



Mémoire de Master

Présenté au

Département : Génie Électrique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electronique

Spécialité : Electronique des systèmes embarqués

Réalisé par :

TELDJOUNE FAICEL

Et

BRAHIMI SMAIL

Thème

Caractéristique des couches minces de CuO élaborés par voie sol-gel type spin coating

Soutenu le: **31/10/2021**

Devant la commission composée de :

Mr BOUZIDA	Prof.	Univ. Bouira	Président
Dr A.BOUGHAROUAT	M.C.A	Univ. Bouira	Rapporteur
Mr H.HOUACINE	M.C.B	Univ. Bouira	Examineur



DÉDICACES

Tout d'abord, je veux rendre grâce à Dieu,

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents pour aides, conseil qui m'ont permis de

Réaliser ce modeste travail.

A toute ma famille

A tous mes amis ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai


connues, qui m'ont aidé, soutenu et encouragé.

A tous les enseignants de la spécialité pour leurs soutiens. Avec

lesquels j'ai beaucoup appris.

Faïcel.





*Je dédie ce travail
A ma famille qui m'a donné une éducation généreuse,
Son amour a fait de moi qui je suis aujourd'hui surtout pour mes
parents, pour le gout
A l'effort qu'il évoquait en moi, par son inclusivité.
Que ce rapport soit le plus beau cadeau que je puisse vous faire.
Voici mes frères, sœurs, amis et professeurs qui m'ont toujours soutenu
et encouragé
Pendant ces années d'études.*

Smail.



Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu, qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre promoteur **Mr A.BOUGHAROUAT** pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période de l'élaboration de ce travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont portés à notre recherche en acceptant d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions également tous les techniciens du laboratoire de génie des procédés, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, Merci à tous nos collègues et l'ensemble des enseignants du département de génie Electrique.

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	I
Table des Matières.....	II
Liste des Figures.....	IV
Liste des Tableaux.....	VI
Listes des Acronymes et Symboles.....	VII

Introduction Générale **1**

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

1.1 Introduction.....	3
1.2 Généralité sur les couches minces.....	3
1.2.1. Définition de couche mince	3
1.2.2. Les méthodes d'élaboration des couches minces	4
1.2.2. a. Dépôt par voie physique	4
1.2.2. b. Dépôt en phase vapeur chimique "CVD"	5
1.2.3. Domaine d'application des couches minces.....	6
1.3. Le procédé Sol-Gel.....	7
1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel.....	7
1.3.2. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces.....	8
1.3.2. a. Trempage-tirage ou dip-coating.....	8
1.3.2. b. Centrifugation ou spin-coating.....	9
1.4. Généralités sur l'oxyde cuivrique (CuO).....	10
1.4.1 Propriétés structurales.....	10
1.4.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	11
1.4.3. Propriétés électriques d'oxyde cuivrique.....	12
1.4.4. Applications d'oxyde de cuivre dans les cellules photovoltaïque	12
1.5. Généralités sur l'adhésion et le mouillage.....	13
1.5.1. Le travail d'adhésion.....	13
1.5.2. L'énergie de surface.....	14
1.5.3. Mesure de l'énergie de surface.....	14
1.6. Conclusion.....	15
Références bibliographiques.....	16

Chapitre 2 : Modèle théorique et dispositif expérimental

2.1 Introduction.....	18
2.2 Techniques de caractérisation	18
2.2.1 Caractérisation structurale.....	18
➤ Diffraction des rayons X (DRX).....	18
2.2.2 La caractérisation morphologique	20
➤ Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
2.2.3 Spectroscopie Infrarouge FTIR.....	21
2.2.4. Caractérisation par mesure de l'angle de contact.....	23
2.2.4.1. Procédure de travail.....	24
2.3 Energie de surface et travail d'adhésion.....	25
2.4 Conclusion.....	26
Références bibliographiques.....	26

Chapitre3 : Résultats et discussions

3.1 Introduction.....	28
3.2 Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact.....	28
3.2.1. Effet du temps de mesure.....	28
3.2.2. Effet de volume de la goutte.....	29
3.3 Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface.....	30
3.3.1 Analyse FT-IR.....	33
3.3.2 Analyse morphologique.....	35
3.4. Analyse par diffraction des rayons X.....	36
3.5 Conclusion.....	37
Références bibliographiques.....	38

Conclusion Générale

40

Résumé.....	IX
--------------------	-----------

Listes des figures

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

Figure 1.1 : dépôt d'une couche mince sur un substrat.....	3
Figure 1.2 : Techniques de dépôt des couches minces	4
Figure 1.3 : Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	5
Figure 1.4 : Le procédé Sol-Gel.....	8
Figure 1.5 : Principe du dépôt des couches minces par dip coating	9
Figure 1.6 : Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating	9
Figure 1.7 : Structure cristalline du Cuo	11
Figure 1.8 : Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F	12
Figure 1.9 : Goutte de liquide déposée sur une surface solide	13
Figure 1.10 : Concept illustrant le travail d'adhésion	14

Chapitre 2 : Modèle théorique et dispositif expérimental

Figure 2.1 : schéma de diffraction de Bragg	19
Figure 2.2 : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....	19
Figure 2.3 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon	20
Figure 2.4 : Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].....	21
Figure 2.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	22
Figure 2.6 : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (marque JascoFT /IR4200).....	23
Figure 2.7 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	23

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit en fonction du temps de mesure.....	28
Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit.....	29
Figure 3.3 Evolution de l'angle de contact des deux liquides en fonction de la température de recuit....	30
Figure 3.4 : Photo d'une goutte d'eau sur la surface du CuO (a) Température de recuit 450°C, (b) Température de recuit 650°C.....	31
Figure 3.5 : Variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction de la température de recuit...	32
Figure 3.6 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents températures de recuit.....	33
Figure 3.7 : Evolution des spectres FTIR du film mince d'oxyde de cuivre pour différentes températures de recuit.....	34
Figure 3.8 : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. (a) recuit à 450°C, (b) recuit à 550°C, (c) recuit à 650°C.....	35
Figure 3.9 : Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^{\circ} = 650^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ et $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$	36

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du CuO	11
Tableau 1.2 : Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.....	15

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et modèle théorique

Tableau 2.1 : Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans Ce travail	26
--	----

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3.1 : Angle de contact des trois liquides	30
--	----

Liste des abréviations et symboles :

Sol-Gel : Solution-Gélification.

PVD : Physical Vapor Deposition.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

MBE : Microscope Electronique à Balayage.

DRX : Diffraction à Rayons X.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier.

SEM : Scanning electron microscopy.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

CDTA : Centre De Technologies Avancées.

RX : Rayon X.

IR: Infra Rouge.

FT : Fourier transform.

Cu : Cuivre.

O : Oxygène.

OH : hydroxyle.

Ag : Argent.

SnO₂: Dioxyde d'étain.

CuO : Oxyde Cuivrique.

CdS : Sulfure de cadmium.

°C : Celsius.

T[°] : Température.

Å: Angstrom.

nm: nanometer.

µm: micrometer.

cm : centimètre.

cm² : centimètre carré.

E_g : Bande interdite.

g : gramme.

mol : mole.

v: Volt

eV: Electro volt.

mJ: millijoule.

ml : millilitre.

min : minutes.

W_{adhésion} : Travail d'adhésion.

λ : longueur d'onde.

γ_{sl} : La tension interfaciale solide-liquide.

γ_{sv} (γ_s) : La tension interfaciale solide-vapeur.

γ_{lv} (γ_l) : La tension interfaciale liquide-vapeur.

γ_{lv} : Énergie libre de surface du liquide.

θ : Angle de contact.

γ_{ls} : Énergie interfaciale entre le liquide et le solide.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le développement technologique considérable, au cours de ces dernières années, dans les domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, l'environnemental et le photovoltaïque, a contribué à l'apparition de nouvelles voies de recherche visant à développer des matériaux à faible coût présentant à la fois de bonnes propriétés électriques et optiques. C'est dans ce cadre que les oxydes métalliques comme l'oxyde de zinc ZnO, (CuO, SnO₂, TiO₂...) sont apparus.

Récemment, les oxydes de cuivre ont de nouveau émergé pour devenir un sujet important dans les applications de cellules solaires à faible coût, en raison de la facilité de leur fabrication et de leur rendement élevé (20% dans les cellules à base de Cu₂O) [1]. Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Glass/F : SnO₂/CdS/CuO/Ag [2] ou FTO/ZnO/Cu₂O/Au [3] ont montré une efficacité de conversion de l'énergie solaire plus élevée. Qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité est un facteur de stress déterminant dans les mécanismes de corrosion et de délamination. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques empêche leur fonctionnement et la production de puissance chute dramatiquement [4]. D'où l'importance d'étudier les propriétés adhésives des films minces d'oxyde de cuivre. Bien que les études sur les propriétés adhésives des surfaces de couches minces d'oxyde cuivre reçoivent peu d'attention, d'autres recherches plus approfondies sont nécessaires pour comprendre les changements dans les surfaces de ces oxydes métalliques.

Les couches minces d'oxyde de cuivre sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [5], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [6], la voie sol-gel [7]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ». Les procédés sol-gel permettent la synthèse de verres, de céramiques et des poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [8]. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

Introduction générale

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la température du recuit sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre, après dépôt de 03 couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois températures de recuit différentes : 450°C, 550°C et 650°C.

Le manuscrit se subdivise en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui consiste en la présentation des généralités théoriques sur les couches minces et la voie Sol-Gel ainsi que quelques notions générales sur l'oxyde de cuivre.

Le second chapitre, après une présentation de la méthode moyenne harmonique utilisées dans le cadre de cette étude, une partie sera consacrée ensuite pour la partie expérimentale pour mesure de l'angle de contact ainsi que nous citons les trois méthodes de caractérisation utilisées.

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

Références bibliographiques

- [1] Yan-Yan Xie, Xiao-Hui Hu, Yan-Wen Zhang, Fazli Wahid, Li-Qiang Chu, Shi-Ru Jia, Cheng Zhong. Carbohydrate Polymers. 229, 115456 (2020).
- [2] Debashri Paul, Shubham Mangla, Sudarsan Neogi. Materials Letters. 271, 127740 (2020)
- [3] Sanam Anvari, Hamidreza Hajfarajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharifi, Mojtaba Mirzaei. Journal of Molecular Liquids. 221, 685–690 (2016).
- [4] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal. Materials Research Bulletin. 109, 1–9 (2019).
- [5] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A.Chandra Bose. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 30, 561–572 (2019).
- [6] Simone Kreve, Andréa C. Dos Reis*, Japanese Dental Science Review. 57, 85-96, (2021)
- [7] Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang. Colloid and Interface Science Communications.39, 1003158 (2020).
- [8] Teresa R.Scheuerman, Anne K.Camper, Martin A.Hamilton. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. 208, 23–33 (1998).

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES COUCHES MINCES ET NOTIONS
GÉNÉRALES SUR L'ADHÉSION ET LE MOUILLAGE

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage

1.1. Introduction

Au début de ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les couches minces ensuite on citera quelques méthodes de leurs dépôts physique et chimique, on exposera ensuite le procédé Sol-Gel ainsi que les propriétés du produit chimique choisi. Finalement nous allons présenter des généralités sur l'adhésion et le mouillage.

1.2. Généralité sur les couches minces

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

1.2.1. Définition de couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche. Ce qui est en général négligé dans le cas des matériaux massifs [1].

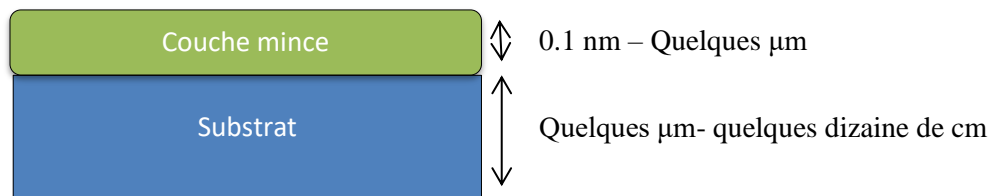


Figure 1.1 : dépôt d'une couche mince sur un substrat

1.2.2. Les méthodes d'élaboration des couches minces [2].

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

- Les méthodes physiques.
- les méthodes chimiques.

La figure 1.2 suivante résume le classement de toutes ces méthodes

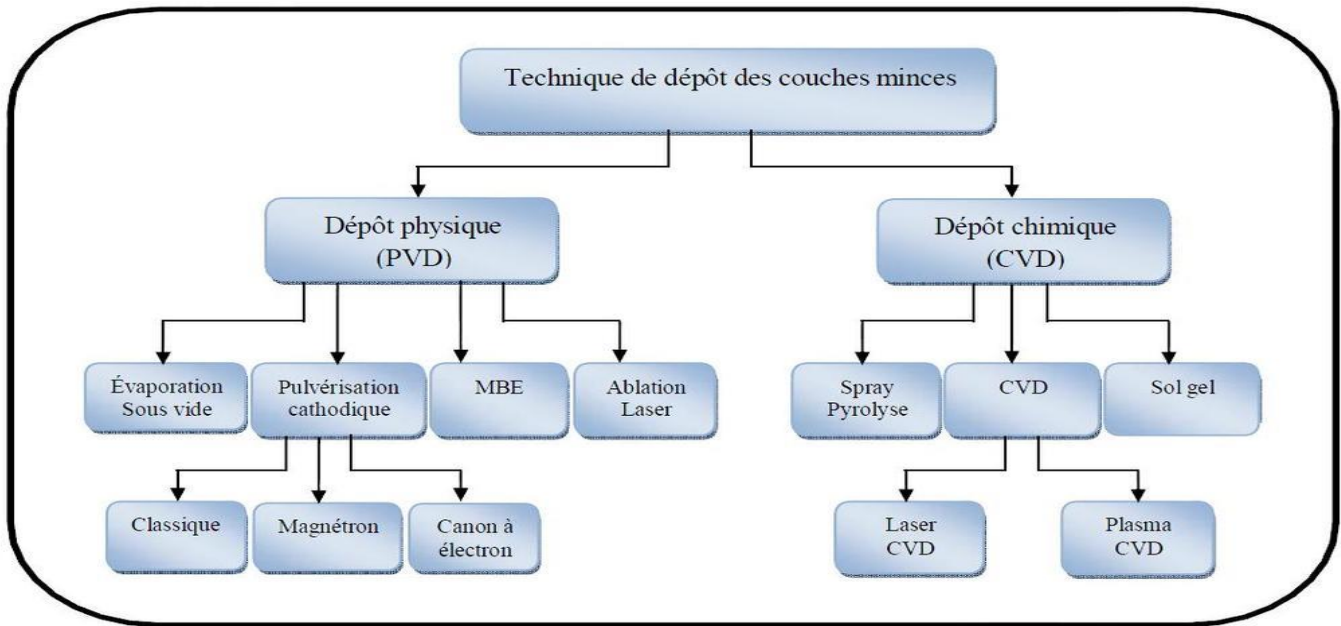


Figure 1.2. : Techniques de dépôt des couches minces [3].

1.2.2. a. Dépôt par voie physique

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [4]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

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

Exemples de la technique physique de dépôt :

- Evaporation thermique sous vide.
- Epitaxie par jets moléculaires.
- Pulvérisation cathodique.
- Dépôt par laser pulsé.

1.2.2. b. Dépôt en phase vapeur chimique "CVD"

La CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats.

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

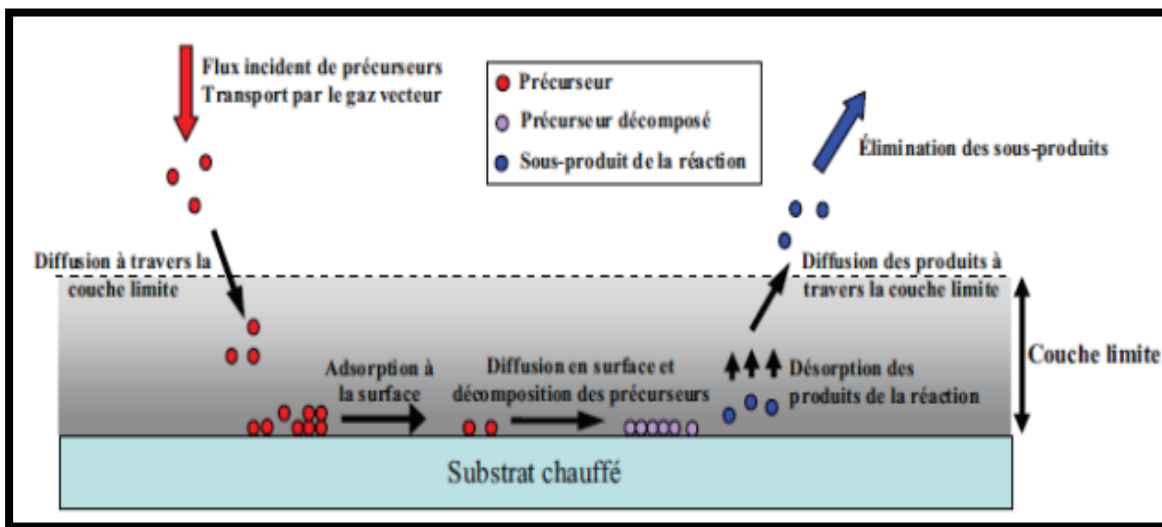


Figure 1. 3 : Principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [5].

Exemples de la technique CVD :

- CVD thermique classique.
- CVD assistée par plasma ou PECVD.

1.2.3. Domaine d'application des couches minces [6, 7].

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...) [8].

- **Optique** : revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroir. Les optiques photographiques les verres anti replet, les lentilles de contact et les électrodes ainsi que les biocapteurs.
- **Chimie** : barrière de diffusion, protection anticorrosion.
- **Mécanique** : réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté.
- **Magnétique** : disque dur, mémoire vive RAM.
- **Biologie** : L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation de biocapteurs est très importante. On voit aussi apparaître de plus en plus des applications biochimiques pour une surveillance médicale de certaines maladies comme l'épilepsie à l'aide de systèmes d'électrodes en couches minces déposées sur un support flexible. , revêtement d'implant comme des couches organiques sur des implants pour éviter des rejets (électrodes neurologiques, valves cardiaques, ...), couches sur l'emballage alimentaire (aluminium, films organiques, des nanomatériaux à base des oxyde métallique ont démontré un pouvoir antibactérien ...)bio puces, matériaux biocompatibles et capteurs neurologique.
- **Électronique**: les technologies couches minces ont utilisé pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce, elles servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires et capteurs piézoélectrique . Ces nanomatériaux utilisés pour la fabrication des composants électroniques tels que les transistors et les diodes.
- **Décoration** : revêtement pour horloges, lunettes, bijoux, équipements de maison.

1.3. Le procédé Sol-Gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. La technique de « Sol-Gel » est l'abréviation de Solution-Gélification elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). Ce procédé est aujourd'hui de plus en plus utilisé pour la synthèse de poudres nanométriques. Cette méthode de chimie douce est employée depuis la deuxième moitié du vingtième siècle [9]. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux.

1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel [10].

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

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

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes

- (1) mise en solution des précurseurs de base,
- (2) gélification,
- (3) séchage
- (4) éventuellement, un traitement thermique (recuit).

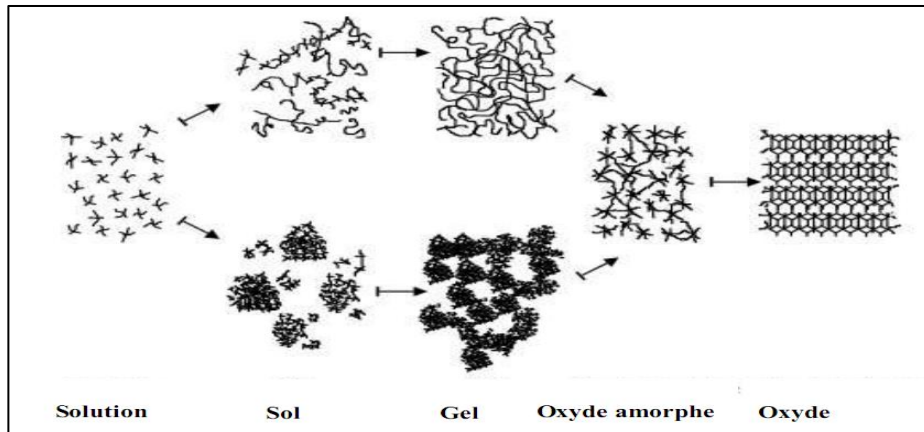


Figure 1.4 : Le procédé Sol-Gel.

1.3.2. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes les plus souvent utilisées sont [11] :

- a- Trempage–tirage ou dip-coating.
- b- Centrifugation ou spin-coating.

1.3.2. a. Trempage–tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [12].

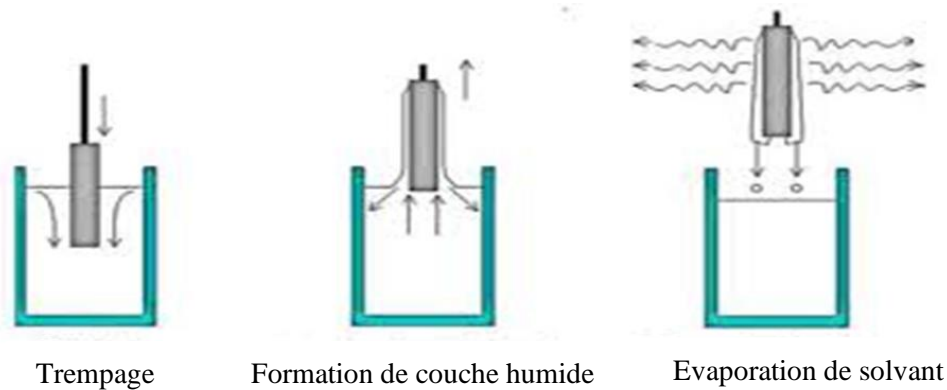


Figure 1.5 : Principe du dépôt des couches minces par dip coating [12].

1.3.2. b. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de cm^2 [11].

- **Etapes du procédé de Spin Coating** [13].

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure I.4.

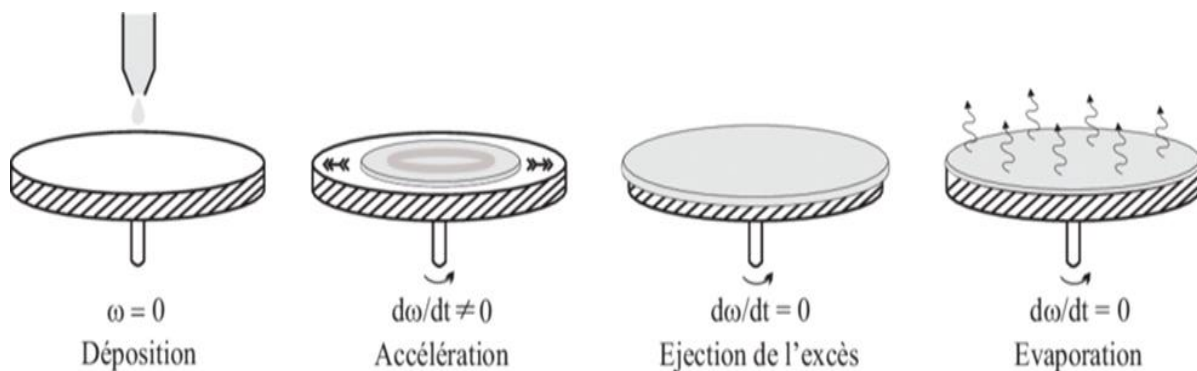


Figure 1.6 : Principe du dépôt des couches minces par Spin Coating [13].

- i. Le dépôt de la solution.
- ii. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- iii. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- iv. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

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

1.4. Généralités sur l'oxyde cuivrique (CuO)

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

1.4.1 Propriétés structurales

L'oxyde cuprique (CuO) est un semi-conducteur étroit de type p avec une structure cristalline monoclinique. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$ (figure 1.7). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [14].

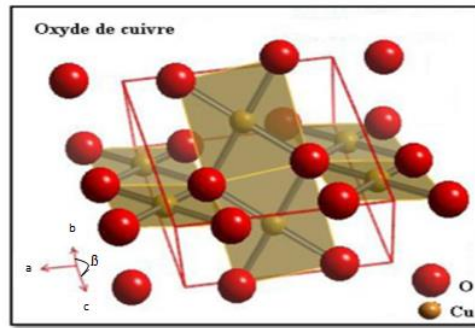


Figure 1.7 : Structure cristalline du CuO [15].

1.4.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

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

Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	$a=4.69$, $b=3.42$, $c=5.13$, $\beta=99.54^\circ$
Point de fusion	1134°
Permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de valence	0.54-3.7 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 \AA
Longueur de liaison O-O	2.62 \AA
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 \AA
Energie de bande interdite à température ambiante(E_g)	1.2eV

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du CuO.

1.4.3. Propriétés électriques d'oxyde cuivrique

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre 1.2 et 1.4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grande variation dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les captures de gaz à base de semi-conducteur [16].

1.4.4. Applications d'oxyde de cuivre dans les cellules photovoltaïques

Récemment, les oxydes de cuivre ont de nouveau émergé pour devenir un sujet important dans les applications de cellules solaires à faible coût, en raison de la facilité de leur fabrication et de leur rendement élevé (20% dans les cellules à base de Cu_2O). Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Glass/F : $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CuO}/\text{Ag}$ ou FTO/ $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ [17] ont montré une plus grande efficacité de conversion de l'énergie solaire. La figure 1.8 montre une structure, telle que mise en œuvre par Sukdev Dolai, et. Al. [18].

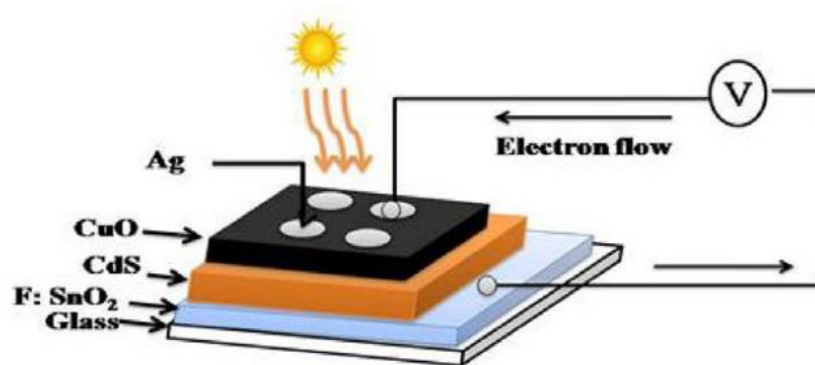


Figure 1.8 : Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CuO}/\text{Ag}$ [18].

Qu'elle soit due à la pluie, au brouillard, à la rosée ou simplement à l'air ambiant, l'humidité est un facteur de stress déterminant dans les mécanismes de corrosion et de délamination. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques empêche leur fonctionnement et la production de puissance chute dramatiquement. D'où l'importance d'étudier les propriétés adhésives des films minces d'oxyde de cuivre.

1.5. Généralités sur l'adhésion et le mouillage

Le dépôt d'une goutte d'eau sur une surface est couramment utilisé dans la science des surfaces et plus particulièrement dans la science des modifications de surfaces de polymères pour évaluer son caractère hydrophile ou hydrophobe et ceci suivant la forme de la goutte à l'état d'équilibre (figure 1.9) [19]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.

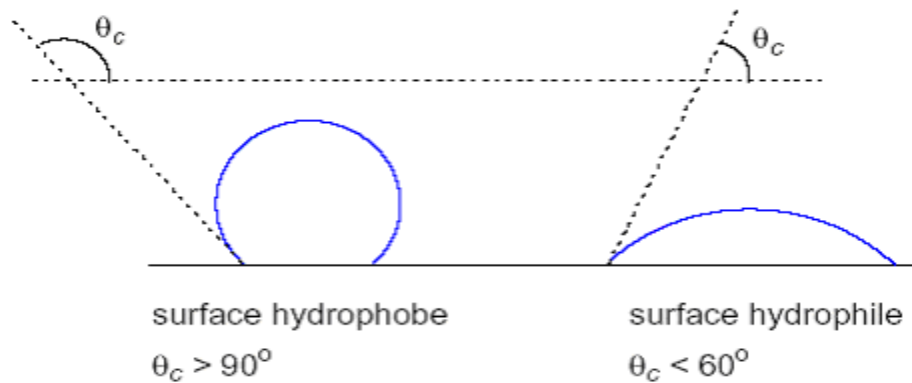


Figure 1.9 : Goutte de liquide déposée sur une surface solide.

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

La caractérisation par la mesure de l'angle de contact (énergie de surface) sera présentée en détail dans le chapitre 2.

1.5.1. Le travail d'adhésion [20]

Le travail d'adhésion W_{svl} des milieux S et L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu S et un milieu L de surfaces d'aire unité et les éloigner à l'infini dans le milieu V. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie libre nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface S/V et l'interface L/V et le gain d'énergie libre consécutif à la disparition d'une unité d'aire d'interface S/L :

$$W_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_1 \quad (I.2)$$

Plus généralement, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes α et β en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de 1 cm^2 comme l'illustre la figure 1.10.

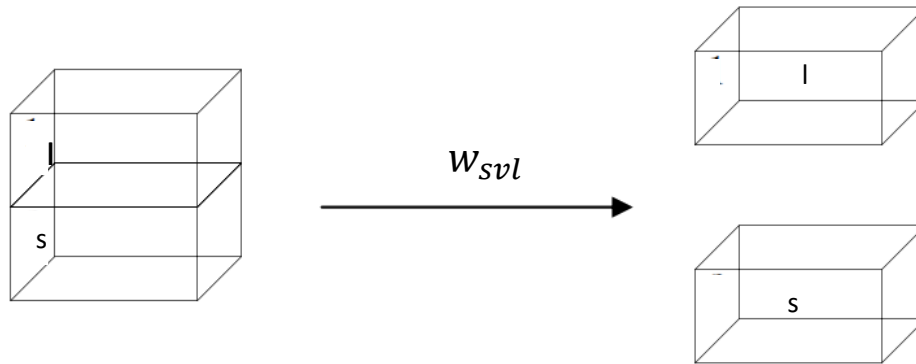


Figure 1.10 : Concept illustrant le travail d'adhésion

1.5.2. L'énergie de surface

L'énergie de surface (γ) correspond à l'énergie libre nécessaire existant au niveau de l'interface entre deux phases différentes pour augmenter ou minimiser la surface de contact entre les différents milieux. Elle s'exprime en mJ.m^{-2} [21]. La tension de surface d'un liquide (γ_l) est due aux interactions entre les molécules à l'intérieur du liquide de la goutte déposée sur la surface du solide et son environnement immédiat. Thomas Young est le premier à s'intéresser à ce phénomène datant 1805 [22].

1.5.3. Mesure de l'énergie de surface

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- ✓ La tension interfaciale solide-liquide γ_{sl} .
- ✓ La tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} (γ_s).
- ✓ La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{lv} (γ_l).

Seules γ_{lv} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{sl} et l'énergie de surface γ_{sv} plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer ces inconnues [23]. Le tableau 1.2 résume des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.

Theory	Mathematical representation
Young	$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$
Fowkes	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}$
la moyenne géométrique	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$
la moyenne harmonique de Wu	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$
Acid–base	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$
Équation d'état	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S \gamma_L} [1 - \beta_1 (\gamma_S - \gamma_L)^2]$

Tableau 1.2: Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion [23].

1.6 Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur les couches minces, nous avons ensuite présenté une classification des techniques de dépôt des couches minces ainsi que leur application. Nous avons présenté également la technique utilisée dans ce mémoire qui est la Sol-Gel et plus spécialement le technique spin coating et ces avantage et inconvénient. Enfin, on a exposé quelque généralité sur l'adhésion et mouillage.

Références bibliographique :

- [1] A.MAHROUG, « étude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », thèse doctorat, Constantine, université frères Montouri, 01-06-2015
- [2] Yan-Yan Xie, Xiao-Hui Hu, Yan-Wen Zhang, Fazli Wahid, Li-Qiang Chu, Shi-Ru Jia, Cheng Zhong, Development and antibacterial activities of bacterial cellulose/graphene oxide-CuO nanocomposite films, Carbohydrate Polymers. 229 (2020) 115456.
- [3] A. Khaled, « Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparent », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif (2017).
- [4] Ben elmadjat Hanane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [5] CHELOUCHE Salim, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en Couches minces à base de CIGS», mémoire de magistre, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF (2012).
- [6] D. Audrey « Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe », thèse doctorat, UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE UFR DE PHARMACIE, 19 juin 2019.
- [7] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs», these doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [8] Z. Hedef, « Etude de l'adhérence dans les couches minces », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [9] Majumder, S.B., M. Jain, P.S. Dobal and R.S. Katiyar, 2003. Material Science and Engineering B., 103: 16-25.
- [10] H. Benelmadjat, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, université des frères Mentouri, Constantine, 2007.
- [11] Fadi CHOUEIKANI, "Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés" thèse de doctorat, UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE, 2008.
- [12] Sara Benzaioua "Caractérisation des couches minces de Y2O3 dopée Ce, élaborée par la méthode Sol-Gel «spin-coating»", Mémoire de master, UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL(2019).

- [13] Sanam Anvari, Hamidreza Hajfarajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharifi, Mojtaba Mirzaei, Antibacterial and anti-adhesive properties of ionic liquids with various cationic and anionic heads toward pathogenic bacteria, *Journal of Molecular Liquids*. 221 (2016) 685–690.
- [14] F.TALBI, L.FARHAT, « *conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches minces* », mémoire master, Tizi-Ouzou, université Mouloud Mammeri, 2016
- [15] « Crystal structure of CuO » https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-CuO_fig2_286547047
- [16] C. Audrey, « Elaboration et caractérisation de film nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co2 », thèse de doctorat, université de Toulouse France, 2012.
- [18] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2e édition, McGraw-Hill, 2002.
- [17] T. Oku, T. Yamada, K. Fujimoto, T. Akiyama, Microstructures et photovoltaïque propriétés des cellules solaires à base de Zn(Al) O/Cu₂O préparées par spin-coating et électrodéposition, *Coatings* 4 (2014) 203-213.
- [19] A. Bellel, "Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma", Thèse de Doctorat d'état en Electronique, Option Composants, Université de Constantine 2004.
- [20] M. Nouicer Ilyès dit Abdelouahab, « Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et de ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique », thèse doctorat, Université des frères.
- [21] Z. Dan « Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : Impact d'un greffage par voie physique », thèse doctorat, paris, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 17 Janvier 2011.
- [22] M. Nouicer Ilyès « Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et de ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique », these doctorat, Université des frères Mentouri, 07 / 09 / 2017.
- [23] Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang, Role of extracellular polymeric substances in the adhesion interaction of *Streptococcus mutans* on TiO₂ and SiO₂ surfaces with different wettability, *Colloid and Interface Science Communications*. 39 (2020) 1003158.

CHAPITRE 2
DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET
MODÈLE THÉORIQUE

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et modèle théorique

2.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les quatre techniques de caractérisation et d'analyse utilisées dans l'étude structurale, morphologique, physico-chimique et hydrophobique des couches minces. Dans une deuxième partie nous décrirons la méthode moyenne harmonique utilisées dans le cadre de cette étude pour calculer l'énergie de surface de nous couches minces.

2.2. Techniques de caractérisation

Pour caractériser les couches minces on a utilisé quatre méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X (structurale), la microscopie électronique à balayage (morphologique), la spectroscopie infrarouge FTIR (composition physico-chimique) et la mouillabilité de surface par mesure de l'angle de contact.

2.2.1. Caractérisation structurale

➤ Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [1].

• Principe

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la DRX. En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La DRX consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau poly cristallin. Une partie du faisceau est réfléchié par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure 2.1

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

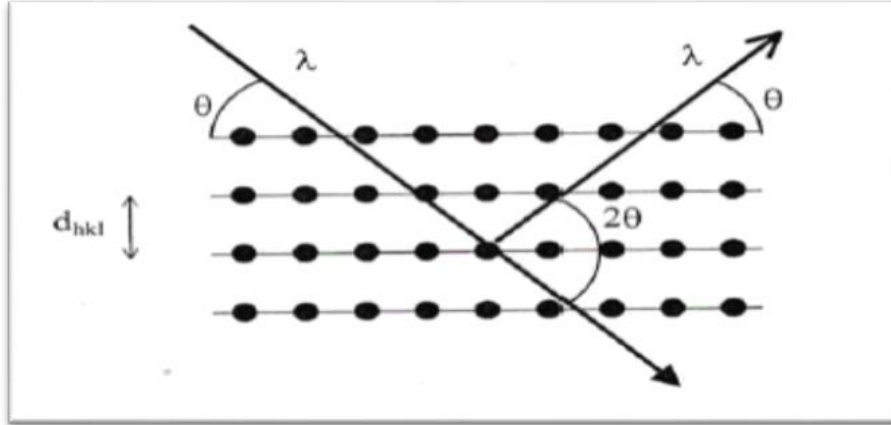


Figure 2.1 : schéma de diffraction de Bragg [1].

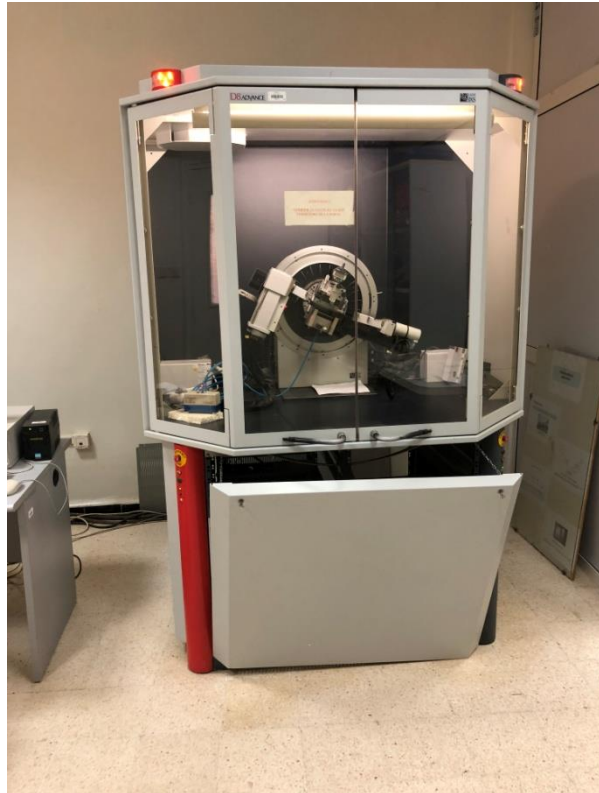


Figure 2.2 : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

2.2.2. La caractérisation morphologique

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

• Le principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur 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. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [2]. La figure 2.3 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 [3].

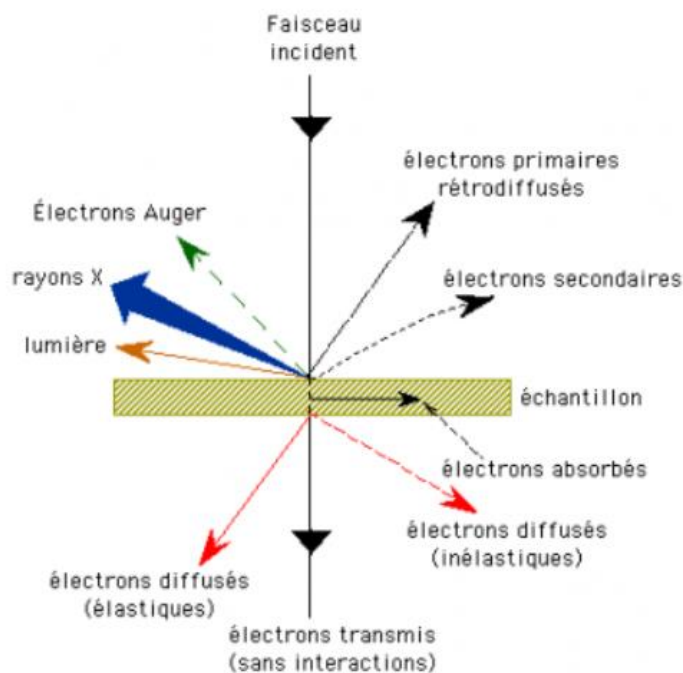


Figure 2.3 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

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



Figure 2.4 : Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger].

2.2.3. Spectroscopie Infrarouge FTIR [1] :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse basée sur l'absorption spécifique des molécules dans le domaine infrarouge proche, moyen ou lointain. Utilisée pour la caractérisation de la surface des matériaux. En effet, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes sur le matériau.

- **Principe [4] :**

Un spectromètre à transformée de fourrier comporte essentiellement cinq parties (figure 2.5)

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires.
- (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).

-Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FTIR peut comporter un ou Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule (ou partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. A chaque mode de vibration correspond une fréquence propre, qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. La figure 2.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

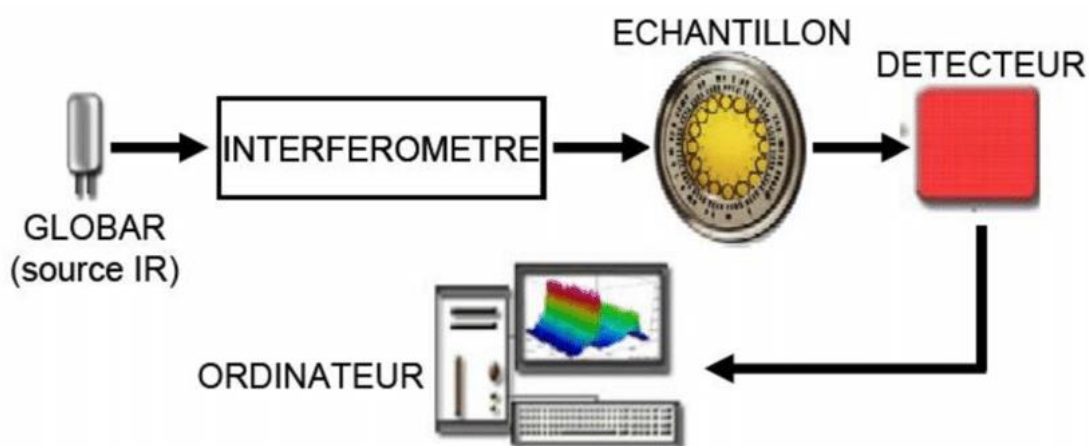


Figure 2.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [4].

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



Figure 2.6 : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (marque JascoFT /IR4200).

2.2.4. Caractérisation par mesure de l'angle de contact

Le dispositif de mesure de l'angle de contact utilisé pour la caractérisation du traitement par décharge à barrière diélectrique est schématisé sur la figure 2.7

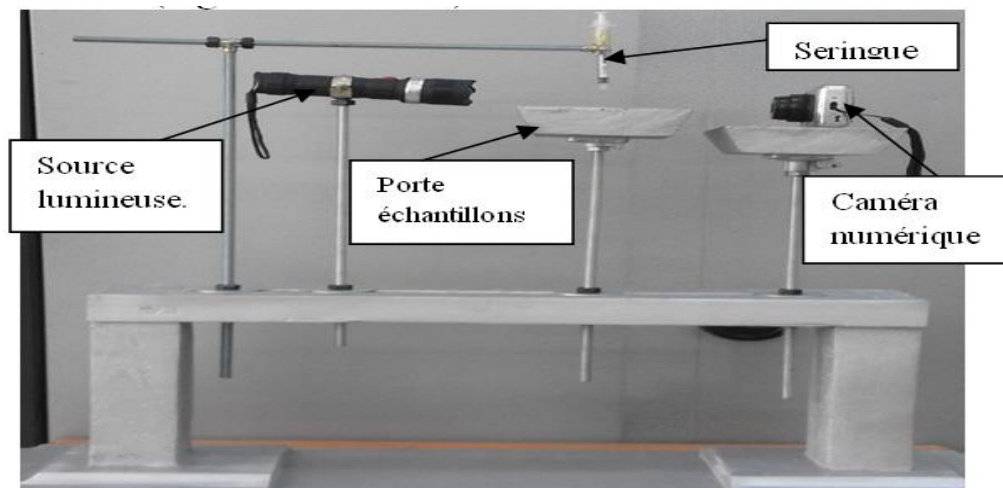


Figure 2.7 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.

Ce dispositif est constitué essentiellement de :

- ✓ Une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage d'un plateau porte échantillon.
- ✓ Trois seringues permettant de déposer sur la surface de l'échantillon à analyser une goutte de faible volume pour les deux liquides (eau H_2O et Glycérol

$HCONH_2$). Dans notre cas, un volume de 1 à 3 ml a été choisi pour éviter l'effet du poids de la goutte sur l'angle de contact (voir chapitre 3).

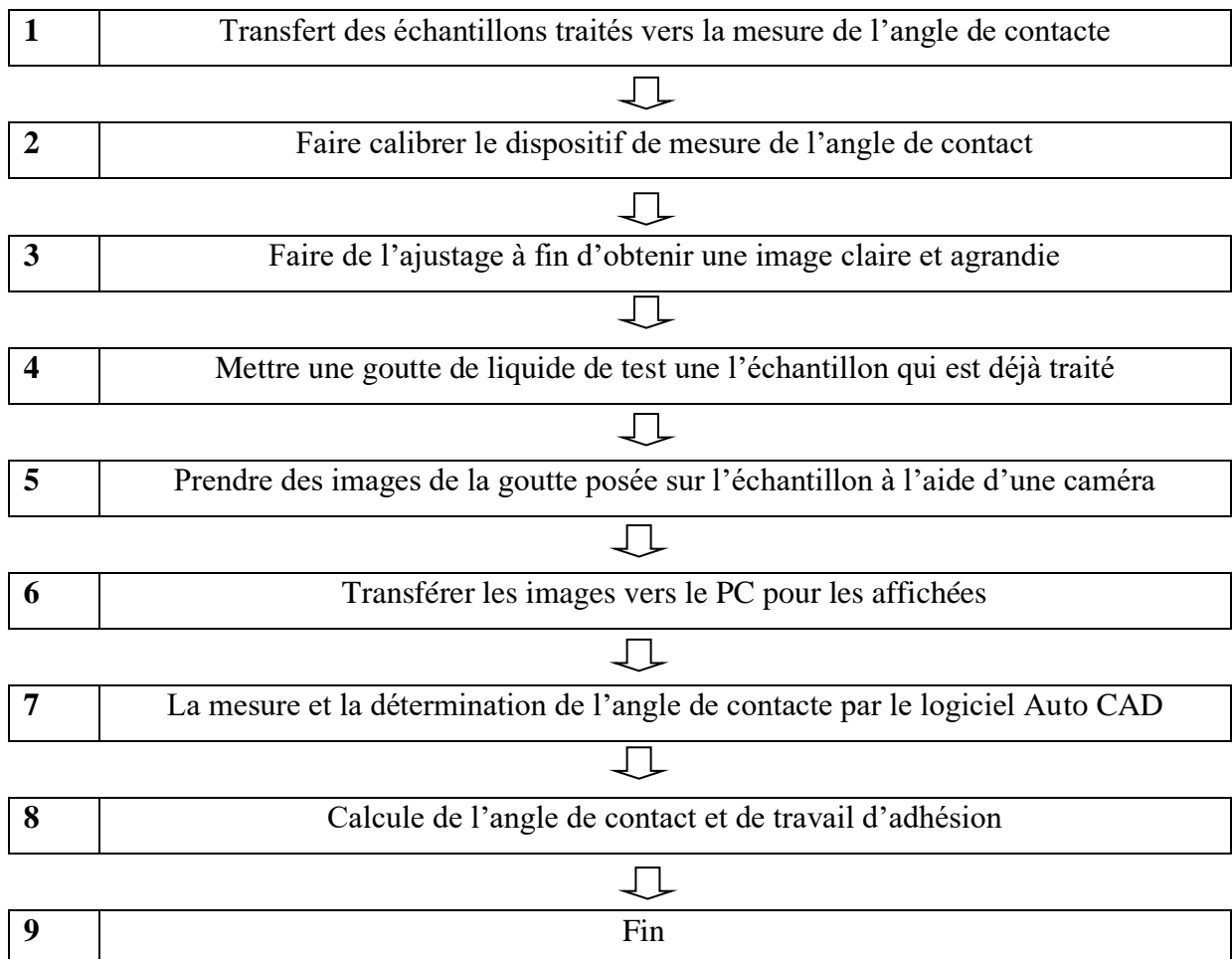
- ✓ Une caméra numérique pour prendre une photo de la goutte puis de la transférer à un PC.

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

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

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

2.2.4.1. Procédure de travail



2.3. Energie de surface et travail d'adhésion

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface par l'équation de Young (équation 1) [5].

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (1)$$

Où γ_{lv} l'énergie libre de surface du liquide, θ l'angle de contact, γ_s l'énergie libre de surface de solide et γ_{ls} l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide. Selon la théorie de Fowkes, l'énergie libre de surface (γ_s) est la somme des interactions de types polaires (γ_s^p) et apolaires ou dispersives (γ_s^d) [6, 7, 8].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface qui est attribuées aux forces de London (dispersion, orientation et induction) [6, 7]. La composante polaire inclus les forces d'orientation et d'induction des dipôles qui peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène [7, 8]. Il existe différentes approches pour estimer la valeur de l'énergie interfaciale solide-liquide (γ_{ls}) à partir des angles de contact mesurés. Ici nous avons choisi l'approche de Wu. Wu a affirmé que la méthode moyenne harmonique est mieux adaptée aux surfaces à faible énergie [9, 10, 11]. Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire (γ_s^p) et la composante apolaire (γ_s^d) de l'énergie de surface $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ en mesurant les angles de contact obtenus sur la couche mince à l'aide de deux liquides différents (θ_1, θ_2). On résout alors le système suivant.

$$\gamma_{l1} (1 + \cos \theta_1) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l1}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l1}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{l1}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l1}^p} \quad (3)$$

$$\gamma_{l2} (1 + \cos \theta_2) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l2}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l2}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{l2}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l2}^p} \quad (4)$$

Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau 2.1.

Liquid	$\gamma_i^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_i^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_i (mJ.m^{-2})$
Eau (H ₂ O)	21.8	51	72.8
Glycérol (HCONH ₂)	39.5	18.7	58.2

Tableau 2.1 : Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail.

Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion est défini par l'équation 5 [12] :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

En utilisant l'équation de Young (équation 1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

On a donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Le mouillage total correspond donc au maximum du travail d'adhésion.

2.4 Conclusion

Nous avons subdivisé ce chapitre en deux parties, la première est consacrée à présenter les quatre dispositifs de caractérisation de films. Enfin, dans la deuxième partie nous avons présenté la méthode moyenne harmonique utilisées pour calculer les l'énergie de nous de films.

Références bibliographiques :

- [1] I.HAFAID, «Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales », thèse de doctorat, université INSA, Lyon, 26 juin 2009.
- [2] A.MAHROUG, « étude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », thèse doctorat, Constantine, université frères Montouri, 01-06-20150.

- [3] T.BANOUEH, D.AOUN, « élaboration des couches minces parle procédé Sol-Gel type Spin Coating », mémoire master, université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, 2018.
- [4] A. BEJAOUÏ, « *Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz* » thèse de DOCTEUR en Sciences pour l'Ingénieur De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthag.
- [5] Debashri Paul, Shubham Mangla, Sudarsan Neogi, Antibacterial study of CuO-NiO-ZnO trimetallic oxide nanoparticle, *Materials Letters*. 271 (2020) 127740. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127740>.
- [6] Sanam Anvari, Hamidreza Hajfarajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharifi, Mojtaba Mirzaei, Antibacterial and anti-adhesive properties of ionic liquids with various cationic and anionic heads toward pathogenic bacteria, *Journal of Molecular Liquids*. 221 (2016) 685–690. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.093>.
- [7] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO₂/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin*. 109 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022>.
- [8] Teresa R.Scheuerman, Anne K.Camper, Martin A.Hamilton, Effects of Substratum Topography on Bacterial Adhesion, *Journal of Colloid and Interface Science*. 208 (1998) 23–33. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5717>.
- [9] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A.Chandra Bose, Comparative study of effective photoabsorber CuO thin films prepared via different precursors using chemical spray pyrolysis for solar cell application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 561–572. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0322-4>.
- [10] Simone Kreve, Andréa C. Dos Reis*, Bacterial adhesion to biomaterials: What regulates this attachment, *A review Japanese Dental Science Review*. 57 (2021) 85-96. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2021.05.003>.
- [11] Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang, Role of extracellular polymeric substances in the adhesion interaction of *Streptococcus mutans* on TiO₂ and SiO₂ surfaces with different wettability, *Colloid and Interface Science Communications*. 39 (2020) 1003158. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100315>.
- [12] H. Hashim, S. F. A. Samat, S. S. Shariffudin and P. S. M. Saad, Investigation of Annealing Temperature on Copper Oxide Thin Films Using Sol-Gel Spin Coating Technique, *Materials Science and Engineering*. 340 (2018) 012008. [doi:10.1088/1757-899X/340/1/012008](https://doi.org/10.1088/1757-899X/340/1/012008).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans cette étude, des films minces d'oxyde de cuivre préparés par la méthode sol-gel ont été déposés sur des substrats en verre par la technique du spin coating. Les propriétés adhésives des surfaces des films d'oxyde sol-gel (CuO) avec différentes températures de recuit de 450 à 650°C ont été étudiées. L'hydrophobie des surfaces de ces films d'oxyde a été étudiée par des mesures d'angle de contact. L'énergie de surface des films d'oxyde a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode de la moyenne harmonique. Les échantillons ont été caractérisés par des méthodes de microscopie électronique à balayage (SEM), de diffraction des rayons X (XRD) et de spectroscopie infrarouge transformée en Fourier (FTIR).

3.2. Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact

3.2.1. Effet du temps de mesure

Sur la figure 3.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'un film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit en fonction du temps de mesure.

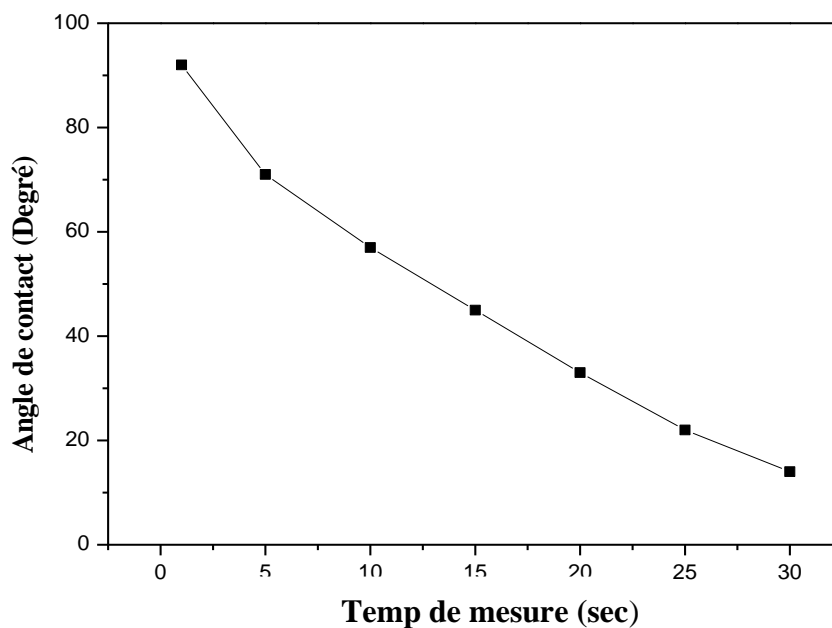


Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit en fonction du temps de mesure

Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement pour atteindre la valeur 14° après un temps de mesure d'environ 30 secondes. Cette diminution de l'angle de contact peut être expliquée par l'évaporation du liquide d'eau. Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées avant 30 secondes.

3.2.2. Effet de volume de la goutte

L'étude de l'effet de volume de la goutte d'eau a révélé la présence de deux domaines de variation de l'angle de contact relativement distincts (figure 3.2). Le premier domaine pour les faibles volumes 1 à 3 ml, l'angle de contact reste pratiquement constant. Le deuxième domaine au-delà de 3ml du volume, l'angle de contact commence à diminuer linéairement avec l'augmentation du volume de la goutte d'eau. Cette variation peut s'expliquer par l'effet du poids du liquide (effet de gravité). Donc, dans notre cas, pour mesurer l'angle de contact, nous avons choisi une goutte de liquide d'un volume faible 1 à 2 ml pour éviter l'effet de son poids.

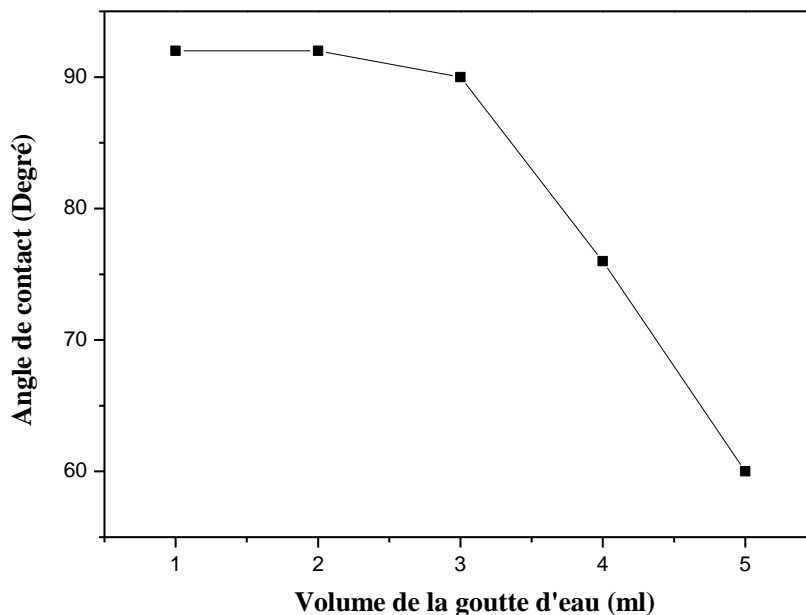


Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit

Les valeurs de l'angle de contact pour les deux liquides (eau H_2O et Glycérol) sont rassemblées dans le tableau suivant suivant.

Liquides	Angle de contact θ (Degrés)
eau	92
Glycérol	66

Tableau 3.1 : Angle de contact des deux liquides .

Nous remarquons une différence importante entre l'angle de contact des deux liquides déposés sur la surface du film élaboré du CuO pure à 650°C température de recuit.

3.3. Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface

En vue examinerons l'effet de la température du recuit sur les propriétés adhésive des films minces. Pour cela, nous avons déposées des couches minces d'oxyde de cuivre CuO sur des substrats en verre, après dépôt de trois couches et recuit pendant 1 heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois températures de recuit différentes : 450°C, 550°C et 650°C. Dans cette partie, nous étudions la variation de l'angle de contact (θ), travail d'adhésion (W_{adh}), et de l'énergie de surface (γ_s) sur ces couches. La figure 3.3 représente la variation de l'angle de contact des deux liquides l'eau et le Glycérol en fonction de la température de recuit.

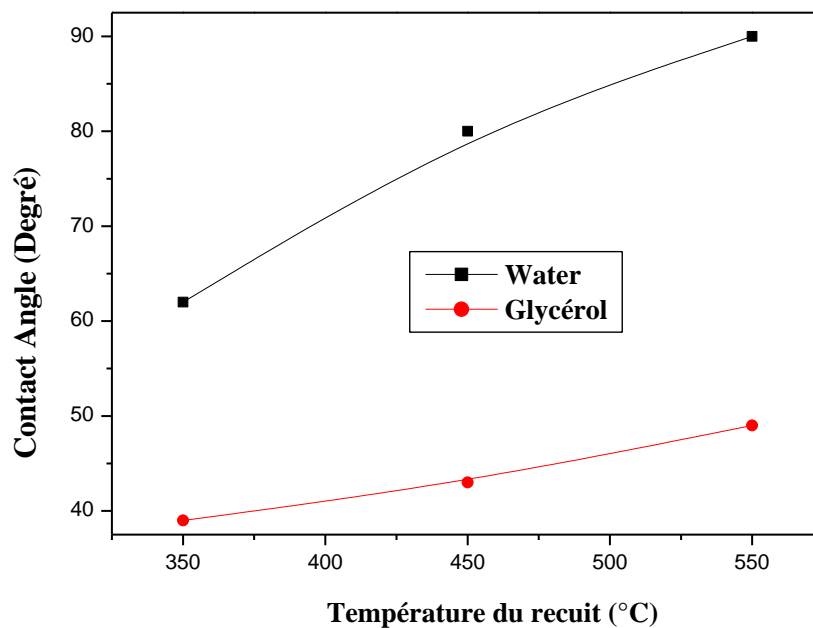


Figure 3.3: Evolution de l'angle de contact des deux liquides en fonction de la température de recuit.

Pour les deux liquides, Les résultats montrent que l'évolution de l'angle de contact pour différentes températures de recuit suit pratiquement la même allure. Nous remarquons que l'angle de contact croît avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à atteindre une valeur maximale de 92° et 61° pour l'eau et le glycérol respectivement. La figure 3.4 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau déposée sur un film élaboré avec une température de recuit de 450°C (b) et celle d'un film élaboré avec une température de recuit de 650°C (a).

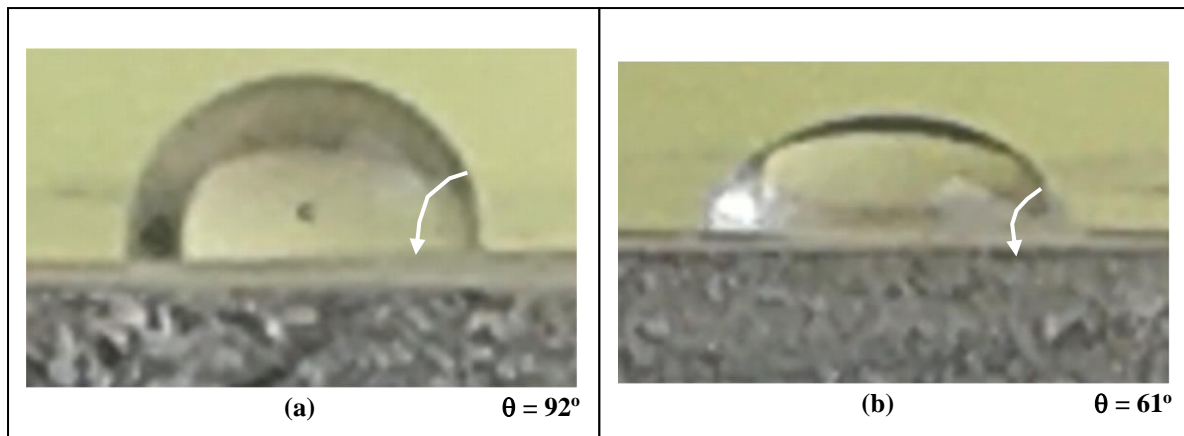


Figure 3.4. Photo d'une goutte d'eau sur la surface du CuO

(a) Température de recuit 450°C , (b) Température de recuit 650°C .

L'augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation de la température de recuit est expliquée par le fait que la température de recuit induit une modification de la surface du CuO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). En effet, l'augmentation de la température de recuit élimine des espèces neutres activées réagissant avec la surface de l'échantillon responsables de la mouillabilité [2]. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) et qui ont montré que la température de recuit induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités. Comme l'environnement autour des atomes de cuivre à l'interface est nettement différent de celui de la masse, la structure CuO est thermodynamiquement stable dans la masse mais pas à l'interface [3]. En plus de la composition de la surface, on pense que la rugosité multi-échelle joue un rôle essentiel dans l'augmentation de l'hydrophobie [1]. La figure 3.5. illustre la variation du travail d'adhésion des deux liquides en fonction de la température de recuit. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante : $W_{\text{adhé}} = \gamma(1 + \cos\theta)$.

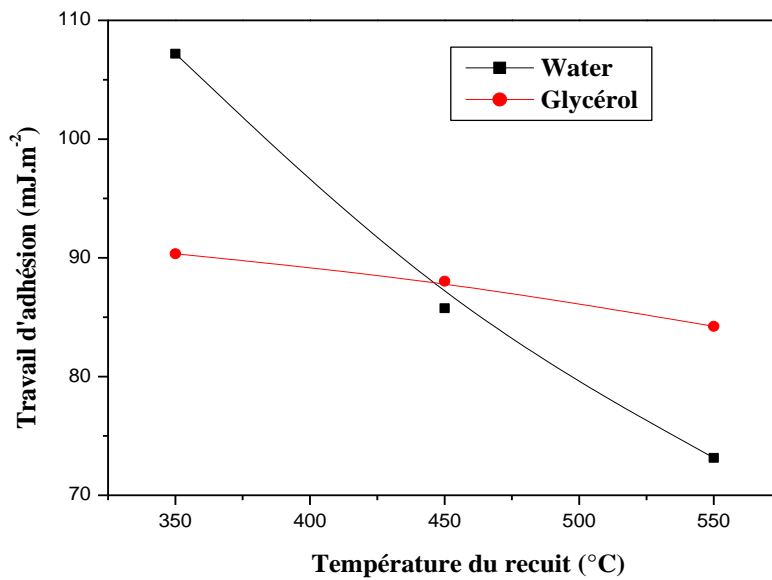


Figure 3.5 : Variation du travail d'adhésion des liquides en fonction de la température de recuit.

Lorsque la température de recuit augmente, le travail d'adhésion diminue significativement pour atteindre une valeur minimale d'environ 73 mJ.m⁻² pour l'eau (liquide polaire), soit une dégradation supérieure à 40 fois celle enregistrée à 450°C. Par contre, cette dégradation n'est pas plus forte pour le Glycérol (liquide non polaire) qui présente une diminution du travail d'adhésion qui est d'environ 15% à 650° C. Ce phénomène est donc lié à la disparition en cours de traitement d'un composant polaire [2, 4]. Ceci suggère que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température de recuit provoque une densification de la couche d'oxyde de cuivre CuO. Ce résultat est en bon accord avec ceux récemment rapportés par Naoual AL ARMOUZI et al [5].

Dans la suite de notre travail, nous allons utiliser le calcul numérique pour déterminer l'énergie libre de surface avec ses composantes. La figure 3.6 illustre la méthode harmonique mean pour des films élaborés avec différentes températures de recuit.

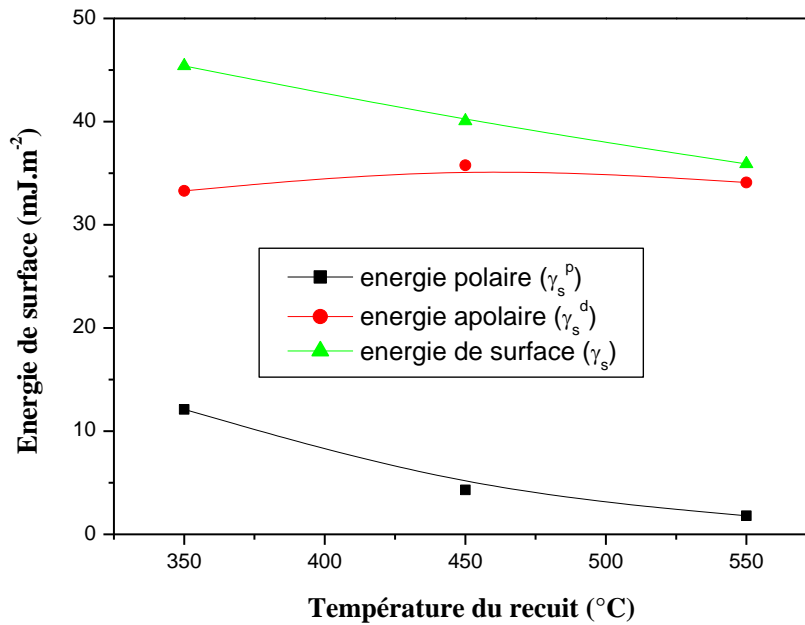


Figure 3.6: Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents températures de recuit.

L'énergie de surface d'un film élaboré avec une température de recuit de 550°C a une valeur de $\gamma_s = 36.809 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec une composante dispersive $\gamma_s^d = 34.24 \text{ mJ.m}^{-2}$ et une composante polaire $\gamma_s^p = 1.85 \text{ mJ.m}^{-2}$. La valeur de la composante polaire montre la faible mouillabilité et le non polarité de film. La composante dispersive reste pratiquement constante avec l'augmentation de la température de recuit, qui prouve que l'augmentation de la température de recuit n'a pas d'effet sur la composante apolaire. La diminution de l'énergie de surface est due principalement à la diminution de la composante polaire qui est responsable de l'amélioration de la mouillabilité de la surface du CuO. Nous pouvons aussi expliquer cette diminution par une désoxydation de la surface du film CuO [2, 3] (voir analyse par FTIR).

3.2. Analyse FT-IR

Pour mieux cerner l'influence de recuit sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.9 les spectres FTIR des films élaborés avec différentes température du recuit (450 °C, 550 °C et 650 °C).

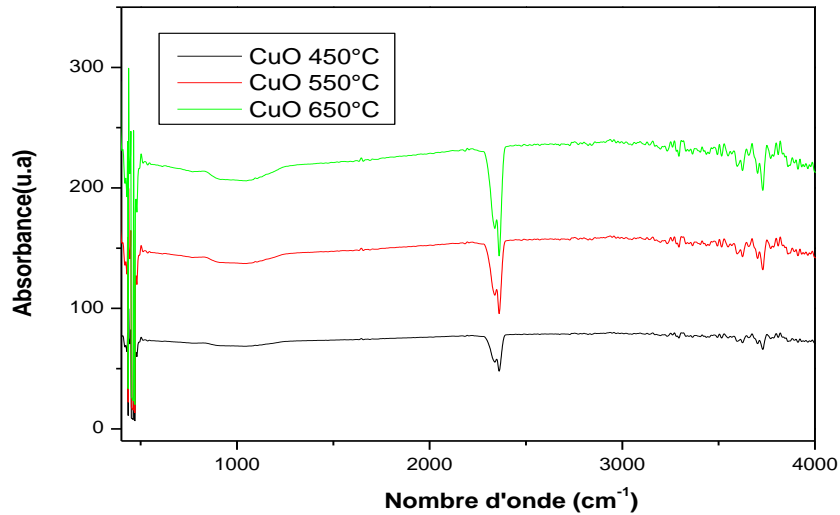


Figure 3.7: Evolution des spectres FTIR du film mince d'oxyde de cuivre pour différentes températures de recuit.

Pour une température de recuit de 450°C, le spectre FTIR des films minces de CuO montre que la large bande d'absorption à 3432 cm⁻¹ correspond au groupe fonctionnel hydroxyle (OH). Ces groupes sont probablement dus à l'oxydation de la surface du film mince [6]. Cependant, nous remarquons sur cette même figure que lorsque la température de recuit augmente, les intensités des groupes hydroxyles diminuent. En effet, l'augmentation de la température de recuit induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface du film de CuO en raison de la désoxydation de la surface [7]. La couche devient donc de nature hydrophobe et peu sensible aux vapeurs polaires. La diminution des groupes hydroxyles avec l'augmentation de la température de recuit a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré [8], le film présente dans ce cas une structure en réseau due à la création de contraintes entre les atomes du film [9] qui conduisent à la croissance d'un film hautement réticulé [10, 11] et par conséquent à une diminution du nombre ou de la section des pores dans les films déposés. La bande d'absorption dans la gamme de nombres d'onde de 420-600 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison métal-oxygène, déterminant la présence de CuO dans le système [12]. Entre les trois spectres, la bande à environ 477 cm⁻¹ est commune et peut être attribuée aux vibrations des liaisons Cu (H)-O [12].

3.3. Analyse morphologique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour déterminer l'effet de la température de recuit sur la morphologie de surface des films minces. Dans ce but, nous avons comparé les images MEB enregistrées sur trois échantillons pour différentes températures de recuit (Figure 3.8).

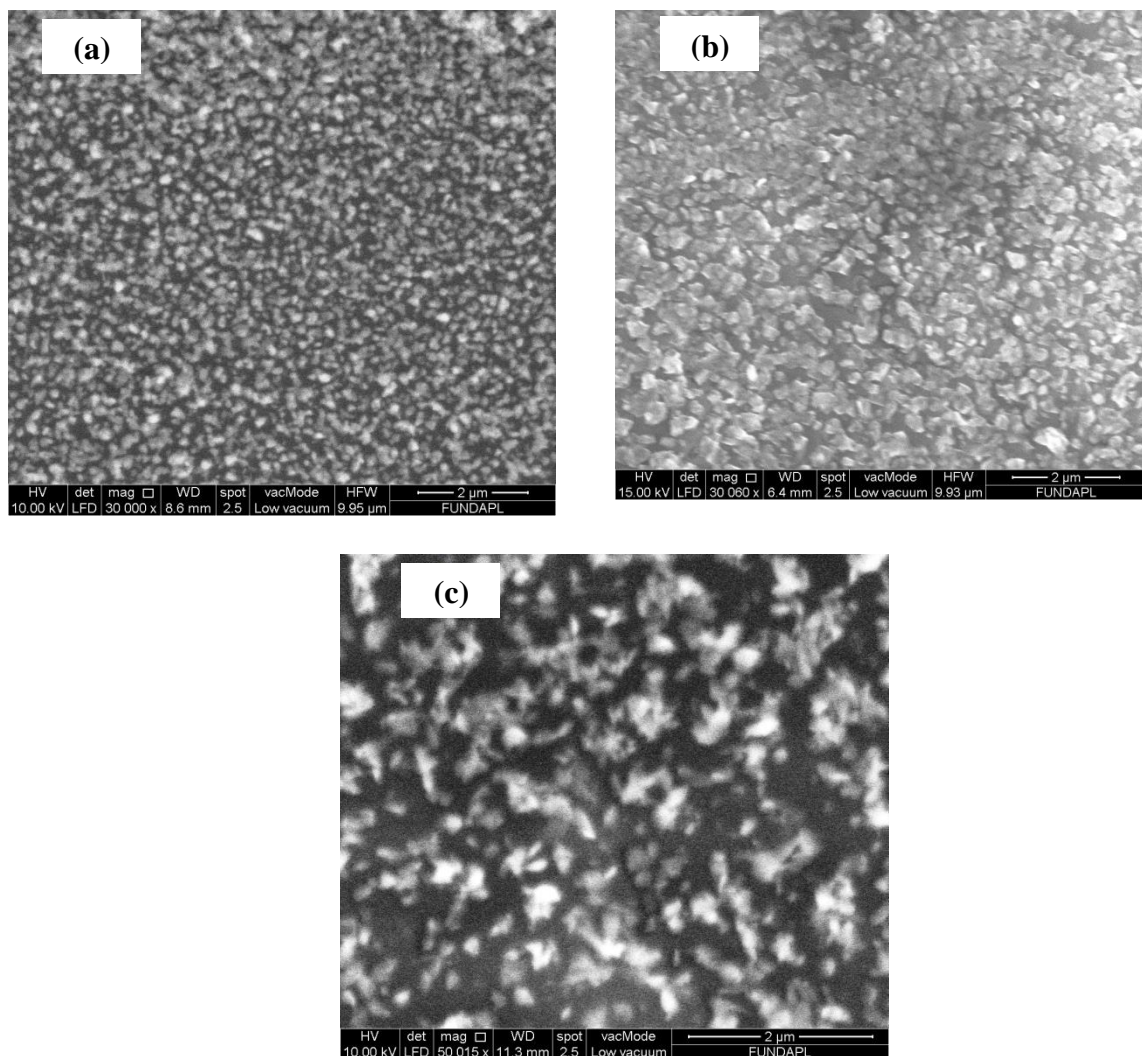


Figure 3.8 : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. (a) recuit à 450°C, (b) recuit à 550°C, (c) recuit à 650°C.

Les images MEB nous ont permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel. A partir de ces images, nous pouvons observer que la morphologie des échantillons élaborés à 450°C et 650°C est nanostructurée avec des agglomérats de différentes formes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres répartis aléatoirement sur la surface. Alors que l'échantillon préparé à 650°C présente une formation de type nuageux. L'augmentation de la température de recuit conduit à la condensation des agglomérats, ce qui conduit à une structure dense. Par conséquent, le recuit entraîne une amélioration de la surface de ces couches. Le comportement hydrophobe de la couche déposée à 550°C peut être attribué à l'augmentation de la rugosité du film déposé [13]. En raison de leur énergie libre de surface élevée, les oxydes métalliques ont un caractère hydrophile [7]. L'angle de contact d'une goutte d'eau est généralement abaissé lorsque la rugosité de surface de ces matériaux augmente.

3.4. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films préparés en fonction de la température de recuit sont présentés dans la Figure 3.9.

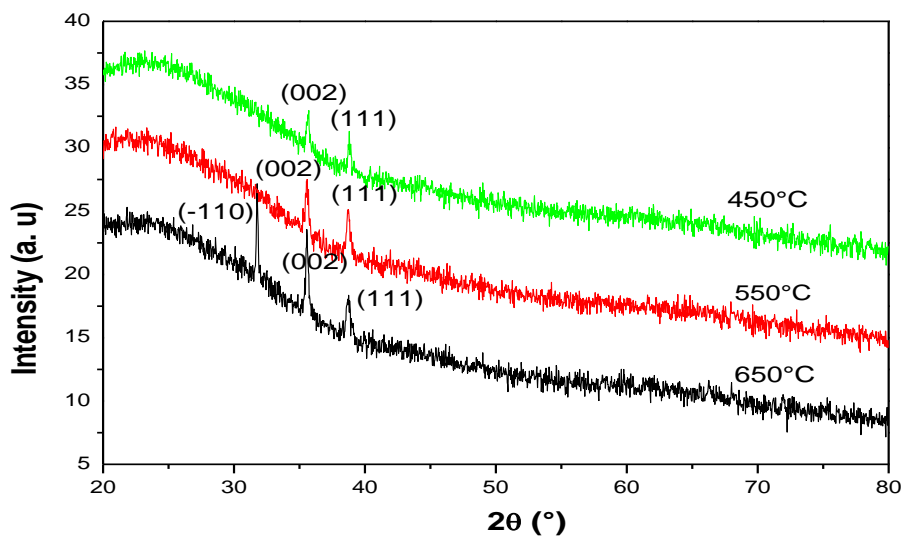


Figure 3.9 : Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes températures de recuit : du haut en bas : $T^{\circ} = 650^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$ et $T^{\circ} = 450^{\circ}\text{C}$.

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaborés à 450°C présente une apparition de 2 raies, la première raie ($2\theta=35.496^\circ$) correspondante au plan (002) et une deuxième raie ($2\theta=38.731^\circ$) correspondante au plan (111) et cela explique le début de la cristallisation. Avec l'augmentation de la température à 550°C nous remarquons une augmentation de la raie relative au plan (002) et une augmentation du pic relatif au plan (111). En revanche, nous remarquons que les films recuits à une température de 650°C présente une augmentation de deux raies obtenues à ($2\theta=35.496^\circ$) et à ($2\theta=38.731^\circ$) suivant les plans (002) et (111) respectivement et l'émergence d'une troisième raie ($2\theta=32.497^\circ$) correspondante au plan (-110). L'apparition de ce nouveau pic peut s'expliquer par l'influence de la température du recuit sur la cinétique de croissance, à plus haute température les précurseurs jouiront d'une plus grande mobilité ce qui peut favoriser la croissance suivant plusieurs directions. A partir de cet analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croit avec l'augmentation de la température de recuit, cette croissance se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation de la température de recuit [14,15] Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre CuO.

3.5. Conclusion

Des films minces de CuO ont été synthétisés avec succès sur des substrats en verre à partir d'un procédé de spin-coating sol-gel avec différentes températures de recuit. L'hydrophobie, la morphologie et la structure des échantillons ont été étudiées. L'étude expérimentale de la mouillabilité de surface des films minces de CuO a montré qu'une augmentation de la température de recuit induit une augmentation de l'angle de contact et par conséquent une diminution de l'énergie de surface due à la diminution de sa composante polaire. Les films minces deviennent donc de nature hydrophobe. L'analyse FTIR révèle que l'augmentation de la température de recuit induit une désoxydation de la surface du film CuO conduisant à un changement des propriétés adhésives de la surface. L'analyse SEM a montré que la morphologie des échantillons élaborés est nanostructurée avec des agglomérats de différentes formes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres distribués aléatoirement sur la surface. L'augmentation de la température de recuit conduit à une condensation de ces agglomérats qui donne une structure dense et rugueuse. L'analyse DRX a permis de constater

que les films d'oxyde de cuivre (CuO) sont fortement texturés sur nos substrats. Les résultats DRX montrent également que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température et c'est ce qui confirme les résultats précédents (le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites).

Références bibliographiques

- [1] Yan-Yan Xie, Xiao-Hui Hu, Yan-Wen Zhang, Fazli Wahid, Li-Qiang Chu, Shi-Ru Jia, Cheng Zhong, Development and antibacterial activities of bacterial cellulose/graphene oxide-CuO nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*. 229 (2020) 115456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115456>.
- [2] A. Bellel ^a, S. Sahli ^{a,*}, Z. Ziari ^a, P. Raynaud ^b, Y. Segui ^b, D. Escaich ^b, Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100>
- [3] transitionSheng-Hung Tu, Hsing-Chen Wu, Cyuan-Jhang Wu, Shao-Liang Cheng, Yu-Jane Sheng, Heng-Kwong Tsao, Growing hydrophobicity on a smooth copper oxide thin film at roomtemperature and reversible wettability transition, *Applied Surface Science*. 316 (2014) 88–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.183>
- [4] Z. Ghorannevis • M. T. Hosseinejad, M. Habibi • P. Golmahdi, Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, *J Theor Appl Phys*. 9 (2015) 33–38. DOI 10.1007/s40094-014-0157-1
- [5] Naoual AL ARMOUZI, Youssef Najih, Mesbah EL YAGOUBI, Effect of temperature on the wettability of CuO nanowires, Nourreddine KOUIDER, Mustapha MABROUKI. *IOSR-JESTFT*. 10 (2016) 31-36. DOI: 10.9790/2402-1011013136
- [6] Jessica Lillo-Ramiro, Jorge M. Guerrero-Villalba, María de L. Mota-González,b, Francisco S. Aguirre- Tostado, Gerardo Gutiérrez-Heredia, Israel Mejía-Silva, Amanda Carrillo- Castillo, Optical and microstructural characteristics of CuO thin films by sol gel process and introducing in non-enzymatic glucose biosensor applications, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 229 (2021) 166238. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166238>.
- [7] Jiangyou Long, Minlin Zhong, Hongjun Zhang, Peixun Fan, Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, *Journal of Colloid and Interface Science*. 441 (2015) 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015>.
- [8] Guoyong Wang, Tong-Yi Zhang, Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface *Journal of Colloid and Interface Science*. 377 (2012) 438–441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.035>.
- [9] Alaa M. Abd-Elnaiema,^{1,*} M.A. Abdel-Rahima,¹ Samar Moustafaa,^{b,1} Comparative investigation of electronic properties of As-70 at.% Te thin films: Influence of Ga doping and

annealing temperature, J NON-CRYST SOLIDS. 540 (2020) 120062. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120062>.

[10] C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B.Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, Densification and crystallization of SnO₂:Sb sol-gel films using excimer laser annealing, Applied surface science. 208-209, 382–387 (2003) [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01412-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01412-5)

[11] Yonghai Kang, Youming Chen, Yuxin Wen, Bo Wu, Mengbin Song, Effects of structural relaxation and crystallization on the corrosion resistance of an Fe-based amorphous coating, J NON-CRYSTSOLIDS.550 (2020) 120378. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120378>.

[12] N. TOUKA, D. TABLI, K. BADARI, Effect of annealing temperature on structural and optical properties of copper oxide thin films deposited by sol-gel spin coating method, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 21 (2019) 698 – 701. <http://old.joam.inoe.ro/>

[13] Juncal Estella, Jesu's C. Echeverri'a, Mariano Laguna, Julia'n J. Garrido, Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties, J NON-CRYST SOLIDS. 353 (2007) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.006>

[14] Dong Wang^a, Z.Q.Chen^{a,*}, D.D.Wanga, J.Gong^a, C.Y.Cao^b, Z.Tang^b, L.R.Huang^c, Effect of thermal annealing on the structure and magnetism of Fe-doped ZnO nanocrystals synthesized by solid state reaction, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 3642–3647. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.014>.

[15] E.S. Rajalekshmi^{a,b,*}, A. Moses Ezhil Raj^{a,b}, , Effect of substrate temperature on structural and morphological studies by spray pyrolysed ZnO thin films , Solid State Communications. 338 (2021) 114479. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114479>

Conclusion générale

Conclusion générale

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

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

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

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

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que les films sont fortement texturés et que l'augmentation de la température du recuit provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre (CuO) sur nos substrats.

L'analyse par MEB a montré une morphologie nanostructurée avec une amélioration surfacique des couches déposées ainsi qu'une confirmation du phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites et de l'épaisseur en fonction de la température de recuit.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) dont l'intensité diminuée avec l'augmentation de la température de recuit et par conséquent la diminution des propriétés adhésive des films.

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

Résumé

Dans cette étude, les propriétés adhésives des surfaces des films d'oxyde sol-gel (CuO) avec différentes températures de recuit de 450 à 650°C ont été étudiées. La mouillabilité des surfaces de ces films d'oxyde a été étudiée par des mesures d'angle de contact. L'énergie de surface des films (CuO) a été calculée à partir des données d'angle de contact en utilisant la méthode de la moyenne harmonique. L'analyse structurale, morphologique et chimique des échantillons a été caractérisée respectivement par la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'augmentation de la température de recuit induit une réduction des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). L'analyse de la spectroscopie FTIR a révélé que l'augmentation de la température de recuit induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface du film CuO, par conséquent les couches deviennent hydrophobes. L'analyse MEB a montré que la morphologie des échantillons est nanostructurée avec un changement dans la rugosité de surface du (CuO) avec l'augmentation de la température de recuit. Les analyses DRX ont montré que nos films sont hautement texturés et que l'augmentation de la température influence et provoque une meilleure cristallisation des films minces et confirme la formation d'oxyde de cuivre (CuO).

Mots clés : Films minces de CuO, méthode de spin coating sol-gel, propriétés adhésives, énergie de surface, mouillabilité.

Abstract

In this study, the adhesive properties of the sol-gel (CuO) oxide film surfaces with different annealing temperature 450 to 650°C have been investigated. Wettability of these oxide film surfaces was studied by contact angle measurements. The surface energy of the (CuO) films was calculated from contact angle data using harmonic mean method. The structural, morphological and chemical analysis of the samples was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) respectively. The increase in annealing temperature induces a reduction in the hydrophilic properties of the films (adhesive properties). The FTIR spectroscopy analysis revealed that the increase in the annealing temperature induces a decrease in the active species reacting with the surface of the CuO film, consequently the layers become hydrophobic in character. SEM analysis showed that the morphology of the samples is nanostructured with a change in the surface roughness of (CuO) with the increase in the annealing temperature. The DRX analyses showed that our films are highly textured and that the increase in temperature influences and causes a better crystallization of thin films and confirms the formation of copper oxide (CuO).

Key words: CuO thin films, sol-gel spin coating method, adhesive properties, surface energy, wettability.

ملخص

في هذه الدراسة ، تم فحص الخواص اللاصقة لأسطح أغشية سول-جيل أوكسيد (CuO) بدرجات حرارة تعدين مختلفة تتراوح من 450 إلى 650 درجة مئوية. تمت دراسة قابلية البلل لأسطح أغشية الأوكسيد هذه عن طريق قياسات زاوية التلامس. تم حساب الطاقة السطحية للأغشية (CuO) من بيانات زاوية التلامس باستخدام طريقة المتوسط التوافقي. تم تمييز التحليل البنوي والصرافي والكيميائي للعينات على التوالي من خلال حيود الأشعة السينية (XRD) ، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM) وتحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) تؤدي الزيادة في درجة حرارة التلدين إلى تقليل الخواص المحبة للماء للأغشية (خصائص اللصق). أظهر تحليل التحليل الطيفي FTIR أن الزيادة في درجة حرارة التلدين تؤدي إلى انخفاض في الأنواع النشطة التي تتفاعل مع سطح فيلم CuO ، وبالتالي تصبح الطبقات كارهة للماء. أظهر تحليل SEM أن الشكل المورفولوجي للعينات له بنية نانوية مع تغير في خشونة السطح لـ (CuO) مع زيادة درجة حرارة التلدين. أظهرت تحليلات XRD أن أغشية ذات نسيج عالٍ وأن الزيادة في درجة الحرارة تؤثر وتؤدي إلى تبلور أفضل للأغشية الرقيقة وتؤكد تكوين أكسيد النحاس (CuO).

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة CuO ، طريقة الطلاء الدوراني sol-gel ، الخواص اللاصقة ، طاقة السطح ، قابلية البلل.