

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie Chimique

Etude des couches minces d'oxyde de
cuivre nanostructurées obtenues par la voie
sol-gel : application à la photocatalyse

Intitulé du mémoire

Présenté par :
MerarsiNechoua
Tamine Yousra

Encadré par :
Promoteur : Dr. Cheaib zoubir
Co-Promoteur : Pr Khelifa Abdellah

Année universitaire 2019/2020

ملخص

مع تزايد الطلب والنهائية المتوقعة للوقود الأحفوري، يرى الكثيرون أن الطاقة الشمسية تلعب دورًا مهمًا في المستقبل. ومع ذلك، فإن تكلفة الخلايا الشمسية الحالية لا تزال مرتفعة للغاية بسبب حقيقة أن غالبية الخلايا (90% من حصة السوق) مصنوعة من السيليكون الذي، على الرغم من وفرة، يظل مادة باهظة الثمن لاستغلالها وتنقيتها. لقد أصبح من الضروري تصميم مواد جديدة قادرة على الاستجابة لهذه المشكلة، وفي هذا السياق يتم وضع أكسيد النحاس كمرشح واعد للعب هذا الدور. في الواقع، يتميز أكسيد النحاس بأنه غير سام وأقل تكلفة مقارنة بالمواد التقليدية (السيليكون والجرمانيوم وما إلى ذلك). بالإضافة إلى ذلك، يتميز بخصوصية امتلاكه خصائص بصرية وكهربائية ملحوظة، ومفيدة للتطبيقات الكهروضوئية والحفز الضوئي.

تهدف دراستنا بشكل أساسي إلى تحسين الخصائص البصرية والهيكلية والكهربائية لطبقات أكسيد النحاس التي تنتجها تقنية محلول التكون من أجل استغلالها في المجال الكهروضوئي أو التحفيز الضوئي. ولتحقيق ذلك، سيركز هذا العمل على دراسة تأثير العوامل المختلفة المتعلقة بالمعالجة الحرارية بعد الترسيب، وكذلك تطبيق التحفيز الضوئي لدراسة تأثيرها البيئي وقدرتها على تدهور الملوثات العضوية.

الكلمات المفتاحية: احادي أكسيد النحاس، ثاني أكسيد النحاس، محلول الجيلاتين، أشباه الموصلات، البلورات النانوية، الموصلية الكهربائية والمقاومة، التحفيز الضوئي.

RESUME :

Avec la demande croissante et la fin annoncée des énergies fossiles, beaucoup voient l'énergie solaire remplir un rôle important dans le futur. Toutefois, le coût des cellules solaires actuelles reste assez élevé du fait que la majorité des cellules (90% des part de marché) sont faites à base de silicium qui malgré son abondance, reste un matériau coûteux à exploiter et à purifier. Il devient nécessaire de concevoir de nouveaux matériaux capables de répondre à cette problématique, et c'est dans ce contexte que l'oxyde de cuivre se place comme étant un candidat prometteur pour jouer ce rôle. En effet, l'oxyde de cuivre présente l'avantage d'être non toxique et moins onéreux par rapport aux matériaux traditionnels (silicium, germanium etc...). De plus, il a la particularité d'avoir des propriétés optiques et électriques remarquables, utiles pour une application photovoltaïque et photocatalytique.

L'objectif de notre étude visera principalement à optimiser les propriétés optiques, structurelles et électriques de couches de Cu_xO élaborées par technique sol gel afin de les exploiter dans le domaine photovoltaïque et/ou photocatalytique. Pour y parvenir, ce travail sera axé sur l'étude de l'influence des différents paramètres liés au traitement thermique post-dépôt, ainsi que l'application photocatalytique pour étudier son impact environnemental et sa capacité à dégrader des polluants organiques.

Mots clés : Ténorite, cuprite, Sol-gel, Semi-conducteur, Nanocristallines, Conductivité (σ) et résistivité électrique (ρ), photocatalyse.

ABSTRACT

With increasing demand and the announced end of fossil fuels, many see solar energy play an important role in the future. However, the cost of today's solar cells remains quite high because most cells (90% of the market share) are made from silicon which, despite its abundance, remains an expensive material to exploit and purify. There is a need to design new materials that can address this problem, and it is in this context that copper dioxide appears to be a promising candidate for this role. Copper oxide has the advantage of being non-toxic and cheaper than traditional materials (silicon, germanium, etc.). In addition, it has the particularity of having outstanding optical and electrical properties, useful for photovoltaic and photocatalytic applications.

The main objective of our study will be to optimize the optical, structural and electrical properties of Cu_xO layers developed by sol gel technology in order to exploit them in the photovoltaic field. To achieve this, this work will focus on studying the influence of different parameters related to post deposit heat treatment, as well as photocatalytic application to study its environmental impact and its ability to degrade organic pollutants.

Keywords:

tenorite, cuprite, solgel, semiconductor, nanocrystalline, conductivity (σ) and electrical resistivity (ρ), photocatalytic

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions ALLAH le Tout-Puissant de nous avoir guidées à traverser de nombreuses années d'étude et de nous donner la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.

Nous remercions tout particulièrement Mr CHAIEB ZOUBIR, qui travaille au CRTSE d'Alger, pour son encadrement, nous le remercions pour sa grande reconnaissance et son grand respect.

Nous tenons à exprimer nos gratitude et nos remerciements à notre Co-promoteur Mr KHELIFA ABDELLAH, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nos remerciements vont aussi pour les enseignants Mr Ahmed BOUCHERIT et Mr Salah Eddine AOUDJ pour avoir pris le temps nécessaire de nous guider tout au long de ce travail.

Nous exprimons nos remerciement aux honorables membres de jury de nous avoir accordé le temps pour examiner ce travail.

Nos remerciement vont également à tous les enseignants qui ont participé à notre formation durant toutes nos années d'études du primaire jusqu'à l'université

À tous ceux qui nous ont aidés dans notre mémoire de fin d'étude.

Dédicaces

Avec une immense fierté, je dédie ce mémoire de fin d'étude à :

A mes chères parents LEILA ET MOUHAMED qui m'ont toujours apporté leur soutien moral dans les moments difficiles avec tant d'amour et d'affection, et qui ont souffert sans se plaindre pour m'élever et m'éduquer, afin que j'éteigne à ce niveau.

A tous les membres de la famille MOUICI, MERARSI, LAZAR, MEZIANE, KHELFI, KHANDAK,

A mes chers grands parents que dieu les garde et les protège, et à ma chère grand-mère que dieu protège son âme.

A Ceux que je porte dans mon cœur mes deux frères ABDELLAH et ABDELKADER qui m'ont toujours souhaité la réussite et le bonheur, qui dieu les protège et nous aide à rester solidaire

A mon amie LAZAR AFFAF qui était toujours près de moi dans les moments de peine et les moments de joie.

A mes chères cousines et cousins [SARRA, MONTASSER, MOUADH, NESRINE, HANAN, AMINE, WAHEB, ZINEB, LARBI, FARAH...]

A mes amies [RAYHANA, NESRINE, AMIRA, MERYEM, KAHINA ...] qui je souhaite le succès, en le remerciant pour l'amitié qui nous a toujours unis. A tous ceux qui me sont chers.

A mes tantes LINDA, NORA, JAMILA, AMALE

A mes camarades de la promotion 2019/2020 option génie chimique avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

A toutes les personnes ayant contribué à l'élaboration de ce travail de près ou de loin, par un conseil, ou même par un sourire.

A mon binôme

NECHOUA

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, la lumière de mes jours, la source de mes efforts et mon bonheur : mon adorable mère nabiha.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir : mon cher père ahmed.

Ma chère sœur samiha, ma moitié et mon exemple éternel celle qui n'a pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, ainsi que son mari mon beau-frère abdellah, mon neveu adem et ma nièce Mélissa.

Mon frère houssemmeddine mon bras droit que ce travail soit l'expression de ma profonde affection, je vous remercie pour le soutien moral et l'encouragement que vous m'avez accordés.

A l'homme de ma vie, ma raison de vivre, mon âme sœur et celui que j'aime beaucoup : mon fiancé othmanabdelhak aucun mot ne saurait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré, ma vie à tes côtés est remplie de belles surprises, que dieu le tout puissant nous accorde un avenir meilleur.

A ma belle-famille (maman naouel, mes sœurs que j'adore : ikram, ichrak et djoumana).

A ma tante bahidja, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

Mon cousin mohamed et sa femme amira, je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de la réussite.

A mes copines de toujours : nesrine, saliha, ferial, louiza, yassmine, houda, khaoula et chaima.

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble ; veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail à tous ceux que j'ai omis citer

En fin, je remercie mon binôme, nechoua, qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Yousra

Sommaire

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	40
LISTE DES FIGURES	40
LISTE DES TABLEAUX	41
LISTE DES ABREVIATIONS	42
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : matériaux semi-conducteur en couches minces	4
I.1. Les Matériaux oxydes conducteurs transparents	4
I.1.1. Généralité sur les matériaux oxydes conducteurs transparents	4
I.1.2. Propriétés des oxydes conducteurs transparents	5
I.1.2.1. Les propriétés électriques	5
I.1.2.2. Les propriétés optiques	6
I.1.3. Applications des TCO	7
I.2. L'oxyde de cuivre	7
I.2.1. Définition des oxydes métalliques	7
I.2.2. Formation des oxydes à base de cuivre	8
I.2.3. L'oxyde cuivrique	9
I.2.3.1. Définition de l'oxyde cuivrique	9
I.2.3.2. La structure de l'oxyde cuivrique	10
I.2.3.3. Les Propriétés de l'oxyde cuivrique	11
I.2.4. L'oxyde cuivreux	11
I.2.4.1. Définition de L'oxyde cuivreux	11
I.2.4.2. La structure de l'oxyde cuivreux	12
I.2.4.3. Les Propriétés de l'oxyde cuivreux	13
Chapitre II : Généralités sur les couches minces et technique Sol-Gel	15
II.1. Les couches minces	15
II.1.1. Définition et principe de couche mince	15
II.1.2. Les applications des couches minces	16
II.1.3. Techniques de dépôt de couche mince	16
II.1.3.1. Méthode physique	16
II.1.3.2. Méthode chimique	17
II.1.4. Caractérisations des couches minces	18
II.1.4.1. Caractérisations structurales	18
➤ Diffraction des rayons X	18
➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19

Spectroscopie Raman.....	21
II.1.4.2. Caractérisations optiques	22
➤ Spectrophotométrie UV-Visible.....	22
II.1.4.3. Caractérisations électriques	23
➤ Mesure de résistivité par quatre pointes	23
II.1.5. Les inconvénients et les avantages de la couche mince	24
II.2. SOL GEL	25
II.2.1. Historique	25
II.3.2. Le principe de sol gel.....	25
II.3.3. Dépôts par voie sol-gel :.....	26
II.3.4. Avantages et inconvénients :	28
II.3. Méthode choisie pour le dépôt des films : spin-coating	29
II.3.1. Historique de spin- coating.....	29
II.3.2. Définition.....	29
II.3.3. Principe spin-coating	29
II.3.4. Utilisations industrielles du revêtement par rotation	30
II.3.5. Avantages de la méthode spin-coating	30
Chapitre III : photocatalyse	32
III.1. Définition : catalyse et catalyseur	32
III.2. Généralité sur la photocatalyse.....	32
III.3. Principe de photocatalyse	33
III.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	35
III.4.1. Influence de la masse du catalyseur	35
III.4.2. Influence de la longueur d'onde.....	35
III.4.3. Influence de la concentration initiale du polluant.....	35
III.4.4. Influence de la température	36
III.4.5. Influence du flux lumineux.....	37
III.4.6. Influence de l'oxygène dissous	38
III.5. Les applications de la photocatalyse.....	38
III.6. Les réacteurs photocatalytiques.....	39
III.7. Avantages de la photocatalyse.....	40
Chapitre IV : Aspect Bibliographique	40
Conclusion.....	42
CONCLUSION GENERALE	44

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Les Figures	Pages
Figure I-1 : Diagramme d'Ellingham des oxydes de cuivre	8
Figure I-2 : Oxyde cuivrique sous forme ténorite (gauche) et sous forme de poudre (droite)	9
Figure I-3 : Présentation Schématique de la maille élémentaire de CuO	10
Figure I-4 : oxyde cuivreux sous forme de poudre (gauche) et sous forme de cuprite (droite)	12
Figure I-5 : Présentation Schématique de la maille élémentaire de Cu ₂ O	12
Figure II-1 : schéma des techniques de dépôt de couche mince	17
Figure II-2 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR	20
Figure II-3 : plage étudiée en spectroscopie UV vis	22
Figure II-4 : Schéma explicatif des diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel	26
Figure II-5 :Schéma représentant La méthode de" spin-coating	27
Figure II-6 : schéma représentant la méthode " dip-coating	27
Figure II -7 : Les étapes de spin –coating	29
Figure III-1 : schéma sur les étapes de photocatalyse hétérogène	33
Figure III-2 : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse	34
Figure III-3 : Influence des différents paramètres physiques qui régissent la vitesse de réaction (r est généralement compris entre 1 et 0,1 mmol / h)	37

LISTE DES TABLEAUX

Les tableaux	Page
Tableau I-1 : Propriétés de CuO	11
Tableau I-2 : Propriétés de Cu ₂ O	13
Tableau II-1 : domaine d'applications des couches minces	16
Tableau II-2 : les techniques de caractérisation des couches minces	18
Tableau II-3 : domaine de spectroscopie UV visible	22

LISTE DES ABREVIATIONS

- TCO : oxydes conducteurs transparents
- Cdo : oxyde de cadmium
- CuO : L'oxyde cuivrique
- Cu₂O : L'oxyde cuivreux
- PVD : Le dépôt physique en phase vapeur
- CVD : dépôt chimique en phase vapeur
- ALE : épitaxie de la couche atomique
- Sol-gel : Solution-Gélification
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- DRX : Diffraction des rayons X
- RS : Spectroscopie Raman
- UV-visible : Spectrophotométrie Photons UV-visibles
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- SOL : solution
- RQ : remarque
- ITO : L'oxyde d'indium-étain
- RhB : rhodamine B
- MO : l'orange de méthyle

LISTE DES SYMBOLES

R	résistance	[Ω]
ρ	Résistivité	[$\Omega.m$]
σ	Conductivité	[$S.cm^{-1}$]
K	la constante de cellule	[cm^{-1}]
G	la conductance	[Ω^{-1}]

L	la longueur	[cm]
S	la surface du secteur	[cm ²]
I	intensité	[A]
λ	longueur d'onde	[nm]
ϵ	L'absorptivité	[m ² /mol]
c	concentration	[mol/m ³]
l	l'épaisseur	[m]
Ω	ohm	
A	Ampère	
V	volt	
S	Siemens	
T	Transmittance	
R	réflectance	
A	absorbance	
d	distance inter réticulaire	
θ	angle de diffraction	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

On appelle énergies fossiles, les énergies produites à partir de roches issues de la méthanisation d'êtres vivants morts et enfouis dans le sol depuis des millions d'années, comme le gaz naturel, le pétrole ou le charbon. Ces énergies ne sont pas renouvelables et ne sont présentes sur terre qu'en quantité limitée, leur reconstruction naturelle demandera des millions d'années.

L'exploitation de ces combustibles fossiles est à l'origine de dégâts environnementaux comme la production de gaz à effet de serre. Cette utilisation massive des énergies non renouvelables cause un important déséquilibre du cycle carbone, ce qui entraîne une hausse du réchauffement climatique

C'est pourquoi, dans un but de préservation de l'environnement et de développement économique, une transition énergétique s'opère afin de passer à des énergies renouvelables et dont l'exploitation est moins polluante. Parmi ces dernières, l'énergie solaire, qui commence à apparaître comme une source d'énergie importante, particulièrement avec le développement du photovoltaïque. Les cellules photovoltaïques sont fabriquées avec des matériaux semi-conducteurs principalement produits à partir de silicium

L'énergie solaire est, à l'échelle humaine, inépuisable et disponible gratuitement en très grandes quantités. De plus, lors de la phase d'exploitation, le silicium, matériau utilisé dans les panneaux solaires actuels les plus répandus est très abondant et n'est pas toxique malgré ça l'oxyde de cuivre prend la place et remplace ce dernier vu le coût d'exploitation et purification de ce matériau traditionnel car il a particulièrement des propriétés optiques et électriques remarquables, utiles pour une application photovoltaïque et photocatalyse qui est une alternative prometteuse pour l'élimination des composés organiques solubles. Ça peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carboniques, eau, et acides minéraux dans des conditions opératoires bien précises

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'articulent ainsi autour de quatre chapitres :

- Chapitre I Matériaux de semi-conducteur en couches minces donne une représentation non-exhaustive des principales propriétés physicochimiques des

oxydes de cuivre Cu_xO définissant leurs structures, Les procédés d'élaboration et de stabilisation de nanoparticules de ces oxydes.

- Chapitre II présente les Généralités : des couches minces et de la technique Sol-Gel, Il décrit les généralités sur les couches minces et la technique sol-gel plus les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail de thèse, ainsi que la technique du Spin-coating utilisée pour la mise en forme des couches minces d'oxydes.
- Chapitre III application en photocatalyse qui est réservée à l'étude bibliographique de la photocatalyse, sa définition, ses généralités, son principe et les facteurs qui influent sur cette dernière.

Le dernier chapitre : Photocatalyse sur les couches minces de Cu_2O regard sur la bibliographie, qui présente une synthèse des travaux antérieurs sur la dégradation des polluants.

Chapitre I :

Matériaux de semi-conducteur en couches minces

Chapitre I : matériaux semi-conducteur en couches minces

I.1. Les Matériaux oxydes conducteurs transparents

I.1.1. Généralité sur les matériaux oxydes conducteurs transparents

Historiquement, Les oxydes transparents et conducteurs (ou oxydes conducteurs transparents : TCO) sont des Matériaux prometteurs. Depuis la découverte de la double propriété au début de ce siècle [1], La coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium, CdO, quand Baedeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes[2].

De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO} : \text{Al}$, $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$, $\text{SnO}_2 : \text{F}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$...etc. Pour obtenir de tels matériaux, l'introduction d'un bon compromis entre la transparence à la lumière visible et une bonne conductivité électrique, Constituent un enjeu industriel important. [3, 4,5]

L'excellent TCO est déterminé par la combinaison d'une conductivité électrique élevée et d'une faible absorption de la lumière visible. Généralement, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, ils dépendent de la taille des grains, qui augmente généralement avec l'épaisseur du film. Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans l'intervalle de longueur d'onde allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre).

Les oxydes conducteurs transparents les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [6].

Les matériaux conducteurs transparents sont également compatibles avec certains supports en plastique pour des composants spécifiques : OLED, écrans flexibles, verres de lunettes, etc... [7, 8].

Le TCO est un semi-conducteur dégénéré, et son niveau d'énergie de Fermi est proche de la bande de conduction, même pour un TCO fortement dopé dans la bande de

conduction. Cela signifie que même à température ambiante, leur bande de conduction est déjà pleine, ce qui la rend conductrice [8].

Les avantages des oxydes conducteurs transparents comprennent une densité de couche élevée, une vitesse de dépôt élevée et une faible température de dépôt, et sont compatibles avec de nombreux substrats, y compris les plastiques et les couches très conformables.

I.1.2. Propriétés des oxydes conducteurs transparents

I.1.2.1. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont généralement mieux reflétées à autres matériaux (métal, semi-conducteurs) et sont étudiées depuis les années 1970 [9].

La résistance R :

La résistance au courant électrique R (Ω):

$$R = \rho * (L/S) \quad [\text{éq I-1}]$$

La résistivité ρ :

La résistivité est une propriété de surface importante dans le domaine des TCO et s'exprime en ($\Omega \text{ cm}$), est la résistance carrée $R^2(\Omega)$.

La conductivité σ :

La conductivité est mesurée en S.cm^{-1} ou $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, si on mesure avec un conductimètre, on donne le résultat en mS.cm^{-1} , La conductivité électrique d'un matériau est l'inverse de sa résistivité.

On définit $\sigma = K * G = (L/S) * (1/R) \quad [\text{éq I-2}]$

$$\sigma = (L/S) * (1/\rho) * (S/L) \quad [\text{éq I-3}]$$

$$\sigma = 1/\rho \quad [\text{éq I-4}]$$

K : la constante de cellule (cm^{-1})

G : la conductance (Ω^{-1}) est l'inverse de sa résistance dans la pratique en mesure par le conductimètre

L : la longueur (cm)

S : la surface du secteur (cm^2)

Ainsi on peut exprimer en termes de la densité du courant i (A m^{-2}) et du champ électrique E (V m^{-1}) avec une unité équivalente ($\text{A m}^{-1} \text{ V}^{-1}$) [9] :

$$\sigma = i / E \quad [\text{éq I-5}]$$

Ω : ohm; A: Ampère; V: volt ; S : Siemens

En général, Les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc. Ces propriétés sont de plus en plus mises à profit pour réaliser des capteurs, Quand la température augmente, la population des électrons qui passent à la bande de conduction augmente. C'est l'effet dominant qui conduit à l'augmentation de la conductivité électrique [10,11].

I.1.2.2. Les propriétés optiques

Il existe trois phénomènes fondamentaux pour Les propriétés optiques des matériaux sont Transmittance T (transmittance ou coefficient de transmission), réflectance R (Réflectance ou coefficient de réflexion) et absorbance A (absorption ou coefficient absorbé) [12].

Le facteur de transmission T :

C'est le rapport de la transmission de quantité dans le système. Il est calculé à partir du rapport d'amplitude d'entrée et de sortie.

La transmittance ou coefficient de transmission d'un système optique est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface, Exprimé en pourcentage(%) [12]

$$T = I / I_0 \quad \text{et} \quad T\% = 100. T \quad [\text{éqI-6}]$$

I_0 : l'intensité incidente

I : l'intensité transmise

Le facteur de réflexion R :

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (I_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I_0). [12]

$$R = I_R / I_0 \quad \text{et} \quad R\% = 100.R \quad [\text{éqI-7}]$$

Le facteur d'absorption A:

C'est le rapport entre flux lumineux absorbée (I_A) et flux lumineux incident (I_0) [12].

$$A = I_A / I_0 = 1 - R \quad \text{et} \quad A\% = 100 \cdot A \quad [\text{éqI-8}]$$

Les relations pour donner un flux lumineux incident (I_0) : $I_0 = I_T + I_R + I_A$ [éqI-9]

On obtient alors la relation : $1 = T + R + A$ [éqI-10]

I.1.3. Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont [13] :

- écrans plats,
- fenêtre antigel,
- fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...),
- protection électromagnétique,
- cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...) nécessaires à l'application

I.2. L'oxyde de cuivre

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydations différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la transmittance optique, la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux. Le groupe oxyde est donc l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques [14].

I.2.1. Définition des oxydes métalliques

Un oxyde métallique en général est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygènes ($M_1xM_2yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré ; O le symbole de l'atome d'oxygène, « x », « y » et « z » des nombres entiers naturelles [15,16].

Exemples :

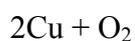
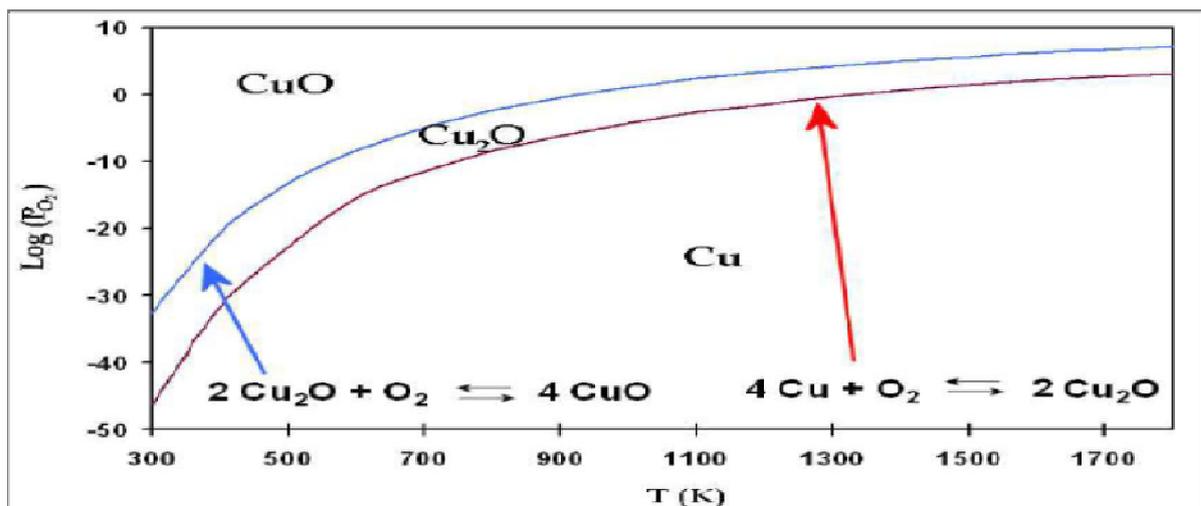
- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : BaTiO_3 .
- Oxyde de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.

Ce dernier est un élément chimique de symbole « Cu ». Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : Cu_2O (L'oxyde cuivreux ou la cuprite) et CuO (l'oxyde cuivrique ou la ténorite).

I.2.2. Formation des oxydes à base de cuivre

On peut former de l'oxyde cuivrique en chauffant du cuivre à l'air libre, mais il se forme alors également de l'oxyde cuivreux Cu_2O .

Selon les réactions chimiques suivantes :



L'illustration de ces deux équations se présente dans le diagramme d'Ellingham dans la Figure I-1 [17]

Figure I-1 : Diagramme d'Ellingham des oxydes de cuivre [17]

Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde [I.3], ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase [I.2], dépendant de plusieurs paramètres tels que : la pression partielle d'oxygène, la température, la durée d'oxydation. Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre (Cu_4O_3) qui est la paramelaconite, c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de Cu_2O et CuO. D'après la littérature, cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [15].

Les deux types d'oxyde de cuivre (CuO, Cu_2O) présentent une série de propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées sur plusieurs champs. Des applications ont été envisagées en cellules solaires, catalyseurs, supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques, détecteurs de gaz, photothermiques et systèmes photoconducteurs. Les changements de la structure électronique de ces semi-conducteurs à l'échelle nanométrique influencent de manière significative sur leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique [15].

I.2.3. L'oxyde cuivrique

I.2.3.1. Définition de l'oxyde cuivrique

L'oxyde cuivrique existe sous forme naturelle : la ténorite.

C'est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule CuO (le cuivre est à son état



d'oxydation +2). C'est un solide noir de structure ionique, qui fond vers 1 200 °C en dégageant un peu d'oxygène [18].

Figure I-2 : Oxyde cuivrique sous forme ténorite (gauche) et sous forme de poudre (droite)

CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60 μB . CuO a des propriétés similaires à celles des cuprites supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O.

CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur. À cause de sa faible symétrie, CuO présente des propriétés ferroélectriques D'après (Chen *et al.* 2008), (Kimura *etal.* 2008).

CuO est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment. [19]

I.2.3.2. La structure del'oxyde cuivrique

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène 17 (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé comme montre la figure I-3[20].

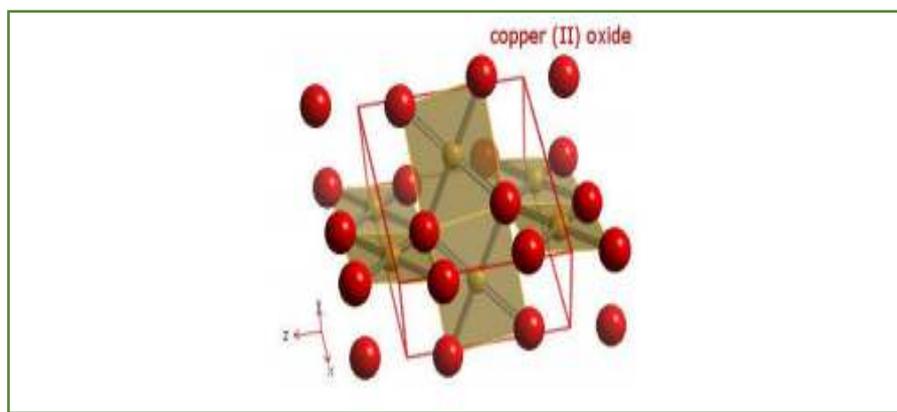


Figure I-3 : Présentation Schématique de la maille élémentaire de CuO

I.2.3.3. Les Propriétés de l'oxyde cuivrique

Tableau I -1 :Propriétés de CuO (d'après (Chen et al. 2008) et (Asbrink et Norrby 1970))

Masse volumique	6.32 g cm ⁻³
Masse moléculaire	79.55 g mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique a=4.68 Å, b=3.42 Å, c=5.12 Å, β=99.54 Å
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'un électron de a bande de conduction	0.16-0.46 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0.54-3.7 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
Longueur de la liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J Kg ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12.5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique (K)	17 W K ⁻¹ m ⁻¹

I.2.4. L'oxyde cuivreux

I.2.4.1. Définition de L'oxyde cuivreux

L'oxyde cuivreux existe sous forme naturelle : la cuprite

Oxyde cuivreux, est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule chimique Cu₂O, est de couleur rouge-brun. Sa température de fusion et d'évaporation valent 1232 °C et 1800°C respectivement [21].

La cuprite est une espèce minérale composée d'oxyde cuivreux . Elle se transforme très fréquemment en malachite par pseudomorphose[21].

Tout comme le CuO, l'oxyde cuivreux est aussi caractérisé par une semi-conductivité de type p avec une large bande interdite directe, équivalente à 2.1-2.5 eV [22]. Il est utilisé en tant que photo-catalyseur [23], cellule solaire [24], et transistors [25]

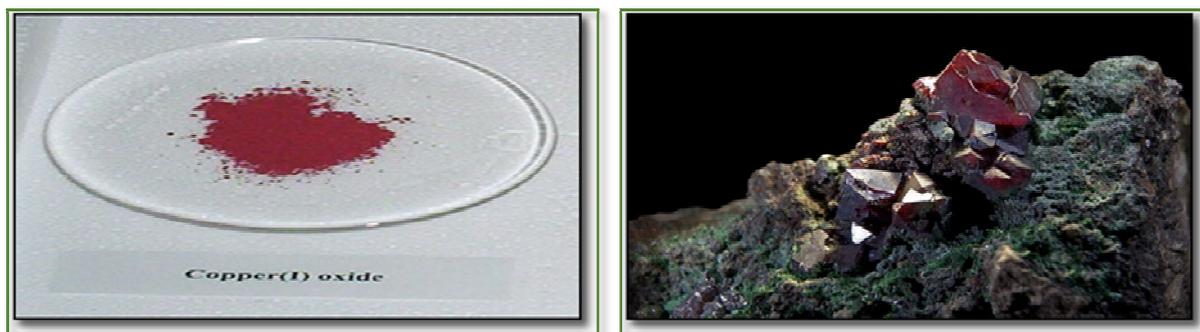


Figure I-4 : oxyde cuivreux sous forme de poudre (gauche) et sous forme de cuprite (droite)

I.2.4.2. La structure de l'oxyde cuivreux

La structure cristallographique de Cu_2O possède six atomes par cellule unitaire, dans cette structure les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène

I-5] [figure [26].

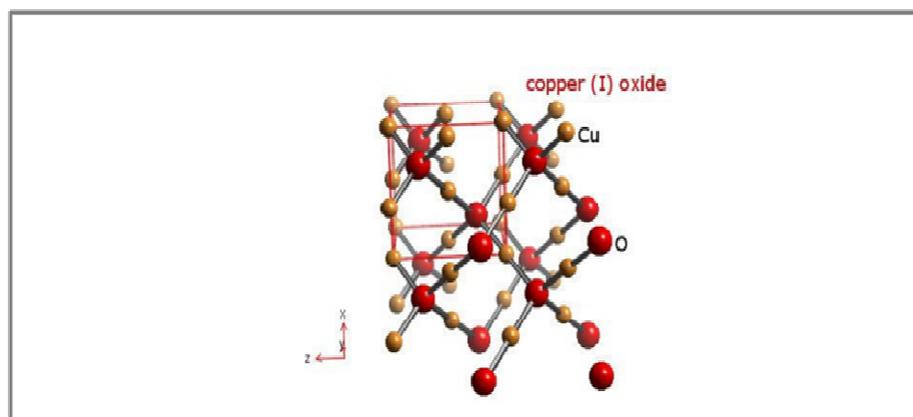


Figure I-5 : Présentation Schématique de la maille élémentaire de Cu_2O

I.2.4.3. Les Propriétés de l'oxyde cuivreux

Tableau I-2 : Propriétés de Cu₂O (d'après (Ghijsen et al. 1998), (Restori et Schwarzenbach 1986). (Borgohain et al. 2002)).

Masse volumique	6.10 g cm ⁻³
Masse moléculaire	143.092 g mol ⁻¹
Paramètre de maille à la température ambiante	Cubique a=4.27 Å
Point de fusion	1508 K
Constante diélectrique relative	7.5
Masse d'un électron de la bande de conduction	0.98 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0.58 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1.84 Å
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Capacité de chaleur spécifique (C _p)	70 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Conductivité thermique (K)	4.5 W K ⁻¹ mol ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	2.5×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Diffusivité thermique (α)	0.015 cm ² S ⁻¹

Chapitre II :

Généralités sur les couches minces et technique Sol-Gel

Chapitre II :Généralités sur lescouches minces et technique Sol-Gel

II.1.Les couches minces

II.1.1. Définition et principe de couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes, dont l'épaisseur est une grande réduction de sorte que la distance entre les deux surfaces limites est maintenue à des dizaines de nanomètres, [27].

La chose la plus importante qui fait la différence entre le matériau solide et le matériau en couche mince est dans la première couche. Généralement le rôle des surfaces limites dans les attributs est ignoré, au contraire, elle est liée à la surface limite principale. De toute évidence, plus l'épaisseur est petite, meilleur est l'effet bidimensionnel important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil, son effet deviendra Au minimum, ce matériau retrouvera les propriétés bien connues des matériaux solides [28].

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du revêtement doivent traverser le milieu conducteur jusqu'à ce qu'elles soient en contact étroit avec le substrat [13]

Il n'y a pas de méthode standard de dépôt de couche mince utilisée dans différentes situations. Pour le dépôt de couches minces, la préparation du substrat est une étape très importante [13,29]. Afin de caractériser différents processus de dépôt, les paramètres suivants doivent être spécifiés :

1. Milieu porteur (solide, liquide, gazeux ou sous vide).
2. Les propriétés des particules enrobées (atomes, molécules ou ions).
3. La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur l'une des électrodes).
4. La nature de la réaction de surface du substrat (condensation, réaction chimique, injection) [29].

II.1.2. Les applications des couches minces

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [30]

Tableau II-1 : domaines d'applications des couches minces

Domaines d'applications	Exemples
Optique	verre miroir, traitement antireflet de l'objectif de la caméra, une couche nickelée de casque de pompier peut refléter la chaleur (infrarouge), pare-soleil plaqué or pour éviter les reflets
Chimique	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, mémoire vive RAM
Médical	Capture neurologique, revêtement d'implant
Décoration	Revêtement pour horloge
Technologie Semi-conducteur	Circuits intégrés

II.1.3. Techniques de dépôt de couche mince

Le dépôt en couche mince est un processus consistant à ajouter une couche mince d'une substance sur une autre base qui est le substrat. La technologie des couches minces repose sur trois fondements : la fabrication, la caractérisation et les applications [31].

Il existe deux techniques de dépôt des couches minces qui sont basées sur la nature du processus, dépôt physique ou dépôt chimique qui sont présentés sur le schéma de la figure II-1 ce dessous.

II.1.3.1. Méthode physique

Un dépôt physique implique des procédés mécaniques, électromécanique ou thermodynamique pour produire une couche mince de solide.

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et des molécules d'un substrat par un procédé qui repose sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Les dépôts physiques sont en général utilisés en recherche [32].

Parmi les méthodes physiques: le dépôt à vapeur physique dit "PVD" (Physical VaporDeposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [33].

II.1.3.2. Méthode chimique

Cette technique est une composante chimique réagissant sur une surface solide, laissant un film solide. Puisque le fluide recouvre l'ensemble de la surface du solide, le dépôt s'effectue sur toute la surface [34]. Contrairement à la technique de dépôt physique, la déposition chimique en fait souvent appel à un gaz inerte et peut être réalisée à pression atmosphérique [32]. Les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. Parmi Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et dépôt en phase liquide (les techniques à solution). Les Méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical VaporDeposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), et les méthodes en phase liquide sont le spray, électrodéposition et la méthode du sol gel (spin coating, dipcoating) [33].

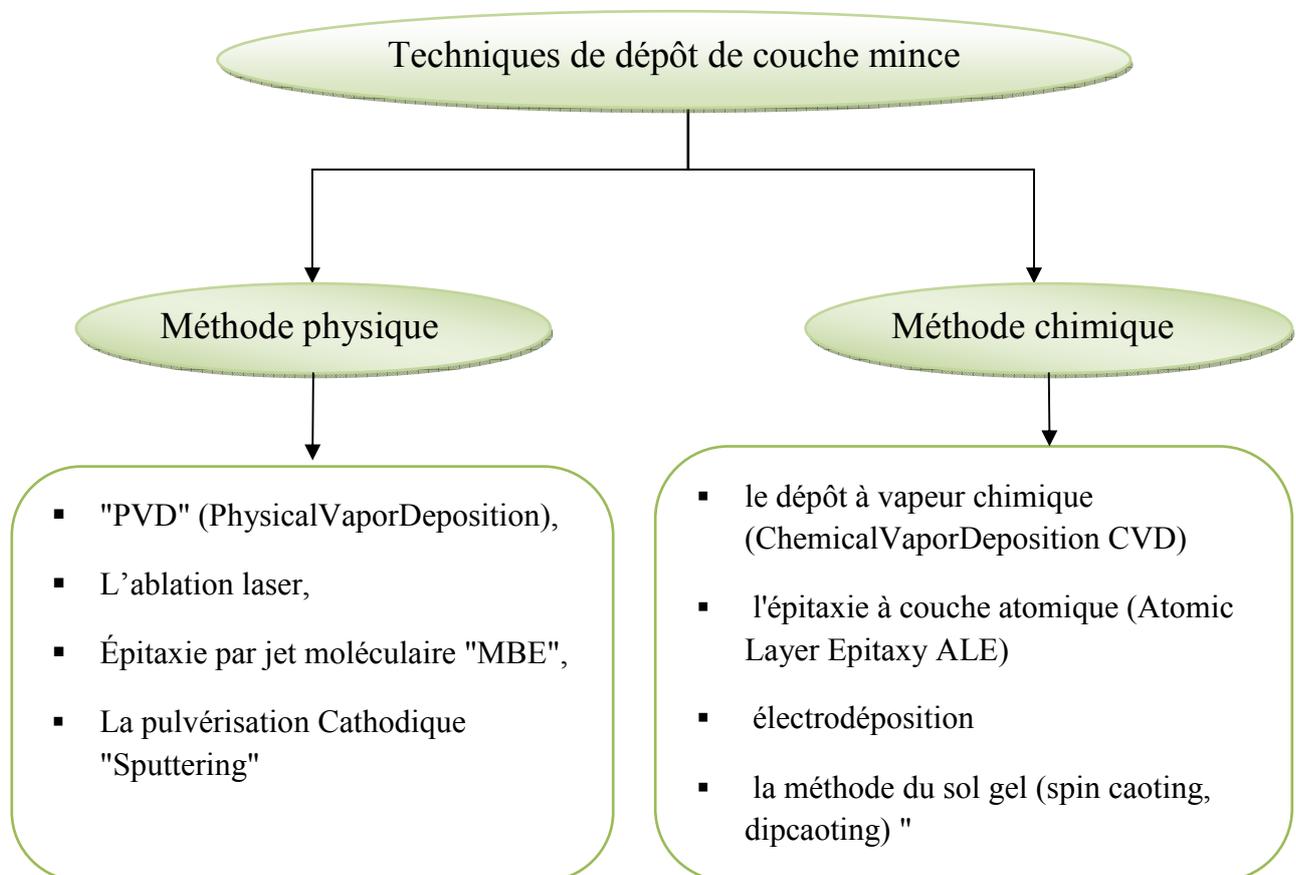


Figure II-1 : schéma des techniques de dépôt de couche mince

II.1.4. Caractérisations des couches minces

Dans le tableau suivant, nous citons quelques techniques de caractérisation des couches minces [30,35]

Technique de caractérisation	Signe	Informations obtenues
Microscopie électronique à balayage	MEB	-caractérisations structurales - Morphologie de la couche mince
Diffraction des rayons X	DRX	-caractérisations structurales - Degré de cristallisation des couches minces et identification des phases présentes -Détermination la taille des grains, les contraintes...
Spectroscopie Raman	RS	-Informations structurales
Spectroscopie Infra Rouge	IR	-révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. -Mesure de la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde.
Spectrophotométrie Photons UV-visibles	UV-visible	- caractérisations optiques et mesure de l'épaisseur - Détermination du gap optique, -Mesure de La Transmittance.
Technique des quatre pointes		-Les caractérisations électriques -Mesure de la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur

II.1.4.1. Caractérisations structurales

➤ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est appelé aussi cristallographie aux rayons X ou radiocristallographie. On utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction).

La diffraction des rayons X est une technique très classique a été découvert par Max Von Loue, et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg. L'idée d'utiliser les rayons X pour caractériser une poudre, a été développée au début du 20ème siècle en 1919 par Peter Debye et Paul Scherrer, permet de

déterminer la structure cristalline (paramètres de la maille), la composition et la taille des grains de nos échantillons, les nano-poudres d'oxyde de cuivre. [35,36, 37].

Cette technique a été réalisée à l'aide d'une machine D8 avancée (Brook'sax). L'appareil utilise un rayonnement CuK- α ($\lambda = 0,1542$ nm) et la vitesse est de $0,02^\circ 2\theta / S$ à 40 kV et 35 mA, La technique est basée sur l'équation de Bragg :

$$\lambda = 2d.\sin\theta \quad [\text{éqII-1}]$$

λ : longueur d'onde de la lumière incidente (Å)

d : distance inter réticulaire (Å)

θ : angle de diffraction (degré)

Pour faire l'analyse de diffraction des rayons X On prépare l'échantillon sous la forme d'une plaquette solide plate (dépôt). On envoie des rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de dépôt pour mesurer l'intensité des rayons. La fonction détectée comme 2θ forme un diagramme de diffraction, qui est Chaque structure cristalline, Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X [35, 36, 38,39]

➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Frédéric Wilhelm Herschel a découvert le rayonnement infrarouge en 1800, qui se situe au-delà de la longueur d'onde rouge et se situe entre le spectre visible et les ondes radio. La plage infrarouge est de $0,75 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il est divisé en trois catégories :

Le proche infrarouge ($0,75$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000cm^{-1})

Le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400cm^{-1})

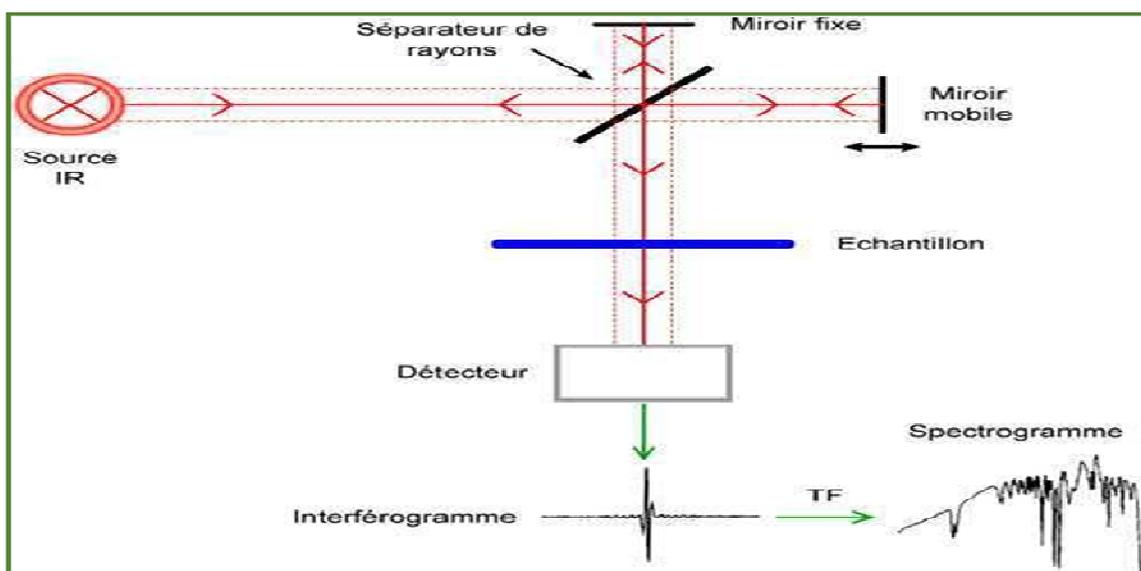
Le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit $(400 - 10 \text{cm}^{-1})$)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux, technique basée sur un interféromètre de Michelson, développée ces 20 dernières années grâce à l'explosion de l'informatique [40, 41, 42] .

Principe de la FTIR

Lorsque la longueur d'onde apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchi ou transmise diminuera le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [42,39]

Un spectromètre a transformée de Fourier est compose des éléments suivants :



FigureII-2 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR

- Une source lumineuse : le globar est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C . Il rayonne un spectre continu entre 1000 et 250 cm^{-1} [43].
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l'IRTF.
- Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée. Pour l'étude, des accessoires de transmission et de réflexion totale atténuée (ATR) ont été utilisés.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur MCT (principalement en tellure de mercure-cadmium). Il est constitué d'un monocristal

en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 °K) [44].

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaires à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR) a développement depuis 1970, Nombreuses applications 'hors labo' depuis quinze ans.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Les spectres Raman ont été obtenus au moyen d'un appareil DILOR OMARS 89 muni d'une détection multicanal. L'éclairement de la surface, comme la collecte de la lumière Raman diffusée s'effectuent par l'intermédiaire d'un microscope. On utilise la raie 514,5 nm d'un laser à Argon ; compte tenu de la forte section efficace de diffusion des oxydes de tungstène, de bons spectres sont obtenus en quelques minutes avec une puissance lumineuse de 400 mW environ.[45]

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné ($\nu_0 - \nu_{\text{inelast}}$) correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée.

Microscope électronique à balayage

Les microscopes électroniques à balayage peuvent grossir les objets jusqu'à 100000 fois et offrent de plus une grande profondeur de champ [HAW96]. Dans notre cas, cette technique est très utile car elle permet de caractériser la surface et de déterminer la composition chimique d'un matériau à l'étude. Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la

composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). [46]

Les analyses sont effectuées au service commun de sondes électroniques qui dispose entre autres de deux MEB : Hitachi S2500 et Philips XL30.[46]

II.1.4.2. Caractérisations optiques

➤ Spectrophotométrie UV-Visible

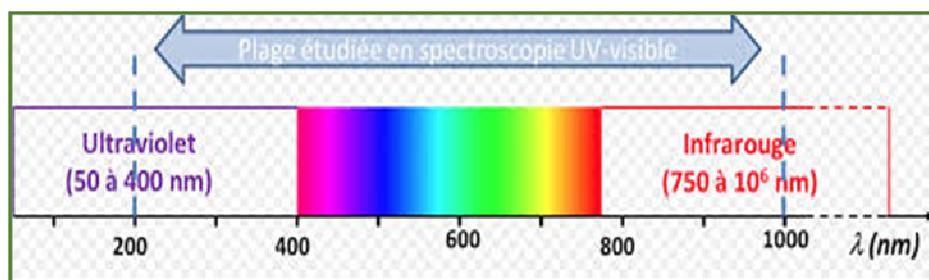


Figure II-3 : plage étudiée en spectroscopie UV vis

Le domaine utilisé en spectroscopie UV-visible est compris entre 190 nm et 1100 nm. Le domaine UV étant compris entre 190 nm et 400 nm

TableauII-3 : domaine de spectroscopie UV visible [47]

couleur spectrale	Domaine de longueur d'onde
Violet	380 à 435 nm
Indigo	435 à 465 nm
Bleu	465 à 482 nm
Cyan	487 à 492 nm
Vert	530 à 560 nm
Jaune	580 à 587 nm
Rouge	620 à 765 nm

En spectrophotométrie ultraviolette (UV) et visible (VIS), un échantillon d'une substance en solution dans une cellule (cuvette) est exposé à un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde fixe ou variable. Une partie de cette lumière incidente est absorbée par la substance, provoquant le changement des molécules, et le reste est transmis. La d'énergie absorbée est proportionnelle à la concentration de la substance

Si un flux de lumière monochromatique d'intensité I_0 frappe une couche homogène de substance une partie de ce flux est absorbée et une partie I traverse la couche. La quantité de lumière absorbée par les espèces en solution dépend du nombre d'ions ou de

molécules en plus de cette concentration (c), le degré de diminution de l'intensité, de la lumière dépend de la nature de la substance absorbante (ϵ) et de l'épaisseur l de la couche de la solution traversée par la lumière. Cette dépendance peut être représentée par la loi de BEER- LAMBERT

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon * c * l = A \quad [\text{éq II-3}]$$

- **Log (I_0/I)** qui caractérise le degré de diminution de l'intensité de la lumière s'appelle absorbance **A**
- ϵ : l'absorptivité est une constante qui dépend de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde de la lumière [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] et sa valeur varie de 10^3 à 10^5
- **c** : concentration [moles l^{-1}]
- **l** : l'épaisseur exprime en cm

RQ : Si la longueur d'onde change la valeur de ϵ change également

Il arrive que la transmittance $T = I_0/I$ soit employée et l'absorbance allant de 0 à l'infini et la transmittance de 0 à 100 % [48,49]

II.1.4.3. Caractérisations électriques

➤ Mesure de résistivité par quatre pointes

La résistivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs semi-conducteur. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus [50].

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées, équidistantes d'une distance s petite par rapport aux dimensions de l'échantillon. Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliqués par simple pression sur l'échantillon à Analyste notés 1, 2, 3 et 4. Le courant I de mesure est injecté entre les piquets 1 et 4 et la tension U est mesurée entre 2 et 3. Si la distance entre deux piquets est égale à D [51,52]

La résistance de surface des échantillons R_S (résistance carré). Donnée par la loi d'Ohm :

$$R_S = \frac{\pi}{LN} \frac{u}{I} \quad [\text{éqII-4}]$$

La résistivité du sol se calcule avec la formule :

$$\rho = 2\pi * D * R_S \quad [\text{éqII-5}]$$

II.1.5. Les inconvénients et les avantages de la couche mince

Avantage :

- Semi-conducteurs à gap direct : très faible quantité de matière impliquant un temps de retour énergétique de 18 mois au lieu de 5 ans. Faible bilan carbone.
- Esthétique (couleur noir profond, homogène et uniforme).
- Gamme variée de tensions et de courants (limites fixées par l'optimisation des largeurs de bandes).
- Capacité de faire des générateurs monolithiques de très grande taille (jusqu'à 5 m²).
- Possibilité de les intégrer sur toutes sortes de substrats (Verre, Alu, Acier inox, Kapton)
- Faible coeffde température

Inconvénients :

- Rendement encore limité en production (<12%)
- Processus industriels pas encore bien maîtrisés
- Retour d'expérience insuffisant sur la durée de vie
- Ressources rares [53]

II.2.SOL GEL

II.2.1. Historique

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres, connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium. Dans les années 1930, [54] elle a été développée d'une façon importante au cours des trois dernières décennies.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application. Enfin, il faut ajouter que cette technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux

II.3.2. Le principe de sol gel

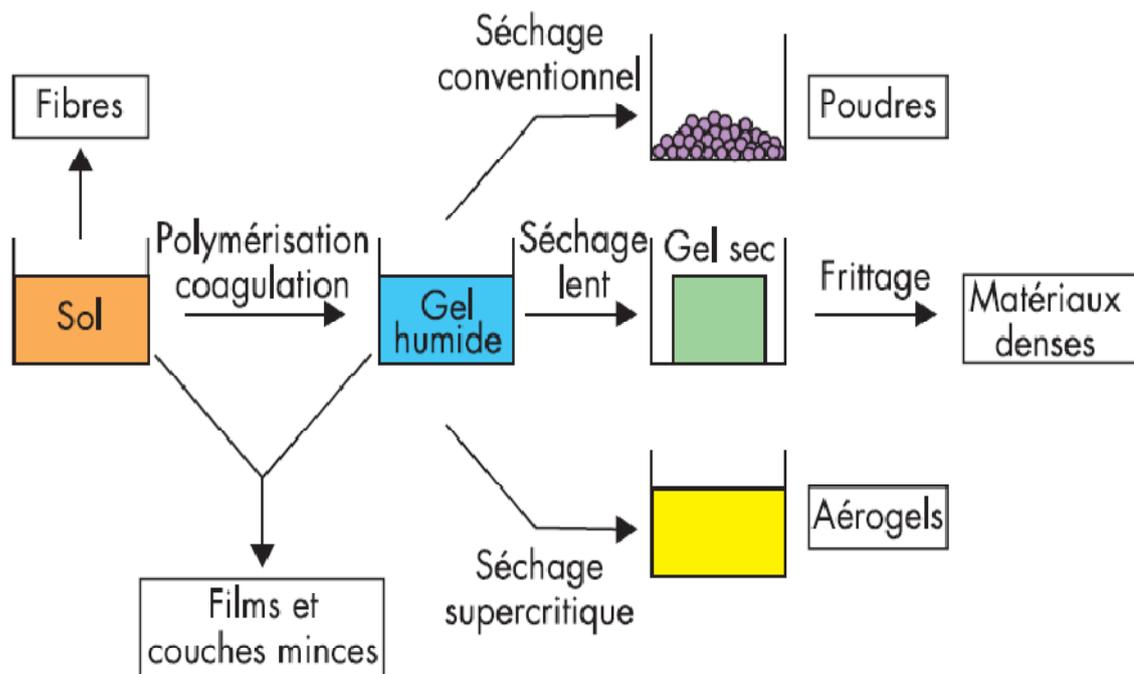
Le procédé sol gel s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, le principe de ce procédé est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxydes métalliques, tels que les alkoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [55,56]. On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le 'SOL+GEL'. Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donnent naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [57].

D'une manière générale, Il y a deux voies principales qui sont possibles pour la synthèse sol-gel :

- ❖ **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates), en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. [58]

- ❖ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. [58]

Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des



poudres de taille uniforme (Figure II-6). Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie.

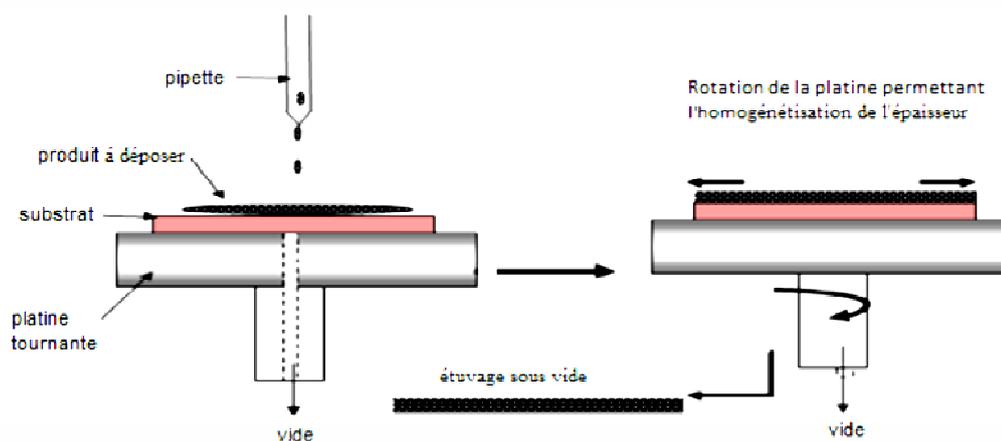
Figure II-4: Schéma explicatif des diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [58]

II.3.3. Dépôts par voie sol-gel :

On distingue deux méthodes dans ce procédé. Les deux permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée et ils sont basés sur l'utilisation de solutions chimiques contenant le

précurseur pour former l'oxyde de cuivre, il s'agit du "spin-coating" et du "dipcoating". [59, 60].

Le " spin-coating" ou centrifugation :



Méthode choisie pour le dépôt des films : Spin-coating consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt

Figure II-5 : Schéma représentant La méthode de " spin-coating

Le " dip-coating " ou trempé :

Procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses.

Figure II-6 :schéma représentant la méthode " dip-coating

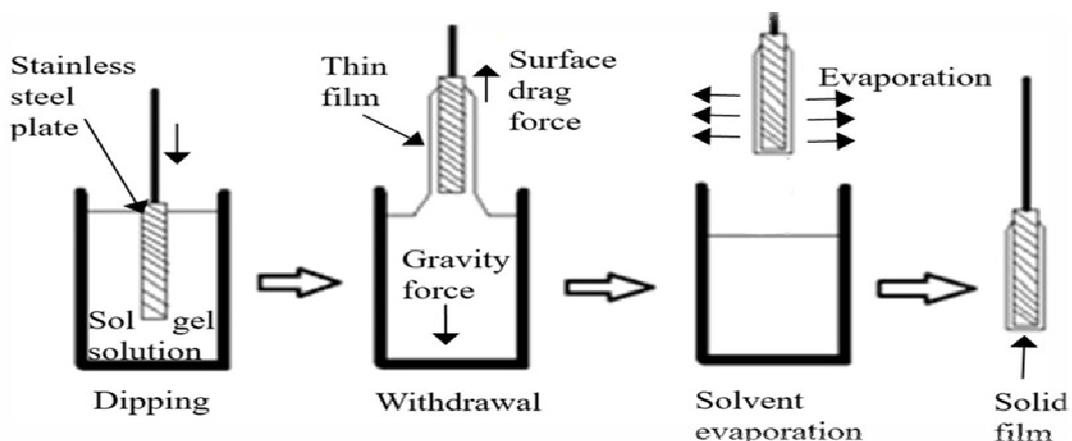
II.3.4. Avantages et inconvénients :

Avantage:

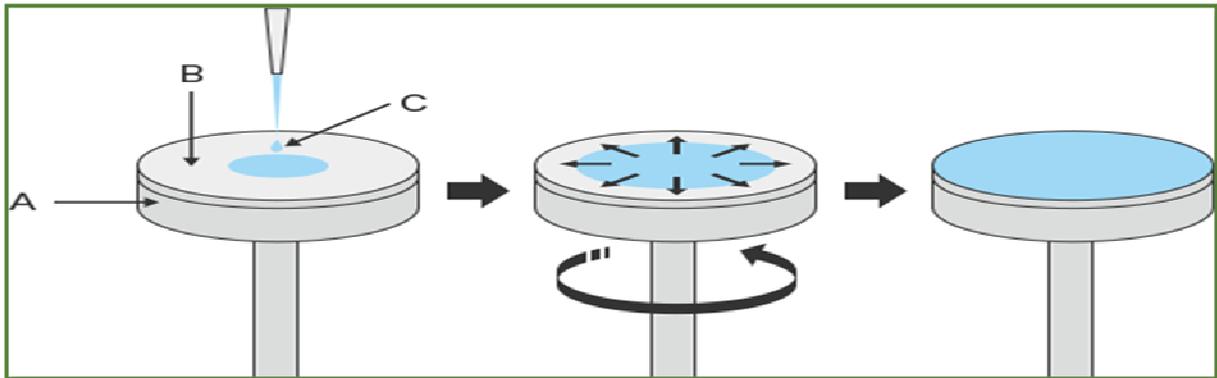
- ❖ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur,
- ❖ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,
- ❖ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération,
- ❖ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.[60,56]

Inconvénients :

- ❖ Coût des précurseurs alcoxydes élevé,
- ❖ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs
- ❖ manipulation d'une quantité importante de solvants. [61,56]



II.3. Méthode choisie pour le dépôt des films : spin-coating



II.3.1. Historique de spin-coating

Le revêtement par rotation a été utilisé pour la première fois pour appliquer des revêtements de peinture et de poix il y a environ soixante-dix ans.

En 1958, Emslie et. Al. Ont développé le premier modèle de spin-coating. Ce modèle a été utilisé comme une base pour des futurs modèles plus spécifiques ou compliqués. Lawrence et Zhou : «Spin Coating of Non-Newtonian Fluids [62]

II.3.2. Définition

La technique utilisée dans ce travail est Le " spin-coating" appelée aussi Le revêtement par rotation c'est un processus dans lequel la solution est répartie uniformément sur une surface en utilisant la force centripète et est un moyen important de créer des films minces. Dans l'industrie de la microélectronique. Le revêtement par rotation donnera un film mince relativement uniforme d'une épaisseur spécifique. [61]

II.3.3. Principe spin-coating

1

2

3

Figure II -7 : Les étapes de spin-coating

- ❖ (1) Distribution : une quantité donnée de liquide est déposée sur le substrat au repos.
- ❖ (2) Propagation : L'écoulement radial du liquide vers l'extérieur sous l'action de la force centrifuge.
- ❖ (3) Régime permanent : L'excès du liquide est éjecté sous forme de gouttelettes, et l'épaisseur de la couche diminue de manière uniforme. [63]

II.3.4. Utilisations industrielles du revêtement par rotation

- ❖ Couches isolantes pour la fabrication de microcircuits tels que les polymères.
- ❖ Revêtements d'affichage à écran plat. Revêtements antireflet et oxyde conducteur.
- ❖ DVD et CD ROM
- ❖ Revêtements antireflet pour tube de télévision [62]

II.3.5. Avantages de la méthode spin-coating

Les avantages de cette méthode est l'obtention des films homogènes déposés sur différents types de substrats plats : verre, silicium... Pour réussir le dépôt, il faut que :

- Le substrat soit fixé sur un plateau ayant la possibilité de tourner sur un axe.
- Le dépôt de la solution soit rapide afin d'éviter les bulles d'air.
- La solution doit couvrir toute la surface du substrat.
- Le matériau soit 100% dilué sinon l'utilisation d'un filtre est indispensable. [64 ,65]

Avantage :

- Faible coût du matériel utilisé.
- Possibilité de dépôt sur grande surface et de forme complexe.
- Facile à mettre en œuvre.
- La solution initiale réalisée est Pure et homogène.
- Température peu élevée.
- Les films obtenus sont homogènes.
- Contrôle de l'épaisseur du film mince

Inconvénients :

- Le matériau doit être en solution.
- Structures à plusieurs couches difficiles à réaliser.
- Stockage (dégradation et altération). [64, 65,66]

Chapitre III

Photocatalyse

Chapitre III : photocatalyse

III.1. Définition : catalyse et catalyseur

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur. Les Différents types de catalyse peuvent être exceptionnels selon la nature du catalyseur :

Catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase .

Catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases.

Catalyse enzymatique, si le catalyseur est une protéine ; de nombreux caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène. [67,68]

Le catalyseur est également utilisé en très petites quantités par rapport aux produits de réaction présents. C'est une substance qui peut augmenter considérablement la vitesse de réaction et réduire l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur fournit un chemin d'énergie simplifié ou réduit pour les réactifs, donc il est plus économique. Dans le même temps, bien que le catalyseur favorise la réaction, il peut toujours garantir le même résultat final, mais il ne changera pas l'enthalpie libre de la réaction, Le catalyseur participe à la réaction en une étape, mais est régénéré dans une étape ultérieure, il ne fait donc pas partie du réactif. S'il fait partie du produit, la réaction est appelée autocatalyse [67, 68].

III.2. Généralité sur la photocatalyse

Toutes les grandes connaissances acquises au cours du développement de la photochimie des semi-conducteurs dans les années 1970 et les années 80 ont largement contribué au développement de la photocatalyse.[69]

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires (électron/trou) et les produits, organiques par exemple, adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ainsi, la photocatalyse est une technique d'oxydation avancée (TOA) qui permettrait la minéralisation de polluants organiques en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondants, contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif qui ne permettent que le changement du polluant d'une phase à une autre [70].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes, [Herrmann, 1999] [71] :

- 1-Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur.
- 2-Adsorption d'au moins d'un réactif à la surface du photocatalyseur.
- 3-Réactions en phase adsorbée.
- 4- Désorption des produits de réaction.
- 5-Transfert de ces produits de la surface du photocatalyseur à la phase fluide.

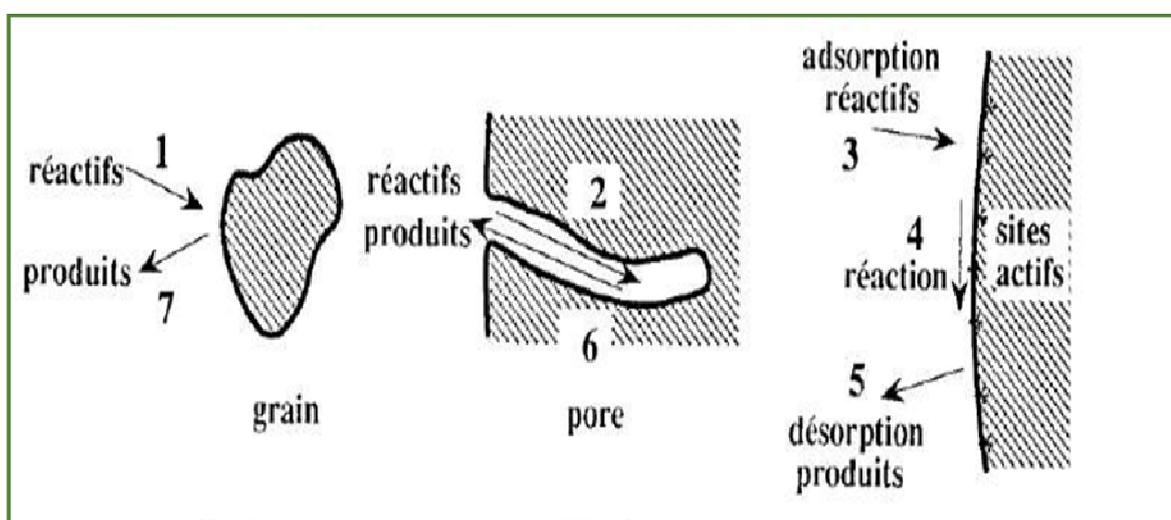


Figure III-1 : Schéma sur les étapes de photocatalyse hétérogène

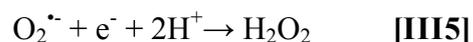
III.3. Principe de photocatalyse

La photocatalyse est fondée sur l'adsorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréduction est créé [71,72]

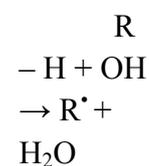
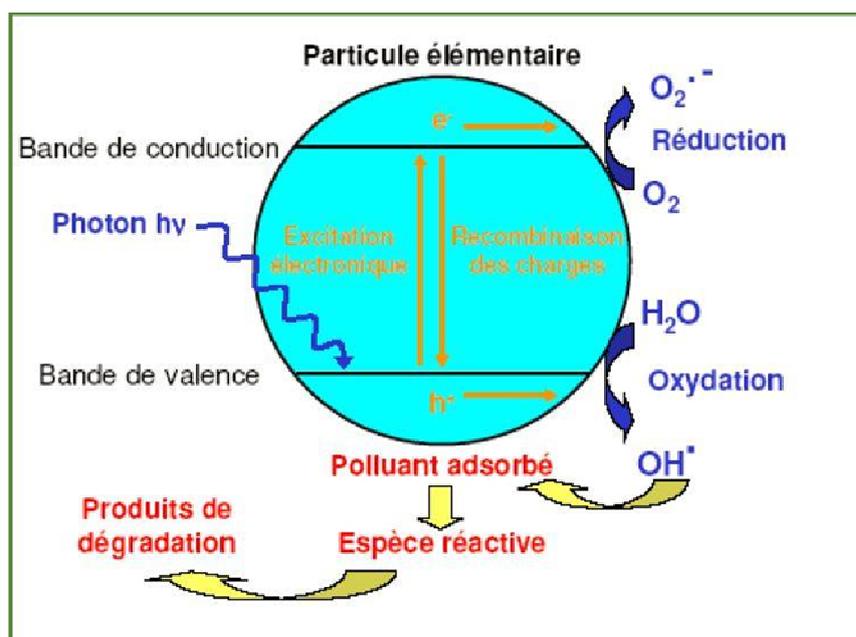
Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet [Yamazaki et al. 2001].



Les électrons réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la prolongation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde HO_2^\bullet [Tanaka et al. 1991] :



Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante :



[III6]

Figure III-2 : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse

III.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs affectant la photocatalyse hétérogène sont [73,74]

III.4.1. Influence de la masse du catalyseur

La vitesse (r) de réaction initiale dans un photoréacteur statique, suspendue ou dynamique est directement proportionnelle à la masse (m) du catalyseur (figure 13 A), indiquant l'existence d'un véritable système catalytique hétérogène. En revanche, après avoir atteint une certaine valeur limite, la vitesse de réaction est stable et indépendante de la masse. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur, tel que la quantité maximale de CuO ou Cu₂O. Une plus grande quantité de catalyseur (c'est-à-dire une concentration de catalyseur plus élevée) augmentera l'opacité, couvrant ainsi une partie de la surface photosensible. Par conséquent, le choix d'un catalyseur de meilleure qualité est nécessaire pour éviter une utilisation excessive de catalyseur et assurer une absorption efficace des photons.

III.4.2. Influence de la longueur d'onde

Le changement de vitesse de réaction avec la longueur d'onde suit le spectre d'absorption du catalyseur (Fig.13 B), avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite. De plus, afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde.

III.4.3. Influence de la concentration initiale du polluant

La cinétique de dégradation des polluants suit généralement le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est utilisé pour surveiller la vitesse de dégradation des polluants à différentes concentrations. Le modèle repose sur les hypothèses suivantes [75] :

- des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- une seule molécule par site,

- aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- nombre de molécules qui arrivent à la surface est égale au nombre de molécules qui quittent la surface.

Dans le cas où ces hypothèses sont respectées, la vitesse de dégradation r est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant [éqIII-1]:

$$r = - dc / dt = k_c \theta = k_c [K_{ads} C_e / (1 + K_{ads} C_e)] \quad [\text{éqIII-1}]$$

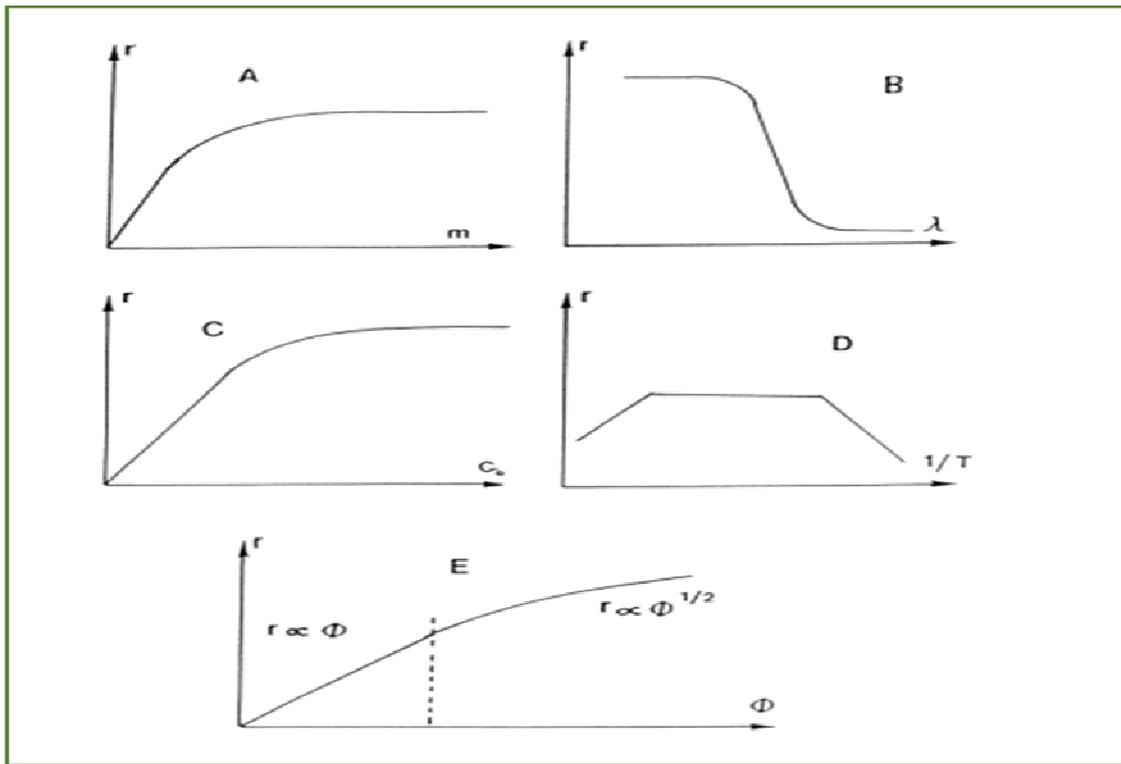
- r est la vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$),
- k_c est la constante cinétique de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$),
- K_{ads} est la constante d'adsorption du polluant (L/mol),
- C la concentration en polluant à l'équilibre ($\mu\text{mol/L}$).

En milieu dilué ($C < 10^{-3} \text{M}$), $K_{ads} C_e \ll 1$, la réaction est alors du premier ordre. Quand $K_{ads} C_e \gg 1$, la vitesse de réaction est maximale, et la réaction est d'ordre 0 (figure 13 C).

III.4.4. Influence de la température

En raison de l'activation des photons, le système photocatalytique ne nécessite pas de chauffage et peut fonctionner à température ambiante. L'énergie d'activation réelle est nulle, tandis que l'énergie d'activation apparente E_a est généralement très faible (plusieurs kilojoules/mol) dans la plage de température moyenne (20°C à 80°C). Cependant, à des températures très basses (-40°C à 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation apparente E_a augmente (figure 13 D). Au contraire, lorsque la température dépasse 80°C , l'adsorption exothermique du réactif A est désavantageuse et tend à devenir une étape limitant la vitesse. L'activité diminue et l'énergie d'activation apparente devient négative et tend à absorber l'énergie Q_a .

La température optimale se situe généralement entre 20°C et 80°C . Dans cette zone, l'augmentation de la température activera la décomposition photocatalytique. Par exemple, augmenter la température de 12°C à 57°C augmentera la vitesse de décomposition du 4-chlorophénol [Hofstadler *et al.* 1994]. Aux températures basses ou élevées, la vitesse de réaction diminue. C'est pourquoi il est nécessaire de refroidir l'équipement solaire qui utilise le concentrateur.



III.4.5. Influence du flux lumineux

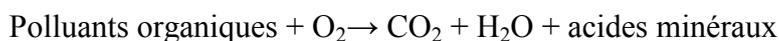
La vitesse de réaction r est proportionnelle au flux rayonnant Φ , confirmant la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la réaction est proportionnelle au flux lumineux (Φ) (1er ordre) ($r = \alpha \Phi$), puis selon $\Phi^{0.5}$ ($r = \alpha \Phi^{0.5}$), ce qui signifie qu'une valeur de flux lumineux trop élevée entraînera l'augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Sous haute intensité la vitesse de réaction est constante ($v = \alpha \Phi^{0.0}$) (Figure 12 E).

Figure III-3 : Influence des différents paramètres physiques qui régissent la vitesse de réaction (r est généralement compris entre 1 et 0,1 mmol/h) [80]:

- (A) masse de catalyseur ; (B) longueur d'onde ; (C) concentration initiale du réactif ;
(D) température; (E) Le flux lumineux

III.4.6. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photo catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

III.4.7. Influence du pH

En fonction du pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En fait, le pH correspondant à une charge superficielle de catalyseur nulle (zéro) est appelé point de charge nulle (pH_{PZC}).

III.5. Les applications de la photocatalyse

Comme écrit précédemment, la dégradation photocatalytique est déjà employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques (en phase liquide gazeuse ou solide) ; mais ce sont surtout les ultraviolets qui sont actifs. Cette technique laisse entrevoir un large champ d'applications [76,77].

- Applications industrielles : du verre auto-nettoyant utilisait déjà ce principe, associé dans ce cas à une seconde propriété, la superhydrophilie. De nombreux usages sont à l'étude, dont par exemple un « textile lumineux photocatalytique ». L'obtention de matériaux autonettoyants sous exposition solaire est actuellement l'application la plus importante, car les composés à dégrader sont présents à la surface (pas de problème de transfert de la phase fluide à la surface) et une cinétique « lente » est acceptable. Néanmoins, il existe des limites : salissures épaisses ou à développement rapide (algues, mousse, etc...).
- Traitement de l'air, comme agent antibactérien : son assainissement, sa désodorisation. la purification et désodorisation de l'air dans l'habitat ou autres espaces confinés, étant donné les faibles concentrations des composés toxiques (hors CO) irritants ou malodorants et des micro-organismes. Enfin, la possibilité de traiter des effluents gazeux ou aqueux, ou de rendre potable de « petites quantités » d'eau doit être évaluée au cas par cas. Il existe des « niches » d'applications, la photocatalyse peut être associée à d'autres méthodes.

- Traitement de l'eau : contre les colorants organiques, les pesticides non-minéraux, certains engrais, les virus et les bactéries.
- Applications médicales : elles semblent possibles (par exemple pour traiter des cellules infectées).

III.6. Les réacteurs photocatalytiques

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs étudient la dégradation photocatalytique de polluants aqueux et d'effluents pollués. Ils ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à la minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que certains effluents industriels (colorants, lixiviats, effluents papetiers, ou effluents agricoles) pouvaient être traités dans une certaine mesure (diminution du COT, diminution de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité) en laboratoire. Cependant, malgré l'efficacité reconnue de cette technique, il n'existe à ce jour que peu de réacteurs pilotes capables de traiter des débits d'effluents importants [78] et quasiment aucun exemple de procédé commercialisé à l'exception d'un appareil conçu par une firme canadienne. Il est nécessaire de développer de nouveaux réacteurs respectant trois contraintes majeures :

- une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives.
- une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué est la plus importante possible par unité de volume du réacteur.
- l'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

L'élaboration d'un réacteur photocatalytique à grande échelle est un problème plus complexe que pour la majorité des réacteurs chimiques. La nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoute des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique : transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc. Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les requis d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière [79]

III.7. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [74] :

- ❖ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ❖ Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- ❖ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ❖ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- ❖ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.

Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

Chapitre IV :
Photocatalyse sur couches
minces de Cu_2O :
Regard sur la Bibliographie

Chapitre IV : Aspect Bibliographique

Xiaojiao Yu *et al.* [ref : dans *Materials Research Bulletin* 64 (2015) 410–417] ont monté, en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse, que des couches minces de Cu_2O , électro déposées, sur du verre conducteur (ITO), avec différentes morphologies, ont manifesté une excellente activité photocatalytique, en présence de H_2O_2 , dans la plage du visible. Le taux de dégradation du bleu de méthylène, comme polluant modèle, peut atteindre plus de 98,2% en 3h, les molécules de bleu de méthylène sont pratiquement complètement décomposées. Aussi, les couches minces de Cu_2O pouvaient être utilisées pendant 11 cycles. En l'occurrence, les tests du recyclage révèlent que plus de 94,2% du bleu de méthylène a pu être dégradé au 7^{ème} cycle, et la dégradation a atteint 81,8% au 11^{ème} cycle.

Il a été monté en plus que les couches minces de Cu_2O préparées présentent une excellente réutilisabilité par rapport au Cu_2O en poudre, et conservent une bonne activité photocatalytique même après un usage répété. Le semi-conducteur (Cu_2O) s'avère être un excellent photocatalyseur, efficace pour la dégradation des polluants organiques tels que le bleu de méthylène.

Shuangming Li *et al.* [Ref : dans *Journal of Materials Science* 50 (2015) 4115–4121] ont monté que l'approche chimique par voie humide est une méthode évolutive pour synthétiser l'oxyde cuivreux avec deux morphologies différentes, dans le méthanol en état sous et supercritique qui a été appliquée. Ainsi les deux microcristaux ont été utilisés comme catalyseurs dans la photodécomposition d'une molécule chargée négativement orange de méthyle (hélianthisine). Des microcristaux de Cu_2O de deux morphologies ont été obtenus dans le méthanol du domaine sous critique en ajustant les méthodes d'alimentation. Les effets du temps de réaction, de la température, de la pression et de la méthode d'alimentation sur la formation des microcristaux de Cu_2O ont été examinés.

Les résultats ont montré que la phase pure de la cuprite peut être obtenue en un temps de réaction court (15min) sous températures modérée (230°C), la méthode d'alimentation a joué un rôle important dans le processus de la formation des différentes morphologies.

Ainsi les deux microcristaux octaédres et cubiques de la cuprite possèdent d'excellentes activités photocatalytiques dans la dégradation de l'orange de méthyle.

Par ailleurs, A. Bougheloutet *al.* [Ref ou dans ReactionKinetics, Mechanisms and Catalysis (2020) 129:1115–1130] ont étudié la dégradation des deux colorants toxiques, orange de méthyle et rhodamine B, par photocatalyse sous la lumière solaire sur des couches minces de deux semi-conducteurs majeurs l'oxyde de zinc et l'oxyde cuivreux respectivement. Les couches minces de ZnO et Cu₂O ont montré de bonnes propriétés structurales et cristallines avec une orientation préférentielle. Le Cu₂O, avec un taux de dégradation de 82%, est plus performant pour MO, contre 53% pour ZnO. Inversement, les couches minces de ZnO présentent une meilleure photoactivité pour RhB (61%) contre 43% sur Cu₂O. Cela signifie que pour chaque colorant, il est possible d'adapter, en optimisant les paramètres de dépôt, un film catalyseur approprié capable d'une plus grande efficacité de la photodégradation des colorants, qui présente un grand intérêt pour la protection de l'environnement.

Il a été démontré que la cuprite Cu₂O, est un photocatalyseur prometteur à faible toxicité et bon acceptabilité environnementale. Les caractères structuraux et morphologiques, y compris la taille, la forme et les plans cristallins exposés peuvent affecter de manière significative l'activité photocatalytique.

Aussi, K. Atamnia [réf ou dans Université 8 Mai 1945 Guelma, diplôme de Doctorat en Sciences Spécialité: Génie des procédés Soutenu le 6/12/2018] a montré que des nanoparticules de dioxyde de titane TiO₂ sous forme de couches minces et de poudres ont été synthétisées par voie sol-gel à partir de tétraisopropoxide de titane IV (TIPT) de formule chimique Ti (OCH(CH₃)²)⁴ et de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) comme agent structurant.

La diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, l'infrarouge à transformée de Fourier, l'UV-Visible et la microscopie électronique à transmission ont permis de mettre en évidence la taille nanoscopique des particules de l'oxyde de titane et l'identification de l'anatase comme phase cristallisée durant l'évolution du traitement thermique de l'ambiante à 550°C.

Le rapport molaire $C = \text{Ti/TMAOH} = 2/2$ donne le meilleur résultat, à savoir un matériau parfaitement cristallisé et monodispersé à partir de 400°C et présente des films minces transparents aux rayonnements ultraviolets et visibles.

L'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 est mise en œuvre dans la photodégradation de bleu de méthylène sous irradiation ultraviolette et les couches minces calcinés à 400°C présente l'activité photocatalytique la plus élevée.

Jin-Yi Chen *et al.* [Réf ou dans Carbohydrate Polymers 72 (2008) 128–132] ont opté pour un support réalisable afin de synthétiser un nouveau nanocomposite de Cu_2O pour améliorer les performances photocatalytiques et d'éliminer l'élément cuivre dans la solution résultant du nanocrystal de Cu_2O lors de la dégradation photocatalytique des polluants. Différentes morphologies de nanoparticules de Cu_2O sur les surfaces des particules de CS ont été préparées avec l'utilisation d'une approche électrochimique simple. Dans le présent rapport, la performance photocatalytique des nanocomposites $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ utilisés comme photocatalyseur semi-conducteur pour la dégradation du colorant X-3B par irradiation à la lumière visible a été examinée. La disparition du X-3B par un rapport de masse différent du Cu_2O dans les composites $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ sous une irradiation de lumière visible à $\lambda = 400\text{-}800$ nm enquêtés. Enfin, la comparaison de la concentration de l'élément de cuivre dans la solution a été faite après la réaction photocatalytique avec un rapport de masse différent de Cu_2O et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ par l'ICP-AES.

Il a été démontré que les nanocomposites de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ peuvent être préparés par dépôt électrochimique. Par l'analyse conjointe des performances photocatalytiques des nanocomposites $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ avec des rapports de masse variables de Cu_2O dans la décoloration du rouge brillant réactif X-3B, et la capacité de chélation du CS, on a constaté que lorsque le rapport de masse de Cu_2O dans les nanocomposites $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CS}$ est de 50%, les composites nous fourniront une nouvelle possibilité d'éliminer les polluants par irradiation à la lumière visible dans le traitement avancé de l'eau potable.

Conclusion

Après examen de la bibliographie disponible nous avons noté que une application majeure de ces couches minces dans la dégradation des polluants organiques par voie de photocatalyse ; bleu de méthylène, orange de méthyle, rouge brillant réactif X-3B. Les résultats obtenus par l'ensemble des chercheurs sont très prometteurs. La voie des couches minces semble être une voie intéressante pour plusieurs raisons :

- éviter le risque sanitaire des nanoparticules

- éviter l'étape de séparation nécessaire après traitement
- pas d'effet de turbidité et donc une efficacité maximum du rayonnement
- travailler dans le visible avec des matériaux beaucoup moins toxiques.

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre étude est l'optimisation des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre élaborées par la technique Sol-gel.

Une application photocatalytique pour étudier l'impact environnemental des couches minces d'oxyde de cuivre et leur capacité à dégrader des polluants organiques a été effectuée.

L'oxyde de cuivre est un photocatalyseur assez performant, moins coûteux et plus facile à manipuler dans des applications photocatalytiques.

Pour cette raison, il est intéressant de développer un tel semi-conducteur (monoxyde de cuivre) par la voie des couches minces qui semble être une voie intéressante et très performante à cause de son efficacité maximum du rayonnement, l'utilisation des matériaux moins toxiques et les propriétés d'absorption, en particulier dans la région du visible.

L'utilisation de l'oxyde de cuivre dans les opérations de la photocatalyse est favorable et la nécessité de faire de ce dernier un élément efficient dans l'opération de la dégradation des polluants organiques.

Dans cette situation exceptionnelle de la pandémie liée au covid19 que vit notre pays, nous n'avons malheureusement pas eu l'occasion de faire une partie expérimentale se rapportant à notre sujet. Pour cela, nous nous sommes basées seulement au développement d'une partie théorique basée sur une recherche bibliographique se rapportant aux travaux antérieurs se rapportant à notre thème et qui ont été réalisés par différents groupes de recherches à travers le monde.

Sur la base de cette synthèse bibliographique, nous recommandons vivement de développer ce concept car jusqu'à présent les recherches ont été faites à l'échelle laboratoire.

Il serait intéressant d'envisager une station pilote pour le réacteur photocatalytique (influence de la géométrie, agitation,...) et d'adapter d'autres semi-conducteurs comme l'oxyde de fer qui possède les mêmes propriétés optiques et structurales tel que l'oxyde de cuivre ou bien d'utiliser un mélange d'oxydes c'est-à-dire une composition de l'oxyde de cuivre avec d'autres matériaux.

Ainsi que la possibilité d'établir un modèle mathématique tenant compte de l'influence des divers paramètre

References bibliographiques

- [1] K. Badeker, Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, ann. phys. 22, (1907)749.
- [2] J Garnier, these de doctorat, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques,(2009).
- [3] P.F. gerhardinger and r.j. mcurdy, thin films for photovoltaic and related device applications, mater. res. Soc. symp. Proc. 426, pittsburg, page 399, (1996).
- [4] K. Daoudi, Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [5] M. Mesrouk, Mémoire de Magister, Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,(2013).
- [6] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [7] F. ynineb, contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (tco), 2010
- [8] K. Medjnoun, Mémoire de Magister, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, (2009)
- [9] N.Boubrik, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013)
- [10] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [11] F.Ynineb, Etude et réalisation de structure à base d'oxyde de zinc .Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine,(2015)
- [12] A Allag, thèse Doctorat, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray, Université Biskra –Khider, (2018)
- [13] O. BOUSSOUM, memoire de magister, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, (2011)
- [14] Y.N. Tchenar, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes M_xO_y-Al₂O₃ (M= Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane, Thèse de doctorat, Université Abu bakr Belkaid-Tlemcen-Algérie (2013)

- [15] A. Sari, S. Bouchrit, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre non dopé, Université de Larbi Tébessi-Tébessa -Algérie (2017).
- [16] A. Altaweel, Thèse de doctorat, Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique, Université de Lorraine, (2014).
- [17] A. Bejaoui, thèse de doctorat, Micro Nano-électronique, Université Aix Marseille et Université de Carthage, 2014.
- [18] M.L. Zeggar, thèse de doctorat, Physique des couches minces, Université de Constantine 1, (2016).
- [19] Chen *et al.* 2008, Kimura *et al.* 2008.
- [20] Chen *et al.* 2008 Asbrink et Norrby 1970.
- [21] Y. Boussadi, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre avec recuit sous différentes ambiances, thèse de doctorat, Université USTHB- Alger 2017.
- [22] H. Sun, S. Chen, C.K. Wen, T.H. Chuang, M.A.P. Yazdi, F. Sanchette, A. Billard, *Ceram. Int.*, couches minces d'oxyde cuivreux de type p à haute conductivité déposées par pulvérisation magnétron à impulsion haute puissance, Volume 43, Numéro 8, 2017, Pages 6214-6220
- [23] R.G. Li, X.P. Tao, R.T. Chen, F.T. Fan, C. Li, *Chem. Eur. J.*, Vol 21, 2015.
- [24] S. Chatterjee, S.K. Saha, A.J. Pal, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, Vol 147, pp 17-26, (2016) Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique
- [25] H.A. Al-Jawhari, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol 40, pp 241-252 A review of recent advances in transparent p-type Cu₂O-based thin film transistors, (2015).
- [26] D. Dodoo-Arhin, thèse de doctorat, Oxydes de cuivre nanostructurés : production et applications, Université de Trento, (2010).
- [27] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse, Université de Constantine, (1992)
- [28] F. Ynineb, Thèse de magister, Université de Constantine, Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces, (2010)
- [29] S. Abed, Mémoire de Magister, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse, Université Mentouri Constantine,
- [30] sana hariech diplôme de magister, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (cds) préparées par bain chimique (cbd), université mentouri-constantine, 2009

- [31] A. Khan, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006)
- [32] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publisher, New York, (1998).
- [33] F. Ynineb, Thèse de magister, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Université de Constantine, (2010)
- [34] J.H. Park and T. S. Sudarshan, Chemical Vapor Deposition. ASM International, (2001).
- [35] Wael Hamd, these de doctorat, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, université de Limoges, (2009)
- [36] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000
- [37] Bacha Rabie, université mentouri constantine-1, magister en physique, La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol_ gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, (2015).
- [38] Nadja Khalfaoui, thèse de doctorat, étude de l'influence de l'ajout de polymère type sur l'activité photocatalytique d'oxyde de titane-comparaison avec le procédé fenton université de Blida 1
- [39] Guillaume Salek, doctorat, élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}Co_xO₄ (0 < x < 3) et Cu₂O, de l'université de Toulouse, (2013)
- [40] Cour de prof Bouzid université de Blida 1 spectromètre infrarouge, spécialité génie chimique
- [41] Magamougueye thèse de doctorat, l'université de Lorraine, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), (2016).
- [42] Thomas Fleisch La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Présentation dans le cadre du cours PHY 6560 (2004)
- [43] P. Gaussorgues, La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris, (1984) a, pp. 63-72.
- [44] P. Gaussorgues, La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris, (1984) b, pp. 296-314
- [45] Davazoglou, A. Donnadiou, R. Fourcade, Anne Hugot-Legoff, P. Delichère, A. Perez Etude des propriétés optiques et de la structure de couches minces électrochromes de WO₃ préparées par CVD D (1987).
- [46] Jean-Philippe RAPIN Synthèse et étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites calciques hydratés de formule [Ca₂M(OH)₆]⁺ [X, nH₂O] avec X = Cl, Br, I, ClO₄, IO₃, CrO₄ et SO₄ et M = Al et Fe thèse de doctorat, l'Université Henri Poincaré, Nancy I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux (2001).
- [47] <https://lachimie.fr/figure/analytique/uv/>.

- [48] K. ATAMNIA, thèse de doctorat, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de titane (TiO₂) nanostructurés : applications en photocatalyse, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018
- [49] cours de monsieur Bouzid l'Université de Blida 1, UV visible, spécialité génie chimique
- [50] Baghdadli. Tewfik. Thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique (2009).
- [51] : Ahmed Bouazzi, caractérisation des semi-conducteurs chapitre 9 : Méthode des quatre pointes.
- [52] Laurent BERGEROT, thèse de doctorat, l'université de Grenoble, étude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, 2006
- [53] 1er forum EPVF, Aix les Bains. Alain RICAUD, CYHELIA Consultants/ Les couches minces au secours de l'industrie photovoltaïque française, 2009.
- [54] A. Cornet, J. P. Deville, Physique et Ingénierie des Surfaces, Monographie de Matérialogie, EDP Sciences 9, (1998).
- [55] M. Faivre, Ann. Chem., 19 /11/ 1944, 58.
- [56] dossier technique : le procédé sol-gel-blog-rescoll1.pdf
- [57] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, 'sol-gel science, the physics and chemistry of sol gel processing' ed. academic press, san Diego USA (1990).
- [58] L. Falter Francis, Sol-gel methods for oxide coatings, Mater. Manuf. Processes. 12, 963 (1997).
- [59] C.J. Brinker, A.J. Hurd, Fundamentals of sol-gel dip coating, Journal De Physique Iii 4(7) (1994) 1231-1242.
- [60] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films 201(1) (1991) 97-108
- [61] Helmut Dislich Schott Glaswerke, Hattenbergstr. 10, 6500 Mainz, Fed. Rep. Germany journal of non-crystalline solids 80 (1986) 115-121 1 North-Holland, Amsterdam/ sol-gel : science, processes and products 80(1- 3)
- [62] Lawrence, C.J, Zhou, W. "Spin coating of non-Newtonian Fluids". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 39(1991) 137-187
- [63] <https://researchgate.net/figure/20-Principe-et-etapes-de-la-methode-Spin-Coating>
- [64] Prof. V. Krishnakumar Professor and Head Département of Physics Periyar University Salem -636 011 India Introduction to Spin Coating
- [65] F TALBI, L. FERHAT, mémoire de fin d'étude de master académique, Conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches minces, (2016).

- [66] Bordes Guilhem, élaboration et caractérisation d'un solide hydrophobe pour l'étude de la condition de glissement hydrodynamique à l'interface solide liquide, mémoire de fin d'étude en physique, université Claude Bernard lyon1, (2006).
- [67] N Koriche, thèse de doctorat, synthèse de nouveaux oxydes Cu La O_{2+x} , AgMnO_2 WO_3 dope par le cuivre .application photocatalyse hétérogène, (2012)
- [68] G. A. Somorjai et M.-P. Delplanck – Chimie des surfaces et catalyse, Ediscience International, (1995).
- [69] A. Heller, Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photo electrochemical cells, Acc. Chem. Res. 14(1981)154–162
- [70] Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk,. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 1 (2000) 1-21
- [71] Nassima laid/12, université mentouri-constantine, magister en chimie, dégradation photocatalytique du mordant bleu 13en milieu hétérogène, 2010
- [72] Sarah bouhadoun, thèse de doctorat de l'universite paris – saclay / synthese de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse
- [73] J. Herrmann, "Heterogenic photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," Catal. Today, vol. 53, no. 1, pp. 115– 129, Oct. 1999.
- [74] Sihemhelali.diplome de doctorat, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (uv-a /uv-b). Autre. Université Claude Bernard - Lyon, 2012. Français. <nnt : 2012lyo10316>. <Tel-00876027>
- [75] P PASCAUD,these de doctoratApatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse: Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE(2012)
- [76] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., TiO2 Photocatalysis, BKC, Tokyo, 1999.
- [77] Pichat P., Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications, Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications, M.A. Tarr (ed), Marcel Dekker, New York, (2003), p. 77.
- [78] Hahnemann, Solar Energy, Volume 77, Issue 5, (2004), Pages 445-459
- [79] Ajay K Ray, Antonie ACM Beenackers,Développement d'un nouveau réacteur photocatalytique pour la purification de l'eau Catalysis Today, Pages 73 à 83, Volume 40, Issue 1,(1998)