

## Mémoire de Master

Présenté par :

- Bellili Fariz
- Redouane Omar

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

**Synthèse par sol-gel et caractérisation structurale et optique de nanoparticules de CuO.**

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

| Nom&Prénom        | Département d'affiliation | Qualité   |
|-------------------|---------------------------|-----------|
| Ait braham Leila  | Chimie                    | Président |
| Zellag Saliha     | Physique                  | Examineur |
| Belache Boukhalfa | Physique                  | Encadrant |

## **Remerciements**

*Avant toute chose, nous remercions le bon dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience et de nous avoir gardé en bonne santé pour accomplir ce travail.*

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

*Nous adressons un grand merci à notre promoteur Mr **Belache Boukhalfa** pour avoir dirigé ce travail, ses conseils et son encouragement m'ont permis de mener à terme ce travail.*

*Nous adressons nos profonds remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un merci adressé au Professeur **Souici abdelhafid**, qui nous a aidés à la réalisation des mesures UV-Visible. A l'équipe de plateau technique **CRAPC**, Bejaïa pour l'enregistrement des diagrammes DRX sur poudre. A Mme **Bradai** qui nous a aidés à la réalisation des mesures FT-IR.*

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

## ***Dédicaces***

*Je dédie chaleureusement ce travail :*

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

*A mon cher frère Khaled*

*A mon collègue du binôme de Master Fariz*

*A mes amis Rida, Badreddine, Fares, Aimad, Anis.*

***Omar***

*J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :*

*A mes chers parents pour leurs soutiens et leurs encouragements pour ma réussite et mon bonheur.*

*A mes deux frères Walid et Amine.*

*A ma sœur Ilitia.*

*A mon collègue du binôme de Master Omar.*

*A mes amis Fateh, Lina, Belkacem, Kherddine, Pidro, Aimad, Aymen et Fouad.*

***Fariz***

## Liste des Abréviations

**BC** : Bande de conduction.

**BV** : Bande de valence.

**CBD** : Techniquededépôtparbainchimique(enAnglaisChemicalBath Deposition).

**CSV** : ValeursSéparéespardesVirgules(enanglaisCommaSeparatedValues).

**CuO** : Oxyde cuivrique.

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

**D** : Taille cristallite.

**DEA** : Diéthanolamine.

**DRX** : Diffraction de rayons X.

**E<sub>c</sub>** : Energiedelabande deconduction.

**E<sub>v</sub>** : Energie dela bandede valence.

**E<sub>g</sub>** : Energiedugapoulargeurdelabandeinterdite.

**FT-IR** : Fourier Transform InfraRed ou Spectroscopie InfraRougeàTransforméedeFourier.

**FWHM** : largeuràmi-hauteur(enAnglaisFullWidthatHalfMaximum).

**LGE** :LaboratoiredeGéniedel'Environnement.

**PEG** : Polyéthylène glycol.

**pH** : potentiel Hydrogène.

**PVP** : PolyvinylePyrrolidone.

**UV-Visible** : UltraVioletVisible.

**XML** : eXtensible Markup Language.

## Liste des tableaux

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Listedesprincipauxoxydesmétalliques .....                                                    | 9  |
| <b>Tableau I.2</b> : Données cristallographiques de la ténorite11 .....                                           | 11 |
| <b>Tableau I.3</b> : Quelques propriétés physiques de CuO12 .....                                                 | 12 |
| <b>Tableau I.4</b> : Les propriétés électriques de CuO .....                                                      | 13 |
| <br>                                                                                                              |    |
| <b>Tableau II-1</b> : Produits chimiques utilisées dans la synthèse.....                                          | 21 |
| <b>Tableau II-2</b> : Quantité (en grammes) du stabilisant ajouté à 100ml de la solution .....                    | 23 |
| <br>                                                                                                              |    |
| <b>TableauIII.1:</b> Valeursmesuréesdugapoptiquedespoudres de CuO obtenues avec<br>deuxprécurseursdifférents..... | 43 |
| <b>TableauIII.2:</b> Valeursmesuréesdugapoptiquedespoudres de CuO obtenue avec différentes<br>températures.....   | 44 |
| <b>TableauIII.3:</b> Valeursmesuréesdugapoptiquedespoudres de CuO obtenue avec différentes<br>températures.....   | 45 |
| <b>TableauIII.4:</b> Valeursmesuréesdugapoptiquedespoudres de CuO pour différentes concentrations de<br>PEG.....  | 47 |
| <b>TableauIII.5:</b> Valeursmesuréesdugapoptiquedespoudres de CuO à différentes concentrations de<br>PVP.....     | 48 |

## Liste des Figures

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1</b> :Structure de bandes d'énergie des matériaux isolants, semi-conducteurs et métalliques.....                                                                                                                                     | 4  |
| <b>Figure I.2</b> : Structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct(a) et à gap indirect(b)..                                                                                                                                             | 5  |
| <b>Figure I.3</b> : Le nano-monde.....                                                                                                                                                                                                            | 6  |
| <b>Figure I.4</b> Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule.....                                                                                                                                                    | 8  |
| <b>Figure I.5</b> : La structure cristalline de CuO.....                                                                                                                                                                                          | 11 |
| <b>Figure I.6</b> : Photographie d'une poudre noire de CuO.....                                                                                                                                                                                   | 12 |
| <b>Figure I.7</b> : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.....                                                                                                                                                           | 16 |
| <br>                                                                                                                                                                                                                                              |    |
| <b>Figure II.1.</b> Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) les étapes de synthèse de CuO.....                                                                                                                                  | 23 |
| <b>Figure II-2</b> Photographies intérieure et extérieure de l'étuve de séchage utilisée.....                                                                                                                                                     | 24 |
| <b>Figure II-3</b> Photographie d'une poudre broyée.....                                                                                                                                                                                          | 24 |
| <b>Figure II-4</b> Photographie montrant les lames de verre après le dépôt de CuO.....                                                                                                                                                            | 25 |
| <b>Figure II.5</b> : Schéma de principe d'un diffractomètre.....                                                                                                                                                                                  | 27 |
| <b>Figure II.6</b> : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires.....                                                                                                                                                            | 28 |
| <b>Figure II.7</b> : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta$ .....                                                                                                                                                       | 28 |
| <b>Figure II.8</b> : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type $\theta-2\theta$ .....                                                                                                                                               | 29 |
| <b>Figure II.9</b> : Illustration montrant la définition de $\theta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....                                                                                                                       | 30 |
| <b>Figure II.10.</b> Diffractomètre utilisé de type (Empyrean PANalytical).....                                                                                                                                                                   | 31 |
| <b>Figure II.11</b> : Photographie du spectroscope FTIR utilisé.....                                                                                                                                                                              | 32 |
| <b>Figure II.12</b> : Schéma de principe de la technique FTIR.....                                                                                                                                                                                | 32 |
| <b>Figure II.13</b> : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....                                                                                                                                                                      | 33 |
| <b>Figure II.14</b> : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....                                                                                                                                                            | 35 |
| <b>Figure II.15</b> Photographie du spectromètre UV-Visible utilisé.....                                                                                                                                                                          | 35 |
| <br>                                                                                                                                                                                                                                              |    |
| <b>Figure III.1</b> : Spectres DRX des poudres élaborées à 70 °C après traitement à l'aide du logiciel High Score. En bleu le fit du spectre expérimental représenté en rouge. En noir, sont représentés les pics de la fiche JCPDS 48 1548 ..... | 39 |
| <b>Figure III.2</b> : spectres DRX des poudres de CuO préparées à température (60, 70 et 80°C).....                                                                                                                                               | 40 |

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.3 :</b> spectres DRX des poudres de CuO préparées avec différent précurseurs Acétate de cuivre et Nitrate de cuivre à température 70°C ..... | 40 |
| <b>Figure III.4 :</b> spectres DRX des poudres de CuO préparées à T=70°C en fonction du contenu de PVP, PEG, DEA et sans stabilisant .....                 | 41 |
| <b>Figure III.5 :</b> Spectres d'absorbance des poudres de CuO obtenues avec différents précurseurs de cuivre (acétate et nitrate).....                    | 42 |
| <b>Figure III.6 :</b> Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $hv$ pour les poudres de CuO obtenues avec les deux précurseurs de Cu.....                | 43 |
| <b>Figure III.7 :</b> Spectres d'absorbance des poudres de CuO obtenues à différentes températures.....                                                    | 43 |
| <b>Figure III.8 :</b> Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $hv$ pour les poudres de CuO obtenues à différentes températures (60, 70 et 80°C).....    | 44 |
| <b>Figure III.9:</b> Spectres d'absorbance des poudres de CuO pour différents stabilisants.....                                                            | 45 |
| <b>Figure III.10 :</b> Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $hv$ pour les poudres de CuO avec différents stabilisants.....                           | 45 |
| <b>Figure III.11:</b> Spectres d'absorbance des poudres de CuO à différentes concentrations de PEG.....                                                    | 46 |
| <b>Figure III.12 :</b> Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $hv$ pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PEG.....           | 46 |
| <b>Figure III.13:</b> Spectres d'absorbance des poudres de CuO à différentes concentrations de PVP.....                                                    | 47 |
| <b>Figure III.14 :</b> Représentation de $(Ahv)^2$ en fonction de $hv$ pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PVP.....           | 48 |
| <b>Figure III.15 :</b> Spectres de transmission FTIR des nanoparticules de CuO obtenues avec différents précurseurs.....                                   | 49 |
| <b>Figure III.16 :</b> Spectres de transmission FTIR des nanoparticules de CuO obtenues avec différents stabilisants.....                                  | 49 |

## **Table des Matières**



# TABLE DES MATIERES

Liste des Abréviations

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Introduction.....1

## Chapitre I : Etude bibliographique

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| I.1 Les semi-conducteurs .....                            | 4  |
| I.1.1 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect ..... | 5  |
| I.1.2 Les semi-conducteurs extrinsèques .....             | 5  |
| a) Semi-conducteur extrinsèque type P .....               | 6  |
| b) Semi-conducteur extrinsèque type N .....               | 6  |
| I.2 Les nanomatériaux .....                               | 6  |
| I.2.1 Propriétés des nanomatériaux .....                  | 7  |
| a. Propriétés structurales .....                          | 7  |
| b. Propriétés de surface .....                            | 7  |
| c. Propriétés optiques .....                              | 7  |
| I.3 Les oxydes métalliques .....                          | 8  |
| I.3.1 Définition des oxydes métalliques .....             | 8  |
| I.3.2 Oxydes métalliques de type n et de type p .....     | 9  |
| I.3.3 Oxydes métalliques simples et complexes.....        | 10 |
| I.4 L'élément de cuivre .....                             | 10 |
| I.5 Les oxydes de cuivre .....                            | 10 |
| I.5.1 L'oxyde cuivrique CuO .....                         | 10 |
| I.5.1.1 Propriétés de l'oxyde cuivrique CuO .....         | 10 |
| a. Structure cristallographique .....                     | 10 |
| b. Propriétés physiques et optiques de CuO.....           | 12 |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| I.6 Applications des oxydes métalliques.....                          | 13 |
| I.7 Méthodes de synthèse .....                                        | 14 |
| I.7.1 Le procédé Sol-Gel .....                                        | 14 |
| I.7.2 Processus de gélification, de vieillissement et de séchage..... | 15 |
| I.7.3 Influence de pH.....                                            | 16 |
| I.7.4 Influence de la température.....                                | 16 |
| Références chapitre I .....                                           | 18 |

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

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 Mise au point de la synthèse .....                                                | 21 |
| II.1.1 Produits chimiques .....                                                        | 21 |
| II.1.2 Verrerie et accessoires utilisés .....                                          | 21 |
| a. Verrerie principalement .....                                                       | 21 |
| b. Accessoires .....                                                                   | 22 |
| II.2. Préparation des solutions primaires .....                                        | 22 |
| a) Acétate de cuivre $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ..... | 22 |
| b) Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....                                  | 22 |
| c) Hydroxyde de Sodium NaOH 4M .....                                                   | 22 |
| II.3. Synthèse des poudres du CuO .....                                                | 23 |
| II.4. Techniques De Caractérisation .....                                              | 25 |
| II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....                                            | 26 |
| II.4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X sur poudre .....                      | 26 |
| a. La poudre cristalline .....                                                         | 26 |
| b. Principe de fonctionnement de la DRX .....                                          | 26 |
| II.4.1.2 La loi de Bragg .....                                                         | 27 |
| II.4.1.3 Description du montage Bragg-Brentano .....                                   | 28 |
| II.4.1.4 Détermination de la taille des grains .....                                   | 29 |
| II.4.1.5 Conditions de diffraction .....                                               | 30 |
| II.4.2 Spectroscopie Infrarouge FTIR .....                                             | 31 |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| II.4.3 Spectroscopie UV-visible .....                                       | 33 |
| II.4.3.1 Les différentes configurations des spectromètres UV-Visible .....  | 33 |
| II.4.3.2 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible ..... | 33 |
| II.4.3.3 L'absorbance .....                                                 | 34 |
| Références chapitre II .....                                                | 36 |

### **Chapitre III: Résultat et discussion**

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| III.1 Caractérisation structurale par DRX.....              | 38 |
| III.1.1 Indexation des pics de diffraction.....             | 39 |
| III.1.2 Interprétation des spectres DRX.....                | 39 |
| III.1.2.1 Effet de la température d'élaboration .....       | 39 |
| III.1.2.2 Effet du précurseur de Cu.....                    | 40 |
| III.1.2.3 Effet de l'addition de stabilisant.....           | 41 |
| III.2 Caractérisation par absorption UV-Visible.....        | 42 |
| III.2.1 Effet de précurseur.....                            | 42 |
| III.2.2 Effet de la température d'élaboration.....          | 43 |
| III.2.3 Effet du stabilisant.....                           | 44 |
| III.2.4 Effet de la concentration du stabilisant.....       | 46 |
| a) Cas du PEG .....                                         | 46 |
| b) Cas de la PVP.....                                       | 47 |
| III.3 Caractérisation par absorption infrarouge (FTIR)..... | 48 |
| III.3.1 Effet du précurseur.....                            | 48 |
| III.3.2 Effet du stabilisant.....                           | 49 |
| Références chapitre III.....                                | 50 |

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les nanosciences et les nanotechnologies sont des champs de recherche majeurs dans le monde entier. Elles ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine, etc. [1,2,3]. Un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Il possède des propriétés chimiques (réactivité de surface, catalyse...) et physiques (structurales, optiques, électriques, magnétiques...) qui sont différentes de celles du matériau massif.

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes qui forment un objet nanométrique. Dans notre vie quotidienne, les nanoparticules semi-conductrices sont très intéressantes à étudier. Elles trouvent une place de choix dans les applications dans divers secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'énergie, l'agroalimentaire...etc[4].

Les nanoparticules d'oxydes métalliques ont attiré une grande attention en raison de leurs propriétés extraordinaires. Ces propriétés uniques (tailles, formes, compositions et structures). Ont permis à ces matériaux d'avoir un impact important dans différents domaines dans la nanotechnologie. Parmi ces domaines, on peut citer : les catalyseurs, les capteurs chimiques, les composants électroniques, les produits pharmaceutiques, les biomédicaux, les antimicrobiens, les fibres optiques, les agricoles et autres [5,6].

Le CuO est un semi-conducteur possédant une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c avec une bande interdite de l'ordre de 1.2 eV. Les nanoparticules d'oxydes cuivriques (CuO) ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications (capteurs de gaz, cellules et piles solaires, catalyseur ...) dans divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité et la stabilité thermodynamique, leur faible coût comparé à d'autres métaux et leur absorption optique importante dans le domaine visible et ultraviolet [7].

Les poudres d'oxyde cuivrique peuvent être élaborées par plusieurs techniques telles que la pulvérisation, le dépôt chimique en phase vapeur, la pyrolyse spray, le bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) et le sol-gel. Le procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation à basse température. Ce procédé a différents avantages tels que d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des dépôts uniformes sans fusion ; ce qui permet d'économiser de l'énergie. Cette dernière technique a été utilisée dans ce travail vu sa simplicité mise en œuvre et son faible coût.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de nanostructures d'oxyde cuivrique (CuO) obtenues par le procédé sol-gel. Quelques paramètres d'élaboration ont été variés afin d'étudier les propriétés des nanoparticules de CuO. Ces facteurs incluent la température, le type de précurseur et le stabilisant. Les échantillons élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Ce manuscrit est divisé en trois parties.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique incluant les notions de bases concernant les nanoparticules semi-conductrices et les différentes propriétés d'oxydes métalliques et d'oxydes cuivriques ainsi que leurs applications. Ensuite, nous avons défini le procédé sol-gel, ses étapes et les réactions mises en jeu.

Le deuxième chapitre décrit la mise au point de la synthèse, les différentes étapes expérimentales ainsi que le protocole utilisé pour l'élaboration des nanostructures d'oxyde cuivrique. Dans la seconde partie, nous avons passé en revue les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanostructures (caractérisation structurale par DRX, FTIR spectrophotométrie UV-Visible).

Le troisième chapitre présente la discussion et l'interprétation des résultats obtenus aux cours de l'étude des poudres de CuO par la diffraction des rayons X. On a vérifié la cristallinité des échantillons et les phases en présence ainsi que la taille des grains. La spectroscopie UV-Visible a permis de mesurer la transmission et d'estimer le gap optique du matériau. La spectroscopie FTIR nous a permis d'identifier les liaisons chimiques présentes dans les poudres et notamment la liaison Cu-O.

Nous terminerons notre manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

## Références

- [1] A. Glaria, « 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 », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III PaulSabatier (France), 2007.
- [2] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composés dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs », Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [3] Menakh. Sarah, « Contribution à l'étude des propriétés de films de ZnO », Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [4] Ricaud, Myriam, and Olivier Witschger, « Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », IN RS.ED6050. Juin 2008.
- [5] Iravani Siavash, « Green synthesis of metal nanoparticles using plants », Journal of Green Chemistry **13** (2011) 2638-2650.
- [6] Tianjie Hong, Feifei Tao, Jiudong Lin, Wei Ding, Mingxuan lan, « One-pot synthesis of hierarchical Cu<sub>2</sub>O/Cu hollow microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity », Journal of Solid State Chemistry **228** (2015) 174-182.
- [7] Asar Ahmed, Namdeo S. Gajbhiye, Amish G. Joshi, « Low cost, surfactant-less, one pot synthesis of Cu<sub>2</sub>O nano-octahedra at room temperature », Journal of Solid State Chemistry **184** (2011) 2209-2214.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

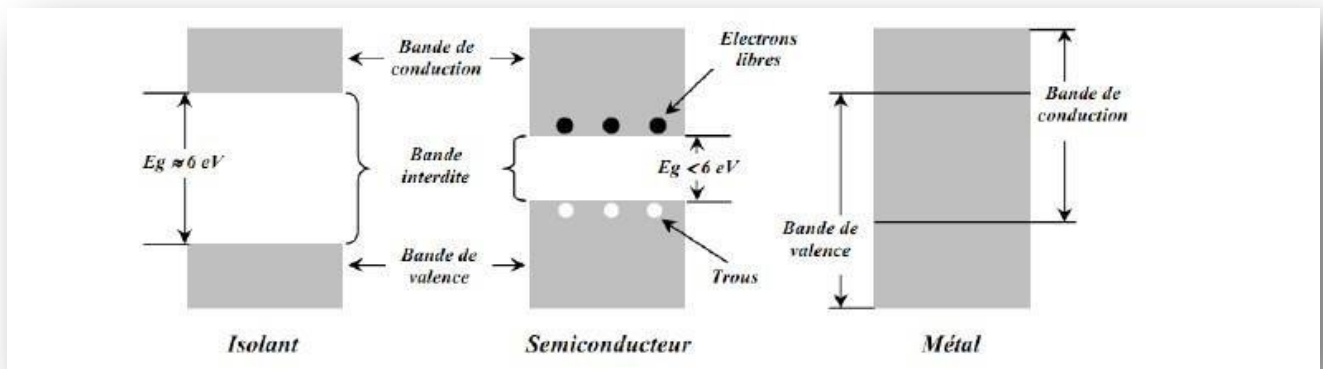


## I- Etude Bibliographique

### I.1 Lessemi-conducteurs

Cette classe de matériaux se situe entre les métaux conducteurs et les isolants. Lesmatériaux semi-conducteurs sont caractérisés par une résistivité qui varie entre  $10^{-3}$  et  $10^{+4}\Omega.cm$  et d'une énergie du gap comprise entre 1 et 6 eV, avec une bande de valence presquepleine et la bande de conduction presque vide. Après excitation, un électron peut acquérir uneénergie suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Suite à ceci, un trou estalors généré dans labande devalence. Une paire électron-trouest donc créée. Cette paire est appelé 'exciton'.Elle est caractérisée par son rayon de Bohret son énergie de liaison.L'excitation peut être obtenue de différentes manières :

- **Excitation thermique** : Les paires électron-trou peuvent être générées à partir de l'énergie thermique, en l'absence de toute source d'énergie externe. L'excitation thermique ne nécessite aucune autre forme d'impulsion de démarrage. Elle dépend de l'énergie du gap et de la température.
- **Excitation optique** :L'énergie d'un photon du spectre de lumière visible est comparable aux valeurs des bandes interdites. Les photons de longueurs d'onde de 700 nm à 400 nm ont des énergies de 1,77 eV à 3,10 eV. En conséquence, la lumière visible est également capable d'exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La Figure I.1 montre laStructure de bande des matériauxisolants,semi-conducteursetmétalliques.



**Figure I .1** :Structure de bandes d'énergie des matériaux isolants,semi-conducteursetmétalliques

[1].

Un semi-conducteur peut être intrinsèque (pur) ou extrinsèque (impur ou dopé).

Parmi les matériaux semi-conducteurs intrinsèques, on peut citer:

- Semi-conducteurs intrinsèques simples (constitués d'un seul élément) :  
Exemples : silicium (Si), Germanium (Ge).
- Semi-conducteurs intrinsèques composés binaires (constitués de deux types d'atomes différents).  
Exemples : Phosphure de gallium (GaP), Oxyde cuivrique CuO.

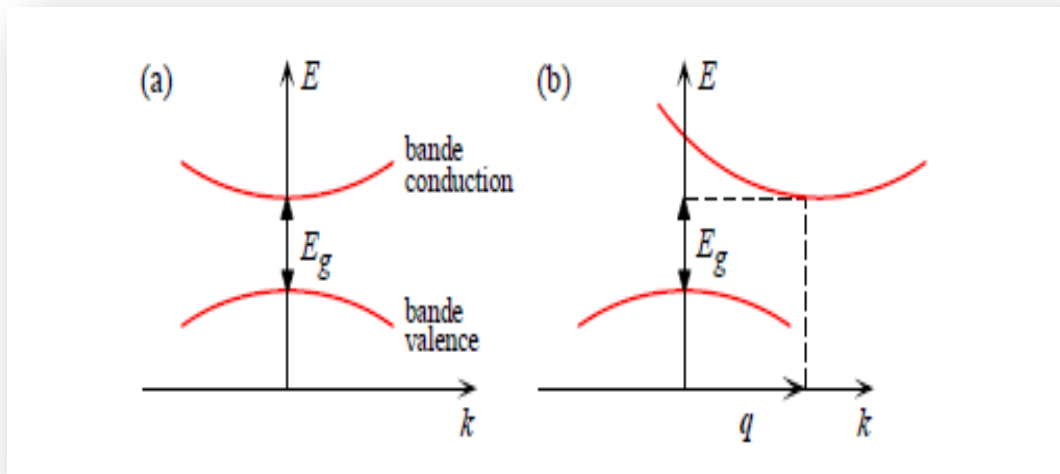
On trouve aussi d'autres types de semi-conducteurs composés, ceux composés de trois atomes différents sont appelés semi-conducteurs ternaires et ceux composés de quatre atomes différents appelés semi-conducteurs quaternaires.

### I.1.1 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect

Un semi-conducteur à gap direct est un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction ; c'est-à-dire au même vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

Un semi-conducteur à gap indirect est un semi-conducteur pour lequel le maximum de la bande de valence est décalé par rapport au minimum de la bande de conduction ; c'est-à-dire que les deux extrema ne correspondent pas au même vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

La Figure. 1.2 montre la structure schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).



**Figure I.2** Structures schématiques d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b) [2].

### I.1.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques qui permettent de modifier le nombre de porteurs libres et lui confèrent des propriétés électriques et optiques adaptées aux applications souhaitées tout en choisissant le type de conduction:

a) **Semi-conducteur extrinsèque type P** : c'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteur. Ces impuretés sont ainsi appelées par ce qu'elles acceptent un électron de la couche externe pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. La conduction dans ce cas est réalisée par les trous.

b) **Semi-conducteur extrinsèque type N** : c'est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneur. Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles cèdent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. Ce type d'impuretés privilégie la conduction par électrons plutôt que par les trous.

## I.2 Les nanomatériaux

La nanotechnologie est la manipulation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Les nanomatériaux sont constitués de structures dont les dimensions sont typiquement comprises entre 1 et 100 nm. Un nanomètre représente un milliardième de mètre (ou  $10^{-9}$  m). A cette échelle, les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques, biologiques et/ou chimiques très différentes de celles des mêmes matériaux à des tailles plus grandes, ce qui ouvre un éventail de nouvelles possibilités sur le plan technologique.

La taille des nanoparticules a un effet considérable sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés thermiques, électroniques, magnétiques et optiques du matériau. Plus les nanoparticules ont des tailles réduites plus le rapport surface/volume est élevé. Dans ce cas, le nombre d'atomes se trouvant à la surface de la nanoparticule devient comparable à celui des atomes de volume.

La **Figure I.3** montre une image illustrant la comparaison entre des divers objets d'origine naturelle et des matériaux synthétisés à différentes échelles.

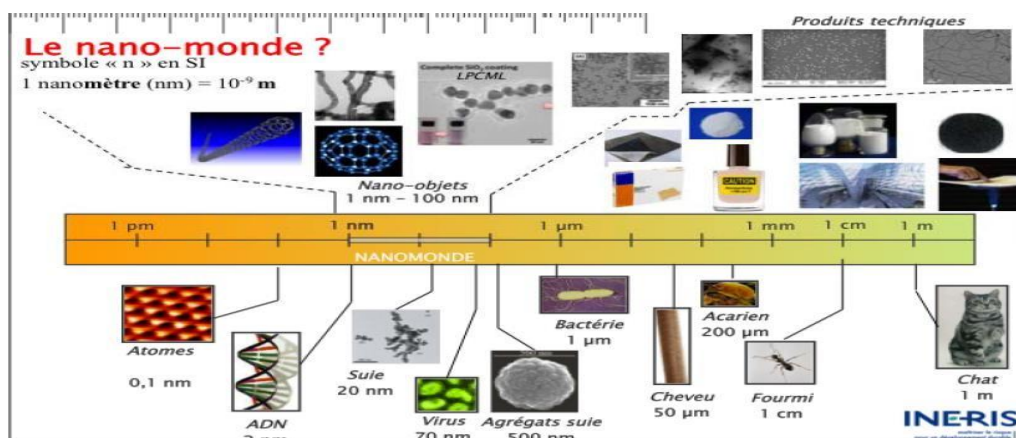


Figure I .3 : Le nano-monde [3]

### I.2.1 Propriétés des nanomatériaux

#### a. Propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules [4].

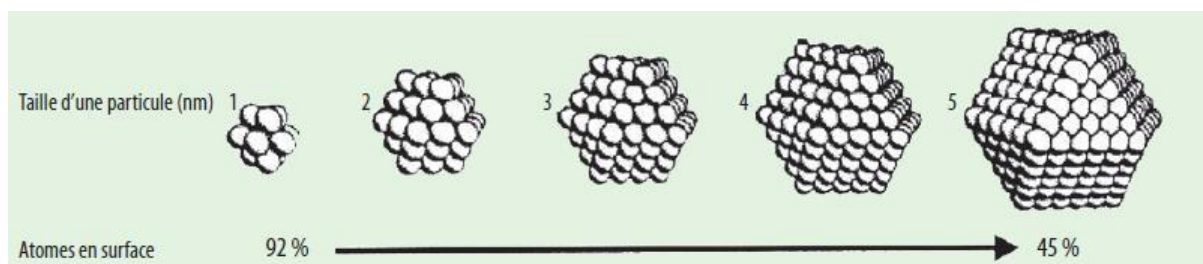
#### b. Propriétés de surface

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

À titre d'exemple, pour une nanoparticule de forme supposée sphérique la dispersion de ces nanoparticules à la surface passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm. Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. L'effet de surface est plus dominant que l'effet de volume [5].

#### c. Propriétés optiques

La faible taille des nanoparticules, quand celle-ci est comparable ou inférieure à la longueur d'onde de Broglie, confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Il est également possible de modifier la couleur d'un matériau en jouant sur la taille et la forme des particules [6]. Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'excitation collective des électrons de conduction résultant de l'interaction avec le rayonnement électromagnétique. Ces propriétés sont observées dans les particules d'or, d'argent et de cuivre, à cause de la présence d'électrons de conduction. Le champ électrique du rayonnement incident provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans la particule. Pour compenser cet effet, une force se crée dans la nanoparticule, à une fréquence de résonance unique [7]. La différence d'énergie entre le maximum de la bande valence (BV) remplie d'électrons et le minimum de la bande de la conduction (BC) vide, par le changement de la taille c'est-à-dire l'énergie de la bande interdite augmente à mesure que la taille des particules des nanomatériaux semi-conducteurs diminue. Ajouter quelques phrases sur l'effet de la taille sur le gap d'un semi-conducteur. La figure I.4 montre la proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule.

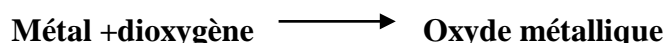


**Figure I.4** Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule [8].

### I.3 Les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [9]. Un métal est malléable et ductile; il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse[10].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donnent un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes (surtout sous forme de nanoparticules) est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiables[11].

#### I.3.1 Définition des oxydes métalliques

Un oxyde métallique, en général, est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_1xM_2yO_z$ ), où M est le symbole chimique de l'atome du métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène. "x", "y" et "z" sont des entiers naturels.

#### Exemples:

- Oxyde d'Aluminium:  $Al_2O_3$ , alumine.
- Oxyde de Zinc:  $ZnO$ .
- Oxydes de Cuivre:  $CuO$  (oxyde cuivrique) et  $Cu_2O$  (oxyde cuivreux).
- Oxyde d'étain:  $SnO_2$ , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum:  $BaTiO_3$ .

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

Les deux types d'oxydes métalliques

### I.3.2 Oxydes métalliques de type n et de type p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau I.1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus comme étant relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme des capteurs d'oxygène à haute température [11,12 ,13]. La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables qui ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

**Tableau I.1** : Liste des principaux oxydes métalliques.

| Oxydes métalliques de type n   | Oxydes métalliques de type p |
|--------------------------------|------------------------------|
| SnO <sub>2</sub>               | CuO                          |
| WO <sub>3</sub>                | PdO                          |
| ZnO                            | NiO                          |
| TiO <sub>2</sub>               | Cu <sub>2</sub> O            |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AgO                          |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | BaTiO <sub>3</sub>           |

### I.3.3 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories: Les oxydes métalliques simples qui sont constitués par un métal comme :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , .... et les oxydes métalliques mixtes qui sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme:  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,....

### I.4 L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 29$  de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +1 (I) et +2 (II). Il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages (les cupro-alliages). Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivrique( $\text{CuO}$ ) et l'oxyde cuivreux( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallins aussi différentes.

### 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 ( $\text{CuO}$ ) ou la ténorite. Ces deux oxydes présentent respectivement une couleur rouge et noir. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle [14].

#### I.5.1 L'oxyde cuivrique $\text{CuO}$

L'oxyde cuivrique est un semi-conducteur I-VI, naturellement de type P. Il dispose d'une bande interdite d'énergie de 1.4 à 1.9 eV [15,16]. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de  $0.60 \text{ A.m}^2$ .

##### I.5.1.1 Propriétés de l'oxyde cuivrique $\text{CuO}$

###### a) Structure cristallographique:

L'oxyde  $\text{CuO}$  ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition  $3d$  par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation de  $1330^\circ\text{C}$ . Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure.5). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  avec des paramètres de maille définis dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Données cristallographiques de la ténorite [17].

| CuO                                                  |              |
|------------------------------------------------------|--------------|
| Groupe d'espace                                      | $C2/c$       |
| Paramètre de maille (Å)                              | $a = 4.6883$ |
|                                                      | $b = 3.4229$ |
|                                                      | $c = 5.1319$ |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                             | 81.22        |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 12.21        |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                | 6.505        |
| Z                                                    | 4            |

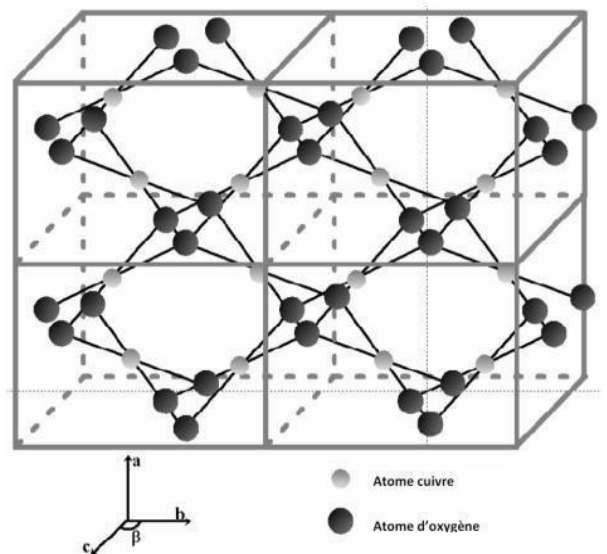
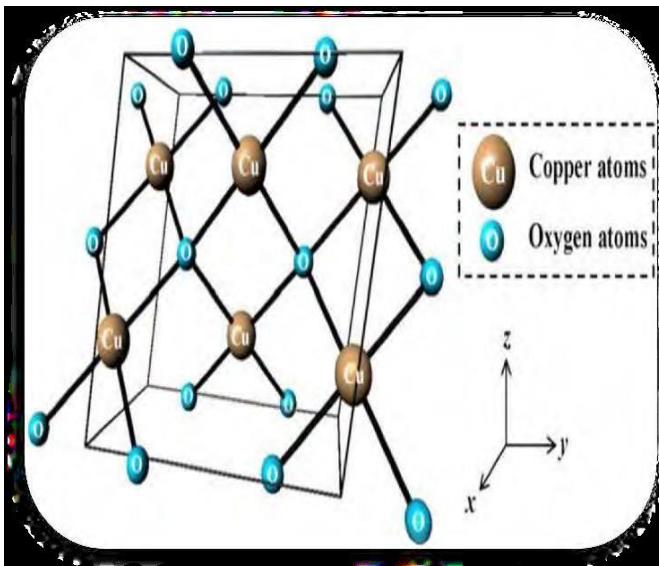


Figure I .5.La structure cristalline de CuO [17].



## b) Propriétés physiques et optiques de CuO

Dans le Tableau I.3 suivants sont données quelques propriétés physiques de CuO.

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés physiques de CuO [18].

| Propriété                           | valeur                         |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Paramètre de maille</b>          | a=4.68Å<br>b=3.42Å<br>c=5.12 Å |
| <b>Distance interatomique Cu-O</b>  | 1.95Å                          |
| <b>Distance interatomique O-O</b>   | 2.62Å                          |
| <b>Distance interatomique Cu-Cu</b> | 2.90Å                          |
| <b>Masse molaire</b>                | 79.55g/mol                     |
| <b>Masse volumique</b>              | 6.4 g/cm <sup>3</sup>          |
| <b>Température de fusion</b>        | 1330 °C                        |
| <b>Largeur de bande interdite</b>   | 1.4 Ev                         |
| <b>Apparence Solide</b>             | Noir                           |



**Figure I.6 :** Photographie d'une poudre noire de CuO.

La région d'absorption est dominée par le seuil d'absorption, qui est défini par la bande interdite du matériau. Par rapport au CuO massif, la bande interdite de nanostructures de CuO est déplacée vers le bleu, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV [19]. D'autre part, les chercheurs ont également rapporté une bande interdite plus grande allant jusqu'à 4,13 eV pour des points quantiques de 10 nm [20] et 3,02 eV pour des réseaux bien alignés de nano-plaquettes de CuO [21].

**Tableau I.4 :** Les propriétés électriques de CuO [22].

| Preparation methode | Crystallinity   | Conduction type | Resistivity (ohm .cm)        | Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> ) |
|---------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------------------|
| Sintering           | Polycrystalline | p-type          | 16 .0                        | 4.10 <sup>8</sup>                         |
| Sputtering          | Polycrystalline | p-type          | 10 <sup>-2</sup> -- 10       |                                           |
| Sintering           | Polycrystalline | p-type          | 2400 at 300 k<br>15 at 773 k |                                           |
| CVT                 | Single crystal  | p-type          | 2.10 <sup>9</sup>            |                                           |
| CVT                 | Single crystal  | p-type          | 10 <sup>9</sup>              |                                           |

### I.6 Applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses et elles concernent divers domaines de la technologie. On les trouve notamment en microélectronique, dans l'industrie photovoltaïque, les capteurs de gaz, anti corrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse et nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules qui peuvent prendre différentes formes. Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier représenter les caractéristiques suivantes:

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nano-structurés comme tous les nanomatériaux sont constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques[13]. L'oxyde de cuivre a deux phases importantes et thermodynamiquement stables : l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cuprite et l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) ténorite. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [23] qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des applications ont été envisagées dans les cellules solaires [24], les batteries [20], les supraconducteurs [25], les systèmes de stockage magnétique [26], les capteurs de gaz [27], la catalyse [28], les revêtements électro-chromes [29] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [30].

### I.7 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser des nanoparticules de  $\text{CuO}$  :

- Méthodes physiques : Evaporation et condensation, Pyrolyse LASER.
- Méthodes mécaniques : Mécano-synthèse.
- Méthodes chimiques : voie sol-gel, dépôt par bain chimique(CBD), la technique hydrothermale...etc.

Pour la préparation de nanoparticules semi-conductrices de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) nous avons choisi la synthèse par voie sol-gel que nous allons détailler ci-dessous.

#### I.7.1 Le procédé Sol-Gel

C'est une technique d'approche (Bottom-up) en phase liquide sans contraintes environnementales (ni température, ni pression). Elle est utilisée pour la synthèse des matériaux oxydes ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...) à partir de précurseurs initiaux. Ce procédé peut être aussi utilisé pour la synthèse de particules métalliques ou semi-conductrices dans une matrice d'oxyde[31].

- Le Sol est le nom de la solution colloïdale des particules de solide de quelques nanomètres de diamètre en phase liquide [32].

- Le Gel est un sol visqueux qu'on peut considérer comme un solide macromoléculaire immergé dans le solvant [32].

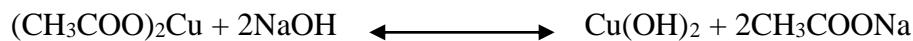
La synthèse par cette méthode fait intervenir les réactions d'hydrolyse et decondensation à partir de précurseurs, de solvants et d'eau. Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation sont influencées par plusieurs paramètres dont : [33]

- Le pH.
- Le solvant.
- Le taux d'hydrolyse (contenu en eau).
- La température.

Le principal bénéfice du procédé sol-gel est le degré de pureté et de l'uniformité des matériaux réalisés à basse température.

La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

➤ **Réaction d'hydrolyse**



➤ **Réaction de condensation**



### I.7.2 Processus de gélification, de vieillissement et de séchage

Le gel formé reste dans sa solution mère pendant plusieurs heures voire même plusieurs jours afin de former sa structure solide et d'améliorer aussi sa résistance mécanique.

Un sol se transforme en gel en passant par un point de gélification qui correspond au moment où la viscosité du gel est infinie. La réponse mécanique du gel est alors comparable à celle d'un solide. Le temps nécessaire pour cette transition d'état est appelé temps de gélification. Au cours du temps, le gel vieillit et le phénomène de polymérisation/réticulation conduit à la contraction du matériau et donc à l'expulsion d'une partie du solvant : c'est la Synérèse. Le séchage des gels peut avoir lieu en conditions supercritiques où l'on dépasse le point critique du solvant ; le gel est alors appelé aérogel. Ce type de séchage conduit à des matériaux très poreux. Lorsque le séchage a lieu en conditions atmosphériques, on parle alors de xérogel. Dans ce cas, la contraction se poursuit pendant le séchage du gel. Les réactions de condensation se poursuivent donc bien après la gélification [33], comme c'est schématisé sur la Figure I-7.

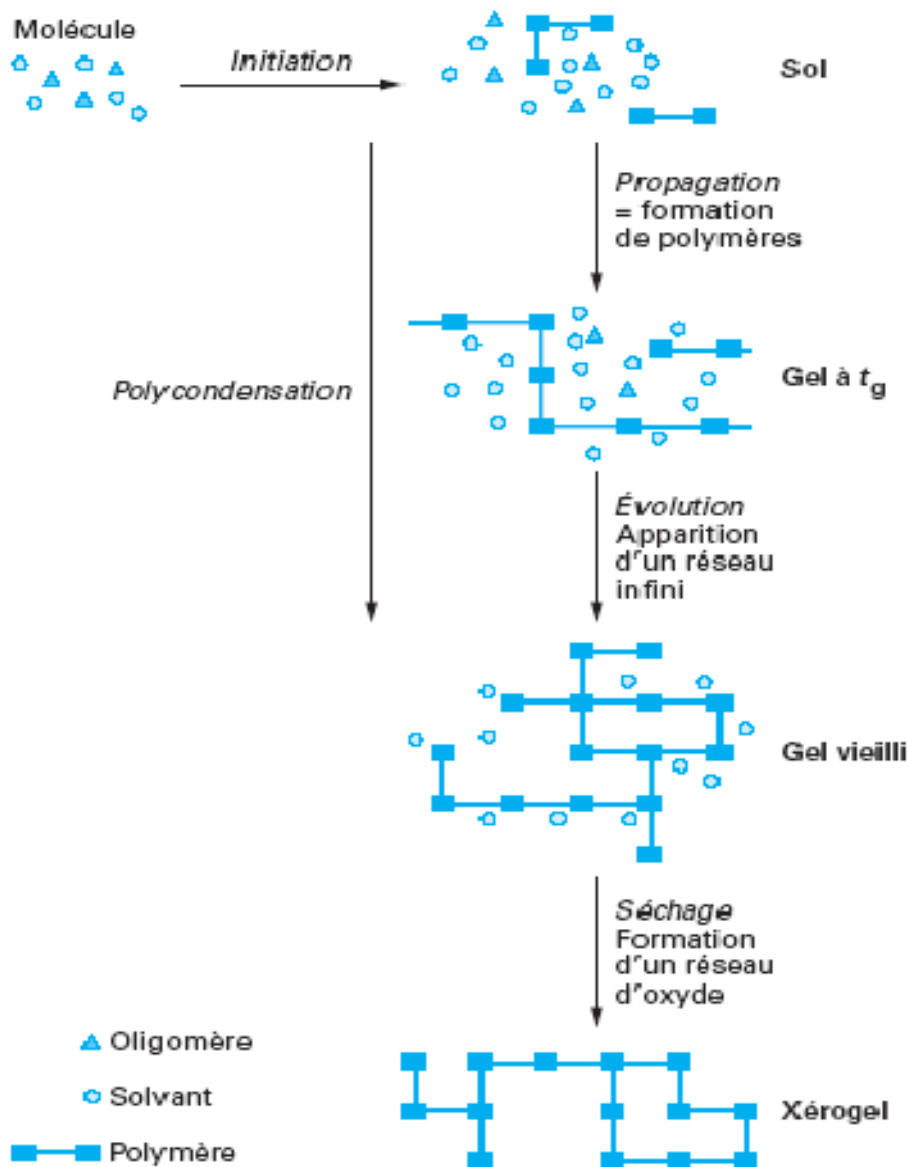


Figure I-7: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [34].

### I.7.3 Influence de pH

Le pH est un paramètre qui influe directement sur les réactions du procédé sol-gel ainsi que sur la structure du gel obtenu.

### I.7.4 Influence de la température

La température est un paramètre influençant dans les réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions sont accélérées avec l'augmentation de la température ; ce qui se traduit par une réduction du temps de gélification. L'équation suivante donne l'évolution du temps de gélification en fonction de la température [35] :

$$\frac{1}{T_g} = A e^{-\frac{E^*}{R_g T}}$$

Où:

$E^*$  est l'énergie d'activation, généralement comprise entre 10 et 20 Kcal/mole.

$T_g$  le temps de gélification.

$A$  est le facteur pré-exponentiel proportionnel ( $S^{-1}$ ), On peut le considérer comme une constante pour une réaction donnée.

$R_g$  est la constante des gaz parfaits.

**Références chapitre I**

- [1] J. Messier, Polymères organiques conducteurs et semi-conducteurs, Matériaux & Techniques, Vol. 79, N°3-4, pp. 37–40, Centre d'étude de Saclay, 1991.
- [2] Marius Grundmann, The physics of semiconductors, an introduction including nanophysics and applications, Berlin Heidelberg 2010.
- [3] M. Choi, P. Biswas, H. Fissan, D. Pui, Special issue on nanoparticles, Technology and Sustainable Development, 2003.
- [4] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, Surf. Sci. 526 (2003) 532-535.
- [5] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3836.
- [6] Eric Gaffet, Différents modes d'obtention des nanomatériaux, Conférence: Congrès annuel de la société se l'industrie Minérale, Lille, 2004.
- [7] M. Wautelet and D. Duvivier, The characteristic dimensions of the nanoworld, European Journal of Physics, 2007.
- [8] Kenneth J. Klabounde, Ryan M. Richards, Nanoscale materials in chemistry, Second edition, 12 octobre 2009.
- [9] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, 1<sup>er</sup> édition, Technique et documentation, (1978).
- [10] H. James, K. Ellen, K. Richard, P. André, F. Jean, Livre de Chimie inorganique, Édition « C », université Deboeck, 1996.
- [11] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Department of Micro-and Optoelectronics, Technical University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova, (2007).
- [12] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nano particulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier France (2009).
- [13] P. T. Moseley, B. C. Tofield, Solid states gas sensors, 245p, Bristol, 1987.
- [14] I. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Q. Bao, H. Gong, Multifunctional CuO nanowires devices :p-type field effect transistors and selective CO gas sensors, Nanotechnology 20 (2009) 085203.
- [15] L. Wang, Preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films, Thèse de Doctorat Texas Arlington USA, 2006.

- [16] SunhoJeong, Kyoohewoo, Dongjo Kim, Soonkwon Lim, Jang Sub Kim, Hyunjung Shin, Younan Kia, Joocho Moon, Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing, *Journal of Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 679-686.
- [17] S. Sabbaghi et al, "Effect of temperature and time on morphology of CuO nanoparticles during synthesis", In. *J. Nano Dimens.* 3 (1) (2012) 69-73.
- [18] G.Xiao, P.Gao, L.Wang, Y.Chen, G.Zhang, Y.Wang, Ultrasonochemical assisted synthesis of CuO nanorods with high hydrogen storage ability, *Journal of Nanomaterials*, (2011) 1-6.
- [19] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 24 (2007) 172–179.
- [20] K. Borgohain, S. Mahamuni, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1220–1223.
- [21] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6088-6182.
- [22] Amina Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Thèse Doctorat, Université de Aix-Marseille, 05 Juillet 2013.
- [23] Balamurugan B, and Mehta B.R., Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *Thin Solid Films* 396 (2001) 90-96.
- [24] L. M. Wong, S. Y. Chiam, J. Q. Huang, S. J. Wang, J. S. Pan, W. k. Chim, « Growth of Cu<sub>2</sub>O on Ga-doped ZnO and their interface energy alignment for thin film solar cells », *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 033702.
- [25] Ya-Nan Chang, Mingyi Zhang, Lin Xia; Jun Zhang, Gengmei Xing, The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles, *Materials* (1996-1944). Dec2012, Vol. 5 Issue 12, p2850-2871. 22p. 3 Diagrams.
- [26] N.V.Suramwar, Synthesis and catalytic properties of nano CuO prepared by soft chemical method, *Int. J. Nano. Dimens.* 3(1) (2012) 75-80.
- [27] Dong Ick Son, ChanHo You, Tae Whan Kim, "Structural, optical and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid thermal synthesis process", *Applied Surface Science* 255 (2009) 8794-8797.
- [28] Mohammed Cherif Benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium à différentes températures et épaisseurs, Thèse de Magistère, Université de Constantine (2011).
- [29] B. Jennifer, de la synthèse d'une molécule organique fluorescente à l'élaboration des nanoparticules hybrides cœur coquille, Thèse Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble France, 2013.



- [30] Mathieu Quintin, Synthèse et caractérisation des nanoparticules et nanocomposites et étude de leur comportement vis à vis de l'insertion électrochimique de lithium, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2006.
- [31] Massimo Gueglielmi, Guido Kikelbick and Alessandro Martucci, "Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies", Springer-Verlag, New York, 2014.
- [32] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applicatios, Adv. Mater. 18(21) (2006) 2807-2824.
- [33] Ouaret Abdel Ghani, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel", Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2017.
- [34] Dossier technique, Le procédé sol gel. <http://rescoll.fr/blog/wpcontent/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>. Consulté le 22/05/2022.
- [35] Mehnana Abderrazak, "Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ZnS dopées au manganèse et insérées dans la silice", Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2018.

**CHAPITRE II**  
**SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

## **II-Synthèse et techniques de caractérisation**

Dans le présent chapitre, nous allons d'abord détailler la procédure de synthèse par sol-gel de nos échantillons. Ensuite, une description des techniques de caractérisation utilisées sera présentée.

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

#### **II.1.1 Produits chimiques**

Le travail expérimental présenté dans ce mémoire requiert des produits chimiques pour procéder à la synthèse. Une partie des produits chimiques a été fournie par le département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia. Une autre partie a été obtenue au niveau du Laboratoire de recherche de Génie de l'Environnement (LGE), Université de Bejaia. L'élaboration des poudres a été effectuée au Laboratoire de recherche de Génie de l'Environnement (LGE). La liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos échantillons est présentée dans le Tableau II-1.

**Tableau II-1.** Produits chimiques utilisés dans la synthèse.

| Nom de produit                | Formule                                                     | Masse molaire<br>g/mol | Etat    |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------|---------|
| Acétate de cuivre monohydrate | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 199,65                 | Solide  |
| Nitrate de cuivre             | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                                  | 187,56                 | Solide  |
| Acide acétique glacial        | $\text{CH}_3\text{COOH}$                                    | 60,05                  | Liquide |
| Acétone                       | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$                              | 58,08                  | Liquide |
| Ethanol absolu                | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$                              | 46                     | Liquide |
| Hydroxyde de Sodium           | $\text{NaOH}$                                               | 39,99                  | Solide  |
| Acide chlorhydrique           | $\text{HCl}$                                                | 36,46                  | Liquide |
| DEA                           | $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$                        | 105,14                 | Liquide |
| PVP                           | $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$                         | (monomère)             | Solide  |
| PEG 6000                      | $\text{C}_2\text{N}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$           | 5000-7000              | Solide  |
| Eau distillée                 | $\text{H}_2\text{O}$                                        | 18                     | Liquide |

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

##### **a) Verrerie principalement :**

- Des Béchers.

- Pipettes.
- Fioles.
- Tubes à essai.
- Lames de verre (substrats).
- Flacons.
- Boîtes de pétri.

### **b) Accessoires :**

- Agitateurs magnétiques chauffants.
- Agitateur magnétique à température contrôlée (sonde).
- Barreaux magnétiques pour l'agitation de solution.
- Etuve.
- Balance.
- Mortier en agate.

## **II.2. Préparation des solutions primaires**

### **a. Acétate de cuivre $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$**

On dissout 3,993g d'acétate de cuivre dans 75ml d'eau distillée. La solution résultante est complétée à un volume 100ml avec l'eau distillée puis agitée pendant 20 min à la température ambiante. On obtient ainsi une solution primaire homogène de concentration  $C=0,2\text{mol/l}$ . Cette solution contient le précurseur de Cu.

### **b. Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$**

Une masse de 4,832g de nitrate de cuivre est dissoute dans l'eau distillée de façon à obtenir un volume de 100ml. Cette solution est ensuite agitée pendant 20min à la température ambiante. La solution primaire obtenue a une concentration  $C = 0,2\text{mol/l}$ .

### **c. Hydroxyde de Sodium $\text{NaOH}$ 4M.**

Une masse de 16g de grains de NaOH est dissoute dans l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 100 ml. On met la solution sous forte agitation jusqu'à pleine dissolution des grains. La solution obtenue a une concentration approximative  $C = 4 \text{ mol/l}$ .

### **II.3.Synthèse des poudres du CuO**

Dans un bécher de 150 ml on verse 100 ml de la solution Acétate de cuivre (ou de nitrate de cuivre). A l'aide d'une pipette, on ajoute 1 ml d'acide acétique glacial sous forte agitation magnétique à la température ambiante. On augmente la température jusqu'à  $T=70^{\circ}\text{C}$  (sous agitation magnétique). Ensuite, on ajoute 15 ml de NaOH 4M goutte à goutte et sous forte agitation. Après 30min de chauffage et d'agitation, on observe un précipité noir correspondant à la formation de l'oxyde cuivrique CuO. La couleur de la solution passe du bleu au vert puis finalement au noir.

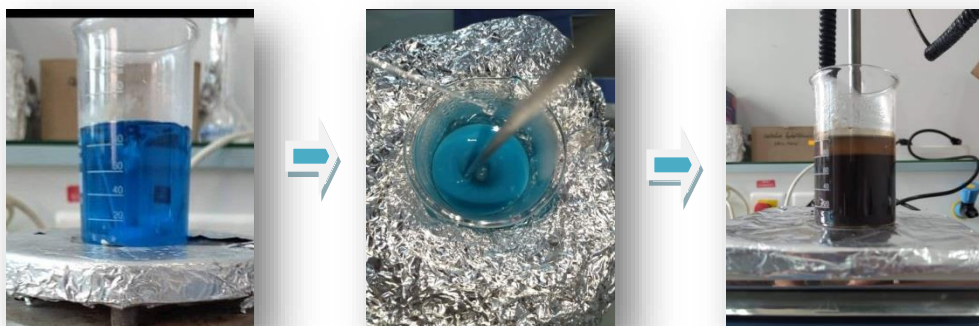
Pour étudier l'effet de la température, on refait la même procédure pour la solution d'acétate de cuivre mais en changeant le paramètre de température ( $T = 60^{\circ}\text{C}$  et  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ).

Pour étudier l'effet du stabilisant, on refait la même procédure de préparation, mais en ajoutant goutte à goutte sous agitation une quantité de stabilisant [PVP (1/1) & (1/2) ; PEG (1/1) & (1/2) ; DEA (1/1)] à température  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Le tableau II-2 présente les quantités (g) du stabilisant ajouté dans 100 ml de la solution d'acétate de cuivre 0,2 M.

**Tableau II-2.**Quantité (en grammes) du stabilisant ajouté à 100ml de la solution.

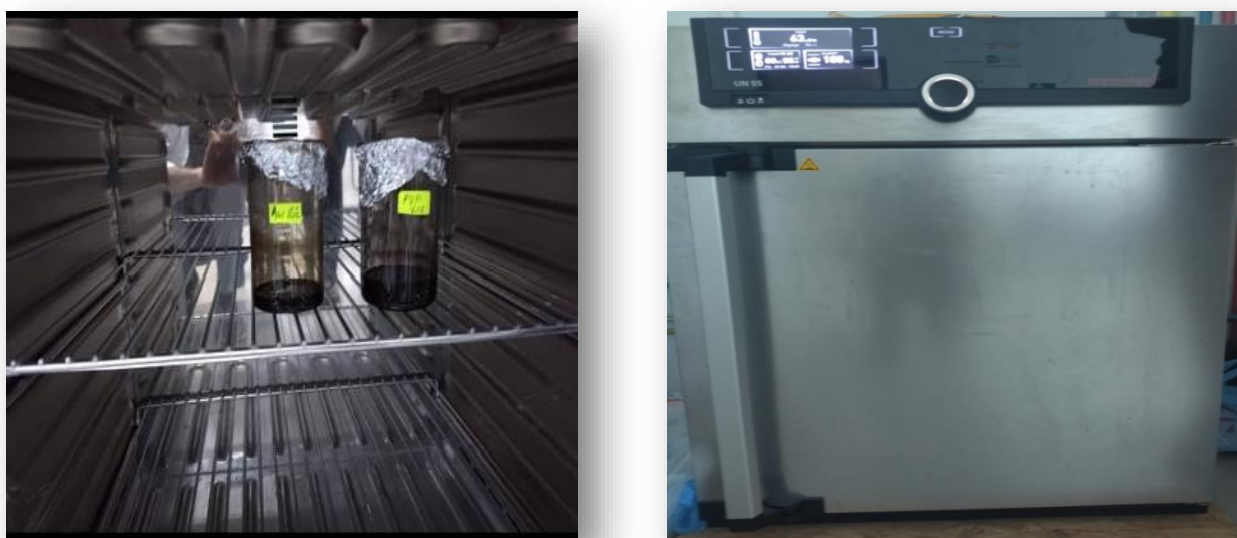
|                |               |
|----------------|---------------|
| <b>PVP 1/1</b> | <b>2,2228</b> |
| <b>PVP ½</b>   | <b>1,1114</b> |
| <b>PEG 1/1</b> | <b>0,8810</b> |
| <b>PEG ½</b>   | <b>0,4405</b> |
| <b>DEA 1/1</b> | <b>2,1028</b> |

La figureII-1 présente des photographies des différentes étapes de formation de CuO. Nous pouvons constater la couleur noire de la solution finale avec le précipité de CuO.



**Figure II.1** Photographie montrant respectivement (de gauche à droite) les étapes de synthèse de CuO.

Après chaque élaboration, on laisse les solutions se refroidir pour permettre la précipitation complète de CuO. On met ensuite les solutions finales dans une étuve pour l'évaporation de H<sub>2</sub>O à une température de 50°C pendant 24h. La figure II-2 montre une photographie de l'étuve de séchage utilisé.



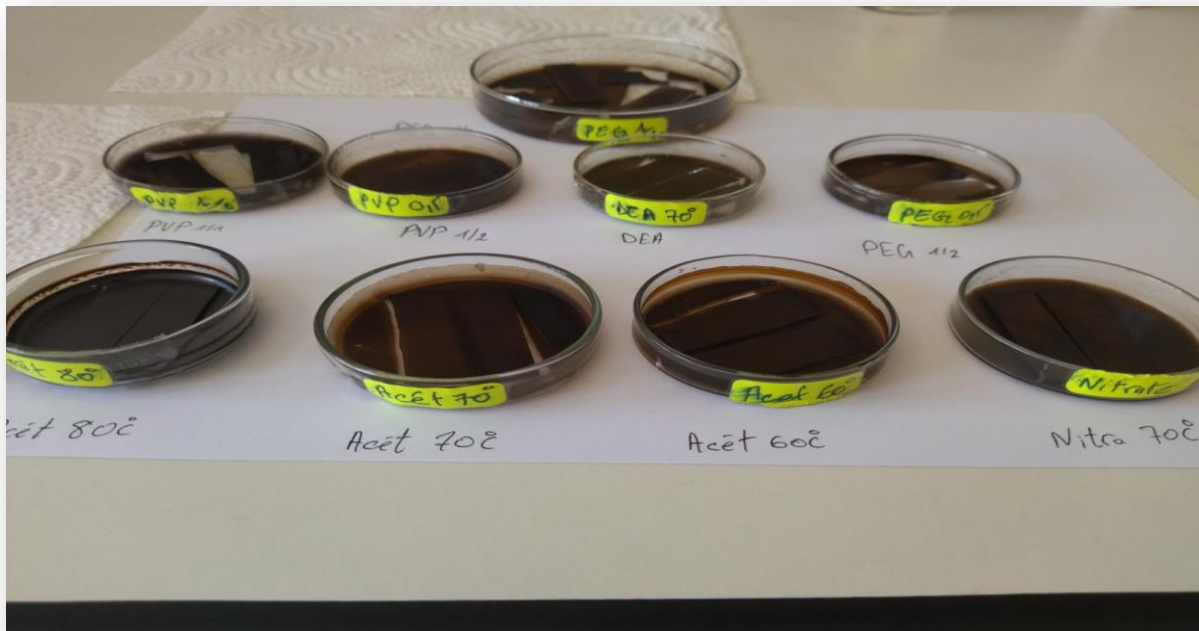
**Figure II-2** Photographies intérieure et extérieure de l'étuve de séchage utilisée.

Une fois les solutions séchées, on récolte les poudres de CuO qui sont broyées à l'aide d'un mortier en agate. La Figure II-3 montre une photographie d'une poudre broyée.



**FigureII-3** Photographie d'une poudre broyée.

Pour les mesure d'absorption UV-visible, on disperse les poudres dans l'eau sous ultrasons puis on plonge dans des boîtes de pétri contenant ces dispersions des lames en verre. Après évaporation de l'eau, on obtient des couches 'minces' d'oxyde cuivrique CuO comme montré dans la FigureII-4.



**FigureII-4** Photographie montrant les lames de verre après le dépôt de CuO.

### II.4. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principes de fonctionnement de ces techniques en indiquant les conditions et le principe de la mesure pour chaque méthode. Nous avons utilisé trois techniques de caractérisation qui sont :

- ❖ La diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ La spectroscopie d'absorption infrarouge.
- ❖ La spectroscopie UV-Visible.

#### II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive et applicable sur des petites quantités de matière. Cette technique est très importante car elle permet d'identifier les phases cristallines de l'échantillon. Elle donne particulièrement des informations sur sa pureté, sa cristallinité, les valeurs des paramètres cristallographiques et la structure cristalline. Elle permet aussi d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

##### II.4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X sur poudre

###### a) La 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 [1].

###### b) Principe de fonctionnement de la DRX

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 ; leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laue. Debye et Scherrer introduisent en 1916 la méthode de diffraction par les poudres [2].

Le principe consiste à irradier un échantillon cristallin à l'aide d'un rayonnement X et de mesurer l'intensité des rayons diffractés à une position angulaire  $2\theta$  par rapport au faisceau



incident comme le montre la Figure II.5 ci-dessous. Un balayage des angles est alors effectué. A une position angulaire  $\theta$  correspondant à une famille de plans (hkl) pour lesquels la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée [3].

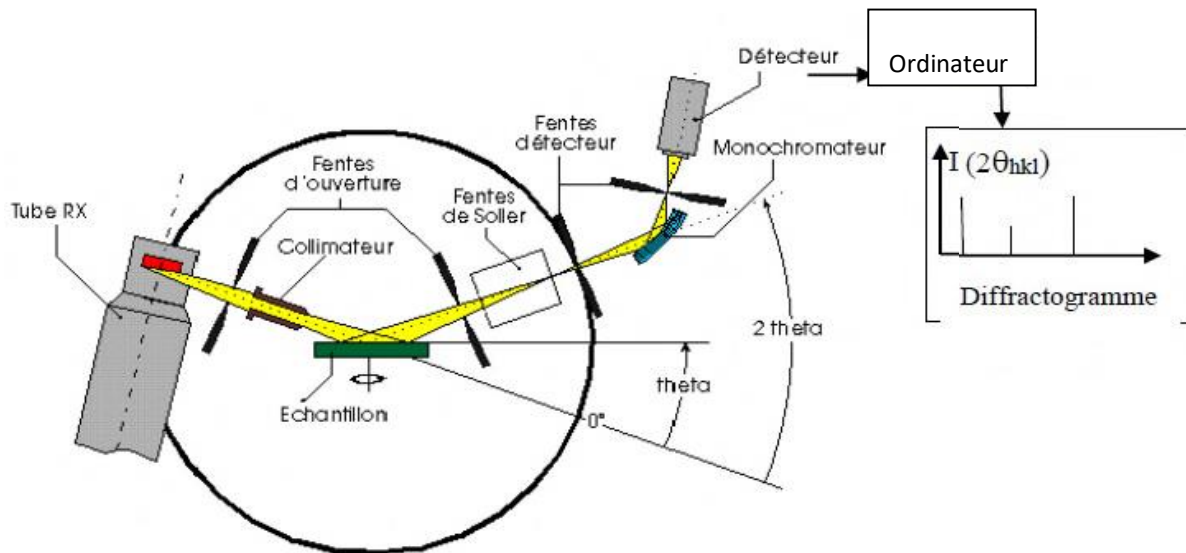


Figure II.5 : Schéma principal du montage d'un diffractomètre [4].

Un faisceau de rayons X, ayant une longueur d'onde  $\lambda$  est dirigé sur l'échantillon de poudre, qui est considéré comme étant un très grand nombre de cristallites (une cristallite étant une partie de l'échantillon décrite par un réseau cristallin unique) ayant des orientations aléatoires. Ce faisceau est diffracté par chaque famille de plans atomiques qui présentent un angle d'incidence vérifiant la condition de Bragg. Cet angle s'appelle angle de Bragg.

#### II.4.1.2 La loi de Bragg

Les conditions nécessaires pour l'interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

$n$  : nombre entier positif qui désigne l'ordre de la diffraction.

$\Lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires.

$\Theta$  : angle entre les rayons X et le plan réflecteur.

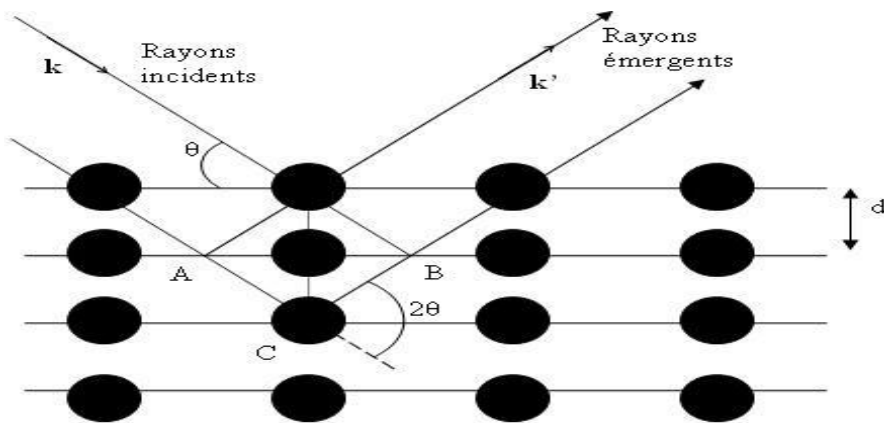


Figure II.6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires [4].

### II.4.1.3 Description du montage Bragg-Brentano

C'est un 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 de montage [5]. La Figure II.7 montre le schéma de la géométrie Bragg-Brentano  $\theta-\theta$ .

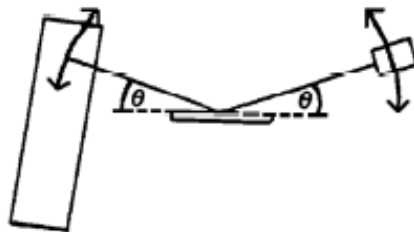


Figure II.7 : Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta-\theta$  [4].

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  $(\theta-2\theta)$  [6]. 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. La Figure II.8 montre le schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta-2\theta$ .

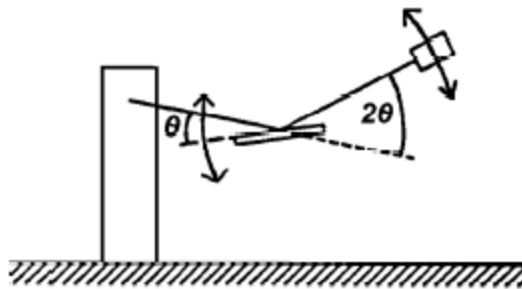


Figure II.8: Schéma simplifié de la géométrie Bragg-Brentano de type  $\theta-2\theta$  [4].

#### II.4.1.4 Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [7]. La Figure II.9 présente l'illustré qui montre la définition de  $\theta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II. 2})$$

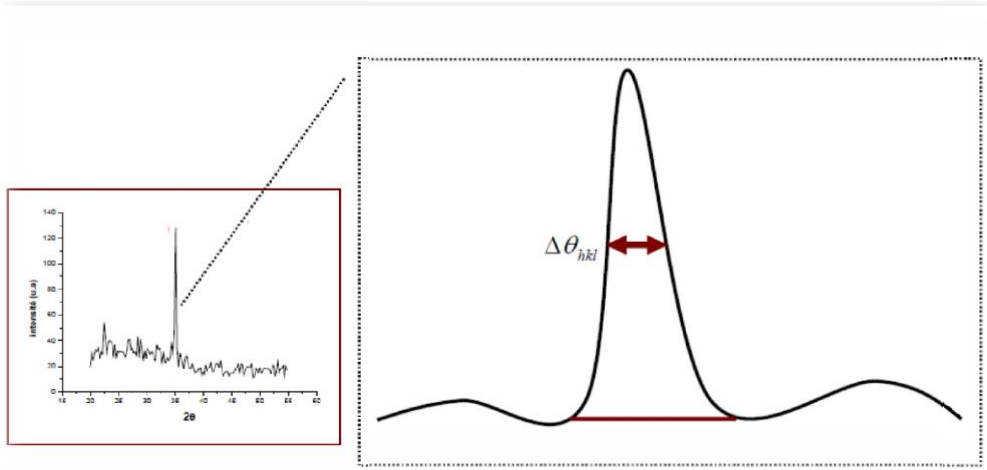
Où :

D : est la taille des grains.

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

$\theta$  : est l'angle de diffraction.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians. est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians.



**Figure II.9:** Illustration montrant la définition de  $\theta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [8].

#### II.4.1.5 Conditions de diffraction

Pour une diffraction idéale, on peut citer les conditions suivantes [9]:

- Le faisceau de rayons X est strictement monochromatique l'ordre tridimensionnel du volume diffractant est parfait
- les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant adjacents.
- l'appareillage est parfait.

En réalité, les conditions géométriques de diffraction ne sont jamais satisfaites :

- Le faisceau incident comporte une divergence et une dispersion.
- l'ordre tridimensionnel est perturbé par la présence d'imperfections dans le réseau cristallin provenant des défauts d'empilement ou des déformations de réseau tels que les dislocations ou les contraintes ou micro-contraintes ou encore les défauts plans.
- la dimension des cristallites ne peut être infinie, c'est l'effet de taille.
- les aberrations instrumentales influent sur la position et la forme des raies de diffraction.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractomètre de type (Empyrean PANalytical) comme montré sur la Figure II.10.



**Figure II.10 :** Photographie du diffractomètre utilisé.

### II.4.2 Spectroscopie Infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu. La position d'une bande d'absorption donnée dépend de la masse des atomes mis en jeu et de la force de la liaison [10,11].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

De ce fait, l'énergie du rayonnement infrarouge se trouve diminuée après l'interaction. Ceci conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie.

## CHAPITRE II : SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

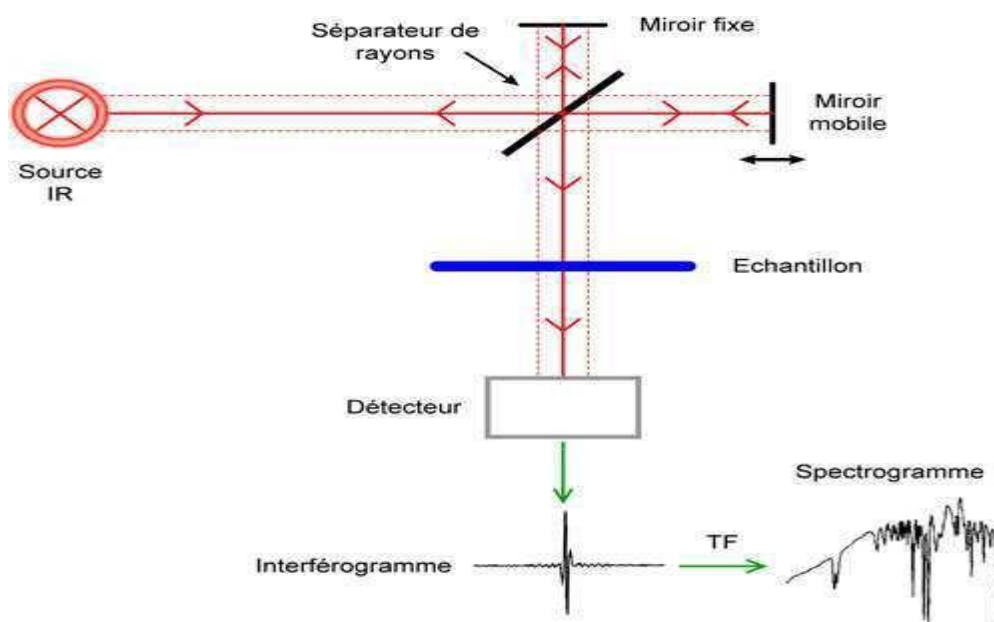
Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Dans le présent travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type IRAffinity-1 de Shimadzu (Figure II.11).



**Figure II.11** : Photographie du spectroscope FTIR utilisé.

La Figure II.12 ci-dessous montre le schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.



**Figure II.12**: Schéma de principe de la technique FTIR[12].

### II.4.3 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse optique non-destructive permettant d'étudier la réflexion, la transmission et l'absorption des matériaux. Elle permet 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. Elle constitue aussi un outil puissant dans la caractérisation des nanoparticules. Cette technique enregistre les transitions électroniques entre un état fondamental et un état excité lorsque le matériau est soumis à une radiation électromagnétique (Figure II.12).

Domaine spectral :

Visible : 800nm – 400nm.

Proche UV : 400nm – 200 nm.

UV –lointain : 200nm – 10nm.

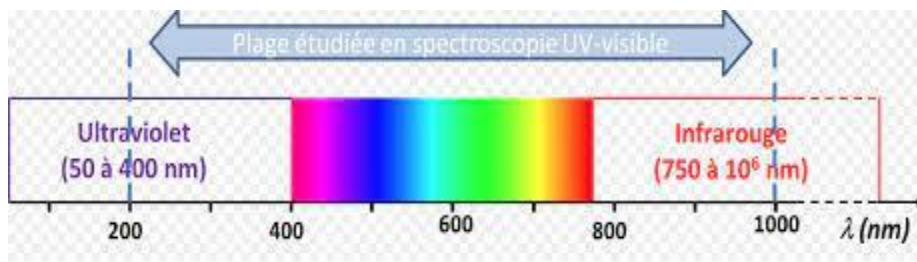


Figure II.13: Domaine spectrale du rayonnement électromagnétique[13].

#### II.4.3.1 Les différentes configurations des spectromètres UV-Visible

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

#### II.4.3.2 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'onde 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 (Figure I.13). Enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité, en sortie par rapport à l'intensité d'émission [14].

### II.4.3.3 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  $I_{0\lambda}$ , et l'intensité énergétique transmise  $I_{t\lambda}$  :

$$A_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} \right) = \log_{10} \left( \frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (\text{II.3})$$

La transmittance et l'absorbance sont sans unités et la transmittance  $T_\lambda$  est souvent exprimée en % [15].

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) [16] :

$$T_\lambda = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.4})$$

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 [17] :

$$\alpha = 2,303 A_\lambda / d \quad (\text{II.5})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (\text{II.6})$$

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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la valeur  $E_g$  de la bande interdite peut être déterminée à partir de la loi de Tauc suivante [17,18] :

$$(A_\lambda h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{II.7})$$

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  $E_{g\lambda}$ .



La Figure II.14. montre le Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

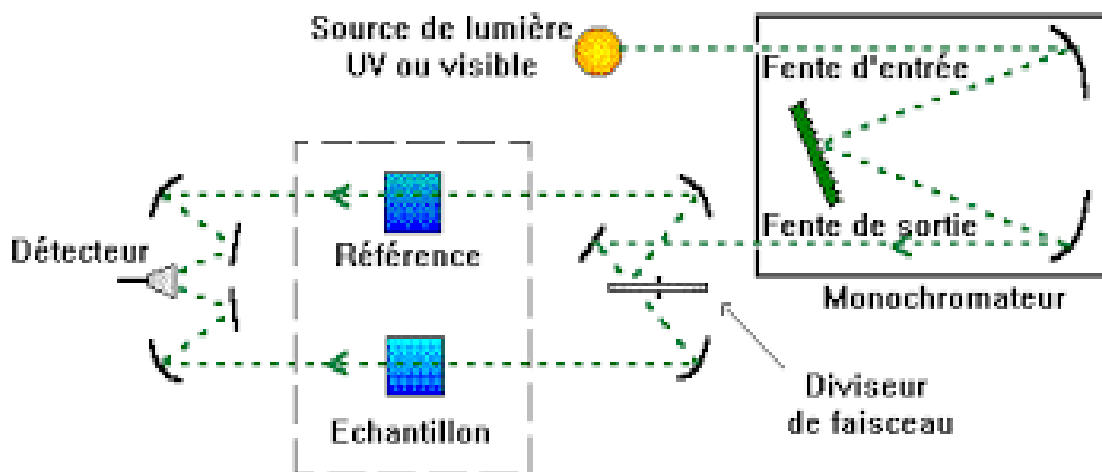


Figure II.14: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau[19].

Dans le présent travail, nous avons utilisé un spectromètre de type SPECORD 200 comme présenté sur la Figure II.15.



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

Références chapitre II

- [1] A. J. C. Wilson, International Tables for Crystallography, Volume C : Mathematical, Physical and Chemical Tables, 3rd Edition by E. Principe (January 31, 2004).
- [2] R.J.Nemanich, S.A.Solin, R. M.Martin, Phys. Rev. B23 (1981) 4963.
- [3] A.Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation Pour la préparation de nano-composite de polyéthylène/montmorillonite », Thèse de Maîtrise en Sciences, Université Laval Québec, Canada 2006.
- [4] <https://www.mines-stetienne.fr> : Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de saint Etienne, Cours sur les méthodes spectrométrique d'analyse et de caractérisation, diffraction des rayons X. Consulté le 23 mai 2022.
- [5] Jean P. Mercier, Gerlad Zembali, Wilfried Kurz, « Introduction à la science des matériaux ». Troisième édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1999.
- [6] Zater, Mounia. "Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2006.
- [7] H. Klug et al, X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, Wiley New York, (1974) 618.
- [8] H. Benamara, « Effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2013.
- [9] S. Bekhbekh, « Etude Structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique », Mémoire magister, Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [10] A. Djelloul, « Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS », Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2017.
- [11] K. Benyahia, « Contribution à l'étude de la fréquence et la fertilité des kystes hydatiques chez les ovins dans la région de Batna », Thèse de Doctorat Université Hadj Lakhdar-Batna, 2015.
- [12] Benjamin Vial, study of open electromagnetic resonators by modal approach. Application to infrared multispectral filtering, Thèse Doctorat présentée à l'école Centrale MARSEILLE, avril 2013.

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

- [13] D. Benerro, P. Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Dossier technique de l'ingénieur, pages 1-20, 2007.
- [14] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [15] A. Bernard, S. Clede, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Querrad, Techniques expérimentales en chimie, Dunod Paris 2012.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] O. Darafat, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfate de zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

### Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation sur les poudres d'oxyde cuivrique (CuO) élaborées par la technique sol-gel avec différents paramètres.

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 la transmission et le gap optique.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour l'obtention des informations sur la nature des liaisons chimiques et pour l'identification des composés.

Ce chapitre comporte trois parties principales :

- La première partie concerne la caractérisation structurale (identification des phases, interprétation des spectres DRX et calcul de la taille des cristallites).
- La deuxième partie concerne l'analyse par UV-Visible.
- La troisième partie concerne l'analyse par FTIR des espèces moléculaires.

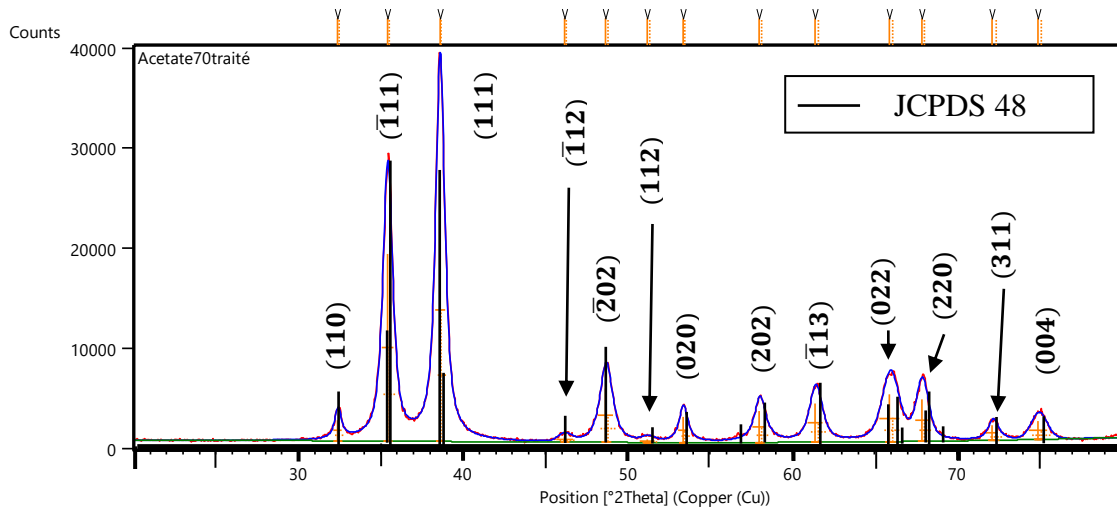
#### III.1 Caractérisation structurale par DRX.

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 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 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 références [1].

### III.1.1 Indexation des pics de diffraction.

Le spectre de diffraction dans l'intervalle  $2\theta$  allant de 20 à 80° est présenté sur la Figure III.1 pour la poudre d'oxyde cuivrique élaborée à  $T = 70^\circ\text{C}$  avec l'acétate de cuivre comme précurseur de Cu. Les pics de la fiche JSPDS N° 48 1548 de CuO (Ténorite) sont représentés en barres noires. Le spectre présenté montre toutes les raies caractéristiques de la structure Ténorite de CuO. On remarque particulièrement les deux réflexions les plus intenses ( $\bar{1}11$ ) et (111). Aucune autre phase cristalline n'est détectée dans la poudre.



**Figure III.1:** Spectres DRX des poudres élaborées à 70 °C avec l'acétate de cuivre et après traitement à l'aide du logiciel High Score. En bleu le fit du spectre expérimental représenté en rouge. En noir, sont représentés les pics de la fiche JCPDS 48 1548.

Les pics de la Figure III.1 sont assez larges, Ceci montre que les cristallites de CuO ont des tailles nanométriques. A partir de la position ( $38,6497^\circ$ ) et de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense ((111) ( $\text{FWHM} = 0,6683$ )) on calcule la taille moyenne des cristallites de CuO en utilisant la formule de Scherrer du chapitre II. On trouve alors 12,66 nm.

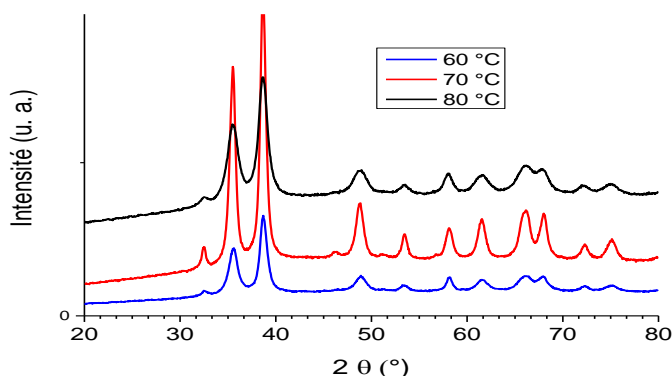
### III.1.2 Interprétation des spectres DRX

La température, le type de précurseur et le contenu en stabilisant sont les paramètres qui ont été étudiés dans la caractérisation des nanostructures de CuO.

#### III.1.2.1 Effet de la température d'élaboration

Nous avons considéré les valeurs de température 60, 70 et 80°C. La Figure III.2 montre les spectres DRX des poudres de CuO préparées à température (60,70 et 80°C). Nous constatons qu'à température de 70°C les pics sont plus intenses (par rapport à ceux de 60 et 80°C).

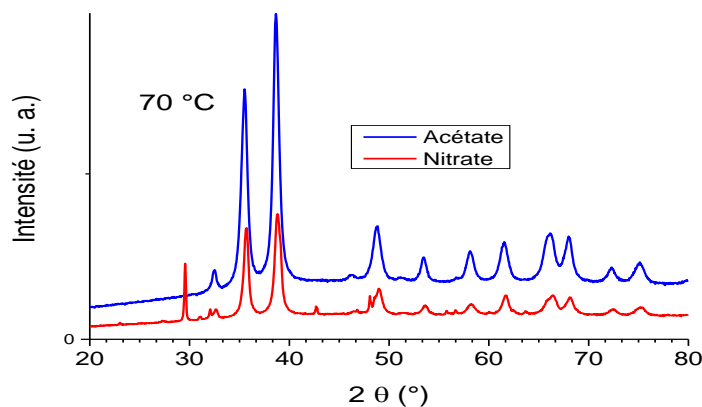
Les positions des pics restent pratiquement les mêmes pour les trois valeurs de températures. La formule de Scherrer donne respectivement comme tailles des cristallites 10,06, 12,66 et 7,98 nm à température (60-70 et 80). Nous pouvons donc conclure qu'aux températures 60 et 80 °C les nanoparticules sont un peu plus petites mais leur nombre est probablement plus réduit comparé au cas de 70 °C.



**Figure III.2 :** Spectres DRX des poudres de CuO préparées à températures (60, 70 et 80°C).

### III.1.2.2 Effet du précurseur de Cu

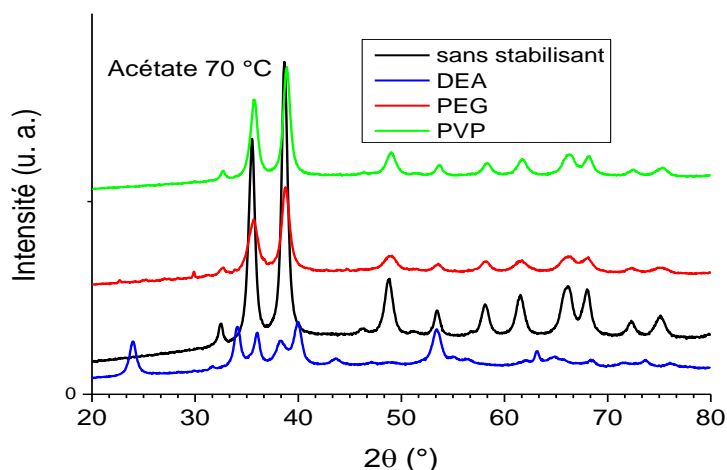
Nous avons considéré (à la température de 70 °C) deux types de précurseurs : l'acétate de cuivre et le nitrate de cuivre. La Figure III.3 montre les spectres DRX des poudres de CuO préparées avec différents précurseurs (Acétate et Nitrate de cuivre à température 70°C). Nous pouvons constater que les pics de CuO correspondant à l'acétate de cuivre sont plus intenses par rapport à ceux du nitrate de cuivre. Les positions des pics restent pratiquement les mêmes pour les deux précurseurs. La formule de Scherrer donne respectivement une taille moyenne des cristallites d'environ 12 nm (12,66 nm pour l'acétate et 12,24 nm pour le nitrate).



**Figure III.3:** Spectres DRX des poudres de CuO préparées avec différents précurseurs (Acétate de cuivre et Nitrate de cuivre à température 70°C).

### III.1.2.3 Effet de l'addition de stabilisant

Nous avons étudié l'effet de l'addition de stabilisant à la solution finale (acétate de cuivre) sur la formation des poudres de CuO à  $T=70^{\circ}\text{C}$ . Pour cela nous avons choisi trois stabilisants qui sont : PVP, PEG, DEA dans. Le rapport molaire [monomère stabilisant] / [Cu] est égal à 1. La Figure III.4 montre les spectres DRX des poudres de CuO préparées à  $T=70^{\circ}\text{C}$  en fonction du stabilisant (PVP, PEG et DEA). Nous pouvons constater que les pics ( $\bar{1}11$ ) et (111) des poudres de CuO préparées sans stabilisant sont les plus intenses comparés à ceux avec PVP, PEG ou DEA. Les positions des pics restent pratiquement les mêmes pour PVP, PEG et sans stabilisant. Dans le cas du DEA une nouvelle phase cristalline (autre que CuO) domine. De plus, la concentration de nanoparticules de CuO est probablement faible. La formule de Scherrer donne respectivement comme tailles des cristallites 11,04, 9,99, 7,44 et 12,66 nm pour PVP, PEG, DEA et sans stabilisant. L'addition de PVP et PEG permet de réduire légèrement la taille des cristallites.



**Figure III.4 :** Spectres DRX des poudres de CuO préparées à  $T = 70^{\circ}\text{C}$  en fonction du type de stabilisant (PVP, PEG, DEA et sans stabilisant).

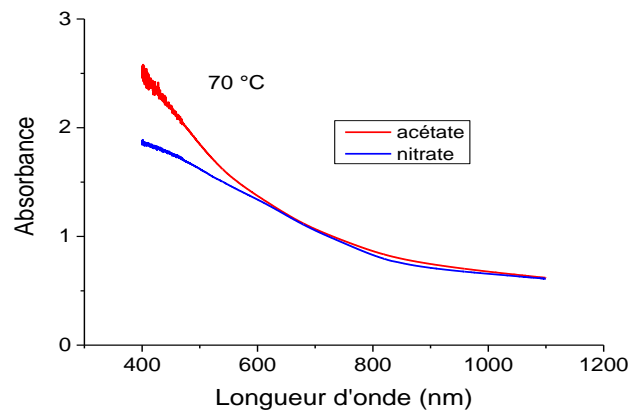


### III.2 Caractérisation par absorption UV-Visible

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 dont 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 mesures, il est possible d'estimer la largeur de la bande interdite (gap optique).

#### III.2.1 Effet de précurseur

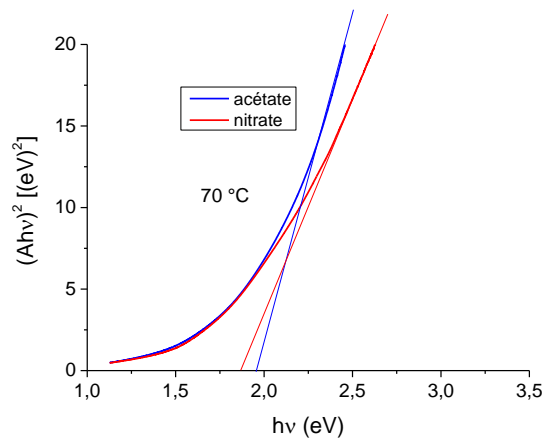
La Figure III.5 montre les spectres d'absorbance des poudres de CuO en fonction de la longueur d'onde pour deux précurseurs utilisés : acétate de cuivre et nitrate de cuivre. Nous pouvons constater que l'absorbance du cas de l'acétate est plus prononcée que celle du nitrate dans l'intervalle de longueurs d'onde (400 nm, 600 nm). Ceci peut s'expliquer par le fait que la l'épaisseur dans le cas de l'acétate plus grande par rapport à celle du cas de nitrate.



**Figure III.5 :** Spectres d'absorbance des poudres de CuO obtenues avec différents précurseurs de cuivre (acétate et nitrate).

On peut déterminer la valeur  $E_g$  de la bande interdite à partir de la loi de Tauc comme expliqué au chapitre II. A partir des mesures d'absorbance on peut tracer  $(Ah\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  (sachant que  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ). La Figure III.6 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues avec les deux différents cités ci-dessus.

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



**Figure III.6 :** Représentation de  $(Ahv)^2$  en fonction de  $hv$  pour les poudres de CuO obtenues avec les deux précurseurs de Cu.

Le Tableau III.1 ci-

dessous résume les valeurs de la bande interdite  $E_g$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.6.

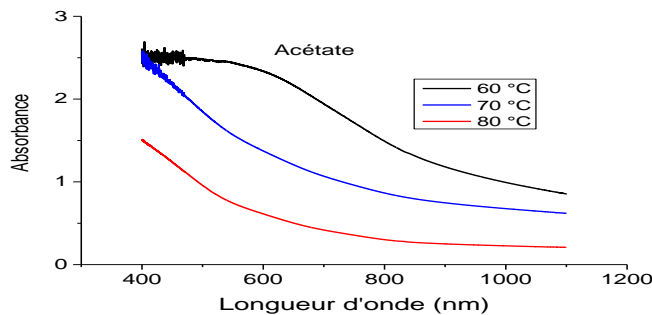
**Tableau III.1:** Valeurs mesurées du gap optique des poudres de CuO obtenues avec deux précurseurs différents.

| Acétate | nitrate |
|---------|---------|
| 1,91 eV | 1,87 eV |

D'après le Tableau III.1, le gap optique de CuO dans le cas de l'acétate (1,91 eV) est un peu plus grand par rapport à celui du cas de nitrate (1,87 eV).

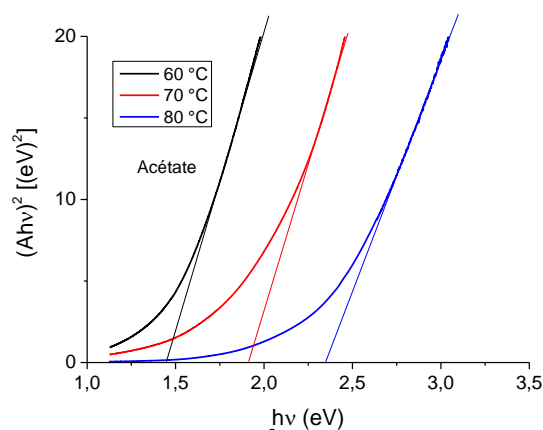
### III.2.2 Effet de la température d'élaboration

La Figure III.7 montre les spectres l'absorbance des poudres de CuO en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures (60, 70 et 80 °C). Nous pouvons constater que la forme de la courbe d'absorbance dans le cas ( $T=60^\circ\text{C}$ ) est différente des deux autres cas (70 °C et 80 °C) et ce dans l'intervalle (400 nm, 600 nm). Ceci peut s'expliquer par le fait le nombre de nanoparticules de CuO formées à 60 °C est plus faible.



**Figure III.7 :** Spectres d'absorbance des poudres de CuO obtenues à différentes températures.

La Figure III.8 montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues avec différentes températures 60, 70 et 80°C. D'après la loi de Tauc, la valeur de  $E_g$  peut être déduite en prolongeant la partie linéaire de  $(Ah\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.



**Figure III.8 :** Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues à différentes températures (60, 70 et 80°C).

Le Tableau III.2 ci-

dessous résume les valeurs de la bande interdite  $E_g$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.8.

**Tableau III.2:** Valeurs mesurées du gap optique des poudres de CuO obtenue avec différentes températures.

| 60 °C   | 70 °C   | 80 °C   |
|---------|---------|---------|
| 1,45 eV | 1,91 eV | 2,35 eV |

D'après le tableau III.2, le gap optique de la poudre CuO à T=80°C est supérieur à ceux des températures 60 et 70°C. Ceci peut s'expliquer en partie par la petite taille des nanoparticules de CuO préparées à T = 80 °C.

### III.2.3 Effet du stabilisant

La Figure III.9 montre les spectres l'absorbance des poudres de CuO en fonction du stabilisant utilisé à T =70°C (PVP, PEG, DEA) avec le précurseur acétate. Nous pouvons constater que la forme de la courbe d'absorbance pour la PVP et la DEA est différente du cas du PEG. L'absorbance pour ce dernier cas est de même forme que dans le cas de l'absence de stabilisant. L'addition de PVP et de DEA fait donc apparaître des espèces absorbantes (autre que CuO) dans le domaine spectral du visible.

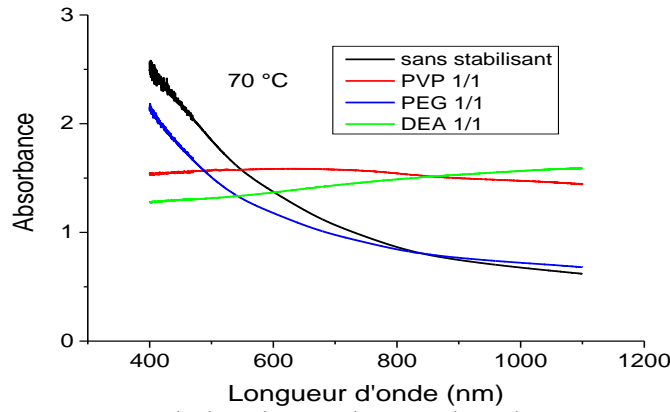


Figure III.9: Spectres d'absorbance des poudres de CuO pour différents stabilisants.

La Figure III.10 Montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO pour les différents stabilisants (PVP, PEG, DEA). D'après la loi de Tauc, la valeur de  $E_g$  peut être déduite en prolongant la partie linéaire de  $(Ah\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.

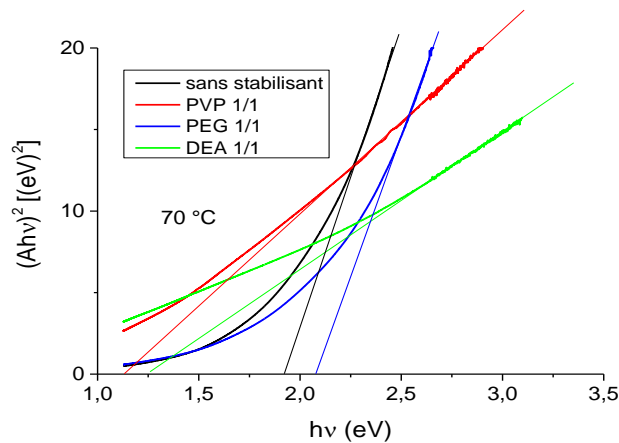


Figure III.10 : Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO avec différents stabilisants.

Le Tableau III.3 ci-

dessous résume les valeurs de la bande interdite  $E_g$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.10.

**Tableau III.3:** Valeurs mesurées du gap optique des poudres de CuO obtenue avec différentes températures.

| Sans stabilisant | DEA     | PVP     | PEG     |
|------------------|---------|---------|---------|
| 1,91 eV          | 1,25 eV | 1,20 eV | 2,08 eV |

D'après le Tableau III.3, le gap optique de la poudre CuO obtenue avec le PEG est plus grand par rapport aux autres cas (sans stabilisant, DEA, PVP). Ceci peut s'expliquer par le fait que

d'une part les nanoparticules de CuO préparées avec le PEG sont petites et d'autre part par l'existence d'espèces absorbantes qui faussent le calcul de  $E_g$  pour les cas de PVP et DEA.

### III.2.4 Effet de la concentration du stabilisant

#### c) Cas du PEG

La Figure III.11 montre les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PEG (0, 1/2, 1/1). Nous pouvons constater que la forme de l'absorbance de l'acétate sans PEG est semblable à celle de la concentration 1/1. Dans le cas PEG 1/2, la décroissance de l'absorbance est moins prononcée.

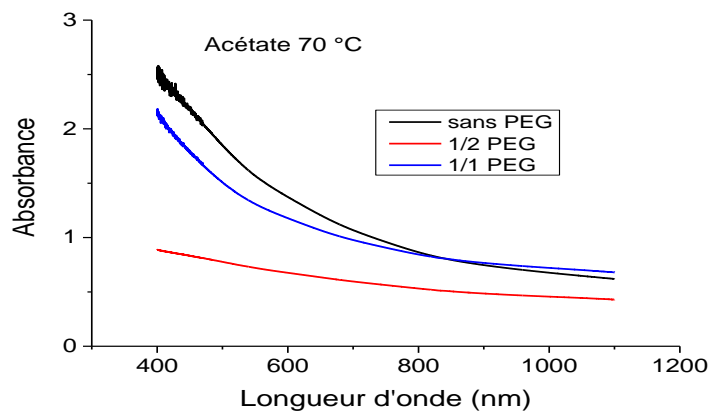


Figure III.11: Spectres d'absorbance des poudres de CuO à différentes concentrations de PEG.

La Figure III.12 Montre la variation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues pour différentes concentrations de PEG. D'après la loi de Tauc, la valeur de  $E_g$  peut être déduite en prolongant la partie linéaire de  $(Ah\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.

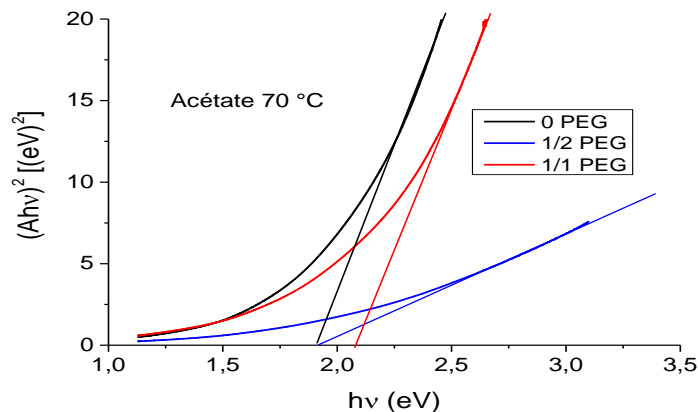


Figure III.12 : Représentation de  $(Ah\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PEG.

Le Tableau III.4 ci-

dessous résume les valeurs de la bande interdite  $E_g$  obtenues à partir des courbes de Tauc de la Figure III.12.

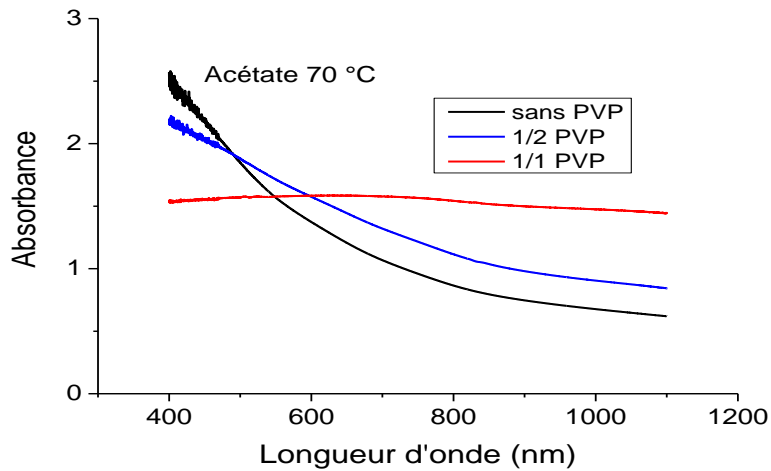
**Tableau III.4:** Valeurs mesurées du gap optique des poudres de CuO pour différentes concentrations de PEG.

| 0 PEG   | 1/2 PEG | 1/1 PEG |
|---------|---------|---------|
| 1,91 eV | 1,92 eV | 2,08 eV |

D'après le tableau III.4, le gap optique de CuO sans PVP est inférieur par rapport aux autres. Ceci peut être dû au fait que l'addition de PEG fait diminuer la taille des nanoparticules de CuO.

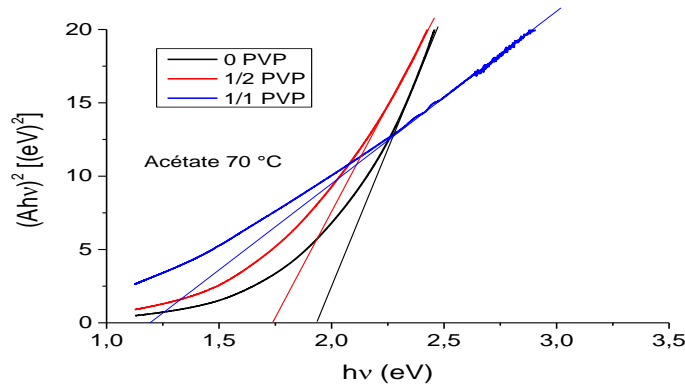
**d) Cas de la PVP**

La Figure III.13 montre les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les poudres de CuO à différentes concentrations de PVP (0, 1/2, 1/1). Nous pouvons constater que contrairement au cas PVP 1/1, la forme de la courbe d'absorbance dans le cas PVP 1/2 est presque la même que le cas sans PVP. On peut donc conclure dans le cas PVP 1/1, des espèces absorbantes sont présentes dans la poudre.



**Figure III.13:** Spectres d'absorbance des poudres de CuO à différentes concentrations de PVP.

La Figure III.14 montre la variation de  $(Ahv)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PEG. D'après la loi de Tauc, la valeur de  $E_g$  peut être déduite en prolongeant la partie linéaire de  $(Ahv)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.



**Figure III.14 :** Représentation de  $(Ahv)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les poudres de CuO obtenues à différentes concentrations de PVP.

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.14.

**Tableau III.5:** Valeurs mesurées du gap optique des poudres de CuO à différentes concentrations de PVP.

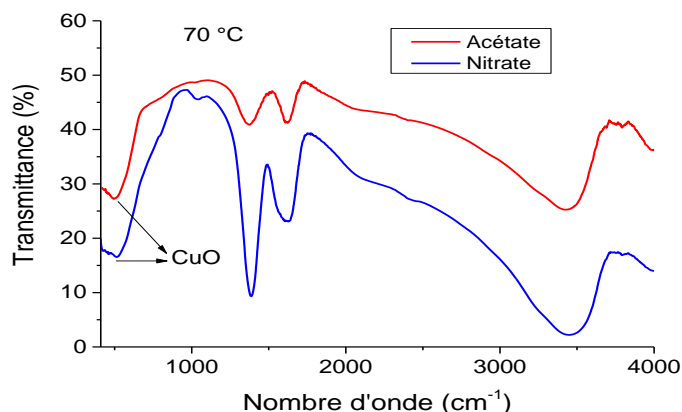
| 0 PVP   | 1/2 PVP | 1/1 PVP |
|---------|---------|---------|
| 1,91 eV | 1,74 eV | 1,20 eV |

D'après le Tableau III.5, le gap optique de CuO sans PVP a une valeur plus grande par rapport aux autres cas. Ceci suggère que l'addition de la PVP fait apparaître des espèces absorbantes donc la concentration est liée à celle de la PVP.

### III.3 Caractérisation par absorption infrarouge (FTIR)

#### III.3.1 Effet du précurseur

La Figure III.15 présente les spectres de transmission des poudres de CuO obtenues avec les deux précurseurs de Cu (acétate et nitrate). Ces deux spectres montrent les mêmes bandes (et aux mêmes positions) à l'exception d'un faible pic non identifié qui apparaît aux environs de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pour le précurseur nitrate. Nous pouvons d'abord voir une bande caractéristique à  $512 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison Cu-O [4]. La bande d'absorption large observée à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations O-H des molécules d'eau adsorbées à la surface des grains de la poudre [4]. Le pic autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux liaisons H [4]. Finalement, la bande d'absorption située aux environs de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  est la signature de la liaison C=O [5].

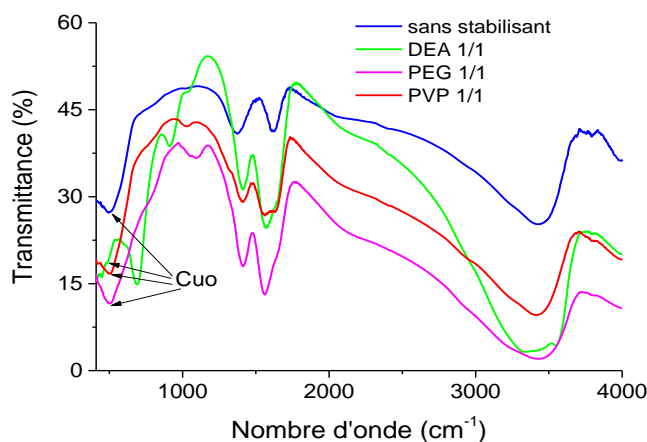


**Figure III.15 :** Spectres de transmission FTIR des nanoparticules de CuO obtenues avec différents précurseurs.

### III.3.2 Effet du stabilisant

La Figure III.16 donne les spectres d'absorption FTIR (en transmission) des poudres de CuO obtenues avec l'utilisation de différents stabilisants (PVP, PEG, DEA). Nous pouvons voir une bande caractéristique à  $512\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Cu-O pour tous les échantillons. Cette bande devient 'une épaule' dans le cas DEA. Nous pouvons également constater la présence des trois bandes déjà vues dans le paragraphe précédent (Effet du précurseur).

Le spectre PEG montre une bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui est une indication de l'existence de la liaison C-O-C du PEG [4]. Le spectre PVP montre deux pics faibles à  $1000$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux liaisons C-N et C=O [6]. Quant au spectre DEA, celui-ci présente des pics additionnels non identifiés aux nombres d'onde  $700$ ,  $900$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.16 :** Spectres de transmission FTIR des nanoparticules de CuO obtenues avec différents stabilisants.



Références chapitre III

- [1] AbdelGhani Ouaret and Boukhalfa Belache, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2017).
- [2] Mehnana Abderrazak and Boukhalfa Belache, « Elaboration et caractérisation d'une nanoparticule de ZnS dopée 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 (France), 2006.
- [4] Y. C. Zhang, J. Y. Tang, G. L. Wang, M. Zhang, X. Y. Hu, Facile synthesis of submicron Cu<sub>2</sub>O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 278-282.
- [5] B. A. Runkumar, S. Johnson Jeyakumar, M. Jothibas, A Strains Activity of CuO Nanoparticles using Copper Chloride Dihydrate by Sol-Gel Method, *Asian Journal of Chemistry* 31(4) (2019) 886-890.
- [6] Mahdi Shahmiri, Nor Azowa Ibrahim, Fatemeh Shayesteh, Nilofar Asim, Nabi Motallebi, Preparation of PVP-coated copper oxide nanosheets as antibacterial and antifungal agents, *J. Mater. Res.* (2013) DOI: 10.1557/jmr.2013.316.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## Conclusion générale et perspectives

Les nanoparticules d'oxyde cuivrique constituent un domaine d'actualité en pleine expansion. Ce travail apporte une contribution à l'étude des propriétés structurales et optiques des nanostructures de CuO. L'élaboration des poudres de CuO a été faite par le procédé sol-gel. Nous avons choisi de varier plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur la formation des nanoparticules. Nous avons considéré trois températures d'élaboration (60, 70 et 80°C) et deux précurseurs de Cu (l'acétate et le nitrate de cuivre). Aussi, nous avons envisagé l'addition de trois stabilisants : DEA, PVP et PEG. De plus, différentes concentrations de PVP et PEG ont été considérées.

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé trois techniques : la diffraction des rayons X (DRX), l'absorption UV-Visible et la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR). L'analyse par DRX a permis d'identifier la structure Ténorite des nanoparticules de CuO pour tous les échantillons. Nous avons estimé 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 spectres de FT-IR ont permis d'identifier la nature des liaisons présentes dans les poudres de CuO.

La taille des nanocristallines diminue avec l'augmentation de la température d'élaboration (de 12,6 nm à 60 °C à 8 nm à 80 °C). Les pics de DRX sont plus intenses pour  $T = 70$  °C. Dans ce cas (70 °C), la taille des nanoparticules est sensiblement la même (12 nm) pour les deux précurseurs de Cu envisagés. L'addition de stabilisant ne donne pas des pics plus intenses par rapport au cas 'sans stabilisant' mais la taille des nanoparticules diminue avec l'addition du stabilisant. Toutefois, l'addition de DEA fait apparaître une autre phase cristalline (autre que CuO) dominante.

La spectroscopie UV-visible a permis de mesurer l'absorbance des poudres des CuO. A partir des spectres d'absorbance, nous avons utilisé la loi de Tauc pour évaluer le gap optique des nano-cristallites d'oxyde de cuivre CuO. Les spectres UV-Visibles des poudres de CuO montrent des caractéristiques différentes selon le paramètre varié. Pour les poudres CuO élaborées à  $T=70$ °C avec l'acétate de cuivre et sans stabilisant, nous avons mesuré un gap optique 1,91 eV. Ce dernier diminue légèrement à 1,87 eV dans le cas du précurseur nitrate.

Le gap optique de CuO augmente avec l'augmentation de la température d'élaboration et passe de 1,45 eV (60 °C) à 2,35 eV (80 °C). Dans les cas d'addition de stabilisant, le gap optique mesuré se situe entre 1,20 et 2,08 eV. Pour la PVP, la bande interdite des nanoparticules de CuO diminue avec l'augmentation de la concentration (de 1,91 à 1,20 eV). Dans le cas du PEG, le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration molaire (de 1,91 à 2,08 eV).

Les spectres infrarouges (FTIR) ont montré la signature de la liaison chimique de Cu-O située à  $512\text{ cm}^{-1}$ . Aussi, nous avons identifié d'autres liaisons chimiques présentes dans nos échantillons.

Enfin, à partir de cette étude, nous pouvons conclure que la méthode utilisée nous a permis de préparer des nanoparticules de CuO ayant des tailles qui situent dans l'intervalle (7,4 à 12,6 nm). Ce travail doit être amélioré en vue d'améliorer les propriétés optiques et structurales de ces nanoparticules.

## Résumé

Dans ce travail de mémoire, l'objectif est la synthèse de nano poudres de CuO par le procédé sol-gel qui assure une grande homogénéité, une grande pureté chimique et un bon contrôle de la morphologie des matériaux synthétisés. L'élaboration des nanoparticules de CuO a été faite à différentes températures et précurseurs avec l'utilisation de plusieurs stabilisants.

Les poudres fabriquées ont été analysées par plusieurs techniques de caractérisation : la DRX, l'UV-visible et le FTIR. Les spectres DRX des échantillons ont révélé la structure tétrorite de CuO. La taille moyenne des nanoparticules varie avec la température d'élaboration et diminue avec l'addition de stabilisant. Les valeurs calculées se situent dans l'intervalle (7,44-12,66 nm). L'absorption UV-visible nous a permis d'évaluer le gap optique des nanoparticules de CuO. Ce gap se situe entre 1,20 eV et 2,35 eV selon la température d'élaboration, le précurseur et le type de stabilisant utilisé (PVP, PEG ou DEA). La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) a mis en évidence la liaison chimique Cu-O et les autres liaisons présentes dans les poudres. Cette étude a permis de confirmer le succès de la méthode sol-gel utilisée pour l'élaboration des nanoparticules de CuO.

**Mots-clés :** CuO, nanoparticules, propriétés structurales, propriétés optiques.