

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département : Génie Electrique

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**Abdelkader kahina**

**Demdoum leila**

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

Filière : **GENIE BIOMEDICALE**

Option : **Instrumentation biomédicale**

**Thème :**

**Dépôt de films minces par la technique spin-Coating, obtenues par  
voie sol-gel**

Devant le jury composé de :

Mr MOUDACHE	MAA	UAMOB	Président
Mr BOUGHAROUAT ALI	MCB	UAMOB	Encadreur
Mr MADI	MCB	UAMOB	Examineur
Mr TOUAFEK	MAA	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2018/2019

## Remerciements

*Nous souhaitons manifester nos sincères remerciements à :  
Allah le tout puissant, qui nous a guidés pour accomplir ce travail*

*Nos deux familles pour leurs compréhensions et pour leurs conseils qu'ils n'ont cessés de nous prodiguer nos vifs remerciements accompagnés de toute notre gratitude vont  
notamment*

*à notre encadreur Mr A. BOUGHAROUAT, de nous avoir proposées ce sujet et de nous avoir encadrées, nous le reconnaissons pour leur entière disponibilité et surtout pour la confiance qu'il nous a accordée pour réaliser ce travail. Nous espérons être dignes de la confiance qu'elles ont placées en nous.*

*Nous remercions aussi Mr N. TOUKA, docteur à l'Université de Bouira, département physique qui nous a aidé et ces judicieusement suivi durant toute la période de notre stage  
au niveau du laboratoire*

*Nous tenons à remercier chacun des membres de jury pour nous avoir fait l'honneur  
d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Nous tenons aussi à remercier les techniciens et les techniciennes du laboratoire de chimie.  
Leurs gentillesse, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs ont été des facteurs qui ont  
largement contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*A tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué par leurs conseils, leurs encouragements  
et leurs amitiés, à l'édification de ce projet.*

*Je remercie toutes les personnes qui, d'une quelconque manière, m'ont apporté leur amitié,  
leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que je puisse  
mener à terme ce travail.*

*« Louange à ALLAH, le seul et unique »*

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :*

*À mon cher père moussa pour son soutien moral, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour d'amitié qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.*

*À ma chère mère Houria qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, Ses prières m'ont accompagné tout le long de mes études. que Dieu me les gardes*

*À mes sœurs et frères: rafik, mazigh ,fatiha, karima, wissam, saadia qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études*

*A mes nièces et mes chouchou d'amour: soundous, hind, ali, abdesallam*

*A mon très cher fiancé : massinissa qui est la source d'amour et de ma réussite pour son encouragement et son soutien.*

*Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail*

*kahina*

---

## TABLE DES MATIERES

---

<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 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications**

<b>1.1. Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Généralité sur les couches minces.....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Définition de couche mince .....	3
1.2.2. Intérêt des couches minces .....	3
1.2.3. Nature des couches minces.....	4
1.2.4. Structures des couches minces .....	4
1.2.5. Applications des couches minces .....	4
<b>1.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces .....</b>	<b>5</b>
1.3.1. Processus chimique (sous vide) (CVD).....	6
1.3.1. a. Les étapes de la déposition CVD .....	7
1.3.1. b. Les principaux avantages de cette technique .....	7
1.3.1. c. Les inconvénients.....	8
1.3.1. d. Les différents des procédées CVD.....	8
1.3.1. e. Exemples de la technique CVD .....	8
1.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [4]. .....	9
1.3.2. a. Exemples de la technique PVD.....	10
<b>1.4. Le procédé Sol-Gel .....</b>	<b>11</b>
1.4.1. Principe et description du procédé Sol-Gel [16]. .....	11
<b>1.5. La méthode spin -coating pour élaborer des couches minces .....</b>	<b>12</b>
<b>1.6. L'oxyde de cuivre (CuO) .....</b>	<b>13</b>
1.6.1. Les propriétés structurales du CuO .....	13
1.6.2. Les propriétés physiques du CuO .....	14

1.6.3. Propriétés électriques d'oxyde cuivrique .....	14
<b>1.7. Conclusion.....</b>	<b>15</b>
<b>Références.....</b>	<b>16</b>

## Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

<b>2.1 Introduction. ....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Elaboration des couches minces par la méthode spin coating. ....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Processus et étapes du dépôt des couches minces .....	18
2.2.2 Procédure chimique d'élaboration des couches minces .....	20
2.2.2.1 Le choix du substrat .....	20
2.2.2.2 Nettoyage des substrats.....	20
2.2.2.3 Préparation de la solution pure .....	21
2.2.2.4. Dopage des semi-conducteurs.....	22
2.2.3. Traitement thermique .....	24
2.2.3.1. Séchage .....	24
2.2.3.2. Recuit .....	25
<b>2.3 Techniques de caractérisation.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [5]. ....	26
2.3.2 Caractérisation structurale .....	28
2.3.3 La caractérisation morphologique .....	30
2.3.4 La caractérisation optique.....	31
<b>2.4 Conclusion.....</b>	<b>34</b>
<b>Références.....</b>	<b>35</b>

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Les techniques de caractérisation .....</b>	<b>36</b>
3.2.1 La caractérisation structurale .....	36
3.2.1.1 La diffraction des rayons X (DRX) .....	36
3.2.1.2. Détermination de la taille du grain.....	39
3.2.2 La caractérisation morphologique .....	40
3.2.3 La caractérisation optique.....	41
3.2.3.1 La spectroscopie Raman .....	41
3.2.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	43
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<b>Références.....</b>	<b>45</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>46</b>
<b>Annexe</b>	
<b>Résumé</b>	

## Listes des figures

### Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications

<i>Figure 1.1</i> : dépôt d'une couche mince sur un substrat .....	3
<i>Figure 1.2</i> : Techniques de dépôt des couches minces .....	6
<i>Figure 1.3</i> : montre le dépôt chimique CVD .....	6
<i>Figure 1.4</i> : Illustration des diverses étapes du procédé CVD .....	7
<i>Figure 1.5</i> : Etapes du procédé du dépôt de la phase gazeuse-surface solide .....	9
<i>Figure 1.6</i> : Schéma général d'une chambre d'évaporation sous vide. ....	10
<i>Figure 1.7</i> : Le procédé Sol-Gel. ....	12
<i>Figure 1.8</i> : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette.....	12
<i>Figure 1.9</i> : Structure cristalline de CuO. Les atomes d'oxygène (grandes sphères rouges) et les atomes de Cu (petites sphères jaunes) .....	13

---

### Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse

<i>Figure 2.1</i> : Etape de la formation de la couche mince par spin coating.....	18
<i>Figure 2.2</i> : Représente dépôt de la solution sur le substrat .....	19
<i>Figure 2.3</i> : Représente une rotation : (a) Accélérée du substrat (Spin –up), (b) vitesse constante du substrat (Spin- Off) .....	19
<i>Figure 2.4</i> : Solution est délattée sur la surface de film mince .....	19
<i>Figure 2.5</i> : Procédure de nettoyage des substrats .....	21
<i>Figure 2.6</i> : (a) Solution finale sous agitation magnétique (24heurs), (b) solution finale, (c) appareil de spin coating, (d) Couche mince déposée sur un verre (avant le séchage) .....	22

<b>Figure 2.7 :</b> représente l'agitation magnétique d'une solution pure dopées par La .....	23
<b>Figure 2.8 :</b> Film mince après le recuit: (a) (La) de 5%, (b) (La) de 7% .....	24
<b>Figure 2.9 :</b> (a) Etuve utilisée pour le séchage (Memmert UN55- 53L), (b) Séchage des films minces.....	25
<b>Figure 2.10 :</b> (a) Four à moufle de marque Nabertherm P330, (b) Recuit des films minces .	26
<b>Figure 2.11:</b> (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser ....	27
<b>Figure 2.12 :</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (marque Jasco FT /IR-4200) .....	27
<b>Figure 2.13 :</b> schéma de diffraction de Bragg .....	29
<b>Figure 2.14:</b> Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....	29
<b>Figure 2.15 :</b> Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger]. .....	30
<b>Figure 2.16 :</b> les types de Raman .....	32
<b>Figure 2.17:</b> Spectromètre de micro-Raman (confocal LabRamH Revolution' de Horiba Jobin Yvon. CDTA d'Alger.....	33
<b>Figure 2.18:</b> Schéma synoptique d'un spectroscopie Raman.....	34

---

### **Chapitre 3 : résultats et discussions**

<b>Figure 3.1 :</b> Evolution des spectres de diffraction des R.X des couches minces du CuO pure ou pour différents pourcentages lanthane: (a) CuO pure, (b) CuO/La 5%, (c) CuO/La 7% ....	37
<b>Figure 3.2 :</b> Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre CuO pure pour différents agrandissement .....	40
<b>Figure 3.3 :</b> Spectre de la spectroscopie Raman pour échantillon CuO pure.....	41
<b>Figure 3.4 :</b> Spectre de la spectroscopie Raman pour échantillon : (a) CuO/La 5%, (b) CuO/La 7% .....	42
<b>Figure 3.5:</b> Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de CuO pure ou dopé avec le lanthane (La) pour différents pourcentages.....	43

---

*Liste des tableaux*

---

**Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et leurs applications**

**Tableau 1.1:** Propriétés physiques de CuO .....14

---

**Chapitre 2 : Dispositif expérimental et moyens d'analyse**

**Tableau 2.1 :** la liste des Produits utilisés pour la préparation de la solution pure.....22

---

**Chapitre 3 : Résultats et discussions**

**Tableau 3.1 :** Taille des grains mesurés par l'équation de Scherrer.....40

---

## Liste des abréviations et symboles

---

- Sol-Gel** : Solution-Gélification.
- nm** : Nanomètres
- µm** : Micromètres
- PVD** : Physical Vapor Deposition.
- CVD** : Chemical Vapor Deposition.
- CuO** : Oxyde de cuivre
- FTIR** : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- tr/min** : Tours par minute.
- mm** : Millimètre.
- °C** : Celsius.
- T°** : Température.
- g** : Gramme.
- Min** : Minute.
- H** : Heure.
- Km** : kilomètre.
- Cm** : Centimètre.
- Cm<sup>2</sup>** : Centimètre carré.
- FWHM**: Full Width at Half Maximum (la mi-hauteur).
- CDTA** : Centre De Technologies Avancées.
- mW** : Mégawatt.
- La** : Lanthane.
- MEB** : Microscopie électronique à balayage.

## Introduction générale

Les nanotechnologies sont basées sur l'utilisation d'unités de matière élémentaires de tailles nanométriques dont l'assemblage permet de créer des dispositifs ayant des propriétés quantiques et offrant la capacité d'une forte intégration dans de petits volumes.

Avec le développement récent de cette dernière, Les nanomatériaux ce sont des matériaux composés de nano-objet (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres) et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques » Plus généralement, les nanotechnologies nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication nécessite des outils et techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire [1,2].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques telles que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition) [3].

L'oxyde de cuivre est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc bon marché, il est utilisé dans d'autres applications telles la photo catalyse, comme capteur de gaz, électro catalyse ...etc. Il est préparé généralement sous forme de couches minces par différentes voies parmi lesquelles la voie sol gel qui offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de nos oxydes.

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces qui ont été préparées par la voie sol gel ,cette étude porte sur la caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur des substrats en verre par la technique spin coating en utilisant une solutions pure avec un précurseur  $\text{CuCl}_2$  ,Dans ce travail on a étudié l'influence de paramètre de dépôt tels que le dopage avec des déférents pourcentage sur les propriétés physiques et structurales des couches.

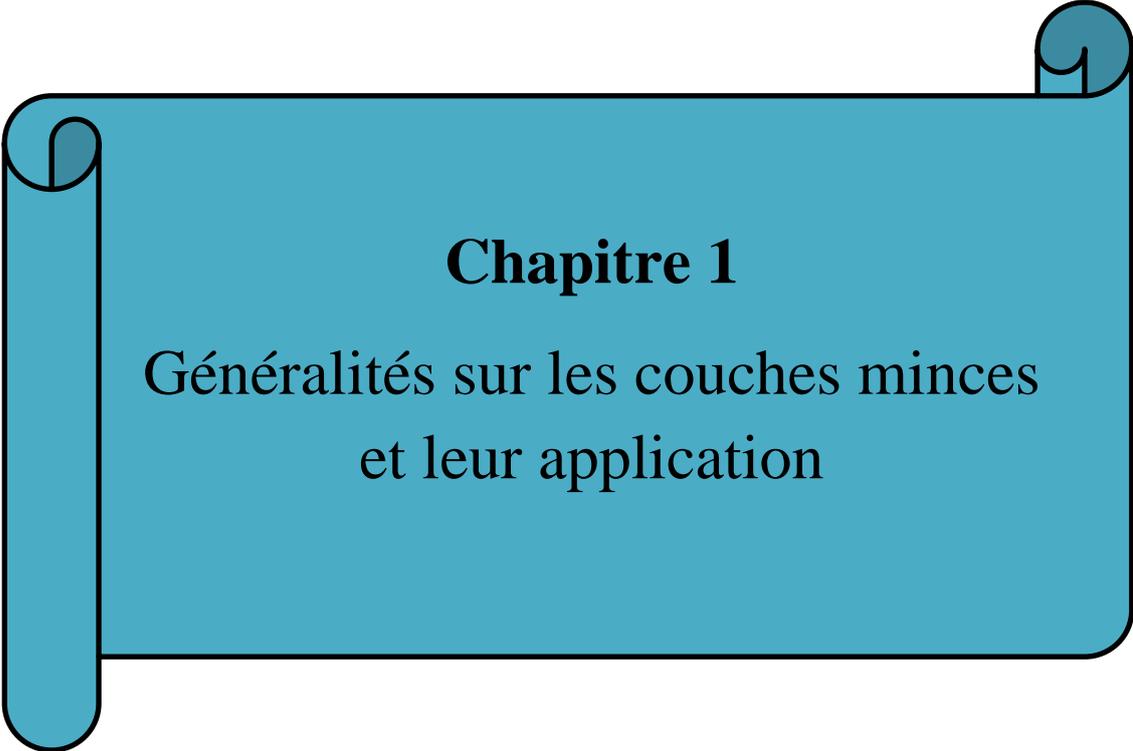
Ce rapport de mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre présente une brève synthèse bibliographique sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces ensuite quelques méthodes de leur dépôt physiques et chimiques, finalement le procédé Sol Gel, ainsi que une notions générales sur l'oxyde de cuivre.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale d'élaboration des couches minces ainsi que nous citons les quatre méthodes de caractérisation utilisées: la spectroscopie Raman et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) puis Diffraction des rayons X (DRX) et morphologique (MEB).

Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisations obtenus et des discussions portant sur ces résultats observés lors de cette étude.

Enfin, Nous terminerons notre étude par une conclusion générale.



# **Chapitre 1**

Généralités sur les couches minces  
et leur application

## Chapitre 1 Généralités sur les couches minces et leurs applications

### 1.1. Introduction

L'objet de ce premier chapitre est la présentation d'une brève synthèse bibliographique sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces ensuite on citera quelques méthodes de leur dépôt physiques et chimiques, on exposera finalement le procédé Sol Gel choisi et on va le détailler.

### 1.2. 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.

#### 1.2.1. Définition de couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs [4].

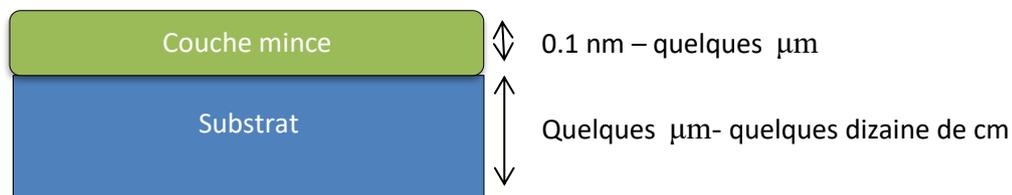


Figure 1.1: dépôt d'une couche mince sur un substrat

#### 1.2.2. Intérêt des couches minces

On peut utiliser une couche mince pour ses propriétés spécifiques ou pour changer les propriétés d'un matériau massif. 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 [4].

### 1.2.3. Nature des couches minces

- Isolante ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_4$ ,  $\text{SiC}$ , ...).
- Métallique (Al, Cr, Au, Ag, ...).
- Semi-conductrice (Si, GaAs, CdTe, ZnO, ...).
- Multicouche [4].

### 1.2.4. Structures des couches minces

- Amorphe.
- Nanocristalline.
- Microcristalline.
- Monocristalline (rarement) [4].

### 1.2.5. Applications des couches minces

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans être exhaustif, le domaine de la mécanique, des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines [5].

- **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 passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- **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...).

- **Mécanique:** revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- **Chimie:** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs [5].

### 1.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces [6].

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration des couches minces. Celles-ci sont réparties en deux grandes familles :

- Les méthodes physiques.
- les méthodes chimiques.

Nous donnons dans la figure 1.2, un schéma représentant toutes ces méthodes d'élaboration.

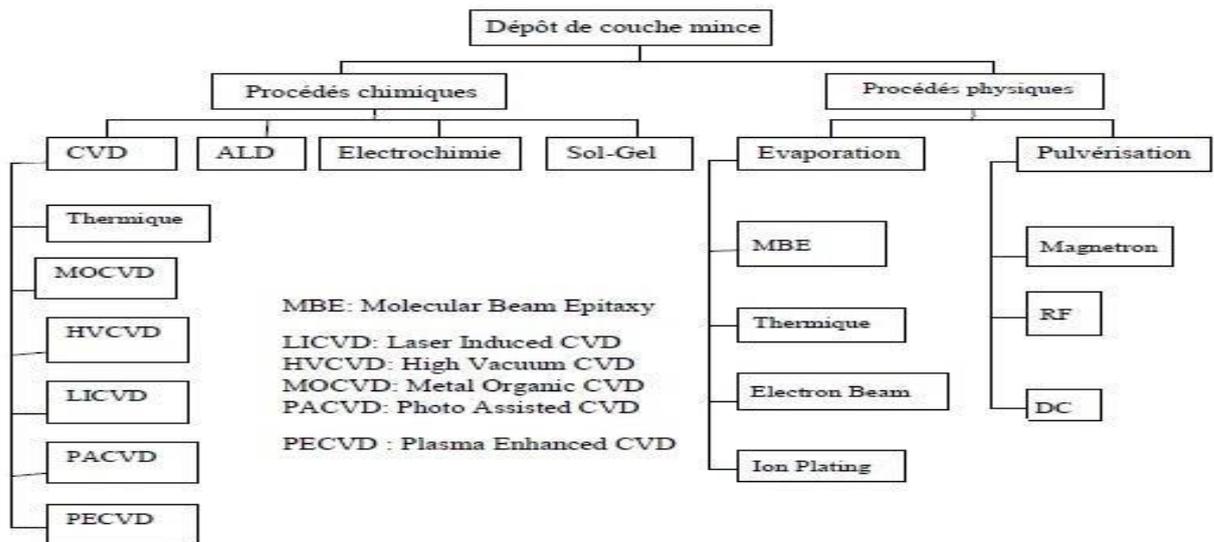


Figure 1.2. : Techniques de dépôt des couches minces [7].

### 1.3.1. Processus

chimique

(sous vide) (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) « *Chemical Vapor Deposition* » est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

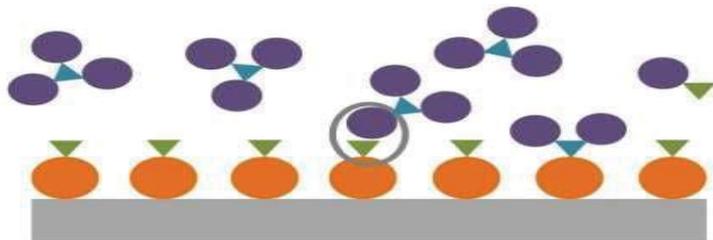


Figure 1.3 : montre le dépôt chimique CVD [13]

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats.

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [8].

Tout système de CVD, quel que soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- ❖ Un système d'alimentation en vapeur(s) de précurseur(s).
- ❖ Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage de substrat).
- ❖ Un système de traitement des effluents gazeux [8].

### 1.3.1. a. Les étapes de la déposition CVD

La déposition par les procédés CVD suit les étapes suivantes :

- Diffusion du réactif vers la surface du substrat.
- L'adsorption du réactif.
- La réaction chimique.
- La désorption des gaz produits.
- Diffusion des gaz hors de la surface du substrat [9].

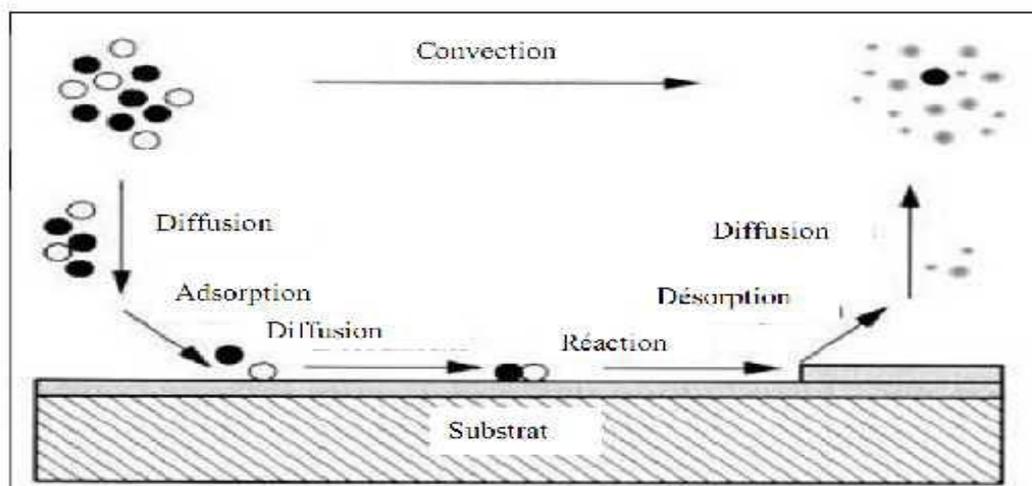


Figure 1.4 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD [7].

### 1.3.1. b. Les principaux avantages de cette technique [10,11].

- ❖ permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit.
- ❖ pouvoir contrôler la composition durant le dépôt.
- ❖ réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

- ❖ facilité de mise en œuvre.

### 1.3.1. c. Les inconvénients [10].

- ❖ donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

### 1.3.1. d. Les différents des procédés CVD

Il existe plusieurs types de dépôt CVD :

- Le dépôt par OMCVD (Organo-Metallic CVD).
- Le dépôt par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Déposition)
- Le dépôt LCVD « Laser Enhanced Chemical Vapor Déposition » : CVD assistée par Laser
- Le dépôt PECVD « Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition » : CVD assistée par Plasma.

### 1.3.1. e. Exemples de la technique CVD

- **Dépôt de couches minces par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)**

L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicaux ....etc.). Ces espèces réactives vont être générées à travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres [12]. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure. La figure I.07 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymère à partir d'une vapeur d'organométallique.

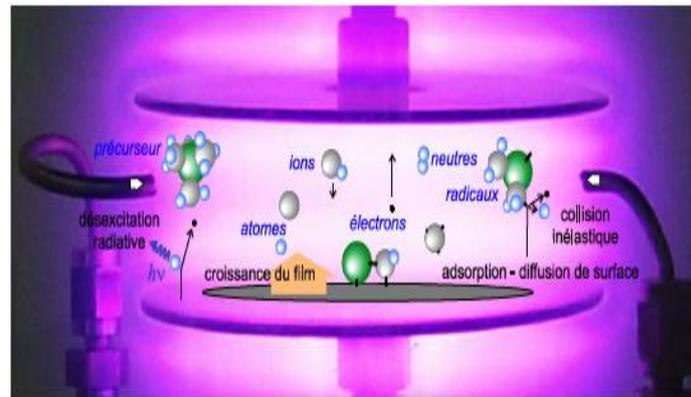


Figure 1.5: Etapes du procédé du dépôt de la phase gazeuse-surface solide [13].

Les principales étapes qui mènent à la croissance d'un film sont :

- ❖ un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs.
- ❖ Transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ❖ Adsorption de ces réactifs sur la surface sous le flux d'ions.
- ❖ Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ❖ Désorption des produits secondaires volatils.
- ❖ Transport et évacuation des produits gazeux.

### 1.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [4].

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [14]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

Exemples de la technique physique de dépôt :

- Evaporation thermique sous vide.
- Epitaxie par jets moléculaires.

- Pulvérisation cathodique.
- Dépôt par laser pulsé.

### 1.3.2. a. Exemples de la technique PVD

- **Principe de l'évaporation thermique sous vide** [4].

La technique de dépôt de couches minces par évaporation thermique sous vide est basée sur le principe de :

- L'évaporation dans une enceinte sous vide d'un matériau initialement sous forme solide par l'intermédiaire d'un chauffage.
- Le transport de vapeurs du matériau jusqu'au substrat.
- La condensation des atomes du matériau évaporés sur un substrat.

Le transport des atomes du matériau évaporés se fait sous l'effet de l'énergie transmise par le creuset jusqu'à la température d'ébullition du matériau à évaporer. Ce transport est facilité par le vide poussé régnant dans l'enceinte.

Pour que les atomes évaporés se propagent en ligne droite jusqu'à la surface du substrat, leur libre parcours moyen doit être de plusieurs centimètres et surtout supérieur à la distance qui sépare le substrat de la source où est placé le matériau à évaporer (le dépôt est directionnel).

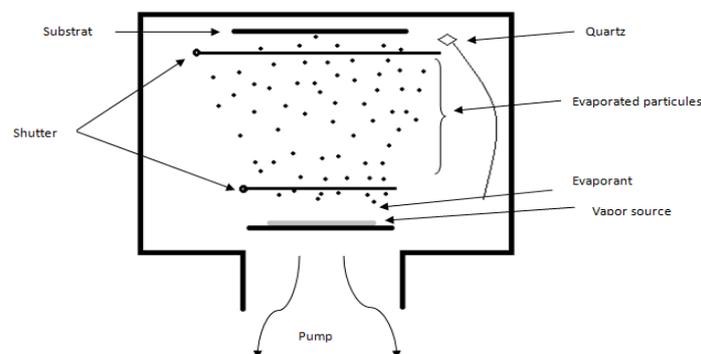


Figure 1.6 : Schéma général d'une chambre d'évaporation sous vide.

Sur la figure 1.6, le shutter (ou écran) qui est mobile en rotation et parfois en translation, sert à faire écran contre les espèces qui s'évaporent en premier et qui sont généralement des impuretés (humidité, hydrocarbures, ...). Il peut également servir comme écran thermique ou pour réaliser des dépôts flash. Le quartz placé à l'intérieur de l'enceinte le

plus proche possible du substrat, sert à mesurer l'épaisseur du film déposé (QCM ou Quartz Crystal Microbalance).

#### 1.4. Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. La technique de « Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélification elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 C). 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 [15].

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.

##### 1.4.1. Principe et description du procédé Sol-Gel [16].

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification il Consiste tout d'abord en :

- La mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état(Gel).
- Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (aérogel).

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) éventuellement, un traitement thermique –recuit.

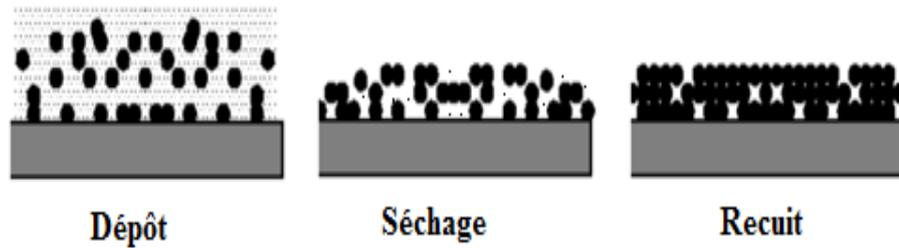


Figure 1.7 : Le procédé Sol-Gel.

### 1.5. La méthode spin -coating pour élaborer des couches minces

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure 1.8.

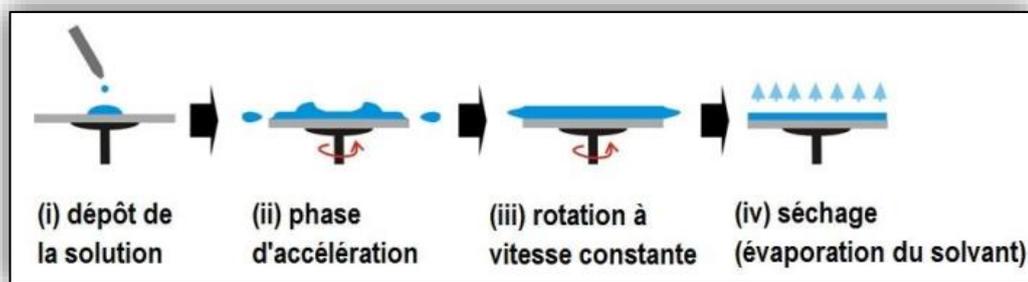


Figure 1.8 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de tournette [16].

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 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.

- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

Afin d'obtenir une couche solide, on utilise généralement un solvant assez volatil qui s'évapore au moins partiellement pendant l'opération. Il est également possible de passer le dépôt à l'étuve, pendant quelques minutes, à une température avoisinant les 100°C pour achever l'évaporation de solvant résiduel.

## 1.6. L'oxyde de cuivre (CuO)

### 1.6.1. Les propriétés structurales du CuO [17].

L'oxyde cuprique (CuO) est un semi-conducteur étroit de type p avec une structure cristalline monoclinique. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$  (figure 1.9). 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.

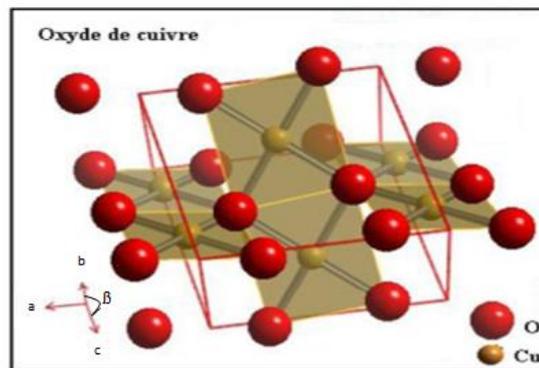


Figure 1.9 : Structure cristalline de CuO. Les atomes d'oxygène (grandes sphères rouges) et les atomes de Cu (petites sphères jaunes)

### 1.6.2. Les propriétés physiques du CuO

Quelques propriétés physiques de CuO sont représentées dans le Tableau 1.1.

Densité	$\rho = 6,32 \text{ g/cm}$
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de la maille à la température ambiante	$a = 4.69 \text{ \AA}$ , $b = 3.42 \text{ \AA}$ , $c = 5.13 \text{ \AA}$ , $\beta = 99.54^\circ$
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'électron de la bande de Conduction	0.16-0.46 $m_e$
Masse du trou de la bande de valence	0.54-3.7 $m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 $\text{\AA}$
Longueur de la liaison O-O	2.62 $\text{\AA}$
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 $\text{\AA}$
Largeur de la Bande interdite à la température ambiante ( $E_g$ )	1.2 eV

Tableau 1.1. : Propriétés physiques de CuO [17].

### 1.6.3. Propriétés électriques d'oxyde cuivrique

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 [18].

## 1.7. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les notions générales des couches minces et leurs méthodes d'élaborations (CVD, PVD).

Nous avons présenté également la technique utilisée dans ce mémoire et qui est la Sol-Gel et la technique de dépôt c'est que (spin coating).

Enfin, quelques généralités sur les propriétés de l'oxyde cuivrique ont été également introduites.

## Références

- [1] Ayman Altaweel « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique » Université de Lorraine, année 2014.
- [2] Professeur tuteur : Pierre DAVOUST « Les nanomatériaux » institut universitaire de technologie, LE MOROUX Gwenaëlle MOY Romain , Année 2009/2010
- [3] T. Brouri, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [4] S.SAHLI, nanotechnologie, notes de cours. Université des frères Mentouri Constantine, 30 p.
- [5] Hayat BERKANE, « *ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVÊTEMENTS DURS Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N* », Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantin.
- [6] Assoul Khoula, Aguaguena Rabab, « *Préparation des Couches Minces de Sulfure de Cuivre (Cu<sub>2</sub>S) par Bain Chimique et Etude de Leurs Propriétés Optiques et Structurelles* », Mémoire de master, Université Larbi ben M'hidi, Oum el Bouaghi, (2018).
- [7] : ATTALLAH MOURAD, « Elaboration et caractérisation des couches minces D'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, (2010).
- [8] : Kenza KAMLI, le diplôme de Magister, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain »

[9] : BARIR Rafia «Etude de propriétés thermiques en phase gazeuse lors de la déposition dans les procédés LCVD », UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE ET DES SCIENCES DE LA MATIERE MASTER ACADEMIQUE.

[10]: Abdellah MOUSTAGHFIR « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate », UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL (U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique, Numéro d'Ordre : D.U. 1540 , N°: 434 , Soutenue le 25 novembre 2004.

[11] : Amina BEJAOUI, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » , l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage,

[12] Kihel Mouloud, "*Etude des propriétés physico-chimiques et diélectriques des films minces déposés par plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS*", thèse de Magister en électronique, Université Méntouri-Constantine, (2006).

[13] Vincent Rouessac, "*Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées  $\alpha$ -SiOXY:H et autres membranes poreuses*", thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2007).

[14] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).

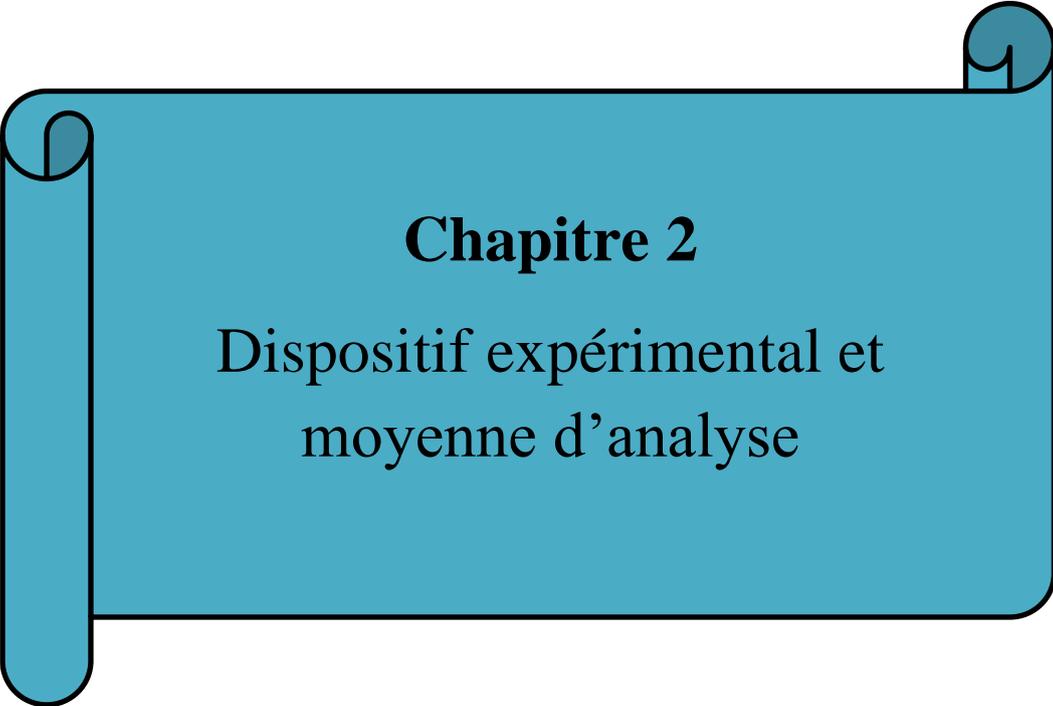
[15] « Les matériaux d'évaporation » [en ligne]. <https://www.neyco.fr/page/les-materiaux-devaporation> (consulté le 18/04/2018).

[16] : Mr. MAACHE Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ».thèse DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, année: 16/03/ 2014.

[17] : TOUATI Kenza, « Caractérisation par spectroscopie IR des complexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III », Mémoire de Master, Université A. MIRA - Bejaïa

Année: 04/07/2017.

[18] BANOUH Tarek, AOUN Dyhia « Elaboration des couches minces par le Procédé Sol Gel type Spin Coating », Université Bouira, Mémoire Master, Année : 2017/2018.



## **Chapitre 2**

Dispositif expérimental et  
moyenne d'analyse

## Chapitre 2 Dispositif expérimental et moyens d'analyse

### 2.1 Introduction.

Dans ce chapitre, tout d'abord nous allons décrire les Processus et les étapes du dépôt des couches minces qu'on a réalisé durant notre travail. Ensuite nous présentons les protocoles expérimentaux permettant l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) et dopage de semi-conducteurs par la voie Sol-Gel.

Enfin, nous présenterons les trois techniques de caractérisation utilisée : la spectroscopie Raman pour analyser le type, la structure de la couche mince (CuO) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) puis la diffraction des rayons X (DRX).

### 2.2 Elaboration des couches minces par la méthode spin coating.

Les couches minces de l'oxyde cuivrique (CuO), l'objet de notre étude, sont élaborées en milieu liquide par voie Sol-Gel. Le processus que nous avons retenu est le Spin Coating.

#### 2.2.1 Processus et étapes du dépôt des couches minces [1].

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales :

- dépôt de la solution sur le substrat.
- rotation accélérée du substrat (Spin –up).
- rotation à vitesse constante (Spin- Off)
- Après l'évaporation du solvant, la taille finale du film est enfin atteinte.

Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par Spin Coating sont illustrées sur la figure 2.1

Dispersion de  
Hydrolyse

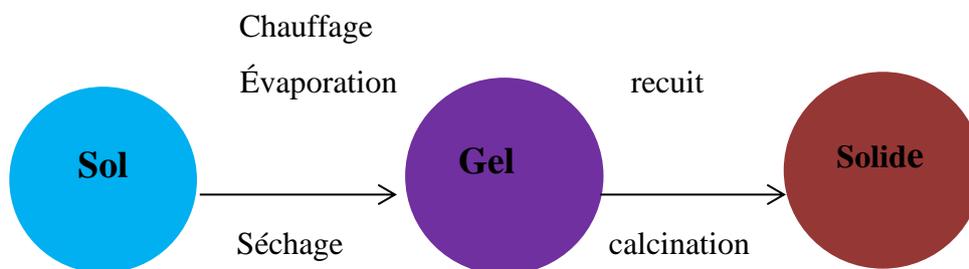


Figure 2.1 : Etapes de la formation de la couche mince par Spin Coating.

Les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions

- Vitesse de rotation égale à 2800 tours/min.
- Temps de rotation : 30 secondes.
- Température de séchage égale à 100°C.
- Temps de séchage égal à 10 minutes.
- Nombre de couches : 3.



Figure 2.2 : Représente dépôt de la solution sur le substrat

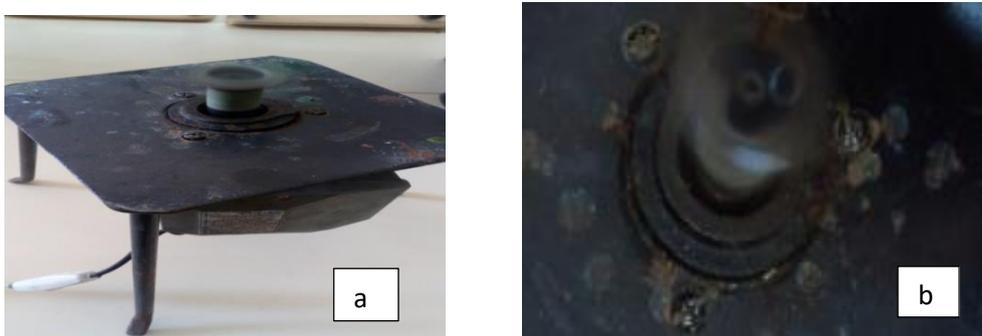


Figure 2.3 : Représente une rotation : (a) Accélérée du substrat (Spin –up), (b) vitesse constante du substrat (Spin- Off)



Figure 2.4 : Solution est délattée sur la surface de film mince

### 2.2.2 Procédure chimique d'élaboration des couches minces

Nous avons utilisé dans notre travail au sein de laboratoire pour élaborés les couches minces les éléments suivants :

- 09 béchers (250ml, 50ml ,25ml)
- 01 creuset.
- Une pissette.
- Une éprouvette graduée en ml (25ml ,10 ml)
- Une balance électronique.
- 05 plaques chauffantes munies d'une agitation magnétique
- 05 barreaux magnétiques.
- 01 spatule.
- Pince de précision.
- 01 micro pipette.
- Une étuve (de marque Memmert UN55- 53L).
- Un four à moufle (de marque Nabertherm P330)
- 02 verres de montre
- 02 fioles (100 ml, 50 ml)

#### 2.2.2.1 Le choix du substrat

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre [2]. Dans le cadre de ce travail, le type du substrat utilisé est un verre avec dimensions 18 x 24 mm et d'épaisseur de l'ordre de 0,1 mm.

Pour choisir un tel substrat il faut vérifier quelques conditions :

- L'adhérence de la solution avec le substrat.
- Vérifier que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince à déposer par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.
- Etre adéquat avec le recuit nécessaire.

#### 2.2.2.2 Nettoyage des substrats

L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une

mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leurs surfaces. Le traitement se fait chimiquement par un procédé choisi illustré dans la figure xx.

- Plonger ces lames dans un bain de HCL pendant quelque minute afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister sur le substrat.
- Puis immerger dans l'acétone
- Enfin ces substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchées à l'aide d'une étuve pendant un bon moment.

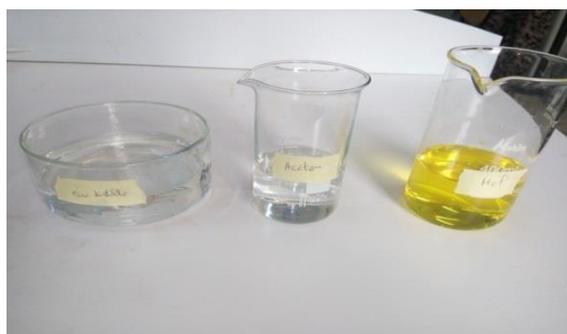


Figure 2.5: Procédure de nettoyage des substrats

### 2.2.2.3 Préparation de la solution pure

Tableau 2.1 : Produits utilisés pour la préparation de la solution.

Produits chimiques	Quantités
Chlorure de cuivre(II) dihydraté (CuCl <sub>2</sub> )	9g
Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	90ml
Glycérol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	0.9ml
Triéthylamine (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N)	3.9ml
Acide hydrochlorique (HCl)	4.5ml
L'eau distillée	13 gouttes

- **Solution**

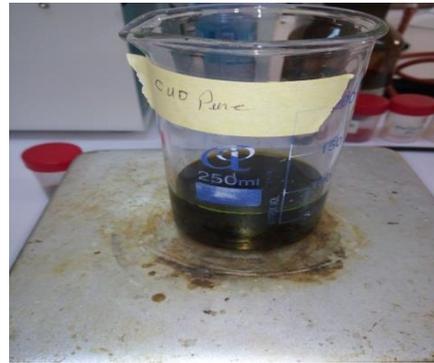
Dans un bécher de 250 ml nettoyer avec un autoclave puis avec HCL ensuite l'acétone et rincée avec l'eau distillé enfin séchés dans un étuve à 80°C, tout d'abord dissous 9g de chlorure de cuivre (II) dihydraté dans un bécher contenant 90ml de méthanol avec une agitation magnétique en ajoutant à cette solution 0.9 ml de glycérol, la quantité de 3.9ml de

triéthylamine (goutte à goutte) et 4,5 de HCl (13 gouttes) plus 13 goutte de l'eau distillée va être ajouter à la solution.

La solution doit être stockée pendant 24h à l'air libre sous agitation magnétique, pendant cette agitation il faut que le bécher soit couvert pour éviter tous les contaminations et l'évaporation de méthanol (figure 2.6).



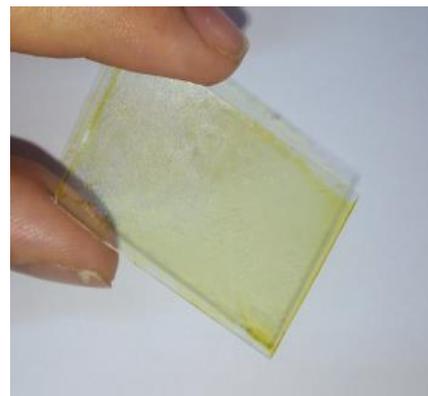
a



b



c



d

Figure 2.6 : (a) Solution finale sous agitation magnétique (24heurs), (b) solution finale, (c) appareil de spin coating, (d) Couche mince déposée sur un verre (avant le séchage)

#### 2.2.2.4. Dopage des semi-conducteurs

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petite quantité à une solution pure le but de modifier et améliorer les propriétés (magnétique, optique, électriques, chimique...). Donc le dopage d'un matériau consiste à introduire dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau.

- **La solution pure dopée par nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) :**

Dans notre expérience nous avons pris 30 ml dans les 60 ml de solution pure CuO puis nous avons réparti le 30 ml de solution pure en deux solution montré dans le protocole ci-dessus :

- **Solution1 :**

15ml de CuO dopé par 0.24g l'acétate de lanthane a 5%

- **Solution2 :**

Le 15ml de CuO dopé par 0.33g l'acétate de lanthane a 7%

- Les deux solutions dopées doit sous agitation pendant 2 heures (figure 2.7).

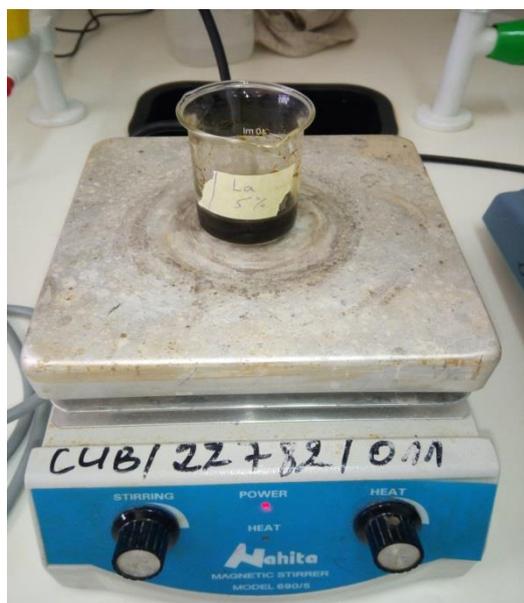
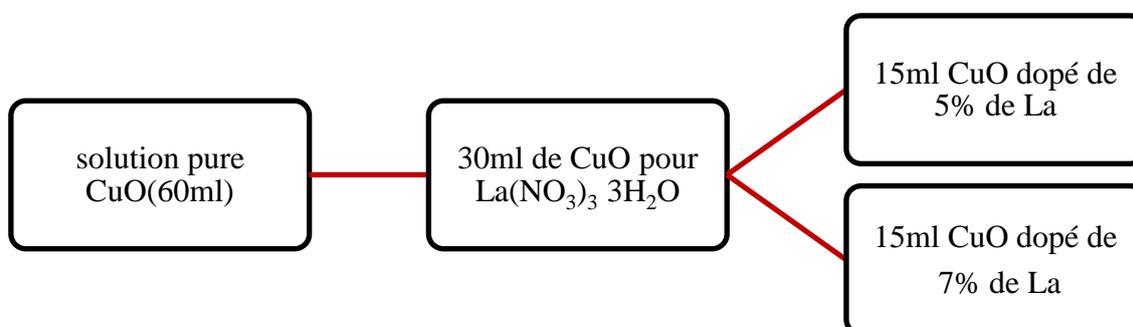


Figure 2.7 : représente l'agitation magnétique d'une solution pure dopées par La à 5% et à 7%



Protocole: la solution pure CuO dopée par  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Les substrats obtenus après le recuit sont montrés dans les figures suivantes :

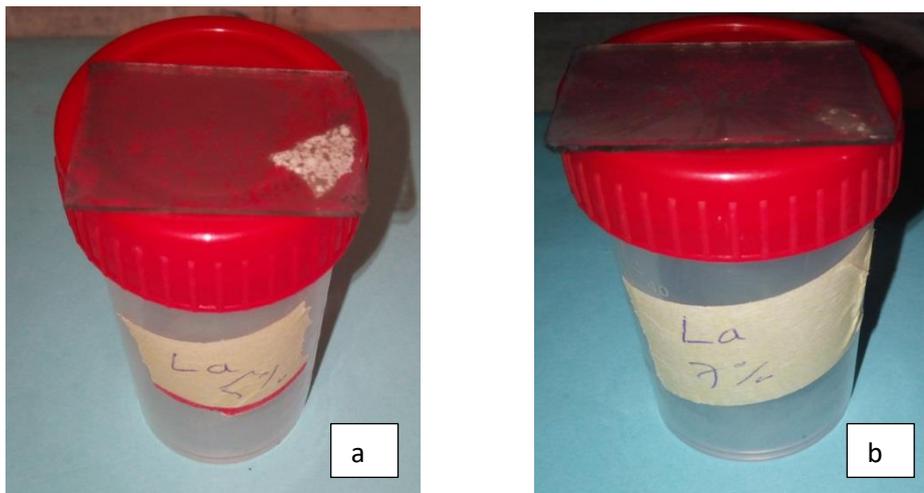


Figure 2.8 : Film mince après le recuit: (a) (La) de 5%, (b) (La) de 7%

### 2.2.3. Traitement thermique

Après le dépôt de notre film mince suivi par deux autres opérations :

- ✓ le séchage
- ✓ le recuit

Les films doivent être séchés dans l'étuve à 100 C° pendant 10 min, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant.

Après le séchage le gel subit un traitement thermique de recuit qu'il permet d'éliminer des espaces organiques à 350°C pendant 2 heures.

#### 2.2.3.1. Séchage

L'opération du séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin par l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide [3].

L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate.

- La présence des pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles [4].

Dans notre expérience, après le dépôt on a effectué le séchage dans une étuve de marque Memmert UN55- 53L (figure xx) pendant 10 minutes à 100°C.



Figure 2.9 : (a) Etuve utilisée pour le séchage (Mettmert UN55- 53L), (b) Séchage des films minces.

### 2.2.3.2. Recuit

Cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [3].

Après le séchage des films on doit les mettre dans un four à moufle (de marque Nabertherm P330) pour le recuit à 350C° pendant 2 heures montré sur la figure suivante :



Figure 2.10 : (a) Four à moufle de marque Nabertherm P330, (b) Recuit des films minces.

## 2.3 Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses dans notre travail on a utilisé 4 type de caractérisation :

- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)
- la spectroscopie Raman (optique)
- la diffraction des rayons X (structurale),
- La caractérisation morphologique (MEB)

### 2.3.1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [5].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

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

- Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé sur un l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.
- Après la traversée de l'interféromètre de Michelson, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.

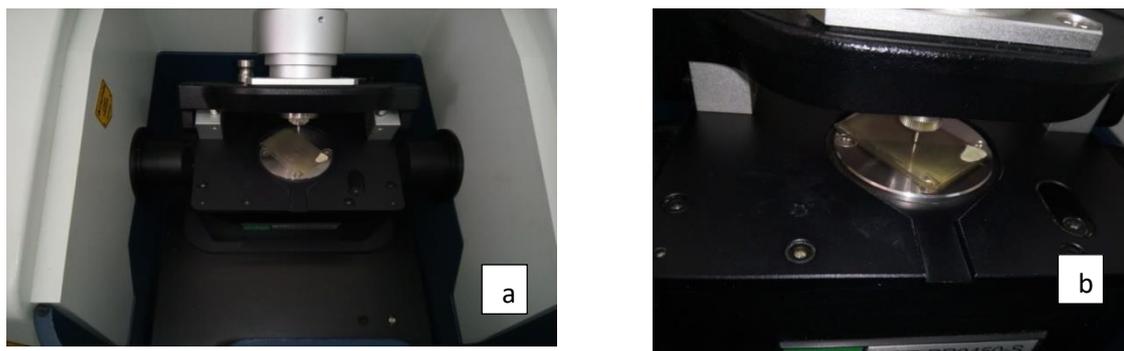


Figure 2.11: (a) l'interféromètre de Michelson, (b) irradiation de l'échantillon à analyser.

Deux modes sont possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.

Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur le détecteur. Après la conversion du signal, un spectre est alors obtenu.

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

Les analyses physico-chimiques des films élaborés ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR du type Jasco FT /IR-4200. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de chimie, Département chimie, Université de Bouira.



Figure 2.12 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier  
(marque Jasco FT /IR-4200)

### 2.3.2 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

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg

la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle. [6]

Comme il est illustré sur la figure 2.13

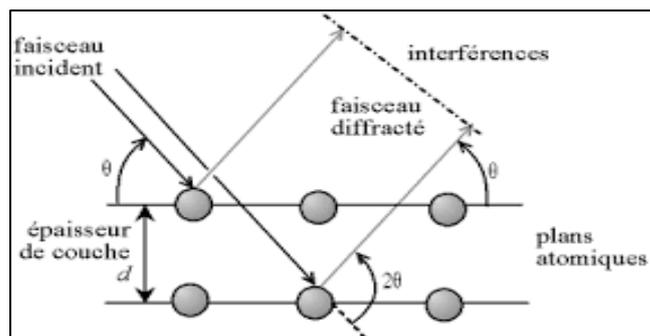


Figure 2.13 : schéma de diffraction de Bragg. [6]



Figure 2.14: Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE  
type D8.

### 2.3.3 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 2.15** : 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 5nm, 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 200 000 fois.

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

### 2.3.4 La caractérisation optique

#### ➤ La spectroscopie Raman [7]

Le Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle mais ne repose pas, contrairement à l'infrarouge moyen et proche, sur l'absorbance d'un échantillon mais sur sa capacité à diffuser de manière inélastique la lumière. Lors de l'excitation par une puissante onde monochromatique (typiquement Laser), le faisceau est dans sa quasi-totalité transmis alors qu'une infime partie de la lumière est diffusée.

Parmi la diffusion de la lumière, on distingue 2 types de signaux :

- **Le signal majoritaire Rayleigh** : représente la diffusion élastique de la lumière. Autrement dit, les photons diffusés dans toutes les directions de l'espace possèdent la même énergie (la même fréquence) que les photons incidents.

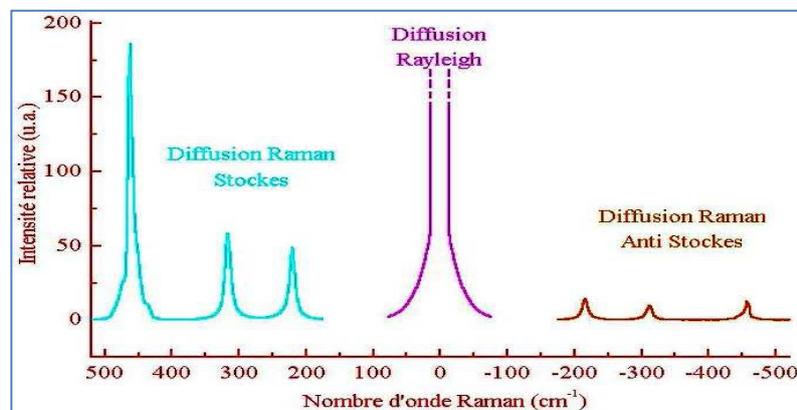
**La diffusion inélastique** : photons diffusés avec changement de fréquence, est minoritaire et correspond à l'effet Raman. Lorsque l'échantillon a absorbé une partie de l'énergie lumineuse, les photons sont alors diffusés avec une énergie moindre que celle des photons incidents et on parle alors d'effet Raman Stokes. En opposition, l'effet Raman anti-Stokes représente les photons diffusés avec plus d'énergie que ceux du Laser. Comme ce phénomène présuppose que la molécule soit dans un état énergétique excité pour céder de l'énergie aux photons.

Donc, on a deux types de Raman :

- **RAMAN stockes** : si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ ) à l'état excité  $E_1$  ( $v=1$ ).

- **RAMAN Anti-stokes** : si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  ( $v=1$ ) à l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ ).

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule. Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante ( $\sim$  d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes.



**Figure 2.16** : les types de Raman. [8]

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectromètre de micro-Raman confocal LabRamH Revolution' de Horiba Jobin Yvon (voir figure 2.21). C'est un appareil qui

Présente une très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs ( $\times 10$ ,  $\times 40$  et  $\times 100$ ), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800, 600 ou 300 traits par mm.

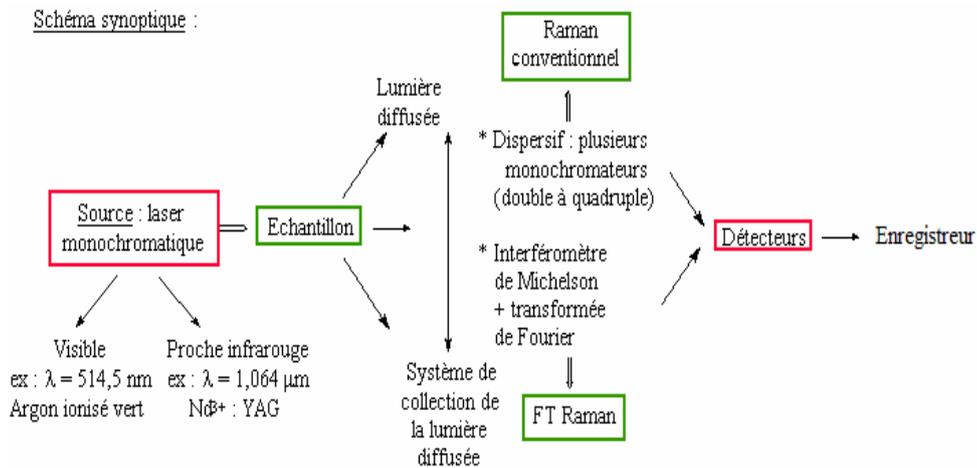


**Figure 2.17: Spectromètre de micro-Raman (confocal LabRamH Revolution' de Horiba Jobin Yvon. CDTA d'Alger).**

Ce spectromètre a été couplé à un microscope Olympus BX41. La puissance du laser de 633 nm était d'environ 17 mW et le spot laser focalisé avait environ 2 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre apparent. En supposant de telles valeurs de diamètre de spot et de puissance laser, nous avons pour le faisceau laser non filtré une irradiation de l'ordre de 100 kW /  $\text{cm}^2$  sur place.

Ce dispositif expérimental est doté d'un système informatique de pilotage. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur...) Sont analysées par le logiciel LabSpec.de Horiba.

Le schéma synoptique du spectroscopie Raman est illustré sur la figure 2.20



**Figure 2.18:** Schéma synoptique d'un spectroscopie Raman. [8]

## 2.4 Conclusion

Nous avons subdivisé ce chapitre en trois parties, la première est consacrée à la technique et la description de l'appareillage Spin-Coater. Nous avons présenté également dans la deuxième partie le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre par la voie Sol-Gel. Enfin, dans la troisième partie nous avons cité les quatre méthodes de caractérisation : structurale (DRX), morphologique (MEB) et optique (spectroscopie Raman).

**Référence :**

[1] : Mr. MAACHE Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ».thèse DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, année: 16/03/ 2014

[2] :Mr : KIRDOUS Arezki ; Mr. BOUCHEKHCHOUKH Athmane" ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE CUIVRE APPLICATION ELECTROCATALYTIQUE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE, Université A. MIRA - Bejaïa - Faculté des Sciences Exactes, année : 02/07/2012

[3]: Dounia ADNANE « Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel »  
UNIVERSITE DE CONSTANTINE, mémoire DE MAGISTER EN PHYSIQUE  
Année 2005.

[4]: BANOUH Tarek, AOUN Dyhia « Elaboration des couches minces par le Procédé Sol Gel type Spin Coating », Université Bouira, Mémoire Master, Année : 2017/2018

[5] : Amina BEJAOUI, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » thèse de DOCTEUR en Sciences pour l'Ingénieur De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage

[6]: MAZOUZ Amira,SID Nour el houda « Étude du co-dopage sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Zinc », Université Larbi Tébessi-Tébessa ,MEMOIRE DE MASTER, année: 2017/2018

[7]: Metrohm France – Mathieu JOURDAIN – Complémentarités de la spectroscopie Infrarouge et Raman – Page 1).

[8] : Um5a-FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie / Parcours «Sciences Analytiques, Qualité & Environnement » & Parcours « Sciences des Matériaux et des Minéraux » / Cours de Spectroscopie / S. ZAYDOUN.

*Chapitre 3**Résultats et discussions***3.1 Introduction**

Notre intérêt dans ce projet de recherche consiste étudier l'influence de dopage des couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre. Pour cela, l'effet de l'addition lanthane (La) avec le CuO pendant l'élaboration a été également envisagée dans cette partie.

Les films obtenus ont été caractérisés par trois techniques de caractérisation. Nous allons présenter et commenter les résultats obtenus en faisant appel en premier lieu à la diffraction des rayons X. En second lieu, la spectroscopie Raman. En dernier lieu, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Ces techniques ont été développées dans le chapitre 2.

**3.2 Les techniques de caractérisation**

Les quatre techniques de caractérisation qu'on a choisie ici sont :

- Diffraction des rayons X.
- Caractérisation morphologique (MEB).
- La spectroscopie Raman.
- FTIR.

**3.2.1 La caractérisation structurale****3.2.1.1 La 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 bien cristallins qu'amorphes). Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. A partir des spectres des rayons X, on peut déterminer l'état des couches d'oxyde de cuivre qui peuvent être cristallines, polycristallines, ou bien amorphe selon les conditions expérimentales utilisées dans le dépôt. 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. Le balayage a été fait entre  $25^\circ < 2\theta < 55^\circ$ . [1,2]

La figure 3.1 présente l'évolution des spectres des rayons X du CuO pour différents pourcentages lanthane (La) pendant l'élaboration.

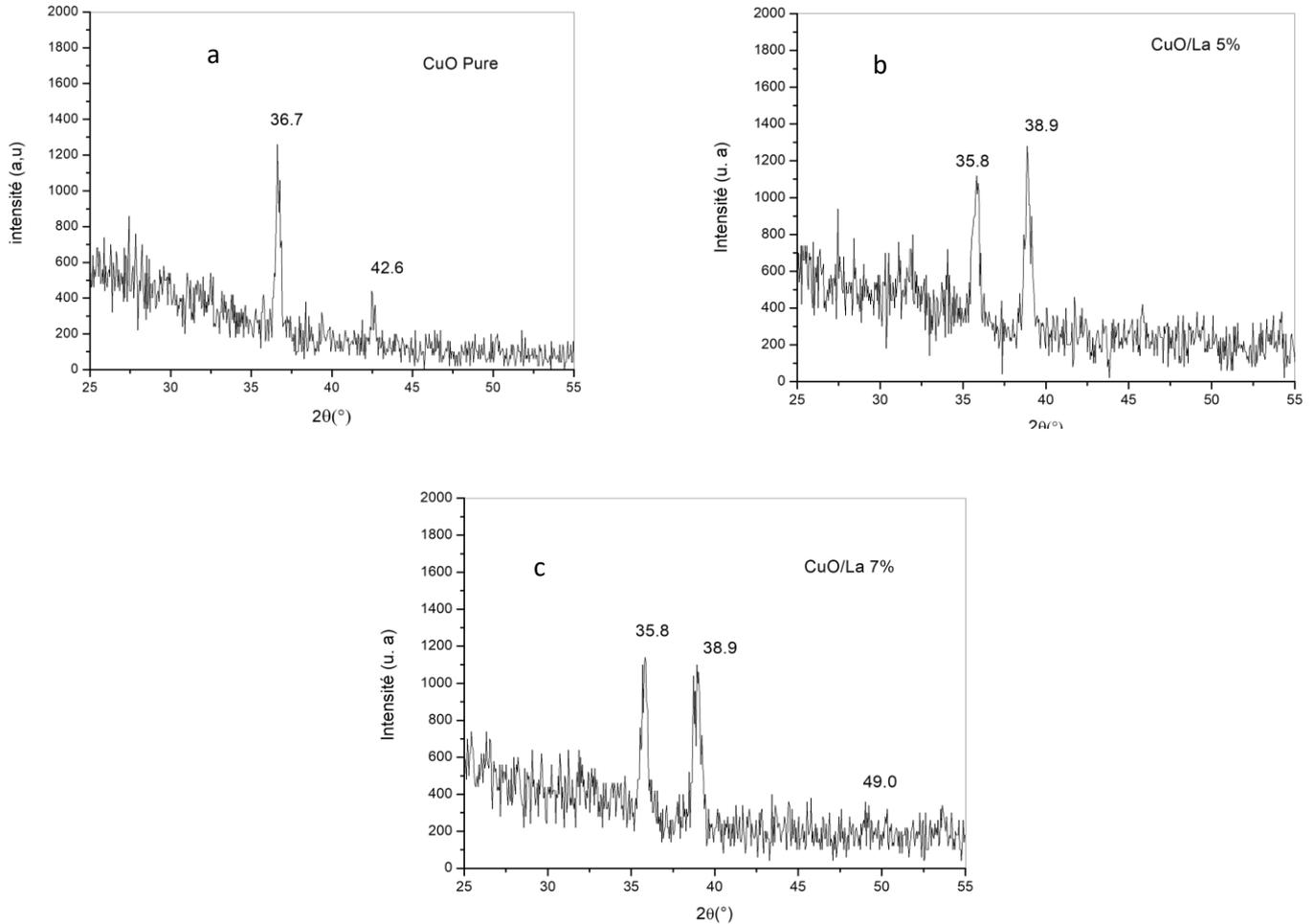


Figure 3.1 : Evolution des spectres de diffraction des R.X des couches minces du CuO pure ou pour différents pourcentages lanthane: (a) CuO pure, (b) CuO/La 5%, (c) CuO/La 7%.

a) Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de CuO pure est représenté sur la figure 3.1 (a). On peut distinguer sur ce spectre deux pics, dont certains d'intensité situés aux positions :  $2\theta = 36.7^\circ$ ,  $2\theta = 42.6^\circ$ , selon l'affiche ASTM de code référence (98-005-3322) sont attribués aux plans cristallographique (111), (002) respectivement de groupe d'espace (P n -3 m) et de paramètre :

a (Å) : 4.2500

b (Å) : 4.2500

c(Å):	4.2500
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et une confirmation de la formation  $\text{Cu}_2\text{O}$  Cuprite qu'explique la cristallisation cubique.

Le dopage des ions (La) peut améliorer les propriétés optiques des nanoparticules de  $\text{CuO}$ . Aucune étude sur les propriétés optiques de ( $\text{CuO}/\text{La}$ ) ont été rapportées jusqu'à présent [4].

**b)** Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de  $\text{CuO}$  dopé de La 5% pour l'intervalle angulaire  $2\theta = 25^\circ$  à  $55^\circ$  est représenté sur la figure 3.1 (b). Est constitué deux pics intenses  $2\theta = 35.8^\circ$ ,  $2\theta = 38.9^\circ$  selon l'affiche ASTM de code référence (00-001-1117) sont attribués aux plans cristallographiques et  $(\bar{1}10)$ , (111), cela confirme la formation d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ .

**c)** Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de  $\text{CuO}$  dopé de (La 7%) pour l'intervalle angulaire  $2\theta = 25^\circ$  à  $55^\circ$  est illustré sur la figure 3.1 (c). On peut distinguer sur ce spectre trois pics sont :  $2\theta = 35.8^\circ$ ,  $2\theta = 38.9^\circ$ ,  $2\theta = 49.0^\circ$ , Selon l'affiche ASTM de code référence (00-001-1117) sont attribués aux plans cristallographiques suivants (002), (111), (-202) de système Crystal monoclinique avec un groupe spatiale  $C_2/c$ , de paramètre :

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

Donc d'après ASTM on peut constater que quand la concentration en dopant augmente il y a de changement et des modifications dans les paramètres de réseau du système de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cubique vers  $\text{CuO}$  monoclinique.

### 3.2.1.2. Détermination de la taille du grain

Les spectres DRX, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de cuivre en fonction pour différents pourcentages lanthane (La) pour des films préparés à partir de chlorure de cuivre.

- **Détermination de la taille du grain [3]**

La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer qui donne l'élargissement des pics de diffraction des rayons X, pour les raies du spectre:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3.1$$

Où:

D : la taille des cristallites

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction

Les résultats sont rapportés dans le tableau 3.1 :

Cu <sub>2</sub> O Pure			
2 $\theta$ (°)	(Hkl)	FWHM (°)	Taille moyenne (nm)
36.7	111	0.313	27.95
42.6	002	0.311	28.66

CuO/La 5%			
2 $\theta$ (°)	(Hkl)	FWHM (°)	Taille moyenne (nm)
35.8	( $\bar{1}$ 10)	0.475	18.37
38.9	(111)	0.494	17.83

CuO/La 7%			
2 $\theta$ (°)	(Hkl)	FWHM (°)	Taille moyenne (nm)
35.8	002	0.425	20.53
38.9	111	0.544	16.19
49.0	-202	0.11	82.96

**Tableau 3.1** : Taille des grains mesurée par l'équation de Scherrer

A partir de ce tableau, on remarque que la taille des cristallites croit avec l'augmentation de pourcentages de dopage.

### 3.2.2 La caractérisation morphologique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été faites afin de confirmer l'apparition des nano-cristaux (grain).

Pour cela, nous avons présente trois images MEB enregistrées sur un échantillon élaboré avec du CuO pure pour différents agrandissement.

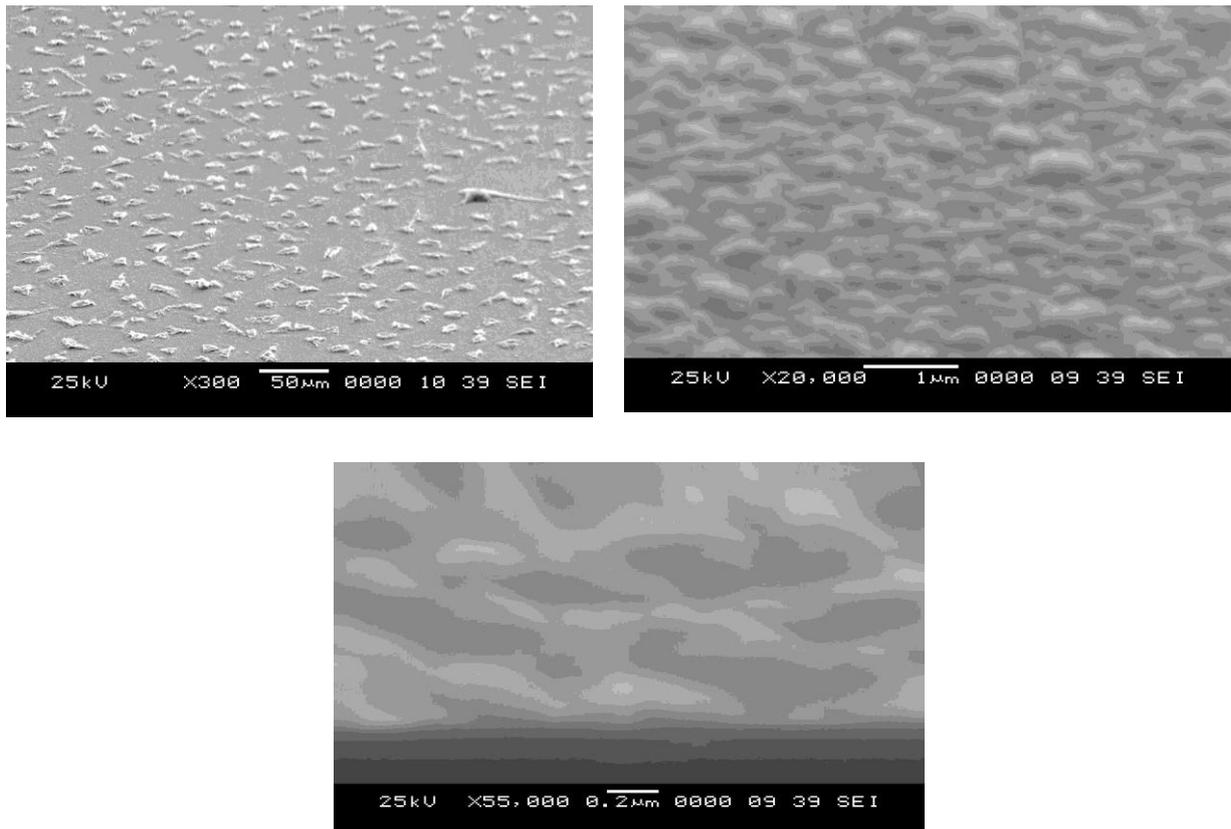


Figure 3.2 : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre CuO pure pour différents agrandissement

Les images MEB nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel. A partir de ces images on peut observer que sa morphologie est nanostructurée et la présence des amas de formes différentes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, qui sont distribués aléatoirement dans une matrice lisse mais pas vraiment uniforme. Les images confirment le phénomène de cristallisation.

### 3.2.3 La caractérisation optique

#### 3.2.3.1 La spectroscopie Raman

Dans notre travail, nous avons utilisé un spectromètre de micro-Raman 'confocal LabRamH Revolution' de Horiba Jobin Yvon caractérisé par sa très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs ( $\times 10$ ,  $\times 40$  et  $\times 100$ ), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800, 600 ou 300 traits par mm. Et une puissance laser de 633nm d'environ 17mW. La figure suivante est un spectre Raman enregistré à l'aide d'un logiciel BIORAD de l'échantillon CuO pure. Les valeurs présentes dans ce spectre sont reliées aux énergies vibrationnelles des molécules.

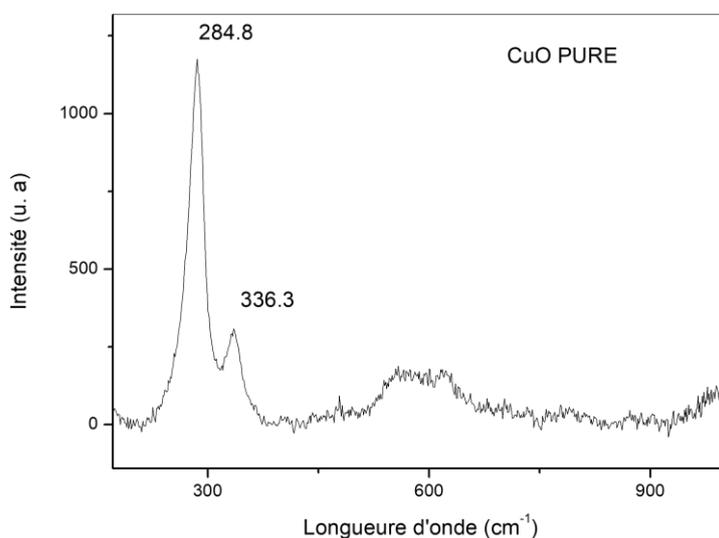


Figure 3.3 : Spectre de la spectroscopie Raman pour échantillon CuO pure

Tels qu'il est connu, le CuO appartient au groupe spatial C6 (2h (C2/c)), à partir du diagramme de corrélation, les représentations irréductibles associées aux vibrations du réseau d'une cellule primitive sont données comme suit : [4]

$$RA = 4Au + 5Bu + Ag + 2Bg \quad (3.4)$$

La théorie des groupes prédit 12 vibrations dont trois sont des modes Raman ( $Ag + 2Bg$ ), six sont des modes actifs infrarouges ( $3Au + 3Bu$ ) et trois sont des modes acoustiques

(Au + 2Bu) [48, 49]. Il est bien connu que les nanoparticules CuO purs possèdent des bandes à Ag (296  $\text{cm}^{-1}$ ), Bg (1) (346  $\text{cm}^{-1}$ ), Bg (2) (631  $\text{cm}^{-1}$ ). [5]

Donc nous pouvons dire que les pics apparus Ag (284.8  $\text{cm}^{-1}$ ) et Bg(1) (336.3  $\text{cm}^{-1}$ ) et Bg(2) (entre 622 et 626  $\text{cm}^{-1}$ ) sous forme d'une bosse alors on déduit que notre spectre sont très proches des bandes vibrationnelles standards du CuO et cela suggère à confirmer la présence et formation d'un  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une structure cristallographique cubique.

- **CuO dopé de lanthane à 5% et 7%**

Les nanoparticules de CuO dopées au lanthane préparées par synthèse de combustion et montre que les trois modes actifs de Raman sont présentes et que la comparaison avec le CuO pure on remarque que lorsque la concentration en dopant est augmentée, l'intensité maximale de Raman diminue et les pics sont élargis, ce qui constitue un décalage mineur, une bande multi phon de CuO dopé (La) a été observée aux alentours de 1100  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$

Les deux figures au-dessous montre les spectres de la spectroscopie Raman pour échantillon CuO/La 5% et 7%.

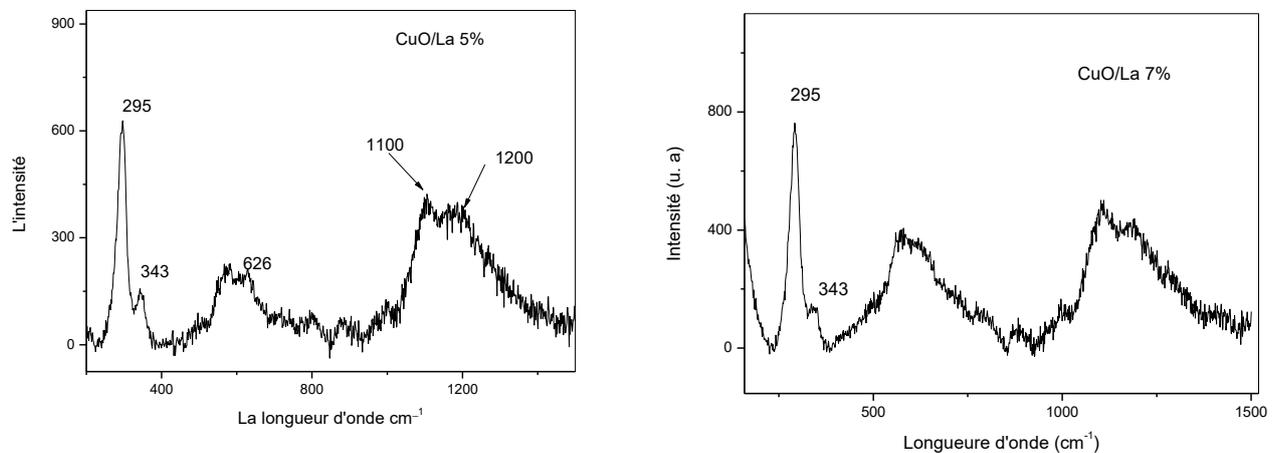


Figure 3.4 : Spectre de la spectroscopie Raman pour échantillon :  
(a) CuO/La 5% , (b) CuO/La 7%

### 3.2.4 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [6]

Pour mieux cerner l'influence de dopage du film élaboré sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.4 les spectres FTIR des films élaborés avec de CuO pure ou dopé pour différents pourcentages lanthane (La).

Une grande bande de transmission de liaison métal-oxygène trouvée autour de 430–580 $\text{cm}^{-1}$  à la vibration des bandes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , déterminant ainsi la présence de CuO dans le système. Alors que le lanthane est substitué, il produit une modification légère de la bande de vibration de CuO. 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 de eau à la surface de nanoparticules et une bande de transmission entre 2350  $\text{cm}^{-1}$  et 2360  $\text{cm}^{-1}$  induit a la vibration de  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  et un large pic d'absorption centré sur 3415.73 $\text{cm}^{-1}$  correspond à O-H.

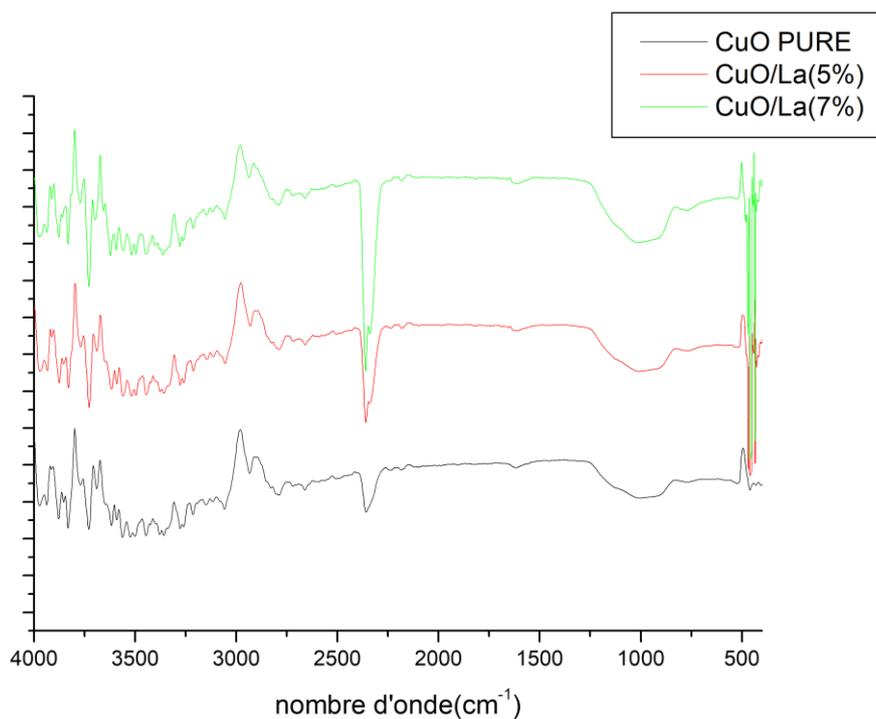


Figure 3.5: Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de CuO pure ou dopé avec le lanthane (La) pour différents pourcentages.

**3.3 Conclusion**

Ce dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus lors de la caractérisation de nos films. Nous avons opté à quatre méthodes de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et Spectres infrarouges FTIR. La DRX à montrer que nos films sont fortement texturés et provoque une meilleure cristallisation des couches minces. La MEB, nous a permet de voir la morphologie nanostructures de nos couches ainsi qu'une amélioration surfaciques de ces dernières. La spectroscopie Raman a confirmé une bonne cristallisation des nanoparticules CuO et la présence de l'oxyde de cuivre sur nos substrats. L'analyse physico-chimique FTIR des films déposés ont révélé l'apparition des groupements type Cu<sub>2</sub>O et CuO dans les couches minces.

Référence

[1] : Mr. KIRDOUS Arezki, Mr. BOUCHEKHCHOUKH Athmane « ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE CUIVRE : APPLICATION ELECTROCATALYTIQUE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE », Université A. MIRA - Bejaïa -, Mémoire de Master , Année : 02/07/2012.

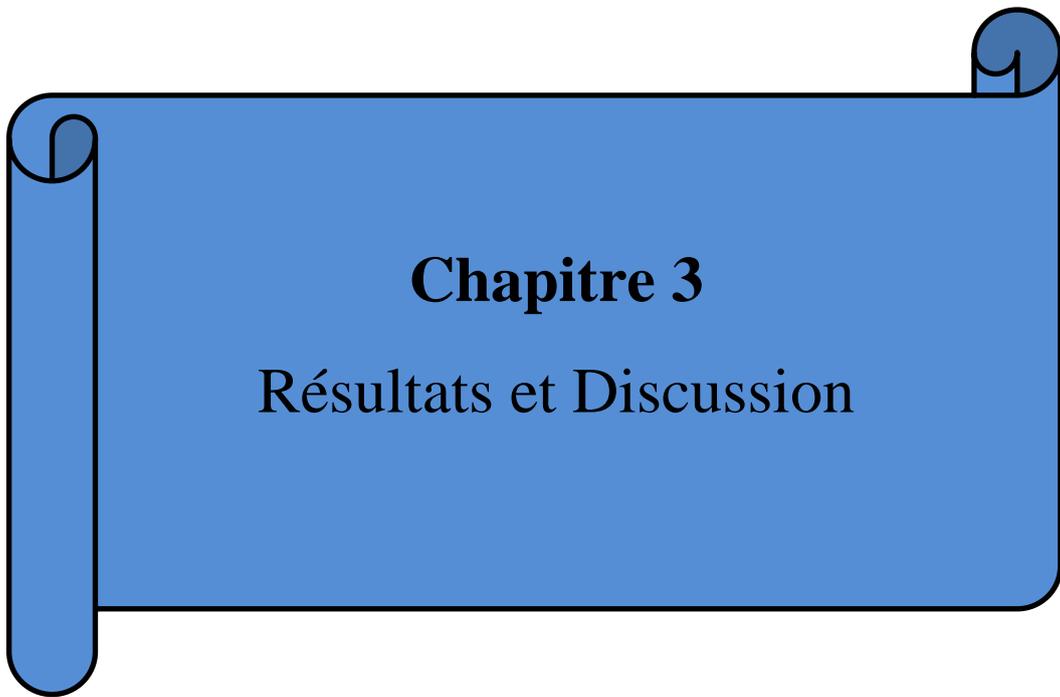
[2] : ABED SIHEM « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, MEMOIRE DE MAGISTER.

[3] : Riad BOULKROUNE « Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS », UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, MEMOIRE de Magister en Physique  
Année : 02/07/2008

[4] : M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 6279–6284.

[5] : S. Guha, D. Peebles, J. Wieting, Raman and infrared studies of cupric oxide, Bull. Mater. Sci. 14 (1991) 539.

[6] : John. D. Rodneya, S. Deepapriyaa, P. Annie Vinoshaa, S. Krishnanb, S. Janet Priscilla c,d, R. Danielc,d, S. Jerome Dasa,\* , « Photo-Fenton degradation of nano-structured La doped CuO nanoparticles synthesized by combustion technique », Chennai, 600034, 600004, 600059, University of Madras, Chennai, 600025 , India., Optik 161 (2018) 204–216.



## **Chapitre 3**

Résultats et Discussion

## Conclusion générale

L'intérêt des nanostructures semi-conductrices d'oxydes métalliques a été développé d'une manière impressionnante depuis leur découverte. Cet intérêt est suscité par les nombreuses propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; tels que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques, les capteurs de gaz et en général la micro-électronique.

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste dans un premier temps à élaborer par voie Sol-Gel des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat en verre. Le dépôt des films minces de CuO pure et dopé avec nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sont réalisées sur des substrats en verres, nous avons mis en évidence la température de recuit qu'est ( $350^\circ$ ).

L'étude de dopage d'oxyde cuivrique avec nitrate de lanthane a été fait pour différentes pourcentages (5% et 7%), afin d'étudier leur effet sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques de ces couches minces de CuO.

Pour cela, diverses techniques de caractérisations ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Microscopie optique de Raman et caractérisation morphologique (MEB).

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que les films sont fortement texturés et que le dopage provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre (CuO) sur nos substrats. L'analyse par MEB a montré une morphologie nanostructurée avec une amélioration surfacique des couches déposées ainsi qu'une confirmation du phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites et de l'épaisseur en fonction de la température de recuit. La spectroscopie Raman a fait apparaître les 3 pics essentiels dans le mode acoustique de cette technique et cela confirme qu'on est dans le bon sens et une bonne cristallisation des nanoparticules CuO. La Spectroscopie Raman utilisé pour la collecte de spectres ponctuels permet différents modes d'acquisition de données (spectre unique, jeu de données multidimensionnel, image vidéo, etc.).

A la fin en conclus que , le travail accompli dans cette mémoire a montré que les couches minces de CuO élaborées par voie sol-gel sont de bonne qualité et permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de l'oxyde de cuivre en y insérant un dopant.

## Annexes

Code de Reference:	98-005-3322
Nom du minéral	Cuprite
Nom du composé	Cuprite
Nom commun	Cuprite
Formule chimique	Cu <sub>2</sub> O <sub>1</sub>

**Figure A.1** nom et la formule de Cu<sub>2</sub>O<sub>1</sub>

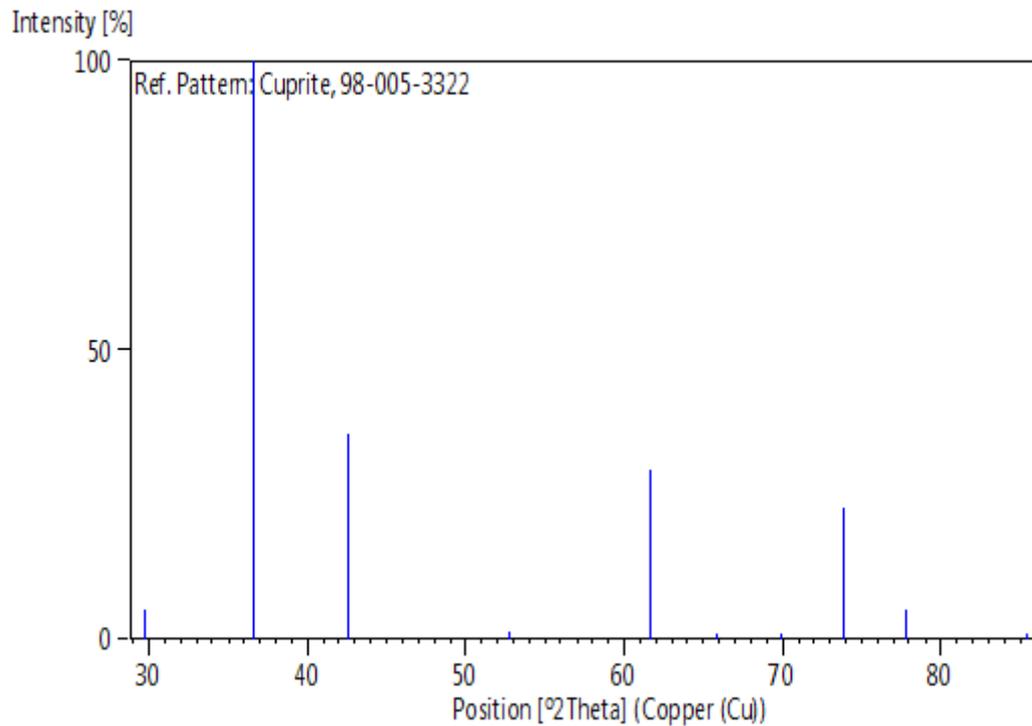
### Paramètres cristallographiques

Système de cristal :	Cubic
Groupe d'espace:	P n -3 m
Numéro groupe d'espace:	224
a (Å):	4.2500
b (Å):	4.2500
c (Å):	4.2500
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculé densité (g/cm <sup>3</sup> ):	6.19
Volume de cellule(10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	76.77
Z:	2.00
RIR:	8.22

### 1. Résultats donnés par la DRX

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

**Figure A.2** : Liste des pics et des paramètres de Miller (obtenue lors de la DRX)



**Figure A.3 :** Motif de bâton des intensités des pics.

Code de Reference:	00-045-0937
Nom du minéral	Tenorite, syn
Nom du composé	Copper Oxide
Nom commun	Copper Oxide
Formule chimique	CuO

**Figure A.4 :** nom et la formule de CuO

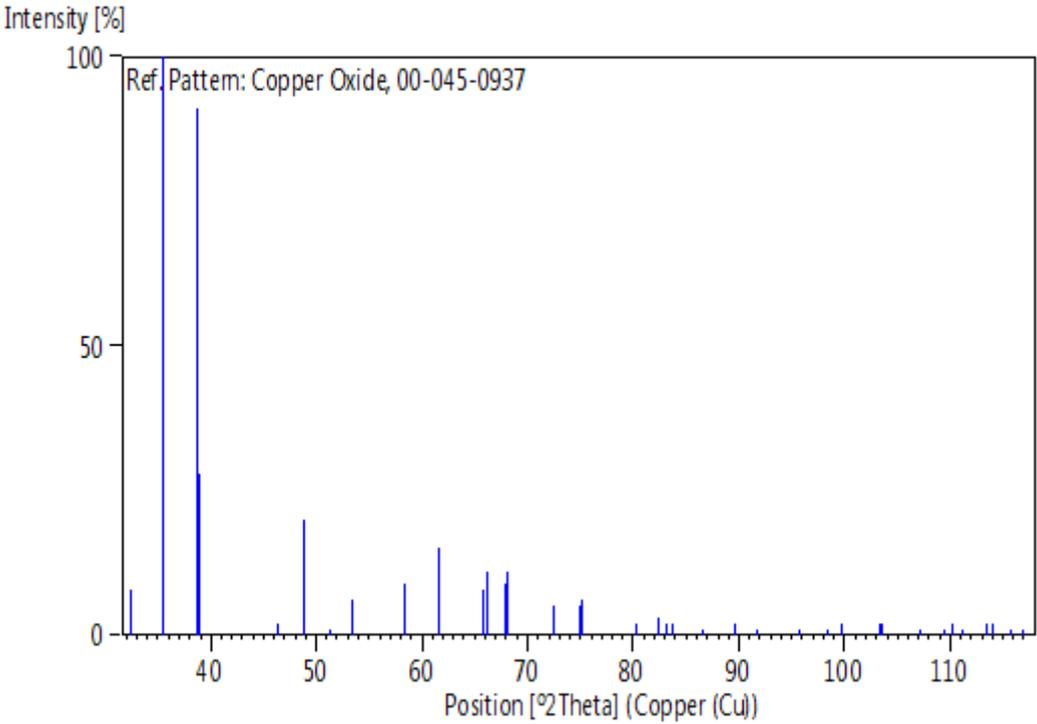
### Paramètres cristallographiques

Système de cristal :	Monoclinic
Groupe d'espace:	C2/c
Numéro groupe d'espace:	15
a (Å):	4.6853
b (Å):	3.4257
c (Å):	5.1303
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.5490
Gamma (°):	90.0000
Calculé densité (g/cm <sup>3</sup> ):	6.51
Volume de cellule(10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	6.45
Z:	81.20
RIR:	2.50

## **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
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

**Figure A.5 :** Liste des pics et des paramètres de Miller (obtenue lors de la DRX)



**Figure A.6 :** Motif de bâton des intensités des pics.

## Résumé:

Ce travail, était pour le but de préparer et étudier les propriétés des nanoparticules, par le procédé sol-gel par l'appareil de type spin coating.

Cette nouvelle méthode a été optée car elle présente l'avantage d'avoir des dépôts de qualités et elle est simple et économique. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier l'oxyde cuivrique pur et dopé.

Les films ont été déposés en particulier sur des substrats isolants, on dope la solution pure avec un produits (La) à des pourcentages déférents (5% et 7%)

Les films obtenus ont été séchés pendant 10min et les recuits dans une température 350°C durant 2h.

Diverses techniques d'investigation ont été utilisées:

✓ la caractérisation optique a été faite par la spectroscopie Raman.

✓ Caractérisation structurale avec Diffraction des rayons X (DRX)

✓ La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

La spectroscopie Raman nous permet la confirmation d'une présence d'une couche mince à base du CuO.

Diffraction des rayons X permet à la fois de démontrer la nature cristalline ou amorphe d'un solide ou une poudre.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier utilisé pour caractérisé les vibrations moléculaires de valence ou d'élongation et vibration de déformation.

**Mots clés :** CuO, Sol-Gel, couche mince, Spin Coating.

## Abstract:

This work was for the purpose of preparing and studying the properties of nanoparticles, by the sol-gel process by the spin coating apparatus.

This new method has been chosen because it has the advantage of having deposits of quality and it is simple and economical. In this context, we have chosen to study pure and doped cupric oxide.

The films have been deposited in particular on insulating substrates; the pure solution is doped with products (La) at deferent percentages (5% and 7%).

The films obtained were dried for 10 min and annealed in a temperature of 350 ° C. for 2 hours.

Various investigative techniques were used:

✓ Optical characterization was done by Raman spectroscopy.

✓ Structural characterization with X-ray diffraction (XRD)

✓ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Raman spectroscopy allows us to confirm the presence of a CuO-based thin layer

X-ray diffraction allows both to demonstrate the crystalline or amorphous nature of a solid or a powder

Fourier Transform Infrared Spectroscopy used to characterize the molecular vibrations of valence or elongation and deformation vibration

**Key words:** CuO, Sol-Gel, thin layer, Spin Coating.

## ملخص:

كان الغرض من هذا العمل هو إعداد ودراسة خصائص الجسيمات النانوية من خلال عملية سول-جل باستخدام جهاز طلاء الدوران.

تم اختيار هذه الطريقة الجديدة لأنها تتميز بوجود راسب عالية الجودة وبسيطة واقتصادية. في هذا السياق، اخترنا دراسة أكسيد

الكوبريت النقي والمخدر.

ترسبت الأفلام على وجه الخصوص على ركائز عازلة، مخدر الحل النقي مع المنتجات (النتنسيوم) في النسب المئوية (5% و7%).

تم تجفيف الأفلام التي تم الحصول عليها لمدة 10 دقائق وتصلبها عند درجة حرارة 350 درجة مئوية لمدة ساعتين.

تم استخدام تقنيات المسح المختلفة:

✓ توصيف تم إجراء توصيف بصري بواسطة التحليل الطيفي رامن.

✓ Structural التوصيف الهيكلي حيود الأشعة السينية (XRD).

✓ أطيف أشعة تحت الحمراء للتحليل الطيفي.

يؤكد رامن التحليل الطيفي وجود فيلم رقيقة CuO.

يجعل حيود الأشعة السينية من الممكن إظهار الطبيعة البلورية أو غير المتبلورة لمادة صلبة أو مسحوق

(فورييه) تحويل الطيف بالأشعة تحت الحمراء تستخدم لتوصيف الاهتزازات الجزيئية للتوازن أو الاهتزازات والتشويه.

**الكلمات المفتاحية:** CuO، Sol-Gel، طبقة رقيقة، سبين طلاء