



## Mémoire de Master

### Présenté au

**Département** : Génie Électrique

**Domaine** : Sciences et Technologies

**Filière** : Electronique

**Spécialité** : Electronique des systèmes embarqués

### Réalisé par :

**Badis saadeddine**

Et

**Guerimeriane imadeddine**

## Thème

### Etude des propriétés adhésives des couches minces D'oxydes métalliques élaborés par le procédé Sol-Gel type Spin Coating

Soutenu le: **30/10/2021**

Devant la commission composée de :

Mr: Nourine Mourad

M.C.A

Univ. Bouira

Président

Mr: A.Bougherouat

M.C.B

Univ. Bouira

Rapporteur

Mm: H. Smail

M.A.B

Univ. Bouira

Examineur

## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Département des Sciences et sciences appliquées de l'Université de Bouira.

En tout premier lieu, nous remercions le bon DIEU, tout puissant, de nous avoir donné la force pour mener à bien ce travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Nos sincères remerciements s'adressent à notre directeur de mémoire, Dr. Ali Bougherouat notre promoteur pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période de l'élaboration de ce travail. Un remerciement spécial pour sa joie, son humeur et pour l'excellent thème de mémoire. Nous applaudissons également esprit d'équipe ainsi que son souci de nous fournir de précieux conseils.

Nous remercions également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leur proposition.

Enfin, nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué à réaliser ce travail.



*Dédicace :*

*Je tiens c'est avec un grande plaisir que je  
dédie ce modeste travail : à l'être le plus  
cher de ma vie, ma mère*

*A celui qui m'a fait un homme, mon père*

*À mes chers frères*

*À ma très chère sœur que j'aime bien*

*À tous les membres de ma famille ma famille  
et tous mes amis*

*A tous ceux qui ont contribué à réaliser ce  
travail*

*Imadeddine*

*Dédicace :*

*Je tiens c'est avec un grande plaisir que je  
dédie ce modeste travail : à l'être le plus  
cher de ma vie, ma mère*

*A celui qui m'a fait un homme, mon père*

*À mes chers frères*

*À mes très chères sœurs que j'aime bien et  
surtout ma petite sœur feriel*

*À tous les membres de ma famille et tous mes  
amis*

*A tous ceux qui ont contribué à réaliser ce  
travail*

*Badis saad eddine*

---

## Résumé

---

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

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

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

Les films obtenus ont été séchés pendant 10min et les recuits dans une température 350°C durant 1h.

Diverses techniques d'investigation ont été utilisées:

- ✓ la caractérisation optique a été faite par la spectroscopie Raman.
- ✓ Caractérisation structurale avec Diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

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

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

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

---

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

## Abstract

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

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

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

The films obtained were dried for 10 min and annealed in a temperature of 350 ° C. for 1 hour.

Various investigative techniques were used:

- ✓ Optical characterization was done by Raman spectroscopy.
- ✓ Structural characterization with X-ray diffraction (XRD)
- ✓ Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

Raman spectroscopy allows us to confirm the presence of a CuO-based thin layer  
X-ray diffraction allows both to demonstrate the crystalline or amorphous nature of a solid or a powder

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

---

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

## ملخص

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

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

ترسبت الأفلام على وجه الخصوص على ركائز عازلة ، مخدر الحل النقي مع المنتجات (pb) في النسب المئوية (5 ٪ و 7 ٪).

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

تم استخدام تقنيات المسح المختلفة:

✓ توصيف تم إجراء توصيف بصري بواسطة التحليل الطيفي رامان.

✓ Structural التوصيف الهيكلي حيود الأشعة السينية (XRD).

✓ أطيف أشعة تحت الحمراء للتحليل الطيفي.

يؤكد رامان التحليل الطيفي وجود فيلم رقيقة CuO.

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

فوربييه تحويل الطيف بالأشعة تحت الحمراء تستخدم لتوصيف الاهتزازات الجزيئية للتوازن أو الاهتزازات والتشويه.

---

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

# Table des Matières

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	VI
Table des Matières.....	VII
Liste des Figures.....	IX
Liste des Tableaux.....	X
Listes des Acronymes et Symboles.....	XI

## **Introduction Générale** **1**

### **Chapitre 1 : notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage**

1.1 Introduction.....	3
1.2 Définition d'une couche mince.....	3
1.2.1 Classification des techniques de dépôt.....	3
1.2.1. a. Dépôt par voie physique.....	3
1.2.1. b. Dépôt par voie chimique.....	4
1.2.2. Application des couches minces.....	4
1.3. La technique Sol-Gel.....	5
1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel.....	5
1.3.2. Les différentes méthodes de dépôt du Sol-Gel en couches minces.....	6
1.3.2. a. Trempage-tirage ou dip-coating.....	6
1.3.3. b. Centrifugation ou spin-coating.....	7
1.4. Généralités sur l'oxyde cuivrique (CuO).....	8
1.4.1 Propriétés structurales.....	8
1.4.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	9
1.4.3. Propriétés électriques d'oxyde cuivrique.....	9
1.4.4. Applications d'oxyde de cuivre dans les cellules photovoltaïques.....	9
1.5 Généralités sur l'adhésion et le mouillage.....	10
1.5.1 Adhésion et mouillage.....	10
1.5.2. Travail d'adhésion.....	11
1.5.3. L'énergie de surface.....	12
1.6. Conclusion.....	13
Références bibliographiques.....	14

## **Chapitre 2 : modèle théorique et dispositif expérimental**



2.1 Introduction.....	16
2.2 Energie de surface et travail d'adhésion .....	16
2.3 Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	18
2.3.1 Procédure de travail.....	19
2.4 Techniques de caractérisation.....	19
2.4.1 Caractérisation structurale.....	19
2.4.2 La caractérisation morphologique .....	21
2.4.3 Spectroscopie Infrarouge FTIR.....	22
2.5 Conclusion.....	24
Références bibliographiques.....	25

### **Chapitre3 : Résultats et discussions**

3.1 Introduction.....	26
3.2 Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact .....	26
3.2.1 Effet du temps de mesure.....	26
3.2.2 Effet de volume de la goutte.....	27
3.3 Analyse de la mouillabilité : mesures de l'angle de contact, du travail d'adhérence et de l'énergie de surface.....	28
3.4. Analyse FT-IR.....	32
3.5. Analyse morphologique .....	33
3.6. Analyse par diffraction des rayons X.....	35
3.7 Conclusion.....	36
Références bibliographiques.....	38

<b>Conclusion Générale</b>	<b>40</b>
----------------------------	-----------

## Liste des figures

### Chapitre 1 : notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage

Figure 1.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	4
Figure 1.2 : Le procédé Sol-Gel.....	6
Figure 1.3: Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating.....	7
Figure 1.4 : principe de spin-coating.....	7
Figure 1.5 : Structure cristalline du CuO.....	8
Figure 1.6: Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F : SnO <sub>2</sub> /CdS/CuO/Ag.....	10
Figure 1.7 : Modèle de Young.....	11
Figure 1.8 : Exemples de divers angles de contact possibles.....	11
Figure 1.9 : Concept illustrant le travail d'adhésion.....	12

### Chapitre 2 : modèle théorique et dispositif expérimental

Figure 2.1 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	18
Figure 2.2 : schéma de diffraction de Bragg.....	20
Figure 2.3 : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.....	21
Figure 2.4 : Microscope électronique à balayage [de marque JEOL JSM-6360LV.CDTA d'Alger]...22	
Figure 2.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	23
Figure 2.6 : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (marque Jasco FT /IR-4200).....	24

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré avec CuO-Pb (7%) en Fonction du temps de mesure.....	27
Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film élaboré avec CuO-Pb (7%).....	28
Figure 3.3 : Effet de l'addition de plomb (Pb) sur l'évolution de l'angle de contact des deux Liquides : Eau et Glycérol.....	29
Figure 3.4 : Photo d'une goutte d'eau sur un film de CuO (a)CuO-Pb (0%), (b) CuO-Pb (7%).....	29

<b>Figure 3.5 :</b> Variation du travail d'adhésion des deux liquides en en fonction du taux du plomb (pb) additif.....	30
<b>Figure 3.6 :</b> Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents pourcentages du (pb).....	31
<b>Figure 3.7:</b> Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de CuO pure ou dopé avec le plomb (pb) pour différents pourcentages.....	32
<b>Figure 3.8 :</b> Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre. (a)CuO/pb 0%, (b) CuO/pb 5%, (c) CuO/pb 7%.....	34
<b>Figure 3.9 :</b> Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différentes taux de plomb (pb) additif ((a)CuO /pb 0%, (b) CuO/pb 5% et (c) CuO/pb 7%).....	35

## Liste des tableaux

### Chapitre 1 : notions générales sur les couches minces et des généralités sue l'adhésion et le mouillage

<b>Tableau 1.1 :</b> Propriétés physiques du CuO.....	9
<b>Tableau 1.2:</b> Résumé des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.....	13

### Chapitre 2 : modèle théorique et dispositif expérimental

<b>Tableau 2.1 :</b> Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail .....	17
--	----

## LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES

**Sol-Gel** : Solution-Gélification.

**MOSFET**: Metal Oxyde Semiconductor Field Effect.

**PVD**: Physical Vapor Déposition.

**CVD**: Chemical Vapor Déposition.

**MBE** : Microscope Electronique à Balayage.

**DRX** : Diffraction à Rayons X.

**RX** : Rayon X.

**QCM** : Quartz Crystal Microbalance.

**Km** : kilomètre.

**S** : seconde.

**PECVD** : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

**Etc.** : Et cetera.

**cm** : centimètre.

**cm<sup>2</sup>** : centimètre carré.

**°C** : Celsius.

**T°** : Température.

**Cu** : Cuivre.

**O** : Oxygène.

**CuO** : Oxyde Cuivrique.

**g** : gramme.

**Mol** : mole.

**A** : Ampère.

**Å**: Angstrom

**V**: Volt.

**Kv**: Kilo volt.

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

**USB** : Universel Serial Bus (Bus Universel en Série).

**PWM** : Pulse With Modulation (Modulation de largeur d'impulsion).

**LED**: Light Emitting Diode (Lampe à Diode Electro luminescent).

**KB**: Kilobyte.

**SPI**: Serial Peripheral Interface.

**I2C**: Inter Integrated Circuit Bus.

**IR**: Infra Rouge.

**ESC**: Electronic Speed Controller.

**LCD**: Liquid Crystal Display.

**min**: minute.

**μL** : micro litre.

**h** : heure.

**e/s** : entrées et sorties.

**4UARTS**: hardware serial ports.

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

**CDTA**: Centre De Technologies Avancées.

**mW** : mégawatt.

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La mouillabilité d'une surface solide présente un large éventail d'implications dans le domaine de la science et de l'ingénierie. Vue leurs propriétés d'élimination de l'eau, les surfaces super hydrophobes sont idéales pour les applications anticorrosion et antibuée pour les structures photovoltaïques [1]. La présence de condensation sur les cellules photovoltaïques empêche leur fonctionnement et la production de puissance chute dramatiquement. Une surface est considérée comme hydrophobe quand elle possède la capacité à repousser l'eau, scientifiquement, avec un angle de contact d'eau (CA) supérieure à 90°. Les surfaces hydrophobes ont attiré beaucoup d'attention dans de nombreuses applications industrielles, comme l'antibuée [2], l'antigivrage [3], l'auto-nettoyage [4], le biomédical [5] ainsi que des applications anticorrosion [1].

Une texture de surface rugueuse micro ou nano structurée et une chimie de surface non polaire sont les deux propriétés essentielles, qui aident à produire une couche hydrophobe. Plusieurs méthodes ont été employées pour fabriquer des surfaces hydrophobes, 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 [6], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [7], la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ». 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces, telles que Glass/F :  $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CuO}/\text{Ag}$  [8] ou  $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$  [8], ont montré une efficacité de conversion de l'énergie solaire plus élevée.

D'où l'importance d'étudier la mouillabilité 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.



## Introduction générale

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de plomb sur les propriétés adhésives des couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre avec un recuit d'une heure, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois proportions différentes de plomb (Pb): 0% (CuO pure), 5% et 7% dans mélange CuO/Pb.

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.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

### **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, Hamid reza Haj farajollah, Babak Mokhtarani, Mobin Enayati, Ali Sharif, 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 : Notions générales sur les couches minces et des généralités sur l'adhésion et le mouillage**

## **Chapitre I : Notions générales sur les couches minces et des généralités 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. Définition d'une couche mince :**

Une couche mince d'un matériau 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 nanomètre. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cette caractéristique sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1]. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée, Ainsi que sur la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques des couches minces [2].

#### **1.2.1 Classification des techniques de dépôt**

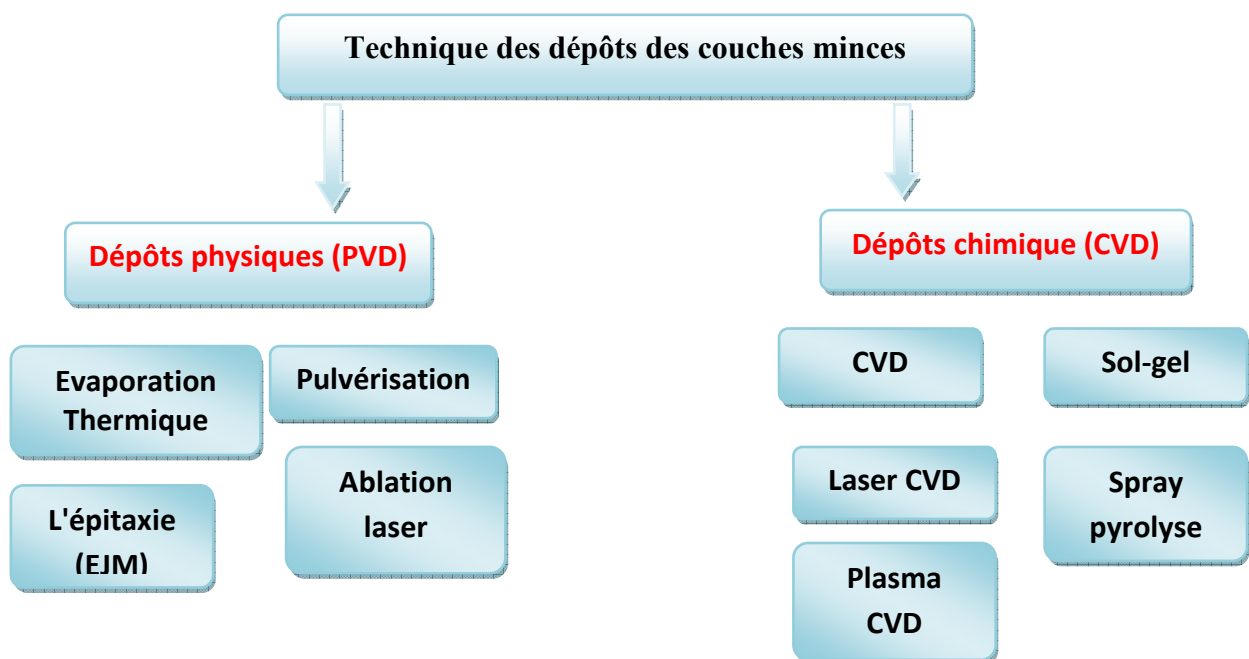
Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure 1.1).

##### **1.2.1. a. Dépôt par voie physique**

Les procédés PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation. Il existe trois principales étapes dans la réalisation d'un dépôt physique en phase vapeur. Tout d'abord la création d'une ou des espèces à déposer sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters, ensuite le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, et finalement le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [3].

### 1.2.1. b. Dépôt par voie chimique

Ce sont des techniques qui sont réalisés à partir d'une phase vapeur ou liquide. Pour les réactions en phase vapeur, les matériaux utilisés comme précurseur sont vaporisés, puis introduit dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) où les molécules de précurseurs seront absorbées à la surface d'un substrat maintenue à une température adaptée. Le film solide est formé soit par décomposition thermique des molécules adsorbées soit par une réaction de ces molécules avec d'autres gaz ou vapeurs. En ce qui concerne les réactions en milieu liquide, la synthèse est quant à elle le plus souvent effectuée à partir d'une solution qui peut être aqueuse ou organique et qui contient les réactants. Les films solides sont donc obtenus par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Le dépôt par voie sol-gel fait partie des techniques de synthèse utilisées [4]. Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter la technique de synthèse utilisée lors de cette étude.



**Figure 1.1** : Classification des procédés de dépôt de couches minces

### 1.2.2. Application des couches minces [5].

- **Semi-conducteurs**
  - Couche de passivation ou de protection.
  - Couche active comme le SiO<sub>2</sub> dans le cas d'un transistor MOSFET, le silicium polycristallin comme grille de transistors, le silicium amorphe (a-Si) dans les cellules solaires.

- Métaux de métallisation dans les composants (aluminium, isolant d'interconnexion, ...).
- **Optique**
  - Dans le domaine de la lunetterie : couches réfléchissantes, couches anti buées, couches dures anti rayures, couches de décoration des montures de verre (dorure, ...), miroirs de télescope, ...etc.
  - Dans le domaine de l'industrie automobile : couches réfléchissantes ou couches miroirs pour les phares de voiture, couches anti buées, anti reflets ou anti buées pour les vitres avant de voiture, ...
  - Lasers : couches réfléchives.
- **Métallurgie**
  - Couches dures pour outils de coupe (TiC, SiC, ...), couches barrières thermiques, couches d'anticorrosion, couches lubrifiantes MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, ...).
  - Couches de décoration (dorure de manche de portes, dorure de bijoux, ...).

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

- **Biotechnologie**
  - Couches organiques sur des implants pour éviter des rejets (électrodes neurologiques, valves cardiaques, ...), couches sur l'emballage alimentaire (aluminium, films organiques, ...).
  - Couches ferromagnétiques pour l'enregistrement (cassettes audio et vidéo, disques durs, disquettes...).
  - Couches CD-Rom, ...
  - Couches antistatiques.

### **1.3. La technique Sol-Gel**

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine électronique, optique et biologique. Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés à différents domaines tels que l'élaboration de plusieurs matériaux tel que des oxydes métalliques, la synthèse du verre, de céramique [6].

#### **1.3.1. Principe et description du procédé Sol-Gel**

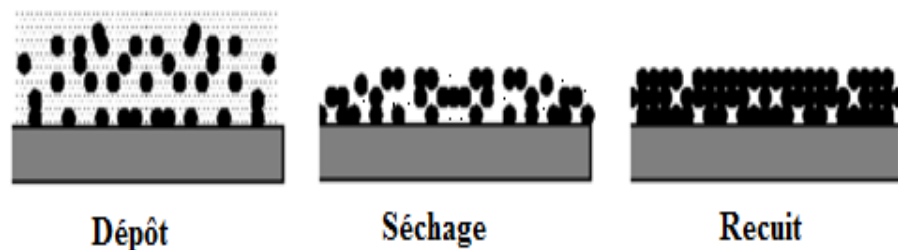
Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un

réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique qui permet l'élimination des composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique[7].

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

1. Mise en solution des précurseurs de base.
2. Gélification.
3. Séchage.
4. Eventuellement, un traitement thermique (recuit) [7].

Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse Sol-Gel sont schématisées sur la figure 1.2. La solution élaborée par voie Sol-Gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (Dip-Coating, Spin-Coating,..).



**Figure 1.2 : Le procédé Sol-Gel**

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

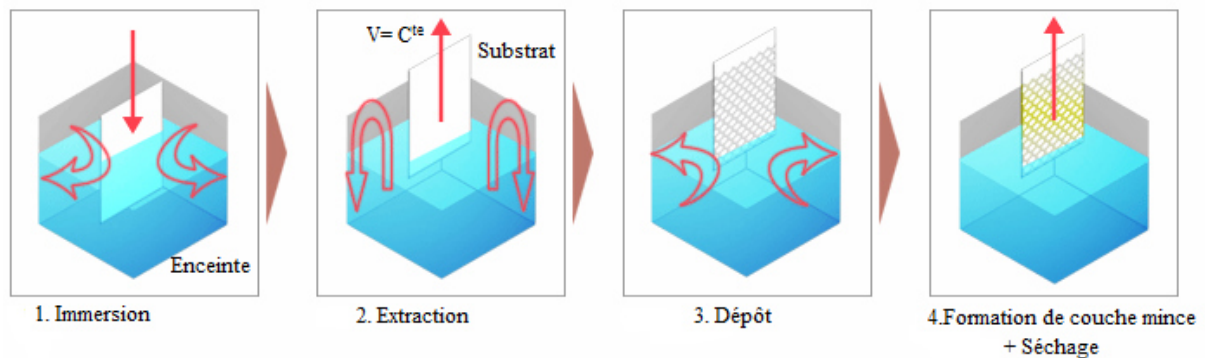
Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution Sol-Gel en couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes les plus souvent utilisées sont [8] :

- 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

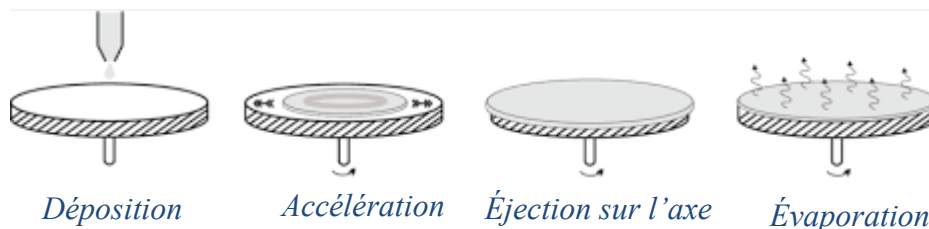
d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [9].



**Figure 1.3:** Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating [9].

### 1.3.3. b Centrifugation ou spin-coating [10,11]

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<sup>2</sup> mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure 1.4.



**Figure 1.4 :** principe de spin-coating

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

## 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 1.9). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [12].

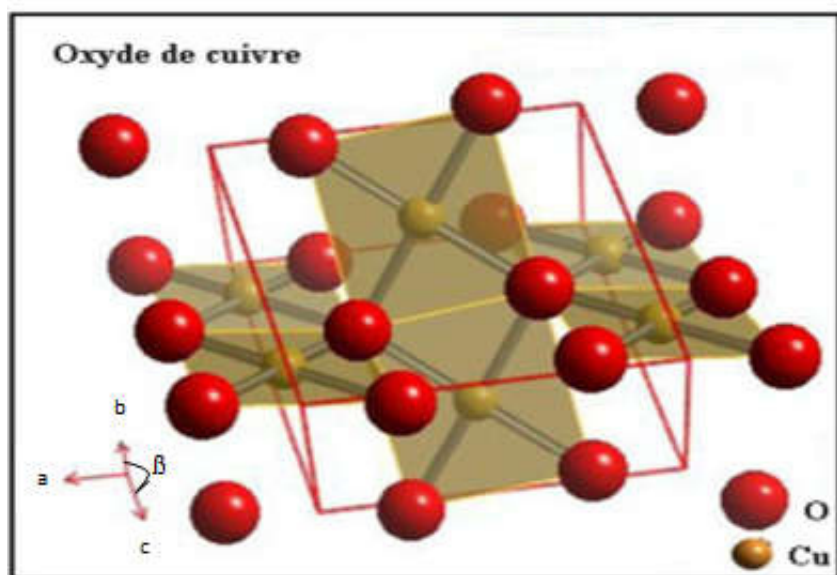


Figure 1.5 : Structure cristalline du CuO [13].

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

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

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du CuO.



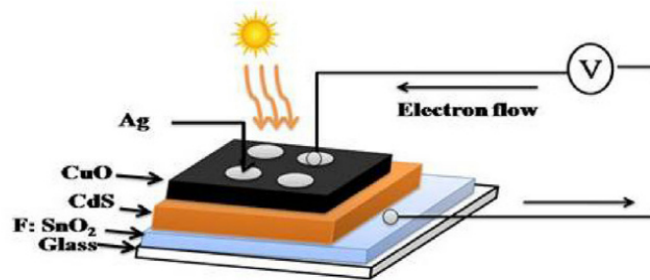
Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	a=4.69, b=3.42, c=5.13, $\beta=99.54^\circ$
Point de fusion	1134°
Permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de valence	0.54-3.7 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.95Å
Longueur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

### 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 [14].

### 1.4.4. Applications d'oxyde de cuivre dans les cellules photovoltaïque

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<sub>2</sub>O)[15]. Les cellules solaires à hétérojonction à couches minces telles que Glass/F : SnO<sub>2</sub>/CdS/CuO/Ag ou FTO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O/Au ont montré une plus grande efficacité de conversion de l'énergie solaire. La figure 1 montre une structure, telle que mise en œuvre par Sukdev Dolai, et. Al. [16].



**Figure 1.6:** Structure des cellules solaires à hétérojonction Glass/F :  
SnO<sub>2</sub>/CdS/CuO/Ag

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

Les propriétés physico-chimiques de surface, les interactions entre surfaces de nature physiques ou chimiques différentes sont essentielles pour le phénomène de l'adhésion et le mouillage. Ces phénomènes dépendent des interactions solides / liquides. Ces interactions sont principalement contrôlées par les tensions interfaciales entre les deux phases. Ces phases vont dicter le type d'interaction. La caractérisation des propriétés de surface et surtout des composantes de l'énergie de surface du solide est reconnue comme étant la clef de la compréhension des mécanismes de ces phénomènes [17].

### 1.5.1 Adhésion et mouillage

La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide qui, par définition, est l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane du solide (figure 1.7).

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface par l'équation de Young (figure 1.7) [18].

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - \pi_e \quad (1.1)$$

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

$\theta$ , angle de contact ;

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

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

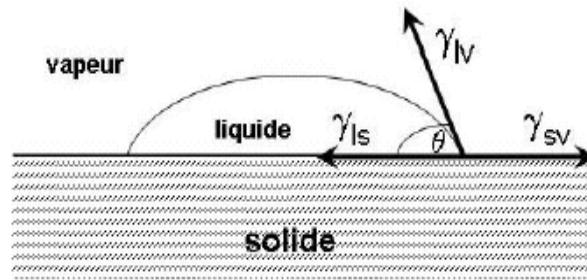


Figure 1.7 : Modèle de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 1.8 [19].

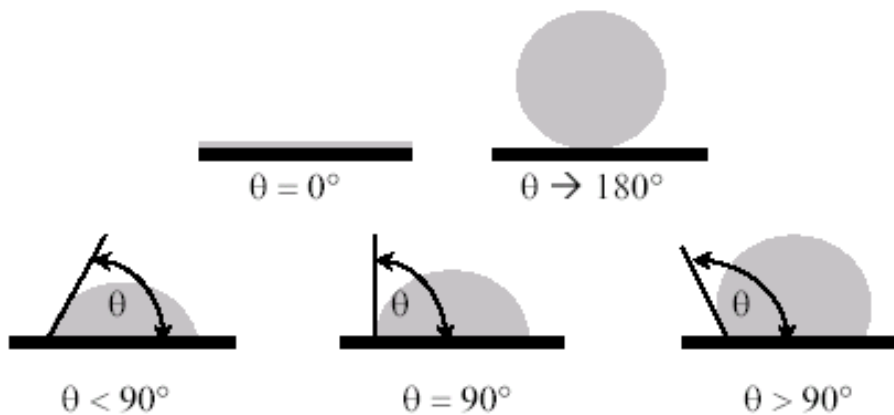


Figure 1.8 : Exemples de divers angles de contact possibles

### 1.5.2. Travail d'adhésion

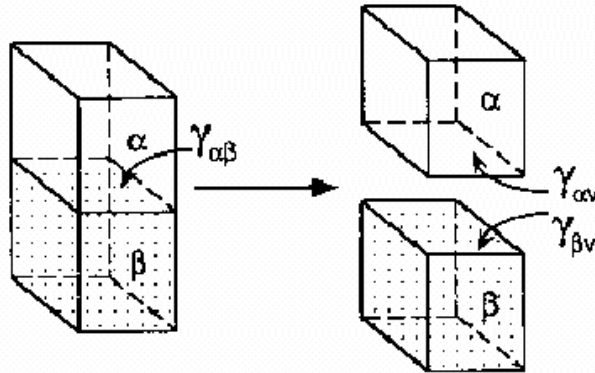
Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre. Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (1.2)$$

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

Plus généralement, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes  $\alpha$  et  $\beta$  en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  comme l'illustre la figure 1.9 [20]

$$W_{adhésion \alpha\beta} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.3)$$



**Figure 1.9 :** Concept illustrant le travail d'adhésion

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

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1.4)$$

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

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

### 1.5.3. L'énergie de surface

L'énergie de surface ( $\gamma$ ) 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  $\text{mJ.m}^{-2}$ [21]. La tension de surface d'un liquide ( $\gamma_l$ ) est due aux interactions entre les molécules à l'intérieur du liquide et 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]. Le tableau 2 résume des représentations mathématiques des différentes théories thermodynamiques sur l'adhésion.

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

théorie	Représentation mathématique
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	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$
Acide-base	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^{dLW} \gamma_L^{dLW}} + 2 \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2 \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}$
Equation d'état	$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} [1 - \beta_1 (\gamma_S - \gamma_L)^2]$

### 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.

**Référence 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 photo détection et au photo courant », thèse doctorat, Constantine, université frères Mentouri, 01-06-2015
- [2] S.SAHLI. Notes de cours nanotechnologie. Université des frères Mentouri Constantine 30p
- [3] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, 445 (2003) 268
- [4] J.Brinker, G.W. Scherer, the physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-gel science Academic Press, 1990
- [5] L.BAGHRICH, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc et Sulfur de Zinc préparées pas spray ultrasonique », thèse doctorat, Constantine, université frères Mentouri, 30-09-2015
- [6] Z. HadeF, « Etude de l'adhérence dans les couches minces», Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [7] D. Audrey « Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe », thèse doctorat, UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE UFR DE PHARMACIE, 19 juin 2019.
- [8] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs», thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [9] A. BELARBI, « élaboration et caractérisation optique des couches d'oxydes et application », mémoire master, Tlemcen, université Abou Bekr Belkaid, 2018
- [10] Mr. MAACHE Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ».thèse DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, année: 16/03/ 2014
- [11]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 SnO<sub>2</sub>: Sb sol-gel films using excimer laser annealing, Applied surface science. 208-209, 382–387 (2003)
- [12] T. KACEL, « couches minces de SnO<sub>2</sub> nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations », mémoire magister, Sétif, université Ferhat Abbas, 10-07-2007

- [13] BORDES Guilhem « Élaboration et caractérisation d'un solide hydrophobe pour l'étude de la condition de glissement hydrodynamique à l'interface solide liquide »Mémoire de fin d'étude en Physique, Université Claude Bernard Lyon1, 2006.
- [14] Feng-Ming Chang, Shao-Liang Cheng, Siang-Jie Hong, Yu-Jane Sheng, Heng-Kwong Tsao, Super hydrophilicity to super hydrophobicity transition of CuO nanowire films, *Appl. Phys. Lett.*
- [15] A. Bellel<sup>a</sup>, S. Sahli<sup>a, □</sup>, Z. Ziari<sup>a</sup>, P. Raynaud<sup>b</sup>, Y. Segui<sup>b</sup>, D. Escaich<sup>b</sup>, Wettability of polypropylene films coated with SiO<sub>x</sub> plasma deposited layers, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 129–135.
- [16] Z. Ghorannevis • M. T. Hussein nejad, 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.
- [17] Naoual AL ARMOUZI, Youssef Najih, Mesbah EL YAGOUBI, Effect of temperature on the wettability of CuO nanowires, Nourreedine KOUIDER, Mustapha MABROUKI. *IOSR-JESTFT.* 10 (2016) 31-36.
- [18] Jessica Lillo-Ramiro, Jorge M. Guerrero-Villalba, María de L. Mota-González, Francisco S. Aguirre-Tostado, Gerardo Gutiérrez-Heredia, Israel Mejía-Silva, Amanda Carrillo-Castillo, Optical and micro structural 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.
- [19] Jiang you Long, Min Lin Zhong, Hong Jun Zhang, Peixun Fan, Super hydrophilicity to super hydrophobicity transition of Pico second laser micro structured aluminum in ambient air, *Journal of Colloid and Interface Science.* 441 (2015) 1–9.
- [20] B. De, N.Karak, “A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolor fluorescent carbon dots for potential biolabeling application” *RSC Advances*, 3 .2013. 8286.
- [21] D.POINOT, « étude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique, Application aux micro batteries au lithium », thèse doctorat, école doctorat des sciences chimiques, 28/11/2012
- [22]R. DADI<sup>a</sup>, R.AZOUANI, M.TRAORE, CH.MIELCAREK et A. KANAIEV, « Elaboration de nanomatériaux fonctionnels pour des applications biomédicales », 2017,11.
- [23] 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.

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



## Chapitre II : Modèle théorique et dispositif expérimental

### 2.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons la méthode moyenne harmonique utilisées dans le cadre de cette étude. Dans la deuxième partie, nous présentons le protocole expérimental permettant mesurer l'angle de contact. Enfin, dans la troisième partie nous présenterons les trois techniques de caractérisation et d'analyse utilisées dans l'étude structurale, morphologique et physico-chimique des couches minces.

### 2.2 Energie de surface et travail d'adhésion

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

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

Où  $\gamma_{lv}$  l'énergie libre de surface du liquide,  $\theta$  l'angle de contact,  $\gamma_s$  l'énergie libre de surface de solide et  $\gamma_{ls}$  l'énergie interfaciale entre le liquide et le solide. Selon la théorie de Fowkes, l'énergie libre de surface ( $\gamma_s$ ) est la somme des interactions de types polaires ( $\gamma_s^p$ ) et apolaires ou dispersives ( $\gamma_s^d$ ) [2, 3, 4].

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

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface qui est attribuées aux forces de London (dispersion, orientation et induction) [2, 3]. La composante polaire inclus les forces d'orientation et d'induction des dipôles qui peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène [3, 4]. Il existe différentes approches pour estimer la valeur de l'énergie interfaciale solide-liquide ( $\gamma_{ls}$ ) 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 [5, 6, 7]. Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire

( $\gamma_s^p$ ) et la composante apolaire ( $\gamma_s^d$ ) de l'énergie de surface  $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$  en mesurant les angles de contact obtenus sur la couche mince à l'aide de deux liquides différents ( $\theta_1, \theta_2$ ). On résout alors le système suivant.

$$\gamma_{l_1} (1 + \cos \theta_1) = \frac{4 \gamma_s^d \gamma_{l_1}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l_1}^d} + \frac{4 \gamma_s^p \gamma_{l_1}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l_1}^p} \quad (3)$$

$$\gamma_{l_2} (1 + \cos \theta_2) = \frac{4 \gamma_s^d \gamma_{l_2}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l_2}^d} + \frac{4 \gamma_s^p \gamma_{l_2}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{l_2}^p} \quad (4)$$

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

Liquide	$\gamma_l^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l (mJ.m^{-2})$
Eau (H <sub>2</sub> O)	21.8	51	72.8
Glycérol (HCONH <sub>2</sub> )	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 [8] :

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

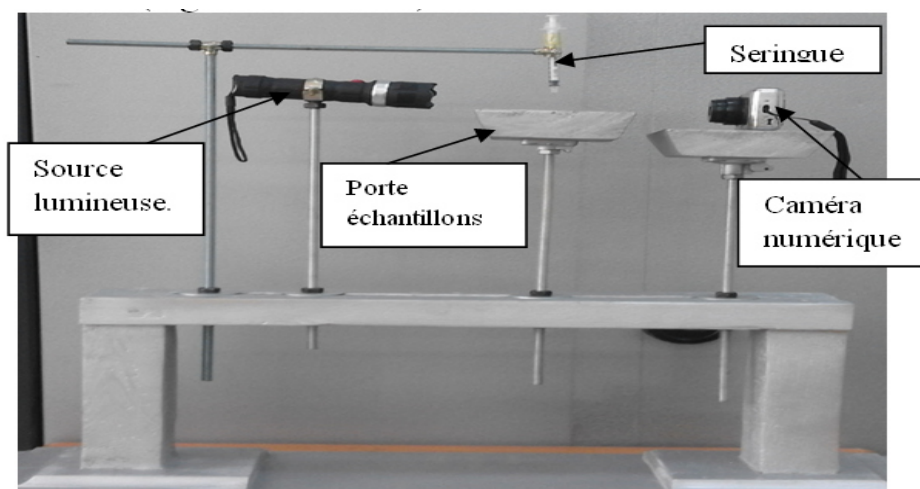
En utilisant l'équation de Young (équation 1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

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

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.

### 2.3 Dispositif de mesure de l'angle de contact

Le dispositif de mesure de l'angle de contact utilisé pour la caractérisation du traitement par décharge à barrière diélectrique est schématisé sur la figure 2.1.



**Figure 2.1** : Dispositif de mesure de l'angle de contact

Ce dispositif est constitué essentiellement de :

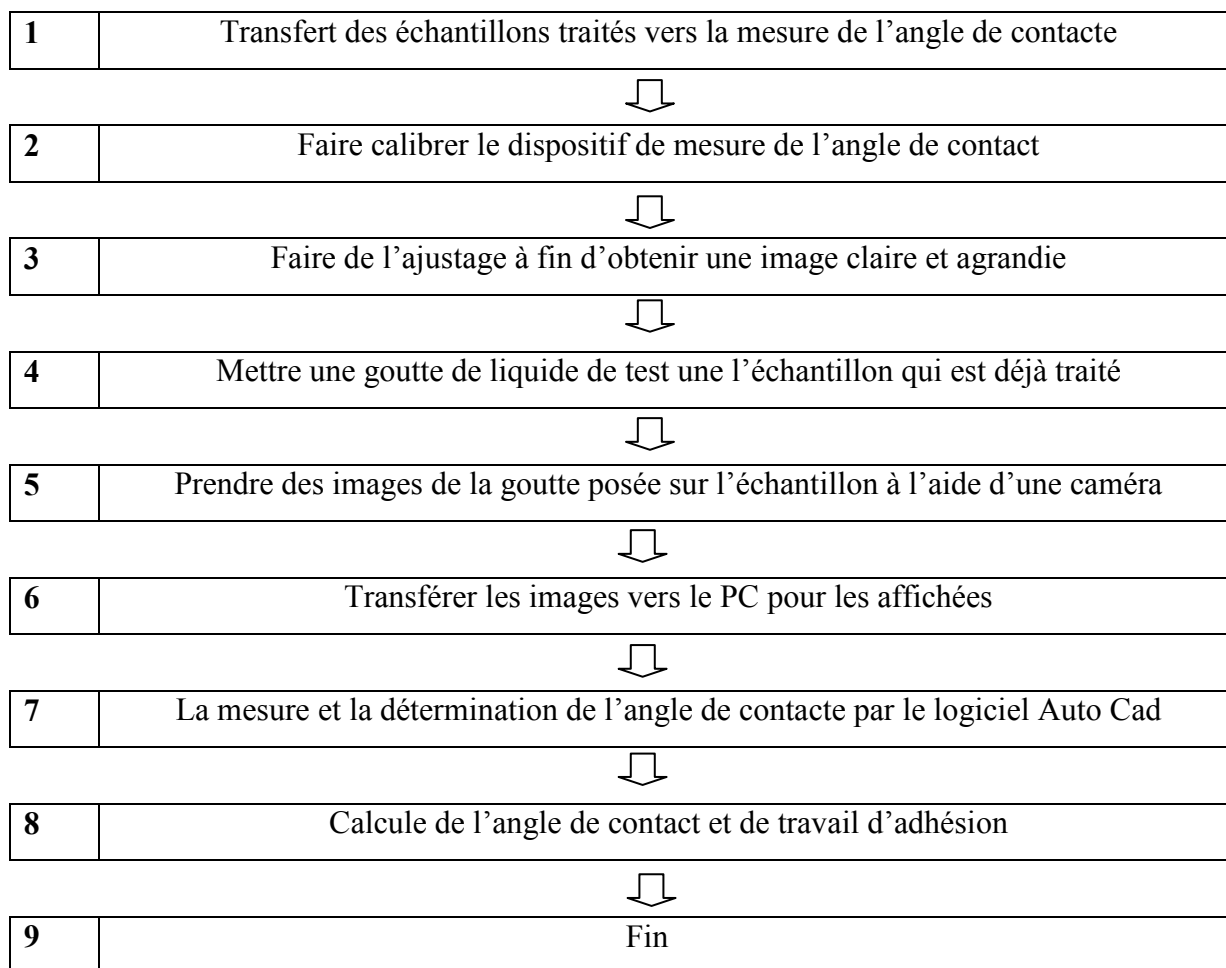
- ✓ Une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage d'un plateau porte échantillon.
- ✓ Deux seringues permettant de déposer sur la surface de l'échantillon à analyser une goutte de faible volume pour les deux liquides (eau  $H_2O$  et Glycérol  $HCONH_2$ ). Dans notre cas, un volume de 1 à 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.

### 2.3.1 Procédure de travail



### 2.4 Techniques de caractérisation

Pour caractériser les couches minces on a utilisé trois méthodes de caractérisation: la diffraction des rayons X (structurale), la microscopie électronique à balayage (morphologique) et la spectroscopie infrarouge FTIR (composition physico-chimique).

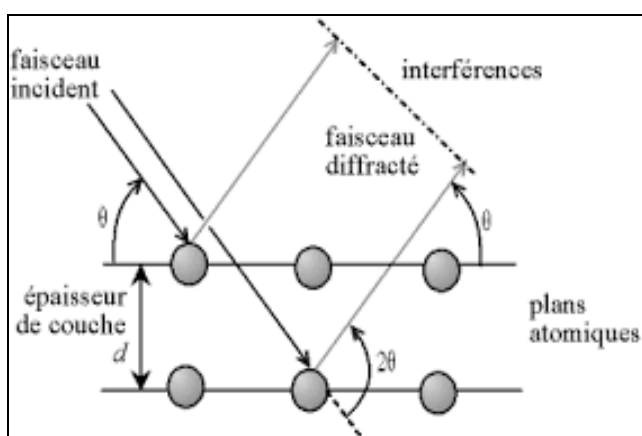
#### 2.4.1 Caractérisation structurale

##### ➤ Diffraction des rayons X (DRX)

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

- **Principe**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite, être mesurées par le détecteur comme il est illustré sur la figure 2.2 [9]. 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 2.2** : schéma de diffraction de Bragg [9].



**Figure 2.3** : Diffractomètre à rayon X de marque ADVANCE type D8.

## 2.4.2 La caractérisation morphologique

### ➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une microscopie électronique qui permet de visualiser des objets en relief. Le MEB est une technique puissante d'observation de la topographie de surface avec une grande résolution allant de 0.4 nm à 10 nm.

#### • 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 [10]. Le MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un faisceau d'électrons par une sonde fine sur l'échantillon avec balayage, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de

200 000fois [11]. 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].

### 2.4.3 Spectroscopie Infrarouge FTIR [9] :

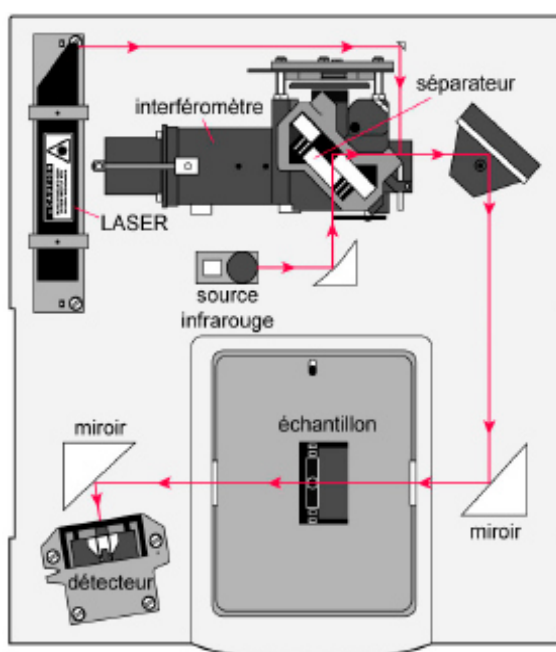
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation de la surface des matériaux. En effet, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible, elle est basée sur 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.

- **Principe** [12] :

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. Le domaine infrarouge entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance  $T$ . Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance  $A$  puis l'absorption.

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 [12].

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 Jasco FT /IR-4200)

## 2.5 Conclusion

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

**References bibliographiques:**

- [1] 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>.
- [2] Sanam Anvari, Hamid reza Haj farajollah, 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>.
- [3] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO<sub>2</sub>/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin*. 109 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022>.
- [4] 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>.
- [5] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A.Chandra Bose, Comparative study of effective photo absorber 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>.
- [6] 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>.
- [7] Gaoqi Wang, Lei Chen, Ding Weng, Jiadao Wang, Role of extracellular polymeric substances in the adhesion interaction of *Streptococcus mutans* on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> surfaces with different wettability, *Colloid and Interface Science Communications*. 39 (2020) 1003158. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100315>.
- [8] 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).
- [9] I.HAFAID, «Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales », thèse de doctorat, université INSA, Lyon, 26 juin 2009.

- [10] 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
- [11] T.BANOUEH, D.AOUN, « élaboration des couches minces parle procédé Sol-Gel type Spin Coating », mémoire master, université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, 2018
- [12] A. BEJAOUI, « *Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz* » thèse de DOCTEUR en Sciences pour l'Ingénieur De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage.

# **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

## CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1 Introduction

Notre intérêt dans ce travail de recherche consiste étudier l'influence de dopage sur les propriétés hydrophobes des couches minces d'oxyde de cuivre CuO. Pour cela, nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant la caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) qui sont déposées sur des substrats en verre par voie Sol-Gel et dopée avec le plomb (Pb) pour différents pourcentages 0%, 5% et 7%.

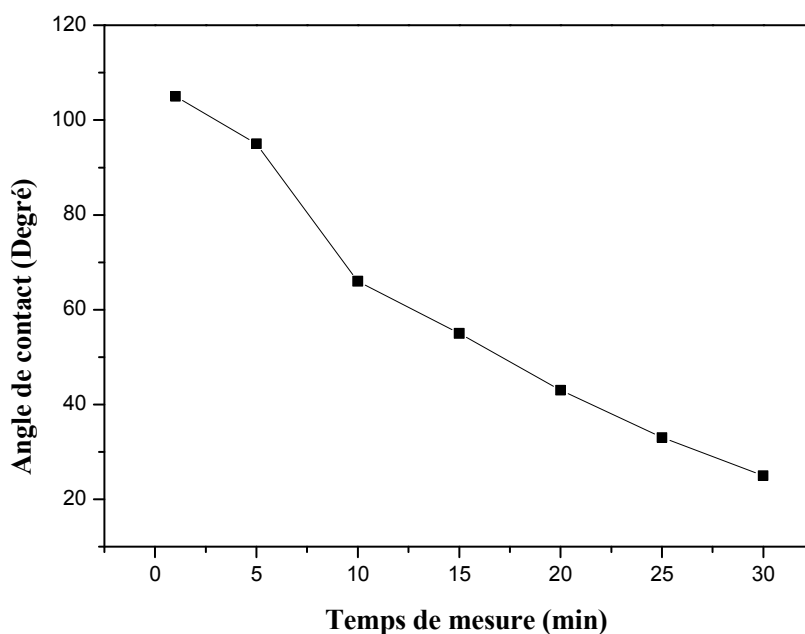
La caractérisation de l'effet du dopage a été effectuée grâce :

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

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

#### 3.2.1 Effet du temps de mesure

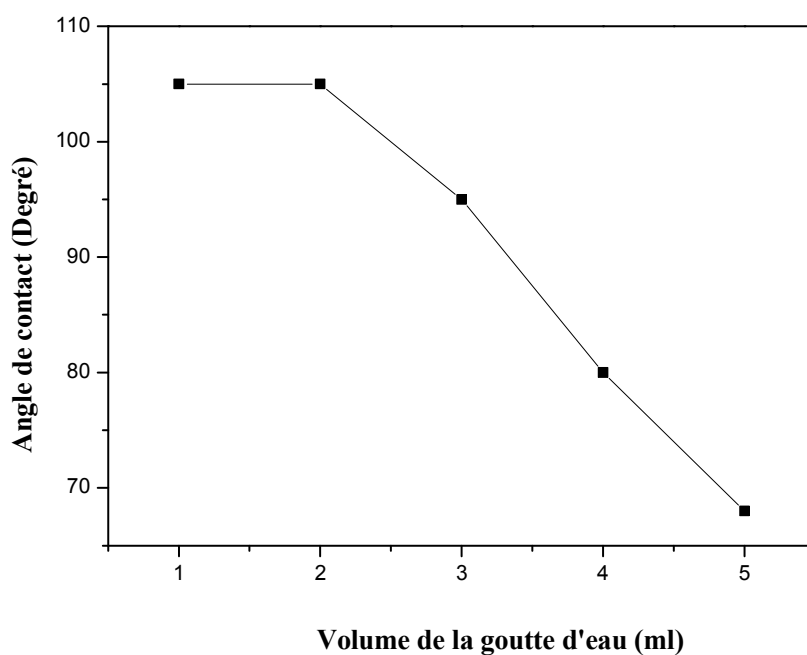
Sur la figure 3.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'un film élaboré avec CuO-Pb (7%) en fonction du temps de mesure. Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement pour atteindre la valeur 20° après un temps de mesure d'environ 30 minutes. Cette diminution de l'angle de contact peut être expliquée par l'évaporation du liquide d'eau. Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées avant 30 secondes.



**Figure 3.1** : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré avec CuO-Pb (7%) en fonction du temps de mesure

### 3.2.2 Effet de volume de la goutte

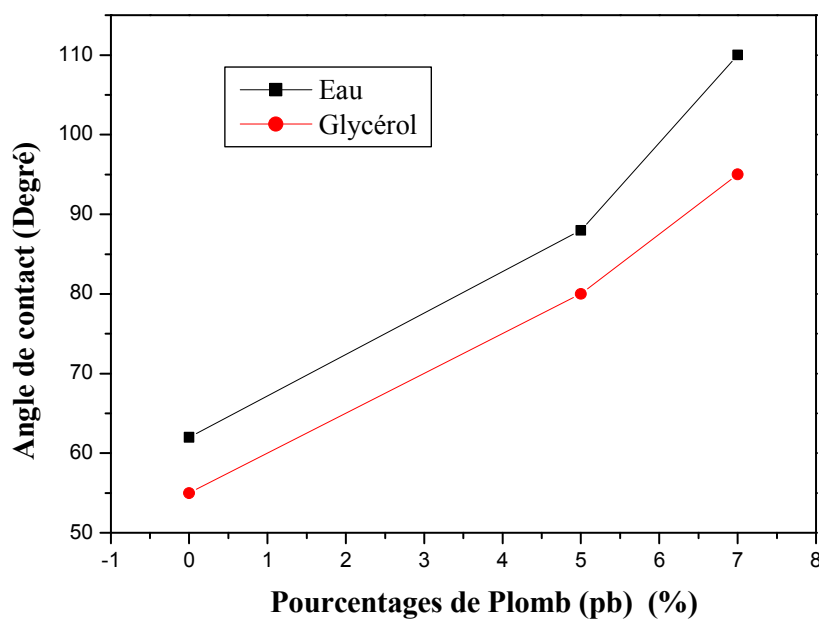
L'étude de l'effet de volume de la goutte d'eau a révélé la présence de deux domaines de variation de l'angle de contact relativement distincts (figure 3.2). Le premier domaine pour les faibles volumes 1 à 3 ml, l'angle de contact reste pratiquement constant. Le deuxième domaine au-delà de 3ml du volume, 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 avec CuO-Pb (7%)

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

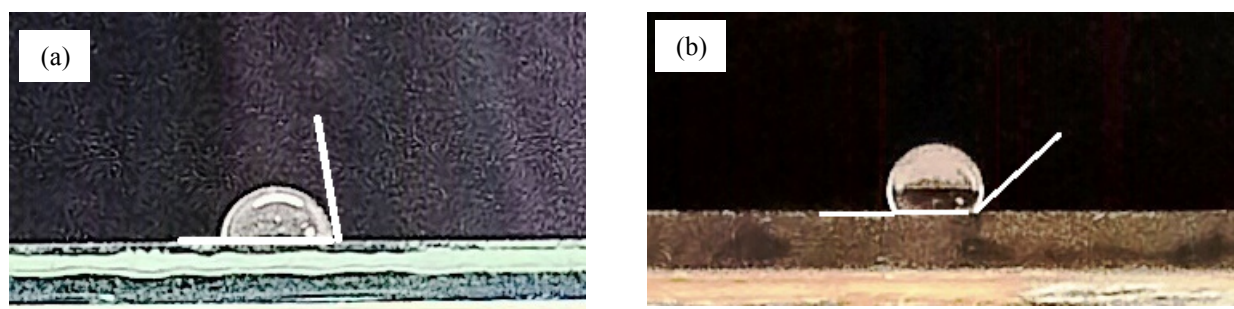
En veut examiner l'effet et l'influence du dopage sur les propriétés adhesive des films minces. Pour cela, nous avons déposées trois couches minces d'oxyde de cuivre CuO sur des substrats en verre, et après on les a recuit a 350°C pendant 1 heure de temps, nous avons réalisé une série d'échantillons à trois pourcentage de dopage CuO-Pb (0%), CuO-Pb (5%), CuO-Pb (7%). Dans cette partie, nous étudions la variation de l'angle de contact ( $\theta$ ), travail d'adhésion ( $W_{adh}$ ), et de l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) 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 du taux du plomb (pb) additif.



**Figure 3.3 :** Effet de l'addition de plomb (pb) sur l'évolution de l'angle de contact des deux liquides : Eau et Glycérol

Pour les deux liquides, Les résultats montrent que l'évolution de l'angle de contact pour différents pourcentages plomb (pb) suivent pratiquement la même allure. Nous observons, une augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation du pourcentages de plomb (pb) dans le mélange de CuO/pb est expliquée par le fait que le dopage induit une modification de la surface du CuO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives).

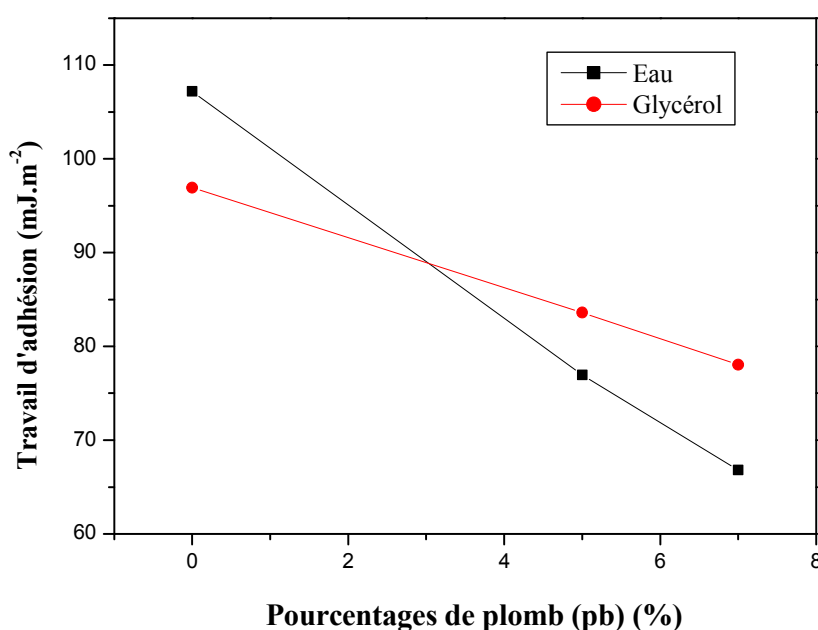
La figure 3.4 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau déposée sur un film élaboré avec du cuivre pure CuO-Pb (0%) (a) et celle d'un film élaboré avec 7% de plomb (pb) CuO-Pb (7%)(b).



**Figure 3.4 :** Photo d'une goutte d'eau sur un film de CuO (a) CuO-Pb (0%), (b) CuO-Pb (7%)



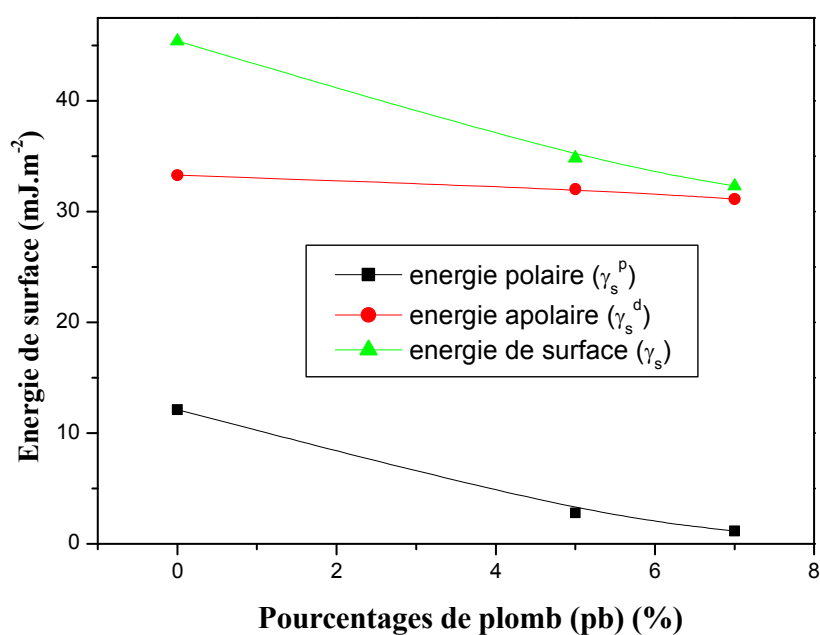
L'augmentation de l'angle de contact des deux liquides avec l'augmentation du pourcentages de plomb (pb) est expliquée par le fait que le dopage avec de plomb (Pb) induit une modification de la surface du CuO ayant pour résultat la diminution des propriétés hydrophiles des films (propriétés adhésives). En effet l'augmentation du pourcentages de plomb (pb) éliminer des espèces neutres activés réagissant avec la surface de l'échantillon responsables de la mouillabilité [1]. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) et qui ont montré que le dopage 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 [2]. 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 [3]. La figure 3.5. Illustre la variation du travail d'adhésion des deux liquides en fonction de pourcentage de plomb. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante :  $W_{\text{adhé}} = \gamma_l(1 + \cos\theta)$ .



**Figure 3.5 :** Variation du travail d'adhésion des deux liquides en en fonction du taux du plomb (pb) additif.

Sur la figure nous constatons que pour un liquide apolaire (le glycérol), le travail d'adhésion subit a une diminution qui n'est pas trop importante et qui vaut environ 25% pour un taux de plomb (pb) de 7%. Par contre, ces diminutions sont plus fortes pour des liquides ayant une grande composante polaire comme l'eau (liquide polaire) qui ont une variation de travail d'adhésion respectivement de 36 et 31% pour le même pourcentage de plomb (pb). Lorsque le pourcentage de dopage augmente, le travail d'adhésion décroît significativement pour atteindre une valeur minimale d'environ  $65 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour l'eau, soit une dégradation dépassant les 47 fois celle enregistrée pour une film élaboré avec du CuO pure CuO-Pb (0%). Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation du pourcentage de dopage provoque une densification de la couche d'oxyde de cuivre CuO. Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al [4].

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 différents pourcentage de dopage.



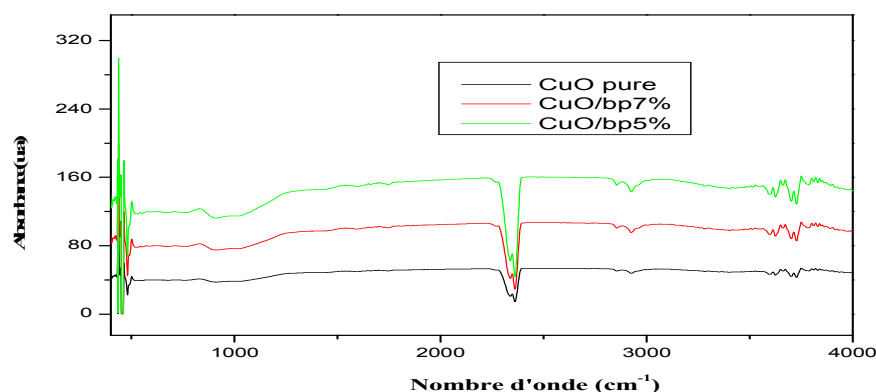
**Figure 3.6 :** Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour différents pourcentages du (pb)

L'énergie de surface d'un film déposé avec une proportion de 7% de plomb (bp) a pour valeur  $\gamma_s = 32,29203 \text{ mJ.m}^{-2}$  avec une composante dispersive  $\gamma_s^d = 31,1364 \text{ mJ.m}^{-2}$  et une composante polaire  $\gamma_s^p = 1,15562 \text{ mJ.m}^{-2}$ . La valeur de la composante polaire montre la faible

mouillabilité et la non polarité du film. La composante dispersive reste pratiquement constante ; qui prouve que l'augmentation du proportion de plomb (pb) n'a pas d'effet sur la composante apolaire. Nous remarquons que l'énergie de surface (la composant polaire) evolue avec le dopage quant à la composante apolaire, elle reste constante. 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 [1,2] (voir analyse par FTIR).

### 3.4. Analyse FT-IR

Pour mieux cerner l'influence de dopage sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure 3.7 les spectres FTIR des films élaborés avec différentes pourcentages du dopage de (pb), CuO pure /pb 0%, CuO/pb 5% et CuO/pb 7%.



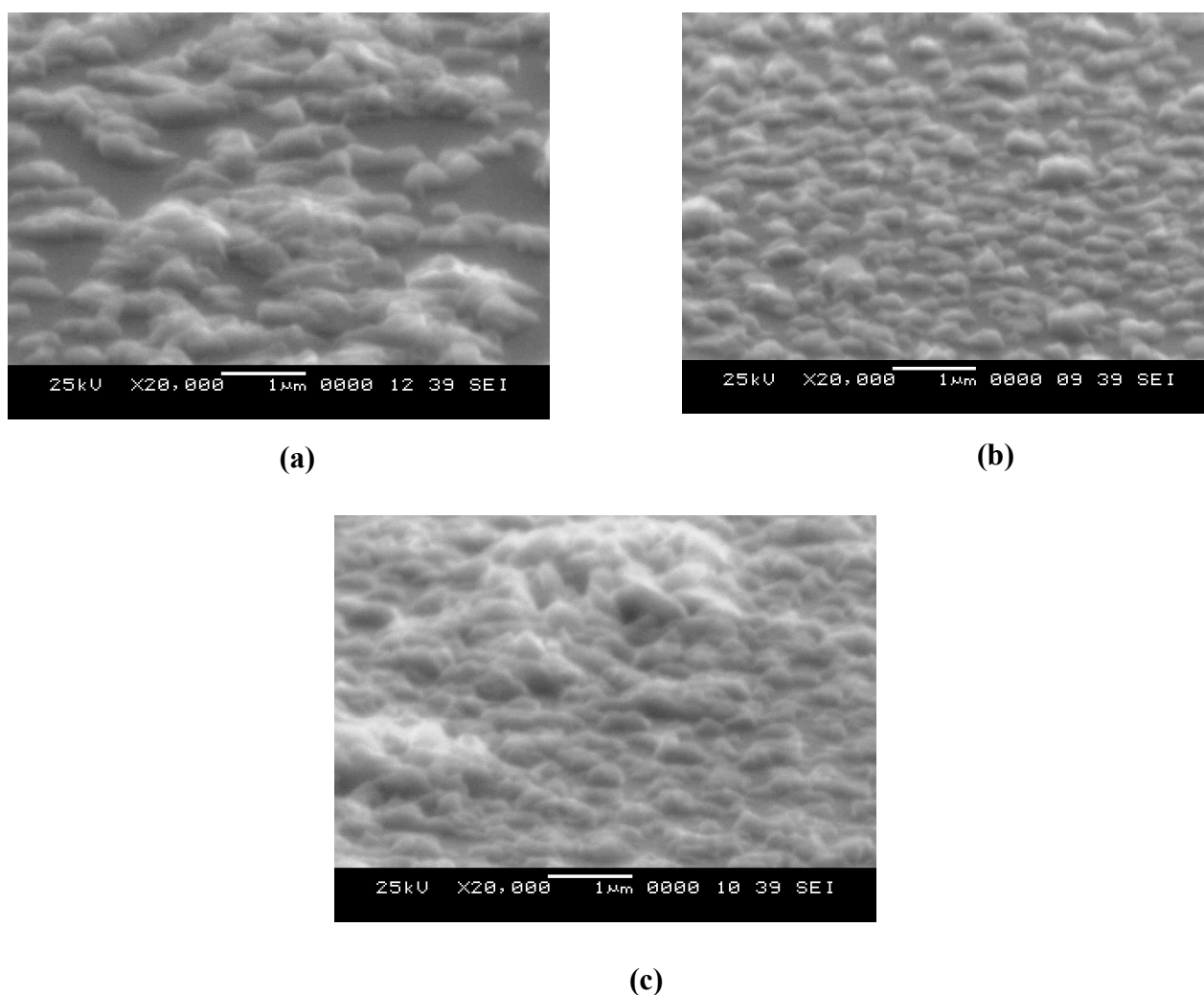
**Figure 3.7:** Spectres infrarouges FTIR des films élaborés avec de CuO pure ou dopé avec le plomb (pb) pour différents pourcentages.

La bande d'absorption dans la gamme de nombres d'onde de 420-600  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison métal-oxygène, déterminant la présence de CuO dans le système [5]. la bande de transmission de 3737  $\text{cm}^{-1}$  confirme l'existence de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à la surface de nanoparticules. Pour un film déposé avec du CuO pure (CuO-Pb (0%)), le spectre FTIR montre une large bande d'absorption à 3432  $\text{cm}^{-1}$  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 le pourcentage du dopage augmente, les intensités de ces groupes hydroxyles diminuent. En effet, l'augmentation du pourcentage du dopage de (pb) 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 pourcentage de dopage 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.

### 3.5. Analyse morphologique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour déterminer l'effet de dopage sur la morphologie de surface des films minces. Dans ce but, nous avons comparé les images MEB enregistrées sur trois échantillons pour différents pourcentages de dopage (Figure 8).



**Figure 3.8** : Surface d'une couche mince d'oxyde de cuivre.

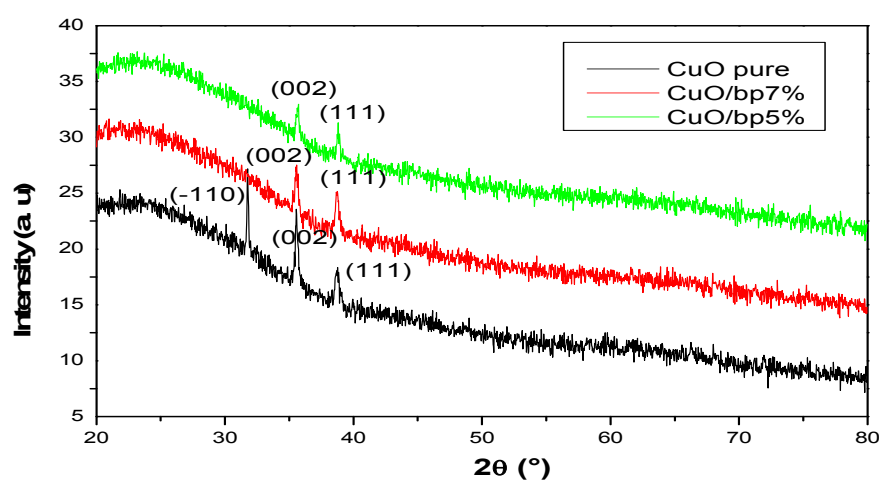
(a) CuO/pb 0%, (b) CuO/pb 5%, (c) CuO/pb 7%.

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 0% et 5% de plomb 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 7% présente une formation de type nuageux. L'augmentation de pourcentage de dopage conduit à la condensation des agglomérats, ce qui conduit à une structure dense [5]. Par conséquent, le dopage entraîne une amélioration de la surface de ces couches. Le comportement hydrophobe de la couche déposée à 7% de plomb peut être attribué à l'augmentation de la rugosité du film déposé [12].

En raison de leur énergie libre de surface élevée, les oxydes métalliques ont un caractère hydrophile [7]. On pense que l'augmentation de l'hydrophobie est principalement due à la rugosité multi-échelle [3].

### 3.6. Analyse par diffraction des rayons X

La figure ci-dessous représente l'évolution des spectres des rayons X du CuO en fonction du taux de plomb (pb) additif.



**Figure 3.9 :** Evolution des spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO à différents taux de plomb (pb) additif, (CuO/pb0%, CuO/pb5%, CuO/pb7%)

A partir de ces spectres, nous remarquons que le spectre DRX obtenu dans les films élaborés à CuO pur (fig a) présente une apparition de 2 raies, la première raie ( $2\theta=36.7^\circ$ ) correspondante au plan (111) et une deuxième raie ( $2\theta=42.6^\circ$ ) correspondante au plan (002) et cela explique le début de la cristallisation. Cela suggère à dire que les films sont fortement

texturés et une confirmation de la formation  $\text{Cu}_2\text{O}$  Cuprite qu'explique le début de la cristallisation [13]. Le dopage des ions (pb) peut améliorer les propriétés cristallographiques des nanoparticules de  $\text{CuO}$ . Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de  $\text{CuO}$  dopé de pb 5% (fig b) pour l'intervalle angulaire  $2\theta = 25^\circ$  à  $55^\circ$  est constitué de deux pics intenses  $2\theta = 36.9^\circ$ ,  $2\theta = 38.9^\circ$  sont attribués aux plans cristallographiques  $(\bar{1}10)$ ,  $(111)$ . En revanche, nous remarquons que le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film mince de  $\text{CuO}$  dopé de (pb7%) (fig c) présente une augmentation de deux raies obtenues à ( $2\theta = 36.9^\circ$ ) et à ( $2\theta = 38.9^\circ$ ) suivant les plans  $(\bar{1}10)$  et  $(111)$  respectivement avec une diminution de la mi-hauteur de ces deux raies. La diminution de la mi-hauteur indique l'amélioration de la cristallinité du film [14]. A partir de cette analyse on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX croît avec l'augmentation du pourcentage de plomb, cette croissance de l'intensité des pics s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM), ce qui se traduit par une augmentation de la taille des grains que nous pouvons expliquer par le phénomène de recristallisation et de croissance des cristallites de nos échantillons par simple augmentation du pourcentage de dopage [15,16]. Cela suggère à dire que les films sont fortement texturés et que l'augmentation du pourcentage de dopage provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ . Ce résultat est accordé par Ghorannevis et al.

### 3.7. Conclusion

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

**Références bibliographiques :**

- [1] A. Bellel<sup>a</sup>, S. Sahli<sup>a, □</sup>, Z. Ziari<sup>a</sup>, P. Raynaud<sup>b</sup>, Y. Segui<sup>b</sup>, D. Escaich<sup>b</sup>, Wettability of Polypropylène films coated with SiO<sub>x</sub> plasma deposited layers, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.100>.
- [2] transition Sheng-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 room temperature and reversible wettability transition, *Applied Surface Science*. 316 (2014) 88–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.183>.
- [3] 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>.
- [4] Z. Ghorannevis, M. T. Hosseinnejad, M. Habibi, P. Golmahdi (2015) Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, *J Theor Appl Phys* 9: 33–38 DOI 10.1007/s40094-014-0157-1.
- [5] 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/>.
- [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 micro structural 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,<sup>1, □</sup> M.A. Abdel-Rahima,<sup>1</sup> Samar Moustafaa,<sup>b,1</sup> 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.jnoncrsol.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 SnO<sub>2</sub>: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-CRYST SOLIDS*. 550 (2020) 120378. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120378>.
- [12] 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>.
- [13] M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6279–6284.
- [14] S. Benramache, and B. Benhaoua, “Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique” *Superlattices and Microstructures* vol. 52, pp. 1062–1070, (2012).
- [15] C. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, T. G. Venkatesh and R. Viswanath, *Powder Tech.* 214, 337 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.08.025>, (2011).
- [16] Wang Dong, Z. Q. Chen, D. D. Wang, J. Gong, C. Y. Cao and Z. Tang, et al., *J. Magn. Mater.* 332, 3642 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.014>, (2010).

## 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 de dopage sur les propriétés hydrophobiques des couches minces, cette étude a été effectuée grâce à :

- ✓ L'évolution de l'énergie de surface par la mesure de l'angle de contact.
- ✓ L'évolution de la topographie et la rugosité des films par la microscopie à balayage.
- ✓ La détermination de la structure chimique par l'enregistrement de spectre infrarouge à réflexion interne multiple (FTIR).
- ✓ L'identification de la valeur et la structure des couches minces par 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 pourcentage de dopage 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 pourcentage de dopage provoque une meilleure cristallisation de la couche et une confirmation de la formation d'oxyde de cuivre (CuO) sur nos substrats.

L'analyse par MEB a montré une morphologie nano structurée 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 dopage.

La spectroscopie infrarouge(FTIR) montre la diminution des groupements hydroxyles (OH) dont l'intensité diminuée avec l'augmentation du pourcentage de dopage 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.