

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Synthèse par co-précipitation et caractérisation structurale et optique
de nanoparticules de CuO dopées au Zinc**

Présenté par

M. Benaziez Akli

Soutenu le : 19/09/2024

Devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Boufala	Khaled	Physique	Président
Talantikite	Djahida	Chimie	Examinatrice
Belache	Boukhalfa	Physique	Encadreur

Année universitaire 2023/2024

*Avant tout, je remercie **Dieu** notre créateur et le créateur de tout cet univers qui nous a donnés la santé et l'espoir pour accomplir ce travail.*

Dédicaces

À mon Père,

Pour Sa guidance et Son soutien constants. Ce travail lui est dédié avec toute ma gratitude et respect.

Remerciements

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

*J'adresse mes remerciements à mon promoteur Mr **Belache Boukhalfa** pour avoir suivi et dirigé ce travail. Ses conseils et sa méthode d'explication m'ont permis de terminer ce travail.*

*Nous adressons nos profonds remerciements aux membres de jury Mr **Boufala Khaled** et Mme **Talantikite Djahida** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Souici Abdelhafid** et Monsieur **Ouhenia Salim** pour leur aide précieuse dans la réalisation des analyses DRX sur mes échantillons. Je remercie également Mme **Bradai** pour son assistance inestimable lors des mesures FT-IR.*

Liste des Abréviations

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

CuO : Oxyde Cuivrique

DRX : Diffraction des Rayons X

eV : électron- volt

E_g : Énergie du gap

Fig : Figure

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FWHM : Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)

nm : nanomètre

NS : Nano structurée

PEG : Polyéthylène Glycol

UV-visible : Ultraviolet-Visible

ZnO : Oxyde de Zinc

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.....	11
Tableau I.2 : Quelques oxydes métalliques avec leurs Gaps expérimentaux (E_{gexp}) et calculés (E_g).....	16
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse	31
Tableau III.1 : Valeurs des tailles moyennes des nano-cristallites de CuO mesurées en fonction du pourcentage en Zinc comme dopant	54
Tableau III.2 : Positions du pic (111) dans les spectres DRX des échantillons de CuO en fonction du pourcentage du dopage en Zinc et l'ajout de PEG ...	55
Tableau III.3 : Valeurs de la bande interdite (Gap optique) E_g en eV	62

Liste des Figures

Figure I.1 : Image simplifiée montrant la formation de niveaux d'énergie, en commençant par un atome jusqu'à un matériau en vrac	6
Figure I.2 : Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant (schéma simplifié)	6
Figure I.3 : Création de paires électron-trou dans un cristal par excitation thermique. Les électrons de la bande de conduction sont des électrons libres.....	7
Figure I.4 : Effets du dopage sur la structure de bande d'un semi-conducteur ...	8
Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de bande d'énergie à gap direct et indirect.....	9
Figure I.6 : Echelle de taille comparative des nanomatériaux.....	11
Figure I.7 : Variation de la température de fusion en fonction du diamètre de la particule.....	13
Figure I.8 : Augmentation de la valeur de la bande interdite à mesure que la taille du matériau diminue	14
Figure I.9 : Structure de bande du CuO	17
Figure I.10 : Structure cristalline de CuO.....	18
Figure I.11 : Image d'une poudre de CuO.....	19
Figure I.12 : Représentation 2D des positions substitutionnelles et interstitielles des atomes dopants ainsi que les niveaux d'énergie créés dans la bande interdite du matériau.....	23
Figure I.13 : Schéma de modification atomique substitutionnelle et interstitielle en 3D.....	23
Figure II.1 : Photographie montrant le changement de couleur de la solution lors de la synthèse (de gauche à droite)	33
Figure II.2 : Schéma simplifié d'un diffractomètre.....	36
Figure II.3 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	37

Figure II.4 : Représentation d'interférences constructives et destructives.....	38
Figure II.5 : Largeur à mi-hauteur d'un pic DRX	39
Figure II.6 : Photographie du diffractomètre à rayons X utilisé dans ce travail	40
Figure II.7 : Domaine spectrale représente les ultraviolette, le visible et l'infrarouge.....	41
Figure II.8 : Photographie de spectromètre UV-visible utilisé dans ce travail ..	43
Figure II.9 Molécule comparée à un oscillateur harmonique.....	45
Figure II.10 : Schéma simplifié d'un spectroscopie (FTIR).....	46
Figure II.11 : Photographie du spectromètre (FTIR) utilisé.....	46
Figure III.1 : Spectre DRX des poudres de CuO pur 0%Zn obtenu à température ambiante et à pression atmosphérique.....	51
Figure III.2 : Spectre DRX de la poudre d'oxyde de cuivre CuO dopé à 5% en Zinc (CuO 5%Zn).....	52
Figure III.3 : Spectre DRX de la poudre d'oxyde de cuivre CuO dopé à 30% en Zinc (CuO 30%Zn)	53
Figure III.4 : Spectres DRX des poudres de CuO dopées et non dopées (0%,5%,30%) Zn.....	56
Figure III.5 : Spectres FTIR en transmission (de 400 à 1000cm ⁽⁻¹⁾) en fonction du nombre d'onde des poudres de CuO non dopées préparées avec et sans PEG.....	57
Figure III.6 : Spectres FTIR en transmission de CuO pur et CuO 30%Zn préparé sans PEG.....	58
Figure III.7 : Spectres FTIR en transmission de CuO 30%Zn et PEG-CuO 30%Zn.....	59
Figure III.8 : Spectres FTIR des échantillons CuO (0%Zn, 30%Zn, PEG 0%Zn et PEG 30%Zn).....	60

Figure III.9 : Courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (de 400 à 1000 nm) pour les poudres de CuO (0%, 2%, 5%, 10%, 30%) Zn avec PEG à droite et sans PEG à gauche.....62

Figure III.10 : Courbes de Tauc représente $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les différents échantillons pur et dopés au Zn préparés avec ou sans PEG..... 62

TABLE DES MATIERES

Liste des Abréviations

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Introduction1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Les semi-conducteurs.5

I.1.1 Les bandes d'énergie..5

I.1.2 Les semi-conducteurs intrinsèques7

I.1.3 Les semi-conducteurs extrinsèques8

I.1.4 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect9

I.2 Les nanomatériaux et leurs propriétés10

I.2.1 Propriétés de surface10

I.2.2 Propriétés structurales12

I.2.3 Propriétés thermiques..12

I.2.4 Propriétés électroniques et optiques13

I.3 Les oxydes métalliques..15

I.3.1 Les oxydes métalliques de transition..15

I.3.2 Les Semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques de transition
.....16

I.3.3 Les oxydes de cuivre...17

I.3.4 L'oxyde cuivrique CuO	17
I.3.5 Paramètres cristallographiques du CuO (ténorite)	18
I.3.6 Propriétés de l'oxyde de cuivre	18
I.4 Méthodes de synthèse des nanoparticules	19
I.4.1 La méthode de co-précipitation	20
I.4.1.1 Les étapes de formation des nanoparticules	20
I.4.1.2 Les avantages de la méthode	21
I.4.1.3 Les inconvénients de la méthode	21
I.5 Le dopage	22
I.5.1 Le dopage substitutionnel	22
I.5.2 Le dopage interstitiel.....	22
Références du Chapitre I.....	24

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II- Synthèse et techniques de caractérisation	31
II.1 Mise au point de la synthèse.....	31
II.1.1 Produits chimiques	31
II.1.2 Verrerie et accessoires	32
II.2 Préparation des solutions primaires.....	32
II.3 Synthèse des poudres de CuO	33
II.3.1 Synthèse de CuO non dopé.....	33
II.3.2 Dopage de CuO au Zinc	34

II.3.3 Synthèse avec le stabilisant PEG 6000.....	34
II.3.4 Récupération des poudres.....	34
II.4 Techniques de caractérisation.....	35
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.4.1.1 Applications de la diffraction des rayons X sur poudres	36
II.4.1.2 Principe de fonctionnement de la (DRX)	36
II.4.1.3 La loi de Bragg	37
II.4.1.4 Détermination de la taille des grains... ..	38
II.4.2 Spectroscopie UV-visible.....	40
II.4.2.1 Mesure de transmittance.....	41
II.4.2.2 Mesure de l'absorbance	42
II.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	44
II.4.3.1 Principe de fonctionnement.....	45
Références du Chapitre II	47

Chapitre III : Résultats et discussion

III- Résultats et discussion.....	50
III.1 Caractérisation structurale par DRX.....	50
III.1.1- Identification des pics de diffraction.....	51
III.1.2- Interprétation des spectres DRX.....	53
III.1.2.1- Effet du dopage sur les propriétés structurales.....	53

III.1.2.1.1 : Discussion des résultats.....	55
III.2 Caractérisation par FTIR	57
III.2.1- Identification et interprétation des pics FTIR.....	57
III.3 Caractérisation optique par UV-visible.....	61
III.3.1 Interprétation des spectres UV-visible.....	61
III.3.2 : Discussion des résultats.....	63
Références du Chapitre III	64
Conclusion générale	66

Introduction générale

La nanoscience est un domaine qui se concentre principalement sur la fabrication, la caractérisation, l'étude et l'utilisation de matériaux **nanos-structurés**. Ces matériaux possèdent au moins une dimension dans le domaine du **nanomètre** ; ce qui correspond à un milliardième de mètre (**soit 10^{-9} m**). Pour donner une idée de cette échelle, environ 100 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain, un nanomètre est approximativement la longueur de 10 atomes d'hydrogène ou de 5 atomes de silicium disposés en ligne.[1],[2]

Au cours des dernières années, les chercheurs se sont particulièrement intéressés aux matériaux dont la taille des grains se situe entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres. Ces recherches ont entraîné une véritable révolution en science et en ingénierie des matériaux, avec la mise au point de nouvelles méthodes de modélisation et de caractérisation des matériaux à l'échelle nanométrique. Les matériaux ainsi obtenus présentent des propriétés électriques, optiques, magnétiques et mécaniques remarquables ; ce qui les rend particulièrement utiles pour les applications dans les domaines de l'information, de la bio-ingénierie, de l'énergie et de l'environnement.[3],[4]

Les nanomatériaux à base d'oxydes de métaux de transition ont suscité un intérêt de recherche considérable au sein de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés uniques et de leur large gamme d'applications à venir. Le **CuO** est l'un des semi-conducteurs d'oxyde métallique importants en raison de ses propriétés telles qu'une bande optique étroite, un coût peu élevé, une non-toxicité et une nature respectueuse de l'environnement. Ces propriétés font du CuO un candidat approprié pour diverses applications telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, les supraconducteurs, les matériaux d'électrode pour batteries au lithium-ion, la catalyse, les supraconducteurs à haute température et les supports de stockage magnétique.

Il existe diverses méthodes de synthèse pour la préparation de nanoparticules telles que le sol-gel, la co-précipitation, la microémulsion, le dépôt chimique en phase vapeur, le traitement hydrothermal, la synthèse assistée par micro-ondes et le broyage à billes. La co-précipitation est une excellente méthode pour la synthèse de nanomatériaux en raison de son faible coût, de sa simplicité et de sa nature respectueuse de l'environnement. La connaissance des propriétés optiques et structurales des nanoparticules de CuO est cruciale pour la fabrication et la conception de dispositifs. Les propriétés optiques et structurales dépendent fortement des défauts et des impuretés présents dans la matrice hôte,

Introduction générale

de sorte que ces propriétés peuvent être modifiées en introduisant un dopant dans le réseau de CuO. Par conséquent, dans cette étude, l'effet du dopage au zinc sur les propriétés structurales et optiques de nanoparticules de CuO synthétisées par co-précipitation a été étudié pour établir une corrélation entre ces propriétés et le dopage au zinc. [5],[6].

Ce travail vise à synthétiser et caractériser des nanostructures d'oxyde cuivrique (CuO) pures et dopées au zinc par co-précipitation. Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-visible pour évaluer l'impact du Zn^{2+} sur les propriétés structurales et optiques du CuO. En parallèle, l'effet du stabilisant PEG a été étudié.

Le manuscrit est divisé en trois parties : le premier chapitre introduit les concepts fondamentaux des semi-conducteurs, des matériaux nanométriques et des oxydes métalliques, avec un focus sur les oxydes de cuivre et le dopage. Le deuxième chapitre détaille la synthèse et les méthodes de caractérisation, tandis que le troisième présente et interprète les résultats, notamment les phases cristallines, la taille des grains, le gap optique et la composition chimiques.

Enfin, Nous terminerons notre manuscrit par une conclusion générale et un résumé.

Références

- [1] Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1050–1074. doi:10.3762/bjnano.9.98
- [2] V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova, A. Pokropivny, S. Vlassov. *Introduction in nanomaterials and nanotechnologies*. – University of Tartu. – 2007, 225p.
- [3] Montgomery, M. J., Sugak, N., Yang, K., Rogers, J. M., Kube, S. A., Ratinov, A. C., ... Pfefferle, L. (2020). Semiconductor-to-conductor transition in 2D copper (II) oxide nanosheets through surface sulfur-functionalization. *Nanoscale*. doi:10.1039/d0nr02208j
- [4] Elisa Campioli. *Functional fluorescent organic nanoparticles*. Other. Université de Rennes; Università degli studi (Parme, Italie), 2013. English. <NNT : 2013REN1S009>. <tel-00954407>.
- [5] Yathisha, R. O., Arthoba Nayaka, Y., Manjunatha, P., Purushothama, H. T., Vinay, M. M., & Basavarajappa, K. V. (2019). Study on the effect of Zn²⁺ doping on optical and electrical properties of CuO nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 108, 257–268. doi:10.1016/j.physe.2018.12.021
- [6] Singh, G. P., Singh, J., Singh, R. C., & Singh, K. J. (2019). Investigation of structural and optical properties of pure and zinc doped CuO nanoparticles. *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS: ICAM 2019*. doi:10.1063/1.5130369

Chapitre I : Etude Bibliographique

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau cristallin qui conduit l'électricité moins bien que les métaux mais pas aussi mal que la plupart des isolants. **C'est un** matériau dont la structure de bande d'énergie présente une bande interdite (gap) relativement étroite entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC vide à 0 K). Cette bande interdite limite la capacité des électrons à passer de la bande de valence à la bande de conduction à température ambiante mais il suffit d'une excitation énergétique extérieure pour le rendre conducteur. La conductivité dépend de plusieurs paramètres tels que la température et la proportion d'impuretés. Dans le cas d'un conducteur, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température mais pour un semi-conducteur la conductivité augmente avec la température à un certain point. Les éléments semi-conducteurs purs sont le silicium le germanium et le sélénium. On peut citer aussi les composés binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs) et le carbure de silicium (SiC) et même les ternaires et les quaternaires. [7],[8]

I.1.1 Les bandes d'énergie

Un atome est constitué d'un noyau qui est chargé positivement autour duquel se trouvent des électrons chargés négativement répartis sous forme de nuage. Chaque électron occupe des niveaux d'énergie bien définis (**quantifiés**) appelés **orbitales électroniques**. Les électrons sont classés en fonction de leurs énergies et leurs emplacements. Il y a les électrons du **cœur** de **valence** et de **conduction**. Les électrons des deux dernières couches sont les plus importants pour expliquer la conductivité des matériaux. Dans la réalité un solide cristallin est un alignement de plusieurs atomes de manière périodique dans toutes les directions de l'espace. Un électron d'un atome quelconque va interagir avec le potentiel des atomes des **1^{ers}** proches voisins ainsi que les **2^{nds}**, les **3^{èmes}** jusqu'au **N^{èmes}** atome. Ce qui va créer un nombre **N** de niveaux d'énergie permis dans tout le solide. Ces niveaux sont légèrement décalés les uns des autres à cause du **principe d'exclusion de Pauli**, en conséquence une étendue contenu d'états d'énergie quantiques possible (**Fig I.1**) qu'on appelle **bande d'énergie** qui se forme au niveau d'énergie des électrons de valence et au niveau d'énergie où les électrons sont libres prêt à conduire l'électricité, d'où le terme (**bande de Valence BV et bande de conduction BC**)[9][10]. Dans un matériau conducteur la bandes de valence et de conduction se chevauchent (**Fig I.2**), les électrons peuvent se trouver dans la **BC** sans aucun rapport d'énergie

Chapitre I : Etude Bibliographique

est conduire le courant électrique, pour les semi-conducteurs le minimum d'énergie de la **BC** est plus grand que le maximum d'énergie de la **BV** de **1.5 eV** a **3.5 eV**[11], cette défiance appelle **bande interdite** ou **Gap** (Fig I.2) il faut chauffer ou exister avec des photons de 400nm a 700nm pour déplacer un électrons de la **BV** vers la **BC** , dans le cas des isolants le **gap** est supérieurs à **>4 eV**(Fig I.2) qui nécessite une très haute température ou des rayonnement très énergétique comme les **UV** ou les **rayons X** pour que le matériau devient conducteur.

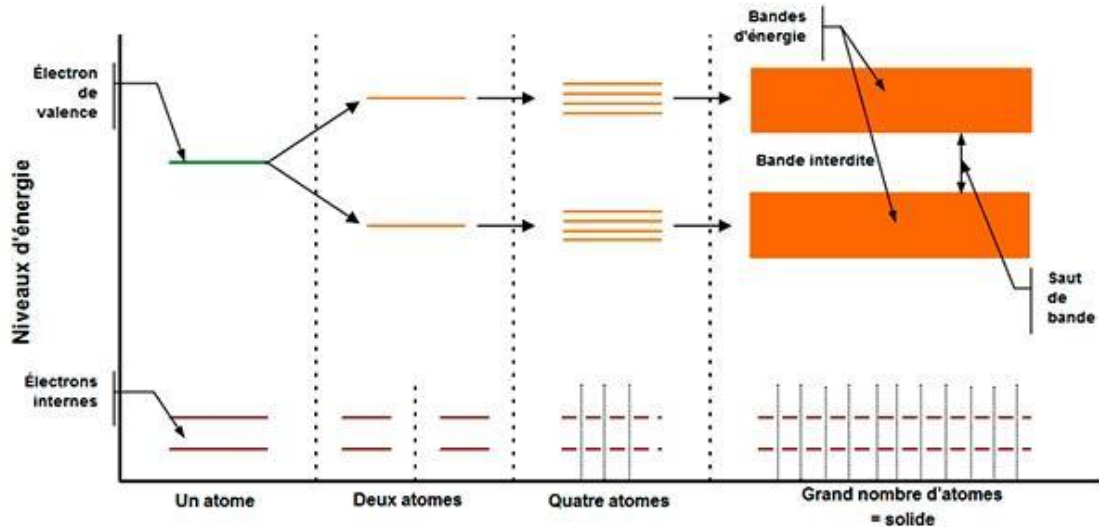


Figure I.1: Image simplifiée montrant la formation de niveaux d'énergie, en commençant par un atome jusqu'à un matériau en vrac.[12]

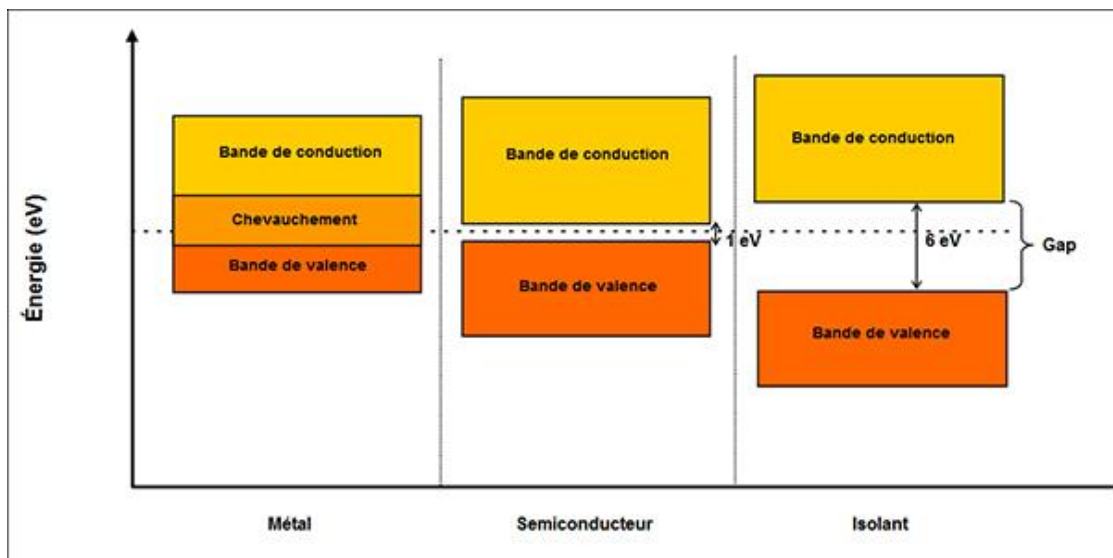


Figure I.2 : Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant (schéma simplifié).

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1.2 Les semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté. Au voisinage du zéro absolu $T=0\text{ K}$ tous les électrons sont fortement liés au réseau cristallin. Les semi-conducteurs purs sont donc des isolants à très basse température. Quand la température augmente, l'agitation thermique permet de libérer certains électrons périphériques de la liaison cristalline. Ces électrons franchissent la barrière énergétique E_g et passent de la bande de valence **BV** à la bande de conduction **BC** (**Fig I.3**). Lorsqu'un électron franchit le gap il laisse un vide chargé positivement appelé **trou** dans la bande de valence **BV** (**Fig I.3**). Les électrons peuvent temporairement circuler librement dans le cristal jusqu'à une rencontre directe avec des trous. La recombinaison **électron-trou** se produit et ainsi de suite. Ce passage aléatoire des électrons dans le réseau génère une condition électrique intrinsèque ; ces semi-conducteurs intrinsèques ont cette particularité d'avoir le nombre d'électrons qui est égal au nombre de trous.[13]

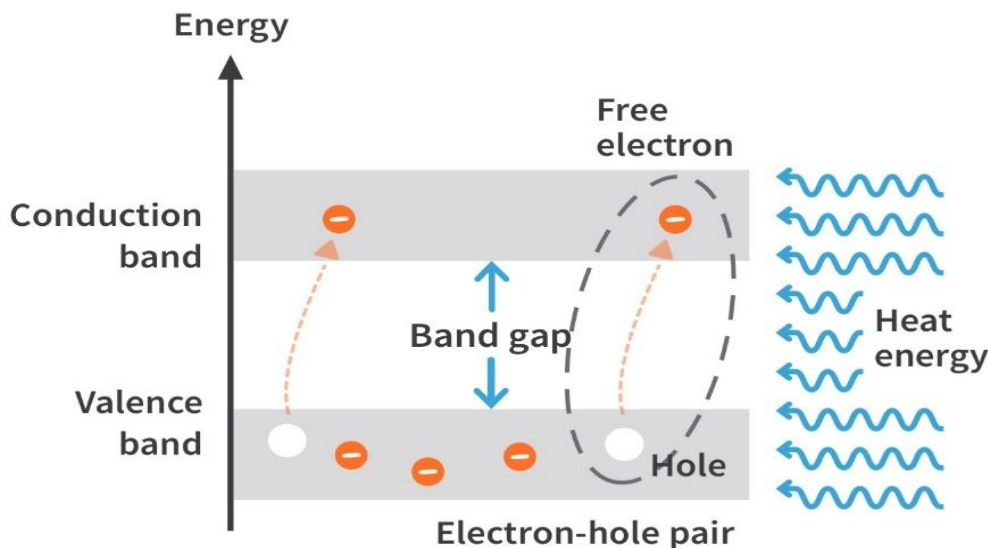


Figure I.3 : Création de paires électron-trou dans un cristal par excitation thermique, Les électrons de la bande de conduction sont des électrons libres.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1.3 Les semi-conducteurs extrinsèques :

Ce sont des semi-conducteurs dans lesquels des impuretés (ou dopants) ont été intentionnellement ajoutées pour modifier les propriétés électriques du matériau. Les dopants sont des atomes d'éléments différents de ceux du matériau semi-conducteur intrinsèque. Le dopage a pour but d'ajouter des électrons libres en introduisant des atomes de type donneur, ou pour ajouter des trous en injectant des atomes de type accepteur. Ceci crée un déséquilibre entre la densité des électrons et celle des trous (**Fig I.4**). Lorsque le nombre d'électrons est plus grand que le nombre des trous on dit que le matériau est **dopé n** dans le cas contraire on dit qu'il est **dopé p**. [14],[13]

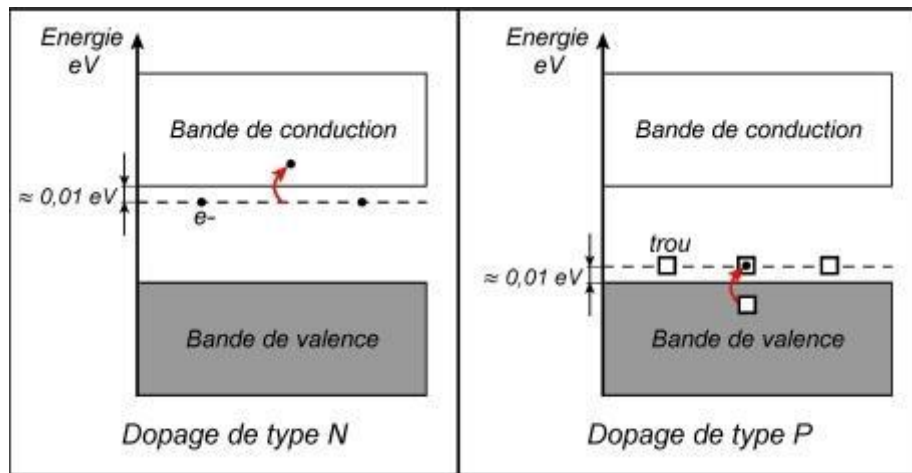


Figure I.4 : Effets du dopage sur la structure de bande d'un semi-conducteur.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1.4 Les semi-conducteurs à gap direct et indirect

Le concept de gap direct et indirect est lié à la forme de la représentation de la relation de dispersion énergie-vecteur d'onde d'un semi-conducteur qui est illustrée par un diagramme $E(k)$. Ce diagramme permet de localiser les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces dernières représentent les régions énergétiques où les densités de porteurs (type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction) sont significatives dans un semi-conducteur à l'équilibre.

Un semi-conducteur est considéré comme ayant un **gap direct** lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à la même valeur du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ (**FigI.5-a**) (comme dans le cas du GaAs).

En revanche, on parle de semi-conducteur à **gap indirect** lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ (**FigI.5-b**) (comme dans le cas du Si). [15]

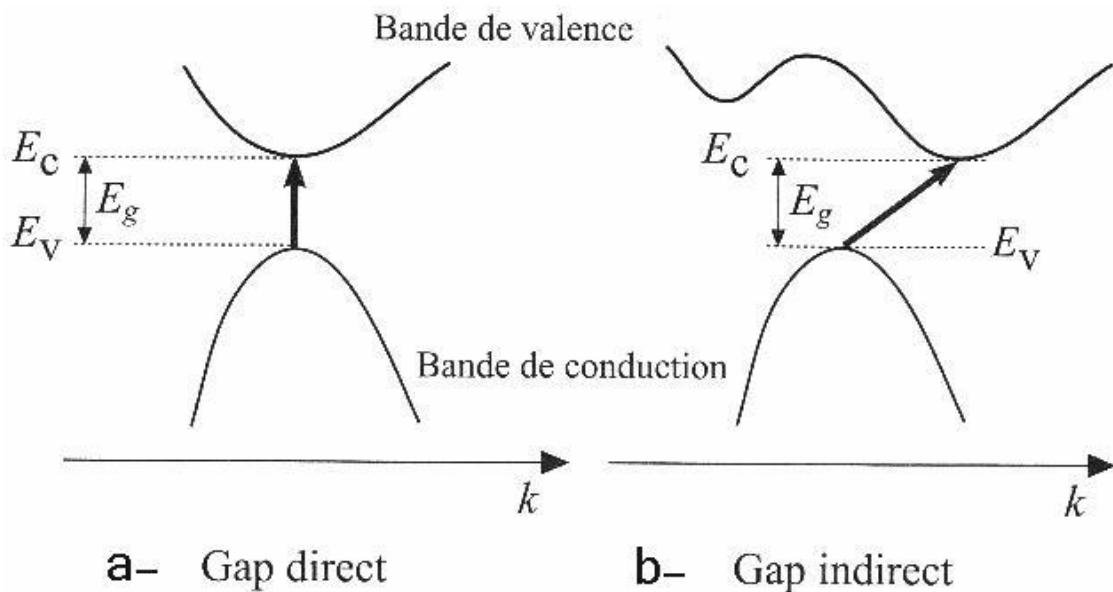


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de bande d'énergie à gap direct et indirect. [16]

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.2 Les nanomatériaux et leurs propriétés

Les nanomatériaux sont une classe de matériaux fascinante, dont la définition repose sur leur taille exceptionnellement réduite, avec au moins une dimension se situant entre 1 et 100 nanomètres (nm) (**Fig I.6**). Ces matériaux présentent des propriétés uniques, caractéristiques de l'échelle nanométrique, qui les distinguent des matériaux macroscopiques. Les caractéristiques les plus remarquables des nanomatériaux est leur grande surface spécifique par unité de volume. Cette propriété résulte de leur taille réduite et peut avoir un impact significatif sur leur réactivité chimique et leur capacité d'adsorption. De plus, les nanomatériaux peuvent afficher des propriétés mécaniques impressionnantes, tels que la résistance et l'élasticité, en particulier les nanotubes de carbone, qui sont célèbres pour leur solidité. Sur le plan optique, certains nanomatériaux, comme les nanoparticules métalliques, se démarquent en exhibant des propriétés plasmoniques exceptionnelles, ouvrant la voie à des applications dans la détection et la catalyse. De plus, leur conductivité électrique et thermique est souvent supérieure à celle des matériaux macroscopiques en raison de leur structure cristalline. À l'échelle nanométrique, les lois de la physique quantique deviennent plus prédominantes, entraînant des comportements inhabituels. Cela inclut la manifestation de l'effet de taille quantique, qui peut modifier considérablement les propriétés électroniques et optiques des nanomatériaux. Ces propriétés exceptionnelles ouvrent un vaste champ d'applications pour les nanomatériaux, des domaines tels que la nano-médecine à l'électronique, en passant par la catalyse, les nano-composites, et les revêtements nano-structurés. En résumé, les nanomatériaux représentent une révolution dans le développement industriel du XXI^e siècle, offrant un éventail de possibilités grâce à leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique.[17]

I.2.1 Propriétés de surface

Les nanomatériaux présentent des effets de surface distincts de ceux des micro-matériaux ou des matériaux massifs ; principalement en raison de trois facteurs : (a) leur surface est extrêmement importante et ils ont un nombre de particules élevé par unité de masse, (b) la proportion d'atomes en surface est plus élevée dans les nanomatériaux(**Tableau I.1**) et (c) les atomes en surface dans les nanomatériaux ont moins de voisins directs. Ces différences entraînent des changements dans les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux par rapport à leurs homologues de plus grande dimension.[19]

Chapitre I : Etude Bibliographique

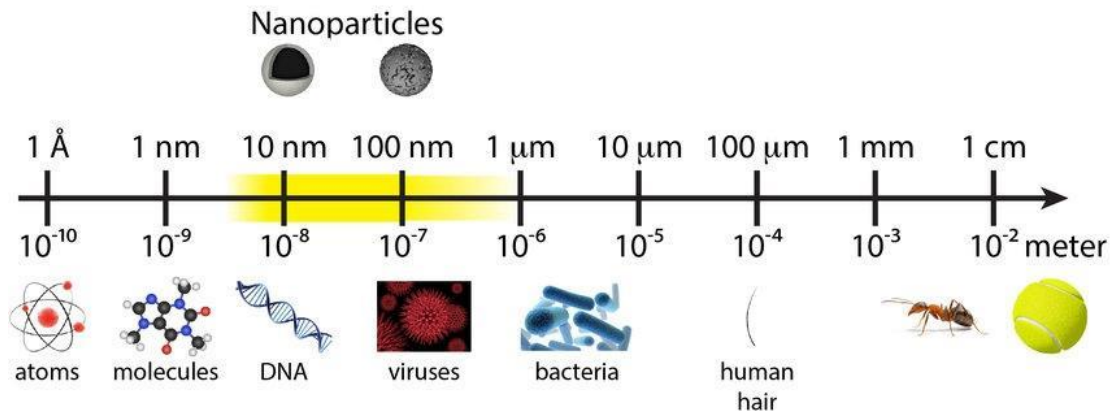


Figure I.6 : Echelle de taille comparative des nanomatériaux [18]





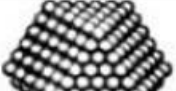

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule. (Afsset, 2006).

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.2.2 Propriétés structurales

À l'échelle nanométrique, la surface d'un matériau peut représenter une proportion importante de sa structure totale, ce qui peut entraîner des modifications de la structure cristalline. Les atomes à la surface peuvent avoir des liaisons différentes de celles des atomes dans le matériau à grande échelle ; ce qui peut conduire à des changements dans la structure cristalline et les paramètres de maille pour augmenter la stabilité énergétique de la particule.[20][21]

I.2.3 Propriétés thermiques

La température de fusion des matériaux à l'échelle nanométrique peut être plus basse que celle de l'état massif (**Fig I.7**) en raison de l'augmentation de l'énergie de surface des nanoparticules. Les nanoparticules ont une surface beaucoup plus grande par rapport à leur volume que les matériaux en massif. Cette surface a une énergie de surface plus élevée ; ce qui signifie que les atomes à la surface ont une énergie plus élevée que ceux dans le noyau de la particule. En raison de cette énergie de surface accrue, les atomes de surface ont tendance à se déplacer plus rapidement que les atomes de la partie centrale de la particule. Lorsque la taille des particules diminue, l'effet de la surface devient de plus en plus important, ce qui peut perturber l'ordre à l'intérieur de la particule et affaiblir les liaisons entre les atomes. Cela peut rendre la particule plus instable et plus sensible aux perturbations extérieures telles que l'augmentation de la température [22]. Plusieurs approches théoriques compliquées qui prennent en compte les différents paramètres ont été posées pour calculer avec précision la température de fusion d'un matériau nanométrique [24], mais il y a une équation empirique simplifiée qui détermine la température de fusion en fonction des paramètres principaux comme la **taille et l'énergie de surface** [2]. Elle s'appelle l'équation de **Gibbs-Thomson** et elle s'écrit comme suit :

$$T_m(d) = T_{mb} \left(1 - \frac{4\sigma_{sl}}{H_f \rho_s d} \right) \quad (I.1)$$

Où T_{mb} est la température de fusion du matériau massif, σ_{sl} est l'énergie de l'interface solide-liquide, H_f est la chaleur de fusion du massif, ρ_s est la densité du liquide et d est le diamètre de la particule.

Chapitre I : Etude Bibliographique

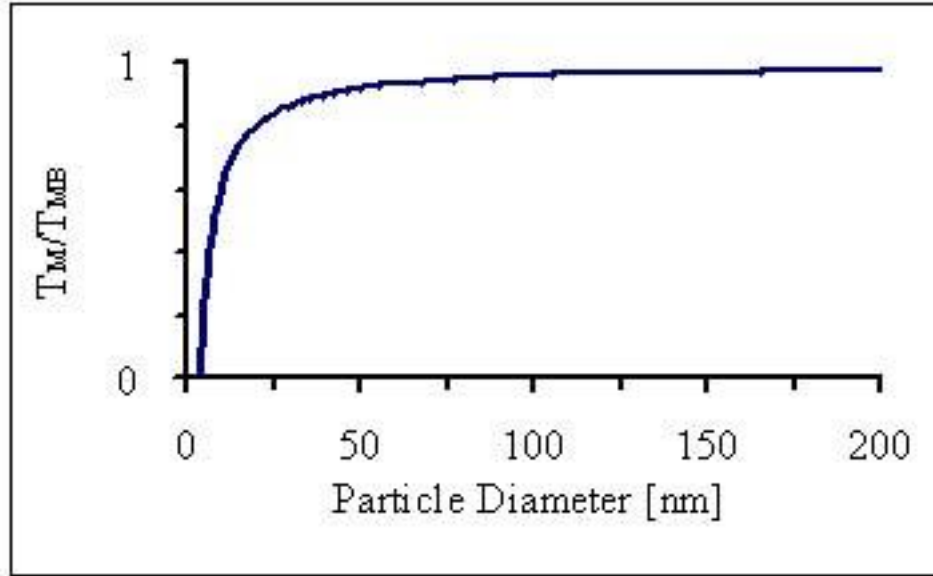


Figure I.7 : Variation de la température de fusion en fonction du diamètre de la particule. [23]

I.2.4 Propriétés électroniques et optiques

Lorsqu'un matériau passe de l'état massif vers les structures nanométriques, le nombre d'atomes ou de molécules diminue significativement, ce qui réduit le nombre N d'orbitales en interaction, suffisamment faible pour faire disparaître l'aspect 'continu' des bandes d'énergies. La structure de leurs bandes discrètes se rapproche de celles d'une molécule [24], ce qui entraîne une augmentation de la valeur de la bande interdite. De plus, le confinement quantique élargit également cette bande interdite (voir Figure I.8). Ce phénomène est observé lorsque la longueur d'onde de de **Broglie** associée à l'électron est confinée dans les dimensions spatiales de la nanoparticule (**NP**). Ainsi, les niveaux d'énergie pour lesquels l'électron ou l'exciton possède une longueur d'onde plus grande que la **NP** ne sont pas permis. Le confinement quantique impose donc que la longueur d'onde λ soit inférieure ou égale au diamètre d de la **NP** ($\lambda \leq d$), ce qui correspond à des niveaux d'énergie de valeurs plus élevées. Cela se manifeste par une augmentation de l'énergie de la bande interdite [25], et le matériau absorbe des longueurs d'onde plus courtes que dans son état massif, phénomène appelé « décalage vers le bleu » ou « Blue Shift » en anglais.

Lorsque la taille d'un matériau est réduite à l'échelle nanométrique, les effets de confinement quantique deviennent dominants. Le confinement spatial des électrons et des trous dans les nano-cristaux altère la structure de la bande électronique. Il peut y avoir une transition d'une bande interdite indirecte à une bande interdite directe. [26][27]

Chapitre I : Etude Bibliographique

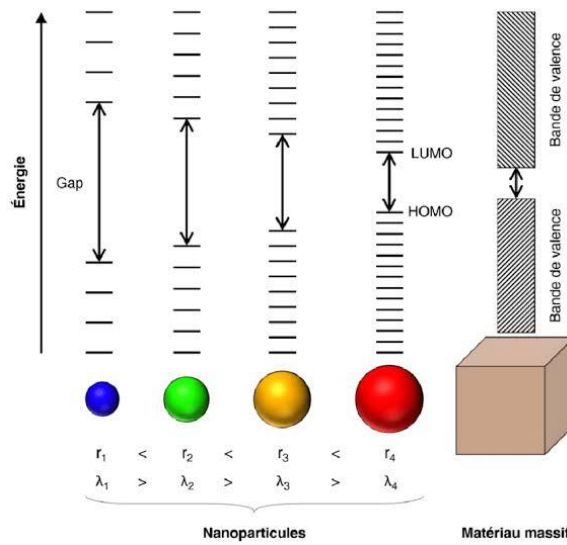


Figure I.8 : Augmentation de la valeur de la bande interdite à mesure que la taille du matériau diminue. [28]

En première approximation, pour des nanoparticules sphériques, la formule d'évolution de bande interdite en fonction de la taille est composée de trois termes : la bande interdite du matériau massif, l'énergie du confinement quantique d'un puits de potentiel sphérique, et l'énergie d'attraction coulombienne. Cela donne (I.2)

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (I.2)$$

E_g est la bande interdite électronique d'un nano-cristal sphérique de rayon r , E_g^{massif} est la bande interdite du matériau massif. m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou. La masse de l'électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg). \hbar est la constante de Planck réduite ($1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s). ϵ_r et ϵ_0 sont la permittivité diélectrique relative du matériau et celle du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.3 Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique est un composé chimique formé par la combinaison d'un métal avec l'oxygène. Il est constitué d'atomes de métal liés à des atomes d'oxygène par des liaisons chimiques.

Les oxydes métalliques sont largement répandus dans la nature et peuvent être trouvés sous différentes formes, comme des minéraux, des roches ou des composés synthétiques. Ils sont également utilisés dans de nombreux domaines, tels que la métallurgie, l'industrie chimique, l'électronique et la catalyse. Les propriétés des oxydes métalliques dépendent du métal constituant et de sa valence, ainsi que de la structure cristalline et de la composition chimique spécifique de l'oxyde. Certains oxydes métalliques peuvent être semi-conducteurs, tels que l'oxyde de cuivre (CuO) ou l'oxyde de zinc (ZnO), tandis que d'autres peuvent être isolants, comme l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou l'oxyde de magnésium (MgO). Certains oxydes métalliques peuvent également présenter des propriétés magnétiques, optiques ou catalytiques intéressantes. En raison de leur stabilité chimique, leur disponibilité et leurs propriétés spécifiques, les oxydes métalliques sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment comme pigments, abrasifs, revêtements, catalyseurs, matériaux pour batteries, semi-conducteurs, etc. [29]

I.3.1 Les oxydes métalliques de transition

Un oxyde métallique de transition est un composé chimique formé par la combinaison d'un métal de transition avec l'oxygène. Les métaux de transition sont situés dans le bloc **d**, ou dans les groupes centraux, du tableau périodique des éléments. Ils sont caractérisés par leurs propriétés électroniques et chimiques uniques, notamment la présence d'électrons de valence dans des **orbitales d**. Les oxydes métalliques de transition se forment lorsque les métaux de transition réagissent avec l'oxygène pour former des composés chimiques stables. Ces composés présentent des structures cristallines spécifiques et les atomes de métal et d'oxygène sont liés par des liaisons chimiques. Les oxydes métalliques de transition sont connus pour leurs propriétés physiques et chimiques variées. Ils peuvent avoir des conductivités électriques variables allant des isolants aux conducteurs en fonction de la structure cristalline, de la composition chimique et de la valence du métal de transition. Certains oxydes métalliques de transition présentent également des propriétés magnétiques, optiques ou catalytiques intéressantes. [30]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Ces composés sont utilisés dans divers domaines, tels que la catalyse, l'électrochimie, l'optique, l'électronique et les matériaux avancés. Par exemple, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) est un oxyde métallique de transition couramment utilisé comme pigment dans la peinture, tandis que l'oxyde de titane (TiO_2) est utilisé comme catalyseur, revêtement et matériau pour les cellules solaires.[31][32]

I.3.2 Les Semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques de transition :

Les oxydes de métaux de transition exhibent des propriétés semi-conductrices en raison de plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs on peut citer la présence d'orbitales partiellement remplies chez les éléments de transition, la division du champ ligand qui crée des niveaux d'énergie dans la **bande d**, le transfert de charges entre les cations et les anions oxygène, la structure cristalline. Ces facteurs déterminent collectivement la bande interdite, la conductivité et le comportement électronique du matériau ; ce qui rend les oxydes de métaux de transition polyvalents pour des applications dans les semi-conducteurs, l'optoélectronique et les systèmes de conversion d'énergie.[33][34]

Matériaux	E_g^{exp}	E_g
TiO_2 (rutile)	3.0	2.97
TiO_2 (anatase)	3.3	3.45
MnO (rs)	3.5	3.46
MnO (zb)	-	2.18
FeO	2.1	2.18
Fe_2O_3	2.1	2.14
NiO	3.5	3.48
Cu_2O	2.2	2.04
CuO	1.6	1.24

Tableau I.2 : Quelques oxydes métalliques avec leurs Gaps expérimentaux (E_g^{exp}) et calculés (E_g). [34]

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.3.3 Les oxydes de cuivre

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O – la **cuprite** à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO – la **ténorite** à l'état naturel). Cela a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un **semi-conducteur**. L'oxyde cuivreux a une couleur rougeâtre-brune et se trouve souvent naturellement sous la forme d'un minéral appelé cuprite. Quant à l'oxyde cuivrique, il est de couleur noire (**Fig I.11**) et est couramment utilisé comme pigment, catalyseur et dans diverses applications technologiques. Les oxydes de cuivre présentent des propriétés intéressantes telles que leur comportement semi-conducteur, leur stabilité à haute température et leur activité catalytique ; ce qui les rend utiles dans des domaines tels que l'électronique, la conversion d'énergie et les sciences des matériaux.[35]

I.3.4 L'oxyde cuivrique CuO

Le CuO est un semi-conducteur (**Figure I.9**) à gap indirect [36] naturellement de **type-p** avec une bande interdite allant de 1,2 à 2,1 eV. Il est composé d'atomes de cuivre (Cu) et d'oxygène (O) et cristallise dans une structure monoclinique. Dans le CuO [37], les atomes de cuivre ont un état d'oxydation de +2, tandis que les atomes d'oxygène ont un état d'oxydation de -2. En tant que semi-conducteur de type p, le CuO présente une prédominance de porteurs de charge positivement chargés, appelés "trous", dans sa bande de conduction.

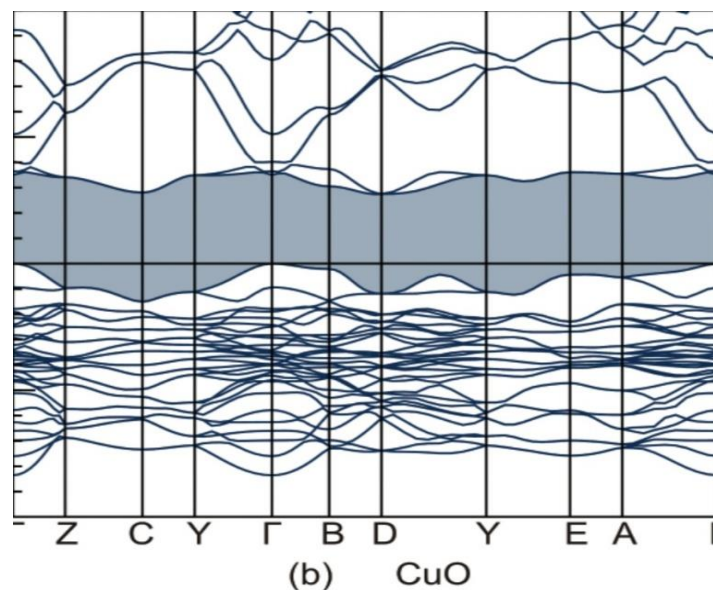


Figure I.9 : Structure de bande théorique du CuO
[38]

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.3.5 Paramètres cristallographiques du CuO (ténorite)

Le CuO cristallise dans la structure monoclinique de la ténorite (**Figure I.10**). Son groupe d'espace monoclinique est $C2/c$. Les constantes de réseau sont :

$$a = 4,6837 \text{ \AA}, b = 3,4226 \text{ \AA}, c = 5,1288 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 99,54^\circ. [39]$$

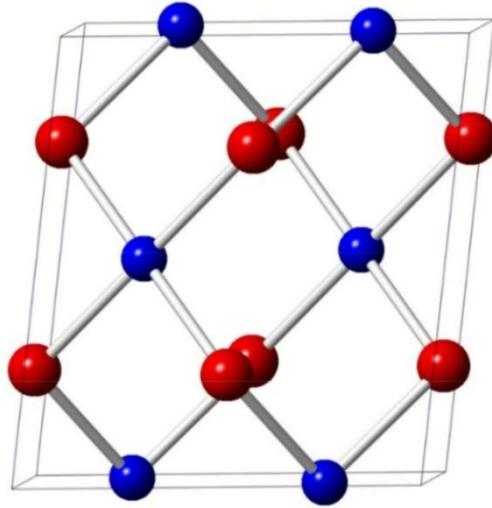


Figure I.10 : Structure cristalline de CuO [40]

I.3.6 Propriétés de l'oxyde de cuivre

Les nanostructures de CuO sont largement étudiées en raison de leurs propriétés physiques et chimiques supérieures par rapport aux matériaux massifs. Elles sont utilisées dans divers domaines, notamment comme matériaux d'électrode pour les batteries lithium-ion et pour la fabrication de cellules solaires [41]. Les nanostructures de CuO ont également des applications dans les capteurs de gaz, les biocapteurs, les nano-fluides, les photo-détecteurs, les matériaux énergétiques et les super-condensateurs [42]. De plus, ces nanostructures sont utilisées dans la photo-catalyse et les milieux de stockage magnétique [43]. Des études récentes ont également montré que le CuO à l'échelle nanométrique permet de créer des nano-composites avec une conductivité thermique et électrique élevée [44], une résistance mécanique élevée et une durabilité à haute température.

Chapitre I : Etude Bibliographique



Figure I.11 : Image d'une poudre de CuO.

I.4 Méthodes de synthèse des nanoparticules

➤ Méthodes physiques : [45]

- Broyage à billes (mécano-synthèse).
- Synthèse assistée par micro-ondes.
- Ablation laser.
- Déposition Chimique en Phase Vapeur (CVD)

➤ Méthodes chimiques :[45]

- La méthode Sol-gel.
- La co-précipitation.
- Les méthodes sono-chimiques.

La Méthode utilisé dans ce travail est la co-précipitation.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.4.1 La méthode de co-précipitation

La co-précipitation est la précipitation simultanée de plus d'un composé à partir d'une solution. C'est la technique la plus pratique et économique pour la préparation de nanoparticules [46]. Son objectif principal est de préparer des matériaux multi-composantes en formant des précipités intermédiaires tels que des oxydes ou des oxalates hydratés. On obtient ainsi un mélange intime de composants pendant la précipitation tout en maintenant une homogénéité chimique lors de la calcination ultérieure. Dans le processus typique de co-précipitation, des sels métalliques aqueux sont mélangés à une base qui agit comme un agent précipitant. Ce mélange est soumis à des températures adéquates pour favoriser la formation des précipités. Cette méthode est largement utilisée pour la synthèse de divers matériaux. Dans certains cas, le processus est même réalisé sous une atmosphère inerte pour des raisons de contrôle de la réactivité.[47]

I.4.1.1 Les étapes de formation des nanoparticules

- a) **Nucléation** : Les noyaux formés dans la première étape subissent un processus appelé nucléation au cours duquel de petits agrégats de particules solides commencent à se former. Cette étape est influencée par des facteurs tels que la concentration des ions dans la solution, la température et le pH.[48]
- b) **Croissance des particules** : Les agrégats formés lors de la nucléation continuent de croître en incorporant des ions supplémentaires provenant de la solution. Cela se produit par adsorption des ions à la surface des particules existantes et leur incorporation dans la structure cristalline. La croissance des particules peut être favorisée par des facteurs tels que la concentration des ions, la température et le temps de réaction.[49]
- c) **Ostwald ripening** : Pendant le processus de croissance, il peut se produire un phénomène appelé ripening d'Ostwald. Il s'agit d'une redistribution des ions entre les particules de différentes tailles. Les particules plus petites ont une plus grande solubilité, tandis que les particules plus grandes ont une plus faible solubilité. Par conséquent, les ions peuvent migrer des particules plus petites vers les particules plus grandes. Ceci entraîne la croissance des particules plus grandes au détriment des plus petites.[50]

Chapitre I : Etude Bibliographique

d) **Stabilisation des nanoparticules** : Les nanoparticules formées peuvent être stabilisées en utilisant des agents de stabilisation tels que des surfactants, des polymères ou des ligands. Ces agents se lient à la surface des nanoparticules et empêchent leur agrégation ou leur précipitation ultérieure. [51]

I.4.1.2 Les avantages de la méthode [52] :

- Préparation simple et rapide.
- Contrôle facile de la taille et de la composition des particules.
- Diverses possibilités de modifier l'état de surface des particules et homogénéité.
- Basse température.
- Efficacité énergétique.
- N'implique pas l'utilisation de solvants organiques.

I.4.1.3 Les inconvénients de la méthode [52] :

- Non applicable aux espèces non chargées.
- Des traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit.
- Prend du temps.
- Problèmes de reproductibilité d'un lot à l'autre.
- Cette méthode ne fonctionne pas bien si les réactifs ont des taux de précipitation très différents (la cinétique).
- Nécessite des étapes supplémentaires (lavage, séchage et calcination) pour obtenir une phase pure.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.5 Le dopage

Le dopage est le processus d'ajout d'atomes d'impuretés dans le semi-conducteur. Ces atomes d'impuretés sont appelés **dopants**. Après addition de ces dopants, certaines des propriétés du matériau peuvent être modifiées selon les besoins. Le dopage qui en résulte peut être largement classé en dopage **substitutionnel** et en dopage **interstitiel** [53].

I.5.1 Le dopage substitutionnel :

Dans le dopage par substitution, des atomes d'impuretés sont introduits dans un réseau cristallin en remplaçant certains des atomes hôtes. Les atomes dopants occupent les positions régulières du réseau du matériau hôte se substituant ainsi aux atomes d'origine. Ce type de dopage implique généralement des atomes dopants qui ont une taille atomique et des propriétés chimiques similaires à celles des atomes hôtes. Lors du dopage substitutionnel, les atomes de dopant remplacent les atomes hôtes dans le réseau cristallin en conservant la structure cristalline globale du matériau (**Figure 12-a**). Les atomes de dopant peuvent introduire des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite du matériau hôte (**Figure 12-d,e**) ; ce qui peut affecter les propriétés électriques, optiques ou magnétiques du matériau[54][55].

La réussite du dopage substitutionnel dépend de plusieurs facteurs, notamment la compatibilité de taille entre les atomes de dopant et les atomes hôtes, ainsi que la stabilité thermodynamique du système dopant-hôte. Si les atomes de dopant diffèrent considérablement en taille ou en propriétés chimiques par rapport aux atomes hôtes, cela peut entraîner des contraintes de réseau et une incorporation inefficace [56].

I.5.2 Le dopage interstitiel :

Dans le dopage interstitiel, des atomes d'impuretés sont introduits dans le réseau cristallin en occupant les espaces interstitiels entre les positions régulières du réseau. Les atomes dopants sont de taille plus petite que les atomes hôtes ; ce qui leur permet de s'insérer dans ces sites interstitiels. Le dopage interstitiel peut provoquer des distorsions de réseau et affecter les propriétés mécaniques du matériau. Lors du dopage, les atomes du dopant s'insèrent dans les lacunes, les sites tétraédriques ou octaédriques du réseau cristallin. Ces sites sont des positions interstitielles entre les atomes hôtes (**Figure 12-c**). Cette méthode permet d'introduire des atomes de dopant sans perturber significativement la

Chapitre I : Etude Bibliographique

structure cristalline du matériau hôte. Les atomes de dopant interstitiels peuvent modifier les propriétés du matériau en influençant les liaisons atomiques, les distances interatomiques et les interactions électroniques. Ils peuvent également générer des défauts de réseau tels que des lacunes supplémentaires ou des interstitiels qui peuvent influencer les propriétés physiques et chimiques du matériau [57].

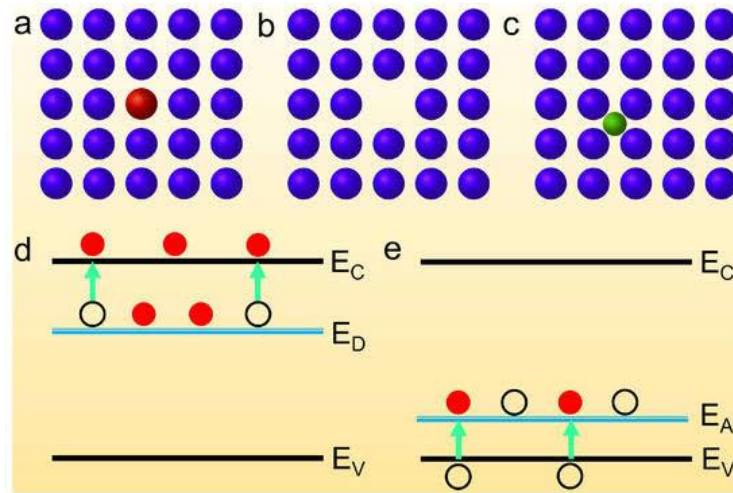


Figure I.12 : Représentation 2D des positions substitutionnelles (a) et interstitielles (b) des atomes dopants ainsi que les niveaux d'énergie créés dans la bande interdite du matériau. [58]

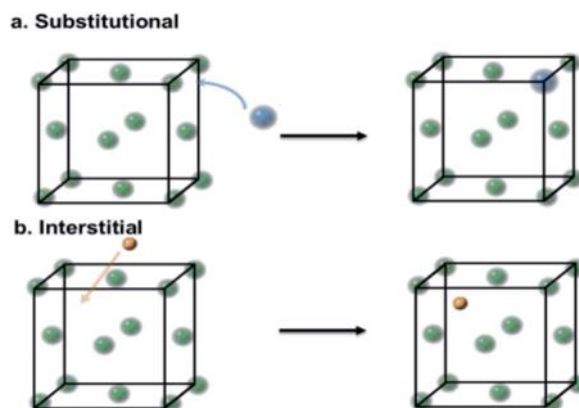


Figure I.13 : Schéma de modification atomique substitutionnelle et interstitielle en 3D. [55]

Chapitre I : Etude Bibliographique

Références du Chapitre I

- [7] Lonjon, Antoine, “Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques,” Thèse doctorat. Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 2010
- [8] Mohamed Belaqziz. Association des procédés hydrothermal et CVD à courte distance pour l'élaboration de couches minces photovoltaïques à partir d'une source nanostructurée du composé Cu₂SnS₃. Autre . Université de Perpignan, 2018. Français. NNT : 2018PERP0007 . tel-01968048
- [9] Berger, V. (2002). Principes physiques des lasers à semi-conducteurs. Thales Research and Technology, Domaine de Corbeville, 91400 ORSAY, FRANCE. EDP Sciences. DOI : 10.1051/bib-sfo:2002056.
- [10] Ng, Kim Hoong; Yuan, Lai Sin; Cheng, Chin Kui; Chen, Kaijuan; Fang, Chao (2019). TiO₂ and ZnO photocatalytic treatment of palm oil mill effluent (POME) and feasibility of renewable energy generation: A short review. Journal of Cleaner Production,, S0959652619319973– . doi:10.1016/j.jclepro.2019.06.044
- [11] Spence, Jennifer. (2012). Renewable energy in the Australian redmeat processing industry& the viability of paunch as a biofuel. doi: 10.13140/RG.2.2.26921.39527.
- [12] Seridi, F. Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al₂O₃ (Thèse de Doctorat) Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [13] Grundmann, Marius (2016). [Graduate Texts in Physics] The Physics of Semiconductors || . , 10.1007/978-3-319-23880-7(), -. doi:10.1007/978-3-319-23880-7
- [14] Basil Salame. Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. (NNT : 2015PA066160). (tel-01206491)
- [15] Benahmed, A. (2017). Étude et Modélisation des Structures à Base des Boîtes Quantiques pour la Conversion Photovoltaïque (Thèse de Doctorat) Université de Blida 1.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [16] Soufi, Asma. "Étude théorique des modes de vibrations IR et Raman des déficits en oxygène présents dans les nanostructures SnO₂." Mémoire de Master, Université de Blida 1, 2020.
- [17] E. Gaffet, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, Actualité et dossier en santé publique, 64 (2008).
- [18] Bloemen, Maarten. (2015). Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles. DOI: 10.13140/RG.2.1.1065.1365.
- [19] Asha, Anika Benozir (2020). Polymer Science and Nanotechnology | Nanomaterials properties, 343–359. doi:10.1016/B978-0-12-816806-6.00015-7
- [20] Wang, Tianran; Qi, Weihong; Tang, Kewei; Peng, Hongcheng (2017). Size dependent structural stability of Mo, Ru, Y and Scnanoparticles. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 108 , 1–8. doi:10.1016/j.jpcs.2017.04.010
- [21] P. Manuel Diehm; Dr. Péter Ágoston; Prof. Dr. Karsten Albe (2012). Size-Dependent Lattice Expansion in Nanoparticles: Reality or Anomaly?, 13(10), – . doi:10.1002/cphc.201200257
- [22] Roduner, Emil (2006). Size matters: why nanomaterials are different. Chemical Society Reviews, 35(7), 583–. doi:10.1039/b502142c
- [23] H. Li; P.D. Han; X.B. Zhang; M. Li (2013). Size-dependent melting point of nanoparticles based on bond number calculation. , 137(3), – . doi:10.1016/j.matchemphys.2012.11.016
- [24] Abdellatif Chelouche, Croissance et caractérisation de nano-cristaux fonctionnels de Si_{1-x}Gex éventuellement dopés dans diverses matrices diélectriques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2018. Français. ⟨NNT : 2018STRAD019⟩. ⟨tel-02159414⟩
- [25] Addala, S. (2015). Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl (Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine1).
- [26] Kuc, A.; Zibouche, N.; Heine, T. (2011). Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_{2}. , 83(24), 245213–0. doi:10.1103/physrevb.83.245213

Chapitre I : Etude Bibliographique

[27] Kocevski, V.; Eriksson, O.; Ruzs, J. (2013). Transition between direct and indirect band gap in silicon nanocrystals. *Physical Review B*, 87(24), 245401–. doi:10.1103/PhysRevB.87.245401

[28] Maxence Fernandez. Auto-assemblage de nanoparticules métalliques et semi-conductrices dirigé par reconnaissance entre protéines artificielles. *Matériaux*. Université de Rennes, 2019. Français. (NNT : 2019REN1S129). (tel-03123325)

[29] G. Korotcenkov (2007). Metaloxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. , 139(1), 1–23. doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044

[30] Lany, Stephan (2015). Semiconducting transition metaloxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(28), 283203–. doi:10.1088/0953-8984/27/28/283203

[31] Mona Ben Achour. Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour des revêtements du secteur automobile. *Matériaux*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. (NNT : 2015ENMP0078). (tel-01321208)

[32] Melouki, M. (2012). Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel (Mémoire de Magister en physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF.

[33] Adler, David (1970). Electrical and optical properties of transition-metaloxides. *Radiation Effects*, 4(1), 123–131. doi:10.1080/00337577008234978

[34] Lany, Stephan (2013). Transition metal oxides in. *Physical Review B*, 87(8), 085112–. doi:10.1103/PhysRevB.87.085112

[35] AymanAltaweel. Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Université de Lorraine, 2014. Français. (NNT : 2014LORR0059). (tel-01750767)

[36] Wu, Dangxin; Zhang, Qiming; Tao, Meng (2006). Study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*, 73(23), 235206–. doi:10.1103/PhysRevB.73.235206

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [37] Ségolène Palussière. De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2019. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-02492683⟩
- [38] Heinemann, Markus; Eifert, Bianca; Heiliger, Christian (2013). O. Physical Review B, 87(11), 115111–. doi:10.1103/PhysRevB.87.115111
- [39] Tiginyanu, I.M. (2011). Comprehensive Semiconductor Science and Technology Volume 14 || Nanostructures of Metal Oxides., 396–479. doi:10.1016/b978-0-44-453153-7.00105-x
- [40] Mishra, Abhishek Kumar; Roldan, Alberto; de Leeuw, Nora H. (2015). CuO Surfaces and CO ₂ Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study. The Journal of Physical Chemistry C, acs.jpcc.5b10431–. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10431
- [41] Rania Dadi. Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne. Matériaux. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2019. Français. ⟨NNT : 2019PA131039⟩. ⟨tel-03119316⟩
- [42] Deepak P. Dubal; Girish S. Gund; Chandrakant D. Lokhande; Rudolf Holze (2013). CuO cauli flowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition. , 48(2), –. doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.081
- [43] M. M. Rashad, D. A. Rayan, A. A. Ramadan (2013). Optical and magnetic properties of CuO/CuFe₂O₄ nanocomposites. , 24(8), 2742–2749. doi:10.1007/s10854-013-1164-8
- [44] Anand K. Tyagi; SanjeevTyagi; T.P. Sharma (1997). About the substitutions for CuO in YBCO high temperature superconductor. , 45(1-3), 88–97. doi:10.1016/s0921-5107(96)01912-5
- [45] Prasad, Sudha (2018). Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures Engineered nanomaterials: nanofabrication and surface functionalization., 305–340. doi:10.1016/B978-0-323-51254-1.00011-7 " <https://sci-hub.hkvisa.net/10.1016/B978-0-323-51254-1.00011-7>
- [46] Co précipitation: Srivastava, A., &Katiyar, A. (2022). Zinc oxide nanostructures. In K. P. Misra& R. D. K. Misra (Eds.), Elsevier Series on

Chapitre I : Etude Bibliographique

Advanced Ceramic Materials (pp. 235-262). Elsevier. ISBN 9780323899567. DOI : 10.1016/B978-0-323-89956-7.00012-7.

[47] N.S. Bajaj, R.A. Joshi, Energy Materials: Synthesis and Characterization Techniques, Elsevier Ltd, 2021, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823710-6.00019-4>.

[48] Ahmed, Marya (2020). Polymer Science and Nanotechnology || Nanomaterial synthesis. , (), 361–399. doi:10.1016/B978-0-12-816806-6.00016-9

[49] Romain Piolet. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. ⟨NNT : 2014DIJOS004⟩. ⟨tel-01089776⟩

[50] Thanh, Nguyen T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. Chemical Reviews, 114(15), 7610–7630. doi:10.1021/cr400544s

[51] Benjamin Abécassis. Self-Assembly of Colloidal Semiconducting Nanoplatelets. Soft Condensed Matter [cond-mat.soft]. Université Paris Sud Orsay, 2016. ⟨tel-01564412⟩

[52] Rane, Ajay Vasudeo (2018). Synthesis of Inorganic Nanomaterials || Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites., 121–139. doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1

[53] Pradhan, Narayan; Adhikari, SamratDas; Nag, Angshuman; Sarma, D D (2017). Luminescence, Plasmonic and Magnetic Properties of Doped Semiconductor Nanocrystals: Current Developments and Future Prospects. Angewandte Chemie International Edition, (), –. doi:10.1002/anie.201611526

[54] Wu, Hsuan-Chung; Peng, Yen-Chun; Shen, Tsu-Ping (2012). Electronic and Optical Properties of Substitutional and Interstitial Si-Doped ZnO. Materials, 5(12), 2088–2100. doi:10.3390/ma5112088

[55] Tianyi Chen; Christopher Foo; Shik Chi Edman Tsang; (2021). Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis . Chemical Science, –. doi:10.1039/d0sc06496c

Chapitre I : Etude Bibliographique

[56] Misra, Debolina; Yadav, Satyesh K. (2019). Prediction of Site Preference of Implanted Transition Metal Dopants in Rock-salt Oxides. *Scientific Reports*, 9(1), 12593–. doi:10.1038/s41598-019-49011-5

[57] Tang, Cheng; Sun, Jie; Lin, Na; Jia, Zhitai; Mu, Wenxiang; Tao, Xutang; Zhao, Xian (2016). Electronic structure and optical property of metal-doped Ga₂O₃ : a first principles study. *RSC Adv.*, 6(82), 78322–78334. doi:10.1039/C6RA14010F

[58] Liu, Junchi & Li, Bo & Li, Qiuqiu. (2022). Two-Dimensional Doped Materials. *Magnetochemistry*. 8. 172. Doi:10.3390/magnetochemistry8120172.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II- Synthèse et techniques de caractérisation

Dans ce deuxième chapitre, nous allons exposer en détail la procédure de synthèse par co-précipitation, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés structurales et optiques de nos échantillons.

II.1 Mise au point de la synthèse

II.1.1 Produits chimiques

Ce travail expérimental requiert des produits chimiques pour procéder à la synthèse. Une partie des produits chimiques a été fourni par le département de Génie des Procédés, Université de Bejaia. Une autre partie a été obtenue au niveau du département de chimie Faculté des Sciences Exactes. L'élaboration des poudres a été effectuée au Laboratoire 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 du produit	Formule	Masse molaire (g)	Etat
Acétate de Cuivre monohydrate	$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	199.65	Solide
Acétate de Zinc dihydrate	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.5	Solide
Acide acétique glacial	CH_3COOH	60.05	Liquide
Hydroxyde de Sodium	$NaOH$	39.99	Solide
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	Liquide
Ethanol absolu	C_2H_6O	46.07	Liquide
PEG 6000	$C_{2N}H_{4n+2}O_{n+1}$	5000-7000	Solide
Eau distillée	H_2O	18.02	Liquide

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.1.2 Verrerie et accessoires utilisés :

a) Verrerie principale :

- Béchers
- Pipettes
- Fioles
- Tubes à essai
- Flacons

b) Accessoires :

- Agitateurs magnétiques chauffants
- Agitateur magnétique à température contrôlée
- Barreaux magnétiques
- Étuve
- Microbalance
- Mortier en agate
- Bain à ultrasons

II.2 Préparation des solutions primaires

a. Acétate de Cuivre 0,2 M

On fait dissoudre 3.993g d'acétate de cuivre dans 70ml d'eau distillée. On agite cette solution jusqu'à la dissolution complète. La solution résultante est ensuite complétée à un volume de 100ml avec de l'eau distillée puis laissée sous agitation 30 minutes à température ambiante. On obtient ainsi une solution primaire homogène de concentration $C = 0,2\text{mol/l}$. Cette solution est utilisée comme précurseur de Cu.

b. Acétate de Zinc 0,2 M

Une masse de 4.39g d'acétate de Zinc est dissoute dans l'eau distillée de façon à obtenir un volume de solution finale de 100ml. Cette solution est ensuite agitée pendant 30min à température ambiante. La solution primaire obtenue a une concentration $C = 0,2\text{mol/l}$. Cette solution est utilisée comme précurseur de Zn.

c) Préparation de NaOH 4M

Une masse de 16g de grains de NaOH est dissoute dans l'eau distillée pour faire 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 de 4mol/l .

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

d) Préparation de HCl 2M

On ajoute 96 mL d'eau distillée à 20 mL de HCl concentré dans un bécher pour obtenir une solution de concentration avoisinant la valeur de 2 mol/l.

II.3 Synthèse des poudres de CuO

II.3.1 Synthèse de CuO non dopé A l'aide d'une pipette, on ajoute 1 mL d'acide acétique glacial à 100 mL de la solution Acétate de Cuivre (0,2 mol/l). La solution obtenue est maintenue sous agitation à la température constante de 70 °C à l'aide d'un agitateur magnétique à température contrôlée. On ajoute ensuite avec une seringue 15 mL de $NaOH$ (4M) goutte à goutte, tout en prenant des photos pour suivre le changement de couleur de la solution. Cette dernière passe du bleu clair au bleu foncé et finalement au marron foncé comme illustré sur la Figure II.1. Cette couleur proche du noir indique la formation de l'oxyde cuivrique CuO . Enfin on a laissé la solution pendant 20 minutes sous agitation à la même température (70°C). Pour étudier les effets du dopage, nous avons effectué le dopage de CuO avec du zinc pour des proportions molaires de zinc suivantes : 2%, 5%, 10% et 30%.



Figure II.1 : Photographie montrant le changement de couleur de la solution lors de la synthèse (de gauche à droite).

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.3.2 Dopage de CuO au Zinc

Pour un dopage à 2%, on prend 100 ml de la solution d'acétate de cuivre 0,2M à laquelle on ajoute sous agitation 1ml d'acide acétique glacial. Ensuite, on prend 98 ml de cette solution et on lui ajoute à l'aide d'une seringue 2 ml de la solution d'acétate de zinc 0,2M sous agitation à la température ambiante. Cette agitation a été maintenue pendant 30 minutes pour assurer une répartition homogène du dopant. Pour la synthèse de la poudre de CuO dopée au zinc, on refait la même procédure que la poudre de CuO pure (avec la même température de 70C°, la même concentration de NaOH et les mêmes laps de temps). Pour les autres dopages, on ajoute respectivement 5 ml, 10 ml et 30 ml d'acétate de zinc à 95 ml, 90 ml et 70 ml d'acétate de cuivre pour faire des dopages au zinc de 5, 10 et 30% de zinc.

Pour étudier l'effet du stabilisant, on refait toutes les étapes de la synthèse précédente mais en ajoutant aux solutions un polymère de stabilisation le polyéthylène glycol (PEG 6000).

II.3.3 Synthèse avec le stabilisant PEG 6000

Nous avons refait les mêmes solutions mais en présence du stabilisant PEG 6000. Pour réaliser ceci, on ajoute goutte à goutte un volume requis de PEG 6000 dissous dans l'eau (2M) de façon à avoir un volume total de 100 ml de solution. La quantité de PEG solide ajoutée à 100 ml de la solution est de 0,8810 g. La solution finale est maintenue sous agitation pendant 30 minutes à la température de 70C°. Le rapport molaire $\frac{[PEG]}{[Cu]+[Zn]}$ est maintenu à 1.

II.3.4 Récupération des poudres

Après chaque élaboration, on laisse les solutions se refroidir pour permettre la précipitation complète des poudres nano-structurées. En met ensuite les solutions finales dans une étuve pour évaporer l'eau à température de 50C° pendant 24h. Une fois séchées, on récolte les poudres au fond du bécher. Les poudres sont ensuite broyées à l'aide d'un mortier en agate.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4 Techniques de caractérisation

Trois techniques de caractérisation ont été utilisées dans ce travail pour la caractérisation optique et structurale de nos échantillons. Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principes de fonctionnement, les différentes informations que peuvent fournir ces instruments et les conditions de leurs utilisations. Les techniques de caractérisation utilisées sont :

- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie UV-visible en transmission
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) représente une puissante méthode non destructive pour analyser les caractéristiques des matériaux cristallins. Elle permet d'obtenir des renseignements précieux sur divers aspects, notamment la structure, les phases, les orientations cristallines préférées (texture), ainsi que d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des grains, la cristallinité, les déformations et les défauts cristallins. Les pics de diffraction des rayons X résultent de l'interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X qui se disperse à des angles spécifiques en provenance de chaque ensemble de plans du réseau cristallin dans un échantillon. Les intensités maximales de ces pics sont déterminées par la distribution des atomes dans le réseau cristallin. En conséquence, le diagramme de diffraction des rayons X agit comme une empreinte digitale révélant les arrangements atomiques périodiques dans l'espace d'un matériau donné. La (DRX) est un outil indispensable dans différents domaines tels que la recherche pharmaceutique, la médecine légale, la géologie, la microélectronique, la fabrication du verre et les sciences des matériaux [1].

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4.1.1 Applications de la diffraction des rayons X sur poudres [2]

- Analyse qualitative et quantitative des phases de substances pures et de mélanges
- Analyse de la microstructure des matériaux, incluant des propriétés comme la taille des cristallites, les effets d'orientation préférentielle et les contraintes résiduelles dans les matériaux polycristallins
- Identification des phases minérales dans des échantillons géologiques.
- Détermination de la cristallinité d'une phase
- Reconnaissance de matériaux amorphes dans des mélanges partiellement cristallins.
- Analyse structurale cristallographique et calculs de cellules unitaires pour les matériaux cristallins.

II.4.1.2 Principe de fonctionnement de la (DRX)

La diffractométrie de rayons X constitue une technique d'analyse qui repose sur la diffraction des rayons X lorsqu'ils interagissent avec la matière. En pratique, cette méthode implique l'exposition de l'échantillon à des rayons X, puis l'évaluation de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de leur orientation spatiale. Les rayons X diffusés entrent en interférence les uns avec les autres, ce qui entraîne des points d'intensité maximale observés dans des directions spécifiques. Ce phénomène est couramment qualifié de "diffraction". Les données d'intensité sont enregistrées en relation avec l'angle de déviation 2θ du faisceau de rayons X (Fig II.2).

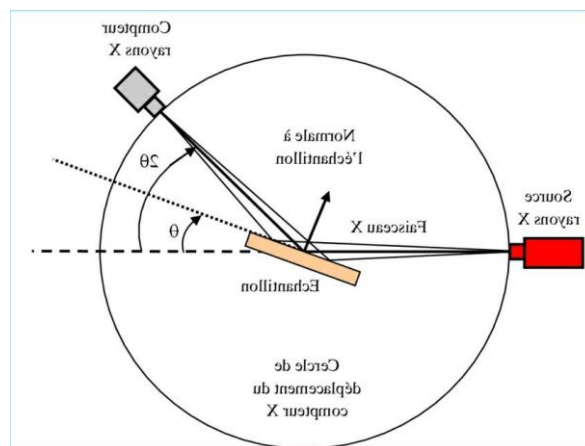


Figure II.2 : Schéma simplifié d'un diffractomètre [3]

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4.1.3 La loi de Bragg

Si la longueur d'onde des rayons X incidents est compatible avec les dimensions du cristal, une interférence constructive se produit (**Fig II.4**), produisant un rayon diffracté. La loi de Bragg (II.1) ci-dessous gouverne cette interaction, reflétant les rayons X à partir des plans atomiques à l'intérieur du cristal (**Fig II.3**). La méthode de Laue et d'autres méthodes de diffraction des rayons X, telles que la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres, sont utilisées pour étudier les structures cristallines et la spectroscopie des rayons X. Ces méthodes impliquent le choix de longueurs d'onde et d'orientations appropriées pour analyser les structures cristallines. [4]

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

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

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires de la famille (hkl).

θ : l'angle de diffraction (de Bragg).

La loi de **Bragg** décrit les conditions nécessaires pour une interférence constructive.

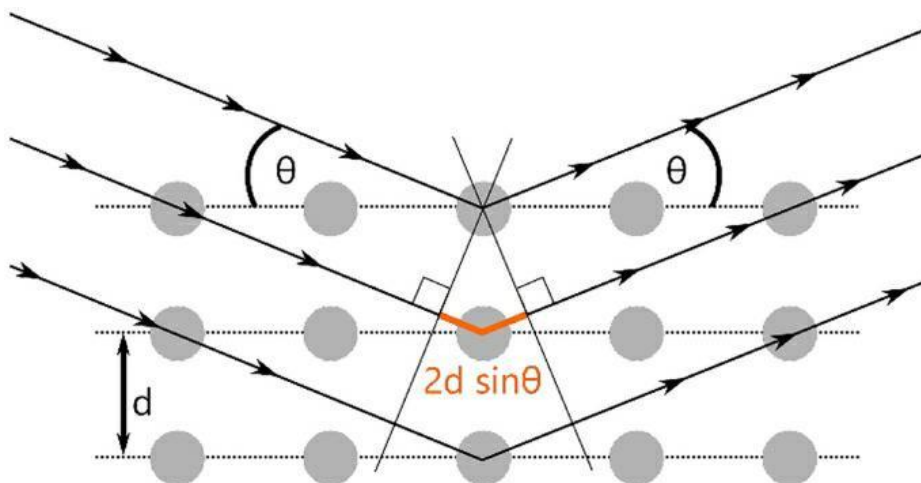


Figure II.3 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires. [5]

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

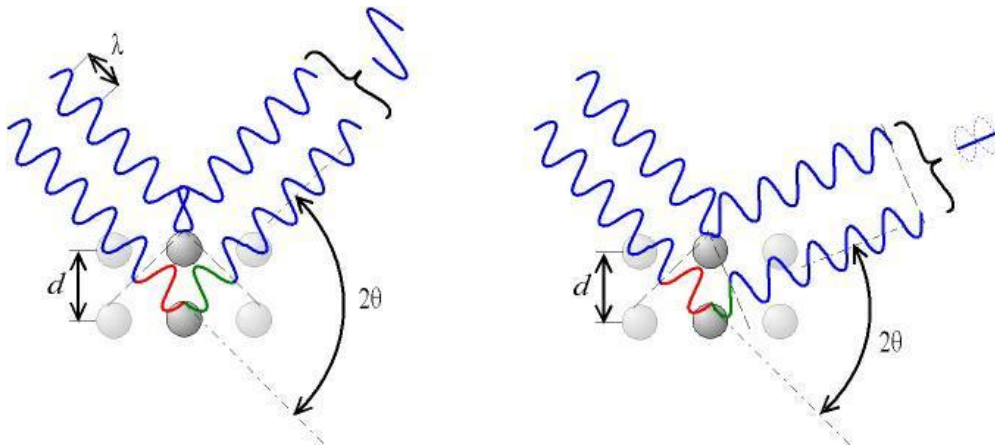


Figure II.4 : Représentation d'interférences **constructives** et **destructives**. [6]

II.4.1.4 Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres nano-structurées peut être calculée à partir des pics DRX obtenus en utilisant la loi de Scherrer(II.2) ci-dessous. Celle-ci estime la taille moyenne des cristallites composant nos poudres à partir des largeurs à mi-hauteur des pics en négligeant les effets de la micro-contrainte (**Fig II.5**).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{(II.2)}$$

Où :

D : est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents.

θ : est l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur des pics exprimée en radians.

k : est la constante de Scherrer qui varie entre 0,62 et 2,08. En général, on prend la valeur de 0,9. [7]

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

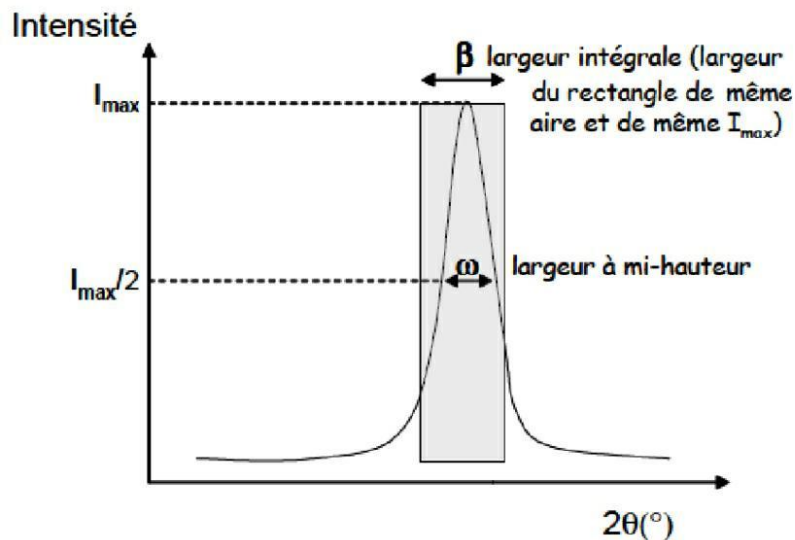


Figure II.5 : Largeur à mi-hauteur d'un pic DRX. [8]

L'élargissement des pics de diffraction est principalement dû à la taille finie des nano-cristallites. A mesure que la taille des cristallites ou des nanoparticules diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, le nombre d'atomes ou de cellules unitaires dans chaque direction devient limité. Lorsque les rayons X interagissent avec ces petites structures, ils peuvent subir des effets d'interférence, ce qui se traduit par un pic de diffraction plus large. Cet effet est connu sous le nom d'élargissement dû à la taille et il est proportionnel à l'inverse de la taille de la cristallite. Il y a aussi l'élargissement dû aux contraintes : les nanoparticules peuvent subir des contraintes internes dues à des défauts, des dislocations ou des distorsions du réseau cristallin. Ces variations induites par la contrainte dans les espacements inter-planaires au sein de la nanoparticule peuvent entraîner un élargissement des pics de diffraction XRD dû à la contrainte. Plus la contrainte interne est importante, plus les pics de diffraction apparaîtront larges dans le motif de diffraction XRD. [9][10]

Le diffractomètre utilisé dans notre travail est de type **Rigaku MiniFlex600** avec la géométrie $\theta/2\theta$ (**Fig II.6**). Il est doté d'une anode Cu et d'un détecteur rapide 1D avec sélection en énergie.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation



Figure II.6 : Photographie du diffractomètre à rayons X utilisé dans ce travail.

Les propriétés optiques des différents échantillons que nous avons synthétisés sont caractérisées en utilisant l'UV-visible par transmission directement sur poudre à l'aide d'une sphère d'intégration.

II.4.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour analyser les propriétés optiques des matériaux. Cette technique repose sur l'interaction des matériaux avec la lumière ultraviolette (UV) et visible (Figure II.7), permettant de déterminer précisément les transitions électroniques des molécules. En mesurant l'absorbance ou la transmittance à différentes longueurs d'onde dans cette région du spectre électromagnétique, nous pouvons déduire des informations cruciales sur la structure électronique des composés étudiés. L'importance de la spectroscopie UV-visible réside dans sa capacité à fournir des données sur les bandes interdites (E_g)

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

caractéristiques des échantillons, notamment dans le cas des matériaux semi-conducteurs et nanomatériaux.



Figure II.7 : domaine spectral représenté les ultraviolette, le visible et l'infrarouge [11]

II.4.2.1 Mesure de la transmittance :

Le mode transmission avec une sphère d'intégration en UV-visible est la technique utilisée dans ce travail pour mesurer la transmission de la lumière à travers des échantillons sous forme de poudre. On a mesuré la transmittance référence du port échantillons vide pour déterminer l'intensité I_0 , ensuite la poudre est placée dans un porte échantillon transparent à l'entrée de la sphère d'intégration pour mesurer I_T . Cette sphère permet de collecter la lumière transmise à travers l'échantillon dans toutes les directions, assurant une mesure précise de la transmittance sur une large gamme de longueurs d'onde UV et visible allant de 400nm à 1100nm. Ceci a permis de caractériser les propriétés d'absorption et de transmission des échantillons en poudre, fournissant des données sur l'énergie du gap optique.

Le matériel informatique utilise directement la relation (II.3) pour déterminer la transmittance à chaque longueur d'onde en faisant un balisage dans le domaine spectrale UV-visible.

$$T_{\lambda} = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} \quad (\text{II.3}) \quad [12]$$

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4.2.2 Mesure de l'absorbance :

L'absorbance est donnée par la loi de **Beer-Lambert** comme suivant

$$A_{\lambda} = \epsilon c l = \log_{10} \left(\frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}} \right) \quad (\text{II.4})[\text{13}]$$

Du (II.3) et (II.4) la relation entre la transmittance et l'absorbance s'écrit :

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{1}{T_{\lambda}} \right) = -\log_{10}(T_{\lambda}) \text{ car } I_{t\lambda} = I_{0\lambda} 10^{-A_{\lambda}} \quad (\text{II.5})$$

Où A_{λ} est l'absorbance, ϵ est le coefficient d'absorptivité molaire du matériau, c est la concentration de l'espèce absorbante, et l est la longueur de trajet de la lumière à travers l'échantillon."

L'absorbance A peut-être normalisée par la longueur de trajet l de la lumière à travers le matériau, ce qui donne le coefficient d'absorption α . [13]

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{\ln(10) \times A_{\lambda}}{l(\text{cm})} \quad (\text{II.6})$$

Le CuO étant un semi-conducteur à gap direct. Son gap E_g peut être relié au coefficient d'absorption par la relation de **Tauc** suivante [14] :

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

Où :

A_{λ} : l'absorbance à la longueur d'onde λ .

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence de l'onde électromagnétique.

K : constante d'ajustement.

E_g : le gap optique.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

Si on trace la courbe $(A_\lambda hv)^2$ en fonction de (hv) , l'intersection de l'axe des abscisses avec la tangente à la partie linéaire de la courbe correspond à $E_g = hv$ le gap optique. On peut donc déterminer E_g graphiquement, à partir des spectres UV-visible. Une conversion directe de la longueur d'onde λ en (nm) vers l'énergie du gap en (eV) est effectuée en utilisant la relation suivante [12] :

$$hv(eV) = \frac{1239,8(eV \times nm)}{\lambda(nm)} \quad (II.8)$$

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre UV-visible de type **Thermo scientific EVOLUTION 220** équipé d'une sphère d'intégration.



*

Figur II.8 : Photographie du spectromètre UV-visible utilisé dans ce travail.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique qui permet d'identifier les composants d'un échantillon en mesurant comment il interagit avec la lumière infrarouge. Cette technique révèle ainsi des informations sur sa composition chimique et sa structure moléculaire.

Lorsque l'échantillon est exposé au rayonnement infrarouge, les molécules absorbent sélectivement les radiations à des longueurs d'onde spécifiques correspond à une fréquence propre ; ce qui entraîne un mouvement vibratoire. Pour que cela se produise, un mode vibratoire doit être actif en infrarouge, c'est-à-dire qu'il doit provoquer un changement dans le moment dipolaire de la molécule. La fréquence à laquelle l'absorption se produit est une caractéristique intrinsèque d'une liaison chimique et de la masse des atomes. Par conséquent, en balayant la plage de fréquences infrarouges, il est possible de reconstruire le spectre correspondant à l'échantillon analysé, mettant en évidence différentes bandes d'absorption et permettant ainsi de déterminer le type de liaisons présentes. Chaque longueur d'onde spécifique de radiation absorbée correspond à une liaison chimique particulière. Lorsque l'on applique l'approximation de l'oscillateur harmonique (**Fig II.9**) simplifié, la fréquence de vibration de la liaison peut être déterminée selon la loi de Hooke[15] :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.9})$$

Où :

$\bar{\nu}$: nombre d'ondes de la radiation absorbée.

c : la vitesse de la lumière dans le vide.

k : la constante de force de la liaison.

μ : la masse réduite de la molécule.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

II.4.3.1 Principe de fonctionnement

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IR-TF) est une technique d'analyse chimique. Les spectromètres FTIR reposent sur un dispositif optique simple appelé interféromètre. Ce dernier utilise un diviseur de faisceau qui sépare un faisceau infrarouge entrant en deux chemins optiques distincts. Un des chemins est réfléchi par un miroir fixe tandis que l'autre est réfléchi par un miroir mobile. Les deux faisceaux se recombinaient ensuite au diviseur de faisceau et sont dirigés vers un détecteur voir(FigII.10), où ils génèrent un signal appelé "interférogramme". Ce signal contient des informations uniques sur chaque fréquence de rayonnement électromagnétique dans le spectre infrarouge absorbé par les composants de l'échantillon analysé. A l'aide d'un ordinateur, les données sont ensuite transformées du domaine temporel au domaine fréquentiel grâce à la transformation de Fourier en utilisant l'équation suivante [17][18] :

$$S(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi \bar{\nu} x) dx \quad (\text{II.10})$$

$S(\nu)$ est le spectre, $I(x)$ l'interférogramme, $\bar{\nu}$ correspond à un nombre d'onde, x est la retardation.

Une fois cette transformation effectuée, des procédés de traitement de signal sont appliqués pour améliorer la qualité des données avant de procéder à l'analyse de l'échantillon.

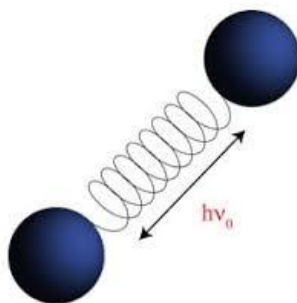


Figure II.9 : Molécule comparée à un oscillateur harmonique.[16]

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

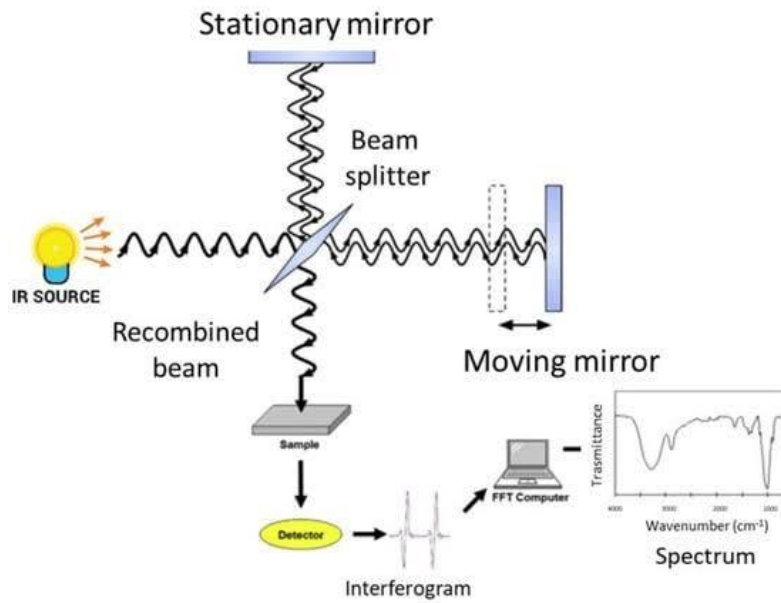


Figure II.10 : Schéma simplifié d'un spectromètre (FTIR)[19]



Figure II.11 : Photographie du spectromètre (FTIR) utilisé.

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

Références du chapitre II

- [1] Bunaciu, Andrei A.; Udriștioiu, Elena gabriela; Aboul-Enein, Hassan Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), 289–299. doi:10.1080/10408347.2014.949616
- [2] Ermrich, M. & Detlef, O. X-Ray Powder Diffraction. XRD for the analyst. (PANalytical, 2011).
- [3] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse de Doctorat N° 2010-59, Arts et Métiers ParisTech, 2010.
- [4] Ribis Soumen. Fundamental Principles of X-ray Powder Diffraction and Applications, 02-Sep-2022, DOI:10.35248/2153-2435.22.13.688
- [5] Harrington, G.F., Santiso, J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. J Electroceram 47, 141–163 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6>
- [6] Boratto, Miguel. (2018). Semiconducting and Insulating oxides applied to electronic devices. 10.13140/RG.2.2.30070.29762
- [7] He, Kai; Chen, Nuofu; Wang, Congjie; Wei, Lishuai; Chen, Jikun (2018). Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction. Crystal Research and Technology, 1700157–. doi:10.1002/crat.201700157
- [8] Mohamed, Naous. (2018). Nanoparticules Hybrides De Magnétite : Synthèse, Caractérisation, Application. Thèse de Doctorat, Université d'Oran1. 10.13140/RG.2.2.23659.64803/1.
- [9] T Ungár (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening , 51(8), 777–781. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.05.007
- [10] Johann Coraux. Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, Grenoble, October 2006. URL http://tel.archivesouvertes.fr/index.php?halsid=13g5npgbjnaad2gh4q86blgm4&view_this_doc=tel-00105778&version=4
- [11] Santos, Emerson & Vendrami, Juliana & Duarte, Antonio & BURINI JUNIOR, Elvo Calixto & Onmori, Roberto & Wang, Shu. (2021). Assembly of

Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation

UV-Ozone Reactor to Combat of Coronavirus and Other Pathogenic Microorganisms. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 40. 10.17563/rbav.v40.1214.

[12] Chen, Z.; Jaramillo, T. The Use of UV-Visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor; Department of Chemical Engineering, Stanford University: Stanford, CA, USA, 2017.

[13] Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., ... Turner, J. (2013). UV-Vis Spectroscopy. *Photoelectrochemical Water Splitting*, 49–62. doi:10.1007/978-1-4614-8298-7_5

[14] Saha, N., Sarkar, A., Ghosh, A. B., Dutta, A. K., Bhadu, G. R., Paul, P., & Adhikary, B. (2015). Highly active spherical amorphous MoS₂: facile synthesis and application in photocatalytic degradation of rose bengal dye and hydrogenation of nitroarenes. *RSC Advances*, 5(108), 88848–88856. doi:10.1039/c5ra19442c

[15] Ines Martinko. Metal oxide and metal oxide-silica thin films deposited by low pressure plasma process : Comparative study of films obtained from Zirconium (IV) tert-Butoxide and Titanium (IV) Isopropoxide. *Plasmas*. Université Paul Sabatier –Thèse de Doctorat de l'université Toulouse III, 2018. English. (NNT : 2018TOU30370). (tel-03004103)

[16] Rizzuto, T. (Avril 2017). *Vibrational Spectroscopy: Infrared vs. Raman*. Stellar Net, Inc.

[17] Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (eds) *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_7

[18] P.A. Schroeder, *Infrared Spectroscopy in Clay Science* Schroeder, P.A., in: A.C. Rule, S. Guggenheim (Eds.), *Teaching clay science*, Clay Minerals Society, Aurora, CO, (2002), pp. 190

[19] Faramarzi, B.; Moggio, M.; Diano, N.; Portaccio, M.; Lepore, M. A Brief Review of FT-IR Spectroscopy Studies of Sphingolipids in Human Cells. *Biophysica* 2023, 3, 158-180. <https://doi.org/10.3390/biophysica3010011>

Chapitre III : Résultats et discussion

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

III- Résultats et discussion

Le présent chapitre est consacré à l'analyse approfondie des poudres d'oxyde cuivrique (CuO) dopé et non dopé au Zinc, obtenues lors de la synthèse par co-précipitation. Cette étape cruciale de notre recherche vise à dévoiler les propriétés structurales et optiques de ces nanomatériaux prometteurs.

- Au cours de cette étude, nous avons utilisé les outils d'analyse suivants : La Diffraction des Rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales comme (les phases, les structures cristallines) et estimer la taille moyenne des nano-cristallites.
- L'UV-visible pour étudier les propriétés optiques est calculer le gap optique.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui sert à identifier les liaisons chimiques donc les composés présents dans nos échantillons.

III.1 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique puissante pour déterminer la composition en phases, la structure et les caractéristiques microstructurales des matériaux cristallins, en comparant les valeurs de positions 2θ des pics avec des bases de données précises [1]. Cette technique de caractérisation nous permet également de déterminer la taille moyenne des cristallites grâce à la formule de Scherrer qui exploite les valeurs de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Cependant, cette dernière ne prend pas en compte les contraintes et les déformations présentes dans les cristaux [2].

Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel X'Pert High Score, permettant l'extraction des informations sur les pics de **CuO** dopés et non dopés au **Zinc**, incluant les positions des angles de diffraction 2θ et les largeurs à mi-hauteur (FWHM - Full Width at Half Maximum). Les résultats de la DRX ont été fournis dans deux formats : XML (pour les données des mesures DRX de PANalytical) et CSV (valeurs séparées par des virgules). Les étapes d'utilisation du logiciel X'Pert High Score et de traitement des résultats sont détaillées dans la référence [3].

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.1- Identification des pics de diffraction

La Figure III.1 représente le spectre de diffraction dans l'intervalle 2θ allant de 20° à 80° pour la poudre d'oxyde cuivrique **CuO** pure comme un échantillon témoin qui a été élaborée à $T=70^\circ\text{C}$ avec l'acétate de cuivre comme précurseur de **Cu**. Les pics de la fiche JCPDS N° 48-1548 de CuO (Ténorite) sont représentés en barres oranges. Le spectre présente toutes les raies caractéristiques qui s'alignent parfaitement avec les pics de la base de données de la structure monoclinique de **CuO**, on remarque particulièrement les deux pics les plus intenses ($\bar{1}11$) et (111). Aucune autre phase cristalline ou impuretés n'est détectée dans la poudre. Les pics sont assez larges, ce qui indique que les cristallites dans la poudre de **CuO** synthétisée ont une taille nanométrique.

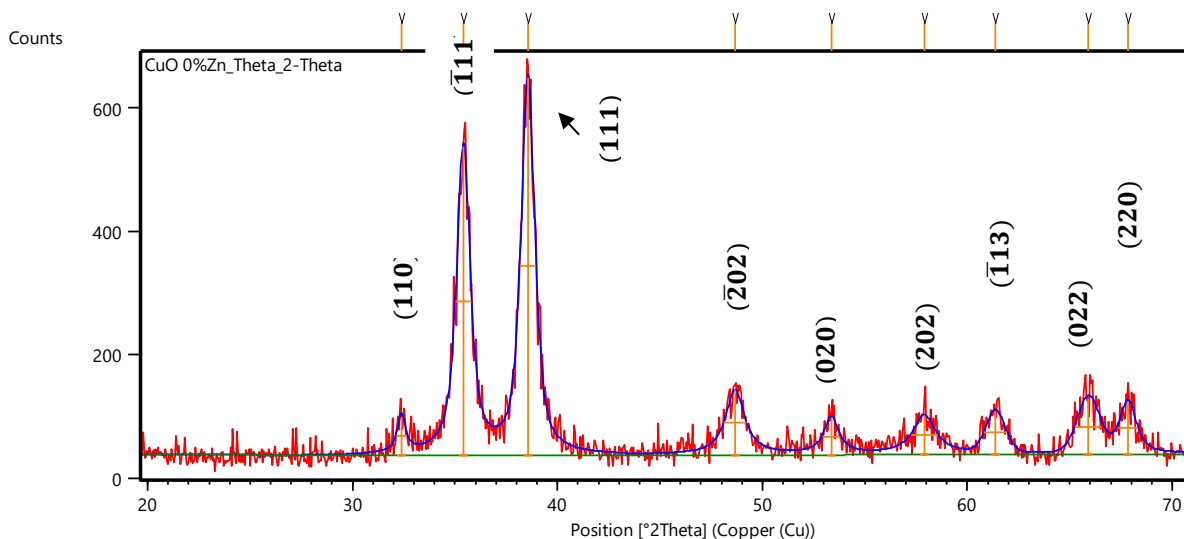


Figure III.1 : Spectre DRX des poudres de CuO pur 0%Zn obtenu à température ambiante et à pression atmosphérique.

La Figure III.2 donne le spectre de diffraction dans le même l'intervalle 2θ que précédemment mais pour la poudre d'oxyde cuivrique dopé à 5% en Zinc (**CuO 5%Zn**). Comme on peut le voir, le spectre présente tous les pics caractéristiques de l'oxyde de cuivre CuO sans aucune autre phase cristalline (ZnO) liée aux ions Zn^{2+} . Il est donc possible qu'à cette concentration d'ions dopants, les ions Zn^{2+} sont introduits dans le CuO. Toutefois, il n'est pas possible de savoir si les ions Zn^{2+} occupent des positions interstitielles ou substitutionnelles dans les nanostructures de CuO. Cependant, comme les ions Zn^{2+} présentent un rayon atomique de 74 pm légèrement supérieur au rayon atomique des ions Cu^{+2} qui

Chapitre III : Résultats et discussion

est de 73 pm [4], l'occupation des positions interstitielles des ions Zn^{+2} est peu probable par rapport aux positions substitutionnelles. Ce qui indique que le dopage est réussi.

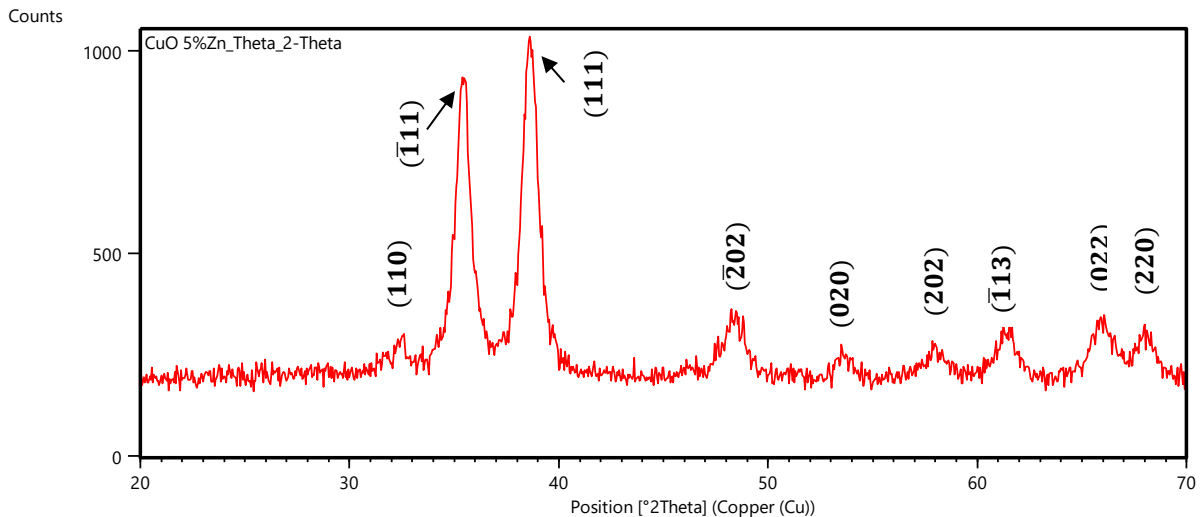


Figure III.2 : Spectre DRX de la poudre d'oxyde de cuivre CuO dopé à 5% en Zinc (CuO 5%Zn).

La Figure III.3 ci-dessous représente le spectre de diffraction pour la poudre d'oxyde de cuivre dopé à 30 % en Zinc (**CuO30%Zn**). Les pics de la fiche JCPDS N° 48-1548 de CuO (Ténorite) sont indiqués en étoiles (*), et les pics de la fiche JCPDS 80-0075 de ZnO sont indiqués sur la figure. On peut voir clairement qu'il y a formation d'une phase cristalline de ZnO, qui est une phase distincte de celle de l'oxyde de cuivre. Cela indique qu'à cette concentration le Zn n'est pas entièrement intégré dans la structure cristalline du CuO et se trouve sous forme de ZnO probablement à la surface des nanoparticules de CuO. Donc, le dopage n'est pas efficace à cette concentration en Zinc et dans ces conditions de température.

Chapitre III : Résultats et discussion

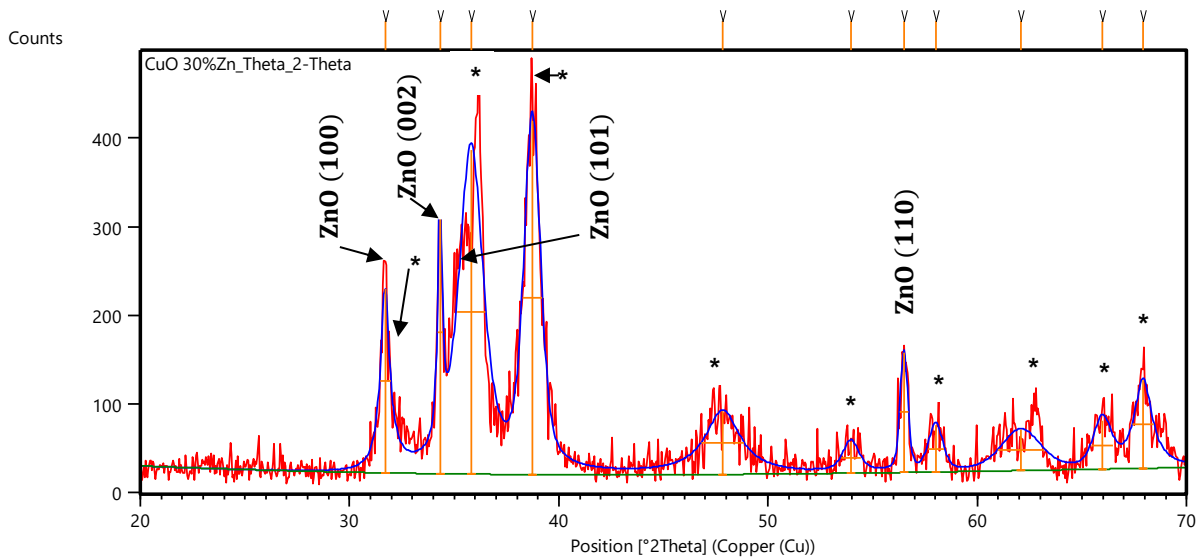


Figure III.3 : Spectre DRX de la poudre d'oxyde de cuivre CuO dopé à 30% en Zinc (CuO 30%Zn)

III.1.2- Interprétation des spectres DRX

L'effet du dopage au **Zinc** avec différentes concentrations sur les propriétés structurales des nanoparticules de **CuO** ainsi que l'effet du stabilisant **PEG** ont été étudiés dans cette partie.

III.1.2.1- Effet du dopage sur les propriétés structurales

Pour étudier l'effet du dopage au **Zinc** sur les propriétés structurales des nanoparticules d'oxyde cuivrique **CuO**, nous avons fait la caractérisation **DRX** pour différentes concentrations en **Zn**. Pour ce faire, nous avons sélectionné trois échantillons qui sont élaborés à la même température de 70°C qui sont : le **CuO 0%Zn**, **CuO 5%Zn** et **CuO 30%Zn**.

A l'aide du logiciel (X'Pert High Score) nous avons analysé les spectres DRX pour chaque échantillon et déterminés les positions 2θ de leurs pics le plus intense (111) et sa largeur à mi-hauteur.

Pour le premier échantillon (**CuO 0%Zn**), à partir de la position du pic (111) à ($38,560^\circ$) et sa largeur à mi-hauteur (FWHM= 0,813) on a calculé la taille moyenne des cristallites de CuO en utilisant la formule de Scherrer **du chapitre II**. On trouve alors 10,3 nm.

Chapitre III : Résultats et discussion

De même pour le deuxième échantillon (**CuO 5%Zn**), à partir de la position du pic (111) à $(38,6048^\circ)$ et sa largeur à mi-hauteur ($FWHM = 0,883$) on a calculé la taille moyenne des cristallites de CuO dopés à 5% en Zinc. On trouve 9,5 nm.

De même pour le troisième échantillon (**CuO 30%Zn**), à partir de la position du pic (111) à $(38,731^\circ)$ et sa largeur à mi-hauteur ($FWHM = 0,944$) on a calculé la taille moyenne des cristallites de CuO dopés à 30% en Zinc en suivant la même méthode on trouve 8,9 nm.

Pour étudier l'effet du stabilisant **PEG** sur les propriétés structurales des nanoparticules dopées et non dopées nous avons sélectionné deux échantillons préparés avec le stabilisant **PEG** à 70°C que l'on appellera : **PEG-CuO 0%Zn** et **PEG-CuO 5%Zn**. En suivant les mêmes méthodes d'avant pour trouver la position du pic (111) et la largeur à mi-hauteur pour calculer la taille moyenne des cristallites, on a obtenu les résultats suivants :

PEG-CuO 0%Zn la position du pic (111) à $(38,5248^\circ)$ et $FWHM = 0,813$ la taille moyenne égale à 10,3 nm.

PEG-CuO 5%Zn la position du pic (111) à $(38,6039^\circ)$ et $FWHM = 0,804$ la taille moyenne égale à 10,4 nm.

Le Tableau III.1 ci-dessous résume les valeurs de la taille des nano-cristallites de CuO en fonction du pourcentage de dopage en Zinc.

Tableau III.1 : Valeurs des tailles moyennes des nano-cristallites de CuO mesurées en fonction du pourcentage en Zinc comme dopant.

Échantillon	Taille des nano-cristallites (nm)
CuO 0%Zn sans PEG	10,3 nm
CuO 5%Zn sans PEG	9,5 nm
CuO 30%Zn sans PEG	8,9 nm
CuO 0%Zn avec PEG	10,3 nm
CuO 5%Zn avec PEG	10,4 nm

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.2.1.1 : Discussion des résultats

Les résultats du Tableau III.1 ci-dessus montrent que la taille des nano-cristallites de CuO diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en dopant Zn. L'échantillon dopé à 5% de Zn a montré une valeur de taille moyenne de 9,5 nm plus petite par rapport à l'échantillon non dopé qui est de 10,3 nm. Cette tendance se confirme davantage dans le troisième échantillon avec 30% de Zinc où la taille moyenne des nano-cristallites est de 8,9 nm.

Cela peut s'expliquer de la façon suivante : Lorsque les ions Zn^{2+} sont incorporés dans le réseau de CuO (oxyde de cuivre), leur taille et leurs préférences cristallographiques différentes par rapport aux ions de cuivre peuvent créer des contraintes dans la structure cristalline qui entravent la croissance des cristaux de CuO ; ce qui conduit à une réduction de la taille des cristallites. Cette contrainte est due à une faible énergie d'activation, permettant aux ions de se déplacer des sites de piégeage vers les sites de nucléation, favorisant ainsi la formation de cristallites plus petites [5][6].

Le quatrième échantillon non dopé au Zinc mais préparé avec PEG, présente une taille moyenne similaire à celle du premier échantillon (CuO 0%Zn) mesurant à nouveau 10,3 nm. Cela indique que le PEG seul n'a pas d'effet significatif sur la taille des nano-cristallites de CuO dans ce contexte spécifique.

Enfin, pour le cinquième échantillon dopé 5% de Zinc combiné avec le PEG, la taille moyenne des nano-cristallites augmente légèrement à 10,4 nm par rapport au deuxième échantillon CuO 5%Zn sans PEG. Cela suggère une possible interaction complexe entre les ions Zn^{2+} et le PEG influençant la croissance ou la stabilité des nanoparticules de CuO.

Le Tableau III.2 ci-dessous résume les valeurs des positions 2θ du pic (111) en fonction de la concentration des échantillons en Zinc.

Tableau III.2 : Positions du pic (111) dans les spectres DRX des échantillons de CuO en fonction du pourcentage du dopage en Zinc et l'ajout de PEG.

Échantillon	Position 2θ du pic (111)
CuO 0%Zn	38,560°
CuO 5%Zn	38,604°
CuO 30%Zn	38,731°
PEG-CuO 0%Zn	38,5248°
PEG-CuO 5%Zn	38,6039°

Chapitre III : Résultats et discussion

D'après le Tableau III.2 ci-dessus, on constate que les positions des pics des plans (111) dans le spectre DRX se déplacent légèrement vers les grandes valeurs de 2θ ce qui est clairement visible sur la Figure III.4. Ceci signifie d'après la loi de **Bragg** que la distance entre les plans (111) diminue et il en résulte une contrainte de pression au fur et à mesure que la concentration du dopant Zn augmente. Ce qui confirme l'hypothèse qui explique les résultats du Tableau III.1.

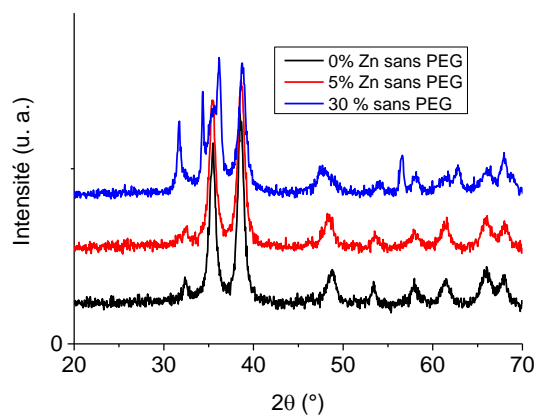


Figure III.4 : Spectres DRX des poudres de CuO dopées et non dopées (0%, 5%, 30%) Zn.

Bien que le dopage au Zn^{2+} n'altère pas considérablement les paramètres de réseau de CuO, il peut induire des contraintes résiduelles. Celles-ci peuvent entraîner une anisotropie dans le rétrécissement des réseaux cristallins, ce qui affecte la distribution spatiale du réseau. Les contraintes de compression déplacent les pics de diffraction vers des angles plus élevés, tandis que les contraintes de traction les déplacent vers des angles de faibles valeurs [7].

Sur la Figure III.4, on remarque aussi que les pics principaux ($\bar{1}11$) et (111) sans plus intenses et plus étroits pour le CuO pur et leurs intensités diminuent de plus en plus avec l'augmentation de la concentration du dopant Zn. Ceci indique que la cristallinité (l'arrangement atomique dans le réseau cristallin) du CuO diminue avec l'incorporation des ions de Zn^{+2} dans le réseau. Ceci confirme aussi une fois de plus que la présence du Zinc crée des micro-contraintes qui perturbent la périodicité cristalline des nanoparticules de CuO.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.2 Caractérisation par FTIR

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) reste une technique fondamentale et puissante pour l'analyse des matériaux, permettant la détermination de la composition chimique, des liaisons moléculaires et des structures des matériaux à l'échelle microscopique. En comparant les positions des pics d'absorption dans le spectre infrarouge avec des bases de données précises, cette méthode de caractérisation permet une identification précise des fréquences de vibrations présentes dans un domaine de $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$.

III.2.1- Identification et interprétation des pics FTIR

Dans ce paragraphe, nous allons localiser et étudier les pics d'absorption des liaisons chimiques présentes dans nos échantillons de nanostructures de CuO dopées et non dopées au Zinc préparés avec ou sans PEG.

La Figure III.5 présente les spectres FTIR de 400 à 1000 cm^{-1} des deux échantillons CuO 0%Zn avec et sans le PEG. Nous avons identifié particulièrement un pic d'absorption à 445 cm^{-1} et une bande large à 515 cm^{-1} dans les deux spectres. Ces valeurs de basses fréquences sont spécifiques aux liaisons oxydes métalliques [8]. Dans ce cas où il n'y a pas de Zn, ces fréquences proviennent forcément de différents modes de vibrations de la liaison Cu-O [9]. Ce qui indique la formation de CuO dans notre synthèse. La seule différence entre les deux spectres est que pour celui qui est préparé avec le PEG on peut observer un pic large d'absorption aux alentours de 800 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration de basculement du groupe $-CH_2-$ présent dans le PEG [10].

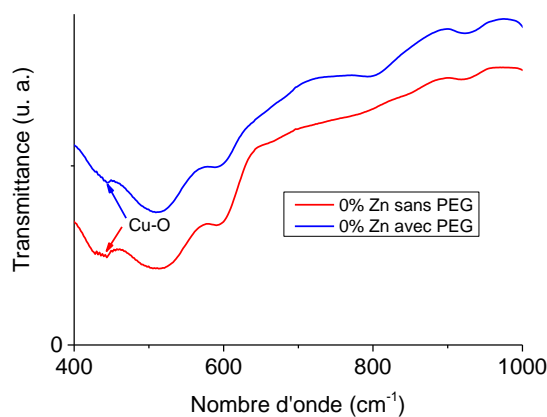


Figure III.5 : Spectres FTIR en transmission (de 400 à 1000 cm^{-1}) en fonction du nombre d'onde des poudres de CuO non dopées préparées avec et sans PEG.

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.6 illustre les spectres FTIR en transmission de CuO 0%Zn et de CuO 30% Zn des deux échantillons synthétisés sans PEG. On y voit clairement le pic du ZnO qui apparaît à 425 cm^{-1} à côté du pic de CuO. Ceci suggère la formation de la liaison Zn-O. On remarque aussi que le pic précédent de Cu-O qui était à 515 cm^{-1} est décalé vers la position 490 cm^{-1} . Ce décalage peut être dû à la contrainte créée par la présence du Zn^{+2} dans la structure monoclinique du CuO qui a causé la diminution de la fréquence de vibration du mode vibratoire de Cu-O.

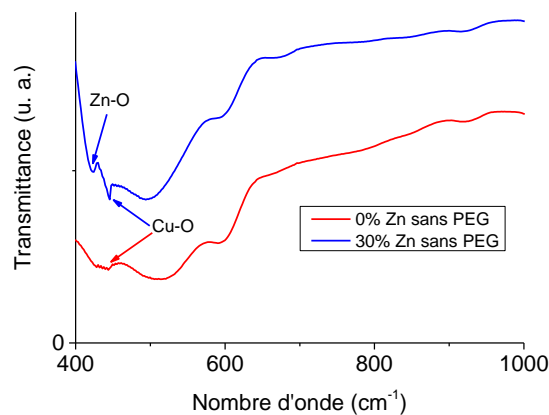


Figure III.6 : Spectres FTIR en transmission de CuO pur et CuO 30%Zn préparé sans PEG.

La Figure III.7 montre les spectres FTIR des échantillons de poudres de CuO 30%Zn l'un préparé en présence du stabilisant PEG et l'autre sans PEG. On remarque que le pic d'absorption Zn-O de l'échantillon avec PEG est plus intense que celui correspondant au cas sans PEG. Ceci peut être expliqué par la distribution plus homogène des Zn^{+2} dans la structure de CuO préparé en présence du PEG. En outre, les pics larges de Cu-O montrent un décalage de 490 cm^{-1} vers la position initiale de 515 cm^{-1} . Cela pourrait résulter de l'effet du PEG qui assure la stabilité des particules et prévient la formation des contraintes induites par l'incorporation de Zn.

Chapitre III : Résultats et discussion

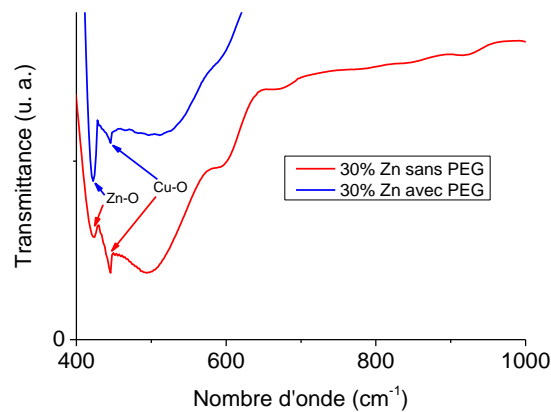


Figure III.7 : Spectres FTIR en transmission de CuO 30%Zn et PEG-CuO 30%Zn.

Pour avoir plus d'information sur les autres liaisons chimiques présentes dans nos échantillons, la Figure III.8 résume tous les spectres FTIR pris dans le domaine infrarouge étendue de 400 à 4000 cm^{-1} . En plus des pics de CuO et ZnO sur les spectres où le PEG est présent, on a détecté d'autres pics additionnels. Le pic à 1100 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la liaison $-C-O-C-$ [11] dans le PEG. Le pic très large à 3400 cm^{-1} est très connu et il est attribuable à la vibration de la liaison $O-H$ des molécules d'eau [9] de l'humidité absorbée par les poudres. Pour tous les spectres, on observe les pics aux nombres d'onde suivants : 1400, 1530, 1585 et 1624 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations $O-C=O$ de l'Acétate [11], aux vibrations d'étirement $C=O$ de l'acétate [12], à la vibration antisymétrique du groupe COO^- des acétates [13] et au mode étirement de la liaison $C=O$ dans l'acétate [14].

Chapitre III : Résultats et discussion

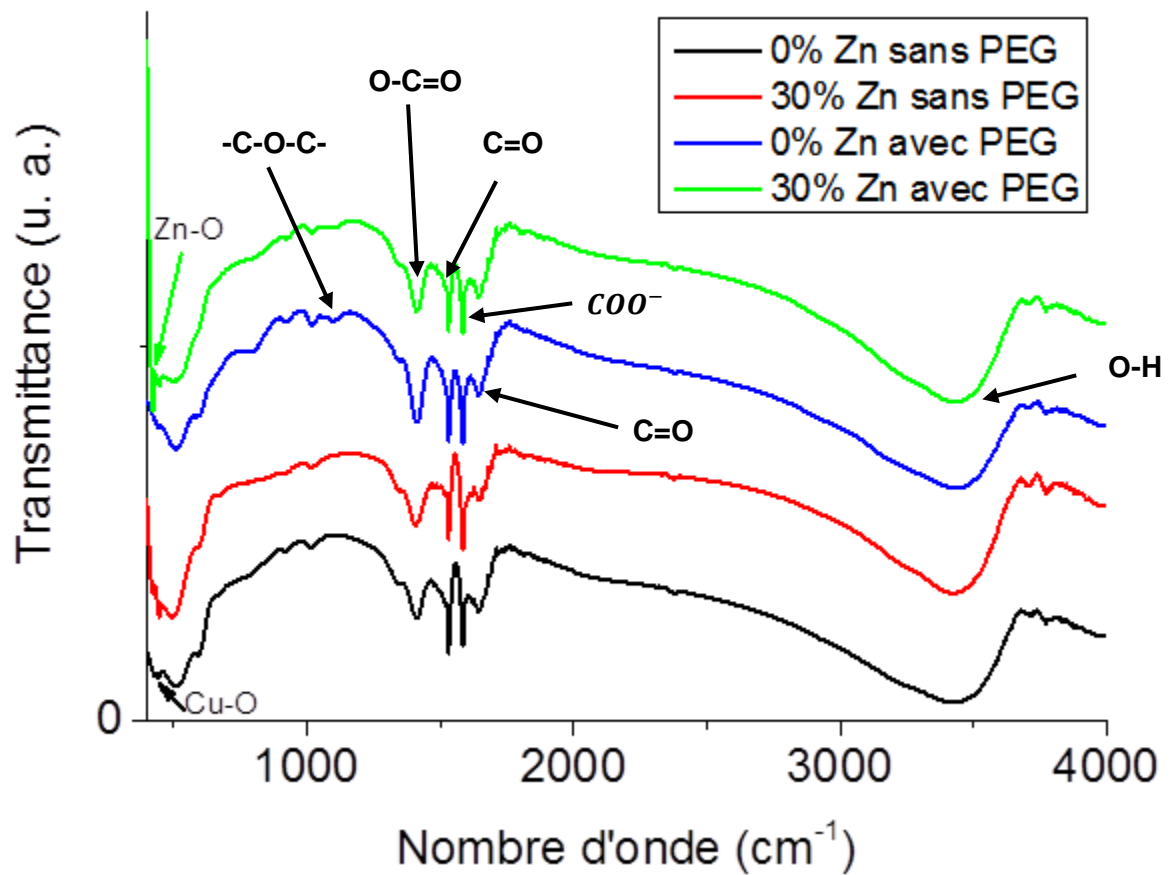


Figure III.8 : Spectres FTIR des échantillons CuO (0%Zn, 30%Zn, PEG 0%Zn et PEG 30%Zn).

Chapitre III : Résultats et discussion

III.3 : Caractérisation optique par UV-visible

Dans cette étude, nous avons examiné l'effet du dopage au Zinc sur les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde cuivrique CuO. Bien que le CuO soit un semi-conducteur avec une bande interdite située dans le visible-infrarouge, nous avons utilisé une technique de caractérisation consistant à envoyer un faisceau UV-visible de longueurs d'onde allant de 400 à 1100 nm à travers l'échantillon. Nous avons enregistré le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde à l'aide d'un équipement informatique. En analysant ces courbes, nous pouvons estimer la valeur de la bande interdite (**Gap optique**) des différents échantillons.

III.3.1 Interprétation des spectres UV-visible

La figure III.9 donne l'absorbance A des échantillons en fonction de la longueur d'onde. Sur la figure, on observe une diminution progressive de l'absorbance des nanostructures de CuO avec la concentration molaire en Zn (0%, 5%, 10%, et 30%) dans l'intervalle de longueurs d'onde de 400 nm à 600 nm. Cette diminution pourrait s'expliquer par l'augmentation de la porosité des poudres avec la concentration de dopant Zn. Cependant, l'échantillon CuO 2%Zn présente une absorbance plus élevée que les autres échantillons, ce qui pourrait être attribué à une distribution non homogène des tailles de nano-cristallites créant un effet d'« empilement fractal », réduisant la porosité des poudres et augmentant l'absorbance.

Pour les échantillons préparés avec du PEG, des observations similaires sont notées, bien que le CuO 2%Zn présente une absorbance inférieure à celle observée précédemment. Cette différence pourrait être due à l'effet du stabilisant (PEG) qui favorise une distribution plus homogène des cristallites, augmentant ainsi la porosité effective des échantillons.

Sur la figure III.10, nous avons tracé $(Ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie des ondes électromagnétiques $h\nu (E = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda})$ pour tous les échantillons. À partir des courbes obtenues, la loi de **Tauc** du **chapitre II** permet de déduire la valeur du gap optique. Pour cela, on trace la tangente à la partie linéaire de la courbe $(Ah\nu)^2$ et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses $h\nu$ donne la valeur du gap E_g en eV des échantillons CuO pur et dopés (2%, 5%, 10%, 30%)Zn préparés avec et sans le stabilisant PEG.

Chapitre III : Résultats et discussion

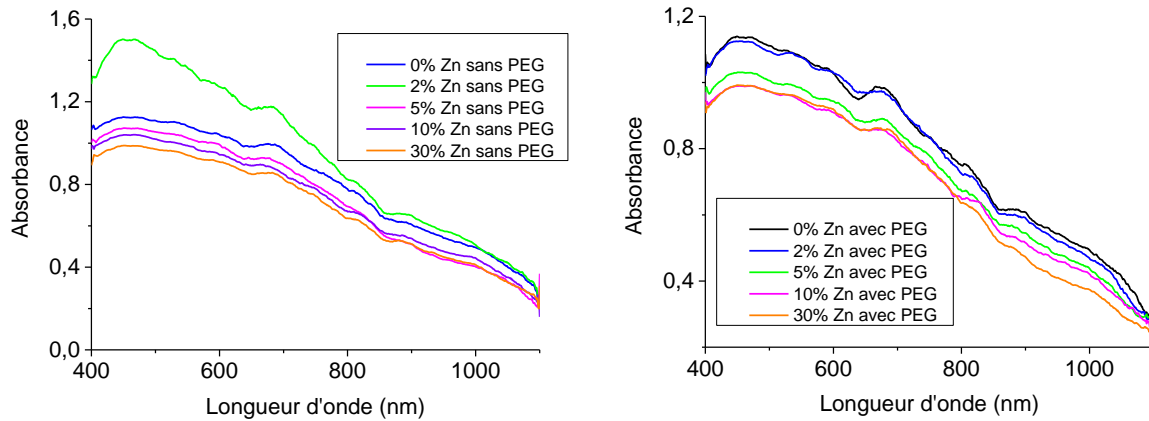


Figure III.9 : Courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (de 400 à 1000 nm) pour les poudres de CuO (0%, 2%, 5%, 10%, 30%) Zn avec PEG à droite et sans PEG à gauche.

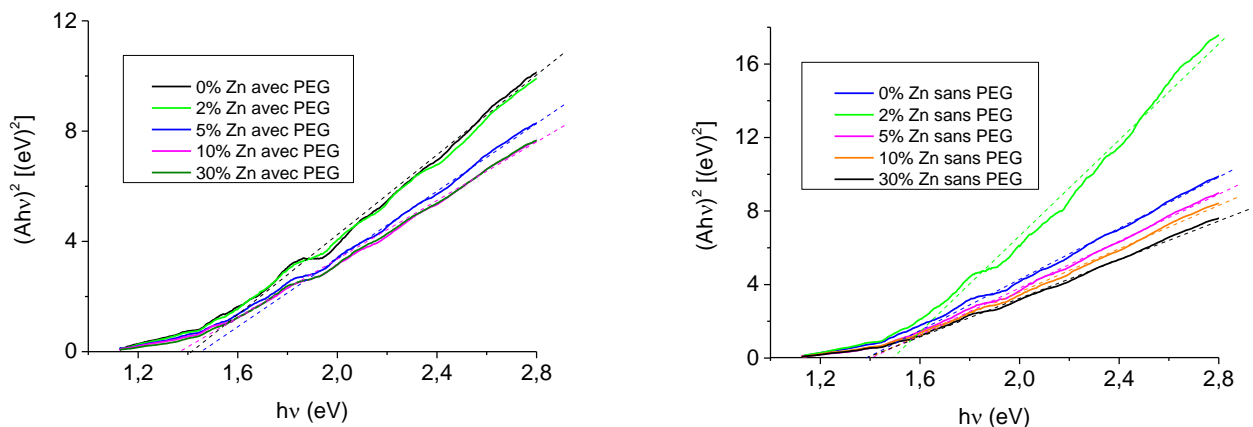


Figure III.10 : Courbes de Tauc représente $(Ahv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les différents échantillons pur et dopés au Zn préparés avec ou sans PEG.

Nous avons résumé les valeurs du gap trouvées dans le Tableau III.3 ci-dessous:

Tableau III.3 : Valeurs de la bande interdite (Gap optique) E_g en eV.

Échantillon	Sans PEG	Avec PEG
CuO 0% Zn	1,39	1,41
CuO 2% Zn	1,49	1,41
CuO 5% Zn	1,40	1,46
CuO 10% Zn	1,41	1,37
CuO 30% Zn	1,39	1,37

Chapitre III : Résultats et discussion

III.3.2: Discussion des résultats:

Le Tableau III.3 ci-dessus montre que le Gap optique a atteint une valeur maximale de 1,49 eV pour l'échantillon CuO 2%Zn par rapport à l'échantillon CuO pur (non dopé). Ce résultat peut être attribué à l'effet du confinement quantique observé lorsque la taille des nano-cristallites est proche ou inférieure à deux fois le rayon de Bohr de l'exciton du CuO. Ce dernier est compris entre 6,6 et 28,72 nm selon la référence [15]. Pour les échantillons de 0%Zn à 5%Zn à 10%Zn, on constate une augmentation progressive du gap optique de 1,39 eV à 1,40 eV à 1,41 eV, ce qui est également cohérent avec l'effet de confinement quantique, car la taille moyenne des **NS** a diminuer de 10,3 nm à 9,4 nm pour le 0%Zn et le 5%Zn respectivement d'après le Tableau **III.1** précédant. mais pour les concentrations élevées CuO 30%Zn le gap E_g décroît à 1,39 eV même si la taille est minimale de 8,9 nm. Cela s'explique par le fait qu'à cette concentration élevée l'effet du dopant Zn sur la structure électronique de CuO domine l'effet du confinement quantique.

Pour l'effet du stabilisant PEG, on peut voir que la valeur de E_g de CuO a augmenté légèrement de 1,39 eV à 1,41 eV avec l'addition de PEG. Ceci peut être dû au fait que le PEG réduit la formation des contraintes dans les nanoparticules de CuO. On remarque aussi que l'addition de PEG pour le 10%Zn et le 30%Zn induit une valeur E_g minimale de 1,37 eV. Ceci peut s'expliquer par la présence de PEG favorisant l'efficacité du dopage, et pour ces cas de concentrations élevées l'influence du dopant Zn sur la structure de bandes électroniques est considérable. En effet, le dopant peut provoquer une augmentation de la densité d'états dans la bande de valence ou il peut également créer des états localisés dans l'écart de la bande interdite elle-même [16].

Chapitre III : Résultats et discussion

Références du Chapitre III

- [1] Vasile-Adrian Surdu, Romuald György Applied Sciences. X-ray Diffraction Data Analysis by Machine Learning Methods—A Review. Appl. Sci. 2023, 13(17), 9992; <https://doi.org/10.3390/app13179992>
- [2] Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In J. Epp (Ed.), Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods (pp. 86). Bremen, Germany: Foundation Institute of Materials Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- [3] Abdel Ghani Ouaret et Boukhalfa Belach, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silicone Sol-gel, Mémoire de Master, Université Abderrahman Mira-Bejaia, (2017)
- [4] Heavy metal speciation trends in mine slime dams: A case study of slime dams at a goldmine in Zimbabwe - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Ionic-radii-Ri-of-the-elements-studied_tbl2_266041196 [
- [5] Yathisha, R. O., & Nayaka, Y. A. (2017). Structural, optical and electrical properties of zinc incorporated copper oxide nanoparticles: doping effect of Zn. Journal of Materials Science, 52(23), 13722-13734. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1496-5>
- [6] Goyal, C. P., Goyal, D., Rajan, S. K., Ramgir, N. S., Shimura, Y., Navaneethan, M., Hayakawa, Y., Muthamizhchelvan, C., Ikeda, H., & Ponnusamy, S. (2020). Effect of Zn doping in CuO octahedral crystals towards structural, optical, and gas sensing properties. Crystals, 10(3), 188. <https://doi.org/10.3390/cryst10030188>
- [7] Jiang, T., Wang, Y., Meng, D., & Wang, D. (2016). One-step hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic performance of pine-needle-like Zn-doped CuO nanostructures. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Advance online publication. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5424-2>
- [8] Lane, M. D. (2007). Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. American Mineralogist, 92(1), 1–18. doi:10.2138/am.2007.2170

Chapitre III : Résultats et discussion

- [9] Bodade, A. & Taiwade, Minal & Chaudhari, Dr G. (2017). Bioelectrode based chitosan-nano copper oxide for application to lipase biosensor. *Journal of Applied pharmaceutical Reserch.* 5. 30-39.
- [10] Stephan, A. M., Kumar, T. P., Kulandainathan, M. A., & Lakshmi, N. A. (2009). Chitin-Incorporated Poly(ethylene oxide)-Based Nanocomposite Electrolytes for Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(7), 1963–1971. doi:10.1021/jp808640j
- [11] Zahir, M. H., Rahman, M. M., Irshad, K., & Rahman, M. M. (2019). Shape-Stabilized Phase Change Materials for Solar Energy Storage: MgO and Mg(OH)₂ Mixed with Polyethylene Glycol. *Nanomaterials*, 9(12), 1773. doi:10.3390/nano9121773
- [12] Rani, M. S. A., Mohammad, M., Sua'it, M. S., Ahmad, A., & Mohamed, N. S. (2020). Novel approach for the utilization of ionic liquid-based cellulose derivative biosourced polymer electrolytes in safe sodium-ion batteries. *Polymer Bulletin.* doi:10.1007/s00289-020-03382-2
- [13] Martinez-Huitle, Carlos A & Souza, S. & Araújo, Eliane & Morais, Francisca & Dos santos, Elisama & Silva, Márcia & Fernandes, Nedja. (2013). Determination of calcium in tablets containing calcium citrate using thermogravimetry (TG). *Brazilian Journal of Thermal Analysis.* 2. 17. 10.18362/bjta.v2i1.7.
- [14] Valdés, L., Pérez, I., de Ménorval, L. C., Altshuler, E., Fossum, J. O., & Rivera, A. (2017). A simple way for targeted delivery of an antibiotic: In vitro evaluation of a nanoclay-based composite. *PLOS ONE*, 12(11), e0187879. doi:10.1371/journal.pone.0187879
- [15] Momin, Abdul & Pervin, Rokhsana & Uddin, M. Jalal & Khan, G. M. & Islam, Momtazul. (2010). One Step Synthesis and Optical Evaluation of Copper Oxide (CuO) Nanoparticles. *Journal of Bangladesh Electronic Society.* 10. 57-63.
- [16] Yathisha, R. O., Arthoba Nayaka, Y., Manjunatha, P., Purushothama, H. T., Vinay, M. M., & Basavarajappa, K. V. (2019). Study on the effect of Zn²⁺ doping on optical and electrical properties of CuO nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 108, 257–268. doi:10.1016/j.physe.2018.12.021

Conclusion générale

En conclusion, des poudres nano-structurées de **CuO** dopés au Zinc ont été synthétisées avec succès par la méthode de co-précipitation à 70° en utilisant les acétates de cuivre monohydrate et de Zinc di-hydrate comme précurseurs de **Cu** et de **Zn** respectivement. L'agent précipitant est le NaOH. Cette étude a exploré les effets du dopage au Zinc sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de **CuO** en analysant différents échantillons dopés avec différentes concentrations en Zinc ainsi que l'effet du stabilisant **PEG** sur l'ensemble de la synthèse. À travers une série d'analyse approfondie incluant la diffraction de rayons X (**DRX**), la spectroscopie **UV-visible**, et la spectroscopie **FTIR**, nous avons observé que l'incorporation de **Zn** modifie simplement les propriétés structurales et optiques des **NS** de **CuO**.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé que le dopage avec 5% de Zn a été intégré avec succès dans la structure monoclinique du CuO, tandis qu'à 30% de Zn, la présence de la phase cristalline de ZnO suggère un dopage partiel avec une possible migration du Zn à la surface des nanoparticules de CuO. De plus, l'analyse de la taille des nano cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction a montré une diminution progressive de la taille moyenne des nanoparticules de 10,3 nm à 9,5 nm à 8,9 nm avec l'augmentation de la concentration de dopant Zn de 0% à 5% à 30%. L'échantillon CuO dopé à 5% de Zn préparé avec du PEG a présenté une taille de 10,4 nm, suggérant un effet stabilisant du PEG sur la taille des nano cristallites en présence de dopant Zn. Les variations des positions 2θ du pic (111) pour les échantillons dopés à différentes concentrations de Zn ont indiqué une contrainte de compression entre les plans atomiques (111). La forme et l'intensité du pic révèle que la cristallinité décroît à mesure que la concentration du dopant Zn augmente.

Les spectres FTIR ont présenté deux pics d'absorption associés aux modes de vibration de la liaison Cu-O à 445 cm^{-1} et à 515 cm^{-1} . Le pic d'absorption de la liaison Zn-O dans l'échantillon CuO dopé à 30% Zn est situé à 425 cm^{-1} . Les résultats confirment la formation de CuO pour tous les échantillons et la formation du ZnO dans les échantillons dopés au Zn.

La spectroscopie UV-visible nous a permis de calculer le gap optique (E_g) des poudres nano-structurées de CuO dopées à (0%, 2%, 5%, 10%, 30%) Zn. Les résultats montrent qu'à de faibles concentrations de zinc dopant, le gap E_g du CuO augmente de manière significative, atteignant une valeur maximale de 1,49

eV pour l'échantillon CuO dopé à 2% Zn. Nous observons une augmentation progressive du gap, passant de 1,39 eV à 1,40 eV à 1,41 eV pour les échantillons CuO 0% Zn, CuO 5% Zn et CuO 10% Zn respectivement, ce qui indique un effet de confinement quantique notable. En revanche, le gap optique chute à 1,39 eV pour CuO 30% Zn. Pour les échantillons préparés avec le stabilisant PEG, les valeurs du gap optique varient comme suit : 1,41 eV pour CuO 0% Zn et CuO 2% Zn, avec une valeur maximale de 1,46 eV observée pour CuO 5% Zn, et une valeur minimale de 1,37 eV pour CuO (10% et 30%) Zn.

Enfin, cette étude ouvre la voie à de nouvelles investigations sur l'optimisation des conditions de synthèse pour optimiser les propriétés spécifiques des nanoparticules de CuO dopées au zinc, en vue d'applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques avancés et dans d'autres domaines de la nanotechnologie. Cette recherche apporte aussi une contribution à la compréhension des nanomatériaux dopés et leur potentiel prometteur pour des applications technologiques courantes et futures.

Résumé

L'importance des nanoparticules de CuO réside dans leurs diverses applications, notamment dans les cellules photovoltaïques, le traitement des eaux usées et le stockage d'énergie. Le dopage des nanoparticules CuO avec du Zinc (Zn) influence leurs propriétés optiques et structurales, et élargit encore leurs champs d'application. Notre étude examine l'impact du dopage au zinc (Zn) sur les propriétés optiques et structurales des nanoparticules de CuO en utilisant la méthode de co-précipitation, qui est appréciée pour sa simplicité et son rapport coût-efficacité. Cette méthode permet un contrôle précis de la taille et de la composition des particules avec un équipement peu coûteux. La (DRX) révèle la formation de nanostructures de CuO et la (FTIR) détecte la liaison Cu-O, ce qui indique le succès de notre méthode de synthèse. Les résultats de mesures UV-visible montrent que le dopage au Zinc a influencé le gap optique des NS de CuO, avec un élargissement notable à 2 % Zn atteignant 1,49 eV, et une augmentation progressive de 1,39 eV à 1,40 eV puis à 1,41 eV pour 0 % Zn, 5 % Zn et 10 % Zn, due à l'effet du confinement quantique, puis une réduction à 1,39 eV à 30 % Zn. La taille des nano-cristallites, calculée par la loi de Scherrer à partir des pics DRX, diminue de 10,3 nm à 9,5 nm, puis à 8,9 nm en augmentant la concentration en zinc de 0 % à 5 %, puis à 30 %. La diffraction des rayons X a confirmé l'incorporation du dopant Zn à 5 % dans la structure du CuO, et a révélé la formation de ZnO à 30 % Zn, indiquant un dopage partiel. Avec le PEG, la taille a été stabilisée à 10,4 nm pour 5 % Zn, et le gap optique a légèrement varié.

Mots-clés : nanoparticules de CuO, dopage au Zinc, gap optique, propriétés optiques, propriétés structurales.

Abstract

The importance of CuO nanoparticles lies in their various applications, including in photovoltaic cells, wastewater treatment, and energy storage. Doping CuO nanoparticles with Zinc (Zn) affects their optical and structural properties, further expanding their range of applications. This study investigates the impact of Zinc (Zn) doping on the optical and structural properties of CuO nanoparticles using the co-precipitation method, which is valued for its simplicity and cost-effectiveness. This method allows precise control over particle size and composition using inexpensive equipment. X-ray diffraction (XRD) reveals the formation of CuO nanostructures, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) detects the Cu-O bond, indicating the success of our synthesis method. UV-visible spectroscopy results show that Zn doping influences the optical gap of CuO nanostructures, with a notable widening at 2% Zn reaching 1.49 eV, and a progressive increase from 1.39 eV to 1.40 eV to 1.41 eV for 0% Zn, 5% Zn, and 10% Zn, due to quantum confinement effects, followed by a decrease to 1.39 eV at 30% Zn. The size of the nanocrystals, calculated using the Scherrer equation from XRD peaks, decreases from 10.3 nm to 9.5 nm, and then to 8.9 nm as the Zn concentration increases from 0% to 5% and then to 30%. X-ray diffraction confirmed the incorporation of Zn dopant at 5% into the CuO structure at low concentration and revealed the formation of ZnO at 30% Zn, indicating partial doping. With PEG, the size was stabilized at 10.4 nm for 5% Zn, and the optical gap varied slightly.

Keywords: CuO nanoparticles, Zinc doping, optical gap, optical properties, structural properties.