

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab - Blida 1



Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de master en Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de
ZnO-CuO par la technique sol-gel**

Présenté par : Zekouda Kheira

Soutenue le 10/11/2021 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------|-------------------|------------|
| A. Ali Messaoud | MCA. Univ.Blida1 | Présidente |
| A. Boumeddiene | MCB. Univ.Blida 1 | Examineur |
| S. Ouir | MCB. Univ.Blida 1 | promotrice |

(2020/2021)

Remerciements

Tous d'abord et avant tout, nous exprimons mes sincères remerciements à Allah pour qu'il m'ait donné la volonté, la santé et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitude à ma promotrice Madame Souad Ouir, qui m'a soutenue toute au long de cette recherche avec patience et savoir, tout en laissant la possibilité de travailler à ma manière.

Ce travail n'aurait pas été réalisé sans sa contribution et son soutien.

Par la même, je remercie Mme A. Ali Messaoud, maître de conférences à l'USDB1, d'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

Par ailleurs, j'exprime ma reconnaissance à Monsieur A. Boumeddiene, maître de conférences à l'USDB1, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à tous les membres de laboratoire « LASICOM » pour leurs précieux conseils.

Mes remerciements vont aussi à M. Yahia Zekouda et Melle. Zehour Zekouda, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de cette longue durée d'études, et le docteur M. Hadj Yahia Seba pour ces conseils et ces contributions à ma formation.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont communiqué leurs savoirs, leurs savoir-faire et leur savoir-être.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

*Mes chers parents, Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter, Qu'Allah vous
garde et vos procure santé, bonheur et longue vie.*

Ma sœur, Safaa.

Mes frères, Sofiane et Mohamed Ayoub

Mes cousins Mehdi et Rayan cousines Zehour, Yousra et Yasmine

A toutes mais amies

A tous ceux que j'aime

Zekouda Kheira

الملخص :

في هذا العمل قمنا باعداد طبقات رقيقة من اكسيد الزنك ZnO و طبقات اخرى من المركب النانوي ZnO-CuO باستعمال Sol-gel على ركائز زجاجية. لقد درسنا تأثير درجة حرارة التلدين على خصائص اكسيد الزنك. تم الدراسة الهيكلية, المورفولوجية و الاهتزازية باستعمال تقنيات مختلفة مثل حيود الاشعة السينية (DRX), مجهر المسح الالكتروني (SEM), تحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء (FTIR). لقد أظهر XRD أن طبقاتنا متعددة البلورات وأن زيادة درجة حرارة التلدين تؤثر وتسبب تبلورًا أفضل لطبقات ZnO الرقيقة. أظهرت الدراسة الهيكلية لمركب ZnO-CuO أن مرحلتين ZnO و CuO تتشكلان وأن إدخال CuO يؤدي إلى انخفاض في تبلور طبقة ZnO. سمح لنا SEM برؤية مورفولوجيا نانوية لطبقاتنا. تم تأكيد وجود ZnO في الطبقات المترسبة بواسطة EDX و FTIR و DRX .

الكلمات المفتاحية : تقنية الغمس , اكسيد الزنك , اكسيد النحاس

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et de nanocomposite ZnO-CuO par la technique sol-gel sur des substrats de verre. Nous avons étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés de ces couches de ZnO. Une étude structurale, morphologique et vibrationnelles des couches a été menée par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage électronique (MEB) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La DRX a montré que nos couches sont polycristallines et que l'augmentation de la température de recuit influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces de ZnO. L'étude structurale du composite ZnO-CuO a montré que les deux phases ZnO et CuO sont formées et que l'introduction du CuO entraîne une diminution de la cristallinité de la couche de ZnO. Le MEB, nous a permis de voir une morphologie nanostructurée de nos couches. La présence de ZnO dans les couches déposées a été confirmée par EDX, FTIR et DRX.

Mots clé : dip coating, oxyde de zinc, oxyde de cuivre

Abstract:

In this work, we prepared thin films of zinc oxide (ZnO) and ZnO-CuO nanocomposite by the sol-gel technique on glass substrates. We have studied the effect of the annealing temperature on the properties of these ZnO layers. A structural, morphological and vibrational study of the layers was carried out by various techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD has shown that our layers are polycrystalline and that increasing the annealing temperature influences and causes better crystallization of thin ZnO layers. The structural study of the ZnO-CuO composite showed that the two phases ZnO and CuO are formed and that the introduction of CuO causes a decrease in the crystallinity of the ZnO layer. The SEM, allowed us to see a nanostructured morphology of our layers. The presence of ZnO in the deposited layers was confirmed by EDX, FTIR and DRX

Key word: dip coating, zinc oxide, copper oxide

Table des matières

Résumé

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des acronymes

Introduction générale

1

Chapitre I. Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| I.1. L'oxyde de zinc (ZnO) | 3 |
| I.1.1. Propriétés de l'oxyde de zinc | 4 |
| I.1.1.1. Propriétés physique | 4 |
| I.1.1.2. Propriétés structurales | 4 |
| I.1.1.3. Propriétés électroniques..... | 6 |
| I.1.1.4. Propriétés luminescence | 7 |
| I.1.1.5. Propriétés optiques | 7 |
| I.1.1.6. Propriétés électriques | 7 |
| I.1.2. Propriétés de ZnO en couches minces | 8 |
| I.1.2.1. Propriétés structurales | 8 |
| I.1.2.2. Propriétés optiques | 10 |
| I.1.3. Applications du ZnO en couches minces | 10 |
| I.2. L'oxyde de cuivre (CuO) | 11 |
| I.2.1. Propriétés de CuO | 12 |
| I.2.1.1. Propriétés structurales | 12 |
| I.2.1.2. Propriétés électroniques et électriques..... | 12 |
| I.2.1.3. Propriétés physiques..... | 13 |
| I.2.1.4. Propriétés optiques..... | 14 |
| I.2.2. Propriétés de CuO en couches minces..... | 14 |
| I.2.3. Applications de CuO en couches minces..... | 16 |

| | |
|--|----|
| I.3. Les composites ZnO-CuO..... | 16 |
| I.3.1. Propriétés des composites ZnO-CuO | 17 |
| I.3.2. Applications des composites ZnO-CuO | 17 |
| I.3.2.1. Dispositifs optoélectronique et de stockage magnétique | 18 |
| I.3.2.2. Détecteur de gaz | 18 |
| I.4. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO et ZnO-CuO..... | 18 |
| I.4.1. La technique sol- gel..... | 19 |
| I.4.2. Dip- coating (revêtement par immersion) | 20 |
| I.4.3. Les avantages et les inconvénients de la méthode dip coating..... | 21 |

Chapitre II. Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO et ZnO-CuO

| | |
|--|----|
| II.1. Dépôt des couches minces par la technique dip-coating..... | 22 |
| II.1.1. Dispositif expérimental..... | 22 |
| II.1.2. Procédure expérimentale..... | 23 |
| II.1.2.1. Préparation des solutions..... | 23 |
| II.1.2.2. Nettoyage des substrats..... | 26 |
| II.1.2.3. Procédure de dépôt | 27 |
| II. 2. Techniques de caractérisation..... | 27 |
| II.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)..... | 27 |
| II.2.1.1. Principe de fonctionnement de DRX | 27 |
| II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 29 |
| II.2.3. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) | 30 |
| II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 30 |

Chapitre III. Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1. Propriétés structurales des couches minces élaborées..... | 33 |
| III.1.1. Analyse structurale des couches de ZnO..... | 33 |
| • Paramètres de maille | 37 |
| • Taille des cristallites..... | 38 |
| III.1.2. Analyse structurale des couches de ZnO-CuO..... | 39 |
| III .2. Morphologie des couches minces | 40 |
| III .3. Composition chimique des couches minces | 42 |
| III .4. Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR) | 43 |
| III .5. Conclusion..... | 45 |

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des figures

CHAPITRE I

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figure I.1 | Poudre d'oxyde de zinc et cristal de zincite..... | 3 |
| Figure I.2 | les structures cristallines du ZnO observées expérimentalement (a) cubique Rocksalt (B1), (b) cubique zinc blende (B3) et (c) hexagonal Würtzite (B4)..... | 4 |
| Figure I.3 | Structure cristalline (Würtzite)..... | 5 |
| Figure I.4 | Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence..... | 7 |
| Figure I.5 | Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat..... | 9 |
| Figure I.6 | Images microscopiques FESEM des films minces de ZnO à différentes températures de recuit (a) 350 °C (b) 450 °C et (c) 550 °C..... | 10 |
| Figure I.7 | Schéma représentant la structure cristalline de CuO..... | 12 |
| Figure I.8 | Structure de bande électronique de CuO calculés par la DFT..... | 13 |
| Figure I.9 | Différentes formes des nanocomposites ZnO-CuO préparés avec différentes méthodes a)- Co-precipitation, b)- sol-gel, c)- oxydation en phase vapeur..... | 17 |
| Figure I.10 | organigramme représentant les techniques de dépôt des couches minces..... | 19 |
| Figure I.11 | Le Procédé Sol-Gel. | 19 |
| Figure I.12 | Procédure de dip coating. | 20 |

CHAPITRE II

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figure II.1 | Photographie du dispositif expérimental permettant le dépôt de nos couches par dip-coating | 23 |
| Figure II.2 | (a) : balance (b) : réactifs utilisées dans la préparation des solutions..... | 24 |
| Figure II.3 | solutions de CuO(Blue) et ZnO (transparent)..... | 25 |
| Figure II.4 | solution de mélange ZnO-CuO. | 26 |
| Figure II.5 | Famille de plans cristallins en condition de Bragg..... | 28 |
| Figure II.6 | Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage | 29 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figure II.7 | Image d'un spectrophotomètre infrarouge.. | 32 |
|--------------------|---|----|

CHAPITRE III

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure III.1 | Diffractogramme des rayons X des couches de ZnO déposés par la technique dip coating a diffèrent température de recuit (350, 400, 450,500) °C..... | 35 |
|---------------------|--|----|

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure III.2 | Fiche ASTM (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO..... | 36 |
|---------------------|--|----|

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure III.3 | Diffractogramme des rayons X des couches de ZnO et de ZnO-CuO après recuit à 500°C..... | 40 |
|---------------------|---|----|

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure III.4 | Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la méthode dip-coating à T=400 °C a(zon1) b(zon2) | 41 |
|---------------------|--|----|

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure III.5 | Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des couches minces de ZnO avec recuit de 400°C..... | 42 |
|---------------------|---|----|

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure III.6 | Spectres FTIR de ZnO déposé par la méthode dip coating avec recuit à différentes températures (350C° ,400C° ,450C°)..... | 44 |
|---------------------|--|----|

Liste des tableaux

Chapitre I

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tableau. I.1 | propriétés physiques de l'oxyde de zinc..... | 4 |
| Tableau. I.2 | Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO..... | 5 |
| Tableau. I.3 | Propriétés électriques de ZnO..... | 8 |
| Tableau. I.4 | propriétés physique de CuO..... | 14 |

Chapitre II

| | | |
|----------------------|--|----|
| Tableau. II.1 | Quelque propriété physico-chimique..... | 24 |
| Tableau. II.2 | Protocole de la préparation des solutions..... | 25 |

Chapitre III

| | | |
|-----------------------|---|----|
| Tableau. III.1 | Paramètres des mailles (a, c) | 37 |
| Tableau. III.2 | les valeurs de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt pour les couches de ZnO..... | 38 |

Liste des acronymes

| | |
|--------------|---|
| PECVD | Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma |
| PET | Poly (éthylène téréphtalate) |
| PEEK | Poly (éther éther cétone) |
| PEN | Poly (éthylène naphthalate) |
| LED | diode électroluminescente |
| TCO | Oxyde conducteur transparent |
| DFT | La théorie fonctionnelle de la densité |

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, des efforts considérables ont été concentrés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs. (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , CuOetc), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macrocomposites conventionnels. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (disponibles, stables, non toxiques, faible coût.....etc). Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différents secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1]. Actuellement l'association de deux oxydes suscite une grande attention des chercheurs en raison de leurs diverses applications pratiques telles que photocatalyseur, capteur, fabrication de circuits microélectroniques, dispositifs piézoélectriques, pile à combustible et cellules solaires.

Lors de ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux oxydes à base de zinc (ZnO) et de cuivre (CuO) qui sont actuellement les semi-conducteurs les plus prometteurs pour différentes applications. Le ZnO est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe (3.37 eV) et une forte énergie d'exciton environ de 60 MeV à la température ambiante et des propriétés piézoélectriques. Il a reçu une attention considérable en raison de ses larges applications potentielles dans la luminescence, la photocatalyse, la piézoélectricité, les capteurs à gaz, les cellules solaires, le stockage hydrogéné et d'information [2]. L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur, présentant un gap de 1.2eV de type p à température ambiante. Le CuO est un matériau multifonctionnel très connu par ses différentes propriétés intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines: tels que la conversion et le stockage de l'énergie, les détecteurs de gaz, etc [3]. Les nanostructures composites de ces deux semi-conducteurs à bande interdite large et étroite peuvent offrir des fonctionnalités combinées et ouvrir la voie à de nouvelles applications.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser les composites ZnO-CuO . Parmi ces méthodes, on cite la Co-précipitation [4], la CVD [5], l'hydrothermale [6] et le procédé sol-gel [7]. Ce dernier offre beaucoup d'avantages de fabrication comparables aux méthodes de dépôt citées auparavant, à savoir l'utilisation d'un matériel disponible et moins onéreux, capacité à

opérer en pression atmosphérique et à basse température, contrôle facile des paramètres de fabrication, compatibilité avec de large surface de déposition [8-9]. Ces arguments, nous ont amené à privilégier le procédé sol-gel, utilisant la technique du trempage-retrait (dip-coating), comme méthode de dépôt de nos couches minces de ZnO et de ZnO-CuO.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des couches minces de ZnO et du composite binaire d'oxydes ZnO-CuO. Par la voie Sol-gel dip coating, sur des substrats en verre. L'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés des couches minces a été étudié.

Le présent mémoire a été scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant des généralités sur ZnO et le CuO, en particulier leurs propriétés et certaines de leurs applications.

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

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

Chapitre. I.

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord aux principales propriétés des oxydes métalliques tels que le ZnO, CuO et les composites ZnO-CuO. Ensuite, nous décrivons quelques techniques de dépôts et spécialement la technique choisie pour la synthèse de notre matériau.

I.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type **n** avec une large bande interdite de 3,37 eV et une énergie de liaison des excitons de 60 MeV [2], appartient à la famille des oxydes transparent conducteur (TCO) [2]. Le ZnO est un composé inorganique nommé zincite, il ne présente aucune activité toxique. Il se présente dans la nature à l'état solide (cristal massif) ou sous forme de poudre blanche (Figure I.1).

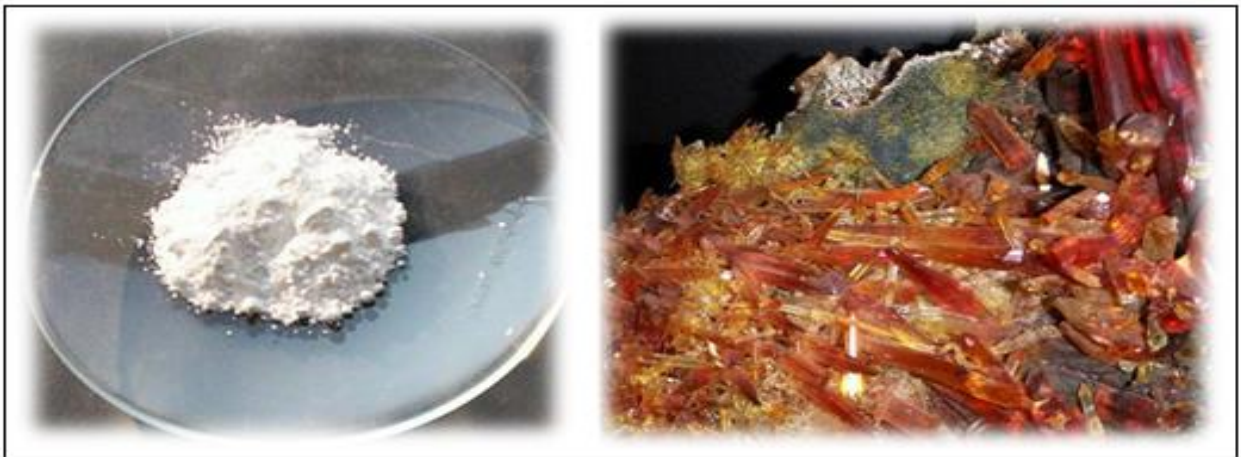


Figure. I.1. Poudre d'oxyde de zinc et cristal de zincite [12]

L'abondance de ce composant dans la terre joue un rôle très important dans plusieurs domaines, le ZnO a été largement utilisé dans de nombreuses applications, notamment les cellules solaires les varistances, la spintronique, les capteurs de gaz, les dispositifs acoustiques et les photos détecteurs UV [11].

I.1.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

I.1.1.1. Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est Insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools, le Tableau I.1 représente les propriétés physique de ZnO.

Tableau. I. 1. propriétés physiques de l'oxyde de zinc [11,12]

| | |
|--------------------------------|---|
| Temperature de fusion | 2250 K |
| Masse volumique | 5675 Kg.m ⁻³ |
| Conductivity thermique | 0,6-1.2 W.cm ^{-1.k-1} |
| Enthalpies de formation | 6,5x10 ⁵ J.mol ⁻¹ |
| Module de cisaillement | 44 GPa |

I.1.1.2. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise selon les trois phases : la phase B1 « Rocksalt » (cubique NaCl), la phase B3 « Zinc Blende » (cubique) et la phase B4 « Würtzite » (structure hexagonal) [11].

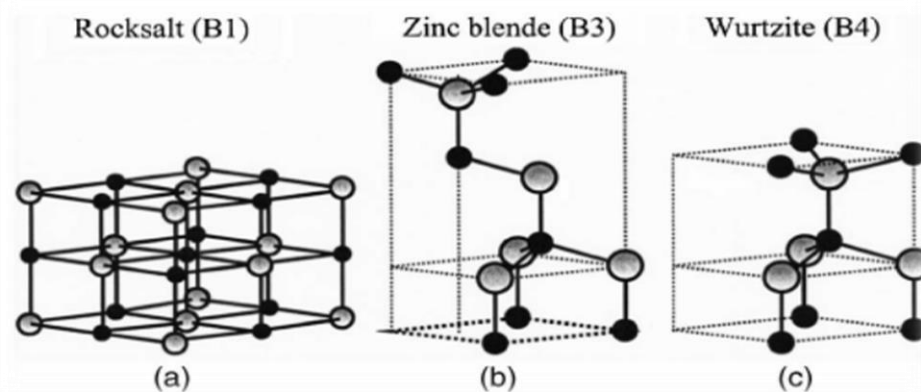


Figure. I.2. Les structures cristallines du ZnO observées expérimentalement (a) cubique Rocksalt (B1), (b) cubique zinc blende (B3) et (c) hexagonal Würtzite (B4)

Le ZnO cristallise généralement selon la phase Würtzite (hexagonal compact), de groupe de symétrie P63mc et positionné dans le site tétraèdre, car cette phase est la plus stable

thermodynamiquement dans les conditions normales de température et de pression [13], où les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes [14]:

Zn: (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/2)

O: (0, 0, 0.375) (1/3, 2/3, 0.875)

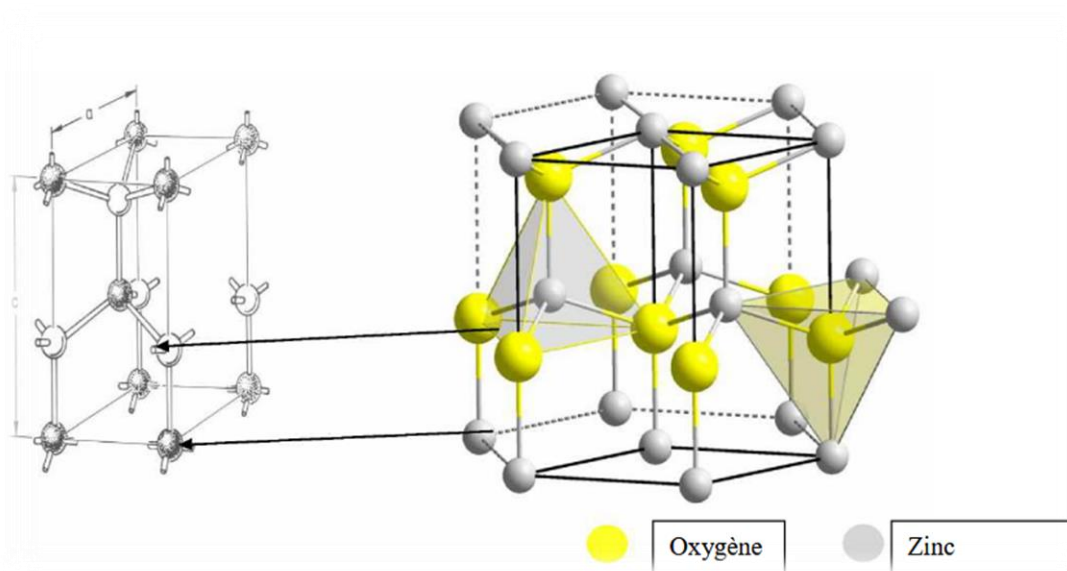


Figure I.3. Structure cristalline (Wurtzite).

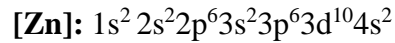
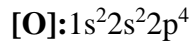
Le tableau I.2 résume les principales caractéristiques cristallographiques d'oxyde de zinc.

Tableau I. 2. Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO

| Réseau | Hexagonal Wurtzite |
|--|--|
| Paramètres de maille | $a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ $c/a=1,6019$ |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} | Suivant l'axe c $d=1,96 \text{ \AA}$ Pour les autres voisins $d=1,98 \text{ \AA}$ |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | $Zn = 1,31 \text{ \AA}$ $O = 0,66 \text{ \AA}$ |

I.1.1.3. Propriétés électroniques

On rappelle que les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur [8], La figure I.4 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

La valeur de bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K, correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ [1].

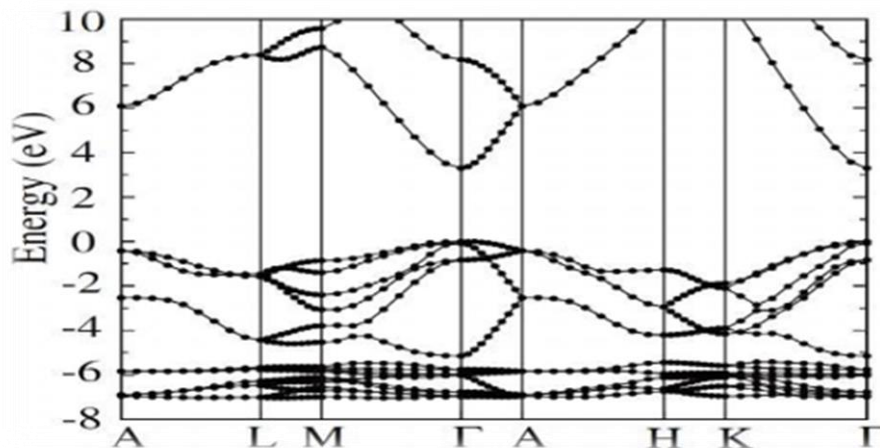


Figure I.4. Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

I.1.1.4. Propriétés luminescence

Soit un faisceau luminescence de haute énergie ($E > 3,4$ eV) frappe l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence, les photons émit dans un intervalle de l'ongeur d'onde 350nm (proche de UV) à 550nm (couleur verte visible). La luminescence visible à cause de les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage [1].

I.1.1.5. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap. Classé dans la famille d'oxyde transparent conducteur (TCO), la transmission de la lumière est environ (80- 90) %.L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0.par contre dans les couches minces l'indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction à une valeur varie entre 1,7 et 2,2 [1].

I.1.1.6. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de conductivité électrique naturelle de type n. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Les propriétés électriques de ce semi-conducteur dépend de la méthode et les conditions thermodynamique de la croissance d'oxyde de zinc peut être une semi-conducteur de type **p** si on dope avec des impuretés.

Tableau I.3. Propriétés électriques de ZnO [14]

| | |
|---------------------------------------|--|
| Nature de la bande interdite | Direct |
| Type de conductivité | n et p |
| Mobilité maximal des electrons | 200 cm ² /Vs. |
| Densité d'états dans BC | 3,7.10 ¹⁸ cm ⁻³ |
| Densité d'états dans BV | 1,16.10 ¹⁹ cm ⁻³ |
| Résistivité maximal | 10 ⁶ Ω.cm |
| Résistivité minimal | 10 ⁻⁴ Ω.cm |

I.1.2. Propriétés de ZnO en couches minces

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces revient en force depuis une vingtaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives.

I.1.2.1. Propriétés structurales

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est montré dans la Figure I.5

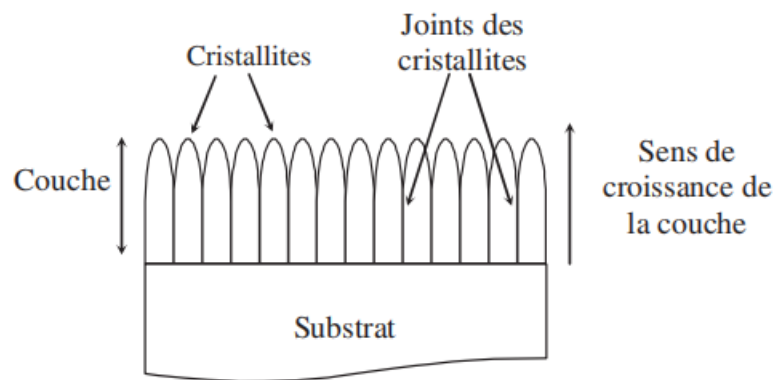


Figure I-5. Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat [10].

Ses propriétés sont fortement liées aux modes de préparation et les paramètres technologiques doivent être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir les propriétés recherchées. Il est montré par exemple que la méthode de synthèse influe sur la qualité du matériau élaboré :

B. Al Farsi et al[2] Ont synthétisés des films minces de ZnO et de ZnO dopé Al déposés avec succès sur des substrats de verre par la méthode de dépôt sol-gel par immersion, suivie d'un recuit à des températures (350, 450 et 550) °C. Les caractéristiques cristallines observées pour les films recuits à 550 °C sont améliorées. Tous les films cristallisent dans la phase hexagonale Würtzite avec une croissance préférentielle le long du plan(100). Les films déposés sont homogènes avec une épaisseur de 100 nm. De plus la morphologie de la surface

des films est caractérisée par des nanostructures granulaires denses qui recouvrent entièrement le substrat de verre [2].

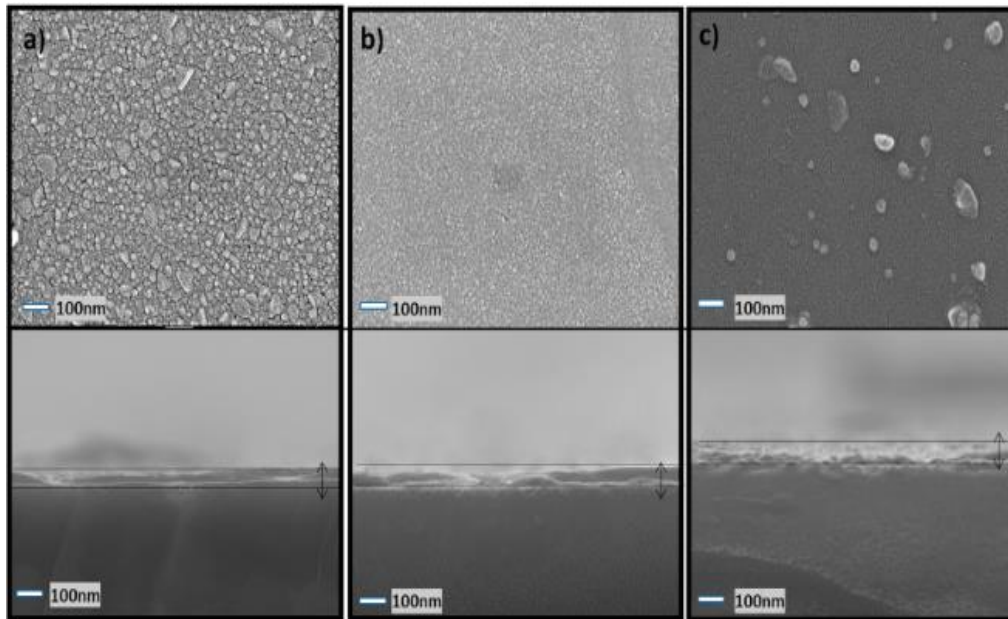


Figure I.6. Images microscopiques FESEM des films minces de ZnO à différentes températures de recuit (a) 350 °C (b) 450 °C et (c) 550 °C [2]

I.1.2.2. Propriétés optiques

Les films préparés par B. Al Farsi et al. sont très transparents avec un excellent facteur de transmission optique de 85-95% dans le visible et le proche IR. Les films de ZnO et d'AZO présentent tous deux des centres de piégeage actifs dans l'UV et le Visible qui correspondent à des défauts intrinsèques de Zn et de O [2].

I.1.3. Applications du ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et

dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde [15].

I.2. L'oxyde de cuivre (CuO)

Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés unique. L'oxyde cuivrique (CuO) et L'oxyde cuivreux (Cu₂O) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ils ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines ; dans les cellules solaires, les batteries, les systèmes de stockage magnétiques et les capteurs de gaz. Dans ce travail on s'est intéressé à l'oxyde cuivrique (CuO).

L'oxyde de cuivrique (CuO) est un semi-conducteur de la famille de TCO, de conductivité de type p avec un gap direct et un coefficient d'absorption élevée et non toxique [16].

I.2.1. Propriétés de CuO

I.2.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de cuivrique cristallise selon la structure monoclinique de groupe d'espace C2/c avec les paramètres de la maille $a=4,718 \text{ \AA}$ $b=3,457 \text{ \AA}$ $c=5.141 \text{ \AA}$ et $\beta=99,26^\circ$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ [16]. Chaque atome entoure 4 atomes voisins pour former un tétraèdre déformé [17]. Figure I.12 représente la structure monoclinique de CuO.

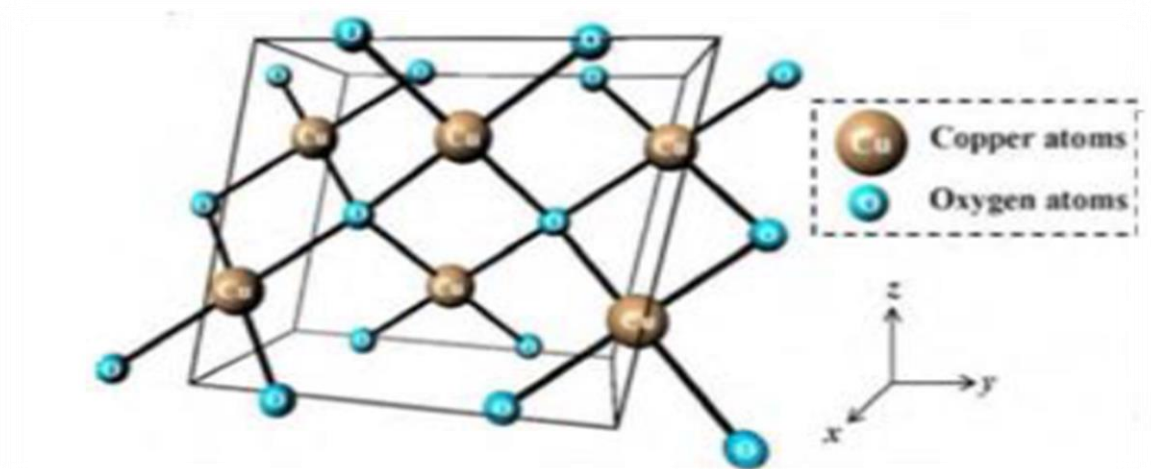


Figure I.7. Schéma représentant la structure cristalline de CuO

I.2.1.2. Propriétés électroniques et électriques

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre. Il présente une bande interdite de 1.2 eV [3]. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. En outre, par calcul au moyen de la DFT, on trouve que le CuO possède un gap indirect entre les points Γ (0 0 0) et C ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). La Figure I. 3 représente la structure de bande électronique de CuO [18]

Ce matériau qui présente une faible résistivité (de l'ordre de $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de $0,60 \mu\text{B}$ [18].

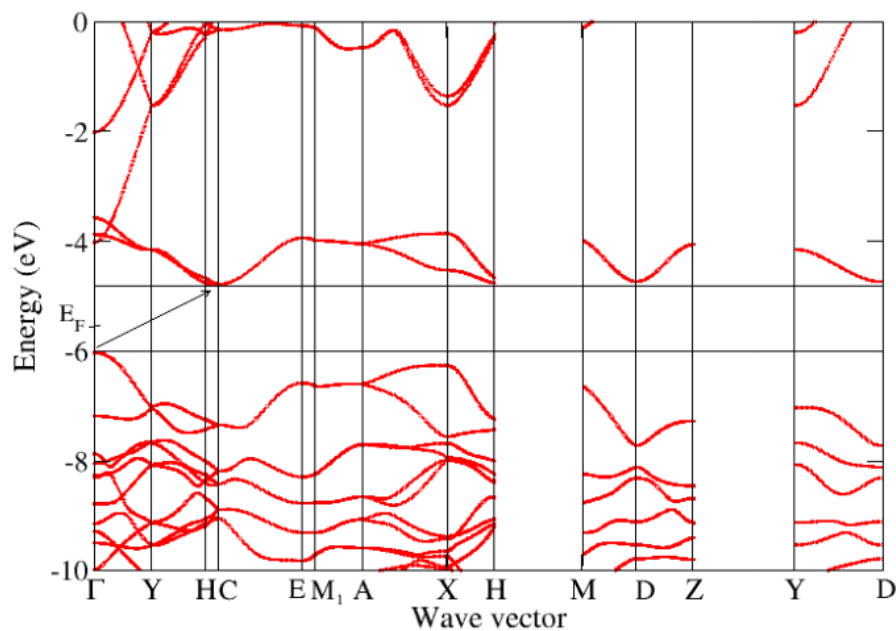


Figure I.8. Structure de bande électronique de CuO calculés par la DFT [16]

I.2.1.3. Propriétés physiques

Tableau I.4. Propriétés physiques de CuO [18].

| | |
|---|--|
| 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° |
| Point de fusion | 1599 K |
| Constante diélectrique relative | 12 |
| Capacité de chaleur spécifique (Cp) | 460 ± 10 J kg ⁻¹ K ⁻¹ |
| Conductivité thermique (k) | 17 W K ⁻¹ m ⁻¹ |

I.2.1.4. Propriétés optiques

L'oxyde de cuivre a un grand coefficient d'adsorption ($\alpha \geq 0,90$) et une faible émittance ($\epsilon \leq 0,2$) dans le domaine visible et un indice de réfraction variant dans la gamme de 1,5 à 3.

Les propriétés optiques de ces matériaux varient en fonction de plusieurs facteurs tels que : la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation, les paramètres structurels, les défauts et le désordre, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt [20].

I.2.2. Propriétés de CuO en couches minces

On dit que la croissance de la couche mince est fortement liée aux conditions de dépôt et à la méthode utilisée, où la validité de la parole est prouvée à travers le passé, dont certains sont mentionnés :

- Ooi et al [21] ont étudié l'effet du pourcentage d'oxygène sur les propriétés structurelles des couches minces d'oxyde cuprique (CuO) et ont trouvé trois différentes phases de couches minces d'oxyde de cuivre, à savoir : Cu₂O, Cu₄O₃ et CuO. L'apparition de ces phases dépend fortement

du pourcentage d'oxygène. Comme on peut le voir, à un plus faible pourcentage d'oxygène, des couches minces Cu_2O avec la structure cubique sont déposés et avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène des couches minces CuO pur avec la structure monoclinique sont élaborés.

- Ezenwa a déposé des couches minces de CuO par dépôt en bain chimique, il a trouvé que la température de recuit a un fort effet sur les propriétés structurales des films déposés. L'augmentation de la température de recuit de 300 à 400 ° C entraîne le changement des phases et de la structure d'un mélange de phases Cu_2O et CuO à la formation de la phase CuO pure [22]. La même observation est trouvée pour les couches minces de CuO élaborées avec la méthode sol-gel [23].

Tableau I.5 : Croissance cristalline pour les couches minces de CuO élaborée par diverses techniques de dépôt [22]

| Méthode de dépôt | Paramètre | Phase actuelle | Plan (hkl) |
|---------------------------|----------------------------------|--|-----------------|
| Pulvérisation RF réactive | Pourcentage d'oxygène | | |
| | 10 % | Cu_2O | (111) (200) |
| | 20 % | Cu_4O_3 | (202) |
| | 30 % | CuO | (-111) |
| | 40 % | CuO | (-111) |
| bain chimique (CBD) | 50 % | CuO | (-111) |
| | Température de recuit non recuit | Cu_2O | (111)(200)(220) |
| | 300 °C | CuO and Cu_2O | (111)(200)(220) |
| Sol-gel | 400 °C | CuO | (-111) (200) |
| | Température de recuit | | |
| | 300 °C | Cu_2O | (200) (110) |
| électrodéposition | 400 °C | CuO | (111) (002) |
| | 500 °C | CuO | (111) (002) |
| | Température du bain | | |
| | 45°C | CuO | (-111) (200) |
| 60°C | CuO | (220) (311) | |
| 75°C | CuO | (222) | |
| 90°C | CuO | | |

Les propriétés optiques sont également modifiées par les conditions de préparation. Indépendamment de la technique de dépôt, les films minces CuO ont une transparence comprise entre 0 et 80%. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,90 et 3 selon la méthode de dépôt son coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration [22]

- Une diminution de la transmittance avec diverses concentrations de précurseurs a été observée par R.Shabu et al [24]. Dans les couches minces de CuO préparées par la technique de pyrolyse par pulvérisation, la diminution de la transmittance des films déposés est probablement due à l'augmentation de la molarité de la solution. Mais en même temps, ils ont remarqué une augmentation de l'épaisseur du film qui peut être la principale raison de la diminution de la transmittance.

- Pour les couches minces de CuO déposées par l'électrodéposition, Dhanasekaran et al ont trouvé des valeurs d'indice de réfraction entre 2 et 3,5 lorsque la température du bain varie de 30 ° C à 90 ° C [25].

I.2.3. Applications de CuO en couches minces

Le CuO est un matériau intéressant pour diverses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, de sa production à faible coût, de sa bonne stabilité thermique et de ses propriétés électrochimiques. Cette propriété combinée permet aux films minces de CuO d'être un candidat sérieux pour plusieurs applications, à savoir : les supraconducteurs à haute température, les cellules solaires, Les capteurs de gaz, les supports de stockage magnétiques, les varistances, la catalyse, l'activité antimicrobienne, les cellules photoélectrochimiques et les batteries [26].

I.3. Les composites ZnO-CuO

Au cours de la dernière décennie, les composites d'oxydes métalliques ont suscité une grande attention de la part des chercheurs dans divers domaines en raison de leurs diverses applications telles que les catalyseurs, les capteurs, le stockage de l'hydrogène et l'optoélectronique. Parmi tous les nanocomposites. L'oxyde de cuivre-oxyde de zinc (CuO-ZnO)

a attiré davantage de recherches en raison de ses excellentes propriétés catalytiques, électriques, optiques et magnétiques accordables et de sa nature respectueuse de l'environnement.

I.3.1. Propriétés des composites ZnO-CuO

La structure finale du nanocomposite ZnO-CuO dépend fortement des méthodes de synthèse. Pour une même composition de Cu et de Zn dans le composite, la méthode de préparation a un effet considérable sur la structure ainsi que sur les propriétés. Les nanocomposites ZnO-CuO sont de différentes formes : sphériques, cylindriques, en forme de tige, nanofils, en forme de fleur, nanofilms, nanoflocons, etc (Figure I.12). La morphologie, la structure et les propriétés des nanocomposites CuO-ZnO varient en fonction de leur composition [27].

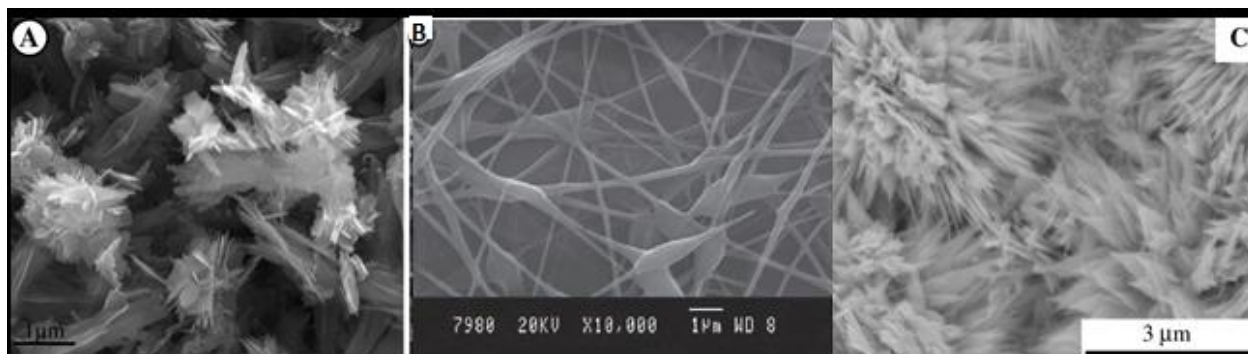


Figure I.9. Différentes formes des nanocomposites ZnO-CuO préparés avec différentes méthodes a)- Co-precipitation, b)- sol-gel, c)- oxydation en phase vapeur [27]

L'association de deux oxydes métalliques produit une plus grande surface réactive, qui fournit plus de sites réactifs, favorise le transfert de masse, favorise le transfert d'électrons et empêche la photocorrosion des nanocomposites, ce qui améliore son efficacité [27]. Il a été montré aussi qu'elle diminue l'effet de diffusion et le défaut ponctuel dans le ZnO.

L'incorporation du dopant (Cu) dans le ZnO diminue sa bande interdite. Ceci est dû au fait que l'orbitale 3d de l'atome de Cu est moins large que l'orbitale 3d de Zn. Par conséquent, un couplage fort se produit entre l'orbitale d de l'atome de Cu et l'orbitale p de l'atome de O, ce qui réduit la bande interdite directe. De plus, l'orbitale 3d du Cu crée des bandes d'impuretés au-dessus de la bande de valence du ZnO, ce qui contribue à réduire la bande interdite [27].

I.3.2. Applications du composites ZnO-CuO

I.3.2.1. Dispositifs optoélectronique et de stockage magnétique

Rajendra [27] a montré que le nanocomposite CuO-ZnO possède d'excellentes propriétés optiques et d'émission de Photoluminescence, ce qui révèle sa facilité d'utilisation pour les dispositifs optoélectroniques.

Une étude du comportement magnétique des nanocomposites ZnO-CuO a révélé que le cycle d'hystérésis présentait un comportement ferromagnétique à température ambiante.

I.3.2.2. Détecteur de gaz

Le ZnO pur est un très bon capteur de gaz, mais la température de fonctionnement du ZnO est plus élevée que celle des autres capteurs de gaz comme le SnO₂. La surface réactive d'un matériau semi-conducteur joue un rôle important dans l'oxydation catalytique d'une molécule de gaz, ce qui permet de détecter indirectement les gaz.

Les chercheurs ont tenté de résoudre ce problème en incorporant CuO dans ZnO, et il a été démontré que le nanocomposite CuO-ZnO pouvait être un très bon capteur de gaz. ils ont rapporté une amélioration de la capacité de détection de H₂S de la nanocomposite à une température de détection $\leq 500^{\circ}\text{C}$ [27].

I.4. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO et ZnO-CuO

Le ZnO et les nanocomposites ZnO-CuO en couches minces ont été préparés par un grand nombre de techniques (Figure I.10), notamment par voie sol-gel [7], hydrothermale [6], .dépôt chimique en phase vapeur [5], épitaxie par jet moléculaire et dépôt par Co-précipitation [4] ...ect. Le choix de la technique de dépôt joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces couches.

Dans ce travail, nous avons choisi le procédé sol-gel, utilisant la technique dip-coating, pour élaborer nos couches de ZnO et de ZnO-CuO.

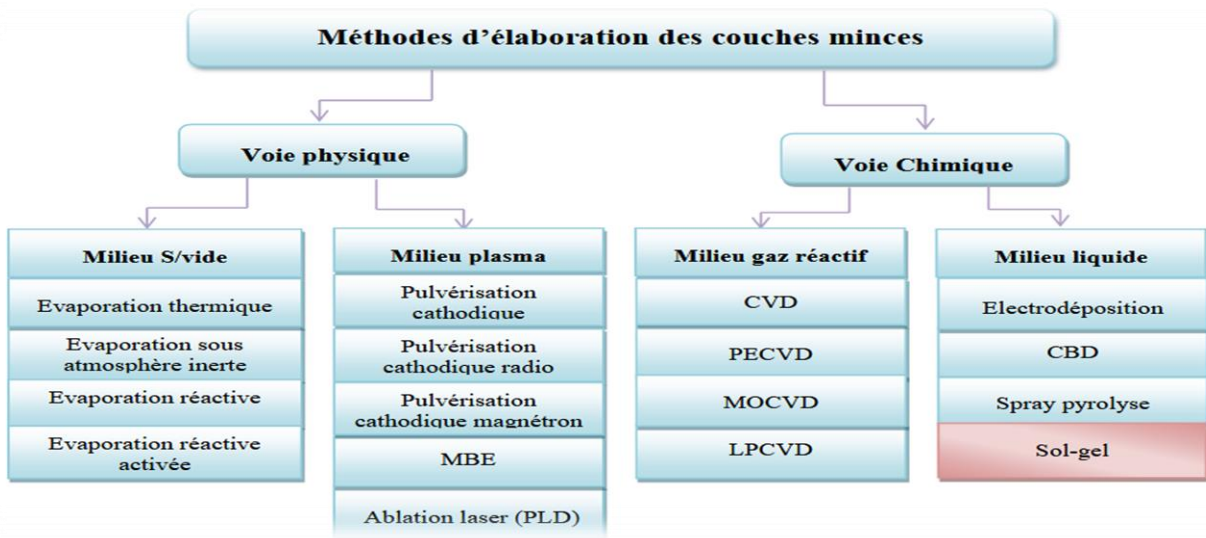


Figure.I.10. organigramme représentant les techniques de dépôt des couches minces

I.4.1. La technique sol-gel

Elle consiste tout d'abord à préparer une solution à partir de précurseurs chimiques .La solution évolue au cours de l'étape de gélification par suite l'interaction entre les espèces en suspension et le solvant donne naissance à une couche tridimensionnelle. Figure I.11 représente la procédure expérimentale de cette technique.

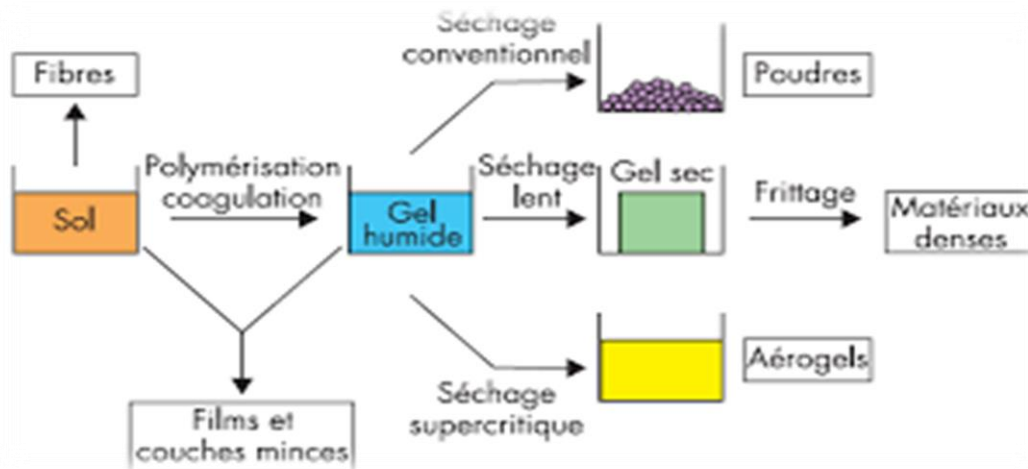


Figure I.11. Le Procédé Sol-Gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. La méthode présentée ci-dessous est celle utilisée pour déposer nos couches.

I.4.2. Dip-coating (revêtement par immersion)

Le revêtement par immersion est une technique facile et économique largement utilisée dans de nombreux domaines industriels pour déposer sur n'importe quel substrat, Le procédé peut être défini comme le dépôt de solutions de revêtement en phase liquide à base aqueuse sur la surface de n'importe quel substrat. En général, les matériaux cibles sont dissous dans des solutions qui sont directement appliquées sur la surface du substrat, puis le revêtement humide sédimentaire a été évaporé pour obtenir un film sec. L'approche consiste à immerger un substrat dans la solution de revêtement.

Cette approche consiste à immerger un substrat dans la solution de matériaux de revêtement, puis à le retirer du réservoir de solution. Il convient de noter que ce processus apparemment simple de formation d'un film par trempage et revêtement fait intervenir des paramètres complexes, chimiques et physiques, à variables multiples. Pendant le trempage et le revêtement, l'épaisseur et la morphologie des films minces déposés sont déterminées par de nombreux paramètres tels que le temps d'immersion, la vitesse de retrait, les cycles de trempage, la densité et la viscosité, la tension superficielle, la surface du substrat et les conditions d'évaporation des solutions de revêtement [28].

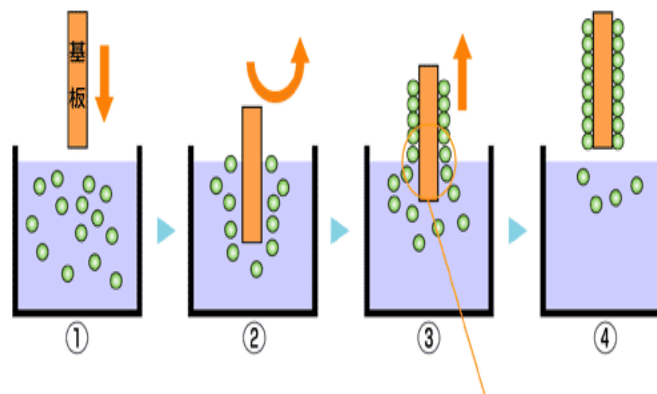


Figure I.15. Procédure de dip coating.

I.4.3. Avantages et inconvénients de la méthode dip-coating

Comme tout procédé de mise en œuvre, le dépôt par trempage présente les avantages et les inconvénients [29,30] suivants :

➤ **Avantages**

- faible coût d'investissement
- faible coût de production
- différentes épaisseurs possibles
- Élaboration des matériaux à basse température.
- Matériaux de grande pureté.
- Homogénéité des produits finaux.

➤ **Inconvénients**

- procédé relativement lent
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

Chapitre. II.

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO et ZnO-CuO

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes étapes adoptées pour les dépôts des couches minces et également les techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches. La synthèse de nos couches minces a été effectuée au sein du Laboratoire «LASICOM», département de physique, Faculté des Sciences de l'Université Blida1.

D'abord, nous décrirons le principe et le dispositif expérimental de la technique de dépôt par sol-gel (dip-coating) dont nous avons fait usage pour fabriquer les couches minces de ZnO et des nanocomposites ZnO-CuO. Ensuite nous présenterons les différentes techniques employées pour l'analyse de nos échantillons telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.1. Dépôt des couches minces par la technique dip-coating

II.1.1. Dispositif expérimental

Pour élaborer les couches minces de ZnO et de ZnO-CuO nous avons utilisé un dispositif de trempage avec séchage infrarouge (Figure II.1) (dip coating unit with infrared dryer). Il est composé d'une chambre infrarouge, qui est responsable du séchage du substrat, et un support en plus de l'écran de contrôle dans lequel il y a un ensemble de programmes. Nous mettons en place le substrat et la solution, après nous déterminons le programme à utiliser et par lequel nous pouvons déterminer la vitesse de trempage, vitesse de tirage, la durée d'immersion et de séchage, le nombre de trempes et la température de séchage [31].

Le procédé est réalisé en cinq étapes :

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



Figure II.1. Photographie du dispositif expérimental permettant le dépôt de nos couches par dip-coating

II.1.2. Procédure expérimentale

Dans notre travail, nous avons utilisés des substrats en verre, pour les raisons suivantes :

- La transparence est nécessaire pour la caractérisation optique
- Il est isolant, par conséquent il permet d'effectuer des bonnes caractérisations électriques.
- Bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec la couche de ZnO de

Manière à minimiser les contraintes thermique à l'interface couche- substrat ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12]

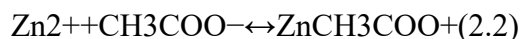
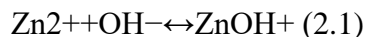
- Peu coûteux

II.1.2.1. préparation des solutions

Pour préparer l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre nous avons choisi des précurseurs, un solvant et un stabilisateur (Figure II.2) :

La chimie de la solution est régie par les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Dans le cas de notre solution équimolaire ZnAc/MEA, les ions OH^- , CH_3COO^- et le MEA entrent en compétition et interagissent avec les ions Zn^{2+} à travers les réactions suivantes :



Le tableau suivant donne quelques propriétés sur les produits chimiques utilisés dans la préparation des solutions :

Tableau. II.1. Quelques propriétés physico-chimiques des produits chimiques utilisés dans la préparation de nos solutions

| | Masse molaire (g/mol) | Densité (g/cm³) | Point de fusion °C | Formule chimique |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|
| Acétate de zinc hydraté | 219,49 | 1,735 | 237 | Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O |
| Chlorure de cuivre dihydraté | 134,45 | 3,39 | 498 | CuCl ₂ ·2H ₂ O |
| Monoéthanolamine(MEA) | 61,8 | 1,013 | 10 | NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH |
| Propanol-2 | 60,10 | 0,78 | -88 | C ₃ H ₇ -OH |

Pour la préparation des solutions, une quantité d'acétate de zinc ou chlorure de cuivre est dissoute dans un volume de propanol-2. L'ensemble est soumis à une agitation magnétique pendant 10 min à une température de 60°C, puis quelques gouttes de MEA sont ajoutées afin d'obtenir une solution homogène et stable. La solution finale est soumise à une agitation magnétique pendant 1 h à température de 60°C puis on la laisse pendant 24H (Figure II.3), le temps nécessaire à la stabilisation [32]. Le tableau II.2 résume les étapes de préparation des solutions.



Figure II.2. (a) : balance (b) : réactifs utilisés dans la préparation des solutions.

Tableau. II.2. Protocole de préparation des solutions.

| Solution | ZnO | CuO |
|---|-------|-------|
| Masse (g) | 1,755 | 1,075 |
| Volume de solvant (ml) | 20 | 20 |
| Temps d'agitation (min) | 10 | 10 |
| Température de chauffage (°C) | 57 | 57 |
| Masse de MEA (g) | 0,427 | 1,208 |
| Temps d'agitation après MEA (h) | 1 | 1 |
| Température de chauffage après MEA (°C) | 60 | 58 |
| Concentration de solution (M) | 0,4 | 0,4 |



Figure II.3. Solutions de CuO(Blue) et ZnO (transparente).

Le mélange utilisé pour élaborer les couches minces de ZnO-CuO est préparée à partir des deux solutions, la solution de ZnO et celle de CuO à quantités égales. La solution finale est soumise à une agitation magnétique pendant 1 h à la température ambiante (Figure II.4). La solution est utilisée après 24h de repos.

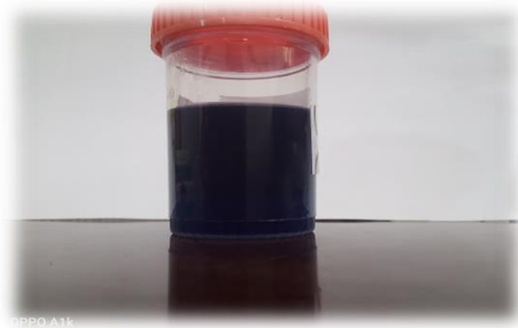


Figure II.4. Solution de mélange ZnO-CuO.

II.1.2.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Par les étapes suivantes :

- ✓ Brossage et rinçage à l'eau.
- ✓ Immersion dans un bain savonneux pendant 10 min.

- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 10 min avec chauffage.
- ✓ Rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Immersion dans le méthanol pendant 10 min avec chauffage pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ✓ Immersion dans un bain d'eau distillée. Séchage des lames.

II.1.2.3. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt de nos couches vient tout de suite après la préparation des solutions et le nettoyage des substrats, et se fait après le choix des paramètres suivants:

- ✓ position de départ : 15 mm
- ✓ vitesse de trempage : 1 mm/s.
- ✓ vitesse de tirage : 1 mm/s.
- ✓ temps de trempage : 10 s.
- ✓ temps de chauffage : 40 min.
- ✓ nombre de trempage : 3, 4
- ✓ température de séchage : 180 °C.

L'étape du dépôt est suivie par une autre opération thermique essentielle: le recuit, qui est nécessaire à l'obtention de couches minces de bonne qualité. On a choisi les températures de recuit suivantes : 350°C, 400°C, 450 °C et 500 °C pendant 1h.

II. 2. Techniques de caractérisation

Pour caractériser les dépôts réalisés, nous avons utilisé les techniques suivantes:

II.2.1. La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale indispensable dans le domaine de la science des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline des matériaux étudiés, les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [34].

II.2.1.1. Principe de fonctionnement

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (Figure.II.5), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

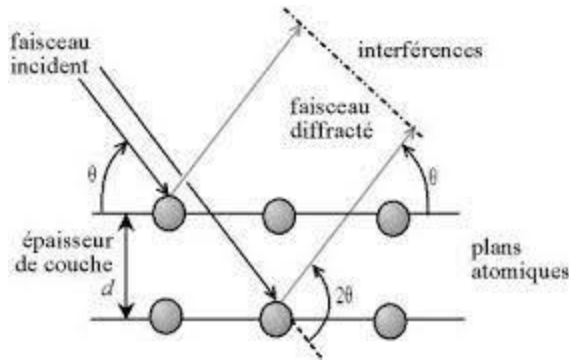


Figure II.5. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par la formule de Bragg :

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

$n = 1, 2, \dots$ Ordre de la diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics)
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur)
- Les défauts d'empilement (forme des pics)
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker-AXS- D8 université Blida1, laboratoire de CPIMAE de département chimie des procédés, faculté de Technologie. Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituants

L'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data).

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le schéma de principe de la microscopie électronique à balayage est donné dans la Figure II.6. Elle est principalement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir du MEB FEI QUANTA 650 du laboratoire FUNDAPL de l'Université Blida1 dont le faisceau d'électron est celui du filament de Tungstène.

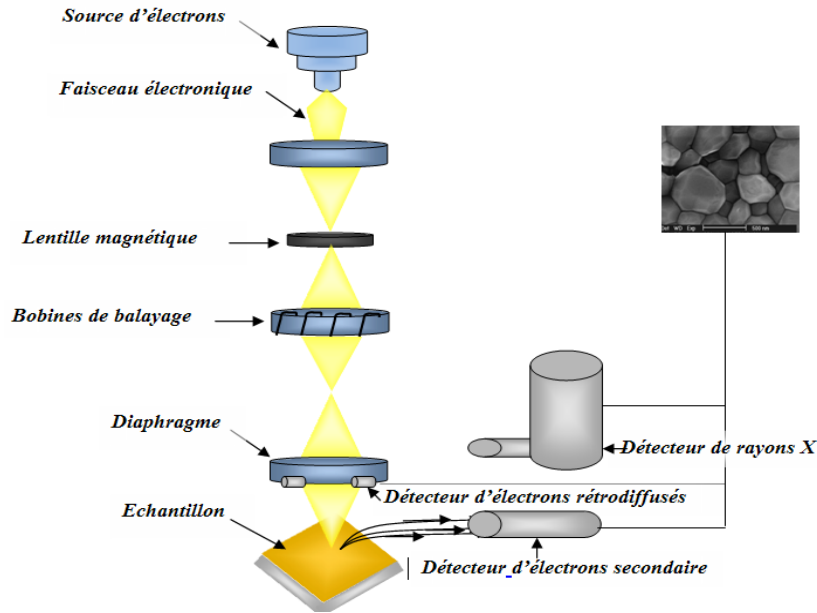


Figure II.6. Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage

II.2.3. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

EDS ou bien (EDX: Energie Dispersive X-ray spectroscopy) est une technique d'analyse de composition chimique des couche mince déposées .cette technique base sur la détection des rayons X produite par l'interaction électron –échantillon. La cartographie donne la répartition des éléments chimique, les impuretés ou l'existantes des particules comme un complément des images MEB [22,34]. Lorsque l'échantillon analysé est bombardées par les électrons de microscope émis des rayons X d'énergie spécifique .C'est cette énergie qui permet de déterminer les éléments chimique présent est écrite sa composition chimique.

II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [37].

Le principe de fonctionnement de l'appareil peut être décomposé comme suit :

- Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé sur un l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.
- Après la traversée de l'interféromètre de Michelson, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.
- 2 modes sont possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.
- Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur le détecteur. Après la conversion du signal, un spectre est alors obtenu.

Le signal collecté par le spectroscope, est ensuite converti en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier).

En spectroscopie IR, on utilise le nombre d'onde $= 1/\lambda$ (en cm^{-1}) plutôt que la fréquence ou la Longueur d'onde.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [35].

Pour notre étude on a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier

De type: VERTEX-70 (CRTSE, Alger).

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge: montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), si non, montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission



Figure II.7. Image d'un spectrophotomètre infrarouge.

Chapitre. III.
Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et du composite ZnO-CuO déposées par la technique sol-gel sur des substrats de verre. Une étude structurale, morphologique et vibrationnelles des couches sera menée par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage électronique (MEB) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

III.1. Propriétés structurales des couches minces élaborées

En vue d'étudier l'influence de la température du recuit sur les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) qui sont déposées sur des substrats en verre, après dépôt par 04 trempes et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à quatre températures de recuit différentes : 350°C, 400°C, 450°C et 500°C.

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous fournit des informations sur la cristallisation de nos couches, les paramètres du réseau cristallin, l'orientation préférentielle, la taille moyenne des cristallites, la déformation et les contraintes dans nos échantillons. Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire CPIMAE du département chimie des procédés, faculté de Technologie, université Blida1.

III.1.1. Analyse structurale des couches de ZnO

La figure III.1 représente le diffractogramme des rayons X de nos couches de ZnO, après recuit à différentes température (350, 400, 450, 500)°C. La figure III.1 montre que la température de recuit joue un rôle significatif dans les propriétés structurales des couches minces de ZnO. On observe plusieurs pics à 31.64°, 34.35°, 36.35°, 47.59°, 56.62° et 62.98° correspondant aux plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement. Ceci indique que les couches de ZnO sont polycristallines et possèdent toutes la structure hexagonale de type (Würtzite), et ce par comparaison avec la base de données (fiche ASTM du ZnO de référence 00-5036-1451, figure III.2). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature [2, 12,9].

Les mêmes spectres de diffraction montrent clairement l'effet de la température de recuit sur l'orientation préférentielle des couches de ZnO déposées sur des substrats en verre. A 350°C, on

remarque la présence des 3 pics ((100), (002), (101)) avec les mêmes intensités, ce résultat indique que la croissance suit les trois directions. A 400°C, le pic (002) devient plus intense indiquant que la croissance est suivant l'axe c perpendiculaire à la surface libre du substrat. A 500°C, on observe un changement de l'orientation préférentielle de (002) à (101) (la croissance suivent la direction a et c) avec l'augmentation de l'intensité des raies correspondantes au plans (102), (110) et (103). Ces changements peuvent être expliqués par l'influence de la température du recuit sur la cinétique de croissance, à plus haute température les précurseurs jouiront d'une plus grande mobilité ce qui peut favoriser la croissance suivant plusieurs directions.

L'orientation préférentielle initiale est donc modifiée lors des traitements thermiques.

Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau en fonction de la température de recuit. Cela indique que les couches de ZnO traitées à 500°C présentent une meilleure cristallinité.

A partir de cet analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croit avec l'augmentation de la température de recuit, cette croissance de l'intensité des pics s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM), ce qui se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation de la température de recuit [38]

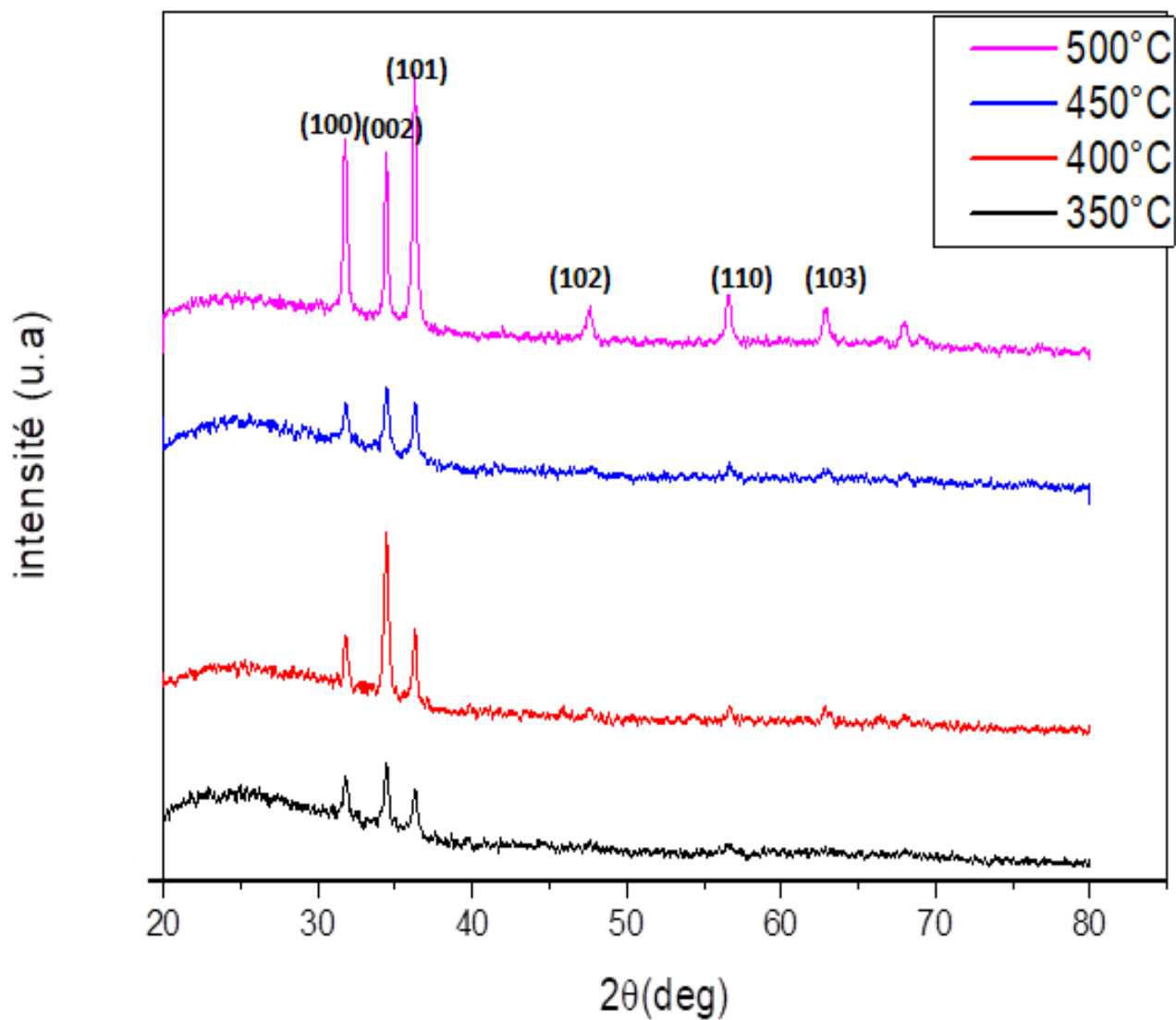


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO déposées à différentes température de recuit (350, 400, 450, 500) °C

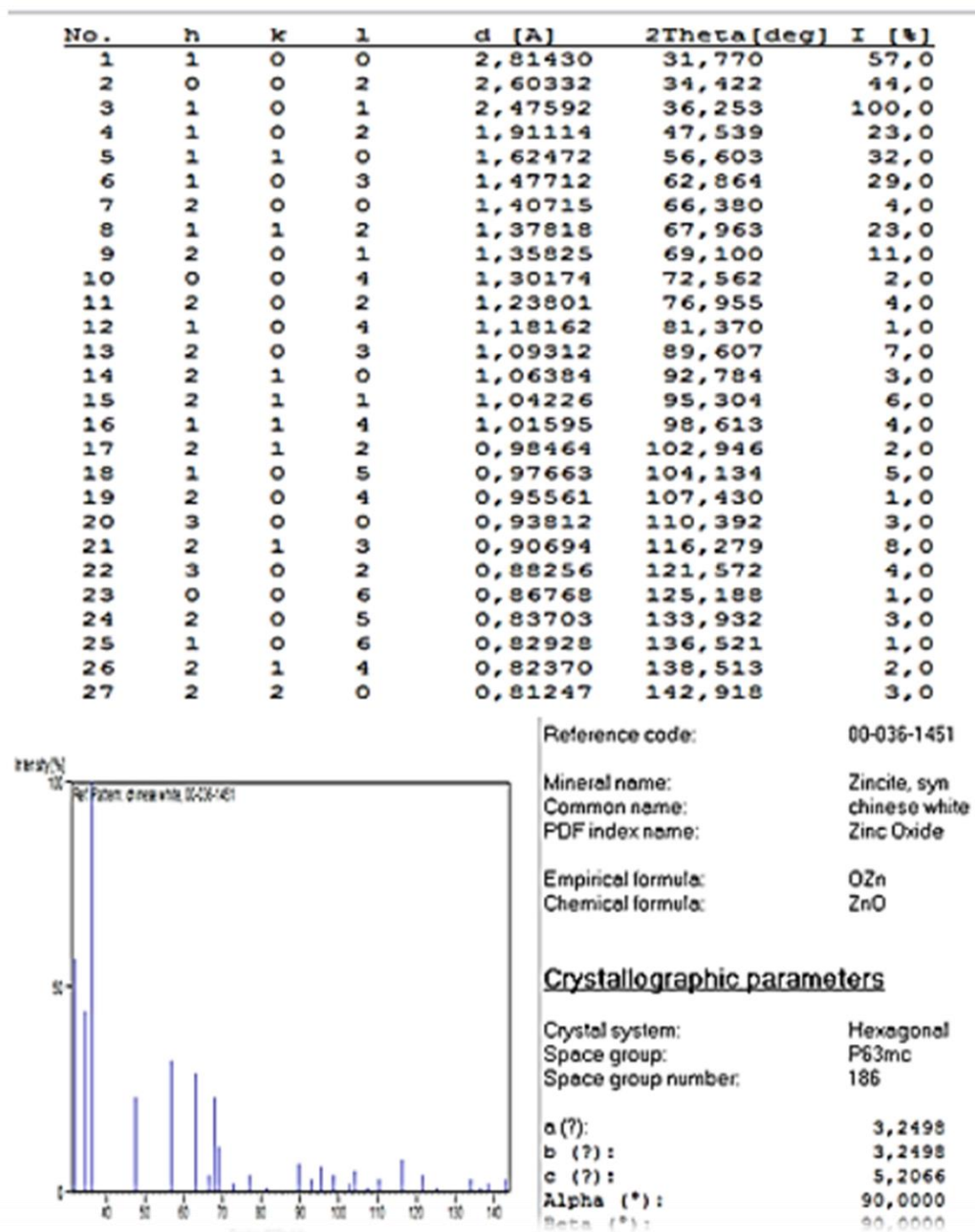


Figure III.2. Fiche ASTM (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO.

● Paramètres de maille

Pour calculer les paramètres de mailles (a, c) de la structure Würtzite hexagonale de ZnO. Il faut calculer la distance interréticulaire d_{hkl} suivant la loi de Bragg, équation (II.1), pour chaque angle de diffraction. L'expression de la distance interréticulaire est donnée par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs des paramètres de maille a et c sont reportées dans le tableau III.1. On constate que les valeurs des paramètres de maille des couches de ZnO, obtenues après recuit de 500°C, sont proches de celles obtenues par d'autres travaux expérimentaux et celles reportées dans la fiche ASTM de ZnO.

Tableau III.1 : Paramètres des mailles (a, c)

| Échantillons | Température de dépôt (°C) | a (Å) | c (Å) | c/a |
|---------------------------------------|---------------------------|-------|-------|------|
| Nos échantillons ZnO/Verre | 180 | 3.24 | 5.22 | 1.61 |
| Couches minces de ZnO [2] Dip-coating | 100 | 3.26 | 5.09 | / |
| Couches minces de ZnO [4] APCVD | 450 | 3.24 | 5.12 | 1.58 |
| Valeurs théoriques du ZnO | | 3.24 | 5.20 | 1.6 |

Le rapport entre le paramètre c et a ($n=c/a$) représente le coefficient stœchiométrie n qui traduit la variation par rapport à l'hexagonale monocristallin. La valeur de ce coefficient dans les couches élaborées est en bon accord avec celui de l'hexagonal monocristallin de ZnO.

● Taille des cristallites

La taille de la cristallite (D) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense, en utilisant la formule de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

β : largeur des pics à mi-hauteur

θ : l'angle du pic de diffraction mesuré

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å°)

Les spectres DRX, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des cristallites de l'oxyde de zinc en fonction de la température de recuit pour des couches préparées à partir d'acétate de zinc. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : les valeurs de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt pour les couches de ZnO

| Échantillons | Température de recuit ($^\circ\text{C}$) | Largeur mi-hauteur (β) | D (nm) | Nbr de dip |
|----------------------------|--|--------------------------------|--------|------------|
| Nos échantillons ZnO/Verre | 350 | 0.42364 | 39.65 | 4 |
| | 400 | 0.3458 | 41.63 | |
| | 450 | 0.34449 | 42.22 | |
| | 500 | 0.29814 | 49.74 | |
| ZnO[2] | 550 | / | 58.75 | 10 |

A partir de ce tableau, on remarque que la taille des cristallites croît avec l'augmentation de la température de recuit. On remarque que la taille des cristallites est proche de celles rapportée par d'autres chercheurs [2].

III.1.2. Analyse structurale des couches de ZnO-CuO

La figure III.3 représente le diffractogramme des rayons X du composite ZnO-CuO. On observe la présence de trois pics principaux de la structure Würtzite du ZnO, situés à 31.65° (plan (100)), 34.43° (plan (002)) et 36.25° (plan(101)), et d'autres pics attribués à la structure monoclinique du CuO situés à 35.5° (plan (11-1)) , 38.81° (plan(111)) et 45.35° (plan (-112)) et ce par comparaison avec la base de données (JCPDS, 49-1830). La présence des pics caractéristiques de ZnO et CuO indique la formation des deux phases ZnO et CuO séparées [6, 38,39] et qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre les deux oxydes pendant tout le processus.

On remarque que les pics attribués à la structure du ZnO sont plus intenses que ceux de la structure du CuO. La comparaison des deux spectres, du ZnO pur et ZnO-CuO, montre que l'introduction de CuO diminue l'intensité des pics de diffraction et modifie l'orientation préférentielle du ZnO. Ceci indique que l'ajoute de CuO entraîne une diminution de la cristallinité de la couche de ZnO ainsi que l'axe de croissance. Cette observation peut être confirmée par plusieurs travaux de recherche récemment publiés [39].

La taille moyenne des cristallites de la couche obtenue a été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des deux oxydes. Pour le ZnO, la taille reste approximativement constante (51 nm). On remarque que la taille des cristallites n'a pas été influencée par la présence du CuO. La taille des cristallites de la phase du CuO est de 32 nm. Un comportement similaire a été rapporté par Xu et al.[40]

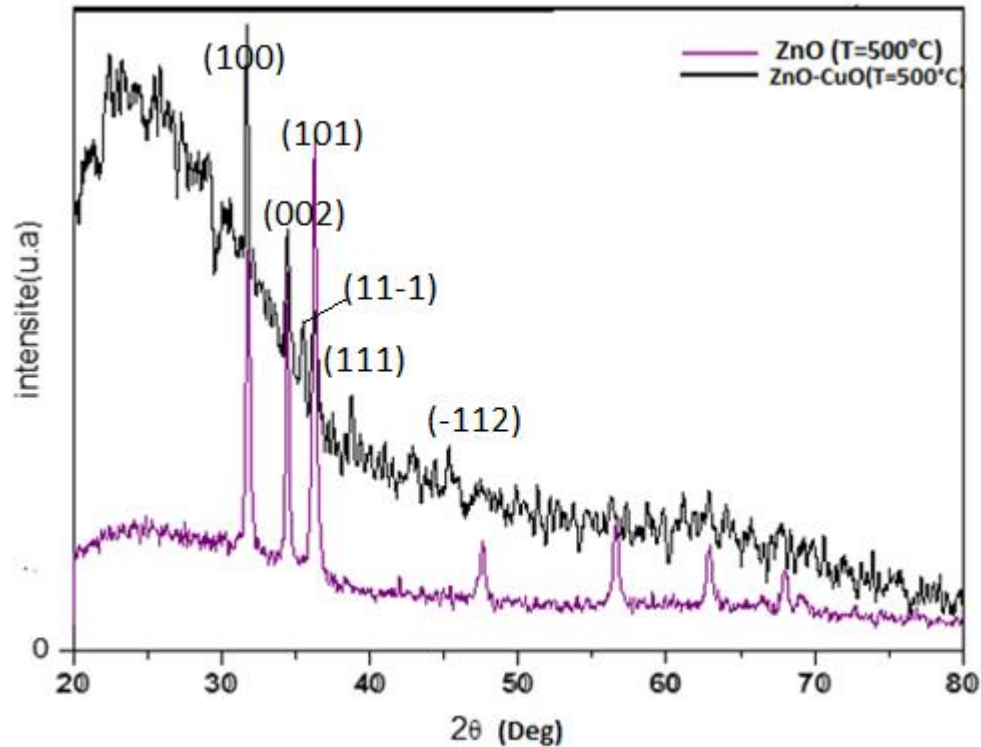


Figure III.3. Diffractogramme des rayons X des couches de ZnO et de ZnO-CuO après recuit à 500°C.

III.2. Morphologie des couches minces

L'étude morphologique de la surface des couches élaborées est très importante puisque la croissance des couches influe directement sur la géométrie des cristallites. La morphologie des différentes couches a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque FEI QUANTA 650.

Les images MEB de la figure III.4 (a et b) nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de ZnO, après recuit à 400°C, élaborées par la méthode Sol-Gel.

Nous notons que faute de moyens et de temps nous n'avons pas pu effectuer l'analyse de tous nos échantillons élaborés, à savoir des couches de ZnO avec différentes températures de recuit et des composites ZnO-CuO.

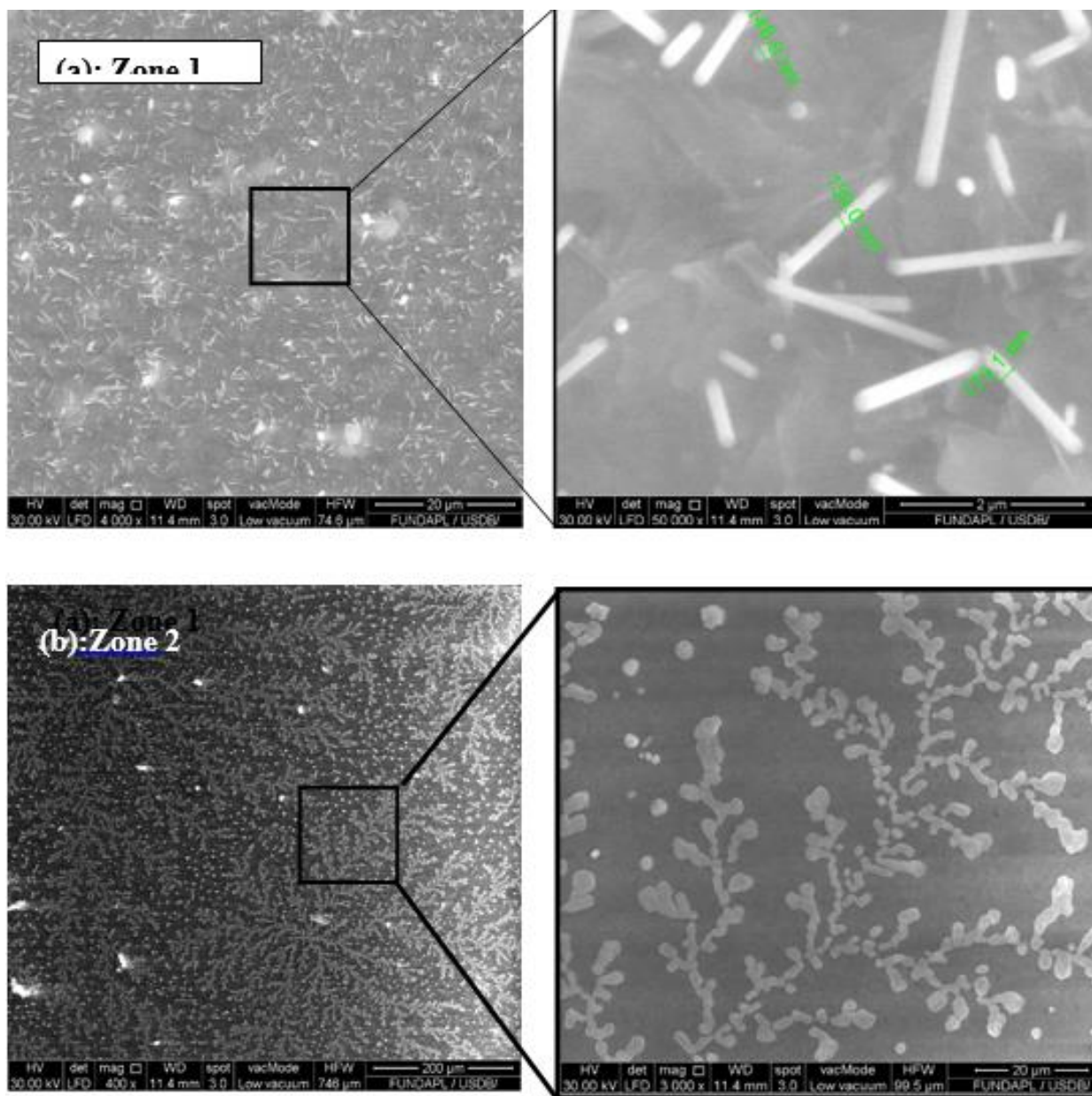


Figure III.4. Images MEB d'une couche mince de ZnO élaborée par recuit à 400°C par la méthode dip-coating: a) zon1, b) zone 2

A partir de ces images on peut observer que la morphologie des couches de ZnO est nano-structurée. Cependant, l'analyse de différentes zones de la surface d'un même échantillon montre l'existence de deux zones de morphologie différentes, en forme et en taille des cristallites, correspondant à deux stades évolutifs associés aux nanostructures obtenues. Une

zone couverte d'amas (formation des amas initiaux) de manière uniforme formant des branches d'arbres (figure III.4.b) et une deuxième zone couverte de bâtonnets (évolution des amas) dispersés de manière uniforme et homogène sur la surface du substrat en verre (figure III.4.a).

On observe également que les bâtonnets (nanofils), de quelques centaines de nanomètres de diamètre, se développent dans différentes directions.

Les propriétés de surface du substrat sur lequel est réalisé le dépôt pourrait jouer un rôle important vis à vis des mécanismes de migration de matière.

III .3. Composition chimique des couches minces

Afin de compléter l'étude présentée ci-dessus, la composition chimique des nanostructures de ZnO élaborées par recuit à 400°C a été étudiée localement par analyse dispersive en énergie (EDX). La figure III.5 montre les pourcentages de Zn et O dans la couche de ZnO.

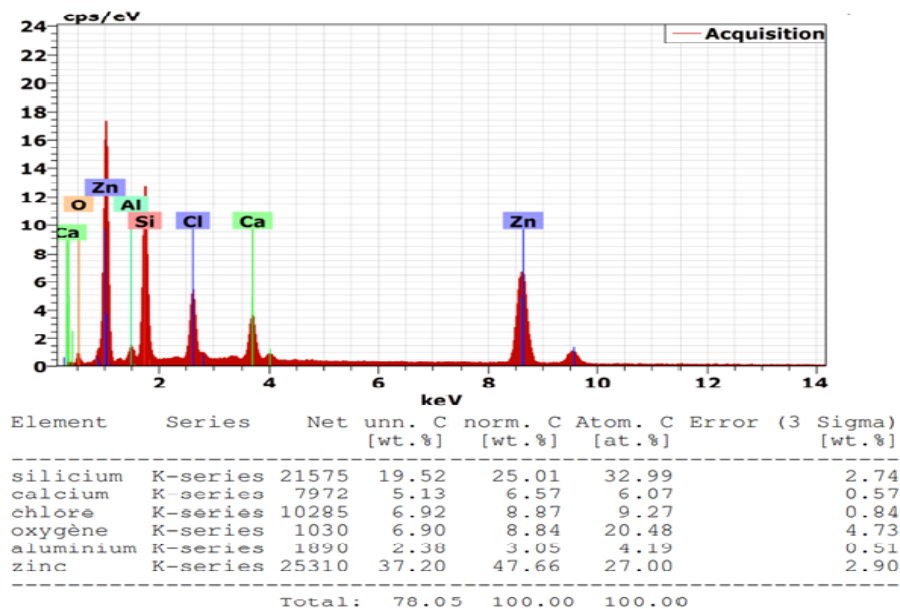


Figure III.5. Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des couches minces de ZnO avec recuit de 400°C

On remarque que le dépôt contient du zinc et de l'oxygène, signe de l'obtention du ZnO. On note la présence des pics lié au silicium et au chlore qui proviennent du substrat de verre. Quant au calcium et l'aluminium, ce sont des impuretés trouvées à la suite d'une exposition à une contamination au laboratoire.

III .4. Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)

Pour déterminer les différentes liaisons rencontrées dans nos couches de ZnO avec recuit à différentes température (350, 400, 450, 500)°C, nous avons utilisé la caractérisation par spectroscopie IR.

Le ZnO, étant dans la structure cristalline hexagonale Würtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace $6_4(P63mc)$. L'unité de la structure Würtzite comporte 4 atomes (2unités moléculaires du Zn-O). Cependant, le nombre d'atomes ($n= 4$) dans la cellule unitaire, le nombre de modes de vibrations est de $3n = 12$ dont 3 modes acoustiques et 9 modes optiques.

Au point Γ de la zone de Brillouin, la représentation irréductible totale de ces modes vibrationnels [10], est :

$$\Gamma_{\text{tot}}=2A_1 (1) + 2B_1 (1) + 2E_1 (2) + 2E_2(2) \quad (\text{III.3})$$

Où les modes A_1 et B_1 sont dégénérés une fois et les modes E_1 et E_2 sont dégénérés deux fois. Pour les trois modes acoustiques :

$$\Gamma_{\text{ac}}=A_1 (1) + E_1 (2) \quad (\text{III.4})$$

Alors que pour les neuf modes optiques:

$$\Gamma_{\text{op}}=A_1 (1) + B_{1\text{low}} (1) + B_{1\text{high}} (1) + E_1 (2) + E_{2\text{low}}(2) + E_{2\text{high}} (2) \quad (\text{III.5})$$

D'après la théorie des groupes, l'activité optique de ces modes diffère : les modes A_1 et E_1 sont actifs en spectroscopie Raman et infra-rouge, les modes E_2 ne sont actifs qu'en Raman alors que les modes B_1 sont optiquement inactifs (silencieux) .

La figure (III.6) représente les spectres infrarouges, en mode transmittance, obtenus pour les couches de ZnO. Les spectres de transmittances sont obtenus par un balayage systématique entre

500 et 4000 cm^{-1} , et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

- Les spectres de transmittances que montre les couches déposées présentent la même allure.
- La présence d'une large bande autour de 2314.57 cm^{-1} peut être attribuée à la fréquence de vibration de la liaison C=O du CO_2 (contamination par l'air) [41].
- Une faible transmission avec un pic apparaissant à 894 cm^{-1} correspondants à la vibration asymétrique d'étirement de la liaison C-O [41]
- les pics situés à 752.29 peuvent être liés aux vibrations de flexion de la liaison Zn-O [12]. Et le pic trouvés à $\sim 531 \text{cm}^{-1}$ signifiant la présence de ZnO [36] ce qui confirme que le produit synthétisé est ZnO.

La comparaison des spectres des couches minces de ZnO recuit à 350°C, 400°C et 450°C montre une augmentation de l'intensité des différents pics.

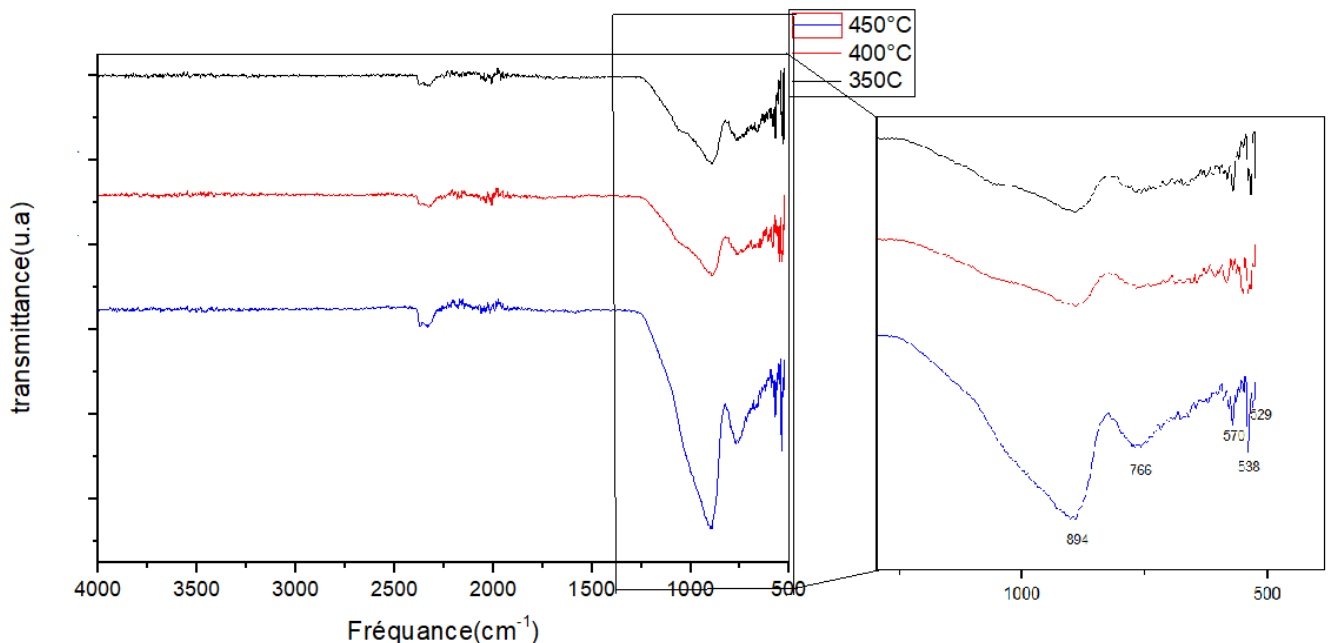


Figure III.6. Spectres FTIR de ZnO déposé par la méthode dip coating avec recuit à différentes températures (350°C, 400°C, 450°C)

III .4. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons discuté les résultats obtenus lors de la caractérisation de nos couches. Nous avons opté à trois méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie IR. La DRX a montré que nos couches sont polycristallines et que l'augmentation de la température de recuit influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces de ZnO. L'étude structurale du composite ZnO-CuO a montré que les deux phases ZnO et CuO sont formées et que l'introduction du CuO entraîne une diminution de la cristallinité de la couche de ZnO. Le MEB, nous a permis de voir une morphologie nanostructurée de nos couches. L'analyse de ces derniers a révélé l'existence de deux morphologies différentes au sein du même échantillon. Ainsi, nous avons montré que les couches de ZnO obtenues ont des formes de bâtonnets (nanofils). La présence de ZnO dans les couches déposées a été confirmée par EDX, FTIR et DRX.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc et de nanocomposites binaire d'oxydes ZnO-CuO. Après l'élaboration des couches minces de ZnO, nous avons ensuite effectué des traitements thermiques sous air par la variation de la température de recuit (350°C, 400°C, 450°C et 500°C), afin d'étudier son effets sur la structure et la morphologique des couches minces réalisées.

L'élaboration a été faite par la technique sol-gel dip-coating. L'acétate de zinc, chlorure de cuivre, propanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, solvant et stabilisateur, respectivement. La concentration molaire est de 0.4 mol/L (ZnO) et 0.4 mol/L (CuO), et le nombre de couches est de 4 couches (ZnO- CuO-ZnO). L'effet de l'introduction de CuO sur les propriétés de nanocomposites a été étudié.

Après l'élaboration de nos couches minces, nous avons passé à leur caractérisation par les différentes techniques (DRX, MEB et FTIR). Les Résultats obtenus ont montré que :

- ✓ L'étude structurale par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que :
 - Tous les dépôts de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale Würtzite avec des paramètres de maille comparables avec ceux de la littérature. La croissance préférentielle ainsi que la taille des cristallites dans les couches élaborées sont en fonction de la température de recuit.
 - L'étude de l'effet de la température de recuit sur la structure cristalline nous a amené à conclure que la température optimale de recuit est de 500 °C.
 - La formation des deux phases hexagonal pour ZnO et monoclinique pour CuO dans les nanocomposites ZnO-CuO.L'introduction du CuO entraîne une diminution de la cristallinité de la couche de ZnO.

- ✓ Les micrographies MEB ont révélé que la morphologie des couches de ZnO élaborées est nano-structurée.Par ailleurs, il doit être noté que plusieurs morphologies peuvent coexister au sein d'un même échantillon. Une zone couverte d'amas (formation des amas

initiaux) de manière uniforme formant des branches d'arbres et une deuxième zone couverte de bâtonnets (évolution des amas) dispersés de manière uniforme et homogène sur la surface du substrat en verre.

- ✓ La composition chimique nous permet de confirmer la présence de l'oxyde de zinc sur les substrats.
- ✓ Les spectres IR confirment la déposition du ZnO et montrent l'effet du recuit sur les couches déposées.

Références bibliographique

Références Bibliographique

- [1] Khemies Chahra" Synthèse et caractérisation de couches minces nano structurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel" mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf -M'sila (30/06/2019).
- [2] B. Al Farsia, T.M. Souiera,*, F. Al Marzouqib,c, M. Al Maashania, M. Bououdinad, H. M. Widatallaha, M. Al Abrie,f"Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating " *Optical Materials* 113 (2021) 110868
- [3] Rula M. Allaf¹ and Louisa J. Hope-Weeks², Synthesis of ZnO-CuO Nanocomposite Aerogels by the Sol-Gel Route, *Journal of Nanomaterials* Volume 2014, Article ID 491817, 9 pages.
- [4] Nelsa Abraham et S. Aseena " Dielectric studies of CuO-ZnO heterojunction nanocomposites synthesized by co-precipitation method " *Materials Today: Proceedings* 43 (2021) 3698–3700
- [5] Muhammad Arif Khan et al "Interface study of hybrid CuO nanoparticles embedded ZnO nanowires heterojunction synthesized by controlled vapor deposition approach for optoelectronic devices" *Optical Materials* 117 (2021) 111132
- [6] Cong Qin et al " CuO-ZnO hetero-junctions decorated graphitic carbon nitride hybrid nanocomposite: Hydrothermal synthesis and ethanol gas sensing application" *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 972e980
- [7] Rajeev R. Prabhu, A.C. Saritha, M.R. Shijeesh, M.K. Jayaraj, Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique , *Materials Science and Engineering B* 220 (2017) 82–90
- [8] HannaneBenelmadjat'Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopes", thèse de doctorat,UniversireMentouri-constantine (08/ 05/ 2011).
- [9] N. V. Kaneva, C. D. Dushkin," Preparation of nanocrystalline thin films of ZnO by sol-gel dip", *Dushkin; Bulgarian Chemical Communications*, Volume 43, Number 2 (pp. 259–263) 2011

- [10] A. Kono, F. Shoji, "Deterioration and recovery in the resistivity of Al-doped ZnO films prepared by the plasma sputtering, Vacuum" 84 (2010) pp. 625-628].
- [11] Mr. Tab Abdelkader," synthèse et caractérisation des films minces à base d'oxyde de zinc par dip coating l'influence de la moralité et du dopage sur les propriétés ", mémoire de magister, université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf (2012).
- [12] Gheham Karima " Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique APCVD " mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1 (octobre 2020)
- [13] Hamzaoui Nassima," synthèse chimique et caractérisation des couches nanométriques de ZnO pur et dope"; thèses de doctorat, université d'ORAN Ahmed ben Bella (09/05/2018).
- [14] Hammachi Sonia "Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel", mémoire de master, Université M'hamedBougara de Boumerdès (21/06/2017)
- [15] A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de Doctorat, (2004)].
- [16] A Agdad et al ' ' Structural, optical and electrical properties of Aluminum doped ZnO, CuO and their heterojunction fabricated using spin coating and Rf-Sputtering techniques' 'ndian Journal of Science and Technology 2020;13(27):2786–2796
- [17] Benkara Salima , " Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nano structures ", thèse de doctorat , université 20 Oute 1995-skikda(2014).
- [18] Amina Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage (2013).].
- [19] Ayman Altaweel ' ' Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique' ', these de DOCTEURA , UNIVERSITE DE LORRAINE
- [20] E. Barrera-Calva et al ' ' Silica-Copper Oxide Composite Thin Films as Solar Selective Coatings Prepared by Dipping Sol Gel' ' Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science Volume 2008, Article ID 190920, 5 pages doi:10.1155/2008/190920

- [21] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 140 (2013) 243-248]
- [22] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018)].
- [23] Sekhar C. Ray , Preparation of copper oxide thin film by the sol gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ,68 (2001) 307-312]..
- [24] R.Shabu et al, Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications, *Materials Research Bulletin* 68(2015)1–8].
- [25] Dhanasekaran et al , Electrochemical deposition and characterization of cupric oxide thinfilms, *Thin Solid Films* ,520 (2012) 6608–6613].
- [26] MecheterImane''Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide(CuO) Thin Films; Sol concentration effect''memoire de master,MohamedBoudiaf University -M'sila(07/07/2019)
- [27] Susmita Das* and Vimal Chandra Srivastava'' An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications'' *Nanotechnol Rev* 2018.
- [28] Xiaoning Tang1•Xiong Yan1 , Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications, Key Laboratory of Textile Science and Technology, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai201620, China
- [29] http://www.efunda.com/processes/plastic_molding/molding_dip.cfm
- [30] Azizihouda “ Effet de l'irradiation laser sur les propriétés des films mince d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol-gel”, mémoire de master,Université Larbi ben m'h idid'oum el bouaghi (juin 2013)
- [31] https://www.holmarc.com/dip_coating_unit_IR.php

- [32] B. Y. Valles-Pérez et al “ Photocatalytic activity of ZnO+CuO thin films deposited by dipcoating: coupling effect between oxides” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2020) 93:517–526
- [33] Frédéric SERNA (1), Jean LAGNEAU (1), Jean-Marc CARPENTIER “ La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques ” Centre de Recherches de l’Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS
- [34] A. douayar, “ contribution à l’étude des propriétés structurales, optique et électrique des couches minces de l’oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme)”, thèse de doctorat, université Mohamed 5 (2013).
- [35] Khaled Zhou “Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel” mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2013-2014
- [36] I.G. Werten et al “ Preparation of antifouling poly propylene/ZnO composite hollow fiber membrane by dip-coating method for peat water treatment” *Journal of Water Process Engineering* 34 (2020).
- [37] Reungruthai Sirirak et al “Doping effect of Zn on structural and optical properties of CuO nanostructures prepared by wet chemical precipitation process” *radiation physics and chemistry* 190(2022)109788
- [38] Wang Dong, Z. Q. Chen, D. D. Wang, J. Gong, C. Y. Cao and Z. Tang, et al., Effect of thermal annealing on the structure and magnetism of Fe-doped ZnO nanocrystals synthesized by solid state reaction, *J. Magn. Mater.* 332, 3642 (2010)
- [39] B. Y. Valles-Pérez, M. A. Badillo-Ávila, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, O. Zelaya-Ángel, Photocatalytic activity of ZnO + CuO thin films deposited by dip coating: coupling effect between oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2020) 93:517–526
- [40] Xu L, Zhou Y, Wu Z, Zheng G, He J, Zhou Y (2017) Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. *J Phys Chem Solids* 106:29–36
- [41] <http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/CCCIC/ressources/irspco2>.

