

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et Sciences Appliquées  
Département : **Génie Electrique**

**Mémoire de fin d'étude**  
Présenté par :

**BOUTENZER Samar**  
**BOUSLIMANI Ghania**

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

**Filière : GENIE BIOMEDICALE**  
**Option : Instrumentation biomédicale**

**Thème :**

**Etude de la mouillabilité des couches minces élaborées par voie sol  
gel**

**Soutenu le : 28/12/2020**

**Devant le jury composé de :**

Mr SAOUDI KAMEL	MAA	UAMOB	Président
Mr BOUGHAROUAT ALI	MCB	UAMOB	Encadreur
Mr ISSAOUNI SALIM	MAB	UAMOB	Examineur

**Année Universitaire 2019/2020**



## Remerciements

Nos remerciements vont tout d'abord à **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer ce travail, sans **ALLAH**, nous ne pourrions rien accomplir.

Avec un enthousiasme réel et sincère, nous essaierons de rendre hommage à tous ceux qui nous ont aidés à leur manière à réaliser ce message, et en particulier nous tenons à remercier sincèrement et à exprimer notre gratitude pour:

Notre promoteur, **Mr. A. BOUGHAROUAT**, qui n'a ménagé aucun effort pour nous guider tout au long de la réalisation de cette mémoire avec son aide, sa patience, ses formidables connaissances et sa disponibilité malgré toutes les circonstances. Nous tenons à lui adresser nos sincères remerciements.

Les membres de jury qui ont accepté d'être les examinateurs de ce travail. Nous les remercions d'avoir consacré une partie de leur temps pour la lecture approfondie du manuscrit, pour leurs commentaires pertinents, tant sur le fond que sur la forme.

Notre famille pour leur soutien sans fin et parce qu'ils nous ont poussés sans relâche à poursuivre nos études.

Nous exprimons également notre gratitude à tous ceux qui ont contribué à notre éducation, et donc à tous les professeurs qui ont été présents tout au long de nos études scolaires et universitaires, et plus particulièrement à tous nos enseignants d'Imagerie et Instrumentation biomédicale, sans exception, qui ont toujours été présents à nos côtés et nous ont toujours écoutés.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.



*Dédicace :*

*Tous les mots ne peuvent exprimer la gratitude, l'amour et le respect, c'est tout simplement que : je dédie ce travail à :*

***Ma tendre mère (BARKAHOUM) que Dieu la guérisse:***

*Mon ange dans la vie, Ma source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.  
Du moment que tu es avec moi, je n'ai besoin de rien. Ta présence seule me suffit et ton sourire seul me comble.*

***Mon très cher papa (DJAMAL) :***

*Qui porte son nom avec fierté, Aucune dédicace ne peut exprimer l'amour, l'estime, le dévouement que j'ai toujours pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation tout au long de ces années.*

***À mes frères (FOUAD, YACINE) et à la femme de mon frère (HADJER) :***

*Qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de me soutenir*

***A.NACER:***

*Tes sacrifices, ton encouragement et ton soutien moral m'ont permis de réussir mes études.*

*Ma cousine **Asma** pour me soutenir et m'encourager.*

***Toute ma famille.***

*Mon binôme et amie **GHANIA** avec qui j'ai partagé tous les moments de stress et de fatigue, mais aussi des bons moments.*

*À toute la promotion Master2 Génie Biomédical 2019/2020.*

*À tous mes enseignants durant tous notre cursus.*

*À tous ce qui m'aiment et ceux que j'aime.*

*À toutes mes chères amies.*

*A moi-même*

*B. SAMAR*

*Dédicace :*

*Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu,  
C'est ainsi que je dédie ce mémoire à :*

*Mon très cher père :*

*Tu as toujours été à mes cotées pour me soutenir et m'encourager durant les 18 années de mes études. Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection pour toi.*

*À ma très chère mère :*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotées à toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*À mes chers frères :*

*MUSTAFA, FAYSA, et ma très chère sœur RYM.*

*BALAA :*

*Tes sacrifices, ton encouragement et ton soutien moral m'ont permis de réussir mes études.*

*Toute ma famille.*

*À Tout mes ami(e)s : ZAHRA HAMZA HABIBA*

*Ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai connues, qui m'ont aidé, soutenu et encouragé.*

*Mon binôme et amie SAMAR avec qui j'ai partagé tous les moments de stress et de fatigue, mais aussi des bons moments.*

*À toute la promotion Master2 Génie Biomédical 2019/2020.*

*À tous mes enseignants durant tous notre cursus.*

*À tous ce qui m'aiment et ceux que j'aime.*

*À moi-même*

*B. GHANIA*

## *TABLE DES MATIÈRES*

<b>Tables des matières.....</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>vi</b>
<b>Listes des abréviations et symboles.....</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

---

### **Chapitre I : Généralités sur les couches minces et techniques de caractérisation de surfaces**

---

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Généralité sur les couches minces.....</b>	<b>3</b>
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	3
I.2.2. Nature des couche minces.....	3
I.2.3. Structures des couche minces.....	4
I.2.4. Intérêt des couches minces.....	4
I.2.5. Application des couches minces.....	4
<b>I.3. Classification des techniques de dépôt.....</b>	<b>6</b>
I.3.1. Les méthodes physiques.....	6
I.3.1.1. Evaporation thermique sous vide.....	6
I.3.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	7
I.3.1.3. Ablation laser.....	7
I.3.2. Les méthodes chimiques.....	8
I.3.2.1. Dépôt chimique à phase vapeur (Chemical Vapor Deposition-CVD).....	8
<b>I.4. Le procédé Sol-Gel.....</b>	<b>9</b>
I.4.1. Principe et description du procédé Sol-Gel.....	10
I.4.2. Description des étapes de réalisation des films par la méthode Spin-Coating.....	11
I.4.3. Les avantage du procédé Sol-Gel.....	12

<b>I.5. Technique de caractérisation de surfaces.....</b>	<b>12</b>
I.5.1.Caractérisation par la mesure de l'angle de contact-énergie de surface.....	12
I.5.2.Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	13
I.5.3.Caractérisation structurale.....	14
I.5.4.Caractérisation morphologique.....	15
<b>I.6. Généralités sur l'oxyde cuivrique(CuO).....</b>	<b>16</b>
I.6.1. Propriétés structurales.....	16
I.6.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	17
I.6.3. Propriétés électriques.....	17
<b>I.7. Conclusion.....</b>	<b>17</b>

---

**Chapitre II : Modèle théorique et dispositif expérimental**

---

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Energie de surface et angle de contact.....</b>	<b>18</b>
II.2.1. Considérations préliminaires.....	18
II.2.2. Travail d'adhésion.....	19
II.2.3. Energie d'interaction de deux phases.....	20
II.2.4. Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes.....	21
II.2.5. Détermination graphique de l'énergie de surface.....	22
<b>II.3. Dispositif de mesure de l'angle de contact.....</b>	<b>23</b>
<b>II.4. Procédure de travail.....</b>	<b>24</b>
<b>II.5.Conclusion.....</b>	<b>25</b>

---

Chapitre III : Résultats et discussions

---

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2. Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact.....</b>	<b>26</b>
III.2.1. Effet du temps de mesure.....	26
III.2.2. Effet de volume de la goutte.....	27
<b>III.3. Effet de la température du recuit.....</b>	<b>28</b>
III.3.1. Angle de contact.....	28
III.3.2. Travail d'adhésion.....	30
III.3.3. Energie de surface.....	31
III.3.3.1. Calcul graphique de l'énergie de surface et ses composantes.....	31
<b>III.4. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>33</b>
III.4.1. La caractérisation structurale.....	33
III.4.2. La caractérisation morphologique.....	34
III.4.3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FRIR).....	35
<b>III.5. Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>38</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>39</b>
<b>Annexe A .....</b>	<b>43</b>
<b>Annexe B .....</b>	<b>47</b>

---

---

*LISTE DES FIGURES*

---

---

---

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et techniques de caractérisation de surfaces

---

**Figure I.1** : dépôt d'une couche mince sur un substrat.....3

**Figure I.2** : Prothèse de hanche avec cupule en chrome et cobalt.....5

**Figure I.3** : Classification des procédés de dépôt de couches minces.....6

**Figure I.4** : Schéma conventionnel de la technique d'évaporation thermique.....7

**Figure I.5** : Schéma de principe de la Pulvérisation cathodique.....7

**Figure I.6** : Schéma de principe de l'ablation laser.....8

**Figure I.7** : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....9

**Figure I.8** : Schéma de la technique de Sol- gel.....10

**Figure I.9** : Le procédé Sol-Gel.....11

**Figure I.10** : principe de spin-coating.....11

**Figure I.11** : Dépôt de couche mince par le procédé de centrifugation ou spin-coating.....12

**Figure I.12** : Goutte de liquide déposée sur une surface solide.....13

**Figure I.13**: schéma de diffraction de Bragg.....14

**Figure I.14** : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....14

**Figure I.15** : Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].....15

**Figure I.16** : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.....16

**Figure I.1**: Structure cristalline du Cuo.....16

---

Chapitre II : Modèle théorique et dispositif expérimental

---

**Figure II.1** : Modèle de Young.....18

**Figure II.2** : Exemples de divers angles de contact.....19

<b>Figure II.3</b> : Concept illustrant le travail d'adhésion.....	19
<b>Figure II.4</b> : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	23

---

Chapitre III : Résultats et discussions

---

<b>Figure III.1</b> : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO pure à 350°C température de recuit en fonction du temps de mesure.....	26
<b>Figure III.2</b> : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré du CuO pure à 350°C température de recuit.....	27
<b>Figure III.3</b> : Evolution de l'angle de contact des trois liquides en fonction de la température de recuit.....	29
<b>Figure III.4</b> : Photo d'une goutte d'eau sur un film de CuO à trois températures de recuit différentes : (a)350°C, (b) 450°C, (c)550°C.....	29
<b>Figure III.5</b> : Variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit.....	31
<b>Figure III.6</b> : Tracé de la courbe $y(x)$ issu du modèle de Owens et Wendt (R : coefficient de régression).....	32
<b>Figure III.7</b> : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents températures de recuit.....	32
<b>Figure III.8</b> : Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ , $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$ et $T^{\circ} = 350^{\circ}\text{C}$ .....	34
<b>Figure III.9</b> : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. (a) recuit à 350°C, (b) recuit à 450°C, (c) recuit à 550°C.....	35
<b>Figure III.10</b> : Evolution des spectres infrarouge FTIR des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ , $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$ et $T^{\circ} = 350^{\circ}\text{C}$ .....	36

---

*LISTE DES TABLEAUX*

---

---

Chapitre I : *Généralités sur les couches minces et techniques de caractérisation de surfaces*

---

**Tableau I.1:** Les propriétés physiques de CuO.....17

---

Chapitre II :

---

**Tableau II.1 :** Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail...23

---

Chapitre III : Résultats et discussions

---

**Tableau III.1 :** Angle de contact des trois liquides.....28

## *LISTE DES ABBREVIATIONS ET SYMBOLES*

### **A**

Å : Angstrom.

ATR : Attenuated Total Reflectance.

### **C**

CVD: Chemical Vapor Deposition.

Cu : Cuivre.

CuO: Oxyde de cuivre.

cm : centimètre.

Cm<sup>2</sup>: *centimètre carré*.

cm<sup>3</sup>: centimètre cube.

°C:Celsius.

### **D**

DLC : Diamond-Like Carbon.

DRX : Diffraction des Rayons X.

### **E**

eV: électron volt.

E<sub>g</sub> : Bande interdite.

### **F**

FTIR : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

FWHM: Full Width at Half Maximum (la mi-hauteur).

### **G**

g : gramme.

### **I**

IR: Infra Rouge.

## **L**

LED : Light Emitting Diode ( Lampe à Diode Electroluminescente).

## **M**

MOCVD : MetalOrganicPrecursor Chemical Vapor Deposition.

mol : mole.

mJ : millijoule.

m<sup>2</sup> : *mètre carré*.

ml : millilitre.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

min: minute.

## **N**

nm : Nanomètres.

## **P**

PVD: Physical Vapor Deposition.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

## **S**

Sol-Gel : Solution-Gélification.

## **U**

µm : Micromètres.

# Introduction générale

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie.

Avec le développement récent dès cette dernière, les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qu'était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigants de la matière à cette échelle [1,2]. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, la catalyse ou bien encore la médecine. L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés (microélectronique, optique, médical, chimie...). Ils possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs [1].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tels que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des fois des équipements sophistiqués, coûteux et par le vide très poussé et/ou des températures élevées qu'elles nécessitent[3]. Parmi ces techniques, la voie sol-gel présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés

L'oxyde de cuivre (pratiquée dans ce mémoire) est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc le bon marché. Il est préparé généralement sous forme de couches minces par différentes voies parmi lesquelles la voie Sol-Gel offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de notre oxyde. Outre le domaine photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres domaines tels que la microélectronique (le capteur de gaz par exemple), la photo catalyse, l'électro catalyse ...etc.

L'étude de la mouillabilité est devenue incontournable dans de nombreux secteurs industriels tels que celui de l'automobile, du béton, du verre, des gisements pétroliers, etc. D'un point de vue fondamental, la description de ces phénomènes de mouillabilité repose essentiellement sur la compréhension de la nature des interactions qui s'établissent entre le

# Introduction générale

---

liquide et la surface mouillée. Les paramètres de surface jouent alors un rôle essentiel dans les propriétés de mouillabilité. Les facteurs qui augmentent la surface réelle de contact, comme la rugosité ou la structuration des surfaces, sont des paramètres déterminants pour les propriétés de mouillabilité des matériaux [4].

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la température du recuit sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre.

**Le manuscrit se subdivise en trois chapitres :**

Dans **le premier chapitre**, est consacré à la recherche bibliographique qui consiste en la présentation des généralités théoriques sur les couches minces et la voie Sol-Gel ainsi que quelques notions générales sur l'oxyde de cuivre.

Dans **le deuxième chapitre**, après une présentation de la méthode d'Owens et Wendt utilisées dans le cadre de cette étude, une partie sera consacrée ensuite pour la partie expérimentale pour mesure de l'angle de contact ainsi que nous citons les trois méthodes de caractérisation utilisées.

Dans **le troisième chapitre**, est relatif en premier lieu aux résultats de la caractérisation structurale du dépôt de l'oxyde de cuivre par la technique DRX (Diffraction des Rayons X). En second lieu, la caractérisation morphologique avec le MEB (microscope électronique à balayage) et une caractérisation physico-chimique avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Enfin, Nous terminerons notre étude par une conclusion générale et perspectives.

*Chapitre 1 : Généralités sur les couches  
minces et techniques de caractérisation de  
surfaces*

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces et techniques de caractérisation de surfaces

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions sur les couches minces et leurs applications, ensuite on citera quelques méthodes de dépôts physiques et chimiques, les mécanismes de formation d'une couche mince, enfin le procédé Sol-Gel et leurs avantages.

## I.2. Généralité sur les couches minces

Pour réaliser un composant microélectronique, seuls quelques microns d'épaisseurs sont nécessaires et le reste de l'épaisseur de la plaquette (plusieurs centaines de microns) sert plutôt comme support au composant.

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

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'épaisseur est très faible (quelques dizaines d'angstrones à quelques dizaines de microns) comparativement à celle d'un matériau massif (épaisseur supérieure à la centaine de microns) [5].

- une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite.
- les propriétés structurales de couche mince est fortement influencées par le substrat sur laquelle déposée soit amorphe (verre), ou monocristallin (silicium) [6].

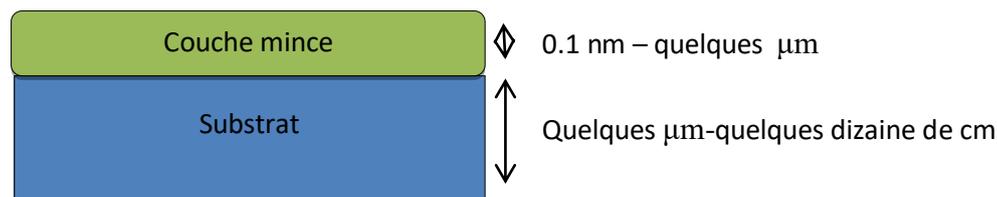


Figure I.1: dépôt d'une couche mince sur un substrat

### I.2.2. Nature des couches minces

- Isolante ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_4$ ,  $\text{SiC}$ , ...).
- Métallique ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ , ...).
- Semi-conductrice ( $\text{Si}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnO}$ , ...).
- Multicouche [7].

### I.2.3. Structures des couches minces

- Amorphe.
- Nanocristalline.
- Microcristalline.
- Monocristalline (rarement) [7].

### I.2.4. Intérêt des couches minces

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation [8]. Lorsqu'on fabrique une couche mince, on vise généralement à réaliser un ou plusieurs des points suivants :

- Retrouver les propriétés massiques d'un matériau mais à une échelle beaucoup plus réduite.
- Changer les propriétés d'un matériau massif (le substrat) par l'intermédiaire de cette couche mince qui peut être composée du même matériau que celui du substrat ou d'un matériau complètement différent.
- Elaboration d'un nouveau matériau n'ayant pas d'équivalent en massif.
- Déposer sur des grandes surfaces à un rapport qualité prix parfois bas [7].

### I.2.5. Application des couches minces

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur [9].
- **Optique** : Tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie architecture, véhicules, conversion d'énergie...) [9].

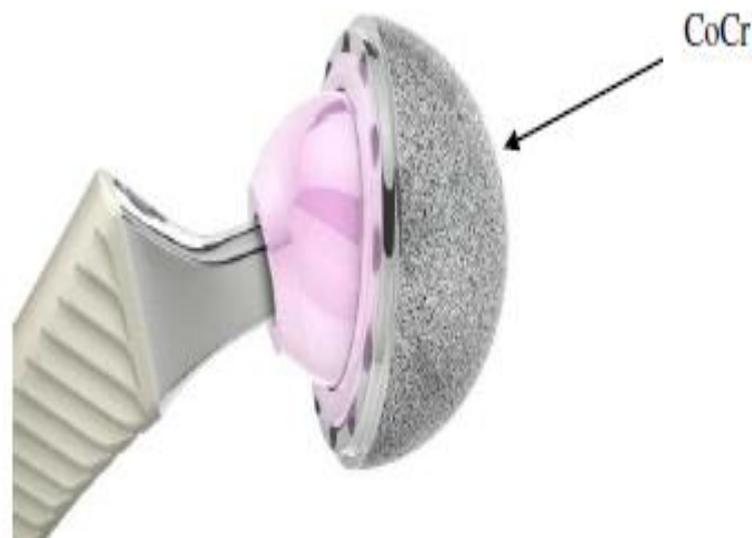
- **Métallurgie:**

- Couches dures pour outils de coupe (TiC, SiC, ...), couches barrières thermiques, couches d'anticorrosion, couches lubrifiantes MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, ...).

- Couches de décoration (dorure de manche de portes, dorure de bijoux, ...).

Exemple : couches colorées (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées), orfèvrerie (TiN, CrN) [10].

- **Biotechnologie :** Couches organiques sur des implants pour éviter des rejets (électrodes neurologiques, valves cardiaques, ...), couches sur l'emballage alimentaire (aluminium, films organiques, ...) [10]. Les revêtements de DLC (Diamond-Like Carbon) sont utilisés dans deux domaines biologiques majeurs : les implants directement en contact avec le sang et ceux relatifs aux surfaces articulaires en frottement. Des implants cardiovasculaires revêtus de DLC tels que les valves cardiaques artificielles. Divers implants tels que les lentilles oculaires, les prothèses articulaires de hanche, de genou, d'épaule ou encore de cheville trouvent dans les revêtements DLC un bénéfice avéré, par exemple, une rigidité supplémentaire des pièces en polymères, une activité antibactérienne, une augmentation de l'indice de réfraction, une protection UV dans le cas des prothèses ophtalmiques et surtout une résistance à l'usure et une diminution de la corrosion, Il est également possible d'utiliser les films de DLC pour réduire la formation d'ions métalliques, à partir des implants métalliques, dans le corps humain.



**Figure I.2 :** Prothèse de hanche avec cupule en chrome et cobalt [11]

### I.3. Classification des techniques de dépôt

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.3).

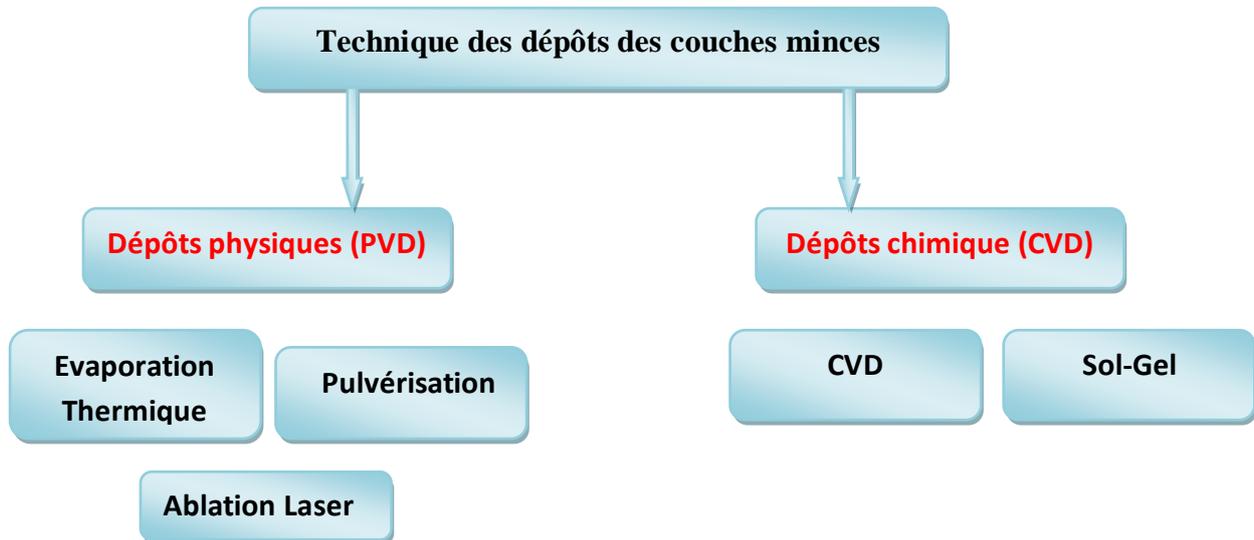


Figure I.3 : Classification des procédés de dépôt de couches minces

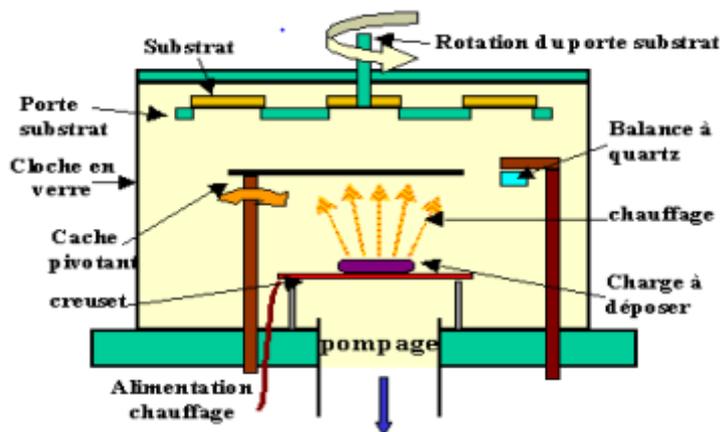
#### I.3.1. Les méthodes physiques

Elles incluent le dépôt physique en phase vapeur dit "PVD" (Physical Vapor Deposition). Exemples de la technique physique de dépôt :

- Evaporation thermique sous vide.
- Pulvérisation cathodique.
- Dépôt par Ablation laser.

##### I.3.1.1. Evaporation thermique sous vide

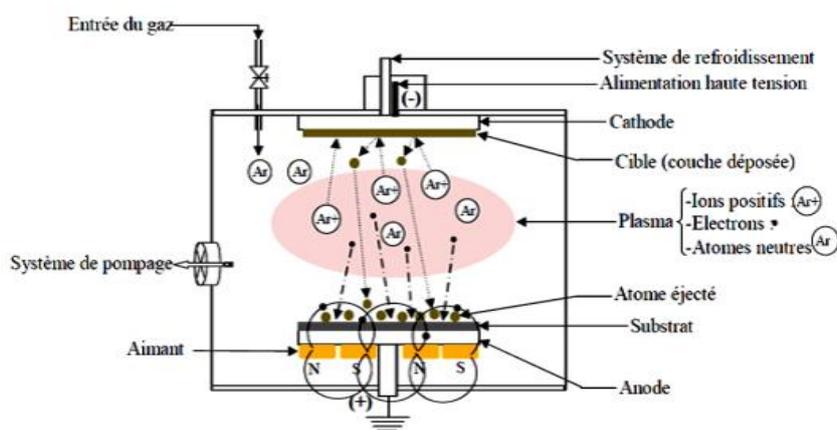
L'évaporation est l'une des techniques d'obtention des films minces sous vide ; elle consiste à évaporer ou sublimer un matériau (Figure I.4). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique [12].



**Figure I.4 :** Schéma conventionnel de la technique d'évaporation thermique [12].

### I.3.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet de dépôt de la plupart des matériaux solides à température ambiante. Le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz en général de l'argon à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (Figure I.5). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés de la cathode et sont déposés sur le substrat [13].

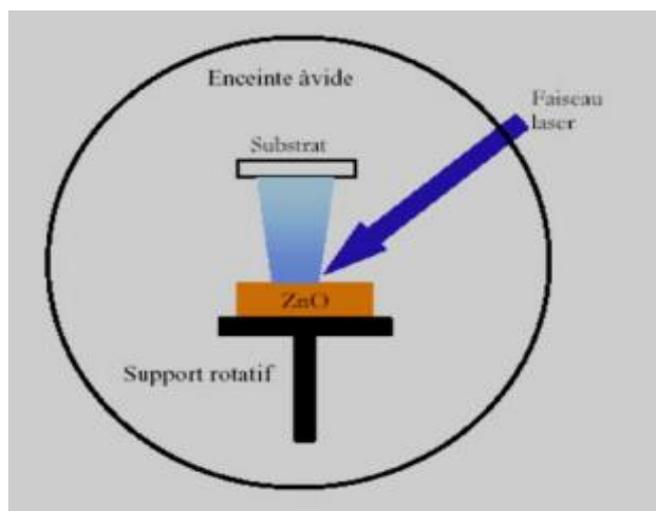


**Figure I.5 :** Schéma de principe de la Pulvérisation cathodique.

### I.3.1.3. Ablation laser

Les dépôts des couches minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (Figure I.6). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé.

Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. Où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des couches cristallines de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée, même à basse température. La surface du substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principaux inconvénients de l'ablation laser [12].



**Figure I.6 :** Schéma de principe de l'ablation laser

### I.3.2. Les méthodes chimiques

Elles incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide.

- Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt chimique à phase vapeur (Chemical Vapor Deposition – CVD)[14].

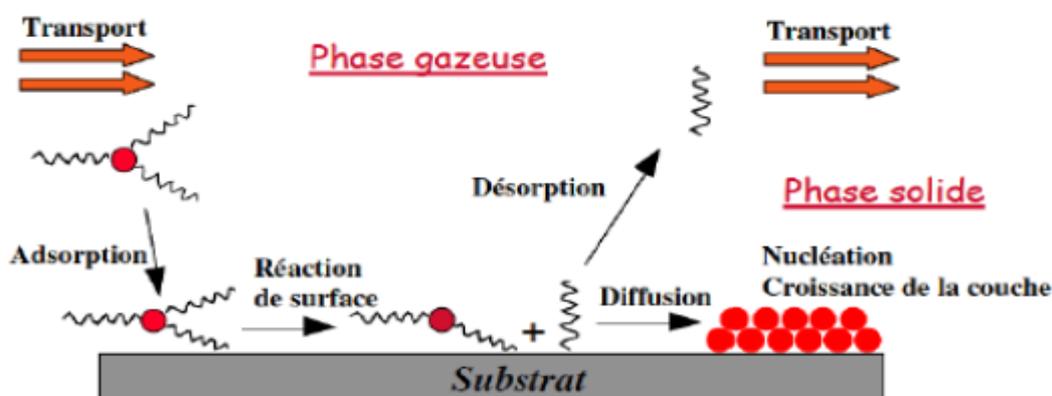
#### I.3.2.1. Dépôt chimique à phase vapeur (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Cette procédé constituée à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur (Figure I.7). Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface [15,16].

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- Adsorption des réactifs sur la surface.
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- Désorption des produits secondaires volatils.
- Transport et évacuation des produits gazeux.

Il existe différents types du procédé CVD comme le procédé MOCVD (MO: MetalOrganicPrecursor), l'utilisation de composés Organométalliques.



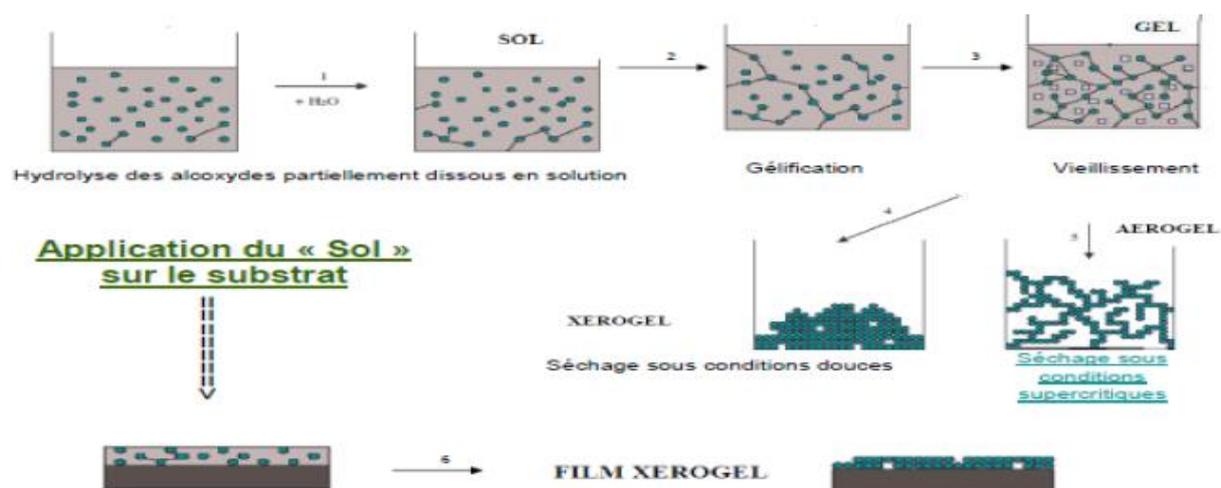
**Figure I.7 :** Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).[15,16]

#### I.4. Le procédé Sol-Gel

La technique de « Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélificationnelle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Ce procédé est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [17]. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux

Le dépôt proprement dit peut être réalisée de deux manières différentes [18] :

- Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



**Figure I.8 :** Schéma de la technique de Sol- gel.

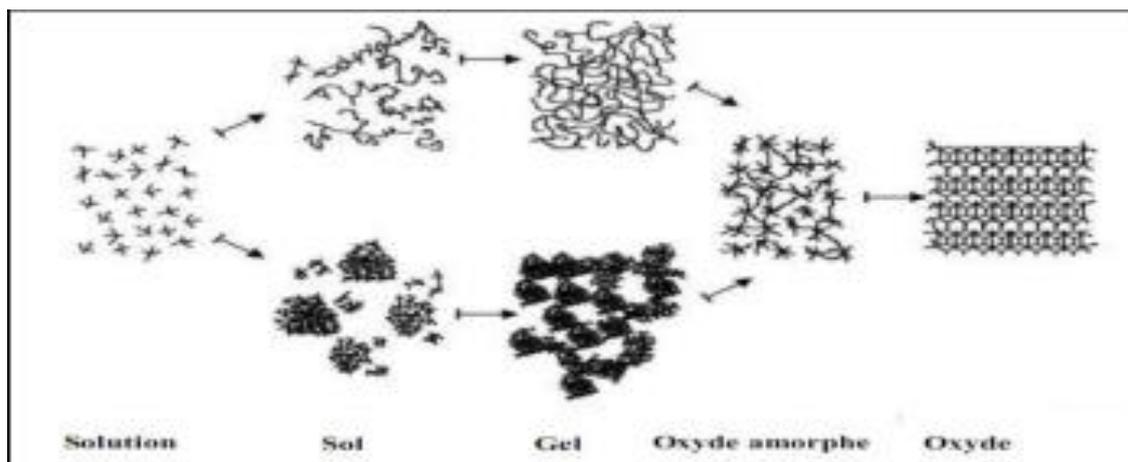
#### I.4.1. Principe et description du procédé Sol-Gel

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique qui permet l'élimination des composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [19].

L'élaboration des matériaux par le procédé Sol-Gel transite donc, par quatre étapes importantes :

1. Mise en solution des précurseurs de base.
2. Gélification.
3. Séchage.
4. Eventuellement, un traitement thermique (recuit) [20].

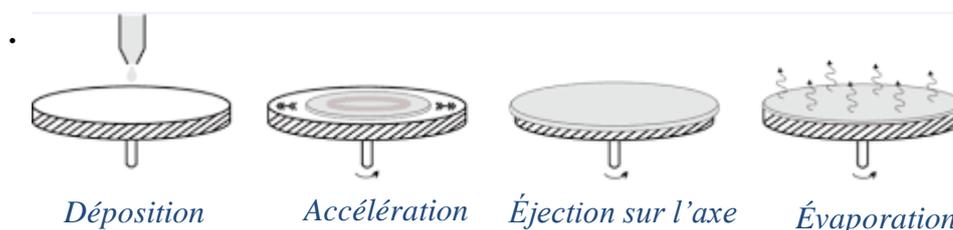
Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse Sol-Gel sont schématisées sur la (Figure 1.9). La solution élaborée par voie Sol-Gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Dip-Coating, Spin-Coating,..) [21].



**Figure I.9 :** Le procédé Sol-Gel [21].

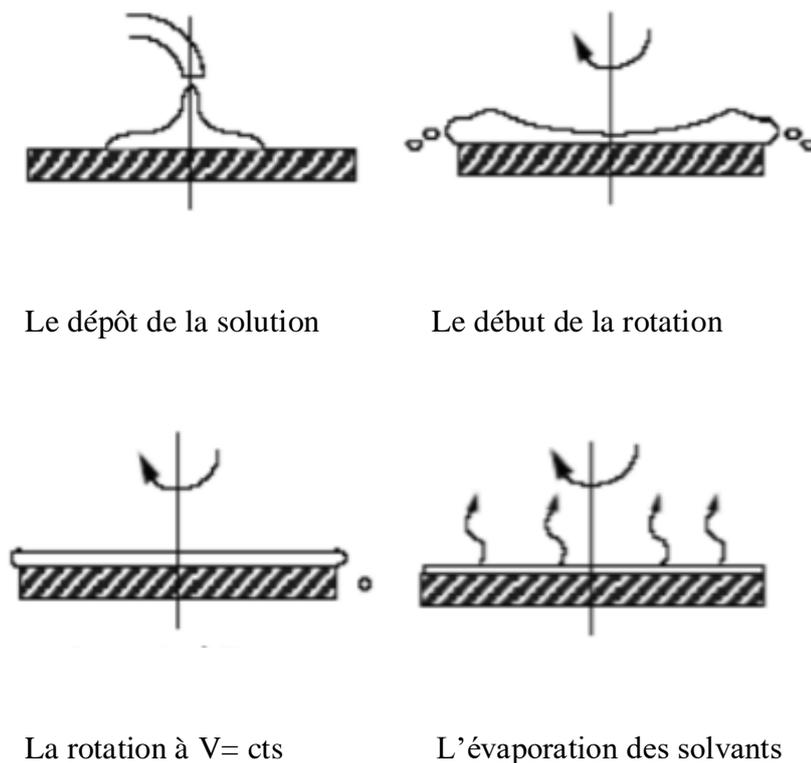
#### I.4.2. Description des étapes de réalisation des films par la méthode Spin-Coating

La méthode spin-coating consiste en l'étalement d'une goutte (quelques gouttes) versée au centre du substrat (verre ou silicium), par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la Figure 1.10



**Figure I.10 :** principe de spin-caoting [22]

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de Gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du Film déposé [23].



**Figure I.11** : Dépôt de couche mince par le procédé de centrifugation ou spin-coating

### I.4.3. Les avantages du procédé Sol-Gel [21]

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

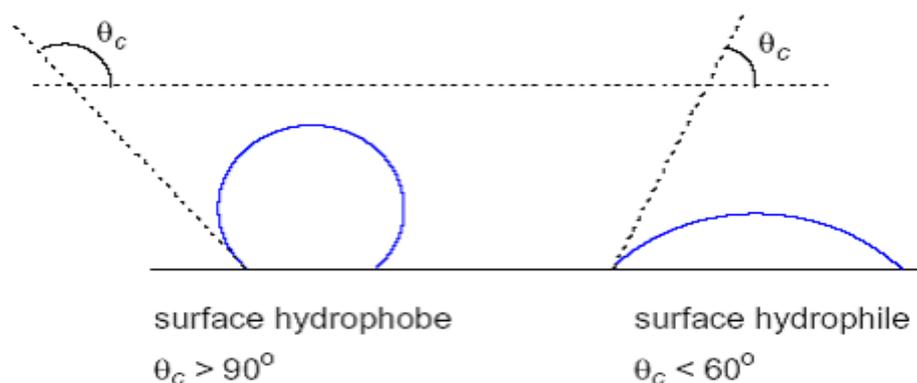
### I.5. Techniques de caractérisation de surfaces

Divers méthodes permettent la caractérisation de la surface d'un solide. Les méthodes les plus utilisées sont :

#### I.5.1. Caractérisation par la mesure de l'angle de contact – énergie de surface

Le dépôt d'une goutte d'eau sur une surface est couramment utilisé dans la science des surfaces et plus particulièrement dans la science des modifications de surfaces de polymères pour

évaluer son caractère hydrophile ou hydrophobe et ceci suivant la forme de la goutte à l'état d'équilibre (figure I.12) [24]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.



**Figure I.12 :** Goutte de liquide déposée sur une surface solide

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de l'angle de contact entre la tangente à la goutte d'un liquide au point de contact et la surface plane du solide. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La caractérisation par la mesure de l'angle de contact (énergie de surface) sera présentée en détail dans le chapitre II.

### I.5.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse basée sur l'absorption spécifique des molécules dans le domaine infrarouge proche ( $12500$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), moyen ( $4000$  à  $650\text{ cm}^{-1}$ ) ou lointain (jusqu'à  $10\text{ cm}^{-1}$ ) [25]. La spectroscopie infrarouge connaît deux technologies [26].

La première technologie, qui est la plus ancienne, est la spectroscopie dispersive. Cette technique est lente (acquisition lente), manque de sensibilité, la résolution est difficile à maintenir et dépend de la longueur d'onde. La spectroscopie dispersive ne permet pas d'effectuer de couplage et supporte peu d'accessoires.

La deuxième technologie est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans laquelle les longueurs d'onde sont mesurées simultanément. Une opération de transformée de Fourier permet ensuite d'obtenir le spectre. Cette technique est très sensible, très rapide, compatible avec les couplages et offre une véritable gamme d'accessoires. La résolution est parfaitement reproductible et ne dépend plus de la longueur d'onde.

### I.5.3. Caractérisation structurale

#### ➤ Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

Dans notre travail nous avons utilisés un appareillage de référence qui est un diffractomètre à rayon X : « D8,advance » de longueur d'onde  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  (centre de recherche nucléaire de Birine .Ain Oussera).

#### • Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite, être mesurées par le détecteur comme il est illustré sur la figure I.13 [27].

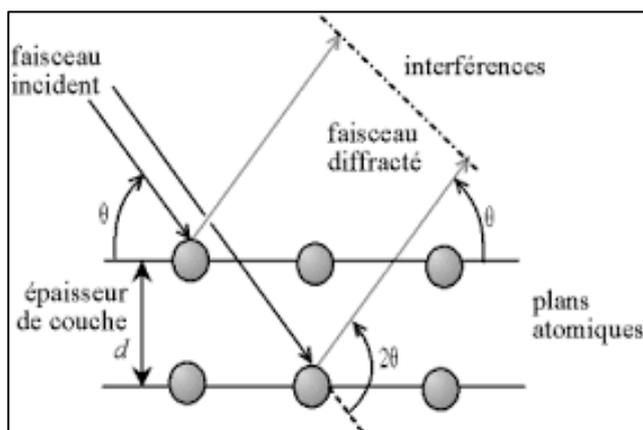


Figure I.13: schéma de diffraction de Bragg [27].



Figure I.14 : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

### I.5.4. La caractérisation morphologique

#### ➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Tels qu'il est connu, le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à  $0.2 \mu\text{m}$  ne peut être observé.

Par conséquent, la microscopie électronique à balayage a gagné le terrain. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relie d'échantillons massifs.



**Figure I.15** : Microscopie électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].

- **Le principe**

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de  $5\text{nm}$ , sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000fois.

L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé est de marque JEOL JSM-6360LV au centre de technologies avancées (CDTA) d'Alger.

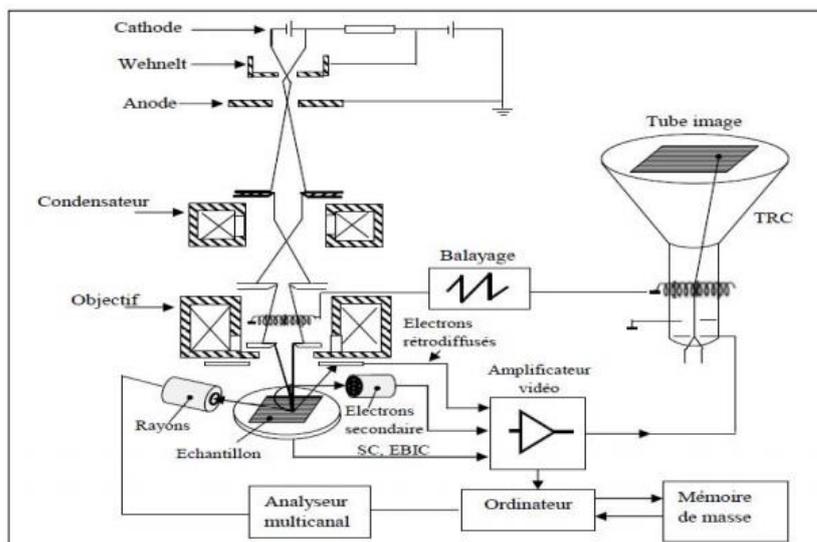


Figure I.16 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.

## I.6. Généralités sur l'oxyde cuivrique (CuO)

Dans cette partie nous présentons un aperçu sur les différentes propriétés physicochimiques de l'oxyde cuivrique, et les domaines de son application.

### I.6.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique (CuO) forme un cristal tétrorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO (Figure I.17). Ces constantes de réseau sont :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$ . Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan(110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [28].

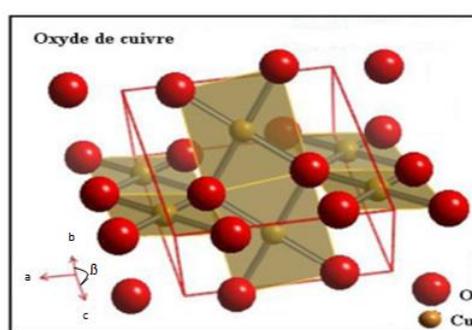


Figure I.17: Structure cristalline du CuO[29].

### I.6.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constants de maille	a=4,69; b=3,42; c=5,13 $\beta=99,54^\circ$
Point de fusion	1134 $^\circ$
Constant diélectrique relative	12.0
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46) $m_e$
La masse de trou dans 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	2,3 Å
Bande interdite	1,2 eV

**Tableau I.1:** Les propriétés physiques de CuO[28].

### I.6.3. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une énergie de la bande interdite  $E_g$  comprise entre 1.2 et 1.4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grande variation dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi que une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les captures de gaz à base de semi-conducteur [30].

## I.7. Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les couches minces, nous avons ensuite présenté une classification des techniques de dépôt des couches minces ainsi que deux exemples pour chaque technique. Nous avons présenté également la technique utilisée dans ce mémoire et qui est la Sol-Gel. Enfin, quelques généralités sur les Techniques de caractérisation de surfaces ont été également introduites

*Chapitre 11 : Modèle théorique et dispositif*

*expérimental*

## Chapitre II : Modèle théorique et dispositif expérimental

### II.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons la méthode d'Owens et Wendt utilisées dans le cadre de cette étude. Dans une deuxième partie nous présenterons les méthodes de caractérisation des films traités tel que la mesure de l'angle de contact, le calcul de l'énergie de surface. Enfin, nous présentons le dispositif de mesure de l'angle de contact.

### II.2. Energie de surface et angle de contact

#### II.2.1. Considérations préliminaires

La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide qui, par définition, est l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane du solide (figure II.1).

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface par l'équation de Young (figure II.1) [31].

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - \pi_e \quad (2.1)$$

Où :  $\gamma_{lv}$ , énergie libre de surface du liquide ;

$\theta$ , angle de contact ;

$\gamma_{ls}$ , énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

$\pi_e$ , pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [32].

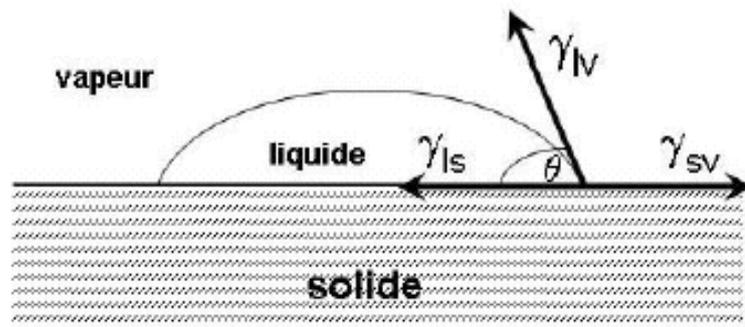
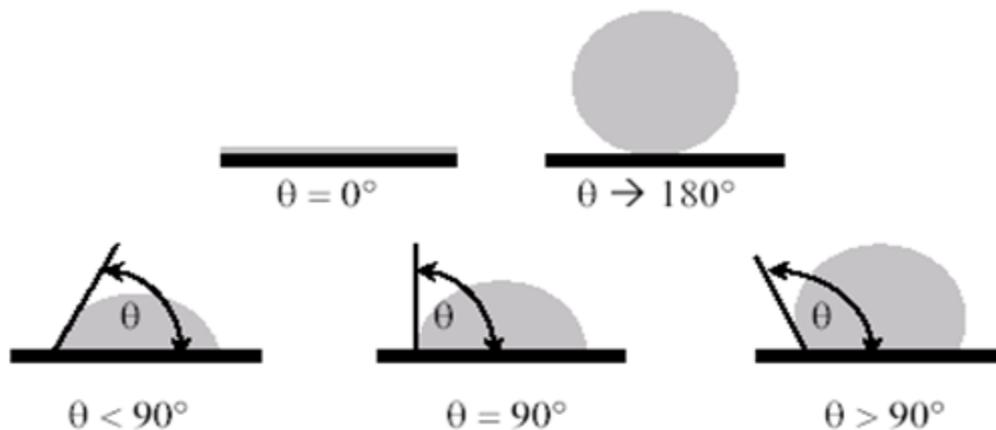


Figure II.1 : Modèle de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure II.2



**Figure II.2 :** Exemples de divers angles de contact

### II.2.2. Travail d'adhésion

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre [33].

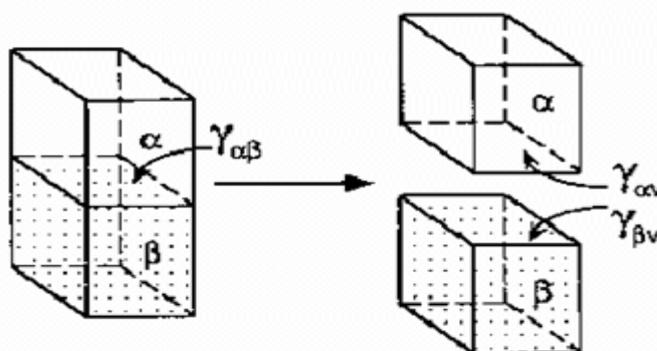
Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par :

$$w_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

C'est la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale [34].

Plus généralement, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes  $\alpha$  et  $\beta$  en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  comme l'illustre la figure II.3 [35].

$$w_{adhésion\alpha\beta} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (2.3)$$



**Figure II.3 :** Concept illustrant le travail d'adhésion

En utilisant l'équation de Young (équation 2.1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$w_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (2.4)$$

On a donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion.

Le mouillage total correspond donc au maximum du travail d'adhésion.

### II.2.3. Energie d'interaction de deux phases

Le travail d'adhésion dépend de toutes les interactions aux interfaces ; il peut être décomposé en deux termes ; un terme dépendant des interactions de Lifshitz-Vander Waals, l'autre dépendant des interactions acido-basiques [34].

De la même manière, on peut décomposer l'énergie superficielle globale en deux contributions [34].

L'énergie interfaciale  $\gamma_s$  entre le liquide et le solide peut s'exprimer en fonction des énergies du liquide et du solide et de leurs composantes polaires et dispersives (apolaires).

De façon générale l'énergie interfaciale  $\gamma_{12}$  entre deux phases 1 et 2 peut s'écrire sous la forme [33]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi_{12}^d - 2\phi_{12}^p \quad (2.5)$$

Où :  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont respectivement les énergies superficielles des phases 1 et 2.

$\phi_{12}^d$  et  $\phi_{12}^p$  les énergies d'interaction de deux phases.

L'énergie d'interaction de deux phases  $\phi_{12}^d$  ( $\phi_{12}^p$ ) est égale à la moyenne géométrique des composantes dispersives (polaires) de chacune des phases  $\gamma_1^d$  et  $\gamma_2^d$  ( $\gamma_1^p$  et  $\gamma_2^p$ ) [33].

$$\phi_{12}^d = (\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\phi_{12}^p = (\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.7)$$

L'énergie interfaciale  $\gamma_{ls}$  entre le solide et le liquide test peut être obtenue par la méthode de moyenne géométrique [33]:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (2.8)$$

Où  $\gamma_{lv}^d$  et  $\gamma_{lv}^p$  sont respectivement la composante dispersive et la composante polaire de surface du liquide test.

#### II.2.4. Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes

Selon la théorie de Owens et Wendt, l'énergie libre de surface ( $\gamma_s$ ) est la somme des interactions de types polaires ( $\gamma_s^p$ ) et apolaires ou dispersives ( $\gamma_s^d$ ) [31,33].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.9)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [31,33].

La composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [31,33].

Pour simplifier l'écriture nous avons désigné par  $\gamma_l$  l'énergie interfaciale  $\gamma_{lv}$ , alors les relations utilisées s'écrivent.

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (2.10)$$

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos \theta) = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (2.12)$$

En combinant ces équations, nous obtenons

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_l}{2} = \frac{W_a}{2} = \left[ (\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (2.13)$$

Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire ( $\gamma_s^p$ ) et la composante apolaire ( $\gamma_s^d$ ) de l'énergie de surface ( $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ) en mesurant les angles de contact obtenus sur le polypropylène à l'aide de deux liquides différents ( $\theta_1, \theta_2$ ).

On résout alors le système suivant.

$$\left( \frac{W_a}{2} \right) = (\gamma_l^d)_1^{1/2} (\gamma_s^d)_1^{1/2} + (\gamma_l^p)_1^{1/2} (\gamma_s^p)_1^{1/2} \quad (2.14)$$

$$\left( \frac{W_b}{2} \right) = (\gamma_l^d)_2^{1/2} (\gamma_s^d)_2^{1/2} + (\gamma_l^p)_2^{1/2} (\gamma_s^p)_2^{1/2} \quad (2.15)$$

La résolution du système des deux équations exprimant les travaux d'adhésion de deux liquides sur le polypropylène sera possible pour une valeur non nulle de déterminant  $D$ .

$$D = (\gamma_{11}^d \gamma_{12}^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_{11}^p \gamma_{12}^d) \quad (2.16)$$

Les solutions sont les suivantes :

$$X = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} = \frac{(W_a/2)(\gamma_{12}^p)^{\frac{1}{2}} - (W_b/2)(\gamma_{11}^p)^{\frac{1}{2}}}{D} \quad (2.17)$$

$$Y = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} = \frac{(W_b/2)(\gamma_{11}^d)^{\frac{1}{2}} - (W_a/2)(\gamma_{12}^d)^{\frac{1}{2}}}{D} \quad (2.18)$$

$$\text{Finalement : } \left. \begin{array}{l} \gamma_s^d = X^2 \\ \gamma_s^p = Y^2 \end{array} \right\} \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.19)$$

Les indices 1 et 2 se rapportent aux liquides  $L_1$  et  $L_2$  utilisés.

### II.2.5. Détermination graphique de l'énergie de surface

Le modèle d'Owens et Wendt en utilisant la méthode de moyenne géométrique (Kaelble) peut être résolu aussi graphiquement en effectuant des changements de variable adéquats pour obtenir l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ).

L'équation 2.13 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

L'équation 2.20 représente celle d'une droite de forme  $y = ax + b$  : de pente (représente la racine carrée de la composante polaire de l'énergie)  $a = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$  et d'ordonnée à l'origine (représente la racine carrée de la composante dispersive de l'énergie)  $b = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$ .

$$\text{Où : } y = \frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} \quad ; \quad x = \left( \frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Où bien l'équation 2.13 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2(\gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}} = \left( \frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^p} \right)^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

L'équation 2.21 représente celle d'une droite de forme  $y' = a'x' + b'$ , de pente  $a' = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$  et d'ordonnée à l'origine  $b' = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$

Où :

$$y' = \frac{(1 + \cos \theta)\gamma_l}{2(\gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}} \quad ; \quad x' = \left( \frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

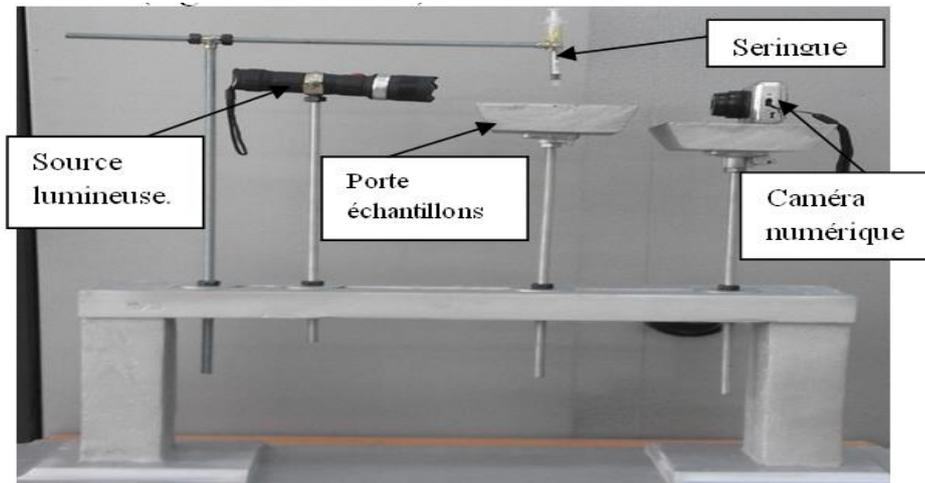
Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau II.1 [36].

Liquides	$\gamma_l^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l (mJ.m^{-2})$	$(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}$
Eau (H <sub>2</sub> O)	21.8	51	72.8	1.53
Glycérol (HCONH <sub>2</sub> )	39.5	18.7	58.2	0.56
Diiodométhane (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	50.42	0.38	50.8	0.09

**Tableau II.1 :** Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail

### II.3. Dispositif de mesure de l'angle de contact

Le dispositif de mesure de l'angle de contact utilisé pour la caractérisation du traitement par décharge à barrière diélectrique est schématisé sur la figure II.4.



**Figure II.4 :** Dispositif de mesure de l'angle de contact

Ce dispositif est constitué essentiellement de :

- ✓ Une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage d'un plateau porte échantillon.

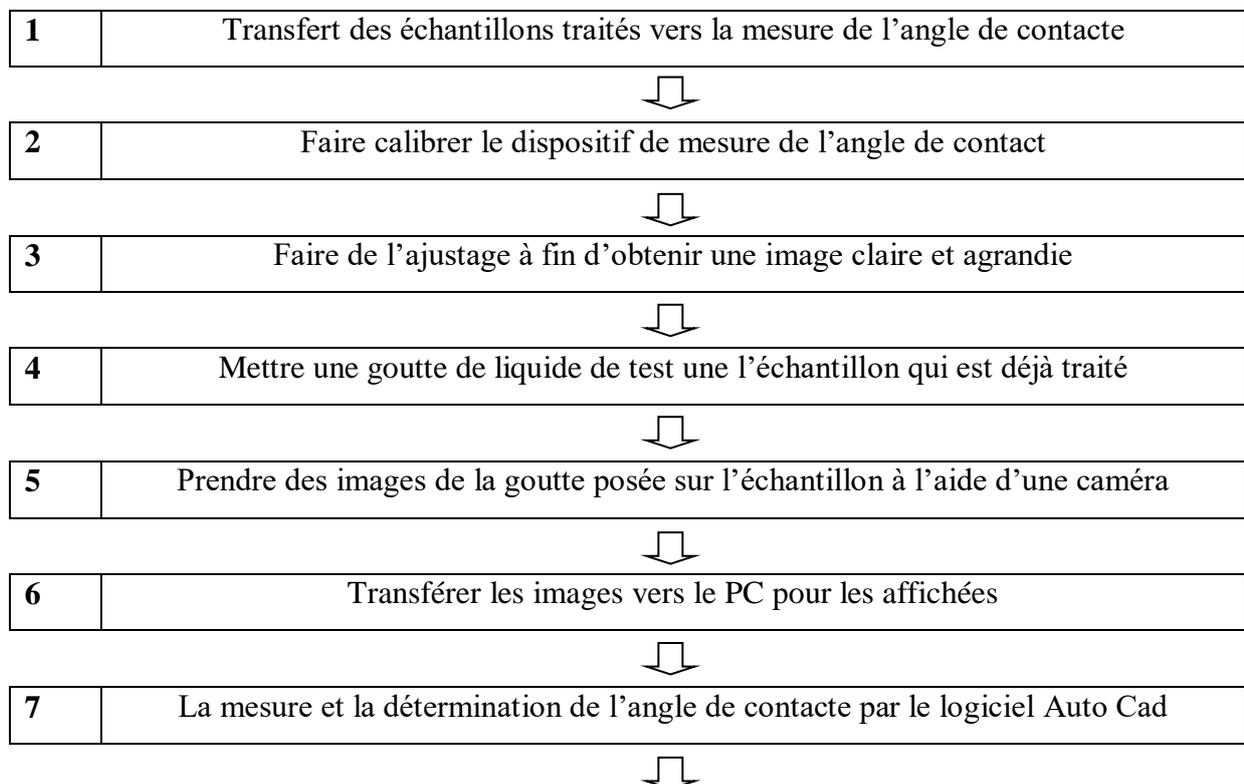
- ✓ Trois seringues permettant de déposer sur la surface de l'échantillon à analyser une goutte de faible volume pour les trois liquides (eau  $H_2O$ ; Glycérol  $HCONH_2$  et diiodométhane  $CH_2I_2$ ). Dans notre cas, un volume de 1 à 3 ml a été choisi pour éviter l'effet du poids de la goutte sur l'angle de contact (voir chapitre 3).
- ✓ Une caméra numérique pour prendre une photo de la goutte puis de la transférer à un PC.

Signalons que la mesure de l'angle de contact a été réalisée de manière statique sous atmosphère ambiante. Chaque valeur retenue résulte au minimum d'une série de trois à cinq mesures. Une erreur systématique de 5% a été supposée.

Pour déterminer l'angle de contact nous avons utilisé le logiciel autoCAD. Lors de l'utilisation de ce dispositif des ajustements ont été opérés pour l'obtention d'une image suffisamment agrandie avec une netteté convenable.

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant de commencer l'expérience comme : l'éclairage, fixation porte échantillon et celle de la camera pour une image nette et contrôle de volume de la goutte.

#### II.4. Procédure de travail



8	Calcul de l'angle de contact et de travail d'adhésion
	
9	Fin

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode d'Owens et Wendt utilisées dans le cadre de cette étude. Dans une deuxième partie nous avons présenté les méthodes de caractérisation des films traités tel que la mesure de l'angle de contact, le calcul de l'énergie de surface. Enfin, nous présentons le dispositif de mesure de l'angle de contact.

## CHAPITRE III : Résultats et

*discussions*

## CHAPITRE III : Résultats et discussions

### III.1. Introduction

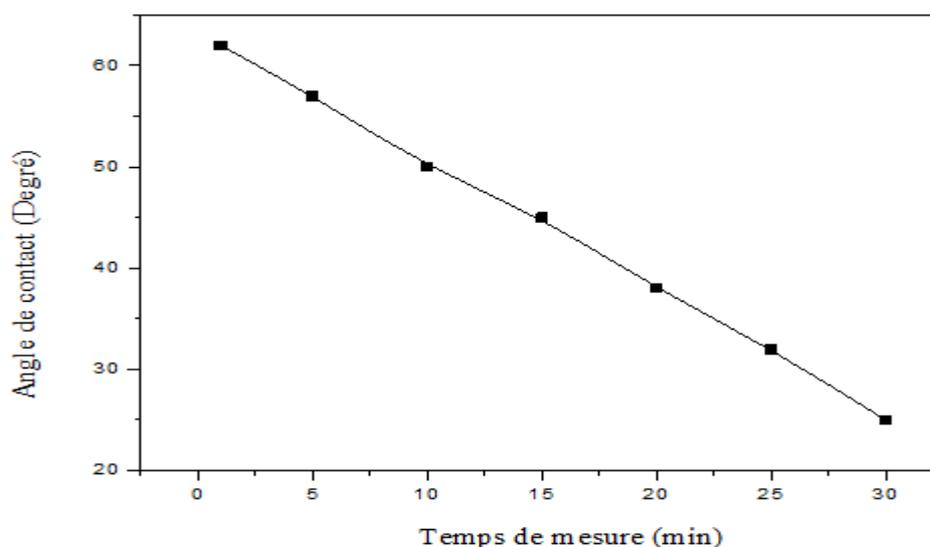
Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) déposées par la voie Sol- Gel et la technique Spin Coating sur des substrats en verre. Le paramètre étudié dans ce mémoire est la température de recuit. Cette étude a été faite à travers :

- L'étude de la mouillabilité des surfaces (mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface).
- La détermination de la topographie et la rugosité des films par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- La structure chimique de la surface par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR).
- L'identification de la nature et la structure des couches minces (aussi cristallins qu'amorphes) par la diffraction des rayons X(DRX).

### III.2. Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact

#### III.2.1. Effet du temps de mesure

Sur la Figure III.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'un film élaboré du CuO pure à 350°C température de recuit en fonction du temps de mesure.

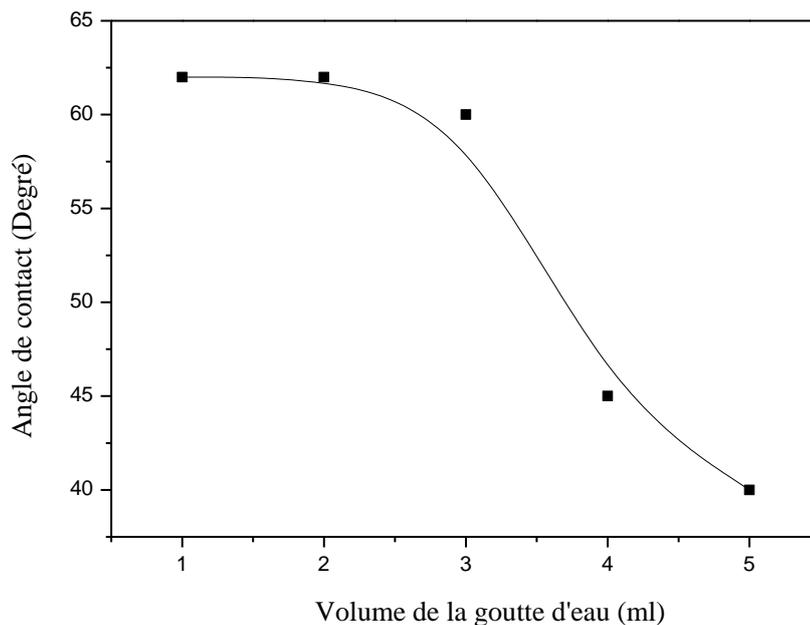


**Figure III.1 :** Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO pure à 350°C température de recuit en fonction du temps de mesure.

Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement pour atteindre la valeur  $25^\circ$  après un temps de mesure d'environ 30 minutes. Cette diminution de l'angle de contact peut être expliquée par l'évaporation du liquide d'eau. Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées après 30 secondes.

### III.2.2. Effet de volume de la goutte

L'étude de l'effet de volume de la goutte d'eau a révélé la présence de deux domaines de variation de l'angle de contact relativement distincts (Figure III.2). Le premier domaine pour les faibles volumes 1 à 3 ml, l'angle de contact reste pratiquement constant. Le deuxième domaine au-delà de 3ml du volume, l'angle de contact commence à diminuer linéairement avec l'augmentation du volume de la goutte d'eau. Cette variation peut s'expliquer par l'effet du poids du liquide (effet de gravité). Donc, dans notre cas, pour mesurer l'angle de contact, nous avons choisi une goutte de liquide d'un volume faible 1 à 2 ml pour éviter l'effet de son poids.



**Figure III.2 :** Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré du CuO pure à  $350^\circ\text{C}$  température de recuit

Les valeurs de l'angle de contact pour les trois liquides (eau  $H_2O$ ; Glycérol  $C_3H_8O_3$  et diiodométhane  $CH_2I_2$ ) sont rassemblées dans le tableau suivant.

Liquides	Angle de contact $\theta$ (Degrés)
eau	62
Glycérol	48
Diiodométhane	39

**Tableau III.1 :** Angle de contact des trois liquides

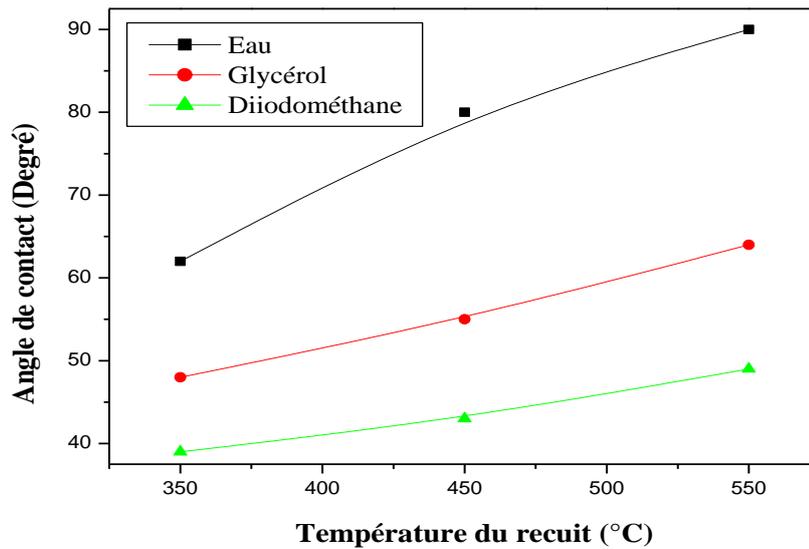
Nous remarquons une différence importante entre l'angle de contact des trois liquides déposés sur la surface du film élaboré du CuO pure à 350°C température de recuit.

### III.3. Effet de la température du recuit

En vue d'étudier l'influence de la température du recuit sur les couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre, après dépôt de 03 couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois températures de recuit différentes : 350°C, 450°C et 550°C. Dans cette partie, nous étudions la variation de l'angle de contact, travail d'adhésion et de l'énergie de surface des des trois liquides (eau, glycérol et diiodométhane) sur ces couches.

#### III.3.1. Angle de contact

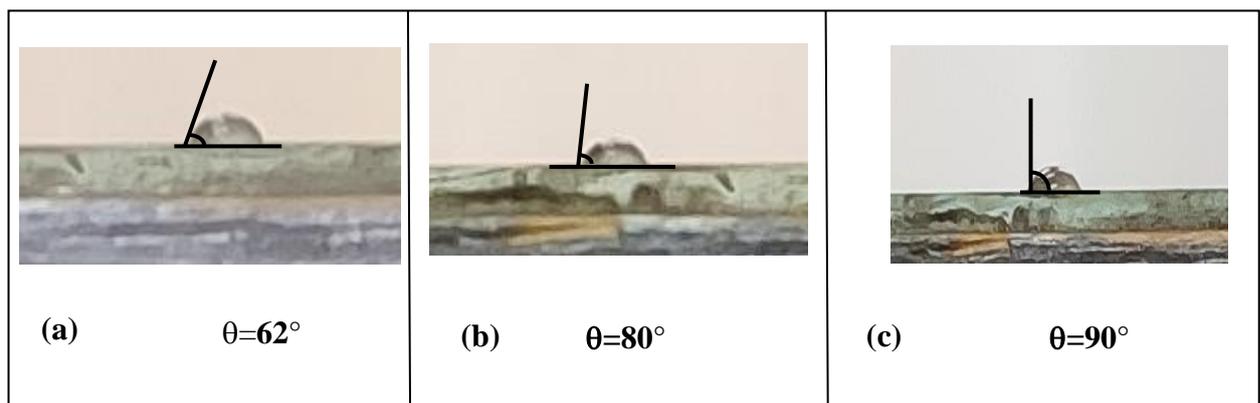
La Figure III.3 représente la variation de l'angle de contact des trois liquides en fonction de la température de recuit.



**Figure III.3 :** Evolution de l'angle de contact des trois liquides en fonction de la température de recuit.

Nous remarquons que l'angle de contact des trois liquides croît avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre une valeur maximale (90°, 64° et 49° pour l'eau, le glycérol et le diiodométhane respectivement).

Les valeurs de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur des couches minces à trois températures de recuit différentes : (a) 350°C; (b) 450°C et (c) 550°C) sont représentées dans les images suivantes.

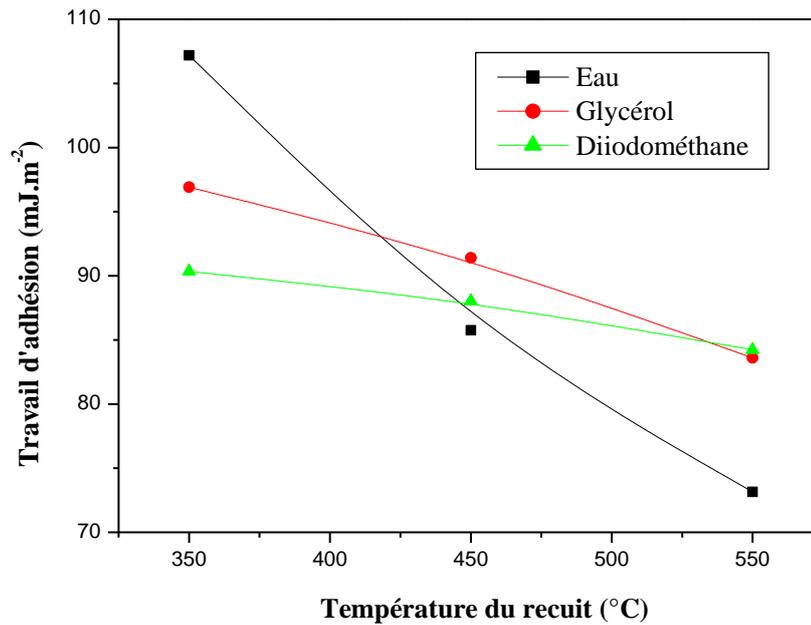


**Figure III.4 :** Photo d'une goutte d'eau sur un film de CuO à trois températures de recuit différentes : (a) 350°C, (b) 450°C, (c) 550°C.

L'augmentation de l'angle de contact des trois liquides avec l'augmentation de la température de recuit est expliquée par le fait que la température de recuit induit une modification de la surface du CuO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). En effet, l'augmentation de la température de recuit élimine des espèces neutres actives réagissant avec la surface de l'échantillon responsables de la mouillabilité [36]. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) et qui ont montré que la température de recuit induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités.

### III.3.2. Travail d'adhésion

La Figure III.5 illustre la variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante :  $W_{\text{adhé}} = \gamma(1 + \cos\theta)$ . Sur la figure nous constatons que pour un liquide apolaire (le diiodométhane), le travail d'adhésion subit une diminution qui n'est pas trop importante et qui vaut environ 16% à une température de recuit de 550°C. Par contre, ces diminutions sont plus fortes pour des liquides ayant une grande composante polaire comme l'eau et le glycérol (liquides polaires) qui ont une variation de travail d'adhésion respectivement de 33 et 25% à 550°C. Lorsque la température de recuit augmente, le travail d'adhésion décroît significativement pour atteindre une valeur minimale d'environ 73 mJ.m<sup>-2</sup> pour l'eau, soit une dégradation dépassant les 35 fois celle enregistrée à 350°C. Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température du recuit provoque une densification de la couche d'oxyde de cuivre CuO. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [37]



**Figure III.5 :** Variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit.

### III.3.3. Energie de surface

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode de moyenne géométrique (Kaelble) peut être résolu numériquement et graphiquement pour déterminer l'énergie libre de surface et ses composantes.

#### III.3.3.1. Calcul graphique de l'énergie de surface et ses composantes

Dans la suite de notre travail, nous allons utiliser le calcul graphique pour déterminer l'énergie libre de surface et ses composantes.

Graphiquement, nous obtenons l'équation d'une droite ayant pour expression :

$$\frac{W_a}{2(\gamma_i^d)^{1/2}} = a \left( \frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d} \right)^{1/2} + b \text{ de pente } a = (\gamma_s^p)^{1/2} \text{ et d'ordonnée à l'origine } b = (\gamma_s^d)^{1/2},$$

sachant que  $W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta)$ .

La Figure III.6 illustre la méthode géométrique du modèle d'Owens et Wendt pour des films traités avec différentes températures de recuit. Les composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface calculées à partir des valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé de Owens et Wendt sont reportées sur la Figures III.8 pour différents températures de recuit.

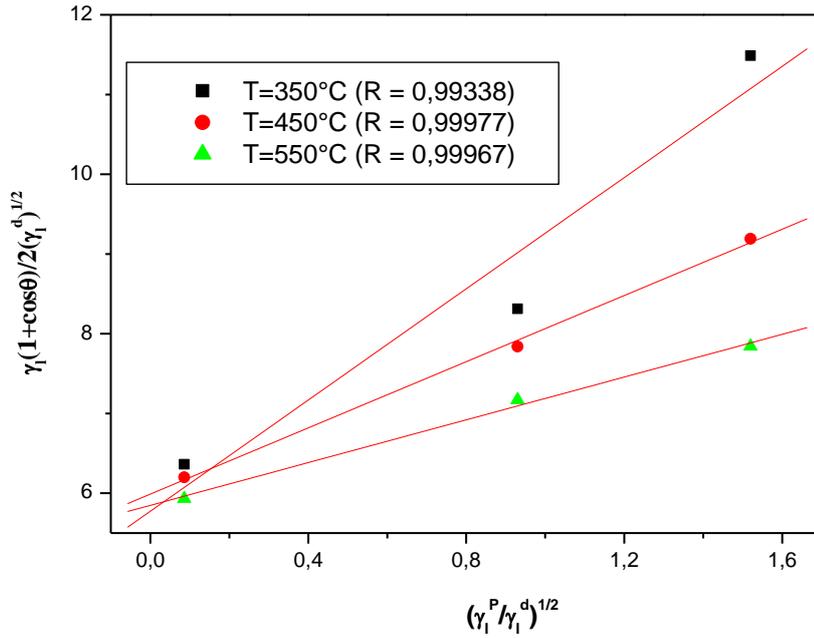


Figure III.6 : Tracé de la courbe  $y(x)$  issu du modèle de Owens et Wendt (R : coefficient de régression).

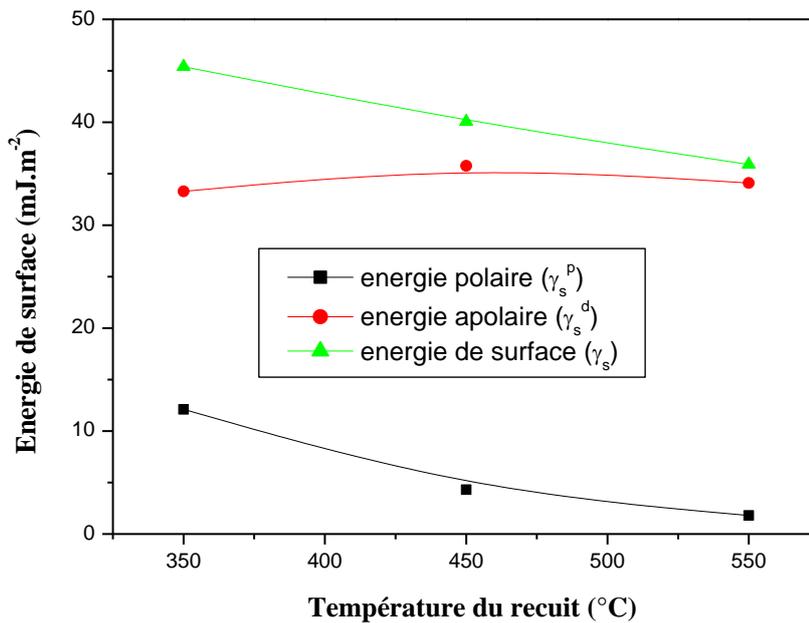


Figure III.7 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents températures de recuit.

L'énergie de surface d'un film traité a une température de 550°C a pour valeur  $\gamma_s = 35,9012mJ.m^{-2}$  avec une composante dispersive  $\gamma_s^d = 34,1056mJ.m^{-2}$  et une composante polaire

$\gamma_s^p = 1,7956 \text{ mJ.m}^{-2}$ . La valeur de la composante polaire montre la faible mouillabilité et la non polarité du film. La composante dispersive reste pratiquement constante ; qui prouve que l'augmentation températures de recuit n'a pas d'effet sur la composante apolaire. Nous remarquons que l'énergie de surface (la composant polaire) evolue avec la températures de recuit quant à la composante apolaire, elle reste constante.

#### III.4. Techniques de caractérisation

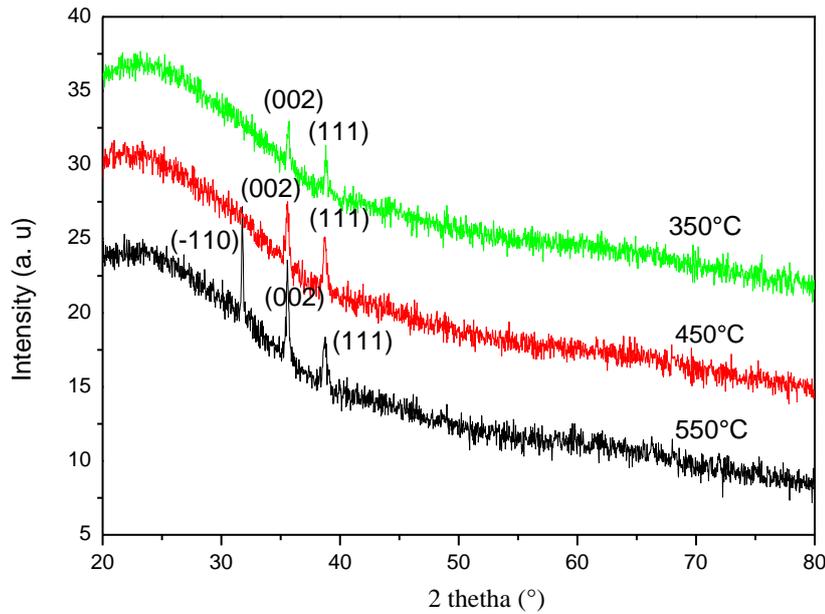
Dans cette partie nous allons interpréter et commenter les résultats obtenus. Les couches minces des oxydes de cuivre obtenues ont été caractérisées par les méthodes d'analyse : structurale, morphologique et physico-chimique. La morphologie de dépôts ont été observés par la microscopie électronique à balayage (MEB) et leurs structures ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX) ainsi qu'une caractérisation physico-chimique avec la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) pour mieux cerner la structure chimique de la surface.

##### III.4.1. La caractérisation structurale

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation a un faisceau de RX où une longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  et un monochromateur en graphite. A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de cuivre qui peuvent être cristallines, poly cristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt.

La figure ci-dessous représente l'évolution des spectres des rayons X du CuO en fonction de la température du recuit.

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaborés à  $350^\circ\text{C}$  (en vert) présente une apparition de 2 raies, la première raie ( $2\theta = 35.496^\circ$ ) correspondante au plan (002) et une deuxième raie ( $2\theta = 38.731^\circ$ ) correspondante au plan (111) et cela explique le début de la cristallisation. Avec l'augmentation de la température à  $450^\circ\text{C}$  (rouge) nous remarquons une augmentation de la raie relative au plan (002) et une augmentation du pic relatif au plan (111). En revanche, nous remarquons que les films recuits à une température de  $550^\circ\text{C}$  (noir) présente une augmentation de deux raies obtenues à ( $2\theta = 35.496^\circ$ ) et à ( $2\theta = 38.731^\circ$ ) suivant les plans (002) et (111) respectivement avec une diminution de la hauteur des ces deux raies et l'émergence d'une troisième raie ( $2\theta = 32.497^\circ$ ) correspondante au plan (-110).



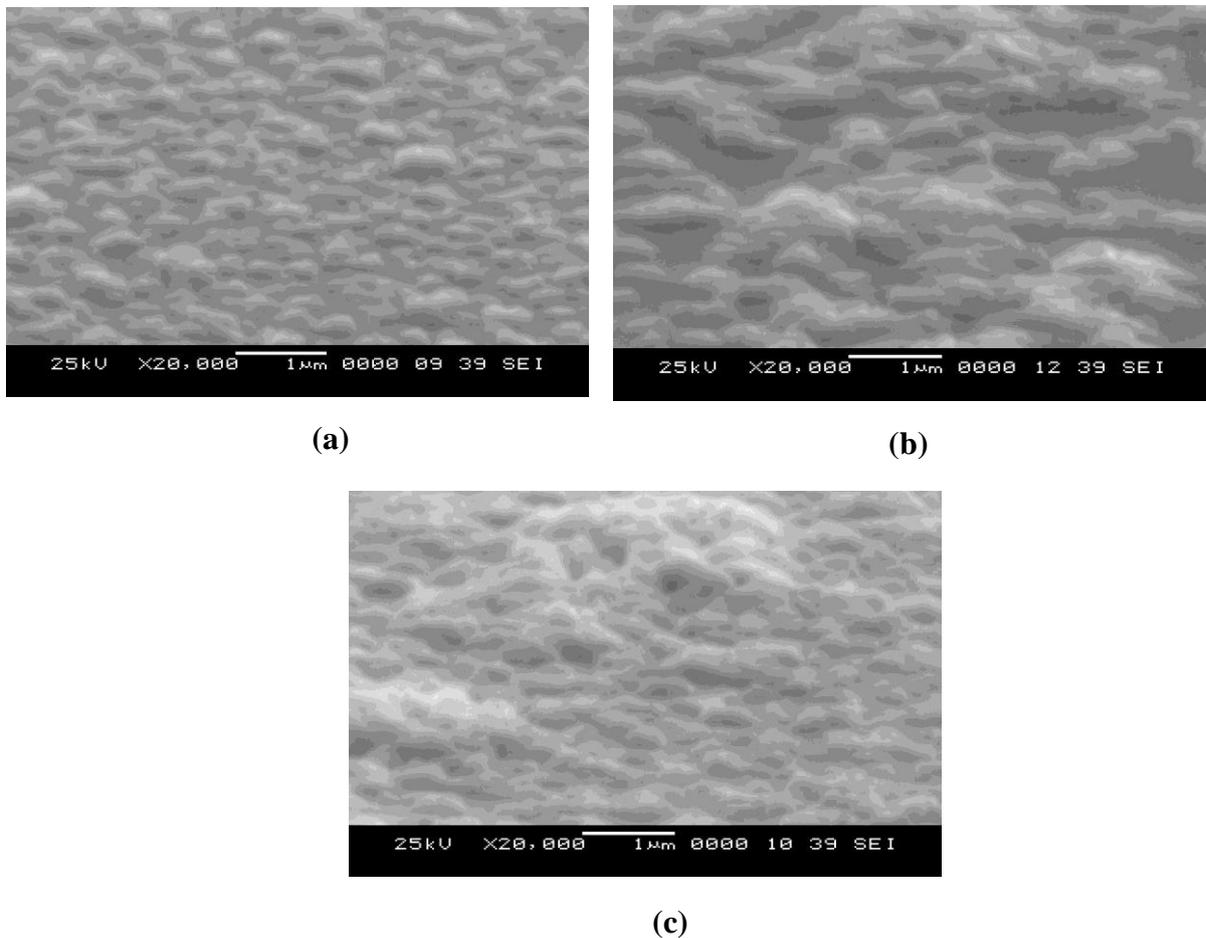
**Figure III.8 :** Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas :  $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$  et  $T^{\circ} = 350^{\circ}\text{C}$ .

L'apparition de ce nouveau pic peut s'expliquer 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. La diminution de la mi-hauteur indique l'amélioration de la cristallinité du film [38]. A partir de cet analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croît 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 [39,40]. Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [38].

#### III.4.2. La caractérisation morphologique

La morphologie des différents films a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM-6360LV (au centre de technologies avancées. CDTA d'Alger). Cet appareil nous renseignera sur la rugosité de surface, la morphologie des couches et la structure (aspect colonnaire ou pas). Nous avons choisi trois échantillons, à des températures

de recuit différentes, dans le but de voir l'influence du paramètre du recuit sur les couches minces. La micrographie de la Figure III.9 nous permet de voir les trois échantillons :

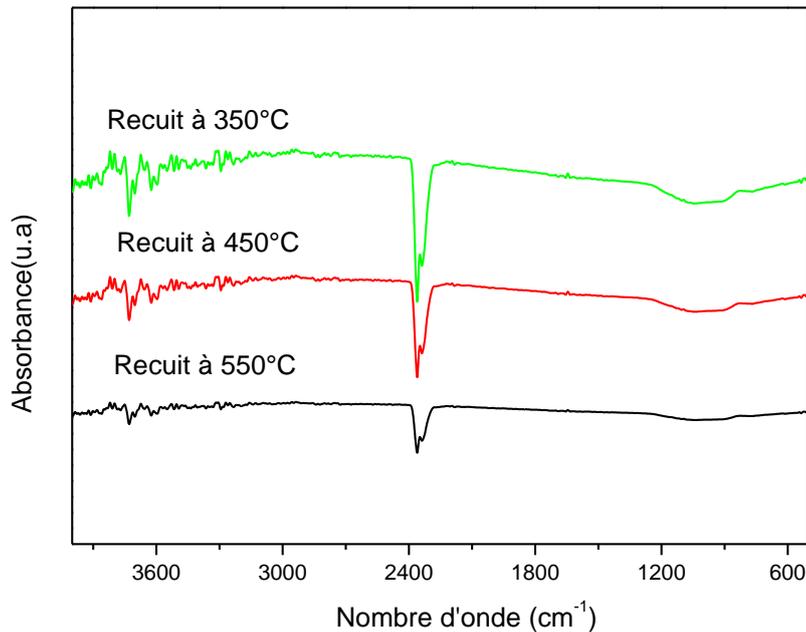


**Figure III.9** : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. (a) recuit à 350°C, (b) recuit à 450°C, (c) recuit à 550°C.

A partir de la Figure 3.9 on constate une condensation des agglomérats (après recuit) qui ont été dispersés sur la surface avant recuit. On peut expliquer ce comportement par le fait que les agglomérats qui ont été formé à la fin de processus de dépôt ne trouvent pas le temps suffisant pour leur coalescence. Donc le recuit provoque une amélioration surfacique de ces couches par conséquent les propriétés adhesive de films [33].

#### III.4.3. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Pour mieux cerner l'influence de recuit sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la Figure III.10 les spectres FTIR des films élaborés avec différentes température du recuit (350 °C, 450 °C et 550 °C).



**Figure III.10** : Evolution des spectres infrarouge FTIR des couches minces de CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas :  $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$  et  $T^{\circ} = 350^{\circ}\text{C}$ .

La comparaison du spectre FTIR-ATR des films élaborés avec différentes températures de recuit montre la modification de la structure chimique de la surface des films. Ceci se traduit par la génération de nouveaux groupements polaires situés à  $1532$  et  $3737\text{ cm}^{-1}$  et  $3415\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de transmission plutôt intenses à  $1532$  et  $3737\text{ cm}^{-1}$  confirment le mode de présence du mode de vibration d'étirement ( $\text{H}_2\text{O}$ ) indiquant l'existence d'eau à la surface. Un large pic d'absorption centré sur  $3415.73\text{ cm}^{-1}$  correspond à O-H. Une grande bande de transmission de liaison métal-oxygène trouvée autour de ( $430\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ ) à la vibration des bandes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , déterminant ainsi la présence de CuO dans le système. Une bande de transmission entre  $2350\text{ cm}^{-1}$  et  $2360\text{ cm}^{-1}$  induit la vibration de  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . En effet, l'augmentation de la température de recuit induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface des films et par conséquent la diminution des propriétés adhésives des films.

### III.5. Conclusion

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre montrent que l'étude de l'évolution de l'angle de contact a montré qu'une augmentation de la température du recuit induit une augmentation de l'angle de contact. Par conséquent, l'augmentation de l'angle de contact induit une diminution de l'énergie de surface due à la diminution de la composante polaire de l'énergie de surface. Nous avons opté pour trois méthodes de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La DRX a montré que nos films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces par conséquent une densification de nos minces. La MEB, nous a permis de voir la morphologie nanostructurée de nos couches ainsi qu'une amélioration surfacique de ces dernières. La spectroscopie infrarouge montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) et carbonyles (C=O) dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la température de recuit.

Conclusion générale

## **Conclusion générale**

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste à étudier l'effet température de recuit sur les propriétés adhésives des couches minces élaborées par voie Sol-Gel sur des substrats en verre. Cette étude a été faite à travers :

- L'étude de la mouillabilité des surfaces (mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface).
- La détermination de la topographie et la rugosité des films par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- La structure chimique de la surface par l'enregistrement des spectres infrarouges à réflexions internes multiples (FTIR-ATR).
- L'identification de la nature et la structure des couches minces (aussi cristallines qu'amorphes) par la diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats que nous avons présentés dans ce travail montrent que l'étude de l'évolution de l'angle de contact a prouvé qu'une augmentation de la température de recuit induit une augmentation de l'angle de contact. Par conséquent, une diminution de l'énergie de surface due à la diminution de la composante polaire de l'énergie de surface.

La diffraction des rayons (DRX) a montré que nos films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température de recuit influence et provoque une meilleure cristallisation des couches minces par conséquent une densification de nos minces.

La microscopie électronique à balayage (MEB), nous a permis de voir la morphologie nanostructurée de nos couches ainsi qu'une amélioration surfacique de ces dernières.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) et carbonyles (C=O) dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la température de recuit et par conséquent la diminution des propriétés adhésives des films.

En termes de perspectives, nous proposons d'approfondir d'avantage le travail effectué pour l'élaboration de meilleures couches d'oxyde de cuivre, en utilisant d'autres substrats.

---

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] A.J. Nozik: « **Physica E** **Low-dimensional Systems and nanostructures** ». El seiver, Vol.14, PP 115-120, April 2002.
- [2] M,Henini,M.Bugajski: « *Advances in self-assembled semiconductor quantum dot lasers*». Microelectronics Journal, vol. 36, no. 11, PP 950-956, 2005.
- [3] T. Brouri : « *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO*». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [4] J. Bico, C. Marzolin,D. Quéré : « *Pearl drops*». EPL (Europhysics Letters), vol. 47, No. 2, PP. 220, 1999.
- [5] S.Hraeich : « *Élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques* ».Thèse doctorat, l'université mentouri Constantine, 2013.
- [6] I.Rahammia, I.Bahi : « *Synthèse et caractérisation des films minces de sulfure de cuivre (CuxS) déposées par bain chimique* ».Mémoire master, université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi,2018.
- [7] J.El Ghoul : « *Élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopée vanadium* ».Mémoire master, université de Tunis El Manar, Tunis, 2007.
- [8] A.Bouzidi : « *étude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel* ». Mémoire master, université Mohamed Boudaif, m'sila, 2017.
- [9] W.Belouadah, A.Bradcha :« *Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par évaporation* ». Mémoire master, université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2017/2018.
- [10] S.Sahli: « *nanotechnologie laboratoire Microsystèmes et Instrumentation*». Université des frères Mentouri , Faculté des Sciences de la Technologie, Constantine ,2000.
- [11] N.Ben Jaber : « *Élaboration de revêtements prothétiques : caractérisation physico-chimique, structurale et mécanique* ». Thèse en co-tutelle, 30 septembre 2016.

- [12] Z.Achour, D.Bouakaz : «*Réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO: Effet du dopage* ». Mémoire master, université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, 2019.
- [13] A.Bazine, M. S. Ferah : «*Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type:  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) aux propriétés photocatalytiques (Doctoral dissertation)* ». Mémoire de magister, Université des frères Mentouri Constantine1 ,2017.
- [14] F.Ynineb : « *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes transparents conducteurs(TCO)* ». Mémoire de magister en physique, université mentouri-constantine, 2010.
- [15] S.Mehadjebi : « *La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur  $CuSO_4$  et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques* ». Mémoire de magister, université mentouri-constantine. 2015.
- [16] C .Khemies : «*Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel* ».Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2019.
- [17] Majumder, S.B, et al: « *Investigations on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films* ». Materials science and engineering B 103, PP 16.-25, 1(2003).
- [18] P.S.Kumar, M.Selvakumar, S.G.Babu, S.Karuthapandian: « *CuO/ZnO nanorods : An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants* ». Journal of Alloys and Compounds, S0925-838830149-4, vol. (17) ,2017.
- [19] H.Benelmadjat : « *Élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs* ». Thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, 2007.
- [20] M.Maache :« *Élaboration de films minces d'oxydes semi conducteurs par voie sol-gel* ». Thèse de doctorat, université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [21] T.Banouh, D.Aoun : « *Élaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type spin coating* ». Mémoire master,université Akli Mohand oulhadj, Bouira,2017/2018.
- [22] F.Chaueikani : « *Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétique pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégré* ». Thèse de doctorat, université jean monnet de saint-étienne, 2008.

- [23] L. Yang : « *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu* ». École Doctorale sciences pour l'ingénieur thèse de doctorat, L'université de la littorale côte d'opale, 21 septembre 2012.
- [24] A. Bellel : « *Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma* ». Thèse de Doctorat d'état en Electronique, Option Composants, Université de Constantine, 2004.
- [25] S. Petit-Boileau : « *Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre* ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2003.
- [26] M. D. Mirouse : « *L'apport de l'infrarouge à l'analyse* ». Société THERMO Optek, Nicolet, France AVH Association- 5 th Symposium- Reims, March 1998.
- [27] J. Bosson et J. Guilton : « *Manipulations d'électrochimie* ». MASSON, 1972.
- [28] R. Idjemarene, D. Sekkai : « *Optimisation des réseaux de contraintes qualitatives temporelles* » Doctoral dissertation, UMMTO, 2017.
- [29] T. BANOUEH, D. AOUN : « *Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating* ». Doctoral dissertation, Université Akli Mouhand Oulhadj-Bouira, 2018.
- [30] C. Audrey : « *Elaboration et caractérisation de film nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co2* ». Thèse de doctorat, université de Toulouse France, 2012.
- [31] K. Asfardjani : « *Membranes modifiées superficiellement par traitement plasma* ». Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°944, 1991.
- [32] J. Sarlaboux : « *Etude de l'évolution des propriétés du polypropylène Bi étiré, Après un traitement par décharges électriques* ». Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°859, 1983.
- [33] E. Darque-Ceretti, E. Felder : « *Adhésion et adhérence* ». Collection Sciences et Techniques de l'ingénieur dirigée par Suzanne LAVAL, CNRS EDITION, Paris, 2003.
- [34] H. Guézénoc : « *Contribution à l'étude de l'adhérence acier/polymère par la mise en œuvre de traitements de surfaces par plasma froid basse fréquence (2.5 kHz)* ». Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, 1994.

- [35] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni: « *Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion* ». International Journal of Adhesion & Adhesives 24, PP 163-170, 2004.
- [36] M.Matsunaga, P.J.Whitney:« *Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation*».Polymer Degradation and Stability 70, PP 325-332, 2000.
- [37] Z. Ghorannevis, M. T. Hosseinejad, M. Habibi, P. Golmahdi: « *Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films*». J Theor Appl Phys 9, PP 33–38, DOI 10.1007/s40094-014-0157-1, 2015.
- [38] S.Benramache, B. Benhaoua: «*Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique*». Superlattices and Microstructures ,vol. 52, PP 1062–1070, 2012.
- [39] C. C Vidyasagar, Y. A. Naik, T. G. Venkatesh, &R. Viswanatha:«*Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles* ». Powder technology, Vol.214, No.3, PP. 337-343, 2011.
- [40] C. C Vidyasagar, Y. A. Naik, T. G. Venkatesh, &R. Viswanatha: «*Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of CuO nanoparticles*». Nano-Micro Letters, Vol.4,No.2, PP.73-77,2012.

# Annexes

---

## Name and formula

Reference code:	00-045-0937
Mineral name:	Tenorite, syn
Compound name:	Copper Oxide
PDF index name:	Copper Oxide
Empirical formula:	CuO
Chemical formula:	CuO

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15

a (Å):	4.6853
b (Å):	3.4257
c (Å):	5.1303
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.5490
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.51
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.45
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	81.20
Z:	4.00

RIR:	2.50
------	------

## Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Corrosion Educational pattern Forensic Inorganic Mineral Superconducting Material
Quality:	Star (S)

# Annexes

---

## Comments

Color: Black  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Black  
Sample Source or Locality: Sample obtained from Fisher Scientific  
Sample Preparation: Sample annealed for 72 hours at 900 C. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 4.8%. Validated by calculated pattern  
Additional Patterns: To replace 00-041-0254  
Deleted Or Rejected By: Deleted by 002 and -111 reflections are not split; WFM 10/95  
Additional Patterns: See ICSD 67850 (PDF 01-080-0076).

## References

Primary reference: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1991)  
Structure: *J. Solid State Chem.*, **89**, 184, (1990)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	-1	1	0	2.75300	32.497	8.0
2	0	0	2	2.52700	35.496	100.0
3	1	1	1	2.32300	38.731	91.0
4	2	0	0	2.31000	38.958	28.0
5	-1	1	2	1.96140	46.249	2.0
6	-2	0	2	1.86730	48.727	20.0
7	1	1	2	1.77690	51.381	1.0
8	0	2	0	1.71280	53.453	6.0
9	2	0	2	1.58050	58.337	9.0
10	-1	1	3	1.50580	61.535	15.0
11	0	2	2	1.41840	65.787	8.0
12	-3	1	1	1.40960	66.250	11.0
13	1	1	3	1.37850	67.945	9.0
14	-2	2	0	1.37590	68.091	11.0
15	3	1	1	1.30380	72.429	5.0

## Annexes

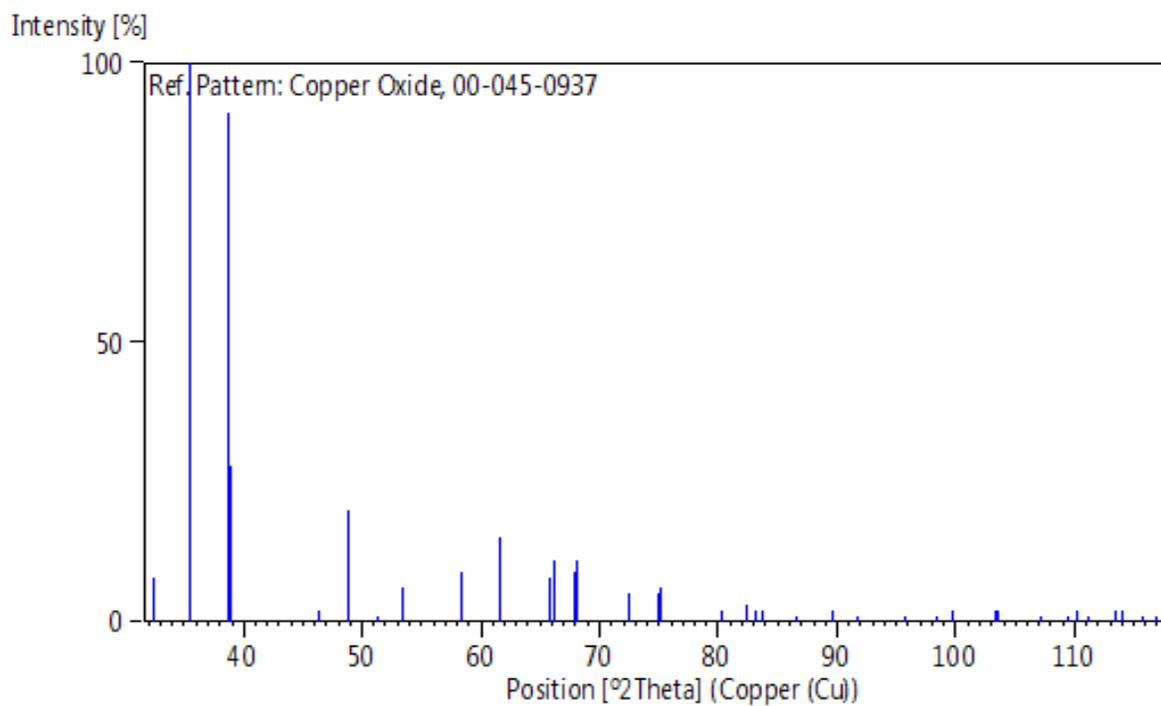
---

16	0	0	4	1.26490	75.032	5.0
17	-2	2	2	1.26210	75.227	6.0
18	-2	0	4	1.19610	80.183	2.0
19	-3	1	3	1.16970	82.378	3.0
20	2	2	2	1.16130	83.105	2.0
21	4	0	0	1.15510	83.652	2.0
22	-4	0	2	1.12350	86.570	1.0
23	-1	3	1	1.09200	89.724	2.0
24	1	3	1	1.07400	91.652	1.0
25	2	0	4	1.03920	95.675	1.0
26	0	2	4	1.01750	98.410	1.0
27	3	1	3	1.00690	99.818	2.0
28	-1	1	5	0.98160	103.393	2.0
29	-2	2	4	0.98070	103.526	2.0
30	-4	2	0	0.95770	107.090	1.0
31	-1	3	3	0.94370	109.423	1.0
32	-4	2	2	0.93940	110.168	2.0
33	-4	0	4	0.93350	111.212	1.0
34	1	1	5	0.92070	113.575	2.0
35	-3	3	1	0.91860	113.976	2.0
36	1	3	3	0.90990	115.682	1.0
37	-5	1	1	0.90370	116.944	1.0

### **Stick Pattern**

# Annexes

---



## Annexe B

---

### Name and formula

Reference code:	98-005-3322
Mineral name:	Cuprite
Compound name:	Cuprite
Common name:	Cuprite
Chemical formula:	Cu <sub>2</sub> O <sub>1</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	P n -3 m
Space group number:	224
a (Å):	4.2500
b (Å):	4.2500
c (Å):	4.2500
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.19
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	76.77
Z:	2.00
RIR:	8.22

### Subfiles and quality

Subfiles:	User Inorganic User Mineral
Quality:	User From Structure (=)

### Comments

Creation Date:	01/04/2003
Modification Date:	01/02/2009
Original ICSD space group:	PN3-MS
Cell at 5 GPa:	4.217 (3rd reference)
For 70% site occupancy of O:	R= 0.083. Thin films. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably

## Annexe B

---

correct.  
Structure type: Cu<sub>2</sub>O. Temperature factors available  
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data):  
5-667  
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data):  
01-071-4310  
Compound with mineral name: Cuprite. Electron diffraction (powder)  
Structure type: Cu<sub>2</sub>O  
Recording date: 4/1/2003  
Modification date: 2/1/2009  
Mineral origin: synthetic  
ANX formula: A<sub>2</sub>X  
Z: 2  
Calculated density: 6.19  
R value: 0.094  
Pearson code: cP6  
Wyckoff code: b a  
PDF code: 00-005-0667  
Structure TIDY: TRANS Origin 1/4 1/4 1/4  
Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.  
Publication title: Production and investigation of thin films of Cu<sub>2</sub> O  
ICSD collection code: 53322  
Structure: Cu<sub>2</sub>O  
Chemical Name: Copper(I) Oxide  
Second Chemical Formula: Cu<sub>2</sub> O

### References

Structure: Imamov, R.M.;Pinsker, Z.G., *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, **56**, 127 - 131, (1956)

### Peak list

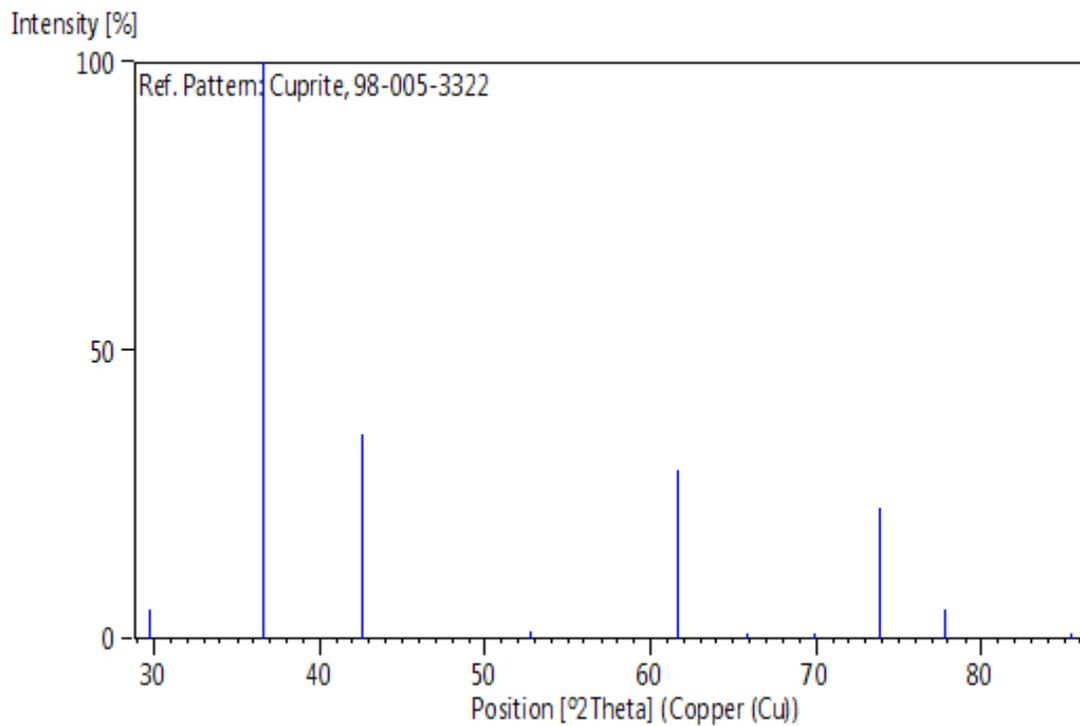
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	3.00520	29.704	5.2
2	1	1	1	2.45374	36.592	100.0
3	0	0	2	2.12500	42.507	35.5
4	1	1	2	1.73506	52.714	1.2
5	0	2	2	1.50260	61.680	29.2
6	1	2	2	1.41667	65.877	0.0
7	0	1	3	1.34397	69.941	0.3
8	1	1	3	1.28142	73.902	22.9
9	2	2	2	1.22687	77.785	5.0
10	1	2	3	1.13586	85.401	0.3

## Annexe B

### Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.25000	0.25000	0.25000	1.3000	1.0000	2a
2	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	1.3000	1.0000	4b

### Stick Pattern



## **Résumé**

Dans ce travail nous avons étudié la mouillabilité des couches minces de CuO par voie Sol-Gel et par la méthode spin coating sur des substrats en verre réalisés durant cette étude. Les échantillons élaborés sont calcinés dans trois températures différentes (350°C, 450°C et 550°C). La caractérisation structurale des couches minces obtenues a été faite par l'étude de la mouillabilité des surfaces, La diffraction des rayons X (DRX), la Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la caractérisation morphologique a été faite par la microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude de la mouillabilité des surfaces permet de mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface. La DRX a montré que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température influence et provoque une meilleure cristallisation des couches mince. La caractérisation par MEB a montrée l'état de surface des couches élaborées ainsi que la taille des grains et l'épaisseur. Enfin, la spectroscopie infrarouge (FTIR) Pour mieux cerner l'influence de recuit sur la composition du matériau déposé.

**Mots clé :** CuO, Sol-Gel, Mouillabilité, Couche mince, Spin Coating .

## **Abstract**

In this work we studied the wettability of thin CuO layers by Sol-Gel route and by the spin coating method on glass substrates carried out during this study. The samples produced are calcined at three different temperatures (350 ° C, 450 ° C and 550 ° C). The structural characterization of the thin layers obtained was made by the study of the wettability of surfaces, X-ray diffraction (XRD), Characterization by infrared spectroscopy (FTIR), the morphological characterization was made by electron microscopy at scanning (SEM). The study of the wettability of surfaces allows measurement of the contact angle and measurement of the surface energy. XRD has shown that films are highly textured and that increasing temperature influences and causes better crystallization of thin films. The SEM characterization showed the surface finish of the layers produced as well as the grain size and thickness. Finally, infrared spectroscopy (FTIR) to better understands the influence of annealing on the composition of the deposited material.

**Keywords:** CuO, Sol-Gel, Wettability, Thin film, Spin Coating.

## ملخص

درسنا في هذا العمل قابلية ترطيب طبقات النحاس الرقيقة بطريقة Sol-Gel وطريقة الطلاء الدوراني على ركائز الزجاج التي أجريت خلال هذه الدراسة. يتم تحميص العينات المنتجة في ثلاث درجات حرارة مختلفة (350 درجة مئوية ، 450 درجة مئوية و 550 درجة مئوية). تم إجراء التوصيف الهيكلي للطبقات الرقيقة من خلال دراسة قابلية البلل للأسطح، حيود الأشعة السينية (DRX) ، التوصيف عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، تم إجراء التوصيف المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني في المسح (MEB). تسمح دراسة قابلية الأسطح للبلل بقياس زاوية التلامس وقياس طاقة السطح. أظهر (DRX) أن الأغشية ذات نسيج عالٍ وأن زيادة درجة الحرارة تؤثر وتسبب تبلورًا أفضل للأغشية الرقيقة. أظهر توصيف (MEB) تشطيب السطح للطبقات المنتجة وكذلك حجم الحبيبات وسمكها. أخيرًا ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لفهم تأثيرا لتلدين بشكل أفضل على تكوين المادة المترسبة.

الكلمات الرئيسية : Sol-Gel , CuO , قابلية البلل , غشاء رقيق , طلاء بالدوران.