



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MASTER EN PHYSIQUE

OPTION :

*Physique des Matériaux*

THEME :

**Etude des propriétés structurales  
des couches minces purs et dopées  
avec nanoparticules de Lanthane**

Soutenu le : 30 /11/2020

**Hamani Bouchera**

**Devant le jury :**

<b>Président : Dr Dj. MADI</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ.Bouira</b>
<b>Rapporteur :Dr N.TOUKA</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Bouira</b>
<b>Examineurs : Dr S.ADDALA</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Bouira</b>
<b>Dr I.HAMMA</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ. Bouira</b>

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020



# *Dédicace*

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

*A l'âme de mon guide et mon roi mon cher regretter père.*

*A ma chère mère qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, ses prières m'ont accompagné tout au long de mes études.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Je dédie aussi mes autres sœurs Hayet et Meriem.*

*Spéciale dédicace à ma grande sœur.*

*Et aussi à mes tontons : Bouzid, Abdel Aziz, Mahfoud, Rachid,  
Joudi et leurs épouses.*

*Un grand remerciement à ma deuxième mère Nora, Djamila.*

*Merci beaucoup pour celui qui reste avec nous à tous moments et m'aide,  
à celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider  
vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils, à celle à qui je porte  
tout mon amour et mon respect.*

*A toutes les personnes qu'ont bien voulu apporter  
leur aide et leur collaboration pour l'élaboration  
de ce travail.*

*Spéciale dédicace à ma sœur Soumia  
DJEMOUNE.*

*A tous mes amis et collègues des études.*

*Bouchra H.*





# Remerciements

*Je souhaite manifester mes sincères remerciements à **Allah le tout puissant**, qui m'a guidé pour accomplir ce travail m'a guidé vers le droit chemin.*

*Je tiens tout d'abord à remercier énormément mon directeur de mémoire monsieur N.TOUKA qui m'a aidé avec gentillesse et un grand bravo pour sa patience et sa disponibilité.*

*Je tiens également à présenter mes sincères remerciements à Monsieur D. MADI Maître de conférences à l'Université de Bouira, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette Soutenance.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur I. HAMMA et Madame S. ADDALA pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Un grand merci à monsieur Y.Larbah pour leur aide pour la caractérisation des échantillons.*

*Mes remerciements sont également adressés aux enseignants qui ont contribué de près ou de loin à notre formation durant les années d'études.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à tous les camarades et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Et en fin je remercie toute la promotion de master 2, et je leur souhaiterai bonne chance dans leur vie.*

*Bouchra Hamani.*



# Table des matières

Introduction générale	01
Référence	03
<b>Chapitre I : le monde nanométrique</b>	
I.1 Introduction	05
I.2 La nanoscience	05
I.3 Les nanotechnologies	05
I.3.1 Nano-objet	05
I.3.2 Nanomatériaux	06
I.4 Confinement quantique dans les nanocristaux	07
I.4.1 Différents régimes de confinement	08
I.4.1.1 Confinement faible	09
I.4.1.2 Confinement fort	09
I.4.1.3 Confinement intermédiaire	10
I.5 Les couches minces	12
I.5.1 Formation de couche mince	12
I.5.2 Choix des substrats	13
I.5.3 Nettoyage des substrats	14
I.5.4 Le traitement thermique	14
I.6 Les méthodes d'élaboration des couches minces	15
I.6.1 Procédés par voie physique PVD	16
I.6.2 Procédés par voie chimique CVD	16
I.6.2.1 Le procédé de Sol gel	16
I.6.2.1.1 les différentes étapes de sol-gel	17
I.6.2.1.2 préparation de solution	17
I.6.2.1.3 Mécanisme réactionnels	17
I.6.2.1.4 Technique de dépôts	20
I.6.2.1.4.1 Méthode de centrifugation	20
I.6.2.1.4.2 Méthode de trempage	21
I.6.2.1.5 Les avantages et inconvénients	22
I.7 Conclusion	22
Références	23
<b>Chapitre II : Propriétés structurale et optique d'oxyde de cuivre</b>	
II.1 Introduction	25
II.2 Les oxydes métalliques	25
II.2.1 Définition d'oxyde métallique	26
II.2.2 Oxyde métallique types n et p	27
II.2.3 Oxydes métalliques simples et complexes	27
II.3 Semi-conducteur	27
II.3.1 Définition de semi-conducteur	27
II.3.2 Les type de semi-conducteur	28
II.4 Bibliographie du matériau étudié	29
II.4.1 Formation des oxydes à base de cuivre	29
II.4.1.1 Ténorite (CuO)	30
II.4.1.1.1 Propriétés structurale	30
II.4.1.1.2 Propriétés physique	31
II.4.1.1.3 Propriétés électriques et optiques	32
II.4.1.2 Cuprite (Cu <sub>2</sub> O)	33
II.4.1.2.1 Propriétés structurale	33
II.4.1.2.2 Propriétés électriques et optiques	35
II.4.1.2.3 Propriétés physique	35
Conclusion	36
Référence	37

<b>Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre</b>	
III.1 Introduction	41
III.2 Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre	41
III.3 Procédé expérimental	41
III.3.1 Préparation de la solution pure	41
III.3.2 Préparation de la solution dopée par Lanthane	42
III.3.3 Dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre pure et dopé par les NPs de La	43
III.4 Résultats et discussion	44
III.4.1 Caractérisations structurales	44
III.4.1.1 Diffraction des Rayons X	44
III.4.1.1.1 le principe de fonctionnement d'un diffractomètre	45
III.4.1.1.2 Diffraction du rayon X d'oxyde de cuivre pure	47
III.4.1.1.3 Diffraction du rayon X d'oxyde de cuivre dopée par les NPs de La	50
III.4.1.2 $\mu$ -Raman	54
III.4.1.2.1 Le principe	54
III.4.1.2.1.1 La diffusion Rayleigh	54
III.4.1.2.1.2 La diffusion Stokes Raman	54
III.4.1.2.1.3 La diffusion anti-Stokes Raman	55
III.4.1.2.2 Caractérisation par $\mu$ -Raman	55
III.4.1.3 Microscopie électronique à balayage	56
III.4.1.3.1 Principe de base d'un microscope électronique	58
III.4.1.4 Spectroscopie fluorescence X (FRX)	61
III.4.1.4.1 Qu'est-ce que EDXRF et comment fonctionnent-ils ?	61
III.4.1.4.2 Quels sont les avantages de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X ?	62
III.4.1.4.3 Caractérisation EDXRF	63
Conclusion	63
Référence.	65
<b>Conclusion générale</b>	66
Résumés	

# Introduction générale

# Introduction générale

Grace à la nanoscience, une nouvelle génération de matériaux a émergé ; celle des nanomatériaux ayant des propriétés physiques très intéressantes. La maîtrise de ces nanomatériaux a donné une naissance à la nanotechnologie.

Les couches minces font partie de cette nouvelle génération de matériaux, auxquels de nouvelles propriétés sont associées. Les applications des couches minces dans le domaine technologique sont diverses et variées telles que dans les revêtements de composants électroniques et dans les cellules photovoltaïques [1].

Un film mince est défini comme une couche mince formée sur un support solide par condensation contrôlée de l'individu, espèce ionique ou atomique, moléculaire, soit directement par un processus physique, soit par réaction chimique et / ou électrochimique [2].

L'oxyde de cuivre sous forme de couches minces est souvent utilisé comme couche active dans les applications de cellules solaires [3]. C'est un semi-conducteur de type p avec deux phases possibles: *oxyde de ténorite* ( $CuO$ ) et *oxyde de cuprite* ( $Cu_2O$ ) de structures *monocliniques* et *cubiques* avec des valeurs de bande interdite de 1,3-2,1 eV et de 2,0-2,6 eV respectivement [4]. L'oxyde de cuivre a fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de son non toxicité, de son faible coût et de sa forte absorbance solaire ; ces propriétés en font un dispositif nanomatériau économique et prometteur pour des applications telles que les capteurs de gaz, les batteries, les cellules photovoltaïques [5]. Au cours des dernières décennies, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour la synthèse de couches minces d'oxyde de cuivre, telles que le dépôt sol-gel spin coating et sol gel dip coating [6], l'électrodéposition [7], évaporation du plasma [8]...

Des films minces d'oxyde de cuivre pure et dopées par les nanoparticules (NPs) de *Lanthane* ( $La$ ) ont été préparés sur des substrats en verre par la méthode sol-gel en utilisant la technique de sol gel spin coating (SGSC).

L'objectif de notre étude porte sur l'étude de la propriété structurale et morphologique des couches minces pure et dopées par les NPs de **La** en utilisant la méthode sol gel spin coating (SGSC).

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux nanomatériaux, les couches minces, aux différentes techniques d'élaboration et en particulier à la synthèse par la méthode chimie douce (sol-gel).
  - Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des oxydes métalliques et en basant sur les propriétés structurales et optiques d'oxyde de cuivre.
  - Le troisième chapitre, contient différentes techniques d'investigations et de caractérisations (caractérisation structural diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Raman, et la spectroscopie de fluorescence X avec dispersion d'énergie (EDXRF). rapporte sur l'élaboration et caractérisation de nos échantillons et la discussion des résultats obtenus.
- Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.



## **Référence :**

- [1] DM Jundale, PB Joshi, Shashwati Sen et VB Patil, Nanocristalline CuO hachéfilms: propriétés microstructurales et optoélectroniques de synthèse, *J Mater Sci: Mater Electron* 23 (2012) 1492-1499
- [2] K .L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc Grow-Hill Inc, États-Unis, New York, 2 (1969).
- [3] S. KarthibkKumar, S. Suresh, S. Murugesan, S. Paul Raj, SciVerseScienceDirect Énergie solaire94 , 299 (2013).
- [4] EM Alkoy, P. Kelly, Vacuum 79, 221 (2005).
- [5] D. Arun Kumar, P. Xavier, J. MerlineShyla, Archives de recherche en sciences appliquées 4 (5), 2174 (2012).
- [6] D. Halin, I. Talib, M. Hamid, A. Daud, Journal of Science et technologie du solide 16 (1) , 232 (2008).
- [7] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, G. Ravi, J. Optoelectron. Adv. M. 12 (6), 1327 (2010)
- [8] K. Santra, C. Sarkar, M. Mukherjee, B. Ghosh, Thin Solid Films 213, 226 (1992)

# Chapitre I :

## *Le monde nanométrique*

## **I.1 Introduction**

Tout est une question de taille. Le préfixe « **nano** » vient du grec νανος (nano) qui signifie nain. Le domaine étudié est celui de l'infiniment petit. L'échelle caractéristique varie approximativement de 1 à 100 nanomètres (nm). Un nanomètre correspond à  $10^{-9}$  m, soit un milliardième de mètre. Le développement des nouvelles technologies s'appuie sur l'innovation de matériaux de plus en plus petits, ayant de nouvelles propriétés souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle macroscopique.

C'est le domaine des nanosciences et des nanotechnologies. Ces deux termes ont été définis par la Royal Society et la Royal Academy of Engineering dans un document de juillet 2004 : « Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties ».

## **I.2 La nanoscience**

La nanoscience est définie comme l'étude des phénomènes et la manipulation de matériaux aux échelles nanométrique, où les propriétés diffèrent significativement de celles observées à plus grande échelle [1].

## **I.3 Les nanotechnologies**

Les nanotechnologies sont à la fois un ensemble d'outils, d'instruments, de Techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et de mesurer, les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nanocomposants.

Les termes nanoscience et nanotechnologie englobent un ensemble de connaissances et de technologies communes à beaucoup de disciplines scientifiques traditionnelles : chimie, physique, science des matériaux, technologie, biosciences, médecine et sciences de l'environnement.

Deux autres termes doivent être définis : **le nano-objet** et **le nanomatériau** [1].

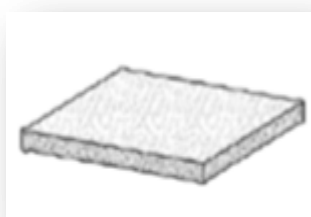
### **I.3.1 Nano-objet**

Le terme ne possède pas une définition unique. Certains scientifiques définissent un nano-objet comme un objet où ces dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre.

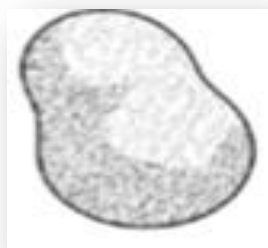
Pour d'autres scientifiques un nano-objet est un corps dont au moins une des dimensions est de l'ordre nanométrique.

Un nano-objet se présente sous plusieurs formes telle que : une poudre, une suspension, une solution ou un gel :

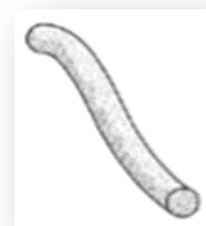
- **1 dimension < 100 nm** : couches minces figure I.1.a.
- **2 dimensions < 100 nm** : nano fibres, nanotubes figure I.1.b.
- **3 dimensions < 100 nm** : nanoparticules, nanocristaux, boîte quantique figure I.1.c.



**a. Couches minces**



**b. Nanoparticule**



**c. Nano fibre**

**Figure I.1** : Les dimensions de nano-objet [2].

### **I.3.2 Nanomatériau**

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa structure nanométrique. Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanomatériaux sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour transporter des médicaments, pour le polissage de wafers et disques durs en microélectronique...), soit en vue d'élaborer nouveaux matériaux nommés nanomatériaux et habituellement regroupés en trois catégories :

- Les matériaux nano chargés ou nano renforcés : Des nano-objets sont incorporés dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. ;
- Les matériaux nanostructurés en surface : L'objectif est de doter une surface de propriétés (résistance à l'abrasion, hydrophilie) ou de fonctionnalités nouvelles

(adhérence, dureté). Les matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini ;

- Les matériaux nanostructurés en volume : Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc [2].

## **I.4 Confinement quantique dans les nanocristaux**

La réduction de dimensionnalité dans un matériau produit une quantification de l'énergie des électrons. La figure I.2 représente les différents systèmes quantiques et leurs directions de confinement et de la densité d'états électroniques associée.

Dans les structures 2D (b) : films minces, puits quantiques, super-réseaux, les électrons sont libres de se déplacer dans deux directions, le confinement est unidimensionnel. Dans les fils quantiques/(c), les électrons sont libres de se déplacer dans une direction, et dans les structures quasi-zéro dimensionnelles (d) : nanocristaux, nanoparticule, colloïdes, boîtes quantiques, les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace.

Ce confinement quantique tridimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ces nouvelles propriétés, que nous étudierons en détail dans le chapitre deux, présentent un grand intérêt technologique avec des applications possibles comme composants dans le domaine des communications optiques.

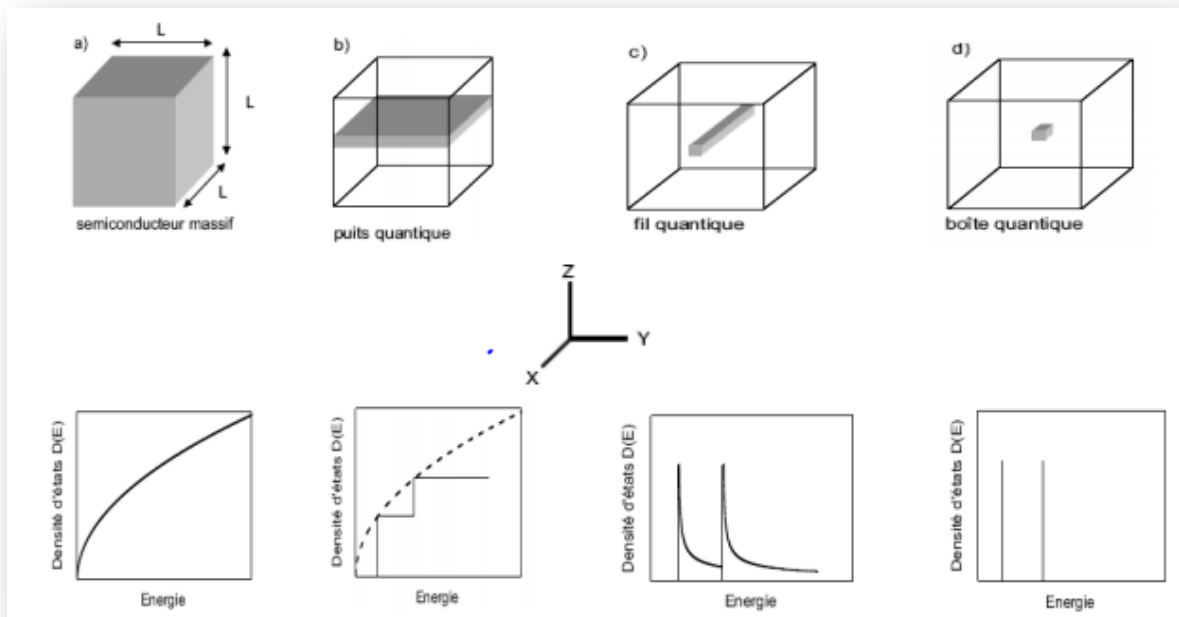


Figure I.2 : système de confinement quantique.

### I.4.1 Différents régimes de confinement

La réduction de taille du semi-conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré. Le rayon de Bohr  $a_B$  étant la longueur de référence, permet de caractériser ce domaine de forte évolution pour un matériau donné. Il correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou et peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal. Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  du nanocristal et du rayon de Bohr  $a_B$  : l'effet du confinement quantique sera d'autant plus important que le rayon du nanocristal sera petit devant le rayon de Bohr de l'exciton. Différents régimes existent alors selon l'importance relative des deux énergies suivantes :

- L'énergie cinétique d'une paire électron-trou dans un puits de rayon  $R$  varie comme suit:

$$E_{\text{ex}} \left( \frac{a_B}{R} \right)^2$$

$$\mathbf{E}_{\text{ex}} = \frac{\hbar^2}{2\mu q_b^2} = \frac{13.6\mu}{m_0(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mathbf{E}_{\text{ex}}$  l'énergie de liaison de l'excitation.

L'énergie coulombienne :

$$\mathbf{E}_{\text{ex}} \left( \frac{a_B}{R} \right)$$

Ces deux potentiels dépendent de la taille des nanocristaux, mais aussi de la constante diélectrique du nanocristal.

#### I.4.1.1 Confinement faible $R > a_B$

Dans le cas où le rayon  $R$  est supérieur à  $a_B$ , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de  $R$  on parle de confinement faible.

L'énergie fondamentale d'un nanocristal en régime de confinement faible est décrite par la relation :

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_g - \mathbf{E}_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\mathbf{M} = \mathbf{m}_e^* + \mathbf{m}_h^*$  désigne la masse totale de l'ensemble d'électron et de trou et  $\mathbf{E}_g$  représente l'énergie de la bande interdite dans le matériau massif.

Les énergies des transitions suivantes s'écrivent sous la forme :

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_g + \mathbf{E}_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} \quad (\text{I.3})$$

Où  $n$  est un entier.

#### I.4.1.2 Confinement fort $R < a_B$

Dans le cas où le rayon des cristallites  $R$  est inférieur à  $a_B$ , l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement fort. Lorsque le rayon  $R$  est très inférieur à  $a_B$ , électrons et trous sont confinés séparément. On ne parle plus d'excitons mais de paires électrons/trous. L'énergie de confinement fournit le terme principal et l'énergie coulombienne, ignorée dans beaucoup de modèles à cause de sa moindre contribution, peut être traitée comme une perturbation.

Il est impératif de prendre en compte cette interaction, bien que faible, pour certains semi-conducteurs comme par exemple le CdTe de structure zinc blende.

L'énergie fondamentale est donnée par la formule asymptotique de Kayanuma :

$$\mathbf{E(R)} = \mathbf{E_g} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} + \mathbf{0.218 E_R} \quad (\mathbf{I.4})$$

Où :

$\mu$ : désigne la masse réduite de la paire électron/trou,

$\mathbf{E_R}$ : est l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le matériau massif

$\mathbf{E_g}$  : est l'énergie de la bande interdite du cristal massif.

Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de l'électron et du trou et le terme suivant leur attraction coulombienne.

Le dernier terme correspond à l'énergie de corrélation spatiale entre l'électron et le trou. Pour des nanocristaux en régime de fort confinement, on constate une forte augmentation du gap énergétique et un déplacement des spectres optiques vers les hautes énergies.

#### **I.4.1.3 Confinement intermédiaire $\mathbf{a_{Be} > R > a_{Bh}}$**

C'est le cas où le rayon du nanocristal est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. En général, la masse effective du trou est plus importante que celle de l'électron. Le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien.

On définit le rayon de Bohr de l'électron par :

$$\mathbf{a_{Be}} = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_e^* e^2} \quad (\mathbf{I.5})$$

Et le rayon de Bohr du trou par :

$$\mathbf{a_{Bh}} = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_h^* e^2} \quad (\mathbf{I.6})$$

Tels qu'ils obéissent à la relation :

$$\mathbf{a_{Be} + a_{Bh} = a_B} \quad (\mathbf{I.7})$$



On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocrystal est plus faible que le rayon de Bohr de l'électron, mais plus large que le rayon de Bohr du trou. Le confinement est important pour le mouvement des électrons, particules les plus légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électrons et trous va influencer le mouvement des trous. Ceux-ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Cette situation a lieu pour beaucoup de semi-conducteurs à gap direct, comme les composés III.V où l'énergie de liaison de l'exciton  $E_{ex}$  n'est pas très importante et  $a_B$  peut-être appréciable. (Tableau I.1). Les nanocristaux de CdS et de CdSe de rayon moyen 10-15 Å, dont les rayons de Bohr valent respectivement 30 et 51 Å fournissent ainsi de bons exemples de confinement intermédiaire [3].

Matériaux	$a_B(\text{Å})$	Matériaux	$a_B(\text{Å})$
Si	43	ZnTe	67
Ge	115	CdS	30
GaAs	124	CdSe	54
InSb	600	CdTe	75
ZnO	13	PbS	180
ZnS	22	CuBr	12.5
ZnSe	38		

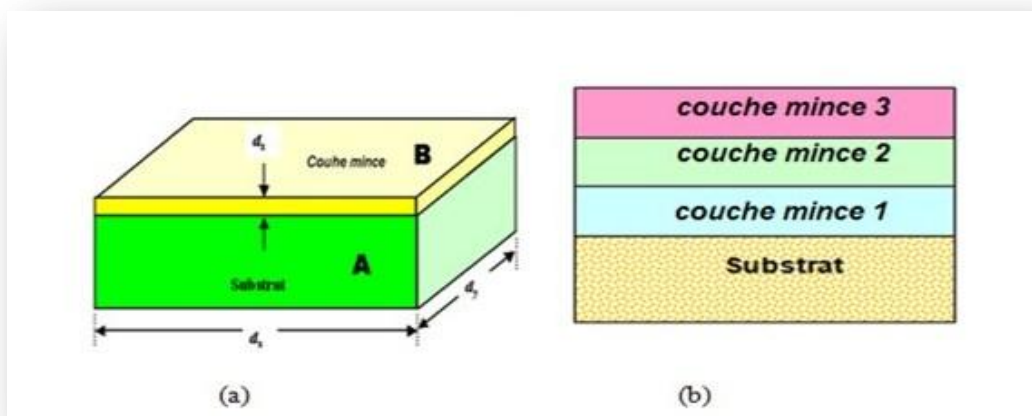
**Tableau I.1** : Rayon de Bohr de l'exciton pour quelques semi-conducteurs massifs [3].

## **I.5 Les couches minces**

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombreux d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle

sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle important sur les propriétés physiques du matériau [4].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.



**Figure I.3** : couches minces ; (a) Monocouche, (b) Multicouche.

### **I.5.1 Formation de couche mince**

Comme toute transformation de phases, les couches minces sont gouvernées par certains phénomènes qui constituent les étapes de formation suivantes :

1. **La nucléation** : est la production des germes de départ nécessaires pour la formation de la couche. Dans le cas des couches minces, la nucléation est dite hétérogène. Les îlots formés se développent par interaction avec des adatoms à la surface du substrat. Ils vont alors atteindre une certaine taille critique qui va correspondre à une énergie libre de surface maximale. Les îlots continuent à absorber d'autres adatoms et continuent leur croissance sur la surface de substrat.
2. **La coalescence** : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la

surface. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe.

**3. la croissance** : au cours de laquelle le film mince prend forme avec une augmentation de l'épaisseur [5].

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [6] :

1. Technique de dépôt
2. Accord de maille entre film et substrat
3. Qualité du substrat
4. Température de dépôt
5. Composition chimique
6. Vitesse de dépôt

### **I.5.2 Choix des substrats**

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques.

- **Les lames de verre** : Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés ; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C

- **Les lames de pyrex** : Les lames de pyrex sont les substrats transparents ; le pyrex étant un verre borosilicaté, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

- **Les lames de silice pure** : Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat

est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457, toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm.

- **Le silicium monocristallin (100)** : Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure.

Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée à étudier dans ce domaine de longueur d'onde [1].

### **I.5.3 Nettoyage des substrats**

Le nettoyage des substrats est une étape critique de la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors les propriétés optiques de la couche mince seront aussi inhomogènes et perturbées, et on obtiendra des résultats peu concluants et non-reproductibles. Le nettoyage est d'autant plus efficace que l'environnement de travail est propre, et se fait en plusieurs étapes :

- Lavage au détergent, avec une brosse douce ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Rinçage au méthanol ;
- Séchage à l'abri de la poussière.

Enfin, juste avant de déposer la solution : on dépose une goutte de méthanol sur le substrat, puis on la tire lentement sur toute sa surface, de façon à enlever les dernières poussières.

### **I.5.4 Le traitement thermique**

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie de deux autres opérations: le séchage et le recuit. Le séchage il a pour but d'éliminer la quasi- totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film dense. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, ce traitement thermique changer les propriétés structurales des matériaux utilisés, on étudie ces deux traitements thermiques doivent être réalisé afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se fait à une température fixe pour un solvant donné, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de températures et sur des durées variables [1].

## I.6 Les méthodes d'élaboration des couches minces

Les méthodes utilisées pour déposer des films minces sont généralement divisées en deux catégories : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Figure I.4), en fonction des principes de base à l'origine du dépôt de film. Le procédé PVD évapore ou pulvérise un matériau, produisant un panache ou un faisceau gazeux qui dépose un film sur le substrat. La méthode CVD utilise des composés volatils réactifs qui se décomposent sur un substrat chauffé. Les deux méthodes se subdivisent en une variété de techniques avec des mécanismes auxiliaires pour atteindre un objectif.

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

1. une source : C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré.

2. un substrat C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

3. un milieu C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

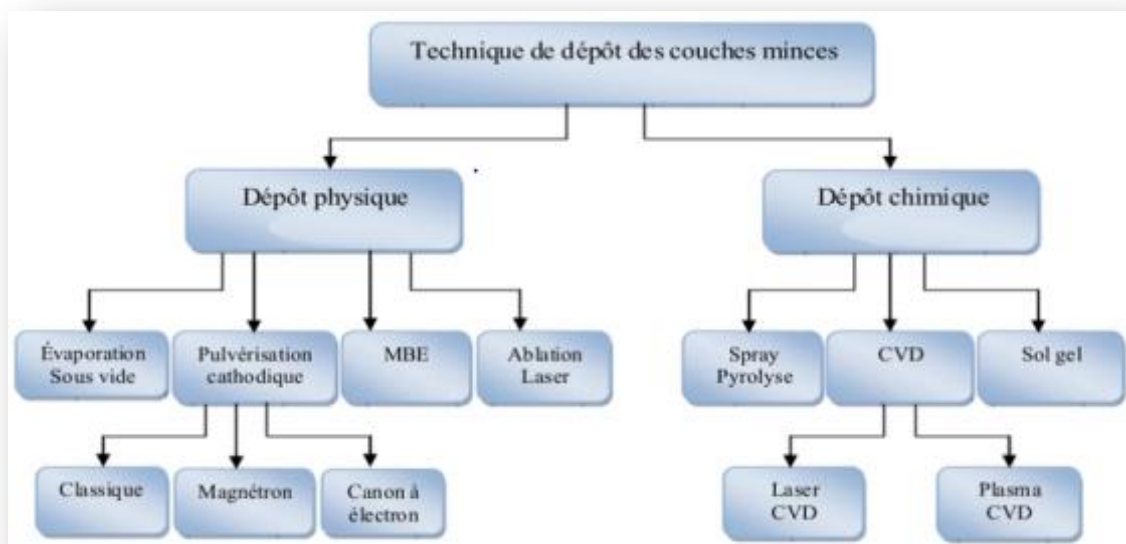


Figure I.4 : Techniques de dépôt des couches minces [7].

### **I.6.1 Procédés par voie physique en phase vapeur (PVD)**

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur comptent sur le transfert d'atomes et des molécules à un substrat par un procédé qui basé sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Le dépôt s'effectué dans un vide poussé pour éviter toute contamination du film par l'atmosphère ambiante. On peut citer les techniques suivants : pulvérisation cathodique, pulvérisation ionique, ablation laser et évaporation thermique... (Figure I.4).

### **I.6.2 Procédés par voie chimique en phase vapeur (CVD)**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus dans lequel le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils, qui réagissent et / ou se décomposent sur la surface du substrat pour produire le dépôt de film mince souhaité. On peut citer les méthodes suivants : CVD thermique, Laser-CVD, Plasma-CVD... (Figure I.4) [8].

#### **I.6.2.1 Le procédé Sol gel**

L'appellation sol-gel est une abréviation des mots « solution-gélification ». Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Le principe de cette méthode est le passage d'une solution à base de précurseur, de composés métalliques ou de métalloïdes en phase liquides vers un solide. Ce passage de l'état sol vers l'état gel se fait par un ensemble de réactions chimiques souvent à une température ambiante, d'où le nom de chimie douce. Cette réaction est un enchainement de réactions d'hydrolyse et de condensation.

##### **I.6.2.1.1 Les différentes étapes du procédé sol-gel**

Le principe de la voie sol -gel est d'obtenir des matériaux inorganiques sous forme de films de haute qualité optique à partir d'une solution organique. L'obtention d'un film sol- gel s'effectue en trois étapes :

- La première est l'élaboration d'une solution d'alcoxydes métallique.
- La seconde est le dépôt de la solution, sous forme de couche fine, sur un substrat.
- La dernière étape est le traitement thermique de la couche gélifiée afin d'éliminer les composés organiques et densifier le film.

### **I.6.2.1.2 Préparation de la solution de la déposition.**

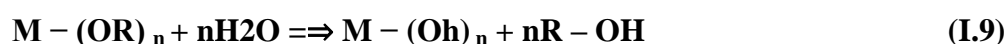
La solution de départ est constituée en générale par un précurseur, un solvant (en générale un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur et alors dicté par les propriétés chimiques des précurseurs. Ce dernier étant le compose centrale de la solution.

### **I.6.2.1.3 Mécanisme réactionnels**

Par voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes, qui sont des précurseurs organométalliques, de formule  $M(OR)_n$  ou  $M$  est un métal et  $R$  un groupement organique alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts, de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non -métaux. Ils sont soit liquides, soit solides, pour ce dernier cas les précurseurs sont dans les majorités solubles dans des solvants ordinaires. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau, en premier lieu intervient la réaction d'hydrolyse des groupements alkyles en présence de l'acide comme catalyseur puis vient la réaction de condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

#### **1-Hydrolyse :**

L'hydrolyse ou étape d'activation est une réaction de substitution de nucléophile. Dans une solution contenant déjà un précurseur, cette réaction est initiée par l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool à cette solution. D'une façon générale, cette réaction est définie par la formation de  $M-OH$  sur le précurseur.



L'étape d'hydrolyse étant très lente, elle est facilitée par l'ajout d'un catalyseur qui peut être un acide ou bien une base, de nature organique ou inorganique.

## 2-Condensation :

La condensation ou étape de propagation, commence généralement dès la formation des groupements hydrox, avant même que la réaction d'hydrolyse ne soit complètement terminée. Cependant, il est toujours possible d'influencer l'hydrolyse en variant les différents paramètres tels que : la nature du catalyseur, son pH et son taux d'hydrolyse noté  $W$ ,  $h$ ,  $r$  ou bien  $R_w$  défini par l'équation suivante :

$$R_w = \frac{H_2O}{M(OR)_n} \quad (I.10)$$

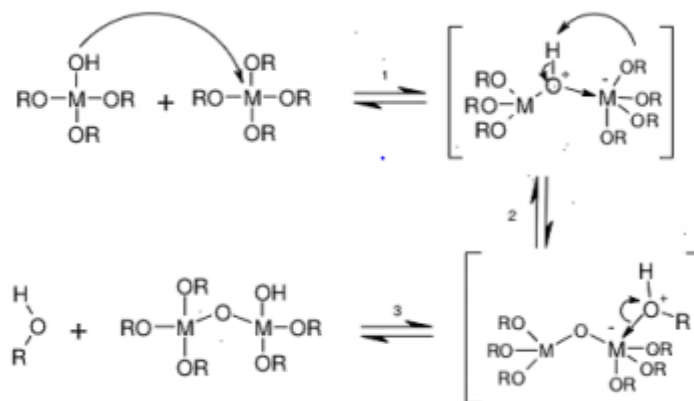
Les deux alcoxydes peuvent interagir entre eux lorsqu'ils sont partiellement ou totalement hydrolysés. Cette interaction se fait suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles), afin de permettre la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M en éliminant l'eau ( $H_2O$ ) ou l'alcool (ROH) via une réaction d'Oxolation ou d'alcoxolation.

## 3- Alcoxolation :

C'est une réaction qui se fait entre un alcoxyde métallique partiellement hydrolysé et un autre non hydrolysé suivant la réaction:



La figure représente un exemple de réaction d'alcoxolation entre un alcoxyde hydrolysé de type  $M(OR)_3(OH)$  et un autre non hydrolysé de type  $(OR)_4$ .

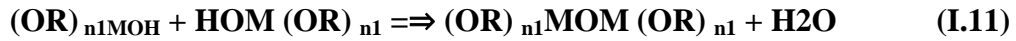


Exemple de réaction d'alcoxolation

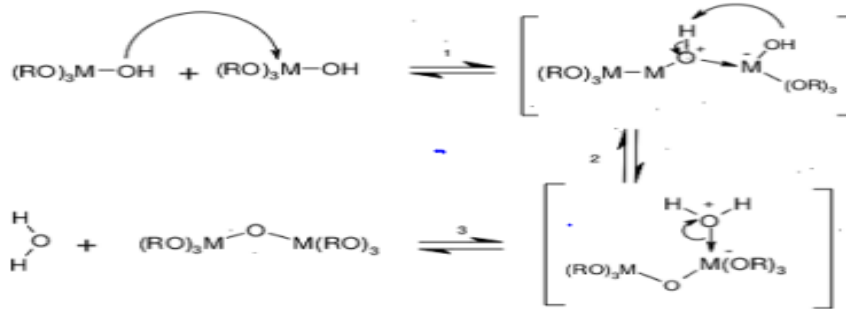


#### 4- Oxolation

C'est une réaction de déshydratation car à la différence de l'alcoxylation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés et s'accompagne par l'élimination d'une molécule d'eau.



La figure suivante montre l'exemple de deux alcoxydes hydrolysés :



Exemple de réaction d'oxolation [8].

#### I.6.2.1.4 Techniques de dépôt

Le procédé sol-gel permet l'obtention d'une grande quantité de matériaux de différentes tailles et sous plusieurs formes dont les couches minces. Il existe principalement deux méthodes de dépôt : le spin-coating (tournette) et le dip-coating (trempage-retrait).

##### I.6.2.1.4.1 La méthode de centrifugation ou spin - coating

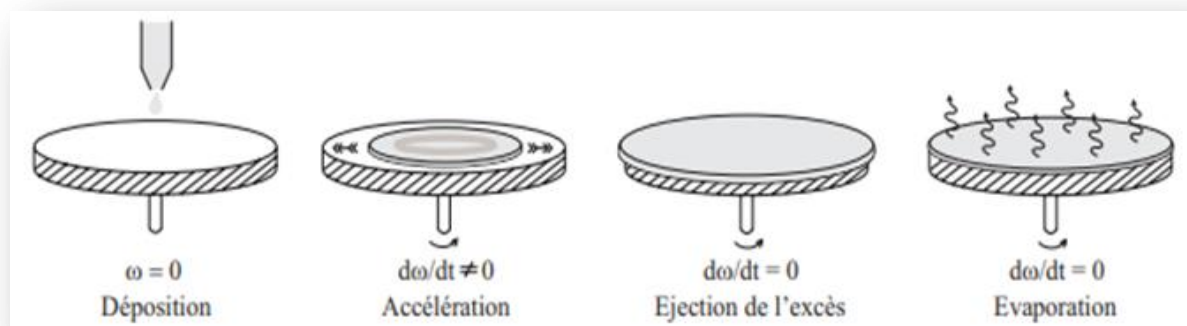
La méthode sol-gel spin-coating ou centrifugation (figure I.5) est une procédure utilisée pour déposer des films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

La préparation d'une couche mince passe donc par quatre étapes essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Ces quatre phases de dépôt d'un film mince sont schématisées sur la figure I.5.



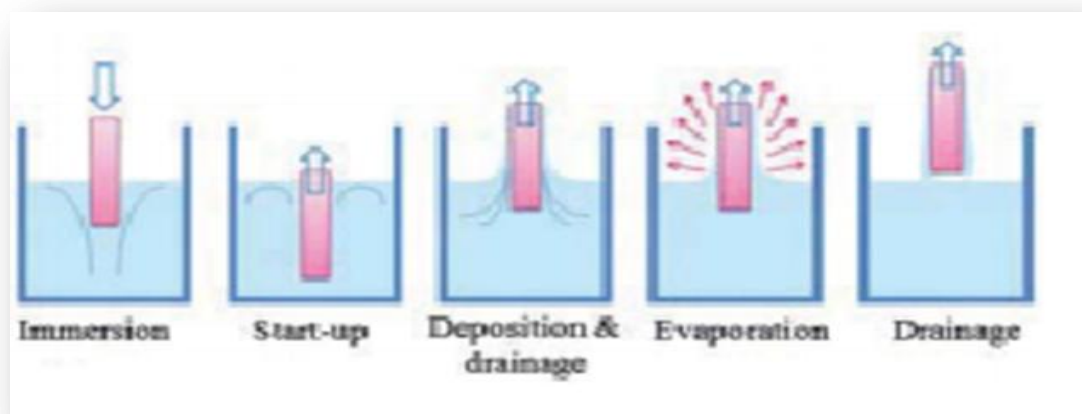
**Figure I.5** : Les 4 étapes de dépôt par la méthode SGSC.

#### **I.6.2.1.4.2 Méthode de trempage ou dip-coating :**

La technique de d'élaboration des films par dip coating est presque utilisée pour fabriquer des couches transparentes d'oxydes sur un substrat transparent avec un degré élevé de planéité et de qualité de surface. D'autres substrats sont également possibles à utiliser. Des épaisseurs de film de jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  peuvent être déposées. Plusieurs couches d'additifs peuvent être superposées. Le procédé dip-coating consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le procédé de revêtement par immersion peut être séparé en cinq étapes :

- Immersion : Le substrat est plongé dans la solution à une vitesse constante.
- Start-up : Le substrat est resté à l'intérieur de la solution pendant un certain temps et commence à être tiré vers le haut.
- Le dépôt : Les dépôts en couches minces sur le substrat lui-même alors qu'il est tiré vers le haut. Le retrait est effectué à une vitesse constante afin d'éviter toute agitation. La vitesse détermine l'épaisseur du revêtement (retrait plus rapide donne un matériau de revêtement plus épaisse).
- Drainage : Le liquide en excès se videra de la surface.

- Évaporation : le solvant évaporé à partir du liquide, en formant la couche mince. Pour volatils des solvants tels que les alcools , l'évaporation commence déjà pendant les étapes de dépôt et de drainage. Comme le montre la figure I.6.



**Figure I.6 :** Les étapes de dépôt des couches minces par la méthode SGDC.

#### **I.6.2.1.5 Les avantages et les inconvénients du procédé Sol- gel**

Les avantages de cette technique c'est qu'elle permet d'obtenir des couches minces homogènes et de très grande pureté, liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Aussi, cette technique permet de contrôler la porosité des matériaux et la taille des nanoparticules obtenues, la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques, ainsi qu'un traitement thermique à des températures basses et cela en garantissant des performances optiques élevées [9].

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que ce procédé nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux, et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle [10].

### **Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons, dans un premier temps décrit le monde nanométrique à savoir les nanosciences et les nanotechnologies. Nous avons aussi présenté le confinement quantique et différents régimes de confinement observés dans les nanocristaux. Dans un second temps nous avons présenté la définition et méthodes d'élaboration des couches minces.

## **Référence :**

- [1] BACHA, Rabie. La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol\_ gel.
- [2] définition ISO/TC229
- [3] TOUKA, Nassim. Elaboration et caractérisation de matrices amorphes dopées par le semi-conducteur GaAs. 2007.
- [4] B. Troudi, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2006)
- [5] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, 1992 [21] F. Ynineb, Thèse de magister, Université de Constantine, 2010
- [6] AMROUNE, Ibtissam et BENDJEDI, Bochra. *Effet de la température de dépôt du système CuO-Cu<sub>2</sub>O par spray chimique*. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [7] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publishers, New York, 1998.
- [8] JU.AIT BRAHAM, L. HAMMICHE Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dope Ag, et nano composites Ag/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques. Université Bejaïa 2016.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (1988) 259- 341.
- [10] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface.

**Chapitre II :**

*Propriétés structurale  
et optique d'oxyde de cuivre*

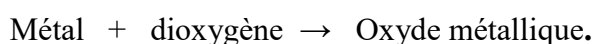
## **II.1 Introduction :**

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [1]. L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [2]. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines ; dans les cellules solaires[3] et les matériaux photovoltaïques [4], revêtements électrochromes [5], applications catalytiques [6], les batteries[7], les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques[8], les capteurs de gaz [9], catalyse[10], les matériaux diélectriques pour micro-ondes [11].

L'oxyde de cuivre présente plusieurs avantages : nature non toxique, disponibilité et abondance des matières premières, faible coût de production, conductivité de type p et les bandes interdites se situent dans une plage acceptable pour la conversion d'énergie solaire [12,13]. Les films minces d'oxyde de cuivre ont été fabriqués en utilisant différentes techniques telles que l'électrodéposition [14] la pyrolyse par pulvérisation [15] et techniques sol-gel [16].

## **II.2 Les oxydes métalliques**

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique :



Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiable [17].

### **II.2.1 Définition d'oxydes métalliques**

## Chapitre II: l'étude des propriétés structurale et optique d'oxyde de cuivre

Un oxyde métallique est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_{1x}M_{2y}O_z$ ), où M est le symbole chimique de l'atome de métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

### Exemples :

- Oxyde d'Aluminium :  $Al_2O_3$ , alumine.
- Oxyde de Zinc :  $ZnO$ .
- Oxydes de Cuivre :  $CuO$ , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer :  $Fe_2O_3$ , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain :  $SnO_2$ , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum :  $BaTiO_3$ [18].

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes.

### II.2.2 Oxydes métalliques de types n et p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau II.1.). La première concerne les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types «p» sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les types «n» (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz, car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimi-sorption [19,20].

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
$SnO_2$	$NiO$
$ZnO$	$CuO$
$TiO_2$	$La_2O_3$
$In_2O_3$	$BaTiO_3$
$Ta_2O_5$	$Ag_2O$

**Tableau II.1** : Liste des principaux oxydes métalliques [18].

## II.2.3 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories :

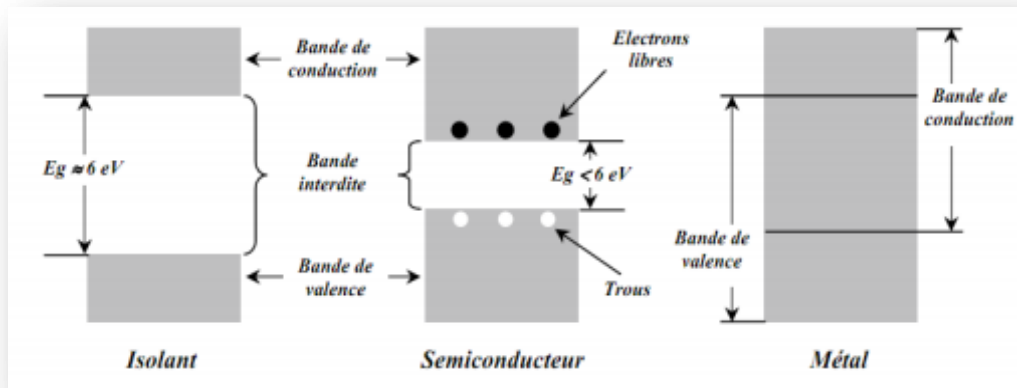
- Oxydes métalliques simples qui sont constitués par un atome métallique comme :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , ....
- Oxydes métalliques mixtes qui sont constitués par deux ou plusieurs atomes métalliques comme :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [18].

## II.3 Semi-conducteur

### II.3.1 Définition

Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité  $\rho$  des semi-conducteurs varie de  $10^{-3}$  à  $10^{+4}\Omega\cdot\text{cm}$ , elle varie avec la température et la présence des impuretés. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés.

- **Semi-conducteur intrinsèque** : la résistivité du silicium pur est de l'ordre de  $\approx 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ .
- **Semi-conducteur extrinsèque** : la résistivité du silicium dopé par le Bore ou le phosphore est de l'ordre de  $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ .



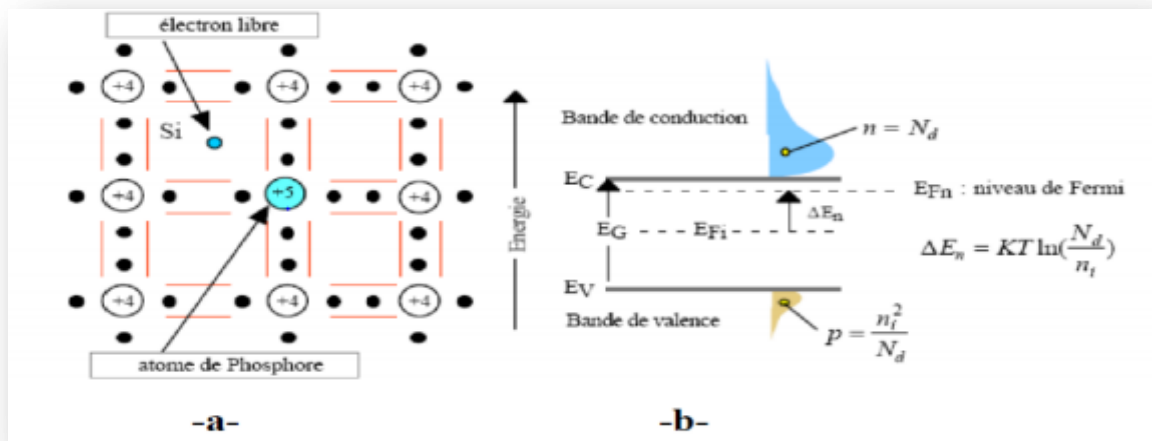
**Figure II.1 :** Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [21].



### I.3.2 Les types de semi-conducteur

#### II.3-2.1 Semi-conducteur de type n «donneur»

Un matériau dopé n est un semi-conducteur dans le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous. On y a introduit des atomes de la colonne V (Phosphore, l'Arsenic et de l'Antimoine). Prenant l'exemple du Phosphore : sa couche externe comporte 5 électrons lorsqu'on inclut dans le réseau cristallin du (Si) , cet atome va se retrouver avec 9 électrons sur sa couche externe, dès que l'énergie thermique sera suffisante, cet électron va quitter son orbite pour circuler dans le cristal, il rejoint dans ce cas la bande de conduction du cristal, l'atome de phosphore va s'ioniser positivement ,cet atome a ainsi un comportement dopant , puisqu'il a fourni un électron au cristal ,on l'appelle atome donneur .

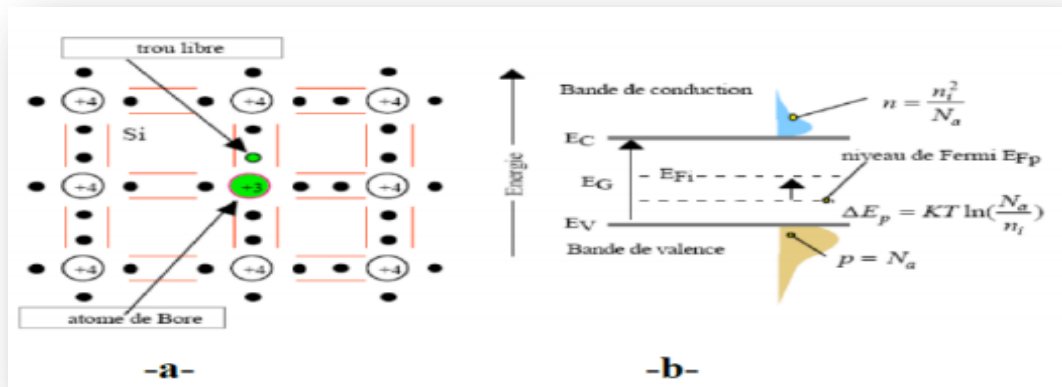


**Figure II.2** : Dopage de type n, [(a) montre la libération d'un électron par atome de Phosphore, (b) schéma des bandes. [21]

#### II.3.2.2 Semi-conducteur de type p « accepteur »

Un semi-conducteur de type p est un semi-conducteur dont la concentration des trous est largement supérieure à la concentration des électrons. On y a introduit des atomes de la colonne III (Bore, l'Aluminium, Galium, et Indium), prenons l'exemple de l'atome de Bore la couche externe de cet atome comporte 3 électrons inclus dans le réseau cristallin du (Si), cet atome se retrouver avec 7 électrons sur sa couche externe dès que l'énergie thermique sera suffisante, un électron de valence voisin va quitter son orbite pour venir créer un octet autour de l'atome de Bore, il crée dans ce cas un trou, cet atome

va s'ioniser négativement, et aura ainsi un comportement dopant puisqu'il a fourni un trou au cristal, on l'appelle atome accepteur.



**Figure II.3.** : Dopage de type p, [(a) montre la libération d'un trou par atome de Bore, (b) schéma des bandes. [21]

## II.4 Bibliographie du matériau étudié

### II.4.1 Formation des oxydes à base de cuivre

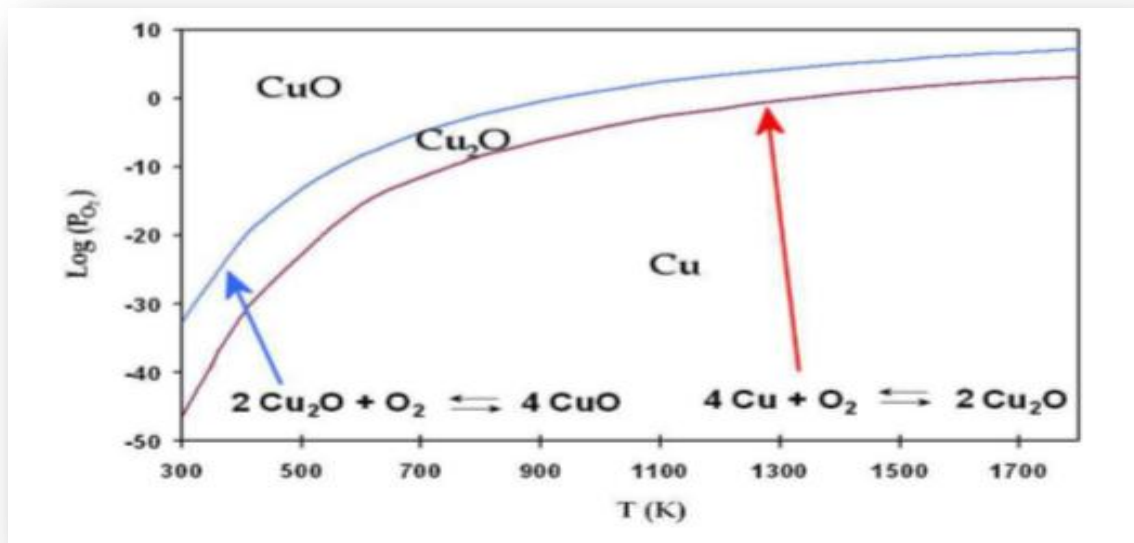
Le cuivre est un élément chimique de symbole « Cu ». Il s'oxyde sous deux phases binaires stables :

- L'oxyde cuivreux ou la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite ( $\text{CuO}$ ), selon les réactions chimiques suivantes :



Le  $\text{CuO}$  se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc...

Oxyde de cuivre est un semi-conducteur de type p avec une largeur de bande étroite (1,2 eV) qui présente un certain nombre de propriétés intéressantes.



**Figure II.4 :** Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre.

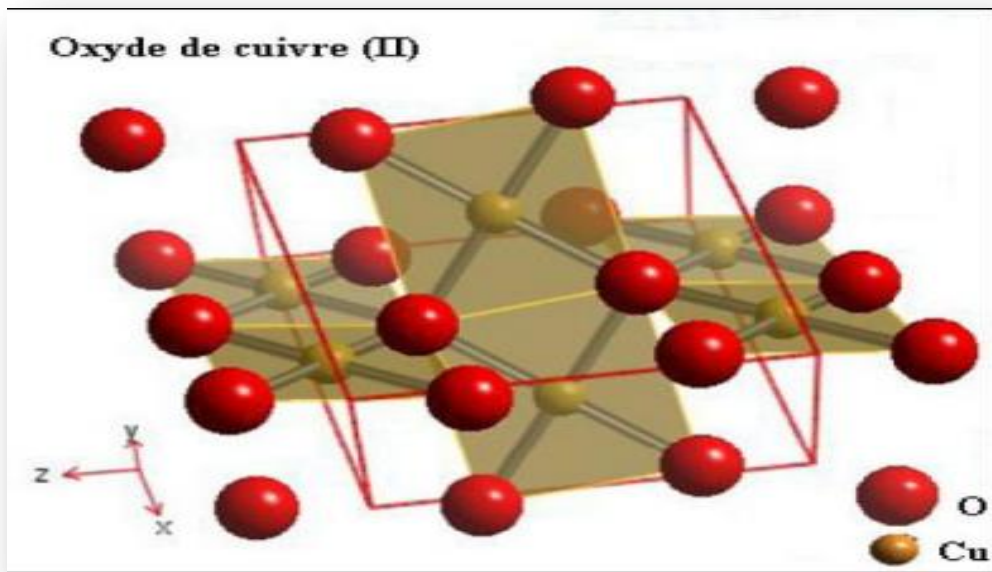
La Figure représente le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle d'état (DFT) à l'équilibre.

Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [22,23].

### **II.4.1.1 Ténorite $\text{CuO}$**

#### **II.4.1.1.1 Les propriétés structurales du $\text{CuO}$**

Des études sur la ténorite ( $\text{CuO}$ ) ont été effectuées depuis la première décennie du siècle dernier. L'oxyde cuprique ( $\text{CuO}$ ) est un semi-conducteur étroit de type p de bande interdite (1.2 - 1.85 eV), avec une structure cristalline monoclinique  $C2/c$ . Les paramètres de la maille élémentaire du  $\text{CuO}$  sont ( $a = 4.6837 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4226 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1288 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.54^\circ$ ), cette maille comporte des ions  $\text{Cu}^{2+}$  coordonnés par quatre (4) ions  $\text{O}^{2-}$  dans une configuration planaire approximativement carrée.



**Figure II.5 :** Structure cristalline de CuO .les atomes d'oxygène (grandes sphères rouge) et les atomes de Cu (petite sphère jaunes) [24].

#### **II.4.1.1.2 Les propriétés physiques du CuO**

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface, cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi-conducteur. Le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , quand le Cu O est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la divisions photocatalitique  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de CuO :

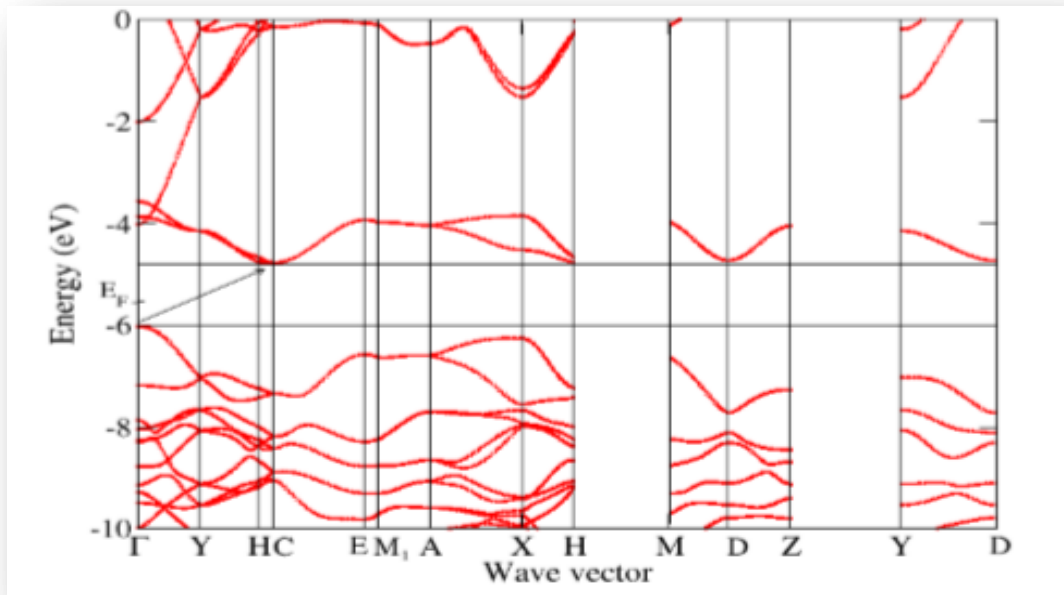
Densité	$\rho = 6,32 \text{ g/cm}^3$
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de la maille à la température ambiante	$a = 4.69 \text{ \AA}$ , $b = 3.42 \text{ \AA}$ , $c = 5.13 \text{ \AA}$ , $\beta = 99.54^\circ$
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'électron de la bande 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 II.2.** : Propriétés physiques de CuO[24].

#### II.4.1.3 Propriétés électriques et optiques de CuO

Le CuO est un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, leurs bandes interdite varient suivant la technique d'élaboration entre 1 et 2 eV [19, 20,21]. Le calcul par DFT a trouvé que le CuO possède un gap indirect entre les points  $\Gamma$  (0 0 0) et C (0 1/2 1/2) (figure II.6) l'indice de réfraction de CuO sous forme couche mince comprise entre 1.90 et 3 selon la méthode de dépôt.

Ce matériau qui présente une faible résistivité (de l'ordre de  $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ ) est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de  $0,60 \mu_B$  [25].



**Figure II.6 :** Structure de bande électronique et la densité des états de CuO calculés par la DFT (logiciel Siesta) [25].

### **II.4.1.2 La cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$**

#### **II.4.1.2.1 Structure cristallographique**

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pn}3\text{m}$ . Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes  $a/2$  (Figure II.7).



**Figure II.7.** : Représentation schématique de la structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [26].

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  (structure cubique) la figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC à la position  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et des ions  $\text{O}^{2-}$  situés sur la maille CC a la position  $(3/4, 3/4, 3/4)$  [26]. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la delafossite  $\text{CuFeO}_2$ .

Les caractéristiques structurales de Cu<sub>2</sub>O sont reportées dans le tableau suivant :

Groupe d'espèce	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	a =4.2696
Volume (Å <sup>3</sup> )	77.83
Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	23.44
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	6.106
Z	2

**Tableau II.3:** Données cristallographiques de la cuprite.

#### II.4.1.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteurs de type p avec un band de gap  $E_g$  de l'ordre de 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre .Cet oxyde peut donc s'écrire Cu<sub>2-y</sub> O [18].

#### II.4.1.2.3 Propriétés physiques de Cu<sub>2</sub> O

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6,0 g/cm<sup>3</sup>. Il a un point de fusion de 1235° C et ne se dissout pas dans l'eau [27]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu<sub>2</sub>O est un semi-conducteur de type p [28]. Il a une bande d'énergie interdite directe de l'ordre ~ 2 eV [27] et peut être préparé par plusieurs techniques :

- oxydation thermique [29,30],
- par oxydation anodique [31],
- dépôt par pulvérisation [32],
- par déposition électrochimique [33].

Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité des films Cu<sub>2</sub>O [28]. En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques



## Chapitre II: l'étude des propriétés structurale et optique d'oxyde de cuivre

excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en vrac [27].

Le tableau suivant présente quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :

Densité	6.10g /cm <sup>3</sup>
La masse moléculaire	143.092g/mol
Constante de la maille à température ambiante	4.27Å°
Point de fusion	1235C°
Constante diélectrique relative	7.5
La masse d'électron dans la bande de conduction	0.98me
La masse de trou dans la bande de valence	0.58me
Longueur de la liaison Cu –O	1.85Å°
Longueur de la liaison O-O	3.68Å°
Longueur de la liaison Cu–Cu	3.02Å°
Largeur de bande interdite( $E_g$ )	2.09ev

**Tableau II.4. :** Propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [27].

### **Conclusion :**

Dans ce deuxième chapitre nous avons parlé de l'oxyde de cuivre qui a des propriétés très intéressantes, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. On peut l'utiliser dans différentes applications dans plusieurs domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection... Son importance ne cesse de croître et en concurrence avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

## Références:

- [1] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 7, No. 2, April - June 2012, p. 833 – 839
- [2] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [3] Wu, H., Lin, D., Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of Cu Nanofibers, Applied Physics Letters, 89, 1-3. (2006).
- [4] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films Volume 517, Issue 24, 30 October 2009, Pages 6700–6706
- [5] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz et F. Garcia-Ochoa. Etude du cuivre lixiviation lors de l'oxydation humide du phénol avec des catalyseurs à base de CuO: causes et effets Etude de la lixiviation du cuivre dans l'oxydation humide du phénol avec des catalyseurs à base de CuO: causes et effets. *ApplCatal B Environ* 61 (2005) 323-33.
- [6] K. Zhang, C. Rossi, Ch. Tenailleau, P. Alphonse and J.Y. Chane-Ching, Nanotechnology 18 (2007) [8] R.V. Kumar, Y. Diamant, and A. Gedanken, Chem. Mater. 2000, 12, 2301-2305
- [7] W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, J Nanopart Res (2011) 13:2705–2713
- [8] K. Zhang, C. Rossi, Ch. Tenailleau, P. Alphonse and J.Y. Chane-Ching, Nanotechnology 18 (2007)
- [9] T. Ghodselaia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Applied Surface Science Volume 255, Issue 5, Part 2, 30 December 2008, Pages 2730–2734
- [10] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, Chemosphere Volume 68, Issue 11, August 2007, Pages 2153–2160
- [11] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films Volume 517, Issue 24, 30 October 2009, Pages 6700–6706.
- [12] D. Dadoo-Arhin, M. Leoni et P. Scardi. Synthèse en microémulsion d'oxyde de cuivre Nanorod-Structures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 555 (1) (2012) 17-31.
- [13] WM Sears et E. Fortin. Préparation et propriétés du solaire photovoltaïque Cu<sub>2</sub>O / Cu cellule. *Solar Energy Mater*, 10 (1) (1984) 93-103.
- [14] Golden T. D, Shumsky M. G, Zhou U, Vander Werf R. A, Van Leeuwen R. A, Suiss J. A, *Chem. Mater.* 8 (10) (1996) 2499.
- [15] T. Kosugi, S. Kaneko et J. *Am Chem. Soc*, 81 (2004) 3117.
- [16] Ray S. C, Préparation d'une couche mince d'oxyde de cuivre par la technique de trempage sol-gel et étude de leurs propriétés structurales et optiques. *Matériaux d'énergie solaire et cellules solaires* 68(2001)

- [17] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Journal of Crystal Growth* Volume 289, Issue 2, 1 April 2006, Pages 670–675
- [18] AMROUNE, Ibtissam et BENDJEDI, Bochra. *Effet de la température de dépôt du système CuO-CuO par spray chimique*. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [19] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, *Materials Science and Engineering, Journal Article B*: 1, (2007).
- [20] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [21] Cours Théorie générale simplifiée des Semi-conducteurs, (2004).
- [22] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221–230.
- [23] D. Dadoo “Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre”, Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010).
- [24] F. Chandezon et P. Reiss, *Techniques de l'ingénieur RE* 22-14 (2004).
- [25] Wu DX, Zhang QM, Tao M. *Phys Rev B: Condens Matter* (2006); 73:235206.
- [26] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". *Researcher* 2012; 4(12):26-29. ISSN: 1553-9865.
- [27] B.J. Wood, H. Wise, R.S. Yolles, Selectivity and stoichiometry of copper oxide in propylene oxidation, *J. Catal.* 15(1969) 355-362.
- [28] D. Dadoo, production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre, thèse doctorat, Univ de Trento-Italie, (2010).
- [29] D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [30] S. Ghosh, D.K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, *Vacuum* Volume 57, Issue 4, June 2000, Pages 377–385
- [31] X.M. Liu and Y.C. Zhou, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* Volume 81, Number 4 (2005), 685-689
- [32] V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereiraa, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortunato, *Applied Surface Science* Volume 254, Issue 13, 30 April 2008, Pages 3949–3954
- [33] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Journal of Crystal Growth* Volume 289, Issue 2, 1 April 2006, Pages 670–675

## **Chapitre III :**

*Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre*

## **III.1 Introduction**

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un grand défi. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application. Dans ce qui suit nous présentons le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration et caractérisation des couches minces de d'oxyde de cuivre pure et dopé par les nanoparticules de Lanthane. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode Sol-Gel Spin-Coating (SGSC). Les couches minces ont été déposées sur les substrats de verre.

## **III.2 Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre**

Nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces d'oxyde de cuivre pures et dopées par des nanoparticules (NP) de Lanthane (La) déposées sur le verre, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique Spin-Coating, Le dopage des couches par La est effectué avec des taux massiques de dopage de 5% et 7%.

## **III.3 Procédé expérimental**

### **III.3.1 Préparation de la solution pure (description de procédé)**

Pour élaborer les couches minces d'oxyde de cuivre pures nous avons adopté la méthode suivante :

On dissout 2g de Chlorure de cuivre (II) dihydraté (98%, Biochem) dans 10 ml de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sous agitation magnétique constante jusqu'à obtention d'une solution transparente, en ajoutant à cette solution 185  $\mu\text{L}$  de glycérol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ). Dans un autre bécher contenant 10 mL d'éthanol on mélange 870  $\mu\text{L}$  de Triéthylamine avec 1  $\mu\text{L}$  de HCl. Le mélange des deux solutions nous donne la solution finale. On ajoute quelques gouttes d'eau à cette solution finale et on la laisse au repos à l'air libre pendant 24h à température ambiante. La solution résultante est complètement jaune-vert.

Les étapes essentielles de préparation de solution sont illustrées sur les figures ci-dessous :

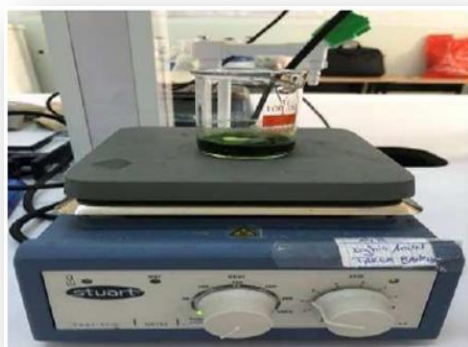


Figure III.1. : Première solution

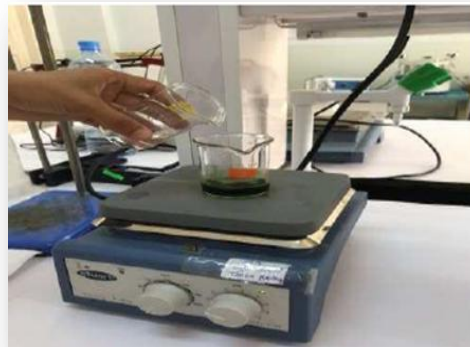


Figure III.2. : Mélange des deux solutions



Figure III.3. : Solution finale  
Sous agitation magnétique (24h).



Figure III.4. : Solution finale.

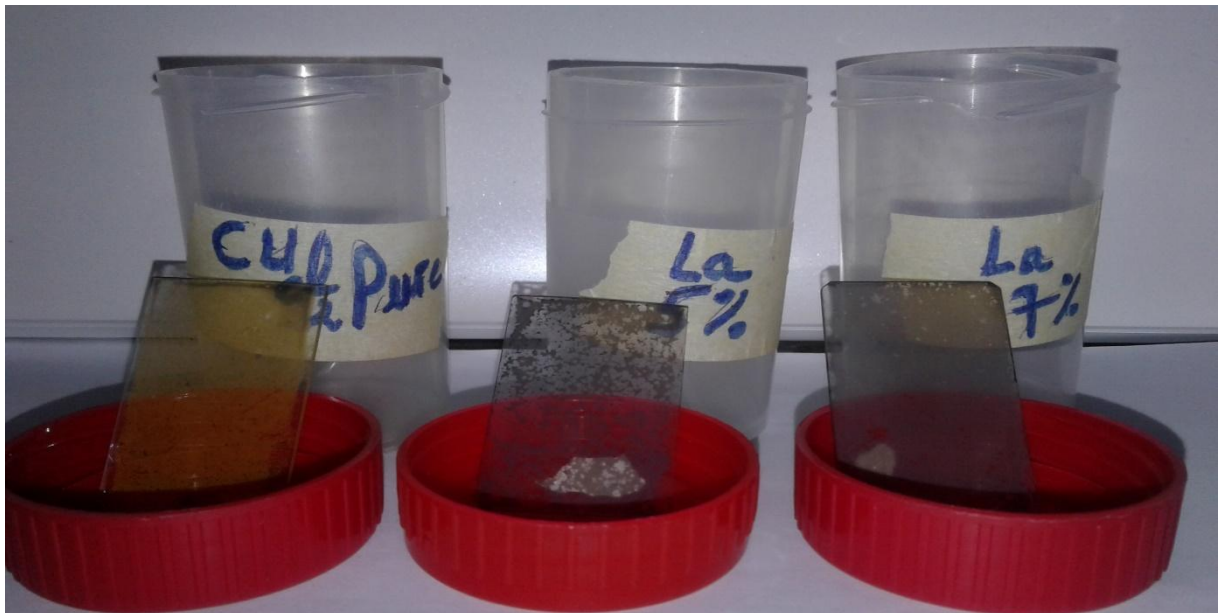
### III.3.2 Préparation de la solution dopée par La

Afin de préparer la solution dopée par les NPs de *La*, nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de la solution pure. Notons que le précurseur du dopant *nitrate de lanthane* ( $La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ) et *chlorure de cuivre (II) dihydraté* ont été dissous dans le même solvant (*le méthanol*).

### **III.3.3 Dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre pure et dopé par les NPs de La**

Le dépôt des couches a été faite par la méthode spin coating. Plusieurs essais de dépôts ont été effectués afin de déterminer les conditions optimales. Les meilleures conditions obtenues sont : une vitesse de rotation de 2800 tr/min et un temps de rotation de 30 s.

Une fois déposées, les couches sont séchées à 100°C pendant 10 min suivit d'un recuit à 350°C pendant 1h. Ce processus de dépôt-traitement thermique a été répété trois (03) fois sur un même échantillon afin d'augmenter l'épaisseur de la couche finale. Les échantillons obtenus sont présenté sur la figure suivante (figure III-5).



**Figure III.5:** Les couches minces d'oxyde de cuivre pure et dopée 5%et 7% par lanthane.

### **III.4 Résultats et discussion**

Après élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre pures et dopées par les NP de La par voie sol-gel et déposées par spin-coating sur les substrats de verre nous présentons dans ce qui suit les résultats de leur caractérisations structurales et morphologique. L'étude structurale a été réalisée par DRX et  $\mu$ -Raman, alors que l'étude morphologique a été faite par le MEB et la composition chimique de nos échantillons a été révélée par l'EDXRF.

#### **III.4.1 Caractérisations structurales**

##### **III.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0,1-10 Å].

Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.



**Figure III.6. :** Diffractomètre « X'PERT PRO MPD» De Philips



### III.4.1.1.1 Le principe de fonctionnement du diffractomètre

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques, leurs longueurs d'onde sont l'ordre de l'angström. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion élastique sur un élément de structure cristalline. Les atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phases entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant leurs directions. Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en plans réticulaires équidistants, les cristaux vont se comporter comme un réseau optique (figures de diffraction), à condition que la longueur d'onde utilisée  $\lambda$  soit du même ordre de grandeur que la distance entre les plans. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.6). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

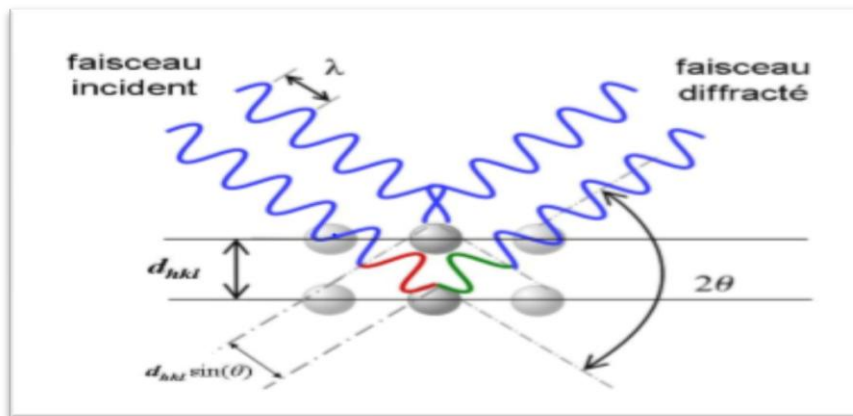
Où :

**d** représente la distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl),

**$\theta$**  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

**n** : ordre de la réflexion,

**$\lambda$**  : longueur d'onde du faisceau incident.



**Figure III.6 :** Principe de la diffraction des rayons X de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

Lors des mesures effectuées au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger, une fois que la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée (apparition d'un ou plusieurs pics de diffraction). Ces pics de diffraction observés sont par la suite comparés aux fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) de l'JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data), afin d'identifier les phases. Une fois que le composé est identifié, on peut évaluer la taille moyenne des cristallites (**d**) à partir de la largeur à mi-hauteur **β** (FWHM) du pic de diffraction mesurée en **2θ** et à l'aide de la formule e **Debye Scherrer** :

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

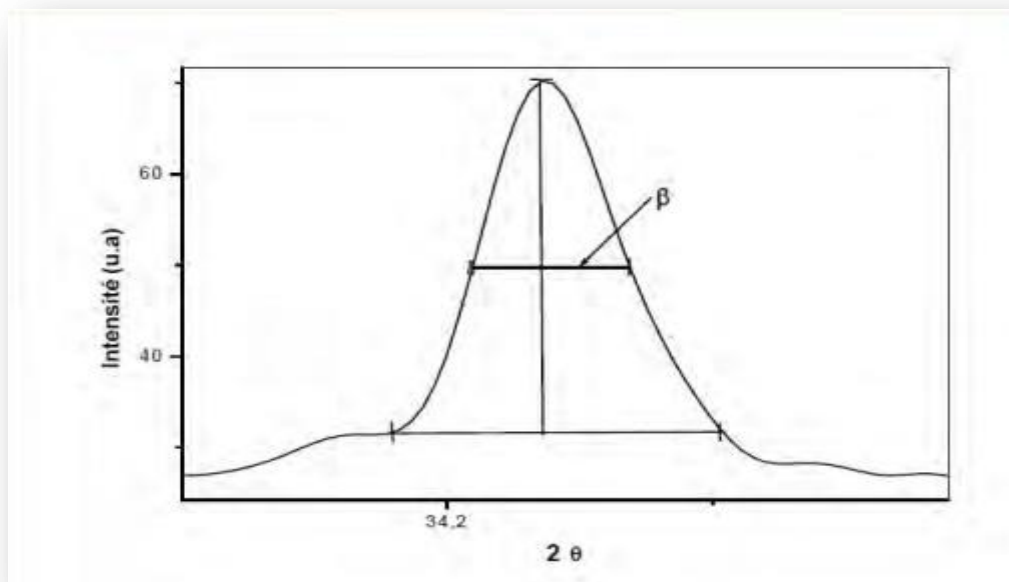
Ou :

**d** est la taille des grains ([D] = nm),

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,

$\theta$  est l'angle de diffraction,

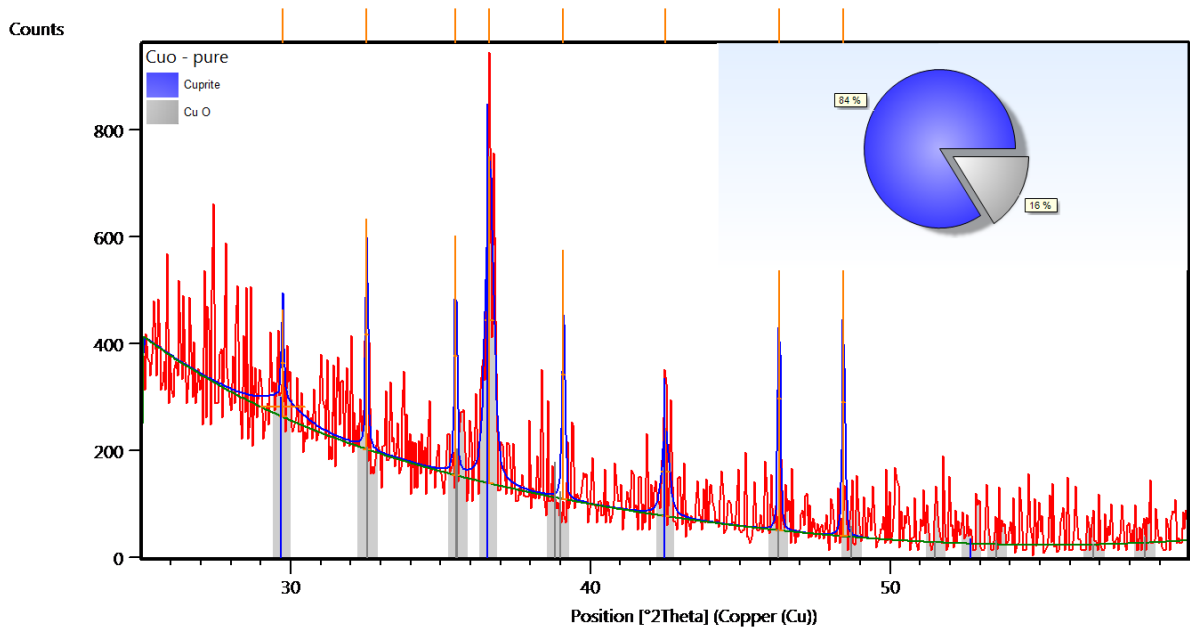
$\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure.III.7).



**Figure III.7** : Illustration montrant la définition de **β** à partir de la courbe [3].

### III.4.1.1.2 Diffraction des RX d'oxyde de cuivre pure

L'ajustement de spectre de diffraction à l'aide du logiciel High Score plus montre la présence de deux phases la ténorite ( $\text{CuO}$ ) et la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dans la structure des couches mince pure élaborées (figure III.8) avec 84% de cuprite et 16% de ténorite.



**Figure III.8** : Ajustement, à l'aide du logiciel High Score Plus des diffractogrammes correspondant aux couches minces d'oxyde de cuivre pure.

<b><u>Name and formula</u></b>						
98-005-3322						
Cuprite						
Cuprite						
Cuprite						
Cu <sub>2</sub> O <sub>1</sub>						
<b><u>Crystallographic parameters</u></b>						
Cubic						
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					
<b><u>Peak list</u></b>						
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 III.9:** Fiche JCPDS numéro 98-005-3322

Nous avons estimé les tailles des cristallites en utilisant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad \longrightarrow \quad D = \frac{0.9 * 1.5406}{(FWHM) * \cos \theta}$$

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 distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où ;

**$d_{hkl}$**  : représente la distance interarticulaire,

**$\theta$**  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

**n** : ordre de la réfraction,

**$\lambda$**  : longueur d'onde du faisceau incident

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.5406}{2 \sin \theta}$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de la maille. Dans le cas de ténorite (maille cubique) la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

La comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre (a) avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 4,25 \text{ \AA}$  dans la fiche JCPDS No. 98-005-3322) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

Le tableau suivant (tableau III.1) regroupe l'ensemble des résultats obtenus concernant les couches minces pures :

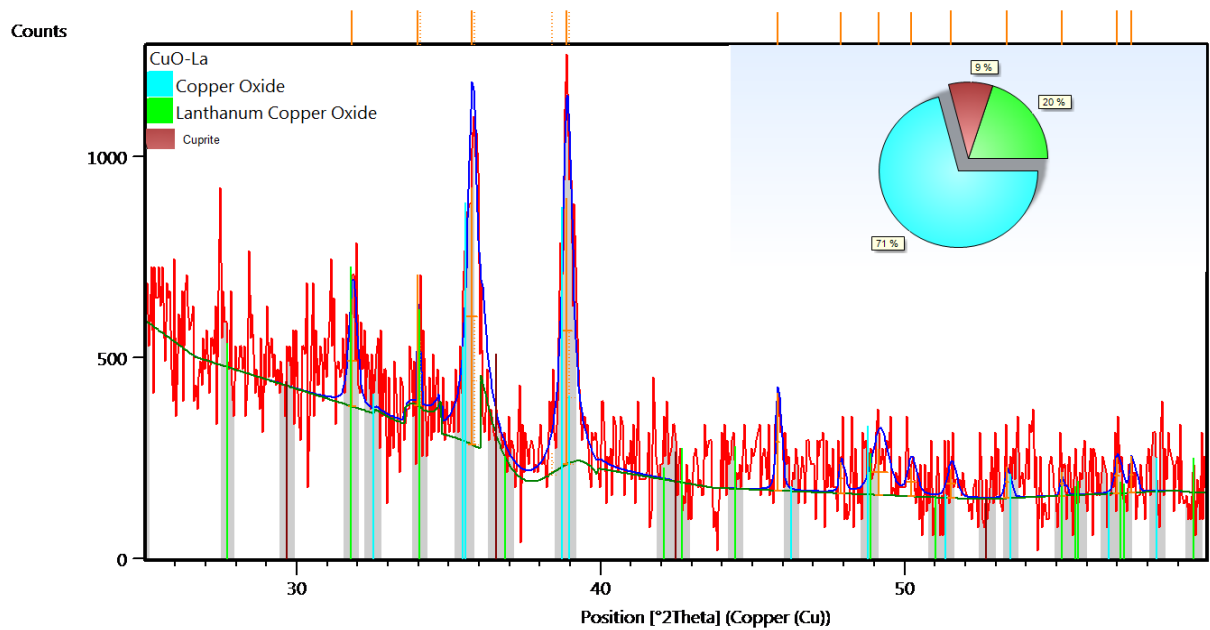
$2\theta$ (°)	(hkl)	FWHM(°)	$d_{hkl}$ (Å°)	a (Å°)	D (nm)
36.7	(111)	0.41508	2.12	4.25	21.00
42.6	(200)	0.44529	2.45	4.25	20.00

**Tableau III.1 :** Paramètres de réseau et taille des cristallites.

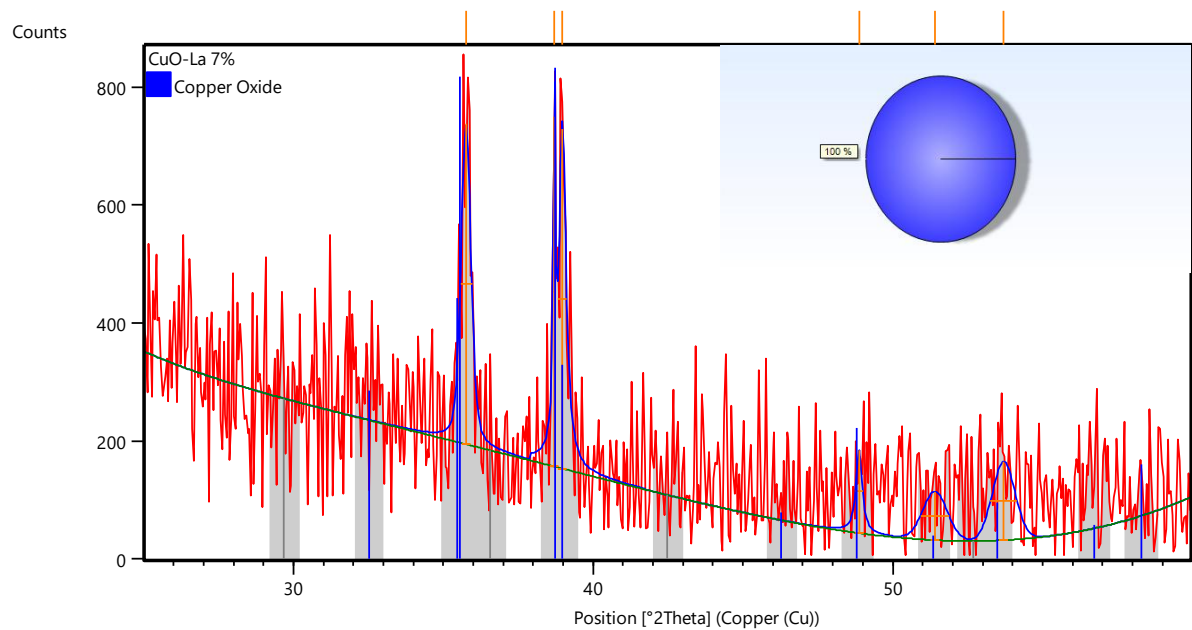
Donc à partir de ce tableau on constate que le paramètre de la maille calculé est identique avec la valeur théorique et la taille moyen des cristallites est 20,5 nm. Cette taille nanométrique est responsable de l'élargissement des pics de diffraction.

#### **III.4.1.1.3 Diffraction des RX d'oxyde de cuivre dopé par les NP de La**

L'ajustement de spectre de diffraction des couches minces d'oxyde de cuivre dopées par les NP de (La) à l'aide du logiciel High Score plus montre la présence (dans les couches dopées 5 % de NP de La) de deux phases la ténorite (CuO) avec 71% et la phase cuprite (Cu<sub>2</sub>O) avec 9% et aussi on constate la présence d'oxyde de cuivre de lanthane (La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>) ce qui prouve l'insertion de dopant dans la matrice (figure III.10). Dans les couches dopées de 7% on constate la présence d'une phase de la ténorite (figure III.11).



**Figure III.10.** : Ajustement, à l'aide du logiciel High Score Plus des diffractogrammes correspondant aux couches minces d'oxyde de cuivre dopées de NP de La 5%.



**Figure III.11:** Ajustement, à l'aide du logiciel High Score Plus des diffractogrammes correspondant aux couches minces d'oxyde de cuivre dopées de NP de La 7%.

<b>Name and formula</b>							
Reference code:	00-045-0937						
Mineral name:	Tenorite, syn						
Compound name:	Copper Oxide						
PDF index name:	Copper Oxide						
Empirical formula:	CuO						
Chemical formula:	CuO						
<b>Crystallographic parameters</b>							
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						
<b>Peak list</b>							
No.	H	K	L	d [Å]	2θ [°]	I [%]	
1	-1	1	0	2.75300	32.497	8.0	
2	-1	1	1	2.52700	35.496	100.0	
3	0	0	2	2.52700	35.496	100.0	
4	1	1	1	2.32300	38.731	91.0	
5	2	0	0	2.31000	38.958	28.0	
6	-1	1	2	1.96140	46.249	2.0	
7	-2	0	2	1.86730	48.726	20.0	
8	1	1	2	1.77690	51.381	1.0	
9	0	2	0	1.71280	53.453	6.0	
10	2	0	2	1.58050	58.337	9.0	
11	-1	1	3	1.50580	61.535	15.0	
12	0	2	2	1.41840	65.787	8.0	
13	-3	1	1	1.40960	66.250	11.0	
14	1	1	3	1.37850	67.945	9.0	
15	-2	2	0	1.37590	68.091	11.0	
16	3	1	1	1.30380	72.429	5.0	
117	0	0	4	1.26490	75.032	5.0	
18	-2	2	2	1.26210	75.227	6.0	
19	-2	0	4	1.19610	80.183	2.0	
20	-3	1	3	1.16970	82.378	3.0	
21	2	2	2	1.16130	83.105	2.0	
22	4	0	0	1.15510	83.652	2.0	
23	-4	0	2	1.12350	86.569	1.0	
24	-1	3	1	1.09200	89.724	2.0	
25	1	3	1	1.07400	91.652	1.0	
26	2	0	4	1.03920	95.675	1.0	
27	0	2	4	1.01750	98.410	1.0	
28	3	1	3	1.00690	99.818	2.0	
29	-1	1	5	0.98160	103.393	2.0	
30	-2	2	4	0.98070	103.526	2.0	
31	-4	2	0	0.95770	107.090	1.0	
32	-1	3	3	0.94370	109.423	1.0	
33	-4	2	2	0.93940	110.168	2.0	
34	-4	0	4	0.93350	111.212	1.0	
35	1	1	5	0.92070	113.575	2.0	
36	-3	3	1	0.91860	113.976	2.0	
37	1	3	3	0.90990	115.682	1.0	
38	-5	1	1	0.90370	116.944	1.0	

**Figure III.12** : Fiche JCPDS numéro 00-045-0937



Dans le cas de cuprite (maille monoclinique) la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left[ \left( \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} \right) + \left( \frac{k^2}{b^2} \right) + \left( \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} \right) - \left( \frac{2hkl \cos \theta}{ac \sin^2 \beta} \right) \right]^{1/2}}$$

Après le calcul de la distance interréticulaire en utilisant la relation de Bragg cité ci-dessus on peut calculer les paramètres de la maille a, b et c du système monoclinique.

La taille des cristallites a été calculée par la relation de Scherrer pour les deux spectres de DRX des couches minces d'oxyde de cuivre dopées de NP La 5 et 7%.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus :

Echantillon	2θ(°)	(hkl)	FWHM(°)	d <sub>hkl</sub> (Å°)	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	D (nm)
CuO/La5%	35.8	( $\bar{1}11$ )	0.52109	2.5062	4.692	3.450	5.180	16.75
	35.8	(002)	0.52109	2.5062				16.75
	38.9	(200)	0.44323	2.3135				19.87
CuO/La7%	35.8	(002)	0.50322	2.5062	4.692	3.450	5.180	17.34
	35.8	( $\bar{1}11$ )	0.50322	2.5062				17.34
	38.9	(200)	0.54036	2.3135				19.87

**Tableau III.2 : Paramètres de réseau et taille des cristallites.**

Selon le tableau III.2 on constate que les paramètres de la maille sont supérieurs par rapport les paramètres théoriques (a= 4.6853, b= 3.4257 et c= 5.1303 Å°), cette différence peut s'expliquer par lorsque le dopant est ajouté, il est possible que les ions La<sup>+3</sup> coopèrent avec la matrice de particules de CuO pour former des solutions solides de La-Cu-O puisque le rayon de La<sup>+3</sup> ( r = 1,95 Å°) est plus grand que celui de Cu<sup>+2</sup> (r = 1,28 Å°) . La différence des rayons ioniques de l'hôte et de l'atome de dopant conduit à des changements dans les paramètres de réseau du système. La taille moyenne des cristallites d'oxyde de cuivre formé est de 18,3 nm pour les couches dopées en 5% des NPs de La, et

de taille moyenne 18,6 nm pour les couches dopées en 7% par les NP de La. En comparant la taille des grains des couches minces pures avec les grains des couches dopées on constate que la taille des grains est diminuée lorsqu'on dope et augmente avec l'augmentation de taux de dopage.

### **III.4.1.2 $\mu$ -Raman**

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques  $\mu\text{m}^3$ ) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin). La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau.

#### **III.4.1.2.1 Principe**

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique...

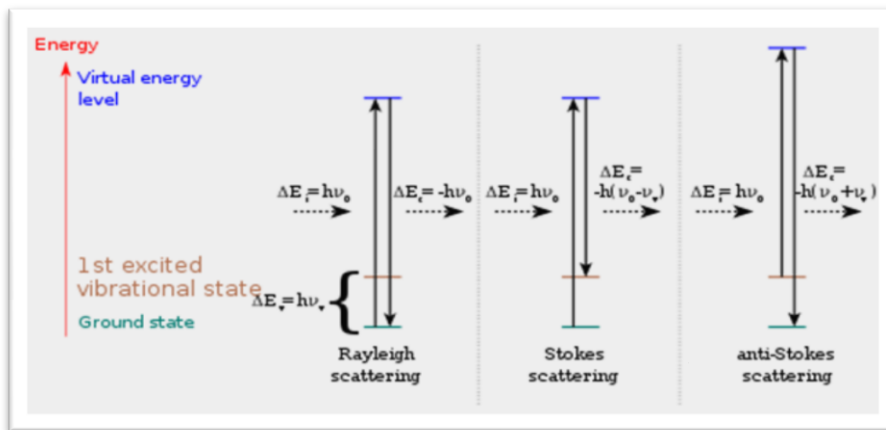
L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, Il s'ensuit donc une « relaxation » : un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation :

**III.4.1.2.1.1 La diffusion Rayleigh** : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie  $h\nu$ .

**III.4.1.2.1.2 La diffusion Stokes Raman** : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie  $h(\nu - \nu_1)$ .

**III.4.1.2.1.3 La diffusion anti-Stokes Raman** : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie  $h(\nu+\nu_2)$ . La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal.

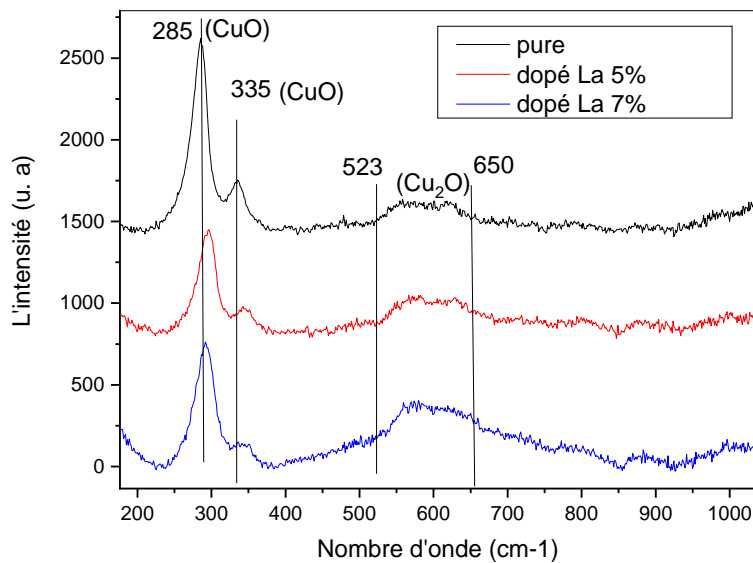


**Figure III.13** : La diffusion Rayleigh.

### III.4.1.2.2 caractérisation par $\mu$ -Raman

Les spectres de diffusion Raman de films minces d'oxyde de cuivre CuO-Cu<sub>2</sub>O ont été mesurés, comme le montre la figure III.14. Selon les deux études ultérieures, les cinq pics à 201, 300, 406, 489 et 638 cm<sup>-1</sup> et les trois pics à 274, 328 et 627 cm<sup>-1</sup> sont les empreintes Raman de Cu<sub>2</sub>O et CuO, respectivement. Le spectre révèle la présence de deux pics bien distincte en 285 et en 335 cm<sup>-1</sup> attribuées aux modes A<sub>g</sub> et B<sub>g</sub>(1) d'oxyde de cuivre phase ténorite (CuO) respectivement, en constate aussi le décalage de ces pics vers les hautes longueurs d'onde (red shift). Ce décalage est dû au confinement quantique induit par faible taille des cristallites. Les spectres de Raman révèlent aussi un épaulement étalant de 523 à 650 cm<sup>-1</sup> attribué à la phase cuprite (Cu<sub>2</sub>O)[4,5].

$\mu$ -Raman et DRX confirment la formation d'oxyde de cuivre en deux phases ténorite (CuO) et cuprite (Cu<sub>2</sub>O) dans tous les échantillons.



**Figure III.14:** Spectre  $\mu$ -Raman des couches d'oxyde de cuivre pures et dopées par Lanthane.

### III.4.1.3 Microscopie électronique à balayage

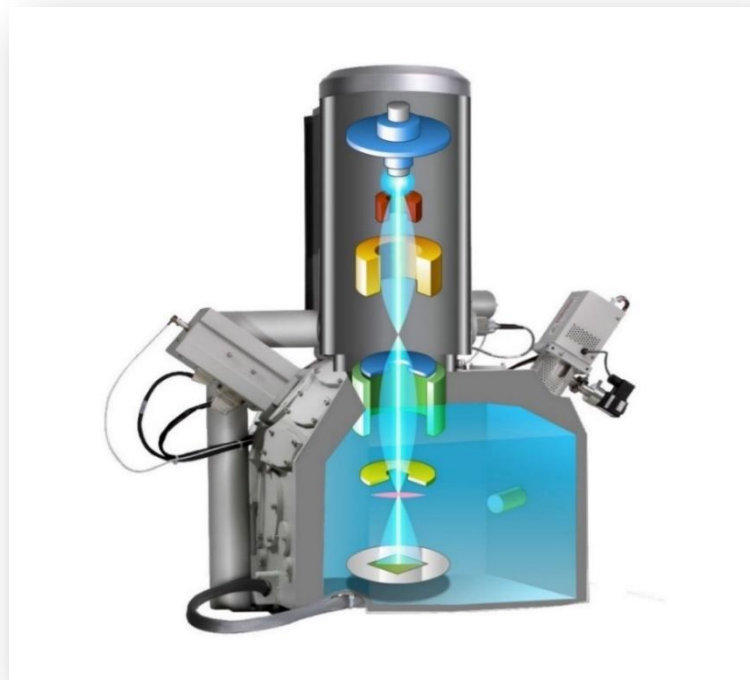
La microscopie électronique à balayage est avant tout une technique d'observation à haute résolution. L'exploitation de ces phénomènes par le biais de détecteurs adéquats lui permet de trouver de nombreuses applications dans l'étude des matériaux. Elle rallie ainsi plusieurs techniques à celles de l'observation comme l'analyse chimique, la diffraction des électrons, la mesure du courant induit etc. Autant de techniques qui permettent de récolter un grand nombre d'informations susceptibles de contribuer dans l'interprétation d'un phénomène étudié. Le microscope électronique de type **Philips XL30-FEG** disponible au département de spectroscopie du centre de recherche nucléaire d'Alger est un microscope électronique à balayage environnemental doté d'un canon à émission de champ permettant d'atteindre une résolution de **2 nm** en observation. Il permet principalement de caractériser des microstructures présentes dans un matériau par l'observation de la surface. Les informations données par cette technique concernent l'état des microstructures observées, à savoir :

- La morphologie
- Les dimensions
- La répartition

### Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre

Doté d'un microanalyseur de rayons X il constitue une méthode localisée de caractérisation chimique, à savoir :

- Détermination de la composition chimique locale
- Détermination de la distribution d'éléments définis selon une ligne (Profil de concentration)
- Mise en évidence de la distribution d'éléments définis à travers une surface (Cartographie)
- Le mode environnemental que possède le microscope permet de caractériser la matière dans son état naturel à l'aide d'une atmosphère contrôlée de gaz :
- Les échantillons hydratés
- Les échantillons non conducteurs électriques et thermiques



**Figure III.15 :** Photographie du microscope électronique à balayage ESEM XL30 FEG.

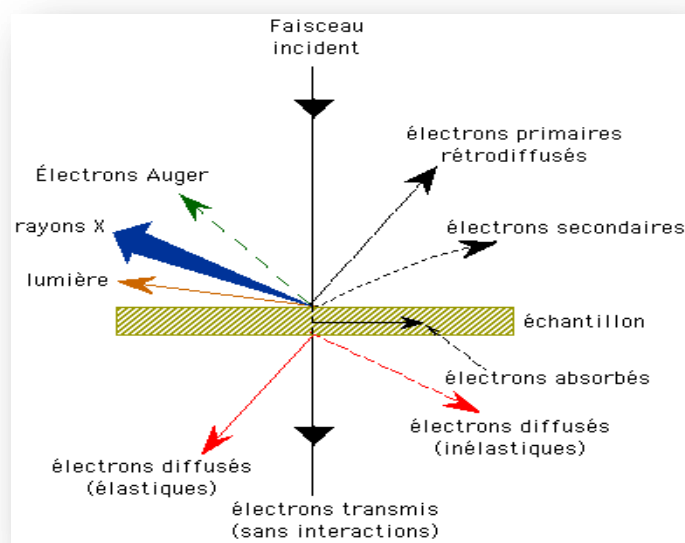
#### **Avantages**

- Imagerie en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés à faible distance de travail (2,5 mm) ainsi qu'à grande distance de travail (15 mm)

- Imagerie en électrons rétrodiffusés (imagerie par contraste de numéro atomique, moins sensible aux effets de charge) jusqu'à des tensions d'accélération de 3 kV à l'aide du détecteur BSE avec une très grande résolution
- Spectroscopie par dispersion d'énergie (SDE ou EDS pour l'abréviation de "Energy Dispersive Spectroscopy") pour les éléments allant du bore à l'uranium.
- Grossissement allant jusqu'à 500 000 X avec une résolution allant jusqu'à 2 nm (distance de travail = 2,5 mm et tension d'accélération = 1 kV)
- Tension d'accélération allant de 1 kV à 30 kV
- Détecteurs pour les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X
- Possibilité d'orienter l'échantillon jusqu'à 45° à 12 mm de distance de travail pour l'EDS.

#### **III.4.1.3.1 Principe de base d'un microscope électronique**

Le principe de MEB basé sur les phénomènes d'interactions électron- matière. L'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction », La figure III.16 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

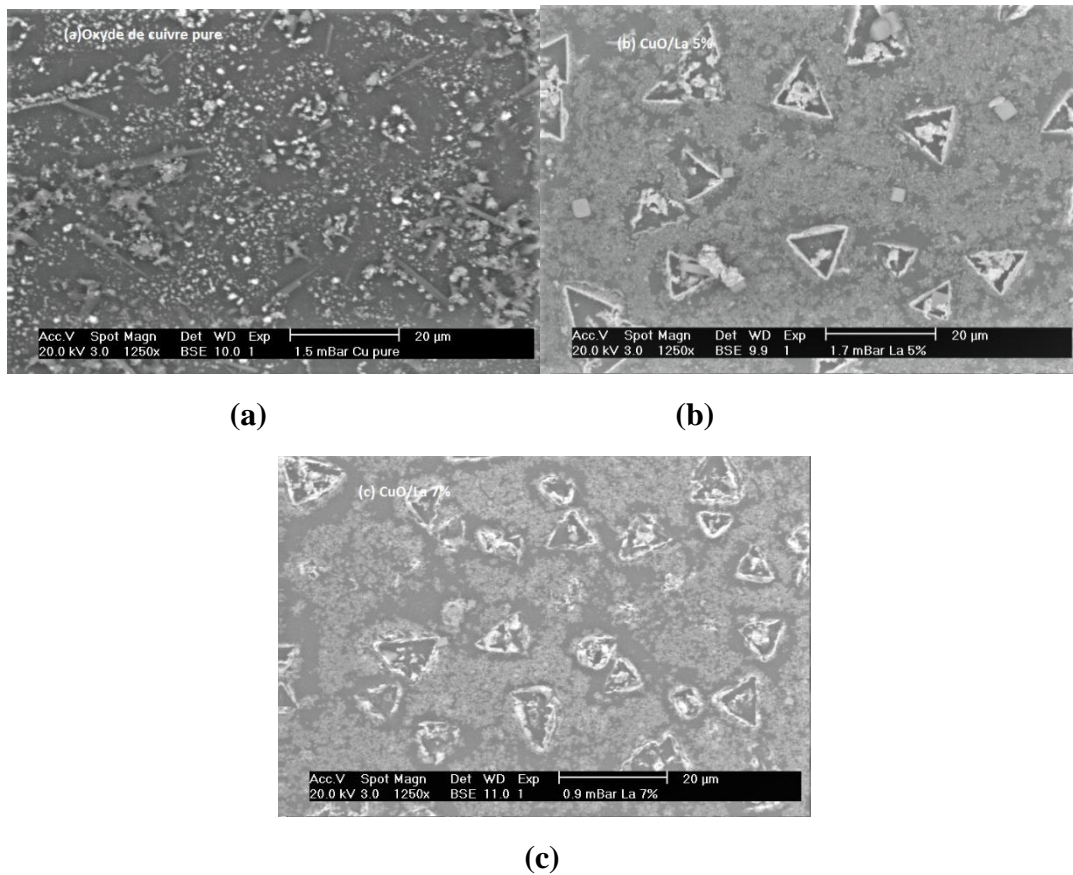


**Figure III.16 :** Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon



**Figure III.17 :** Microscope électronique balayage (MEB) [6].

### III.4.1.1.3.1.1 Caractérisation de MEB



**Figure III.18** : Image MEB de la couche : (a) d'oxyde de cuivre pure, (b) dopée La 5% et (c) dopée 7%.

La morphologie de surface des couches minces d'oxyde de cuivre préparées a été révélée à travers l'image MEB illustrée à la figure III.18 Elle montre une distribution homogène de particules des nanoparticules de CuO/Cu<sub>2</sub>O. En comparant les trois micrographies, on constate que la morphologie de surface des échantillons dopés présentent une surface uniforme et relativement dense avec des petite pyramide enveloppe les cristallites de taille nanométrique. La morphologie de surface d'échantillon pure montre une distribution homogène des grains, Il est claire aussi que les tailles des cristallites sont très faibles et difficilement visible ce qui confirme les résultats trouvés par DRX.



#### **III.4.1.4 La spectrométrie de fluorescence X avec dispersion d'énergie(EDXRF)**

La spectrométrie de fluorescence X (RRX) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour obtenir des informations élémentaires à partir de différents types de matériaux. Elle est employée dans de nombreuses industries et applications, notamment : la production de ciment, la production de verre, l'exploitation minière, l'enrichissement minéral, le fer, l'acier et les métaux non ferreux, le pétrole et les produits pétrochimiques, les polymères et les industries connexes, la médecine légale, les produits pharmaceutiques, les produits de santé, les produits environnementaux, l'alimentation et les cosmétiques. Les systèmes de spectromètre sont généralement divisés en deux groupes principaux : les systèmes à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) et les systèmes à dispersion d'énergie (EDXRF). La différence entre les deux portes sur le système de détection.

##### **III.4.1.4.1 Qu'est-ce qu'EDXRF et comment fonctionne-t-il ?**

La fluorescence X (FRX) est une technique d'analyse qui peut être utilisée pour déterminer la composition chimique d'une grande variété de types d'échantillons, y compris les solides, les liquides, les boues et les poudres libres. La fluorescence X est également utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements.

Le concept de base de tous les spectromètres est constitué des éléments suivants : une source de rayonnement, un échantillon et un système de détection. Dans les spectromètres EDXRF, le tube à rayons X, qui agit en tant que source, irradie directement un échantillon et la fluorescence provenant de l'échantillon est mesurée avec un détecteur à dispersion d'énergie. Ce détecteur est capable de mesurer les différentes énergies du rayonnement caractéristique provenant directement de l'échantillon. Le détecteur peut distinguer le rayonnement de l'échantillon des rayonnements des différents éléments présents dans l'échantillon. Cette séparation est appelée dispersion.

**III.4.1.4.2 Quels sont les avantages de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X ?**

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X est robuste, combinant haute précision et exactitude avec une préparation d'échantillons simple et rapide. Elle peut être facilement automatisée pour une utilisation dans des environnements industriels à rendement élevé. En outre, la fluorescence X fournit des informations qualitatives et quantitatives sur un échantillon. Une combinaison simple d'informations sur la nature du contenu et les quantités permet également une analyse rapide (semi-quantitative).

### III.4.1.4.3 Caractérisation EDXRF

Pour connaître la composition chimique de nos échantillons et pour confirmer la présence de dopant dans nos échantillons nous avons fait la caractérisation par EDXRF, La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. Le tableau III-3 nous révèle la composition chimique de trois échantillons on constate la présence de dopant en une quantité de 0,774% pour les échantillons dopés 5% et en une quantité de 0,835% pour les échantillons dopés 7%. Le tableau révèle la présence de cuivre et l'oxygène et quelques impuretés attribuées aux compositions chimiques de substrat. On remarque que les concentrations en cuivre obtenues après élaboration sont assez inférieures à celles prédéfinies avant élaboration.

CuO/Cu <sub>2</sub> O Pure		5%La		7%La	
Elément	Conc wt.%	Elément	Conc wt.%	Elément	Conc wt.%
Si	36.402	Si	35.926	Si	35.462
O normalisé	40.000	O normalisé	40.000	O normalisé	40.000
Cu	0.265	Cu	0.294	Cu	0.311
Ca	16.139	Ca	16.064	Ca	15.898
Mg	4.654	Mg	3.418	Mg	3.941
Al	1.278	Al	1.448	Al	1.526
K	1.262	K	1.226	k	1.274
Cl	0.000	Cl	0.849	cl	0.752
La	0.000	La	0.774	La	0.835

**Tableau III.3 :** Composition chimique

### Conclusion :

Nous avons pu élaborer des couches minces d'oxyde de cuivre purs et dopées par (La) avec des taux de dopage de 5% et 7%. L'effet du dopage sur les propriétés structurales et morphologique du CuO a été étudié. La caractérisation par DRX a permis de constater que le (La) influe sur la structure, l'orientation et les tailles des cristallites. La caractérisation par MEB est montrée que le taux de dopage influe sur la morphologie

### *Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre*

des couches et permet à des structures interconnectées de se développer au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. La caractérisation par EDXRF nous révèle la composition chimique de nos échantillons.

## **Références**

- [1] D. P. TUNSTALL, S. Patou, R. S. Liu, Y. H. Kao, « Size effects in the NMR of SnO<sub>2</sub> powders». Materials Research Bulletin, 1999, vol. 34, p. 1513-1520.
- [2] Hyeong-Ho Park, Xin Zhang, Soon-Won Lee, Dong-JooJeong, Sang-Moo Lee, Ki-don Kim, Dae-Geun Choi, Jun-Hyuk Choi, Jihye Lee, Eung-Sug Lee, Ho Kwan Kang, Hyung-Ho Park, Ross H. Hill, Jun-HoJeong, « Optical characterization of anatase TiO<sub>2</sub> films patterned by direct ultraviolet-assisted nanoimprint lithography », Microelectronic Engineering 88 (2011) 923-928.
- [3] HF Goldstein, D. Kim, PY Yu, LC Bourne, Phys. Rev. B **41** , 7192 (1990)
- [4] Xu JF, Ji W, Shen ZX, Li WS, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, Xin XQ (1999) Raman spectres de nanocrystals CuO. J Raman Spectrosc 30: 413–415
- [5] Y.LARBAH cours de CRNA

## **Conclusion générale**

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés structurales de couche mince d'oxyde de cuivre dopée par les nanoparticules de Lanthane (La), la technique qui nous avons adoptée pour l'élaboration de nos échantillons est la technique Sol-Gel spin coating (SGSC). Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs méthodes. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX,  $\mu$ -Raman et morphologiquement par le MEB.

La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation de couches de Cu<sub>2</sub>O de structure cubique et la taille des cristallites est nanométrique, dans les échantillons purs. Et les échantillons dopés par les NP de La présentent une phase tétrahydrate de structure monoclinique. L'ajustement des spectres avec le logiciel High Score plus montre la présence de deux phases dans les couches purs et dopées 5%. L'analyse par  $\mu$ -Raman montre l'apparition des modes de vibration qui correspondent aux molécules de CuO et Cu<sub>2</sub>O et confirme les résultats obtenus par DRX de présence des deux phases dans nos échantillons. L'analyse de composition chimique de nos échantillons montre la présence de dopant dans nos échantillons. La morphologie de la surface des couches minces montre une distribution homogène des particules dans tous les échantillons, les échantillons dopés présentent de petites pyramides enveloppant des cristallites nanométriques.

A partir de ces résultats, on conclut que dans ce travail, des couches minces d'oxyde de cuivre pure et dopées ont été synthétisées avec succès par la méthode SGSC en variant le taux de dopage.

## ABSTRACT

*In the context of the development of nanostructured materials, metal oxide nanoparticles are extensively pursued because of their promising applications due to their effective physic-chemical properties. In the midst of these interesting metal oxides, copper oxide nanoparticles have gained substantial acquaintance due to their exclusive electrical, optical, structural and catalytic properties. Copper oxide nanoparticles have essential physical and chemical properties that depend on the variation in particle size or crystallite. In this study, copper oxide thin films were synthesized by lanthanum-doped sol gel spin coating (SGSC) method in order to study their structural and morphological properties. The films were deposited on glass substrates, the films were doped with Lanthanum (La) nanoparticles. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and EDXRF. XRD diagrams and Raman spectra proved that the thin films consist of CuO and Cu<sub>2</sub>O nanoparticles and the resulting films exhibited a high level of purity, crystallinity and nano size. The dopant effect on copper oxide nanoparticles has been studied.*

**Key words:** Nanostructured materials, Copper oxide, Lanthanum nanoparticles, structural and morphological properties.

## RESUME

*Dans le cadre de développement de matériaux nanostructurés, les nanoparticules d'oxyde métallique sont largement recherchées en raison de leurs applications prometteuses en raison de leurs propriétés physico-chimiques efficaces. Au milieu de ces oxydes métalliques intéressants, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont fait l'objet d'une connaissance substantielle en raison de leurs propriétés électriques, optiques, structurelles et catalytiques exclusives. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre possèdent des propriétés physiques et chimiques primordial qui dépendent de la variation de la taille des particules ou de la cristallite. Dans cette étude, les couches minces d'oxyde de cuivre ont été synthétisées par la méthode sol gel spin coating (SGSC) dopées au lanthane afin d'étudier leurs propriétés structurelles et morphologiques. Les films ont été déposés sur des substrats de verre, les films ont été dopés par les nanoparticules de Lanthane (La). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie Raman, microscope électronique à balayage (MEB) et EDXRF. Les diagrammes XRD et les spectres Raman ont prouvé que les couches minces constituent de nanoparticules de CuO et Cu<sub>2</sub>O et les films obtenus présentaient un niveau élevé de pureté, de cristallinité et de taille nanométrique. L'effet de dopant sur les nanoparticules d'oxyde de cuivre a été étudié.*

**Les mots clé :** Les matériaux nanostructurée, l'oxyde de cuivre (CuO), Nanoparticule de Lanthane(La), Les propriétés structurales et morphologiques.

## ملخص

في سياق تطوير المواد ذات البنية النانوية، يُطلب على نطاق واسع البحث عن جزيئات أكسيد المعادن النانوية بسبب تطبيقاتها الواعدة نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفعالة. وسط هذه الأكاسيد المعدنية المثيرة للاهتمام، اكتسبت جسيمات أكسيد النحاس النانوية معرفة كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والبصرية والهيكلية والحافزة الحصرية، في هذه الدراسة، تم تصنيع الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس بطريقة المحلول الهلامي وتم الطلاء على صفيحة الزجاج باستعمال المحرك الدوار، وتم ترسيب الأغشية على صفائح زجاجية وتم تطعيم الأغشية بجسيمات اللانثانم النانوية. تم دراسة العينات بانحراف الأشعة السينية، مطيافية رامان، المجهر الإلكتروني الماسح. أثبتت مخططات الأشعة السينية وأطياف رامان أن الأغشية الرقيقة تتكون من نانو جسيمات وأظهرت الأفلام الناتجة مستوى عالٍ من النقاء والبلورة وحجم النانو. وقد تمت دراسة تأثير التطعيم على جزيئات أكسيد النحاس النانوية.

**كلمات مفتاحية:**

المواد ذات البنية النانوية، أكسيد النحاس، جسيمات اللانثانم، الخصائص الهيكلية والشكلية.