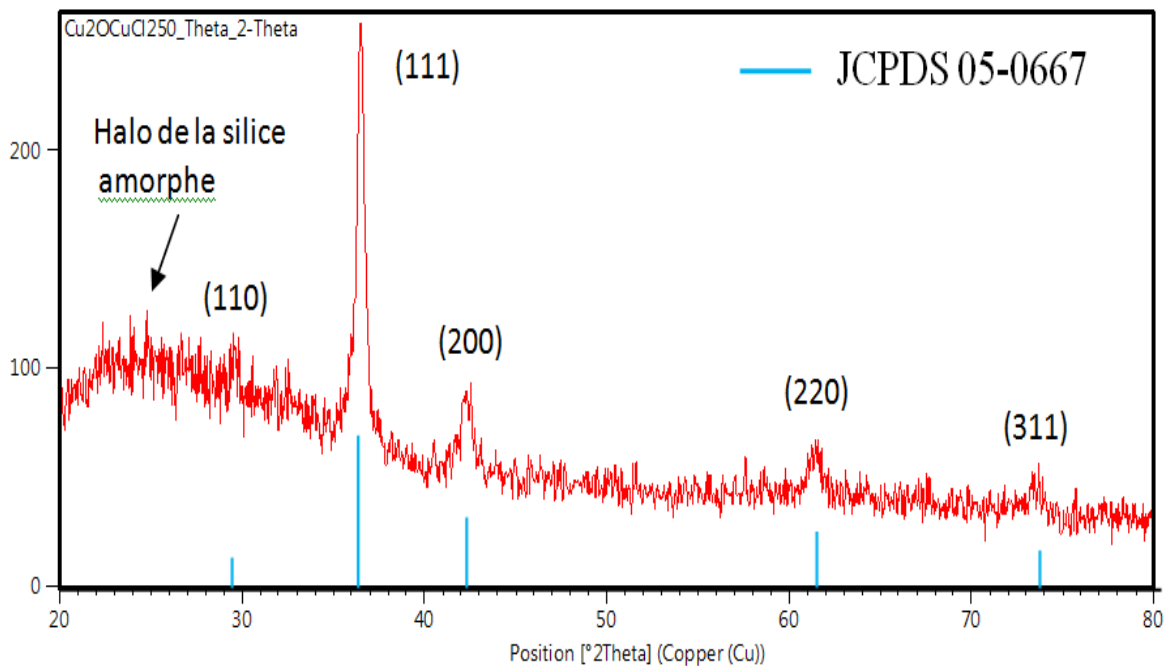
Le traitement des spectres est réalisé avec le Logiciel X'Pert High Score qui nous a permis d'extraire les informations relatives aux pics de Cu<sub>2</sub>O et CuO. Il s'agit des positions  $2\theta$  et des largeurs à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum). Les fichiers des résultats de DRX ont été fournis en deux formats : un format XML (données des mesures DRX de PANalytical) et un format CSV (valeurs séparées par une virgule). Les étapes d'utilisation du logiciel X'Pert High Score et du traitement des résultats sont détaillées dans la référence [1].

### III.2.1 Indexation des pics de diffraction

#### III.2.1.1 Cas des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$

Le spectre de diffraction dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $20$  à  $80^\circ$  est présenté sur la Figure III.1 pour la couche mince d'oxyde cuivreux obtenue avec le précurseur  $\text{CuCl}_2$  et pour un nombre de cycles d'immersion égal à 50. En bleu, la fiche JCPDS 05-0667 de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprite) du centre international sur les données de la diffraction. Tous les pics de la fiche sont observés avec notamment le pic le plus intense (111). Nous pouvons aussi remarquer la présence d'un pic très large (halo) autour de  $2\theta = 25^\circ$  correspondant à la silice amorphe du substrat (lame de verre). Les raies caractéristiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  apparaissent aux angles de diffraction deux thêta proches des valeurs 29,5371, 36,4814, 42,3084, 61,3953, 73,6554. Ces raies correspondent respectivement aux réflexions (110)-(111)-(200)- (220)-(311).

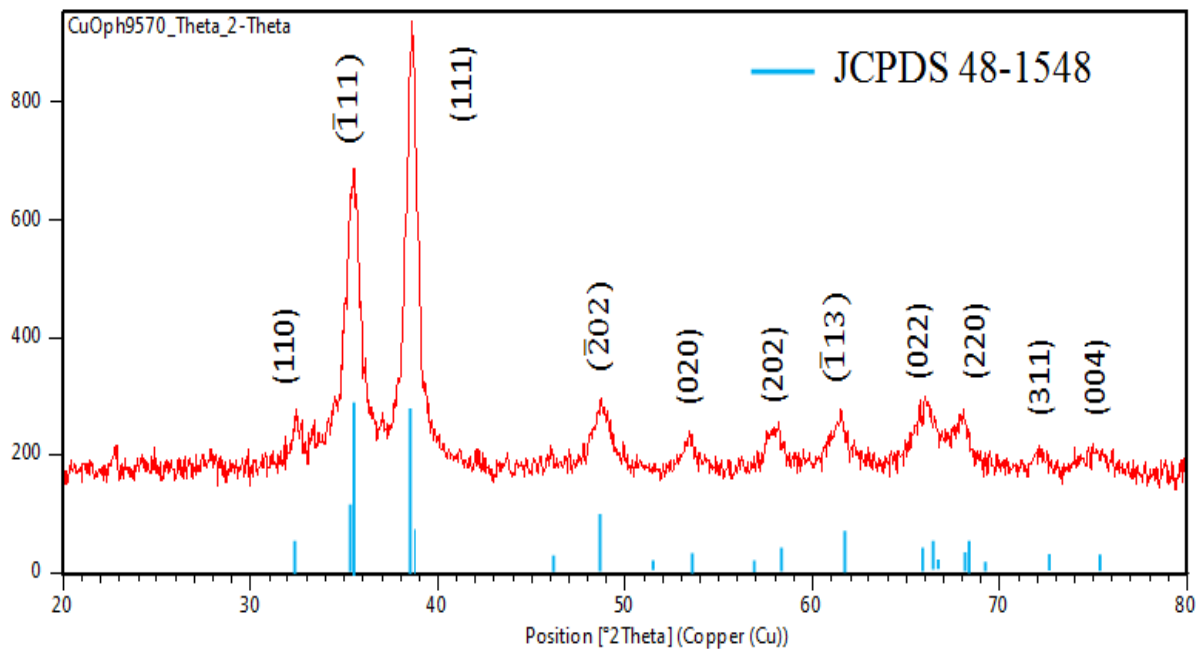
Les pics de la Figure III.1 sont assez larges. Ceci montre que les cristallites de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont des tailles nanométriques. A partir de la position (36,4814) et de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense ((111), FWHM = 0,9446) on calcule la taille moyenne des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en utilisant la formule de Scherrer du chapitre II. On trouve alors 8,8 nm.



**Figure III.1** : Spectre DRX des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (50 cycles) préparés avec  $\text{CuCl}_2$  comme précurseur de Cu.

### III.2.1.2 Cas des poudres de CuO

Le spectre de diffraction dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  est présenté sur la Figure III.2 pour la poudre d'oxyde cuivrique préparée à  $\text{pH} = 9,5$ . Les pics de la fiche JCPDS N° 05-0667 de CuO (Ténorite) est représentée en bleu. Ce spectre présente les raies caractéristiques de CuO situées aux angles de diffraction deux thêta proches des valeurs  $32,4513^\circ$ - $35,4724^\circ$ - $38,6033^\circ$ - $48,8068^\circ$ - $53,3681^\circ$ - $57,9583^\circ$ - $61,4708^\circ$ - $66,0543^\circ$ - $68,0329^\circ$ - $72,1035^\circ$ - $75,1657^\circ$ . Ces raies correspondent respectivement aux réflexions (110)- $(\bar{1}11)$ - $(111)$ - $(\bar{2}02)$ - $(020)$ - $(202)$ - $(\bar{1}13)$ - $(022)$ - $(220)$ - $(311)$ - $(004)$ .



**Figure III.2 :** Spectre DRX des poudres de CuO préparées à  $\text{pH} = 9,5$ .

De la même façon que le  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nous pouvons calculer la taille moyenne des cristallites de CuO en utilisant la formule de Scherrer. La position ( $38,6033^\circ$ ) et la largeur à mi-hauteur (0,662) du pic le plus intense ((111)) donne une taille moyenne de 12,7 nm pour les nanocristallites de CuO.

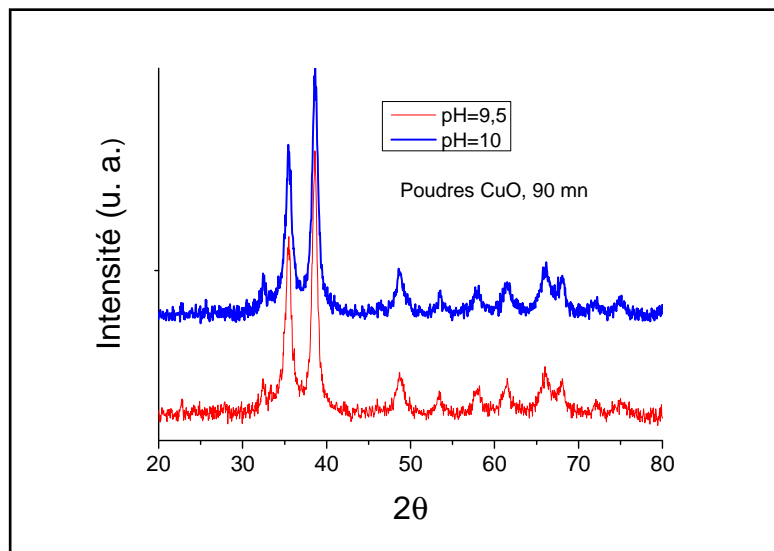
### III.2.2 Interprétations des spectres DRX

Le  $\text{pH}$  et le contenu en PVP sont les paramètres de dépôt qui ont été étudiés dans la caractérisation structurale des nanostructures d'oxyde cuivrique.

### III.2.2.1 Cas des poudres de CuO

#### III.2.2.1.1 Effet du pH

Nous avons considéré deux valeurs de pH : 9,5 et 10. La Figure III.3 ci-dessous montre les spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 et 10. La durée est de 90 mn. Nous pouvons constater qu'à pH = 9,5 les pics de CuO sont plus intenses et notamment les pics les plus intenses ( $\bar{1}11$ ) et (111). Les positions des pics restent pratiquement les mêmes pour les deux valeurs de pH. La formule de Scherrer donne respectivement comme tailles des nanocristallites 12,7 et 13,3 nm à pH 9,5 et 10.



**Figure III.3 :** Spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 et 10. La durée de dépôt est de 90 mn.

#### III.2.2.1.2 Effet de la PVP

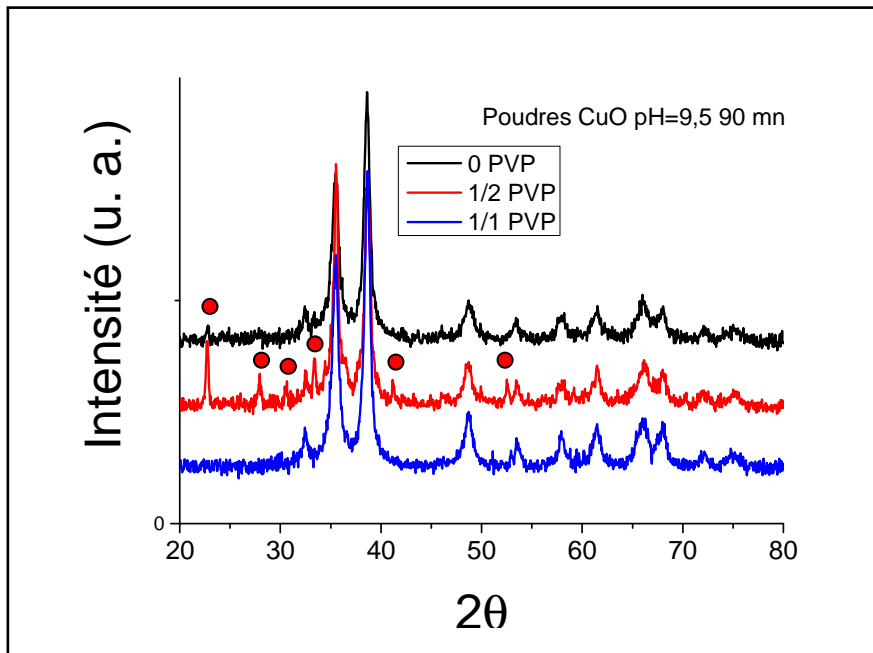
Nous avons étudié l'effet de l'addition de la PVP à la solution finale sur la formation des poudres de CuO. Pour cela, nous avons choisi deux concentrations de PVP à pH = 9,5.

La Figure III.4 ci-dessous (page 51) montre les spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée est de 90 mn.

A 1/1PVP, les pics ( $\bar{1}11$ ) et (111) sont plus intenses comparés à 0PVP et 1/2PVP. Le spectre 1/2PVP montre des pics additionnels liés à une deuxième phase cristalline non identifiée. Ces pics sont indiqués par les petits cercles pleins rouges sur la Figure III.4. De plus, l'intensité du pic ( $\bar{1}11$ ) est plus grande que celle de (111).

La formule de Scherrer donne une taille moyenne des cristallites de 8,9 nm pour les deux cas.



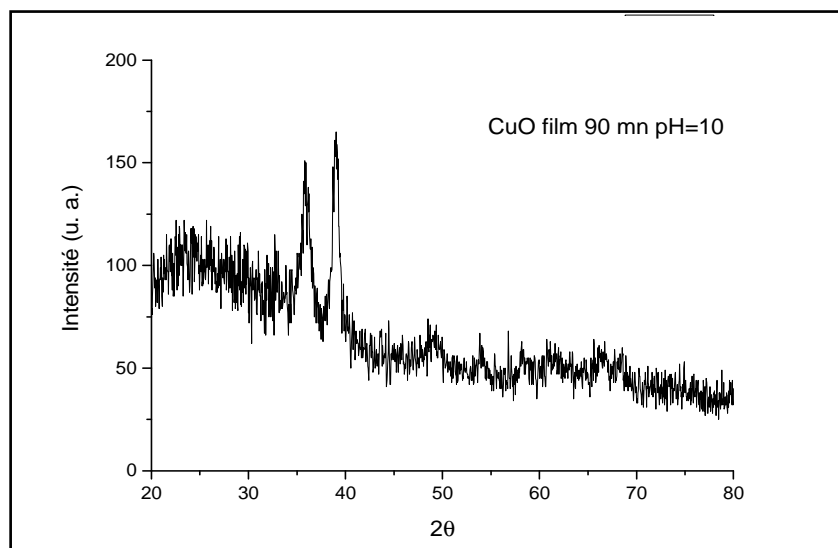


**Figure III.4 :** Spectres DRX des poudres de CuO préparées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn.

### III.2.2.2 Cas des couches minces de CuO

#### III.2.2.2.1 Effet du pH

La Figure III.5 ci-dessous montre le spectre DRX des couches minces de CuO préparées à pH égal à 10. La durée est de 90 mn. Dans cette Figure, on observe principalement les pics  $(\bar{1}11)$  et  $(111)$ . A partir de la position  $2\theta$  ( $39,0353$ ) du pic  $(111)$  et de sa largeur à mi-hauteur ( $0,6298$ ) on trouve une taille moyenne des nanocristallites de  $13,3$  nm.

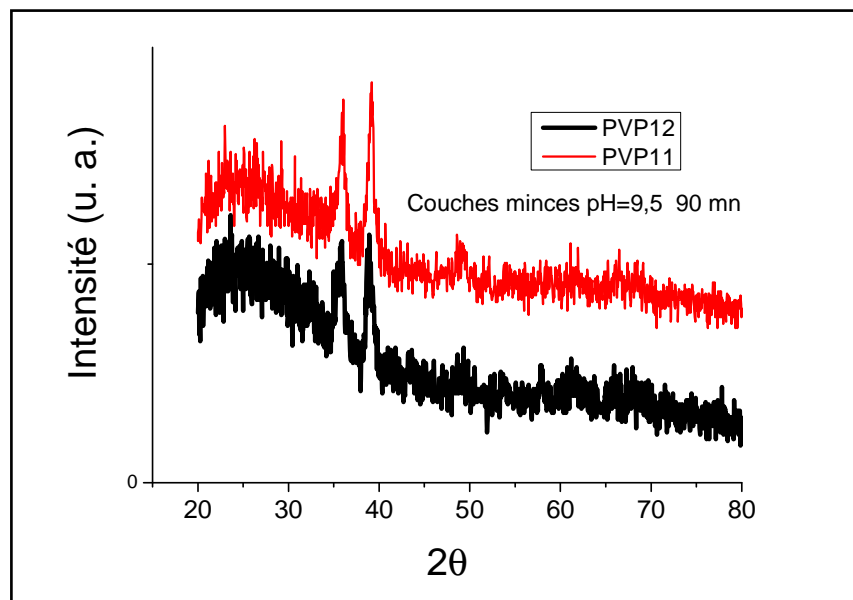


**Figure III.5 :** Spectre DRX des couches minces de CuO préparées à pH égal à 10. La durée est de 90 mn.

### III.2.2.2.2 Effet de la PVP

Nous avons étudié l'effet de l'addition de la PVP à la solution finale sur la formation des couches minces de CuO. Pour cela, nous avons choisi deux concentrations de PVP à pH = 9,5.

La Figure III.6 ci-dessous montre les spectres DRX des couches de CuO déposées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée est de 90 mn. Nous pouvons constater que les pics ( $\bar{1}11$ ) et (111) ont presque la même intensité. A partir de la position du pic (111) et sa largeur à mi-hauteur, la formule de Scherrer donne une taille moyenne des cristallites de 8,9 nm pour PVP11 et 10,7 nm pour PVP12.



**Figure III.6 :** Spectres DRX des couches de CuO déposées à pH 9,5 en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn.

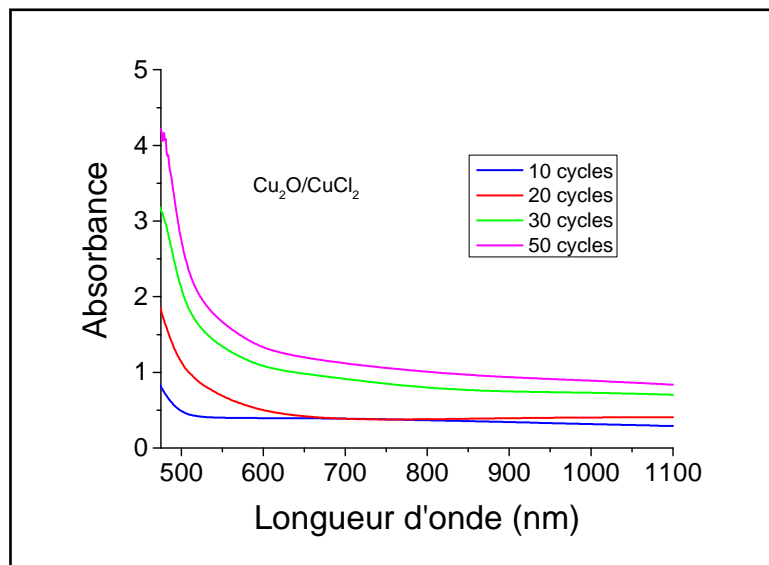
### III.3 Caractérisation par absorption UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées [3]. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre le principe de fonctionnement est donné au chapitre II. Nous avons mesuré la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (400-1100nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer la largeur de la bande interdite (gap optique).

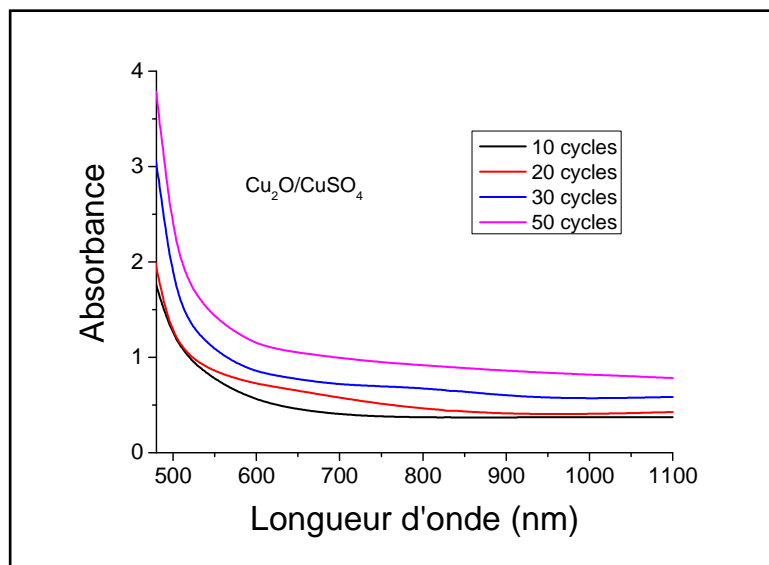
### III.3.1 Cas des couches de $\text{Cu}_2\text{O}$

#### Effet du précurseur de Cu et du nombre de cycles d'immersion

Nous avons déposé à  $70^\circ\text{C}$  des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour deux différents précurseurs de Cu :  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuSO}_4$ ). Pour étudier l'effet de nombre de cycles d'immersion sur les spectres UV-Visible, quatre nombres de cycles ont été considérés : 10, 20, 30 et 50. Les Figures III.7 et III.8 présentent respectivement les spectres d'absorbance entre 500 et 1100 nm des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées en utilisant  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuSO}_4$  comme précurseurs de Cu.



**Figure III.7:** Spectres d'absorbance des films de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuCl}_2$  déposés en fonction du nombre de cycles d'immersion.



**Figure III.8:** Spectres d'absorbance des films de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$  déposés en fonction du nombre de cycles d'immersion.

A partir des deux Figures III.7 et III.8, on remarque que l'absorbance augmente lorsque le nombre de cycles d'immersion augmente. Ceci s'explique par le fait que lorsque le nombre de cycles augmente, l'épaisseur augmente ; ce qui entraîne une augmentation de l'absorbance. Cette augmentation de l'épaisseur avec le nombre de cycles a été mise en évidence par gravimétrie au paragraphe III.1 du présent chapitre.

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct comme l'oxyde de cuivre, la valeur  $E_g$  de la bande interdite peut être déterminée à partir de la loi de Tauc suivante [4] :

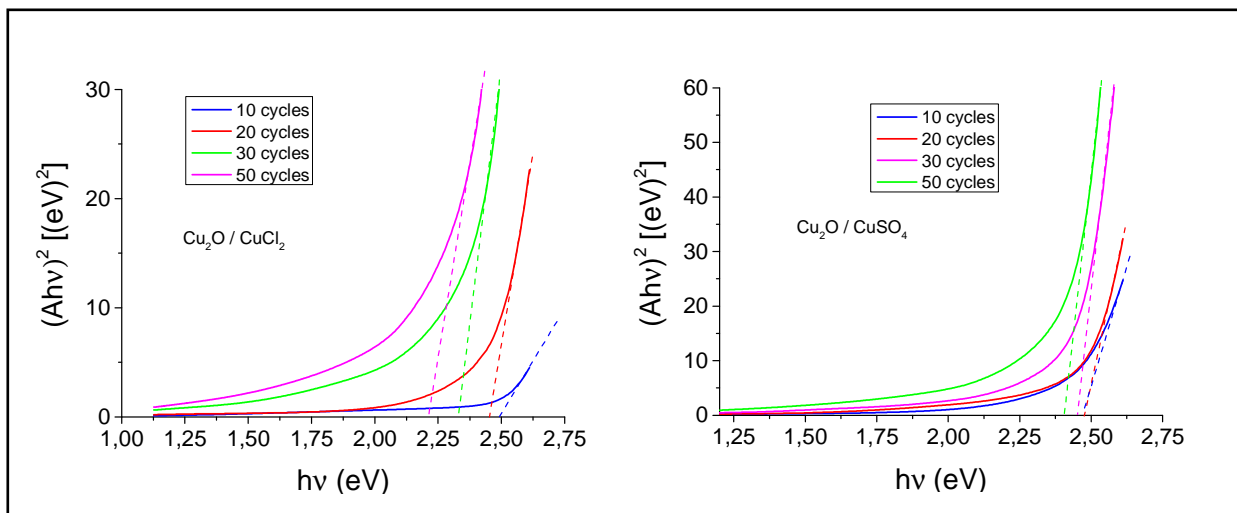
$$(Ah\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad \text{(III.2)}$$

Où :

A est l'absorbance de la couche déposée, h est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence et K est une constante.

A partir des courbes d'absorbance, on peut tracer  $(Ah\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  (sachant que  $h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$ ). La Figure III.9 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées pour les deux précurseurs de Cu :  $\text{CuCl}_2$  à gauche et  $\text{CuSO}_4$  à droite.

D'après l'équation III.2, la valeur de  $E_g$  peut être déduite en prolongant la partie linéaire de  $(Ah\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.



**Figure III.9:** Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées pour deux précurseurs de Cu :  $\text{CuCl}_2$  à gauche et  $\text{CuSO}_4$  à droite.

Le Tableau III-5 ci-dessous résume les valeurs de la bande interdite  $E_g$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.9.

**Tableau III-5** : Valeurs mesurées du gap optique des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées pour deux précurseurs différents de Cu :  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuSO}_4$ .

	10 cycles	20 cycles	30 cycles	50 cycles
$\text{CuCl}_2$	2,48	2,45	2,33	2,21
$\text{CuSO}_4$	2,47	2,48	2,45	2,40

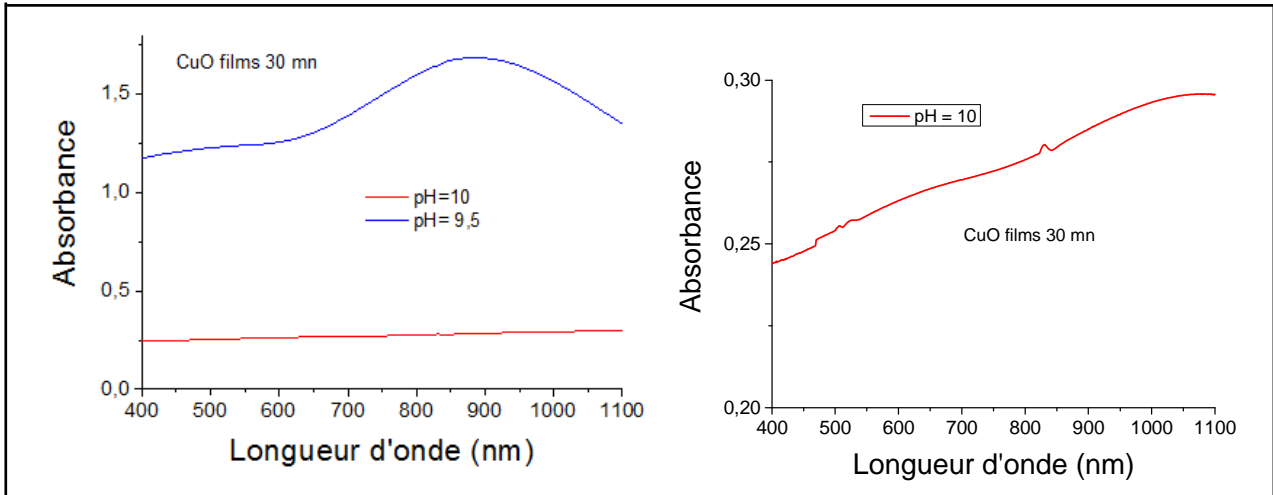
D'après le Tableau III-5, le gap optique diminue de 2,48 à 2,21 eV lorsque le nombre de cycles augmente de 10 à 50 pour le précurseur  $\text{CuCl}_2$ . Ceci est probablement dû à l'augmentation de la taille des nanocristallites lorsque le nombre de cycles croît. Dans le cas du précurseur  $\text{CuSO}_4$ , le gap optique se situe dans un intervalle étroit (entre 2,40 et 2,47 eV). Les valeurs du gap optique correspondent bien à ce qu'on trouve dans la littérature. A titre d'exemple, Y. Yang et al. ont trouvé un gap optique de 2,47 eV pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  [5].

### III.3.2 Cas des couches de $\text{CuO}$

Le pH, le contenu en PVP et le temps de dépôt sont les paramètres de dépôt qui ont été considérés dans l'élaboration des nanostructures d'oxyde cuivrique.

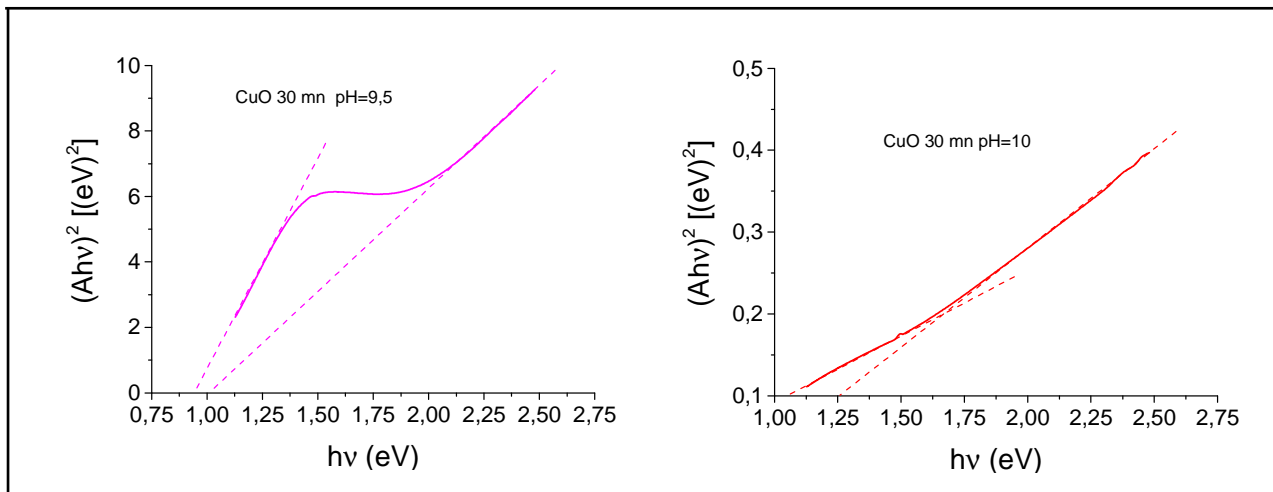
#### III.3.2.1 Effet du pH

La Figure III.10 (à gauche) montre les spectres d'absorbance des couches déposées en fonction de la longueur d'onde pour deux valeurs de pH (9,5 et 10). A droite de la même figure, est représenté un agrandissement du cas pH = 10. Nous pouvons constater que l'absorbance des films diminue avec l'augmentation du pH. Ceci est dû à la faible épaisseur des couches à pH=10. En effet, la couleur (grise) du dépôt apparait moins foncée à pH = 10.



**Figure III.10:** Spectres d’absorbance des films de CuO déposés en fonction du pH (à pH 9,5 et 10).

La Figure III.11 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées pour deux valeurs de pH : (pH=9,5 à gauche et pH=10 à droite). Cette forme de variation est caractérisée par un double seuil d’absorption avec deux valeurs du gap optique  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ . Cette double absorption est relativement moins prononcée à pH = 10.



**Figure III.11:** Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées pour deux valeurs de pH : pH = 9,5 à gauche et pH = 10 à droite.

Le Tableau III-6 ci-dessous résume les valeurs des deux bandes interdites  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.12.

**Tableau III-6:** Valeurs mesurées du gap de CuO déposées pour deux valeurs de pH :9,5 et 10.

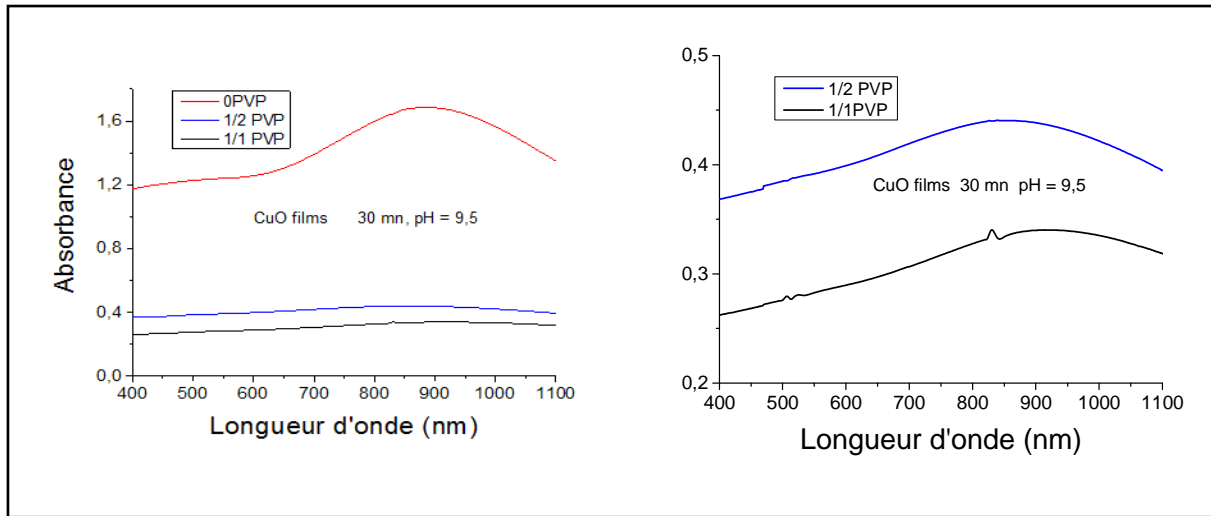
	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
pH = 9,5	0,94	1,01
pH = 10	1,05	1,26

Un double seuil d'absorption est généralement observé en présence de deux phases différentes chacune ayant son propre gap optique. Ces deux phases peuvent être liées au même composé ou à deux composés différents. Un double seuil d'absorption peut aussi être une caractéristique intrinsèque d'un matériau comme par exemple le cas de la phase monoclinique du semi-conducteur ternaire  $Cu_2SnS_3$  [6]. Pour ce dernier cas, on observe trois bandes de valence et une bande de conduction dans la structure de bande [6].

Dans notre cas, nous n'avons pas pu identifier exactement la première phase (intermédiaire) de ce double seuil d'absorption. Nous n'avons pas pu faire la DRX sur les couches de CuO pour un temps de dépôt de 30 mn en raison de la faible épaisseur des échantillons. Nous supposons que le deuxième gap optique  $E_{g2}$  correspond à la phase de CuO.

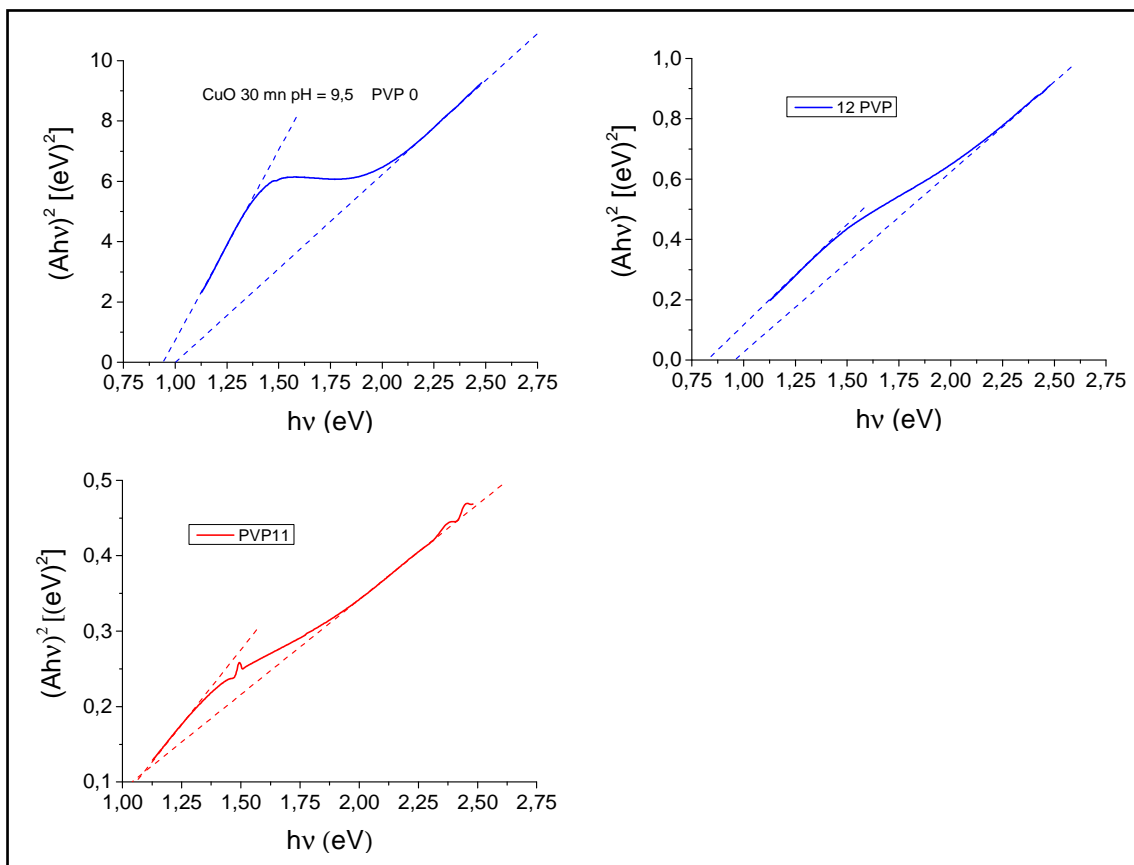
### III.3.2.2 Effet de la PVP

La Figure III.12 (à gauche) montre les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde des couches déposées pour deux différentes concentrations de PVP (1/2 PVP et 1/1 PVP). A droite de la même figure, sont représentés les agrandissements des cas 1/2 PVP et 1/1 PVP. Comme il est montré sur la Figure III.12, l'absorbance dans les films diminue avec l'augmentation de la concentration de PVP. En effet, nous avons constaté qu'avec l'augmentation de la concentration en PVP la couleur grise des dépôts devient moins foncée. Ceci suggère donc que l'épaisseur des dépôts diminue lorsque le contenu en PVP augmente.



**Figure III.12:** Spectres d'absorbance des films de CuO déposés en fonction du contenu en PVP. La durée de dépôt est de 90 mn.

La Figure III.13 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées en fonction du contenu en PVP.



**Figure III.13:** Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées en fonction du contenu en PVP (0 PVP,  $\frac{1}{2}$  PVP et  $\frac{1}{1}$  PVP).



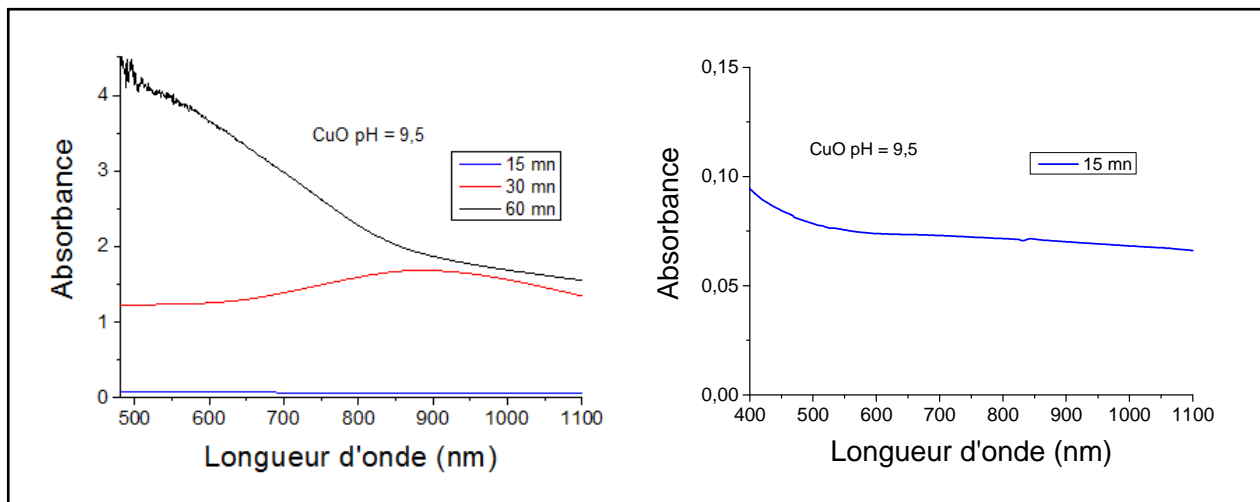
Le Tableau III-7 ci-dessous résume les valeurs des deux bandes interdites  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  obtenues à partir des courbes de  $T_{auc}$  de la Figure III.13.

**Tableau III-7** : Valeurs mesurées du gap optique de CuO en fonction du contenu en PVP.

	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
PVP = 0	0,94	1,01
PVP = 1/2	0,83	0,96
PVP = 1/1	1,05	1,04

### III.3.2.3 Effet du temps de dépôt

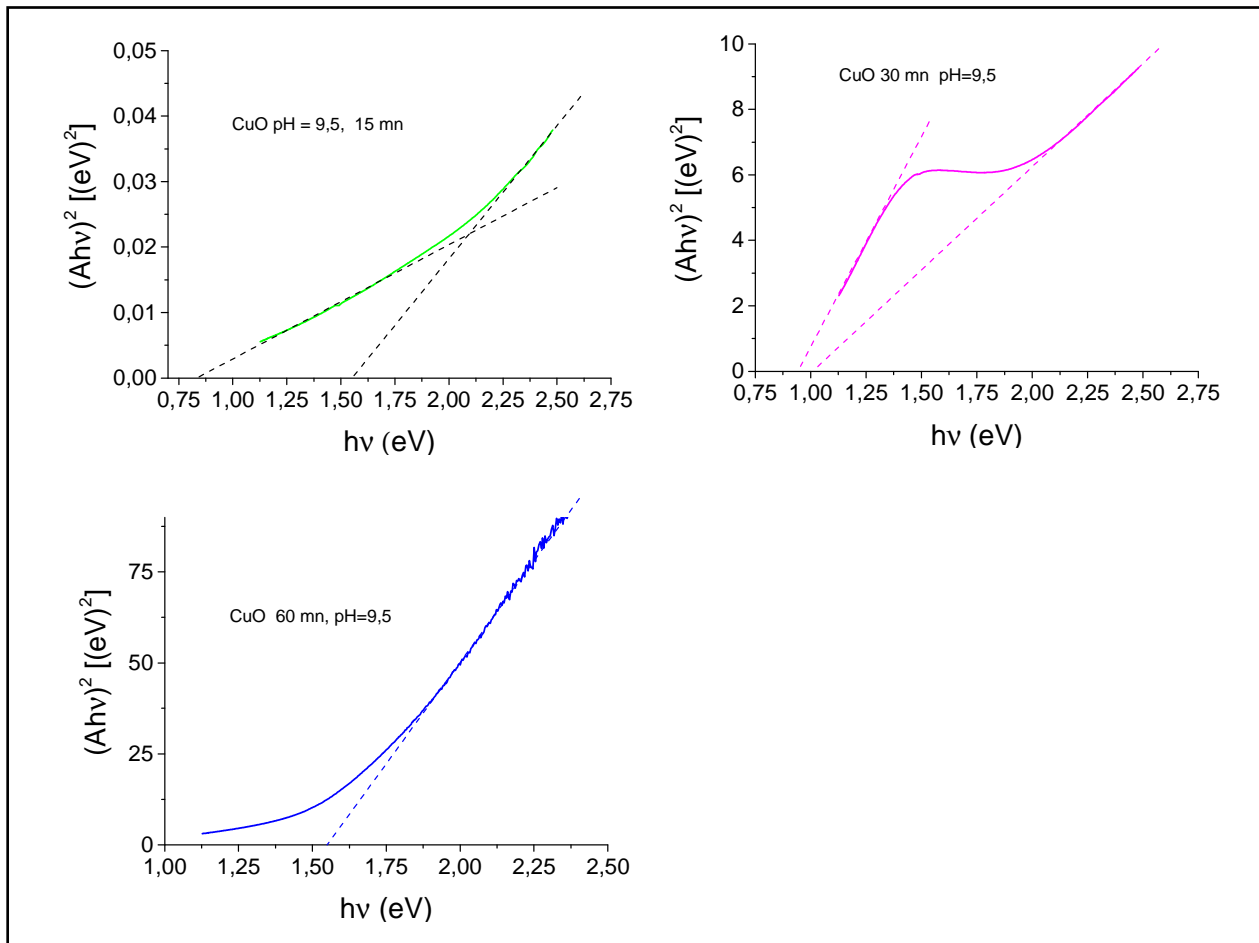
La Figure III.14 (à gauche) montre les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde des couches déposées pendant 15min, 30min et 60 min. A droite de la même figure, un agrandissement du cas 15 min est représenté. Comme il est montré sur la Figure III.14, l'absorbance dans les films augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. Ceci est dû au fait que l'épaisseur croît avec le temps de dépôt. La forme de variation de l'absorbance diffère aussi selon la valeur du temps de dépôt.



**Figure III.14**: Absorbance des films de CuO déposés en fonction du temps de dépôt. Le pH de la solution de dépôt est 9,5.

La Figure III.15 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées en fonction du temps. Nous pouvons constater un double seuil d'absorption dans les cas 15 min et 30 min et un simple seuil d'absorption pour le cas 60 min. Le double seuil d'absorption est plus prononcé avec une inflexion de la courbe dans le cas d'un dépôt

durant 30 min. Il est donc probable qu'au début du processus de dépôt, une phase intermédiaire s'est formée. Celle-ci disparaît par la suite. Cette phase intermédiaire pourrait être du CuO avec une forte concentration de défauts.



**Figure III.15:** Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches de CuO déposées à  $\text{pH} = 9,5$  pour différents temps de dépôt : 15 min, 30 min et 60 min.

Le Tableau III-8 ci-dessous résume les valeurs des deux bandes interdites  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.15. Dans ce tableau, la phase unique de CuO pour le cas de 60 min de dépôt est caractérisée par un seul gap optique  $E_{g2} = 1,55$  eV. Dans le cas d'un dépôt de durée 15 min, le second gap  $E_{g2}$  est égal aussi à 1,55 eV. Il est possible que dans le cas d'un temps de dépôt de 30 min, l'absorbance de la première phase (gap optique  $E_{g1}$ ) est importante de sorte que la valeur de  $E_{g2}$  soit sous estimée (dû au déplacement du zéro de l'absorbance qui est l'axe  $h\nu$ ). Ceci est aussi conforme à la supposition que nous avons faite au paragraphe III.3.2 a) selon laquelle le premier gap optique est lié à une phase intermédiaire alors que le second est lié à celle de CuO.

**Tableau III-8** : Valeurs mesurées du gap optique de CuO en fonction du temps de dépôt.

	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
15 mn	0,85	1,55
30 mn	0,94	1,01
60 mn	-----	1,55

La valeur du gap optique  $E_{g2} = 1,55$  eV de CuO est proche de celle trouvée par Y. Yang et al. (1,58 eV) pour le CuO [5].

Références

- [1] Abdel Ghani Ouaret and Boukhalifa Belache. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel*. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2017).
- [2] Mehnana Abderrazak and Boukhalifa Belache. "Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganèse." Université Abderrahmane Mira-Bejaia (2018).
- [3] Huertas, Géraldine. *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium*. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006.
- [4] B. Belache, Effets du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de xérogels de silice dopés par des nanoparticules de ZnS, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2016.
- [5] Yang, Yang, et al. "Cu<sub>2</sub>O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction." *Scientific reports* 6.1 (2016): 1-13.
- [6] Crovetto, Andrea, et al. "Dielectric function and double absorption onset of monoclinic Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>: Origin of experimental features explained by first-principles calculations." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 154 (2016): 121-129.

## Conclusion générale et perspectives

En raison de leur large gamme d'applications, les nanostructures d'oxydes de cuivre constituent un domaine d'actualité en pleine expansion. Ce travail de Master apporte une contribution à l'étude des propriétés structurales et optiques des nanostructures de CuO et Cu<sub>2</sub>O obtenues par des méthodes simples, faciles à mettre en œuvre et peu onéreuses. L'élaboration des couches minces et poudres de CuO s'est faite par la technique de dépôt par bain chimique (CBD) classique. Dans le cas de Cu<sub>2</sub>O, nous avons opté pour la technique CBD modifiée appelée aussi technique d'immersions successives à T = 70 °C et à pH élevé (supérieur à 12). Les précurseurs de cuivre utilisés sont le chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>) et le sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>). Comme agent réducteur nécessaire à la formation de Cu<sub>2</sub>O, nous avons choisi le thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pour étudier l'effet d'un stabilisant sur la formation de CuO, l'addition de la PVP à la solution de dépôt a été envisagée.

Afin d'obtenir un maximum d'information sur nos échantillons, plusieurs paramètres de dépôt ont été variés. Le temps de dépôt, le pH et le contenu en PVP ont été considérés pour la formation des nano-cristallites de CuO. Pour la formation de Cu<sub>2</sub>O, nous avons fait varier le type de précurseur de Cu et le nombre d'immersion. Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé trois techniques : la gravimétrie, la diffraction des rayons X (DRX) et l'absorption UV-Visible. La gravimétrie a servi à l'estimation de l'épaisseur d'une partie de nos échantillons. L'analyse par DRX a permis d'identifier les structures des deux oxydes et de calculer la taille des nano-cristallites à l'aide de la formule de Scherrer. L'évaluation du gap optique s'est faite en utilisant les spectres UV-Visible et la loi de Tauc.

Les épaisseurs des couches déposées ont été estimées par gravimétrie. Dans le cas de CuO, et pour un temps de dépôt fixé, l'épaisseur augmente avec le pH. De plus, à pH fixé, l'épaisseur croît avec l'augmentation du temps de dépôt. Les épaisseurs des couches de Cu<sub>2</sub>O dépendent du nombre de cycles d'immersion et du précurseur de Cu utilisé. L'épaisseur de Cu<sub>2</sub>O augmente avec le nombre de cycles d'immersion pour les deux précurseurs utilisés.

La DRX a révélé respectivement les structures de la ténorite et de la cuprite pour CuO et Cu<sub>2</sub>O avec une bonne qualité cristalline. Dans le cas des couches minces de Cu<sub>2</sub>O élaborées avec 50 cycles d'immersion en utilisant le précurseur CuCl<sub>2</sub> la formule de Scherrer donne une taille moyenne des nano-cristallites de 8,8 nm.

Les spectres DRX des échantillons de CuO montrent des caractéristiques différentes selon le paramètre varié. Les spectres des poudres montrent des pics plus intenses lorsque le contenu en PVP est augmenté mais sans variation mesurable de la taille des nano-cristallites (8,9 nm). Pour les couches minces de CuO, la taille des nano-cristallites diminue lorsque le contenu en PVP augmente (de 10,7 à 8,9 nm). Les spectres DRX de CuO élaboré à pH = 9,5 sont de meilleure qualité (pics plus intenses) par rapport au cas pH = 10. De plus, la taille moyenne des nano-cristallites est légèrement inférieure à pH = 9,5 (12,7 nm à pH = 9,5 et 13,3 à pH = 10).

La spectroscopie UV-visible a permis de mesurer l'absorbance des couches de Cu<sub>2</sub>O et CuO déposées. A partir des spectres d'absorbance, nous avons utilisé la loi de Tauc pour évaluer le gap optique des nano-cristallites d'oxydes de cuivre.

Dans le cas des couches de Cu<sub>2</sub>O, l'absorbance augmente avec l'augmentation du nombre de cycles d'immersion pour les deux précurseurs de Cu utilisés. Au contraire, le gap optique diminue lorsque le nombre de cycles croît. Ces valeurs du gap se situent entre 2,21 et 2,48 eV pour le précurseur CuCl<sub>2</sub> et entre 2,40 et 2,47 eV pour CuSO<sub>4</sub>.

Les spectres UV-Visible des couches de CuO montrent des caractéristiques différentes selon le paramètre varié. Pour la majorité des échantillons, on a observé un double seuil d'absorption. Lorsque le pH passe de 9,5 à 10, l'absorbance augmente. De plus, l'influence de la phase intermédiaire (première phase) semble moins prononcée. Le gap optique mesuré (deuxième phase CuO) est de 1,01 eV (pH = 9,5) et 1,26 eV (pH = 10). A pH = 9,5 le contenu en PVP fait augmenter l'absorbance mais semble avoir un effet faible sur la valeur du gap optique pour les deux phases détectées. Au contraire, à pH = 9,5 et sans la PVP, le temps de dépôt influe considérablement sur l'absorbance et les valeurs des gaps optiques mesurées. On observe particulièrement un simple seuil d'absorption (1,55 eV) dans le cas d'un temps de dépôt de 60 min. Pour une durée de dépôt de 15 min, on observe deux gaps optiques  $E_{g1} = 0,85$  eV et  $E_{g2} = 1,55$  eV pour les deux phases. Dans le cas d'une durée intermédiaire de dépôt (30 min), les gaps optiques mesurés sont respectivement de 0,94 et 1,01 eV pour les deux phases. Ces résultats montrent qu'une phase intermédiaire (gap optique plus faible que le CuO) apparaît au début du dépôt. La contribution de cette phase à l'absorbance devient importante pour le temps de dépôt de 30 min. Ce qui conduit à la sous-estimation du gap de CuO. Cette phase intermédiaire disparaît ensuite pour une durée de dépôt de 60 min (simple

seuil d'absorption). Nous pouvons suggérer alors que cette phase pourrait être du CuO avec une densité élevée de défauts ou un autre composé intermédiaire.

Ce travail a permis de dégager un certain nombre de résultats préliminaires relatifs à l'élaboration de nano-cristallites d'oxydes de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O) par voie de chimie douce (CBD et CBD modifiée). Il doit être poursuivi notamment en ce qui concerne le dopage de ces nano-cristallites et l'identification de la seconde phase intermédiaire observée dans le cas de CuO.

## Résumé

Les nanostructures d'oxydes de cuivre suscitent un intérêt particulier pour une variété d'applications parmi lesquelles on peut citer le photovoltaïque. Dans ce mémoire, notre étude consiste à élaborer des nano-cristallites d'oxydes de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O) par CBD. Cette technique de synthèse est simple et peu coûteuse. Les échantillons ont été caractérisés par gravimétrie, diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie UV-Visible (UV-Vis). En fonction du paramètre varié et de l'oxyde considéré, les épaisseurs mesurées se situent entre 44 et 972 nm. Les spectres DRX des échantillons ont révélé les structures respectives de la ténorite et de la cuprite pour CuO et Cu<sub>2</sub>O. La taille moyenne des nano-cristallites de Cu<sub>2</sub>O est de 8,8 nm. Dans le cas de CuO, la taille des nano-cristallites augmente lorsque le pH et le contenu en PVP augmente. La taille moyenne des cristallites demeure dans l'intervalle (8,9 nm – 13,3 nm). L'absorption UV-Vis a permis de calculer le gap optique de Cu<sub>2</sub>O. La valeur de celui-ci se situe dans l'intervalle (2,21 eV – 2,48 eV) pour le précurseur CuCl<sub>2</sub> et dans un intervalle plus étroit (2,40 eV – 2,47 eV) pour le précurseur CuSO<sub>4</sub>. Les dépôts de CuO montrent un double seuil d'absorption et les valeurs des gaps varient entre 1,01 et 1,55 eV selon le pH, le temps de dépôt et le contenu en PVP. Ce double seuil d'absorption, caractéristique de l'existence d'une deuxième phase autre que le CuO, disparaît pour ne laisser qu'un simple seuil d'absorption dans le cas d'un temps de dépôt de 60 min.

## Mots-clés :

Oxydes de cuivre; nano-cristallites, couches minces ; dépôt par bain chimique ; dépôt par immersions successives ; propriétés structurales ; propriétés optiques

## Abstract

Copper oxide nanostructures have attracted particular interest for a variety of applications including photovoltaics. In this work, our study consists in producing nano-crystallites of copper oxides (CuO and Cu<sub>2</sub>O) by CBD. This technique is simple and inexpensive. The samples were characterized by gravimetry, X-ray diffraction (XRD) and UV-Visible spectroscopy (UV-Vis). Depending on the varied parameter and the oxide considered, the measured thicknesses are between 44 and 972 nm. The XRD spectra of the samples revealed the respective structures of tenorite and cuprite for CuO and Cu<sub>2</sub>O. The average size of the Cu<sub>2</sub>O nanocrystallites is 8.8 nm. In the case of CuO, the size of the nanocrystallites increases with increasing pH and PVP content. The average CuO crystallite size remains in the range (8.9nm - 13.3nm). UV-Vis absorption made it possible to calculate the optical gap of Cu<sub>2</sub>O. The value of this is in the range (2.21 eV - 2.48 eV) for the precursor CuCl<sub>2</sub> and in a narrower range (2.40 eV - 2.47 eV) for the precursor CuSO<sub>4</sub>. CuO deposits show a double absorption threshold and the values of the gaps vary between 1.01 and 1.55 eV depending on the pH, the deposition time and the PVP content. This double absorption threshold, characteristic of the existence of a second phase other than CuO, disappears to leave only a simple absorption threshold in the case of a deposition time of 60 min.

## Keywords :

Copper oxides ; nano-crystallites ; thin films ; chemical bath deposition ; successive immersions deposition : structural properties ; optical properties