

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -  
Tasdawit Akli Muḥend Ulḥağ - Tubirett -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أولحاج  
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Référence : ...../MM/2021

المرجع : ...../م/م / 2021

## *Mémoire de Master*

**Présenté au**

**Département :** Génie Électrique.

**Domaine:** Sciences et Technologies.

**Filière :** Electronique.

**Spécialité :** Electronique des systèmes embarqués.

**Réalisé par :**

*Abchiche Wissam*

***THEME:***

Traitement de surface des oxydes métalliques par une  
décharge à barrière diélectrique(DBD)

**Encadré par : *Dr A. BOUGHAROUAT***

2022/2023



## نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة)..... السيد(ة)..... والصفة: طالب، استاذ، باحث.....

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 4.0.0.1.5.6.7.78... والصادرة بتاريخ: 28... 12... 2021

المسجل(ة) بكلية: العلوم و العلوم التطبيقية..... قسم: ماستر الهندسة  
الكهربائية.....

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: Master 2:

Traitement des surfaces des oxy des métalliques

تحت إشراف الأستاذ(ة): par de c houg à haute diélectrique

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية

المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 25/06/2023

توقيع المعني(ة)

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:



النسبة: % 17

الامضاء:

M. h. Melouy

## *Remerciements*

*On remercie le bon Dieu qui à éclairer notre chemin et qui nous a donné la santé et le courage pour réaliser 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 les enseignants avec lesquels on a eu le plaisir de côtoyer durant tout notre cycle universitaire.*

## *Dédicaces*

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

*Je tiens à dédier ce modeste travail à : la mémoire de mon très cher père, qui m'a toujours encouragé et soutenu durant mon parcours d'étude.*

*A ma très chère mère qui a toujours été à mes côtés et qui a toujours sacrifié pour m'offrir un climat de travail agréable.*

*A mes deux chers frères : YASMINE et SYLIANE que j'aime très fort.*

*A ma très chère tante FARIDA qu'elle me manque beaucoup.  
A Toute ma famille.*

*A Tout mes ami(e)s A Toute l'équipe du laboratoire génie électrique, université de Bouira .*

*Et à tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.*

## *Sommaire*

Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des acronymes et symboles	
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction aux films minces et méthodes de dépôt</b>	<b>4</b>
1.1. Introduction	4
1.2. Aperçu général des films minces	4
1.2.1. Définition de film mince	4
1.2.2. Procédé de revêtement en couche mince	4
1.2.2.a. Procédé chimique	4
1.2.2.b. Méthode physique	5
1.2.3. Sélection d'une méthode de dépôt	5
1.2.4. Champs d'application des films minces	6
1.3. La méthode Sol-Gel	6
1.3.1. Explication du processus Sol-Gel	7
1.3.2. Principe du procédé sol-gel	7
1.3.3. Les principales techniques de dépôt	7
1.3.3. a Imprégnation-trempage ou dip-coating	8
1.3.3. b La technique de centrifugation ou de spin-coating	8
1.3.4. Compactage des couches minces	9
1.3.5. Bénéfices et désavantages du technique sol gel	9
1.4 L'oxyde cuivrique CuO	9

1.4.1 Les caractéristiques de l'oxyde de cuivre .....	9
1.4.1. a Caractéristiques structurales .....	9
1.4.1. b Caractéristiques physiques .....	10
1.4.1. c Caractéristiques électriques :.....	11
1.4.2 Application de CuO .....	11
1.5 Introduction à l'adhérence et à la mouillabilité. ....	11
1.5.1 Adhérence et mouillage .....	11
1.5.2 La fonction d'adhésion .....	12
1.5.3 L'énergie de la surface.....	12
1.5.4 Évaluation de l'énergie de surface.....	13
1.6. Conclusion.....	13

## Références

<b>Chapitre 2 : Dispositif expérimentation pour le traitement et outils d'analyses.....</b>	<b>15</b>
2.1. Introduction .....	15
2.2. La Partie théorie .....	15
2.2.1. La tension superficielle et la force d'adhésion .....	15
2.3. Partie expérimental .....	17
2.3.1. Préparation des surfaces d' oxyde(CuO) .....	17
2.3.1.a Préparation des échantillons .....	17
2.3.1.b Synthèse sol-gel .....	17
2.3.1.c Procédure de revêtement .....	18
2.4 Système de traitement par décharge à barrière électrique (DBD) .....	18
2.5. La partie caractérisation .....	19
2.5.1 Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	19
2.5.2. Mesures XRD, SEM et FTIR .....	20
2.6 Conclusion .....	20

Références

<b>CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	23
3.1. Introduction.....	23
3.2. Les surfaces avant traitement.....	23
3.2.1 Conditions expérimentales optimales pour mesurer l'angle de contact.....	23
3.1.1.1 Le temps minimum pour mesurer l'angle de contact.....	23
3.1.1.2 Volume minimale de la goutte.....	24
3.3 .Les surfaces après traitement, Effet de la puissance de décharge à barrière diélectrique .....	25
3.3.1. Etude des propriétés hydrophobes des films minces d'oxyde de cuivre(CuO).....	25
3.3.1.a Angle de contact.....	25
3.3.1.b travail d'adhésion .....	27
3.3.1.c Energie de surface.....	28
3.3.2. Etude physico-chimique des films minces d'oxyde de cuivre(CuO).....	29
3.3.3. Etude morphologique des films minces d'oxyde de cuivre(CuO).....	30
3.3.4 Etude structurale de films minces d'oxyde de cuivre(CuO).....	32
3.4. Conclusion.....	33

Références

<b>Conclusion générale</b> .....	34
<b>Résumé</b> .....	35
<b>Abstract</b> .....	36

*Liste des figures :*

## **Chapitre 01 : Introduction aux films minces et méthodes de dépôt.**

Figure 1. 1: Techniques de dépôt des couches minces.....	5
Figure 1. 2: Les étapes de procédé Sol-Gel.....	7
Figure 1.3 : Les étapes de dépôt ; a) Dip-coating, b) Spin-coating.....	8
Figure 1. 4: La structure chimique de CuO .....	10
Figure 1. 5 : Fonction d'adhésion.....	12

## **Chapitre 02 : Dispositif expérimentation pour le traitement et outils d'analyses.**

Figure 2. 1: Procédure de nettoyage du support.....	17
Figure 2. 2: Appareil de traitement par décharge à barrière électrique.....	19
Figure 2. 3: Figure 2.3 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	20

## **Chapitre 03 : Résultats et discussions.**

Figure 3. 1: Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO .....	24
Figure 3. 2: Effet de volume de la goutte d'eau.....	25
Figure 3. 3: Variation de l'angle de contact de deux liquides [H <sub>2</sub> O et Glycérol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ] sur un film CuO pure en fonction de la puissance appliquée .....	26
Figure 3. 4: Photo d'une goutte d'eau sur la surface du CuO.....	27
Figure 3. 5: Variation du travail d'adhésion des deux liquides en fonction de la puissance de décharge.....	27
Figure 3. 6: Données calculées de l'énergie libre de surface et de ses composantes pour diverses puissances de décharge (DBD).....	28
Figure 3. 7: Spectres FTIR du film CuO non traité et des films traités pour différentes puissances de décharge DBD .....	29
Figure 3. 8: Image MEB des films traités.....	31
Figure 3. 9: Spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO pour différentes puissances : du bas en haut : P <sub>1</sub> = 15.56watt, P <sub>2</sub> = 20watt et P <sub>3</sub> = 20.28watt.....	32

*Liste des tableaux :*

**Chapitre 01 : Généralités sur les couches minces et notions générales sur l'adhésion et le mouillage**

Tableau 1. 1: Domaine d'application.....6

**Chapitre 02 : Dispositif expérimental et moyens d'analyses.**

Tableau 2. 1: Les forces de surface et les éléments qui les constituent des fluides employés dans cette étude..... 16

---

*Liste des acronymes et symboles*

---

**Cu** : acétate de cuivre.

**CuO** : oxide du cuivre.

**CVD** : Chemical Vapor Deposition.

**DBD** : décharge a barrière diélectrique.

**DRX** : Diffraction à Rayons X.

**FTIR** : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy

**IR** : Infra Rouge

**MBE** : Microscope Electronique à Balayage.

**MOCVD** : Métal Organics Precursor Chemical Vapor Deposition.

**O** : Oxygène.

**PVD** : Physical Vapor Déposition.

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

**RX** : Rayon X.

**Sol-Gel** : Solution-Gélification.

**P** : la puissance.

**Watt** : l'unité de la puissance.

$\gamma_{sl}$  : La tension interfaciale solide-liquide.

$\gamma_{sv}$  ( $\gamma_s$ ) : La tension interfaciale solide-vapeur.

$\gamma_{lv}$  ( $\gamma_l$ ) : La tension interfaciale liquide-vapeur.

**W** **adhésion** : Travail d'adhésion

$\gamma_{lv}$  : énergie libre de surface du liquide .

$\gamma_{ls}$  : énergie interfaciale entre le liquide et le solide .

$\theta$  , : angle de contact

$\pi_e$  : pression d'étalement du liquide

## *Introduction générale*

### **Introduction générale**

Les nanostructures d'oxydes métalliques, en particulier les nanostructures de CuO, ont attiré une attention considérable pour leur application potentielle dans le domaine électronique [1]. Il possède des propriétés photo catalytiques et photovoltaïques en raison de la bande interdite étroite de sa structure cristalline [2]. Bien que l'étude des propriétés adhésives des surfaces des films minces d'oxyde ait peu d'attention, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les changements dans la composition de la surface, la mouillabilité et la morphologie de l'oxyde. Ces caractéristiques sont importantes pour contrôler le processus de modification et pour obtenir de bonnes propriétés d'adhérence. Les nanoparticules monométalliques CuO, NiO et ZnO ont montré des activités antibactériennes prononcées avec une toxicité sélective pour les bactéries [3]. L'adhérence des bactéries sur les surfaces solides était régie par diverses forces, parmi lesquelles la force acide-base, la force de Van der Waals, la force électrostatique, la liaison hydrogène et la liaison covalente [4]. Un autre facteur à considérer est la rugosité de surface : les irrégularités d'une surface, la présence de trous et une porosité accrue sont trois facteurs qui augmentent le nombre de bactéries adhérant à la surface [5]. Tous les oxydes métalliques ne peuvent pas être utilisés comme absorbeur solaire, car ils doivent avoir une bande interdite appropriée et seuls quelques matériaux ont été signalés comme couche absorbante pour l'application de cellules solaires. Parmi la famille des oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre a attiré l'attention en raison de sa bande interdite étroite, de son faible coût, de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité, de sa facilité de synthèse et de son abondance de terre [6]. Les paramètres environnementaux tels que la température, l'humidité et l'irradiation UV sont les principaux facteurs de dégradation des cellules photovoltaïques. 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 clé dans les mécanismes de corrosion et de délaminage. La condensation sur les cellules photovoltaïques les empêche de fonctionner et la puissance de sortie chute considérablement [7]. Par conséquent, la surface de CuO présente une caractéristique hydrophile et les poudres de CuO peuvent être facilement dispersées dans l'eau. Au contraire, les poudres de Cu<sub>2</sub>O sont très difficiles à mélanger avec l'eau et flottent souvent à la surface de l'eau par tension superficielle. Ainsi, on pense que la surface de Cu<sub>2</sub>O est quelque peu hydrophobe [8].

## *Introduction générale*

D'où l'importance d'étudier les propriétés adhésives des couches minces d'oxydes métalliques. Les propriétés des films minces déposés dépendent de la méthode de fabrication, actuellement, des films minces d'oxyde de cuivre ont été préparés en utilisant une variété de méthodes de dépôt, telles que l'évaporation thermique, l'évaporation réactive activée, la croissance épit axiale par faisceau moléculaire, la croissance en solution, le sol-gel processus, électrodéposition, pulvérisation magnétron RF et pulvérisation magnétron CC. L'utilisation de la technique sol-gel présente de nombreux avantages, notamment un excellent contrôle de l'homogénéité chimique et des précurseurs astrochimiques, une incorporation facile d'une large gamme de groupes fonctionnels, un temps de recuit relativement faible, contrôle de la taille et de la cristallisation des nanoparticules à basse température, traitement simple et économique pour l'équipement.

La première partie de la mémoire est consacrée à la recherche bibliographique. Elle vise à présenter les concepts théoriques liés aux films minces et à la méthode Sol-Gel, ainsi qu'à introduire l'oxyde de cuivre. Cette partie permet de poser les bases théoriques nécessaires à la compréhension de l'étude.

La méthode moyenne harmonique utilisée dans cette étude sera présentée au début du deuxième chapitre. La phase expérimentale de fabrication de nos couches minces sera abordée dans la deuxième partie du chapitre. De plus, nous parlerons des quatre techniques de caractérisation utilisées. Le troisième chapitre se concentre principalement sur les résultats de la caractérisation structurale du dépôt d'oxyde de cuivre en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Ensuite, une caractérisation morphologique sera effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et une analyse physico-chimique sera effectuée à l'aide d'une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Pour conclure, nous présenterons un aperçu général de notre étude ainsi que ses perspectives.

## **Références**

1. N.P. Klochko, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, D.O. Zhadan, K.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, S.I. Petrushenko, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, S.V. Dukarov, A.L. Khrypunova. *Solar Energy*. 164, 149–159 (2018).
2. Sang-Joon Park, Tae-Jun Ha. *Thin Solid Films*. 708, 138113 (2020).
3. S. Bououd, S. El-Aggadi, G. Kaichouh , K. Bouziane, A. El-Hourch, K. El-kacemi, A. Guessous. *Electrochimica Acta* 370, 137670 (2021).
4. N. Khemasiri, S. Jessadaluk, C. Chananonnawathorn, S.Vuttivong, T. Lertvanithphol, M.Horprathum, P. Eiamchai , V. Patthanasettakul , A. Klamchuen, A. Pankiew, S. Porntheeraphat, J. Nukeaw. *Surface & Coatings Technology*. 306, 346–350 (2016).
5. Sihui Wang, Wei Wei, Yonghao Gao, Haibin Pan, Yong Wang. *Vacuum*. 188, 110200 (2021)
6. N. Touka , D. Tabli, K. Badri. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 21, 698 – 701 (2019).
7. S. Mojtaba Mirabedini, Hamid Rahimi, Sh. Hamedifar, S. Mohsen Mohseni. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 24, 163–170 (2004).

***Chapitre 1 :***  
***Introduction aux films minces et méthodes de***  
***dépôt.***

## **Chapitre 1 : Introduction aux films minces et méthodes de dépôt.**

### **1.1. Introduction :**

Les couches minces à base d'oxyde métallique sont classées parmi les meilleurs matériaux expérimentaux dans ces derniers temps par rapport à leurs applications potentielles. Pour commencer, ce chapitre nous présentons des généralités sur les couches minces. Ensuite, la synthèse chimique des couches fines d'oxydes métalliques a été effectuée à l'aide de la méthode sol-gel, en particulier à l'aide de la technique de revêtement en spin. On présentera les caractéristiques et l'utilisation de l'oxyde métallique utilisé. Finalement, nous citerons les généralités de l'adhésion et du mouillage.

### **1.2. Aperçu général des films minces :**

#### **1.2.1. Définition de film mince:**

Une fine couche d'un matériau est une substance qui est appliquée sur un substrat, dont une dimension (l'épaisseur) a été considérablement réduite, mesurée en nanomètres. La principale caractéristique d'une fine couche est sa quasi-bi dimensionnalité. Il est évident que plus cette caractéristique est importante, plus l'épaisseur est mince, et inversement, lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil, l'effet de l'épaisseur est négligeable et le matériau retrouve les propriétés bien connues d'un matériau massif [1]. Les propriétés structurales de la couche déposée sont grandement influencées par le support, ainsi que la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques des couches minces [2].

#### **1.2.2. Procédé de revêtement en couche mince :**

Il existe de nombreuses procédures pour le revêtement en couche mince qui se répartissent en méthodes chimiques et physiques [3].

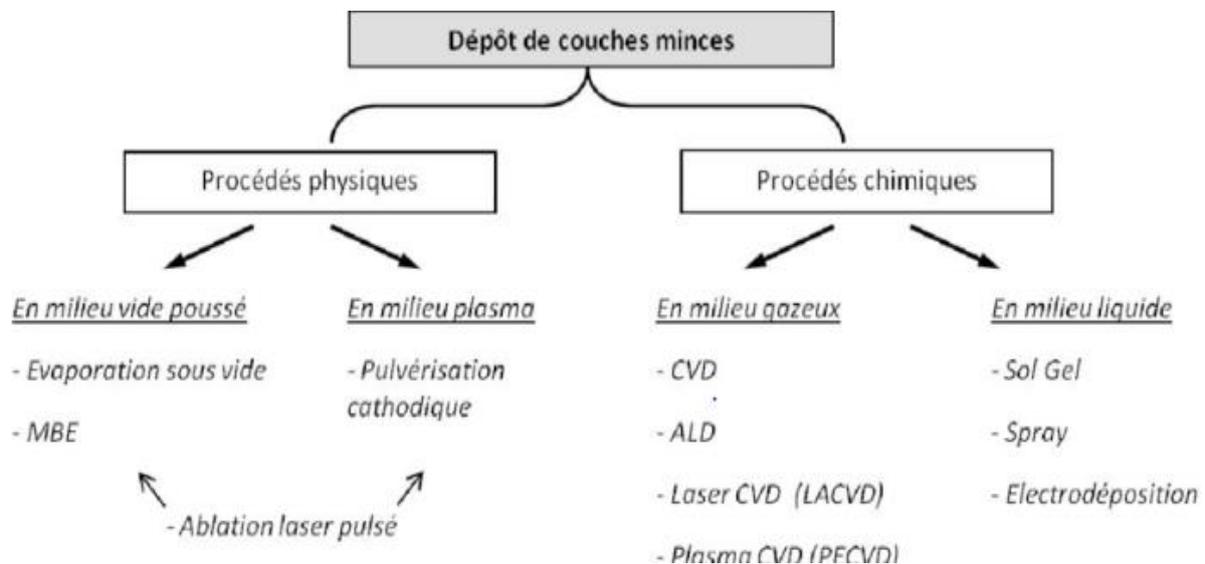
##### **1.2.2. a Procédé chimique :**

Ces méthodes font appel à une phase liquide ou gazeuse. Pour les réactions en phase gazeuse, les matériaux utilisés comme précurseurs sont vaporisés avant d'être introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition), où les molécules de précurseurs s'adsorbent à la surface d'un substrat maintenu à une température adéquate. La décomposition thermique

des molécules adsorbées ou la réaction de ces molécules avec d'autres gaz ou vapeurs créent le film solide. En milieu liquide, la synthèse est généralement réalisée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactifs. Les films solides sont ainsi créés en modifiant les conditions d'équilibre physico-chimique de dépôt par sol-gel [3,4].

### 1.2.2. b Méthode physique :

Les méthodes les plus courantes pour le PVD sont l'évaporation, l'ablation par laser et la pulvérisation. Le dépôt physique en phase vapeur est effectué en trois étapes principales : la création d'une ou plusieurs espèces sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters à déposer, le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, et le dépôt sur le substrat avec la croissance de la couche. Toutes ces étapes font partie du processus [3].



**Figure 1.1** : Techniques de dépôt des couches minces.

### 1.2.3 Sélection d'une méthode de dépôt :

Le choix de la méthode de dépôt des couches minces est influencé par plusieurs facteurs qui ont un impact sur la qualité et l'utilisation des films minces produits [5]. Les principaux facteurs à prendre en compte lors de la sélection de la méthode de dépôt sont les suivants :

- Le type de matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche désirées.

- Les contraintes imposées par le substrat.
- L'adhérence du dépôt au substrat.
- La reproductibilité et le coût de production [6].

#### 1.2.4 Champ d'application des films minces [7.8]:

Pour les champs d'application mentionnés, tels que la photocatalyse, le photovoltaïque, les revêtements antibactériens, les capteurs de température, les revêtements anticorrosion, les composants miniaturisés pour la mémoire et les applications neuro-morphiques, ainsi que les super capacités, il est crucial de lier les propriétés souhaitées aux caractéristiques morphologiques, physico-chimiques et structurales des films minces produits.

Domaine d'application	Exemples
Optique	Revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs
Chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, Mémoire vive RAM
Technologies semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences de Matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
Electronique	Capaciteurs, résistances, capteurs piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques
Décoration	Revêtements pour horloges

**Tableau 1.1 :** Domaine d'application.

#### 1.3 La méthode sol-gel :

La méthode sol-gel est versatile et permet une multitude d'options pour la production de matériaux fonctionnels et de dispositifs avancés dans différents secteurs tels que l'optique, l'électronique, les revêtements, la catalyse et la biotechnologie. Elle permet une gestion précise des caractéristiques des films minces et offre une grande adaptabilité pour les dépôts sur divers substrats [8].

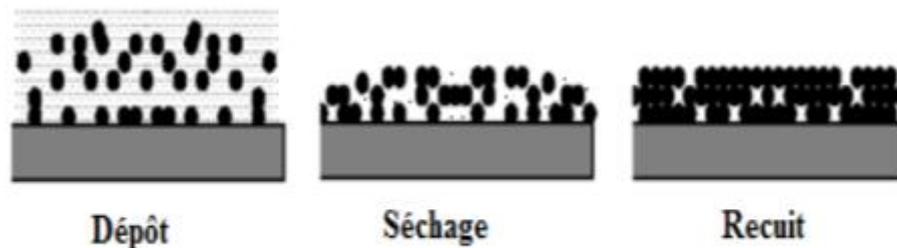
### 1.3.1 Explication du processus sol-gel [6]:

Le processus sol-gel est une méthode chimique employée pour créer des matières solides à partir de solutions liquides, connues sous le nom de sols, à travers une suite de processus de transformation. Cette technique permet de produire des films minces, des revêtements, des poudres, des fibres et des monolithes en ayant un contrôle rigoureux sur leur composition, leur structure et leur morphologie.

### 1.3.2 Principe du procédé sol-gel [6,7]:

Le principe du procédé sol-gel offre une maîtrise précise de la composition chimique, de la structure et de la morphologie du matériau final. Cette technique permet d'élaborer des matériaux solides possédant des propriétés spécifiques pour une large gamme d'applications, telles que les revêtements, les matériaux optiques, les catalyseurs, les capteurs, etc. Les quatre étapes clés de l'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel sont les suivantes :

- Dissolution des précurseurs de base,
- Formation du gel,
- Séchage,
- Recuisson éventuelle.



**Figure 1.2** : Les étapes de procédé Sol –gel.

### 1.3.3 Les principales techniques de dépôt :

Le revêtement en couches minces de la solution Sol-Gel sur un substrat spécifique peut être réalisé selon diverses méthodes. Le choix de la technique de dépôt dépend des propriétés du substrat, telles que sa forme ou sa dimension. Les deux méthodes les plus fréquentes sont les suivantes [12]:

a) -Imprégnation-dragage ou immersion-coating.

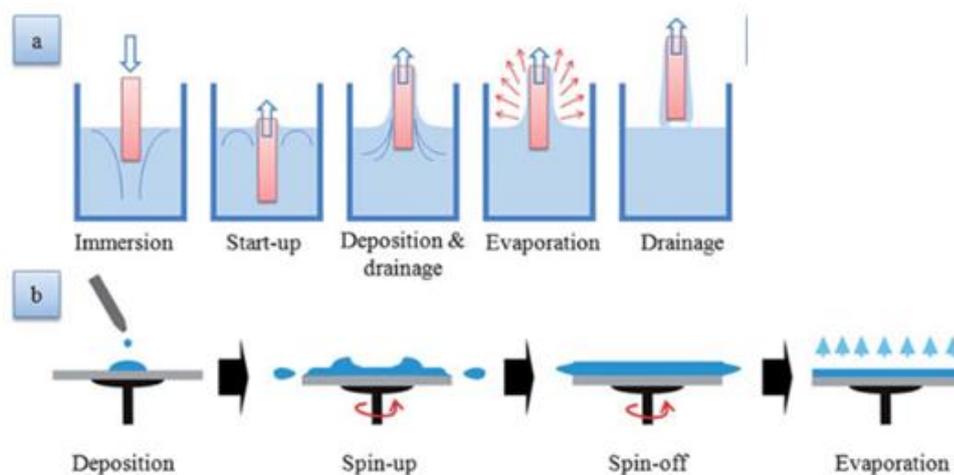
b) -Centrifugation ou revêtement par rotation.

### 1.3.3. a Imprégnation-trempage ou dip-coating :

Cette technique implique de plonger le support dans une solution renfermant les particules du "sol" et de le retirer dans des conditions extrêmement régulées et stabilisées, afin d'obtenir un revêtement d'épaisseur uniforme. Le fluide s'écoule sur le support pendant la remontée. À la fin de l'écoulement, le support est recouvert d'un film uniforme et poreux [1].

### 1.3.3. b La technique de centrifugation ou de spin-coating :

Cette méthode utilise la force centrifuge pour distribuer de manière homogène la solution sol-gel sur la surface du substrat. Le substrat est placé sur un plateau rotatif, puis une petite quantité de solution est déposée au centre. En faisant tourner rapidement le plateau, la solution se répand sur le substrat, créant une couche mince uniforme grâce à la force centrifuge. Le spin-coating permet de contrôler précisément l'épaisseur de la couche en ajustant la vitesse de rotation et la quantité de solution déposée. Cette méthode est couramment utilisée pour produire des films minces présentant une excellente uniformité, mais elle est généralement adaptée aux substrats de petite taille [1,2].



**Figure 1.3 :** Les étapes de dépôt ; a) Dip-coating, b) Spin-coating.

En règle générale, un liquide assez volatile est utilisé comme solvant pour produire une couche solide en s'évaporant au moins partiellement pendant le processus. Pour achever l'évaporation du solvant restant, le revêtement peut être placé dans une étuve pendant quelques minutes à une température d'environ 100°C.

### **1.3.4 Compactage des couches minces :**

Le matériau est cristallisé et compacté. Lors du traitement thermique, la température est augmentée de manière contrôlée, généralement à des températures plus élevées que celles utilisées lors du séchage. Ce traitement permet d'éliminer les composés organiques résiduels qui pourraient être présents dans la couche mince sol-gel, ce qui entraîne une matrice organique plus pure. Il favorise également la cristallisation des phases cristallines souhaitées dans le matériau et la réorganisation des liaisons chimiques, ce qui peut améliorer la structure et les propriétés physiques du matériau [10].

### **1.3.5 Bénéfices et désavantages du technique sol gel [9]:**

#### **❖ Les bénéfices :**

- Maîtrise de la composition chimique.
- Maîtrise de la structure et de l'épaisseur.
- Souplesse du substrat.
- Traitements à basse température.
- Large choix de matériaux.

#### **❖ Les désavantages :**

- Temps de traitement prolongé.
- Vulnérabilité aux impuretés.
- Processus complexes.
- Épaisseur de couche limitée.

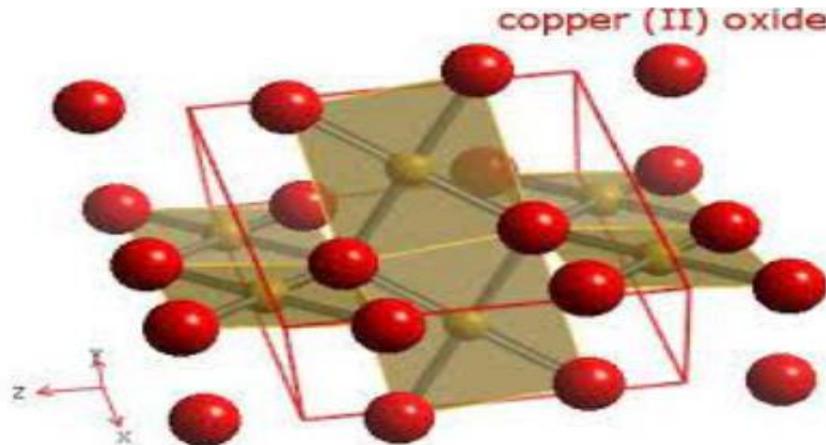
## **1.4 L'oxyde cuivrique CuO :**

### **1.4.1 Les caractéristiques de l'oxyde de cuivre :**

#### **1.4.1. a Caractéristiques structurelles [11] :**

La substance utilisée pour cette étude, l'oxyde de cuivre (CuO), possède une structure cristalline complexe de type ténorite. Sa maille unitaire est monoclinique et inclut quatre molécules CuO.

Les constantes de réseau associées sont les suivantes :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$ . Dans la structure cristalline de  $\text{CuO}$ , chaque atome de cuivre (Cu) est entouré de quatre atomes d'oxygène (O) voisins. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes d'oxygène coplanaires situés aux coins d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome d'oxygène est coordonné à son tour à quatre atomes de cuivre, formant ainsi un tétraèdre déformé [12].



**Figure 1.4 :** la structure chimique de  $\text{CuO}$ .

#### 1.4.1. b Caractéristiques physiques :

Les caractéristiques physiques du  $\text{CuO}$  sont présentées dans le tableau ci-dessus ;

Densité	6.4
Masse molaire	79.55 g mol
Constantes de réseau à température ambiante	$a=4.69, b=3.42, c=5.13, \beta=99.54^\circ$
Point de fusion	$1134^\circ$
Permittivité $\epsilon$ relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.45 me
Masse de la bande de valence	0.54-3.7 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
La longueur de liaison O-O	2.62 Å
Langueur de la liaison Cu-Cu	2.90Å
Energie de bande interdite à température ambiante ( $E_g$ )	1.2 eV

**Tableau 1.2 :** les propriétés physiques.

### 1.4.1. c Caractéristiques électriques :

Le CuO est souvent considéré comme un semi-conducteur de type p, ce qui implique qu'il a une concentration plus élevée de lacunes que d'électrons dans sa bande de valence. L'énergie de la bande interdite (gap) d'un matériau représente l'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi contribuer à sa capacité de conduction électrique. Dans le cas du CuO, l'énergie de la bande interdite se situe généralement entre 1,2 et 1,4 eV.

### 1.4.2 Application de CuO [13]:

Le CuO est un composé qui est utilisé dans différentes applications en raison de ses caractéristiques avantageuses. Voici quelques exemples d'applications courantes du CuO :

- Électronique : Grâce à ses propriétés semi-conductrices, le CuO est utilisé dans des dispositifs électroniques tels que les transistors, les diodes, les capteurs de gaz et les cellules solaires. Il peut être utilisé pour la production de semi-conducteurs et de couches minces.
- Catalyse : Le CuO est largement utilisé comme catalyseur dans diverses réactions chimiques, telles que l'oxydation, la réduction et la décomposition.
- Stockage d'énergie : Le CuO est étudié pour son potentiel dans les dispositifs de stockage d'énergie, tels que les super condensateurs et les batteries lithium-ion.
- Revêtements et matériaux fonctionnels : Le CuO peut être utilisé pour produire des revêtements anticorrosion, des films conducteurs transparents, des matériaux magnétiques et des matériaux avec des propriétés optiques spécifiques.
- Biotechnologie : Le CuO possède des propriétés antimicrobiennes et peut être utilisé dans des applications liées à la désinfection, l'élimination des biofilms et la protection contre les agents pathogènes.

## 1.5 Introduction à l'adhérence et à la mouillabilité :

L'adhérence et la mouillabilité sont deux notions majeures dans le domaine des matériaux et des interfaces. Elles décrivent la façon dont deux substances interagissent lorsqu'elles se rencontrent [14].

### 1.5.1 Adhérence et mouillage :

L'adhérence se rapporte à la faculté d'un matériau à se fixer ou à s'attacher à une autre surface. Cela est déterminé par les forces d'interaction entre les molécules des deux surfaces en contact. Une adhérence de qualité se manifeste par une résistance à la séparation ou à la

décohésion. Elle est cruciale dans de nombreux secteurs, tels que l'industrie des colles, le collage de matériaux, les revêtements, les assemblages structurels et les interfaces biomatériaux.

Le mouillage, quant à lui, concerne la capacité d'un liquide à se répandre sur une surface solide. Cela dépend de l'interaction entre les molécules du liquide et celles de la surface solide. Le degré de mouillage est souvent caractérisé par l'angle de contact formé entre le liquide et la surface solide [14].

### 1.5.2 La fonction d'adhésion :

La fonction d'adhésion peut être évaluée à partir de l'angle de contact formé entre un liquide et une surface solide. Elle est déterminée par les forces d'interaction entre les molécules des deux matériaux et est influencée par différents paramètres, tels que la texture des surfaces, la propreté, la présence de polluants, les forces électrostatiques et les caractéristiques des matériaux eux-mêmes [15]. L'équation correspondante de cette fonction est la suivante :

$$W_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2 \quad (1.2)$$

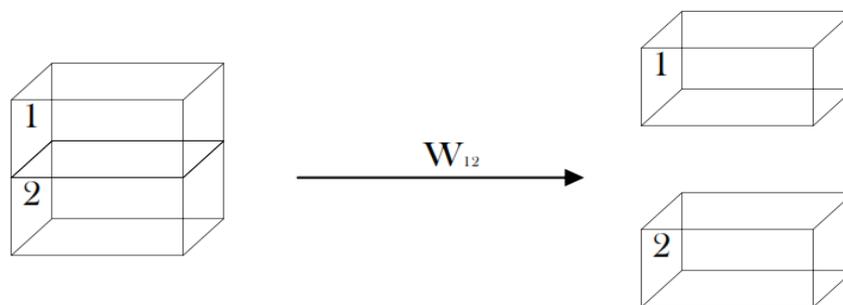


Figure 1.5 : fonction d'adhésion.

### 1.5.3 L'énergie de la surface :

L'énergie de la surface, également appelée énergie interfaciale et représentée par le symbole  $\gamma$ , désigne l'énergie requise pour augmenter ou réduire la surface de contact entre deux phases distinctes à leur interface. Cette grandeur est couramment mesurée en millijoules par mètre carré ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) ou en joules par mètre carré ( $\text{J}/\text{m}^2$ ).

### **1.5.5 Évaluation de l'énergie de surface :**

La forme d'une goutte à la surface d'un solide dépend de trois paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{sl}$ .
- La tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{sv}$  ( $\gamma_s$ ).
- La tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{lv}$  ( $\gamma_l$ ).

Seules les valeurs de  $\gamma_{lv}$  et  $\theta$  peuvent être mesurées. Ainsi, des relations supplémentaires sont nécessaires pour évaluer les inconnues de  $\gamma_{sl}$  et de l'énergie de surface  $\gamma_{sv}$ . Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer ces inconnues [15].

### **1.6 Conclusion :**

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré diverses facettes associées aux couches minces. Nous avons débuté par revisiter quelques concepts relatifs aux couches minces, avant de décrire une catégorisation des procédés de dépôt des couches minces ainsi que leurs utilisations respectives. Enfin, nous avons discuté de manière générale de l'adhésion et du mouillage.

## **Référence :**

1. 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 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 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.
5. Z.Hadef, « etude de l'adhérence dans les couches minces», mémoire de master, université badji mokhtar annaba 2010.
6. D. Audrey « les nanotechnologies : applications biomédicales et règlementation en Europe thèse doctorat, université clermont auvergne ufr de pharmacie, 19 juin 2019.
7. H. Ohta, K.I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, “ Current injection emission from a transparent p–np–n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO” , Applied Physics Letters, 77 (2000).475-477.
8. A. Bellel, « traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma », thèse de doctorat d'état en électronique, option composants, université de constantine 2004.
9. 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.
10. 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.
11. M. Fregnaux, « élaboration et caractérisation des nanocristaux de sulfure de cadmium-dépôt en couches minces nanostructurées », thèse de doctorat en physique de la matière condensée, sous la direction de jean-pierre laurenti et jean-jacques gaumet lorraine, 2012, 169 p. F.Talbi, I.Farhat, « conception et réalisation d'un spin coater pour le dépôt en couches minces », mémoire master, Tizi-Ouzou, université Mouloud Mammeri, 20.
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. Firas Awaja, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science. 34 (2009) 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
14. M. Nouicer Ilyès «Étude 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 Mentouri, 07 / 09 / 2017.
15. Courard, L, et F Michel. « energies libres de surface des liquides et des solides : une approche de la compréhension des phenomenes interfaciaux ».

***Chapitre 2 :***

***Dispositifs d'expérimentations pour le traitement et les outils d'analyses.***

## Chapitre 2 : Dispositif d'expérimentation pour le traitement et outils d'analyse.

### 2.1 Introduction :

Au cours de ce chapitre, nous exposons le protocole expérimental employé pour produire des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) via la méthode Sol-Gel. Ensuite, nous examinons le fonctionnement de l'équipement de traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD). Nous abordons également les procédés de caractérisation, tels que la mesure de l'angle de contact et l'énergie de surface. Pour finir, nous détaillons les quatre techniques de caractérisation et d'analyse mises en œuvre pour l'étude structurale, morphologique et physico-chimique des couches minces.

### 2.2 La partie théorique :

La détermination de la mesure de mouillabilité repose sur l'angle de contact qui se forme entre une surface solide et un liquide. L'angle de contact est explicitement défini comme l'angle qui se forme entre la tangente à l'interface liquide-solide à l'extrémité de la goutte liquide et le plan de la surface solide. Cette valeur angulaire peut changer selon la composition du liquide et les caractéristiques de surface du solide.

#### 2.2.1 La tension superficielle et la force d'adhésion :

À l'état d'équilibre thermodynamique, l'angle de mouillage entre un liquide et une surface solide peut être corrélé à l'énergie libre de surface via l'équation de Young. Cette équation est communément connue sous le nom d'équation de Young-Dupré. Ci-dessous est présentée l'équation de Young :

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

Dans la théorie de Fowkes, la valeur de l'angle de contact  $\theta$  est déterminée par l'énergie libre de surface du liquide ( $\gamma_{lv}$ ), l'énergie libre de surface solide ( $\gamma_s$ ) et l'énergie interfaciale ( $\gamma_{ls}$ ) entre le liquide et le solide. Selon cette théorie, l'énergie libre de surface

solide ( $\gamma_s$ ) est composée de l'interaction entre les types polaires ( $\gamma_s^P$ ) et les interactions apolaires ou dispersives ( $\gamma_s^d$ ) [3, 4,8].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^P \quad (2.2)$$

La formule (2.2) citée dans votre écrit exprime la corrélation entre la tension superficielle du liquide ( $\gamma_{lv}$ ), l'angle de mouillabilité ( $\theta$ ), la tension superficielle du solide ( $\gamma_{ls}$ ) et la tension interfaciale entre le liquide et le solide ( $\gamma_{ls}$ ) selon la théorie de Fowkes. Cette théorie suggère une analyse de la tension superficielle en termes de composantes polaires ( $\gamma_s^P$ ) et apolaires ou dispersives ( $\gamma_s^d$ ), tel que suit :

$$\gamma_{l1}(1 + \cos \theta_1) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l1}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l1}^d} + \frac{4\gamma_s^P \gamma_{l1}^P}{\gamma_s^P + \gamma_{l1}^P} \quad (2.3)$$

$$\gamma_{l2}(1 + \cos \theta_2) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{l2}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{l2}^d} + \frac{4\gamma_s^P \gamma_{l2}^P}{\gamma_s^P + \gamma_{l2}^P} \quad (2.4)$$

Le tableau 1 présente les énergies de surface des liquides employés dans cette étude ainsi que leurs éléments constitutifs.

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:** Les forces de surface et les éléments qui les constituent des fluides employés dans cette étude.

La force d'adhésion ou l'énergie d'adhésion est exprimée par la formule :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.5)$$

En se servant de la formule de Young (formule 1), il est possible d'exprimer le travail d'adhérence de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2.6)$$

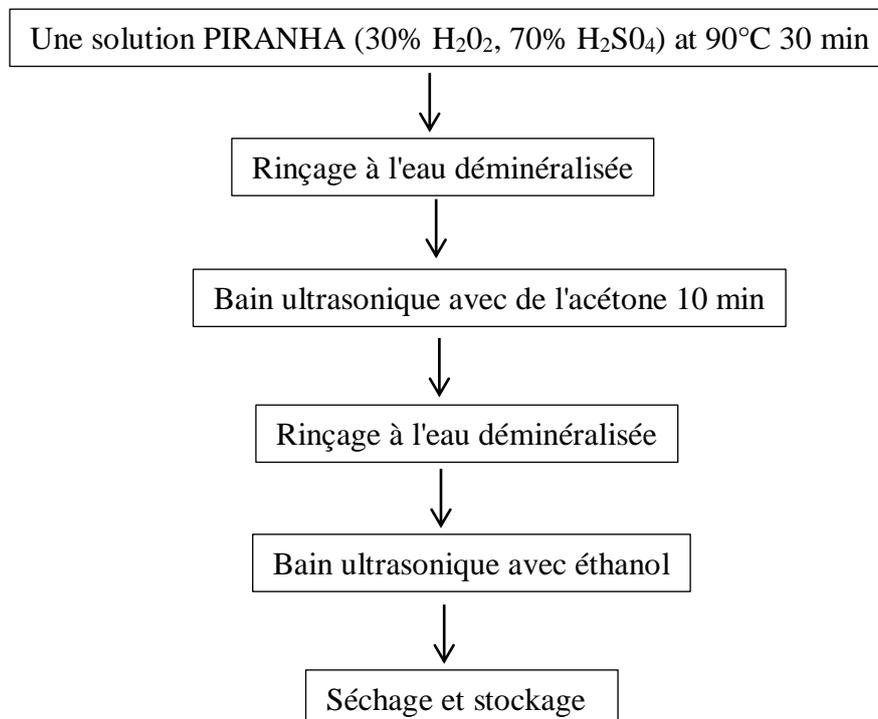
Il existe ainsi une corrélation directe entre l'angle de mouillage et l'énergie d'adhérence. Le mouillage complet est atteint lorsque le travail d'adhérence est maximal.

## 2.3 La partie expérimentale :

### 2.3.1 Préparation des surfaces d'oxyde (CuO)

#### 2.3.1.a Préparation des échantillons

Des films d'oxyde de cuivre ont été déposés sur des substrats en verre par un procédé de revêtement par spin sol-gel. Les substrats doivent être exempts de graisse, de rayures et de rugosité afin de garantir la mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur toutes leurs surfaces. Le nettoyage est effectué chimiquement par un procédé sélectionné illustré dans la figure 1.



**Figure 2.1 :** Procédure de nettoyage du support

### **2.3.1.b Synthèse sol-gel**

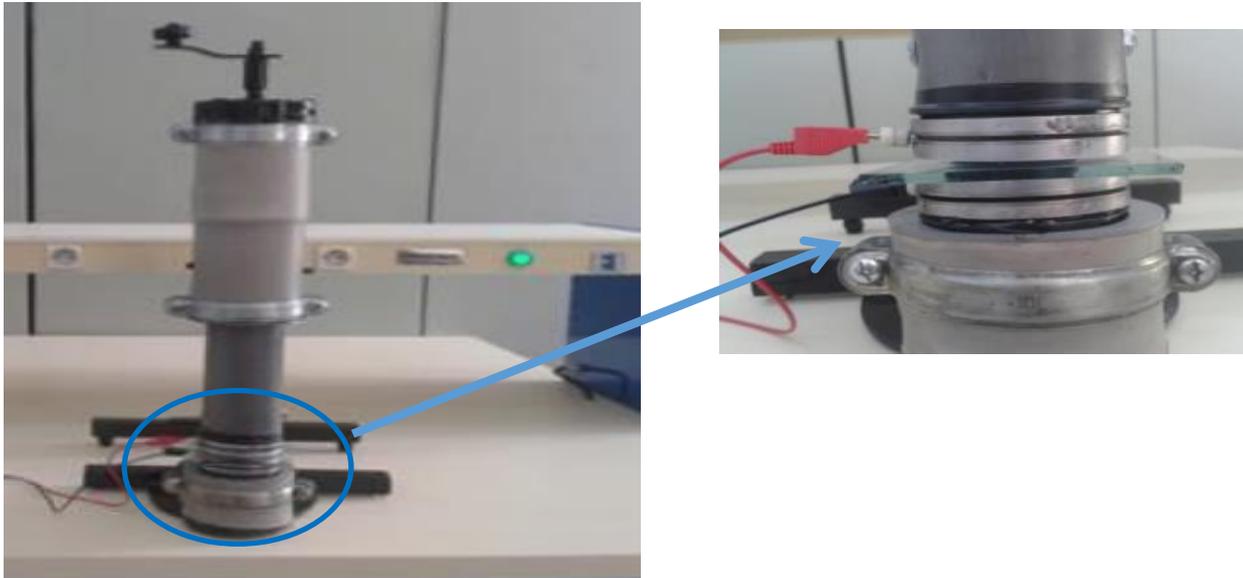
Pour élaborer les films minces de CuO pur, deux solutions ont été préparées ; pour la première solution, dans un bécher de 25 ml, nettoyé avec de l'eau distillée et séché dans une étuve à 50 °C, ont été dissous 2,5 g de chlorure de cuivre (II) anhydre (CuCl<sub>2</sub>) dans 12 ml de méthanol (CH<sub>4</sub>O), avec une agitation magnétique constante. Ensuite, 190 µl de glycérol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) ont été ajoutés à la solution. Une autre solution préparée avec la dissolution dans un autre bécher contenant 12 ml de méthanol et 880 µl de triéthylamine (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N) avec 1 µl de HCl. Le mélange des deux solutions doit être conservé pendant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter tout type de contamination et l'évaporation du méthanol.

### **2.3.1.c Procédure de revêtement**

Les solutions ont été déposées sur le substrat de verre, qui tournera à 3000 tr/min pendant 50 secondes à l'aide de l'appareil de revêtement par centrifugation. Le séchage est effectué immédiatement après le dépôt, dans une étuve de marque Memmert UN55-53L pendant 12 minutes à 110°C. Après séchage, les films sont refroidis à l'air libre. Enfin, les films obtenus doivent être placés dans une étuve de marque Nabertherm P330 pour un recuit à 350°C pendant 1 heure.

## **2.4 Système de traitement par décharge à barrière électrique (DBD) :**

La décharge à barrière électrique est une méthode de traitement de surface qui se base sur l'utilisation d'une décharge plasma engendrée par un champ électrique alternatif. Elle permet de modifier les propriétés de surface des matériaux et trouve de multiples applications dans divers secteurs [6,8]. Dans un système de décharge à barrière électrique, un matériau diélectrique (isolant) est placé entre deux électrodes, dont l'une est alimentée en courant alternatif haute tension. Lorsque la tension est appliquée, un champ électrique élevé est créé dans la région du matériau diélectrique, ce qui provoque une ionisation du gaz environnant (souvent de l'air) et la formation d'un plasma.



**Figure 2.2 :** Appareil de traitement par décharge à barrière électrique.

## 2.5 La partie caractérisation :

Nous avons utilisé quatre types de caractérisation pour étudier les couches minces. Voici une description générale de ces techniques :

- Caractérisation de la mouillabilité par mesure de l'angle de contact,
- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR),
- La diffraction des rayons X (structurale),
- La caractérisation morphologique (MEB).

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

L'outil de quantification de l'angle de contact employé pour l'évaluation du traitement à décharge DBD est exposé sur l'image 2.3.



**Figure 2.3 :** Dispositif de mesure de l'angle de contact.

Lors de l'utilisation de ce dispositif des ajustements ont été opérés pour l'obtention d'une image suffisamment agrandie avec une netteté convenable. Ces ajustements concernent :

- L'ouverture de la fente du spot de la lumière (pour le reflet dans l'image de la goutte).
- La distance lentille-écran pour l'agrandissement de l'image.
- La distance goutte-lentille pour la netteté de l'image de la goutte.

### 2.5.2. Mesures XRD, SEM et FTIR

La structure cristallographique des films a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD) dans l'intervalle  $2\theta$  20-80°, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 advance avec rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$ ). Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) des films minces sont obtenues avec l'équipement JEOL JSM-6360LV. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un instrument FTIR (FT/IR-4200 Fourier Transform Infrared Spectrometers by JASCO (USA) ; dans la gamme des nombres d'ondes de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, tous les échantillons ont été analysés dans les mêmes conditions.

### 2.6 Conclusion :

Ce chapitre se divise en trois parties ; la première présente la méthode de calcul de l'énergie des films à travers l'utilisation de la moyenne harmonique. Dans la deuxième partie, nous exposons le protocole expérimental employé pour la création de couches minces

d'oxyde de cuivre (CuO) via la voie Sol-Gel. Enfin, la troisième partie décrit les quatre méthodes de caractérisation utilisées : structurale (DRX), morphologique (MEB), physico-chimique (FTIR) et la mesure de l'hydrophobicité par l'angle de contact.

## ***Références***

1. Mr. Maache Mostefa « élaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol-gel ». thèse doctorat, université mohamed khider de biskra, année: 16/03/ 2014
2. Mr. Kirdous Arezki ; mr. Bouchekhchoukh Athmane" élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre application electrocatalytique sur l'acide ascorbique, université a. mira - bejaïa - faculté des sciences exactes, année : 02/07/2012.
3. Dounia adnane « caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie sol-gel » université de constantine, mémoire de magister en physique année 2005.
4. Kroumi Zoulikha , Bouchelaghem Nora << traitement de films de polymère par une décharge à barrière diélectrique » université de bouira , mémoire de master 2 en genie electirique année 2015/2016.
5. Banouh Tarek, Aoun Dyhia « Elaboration des couches minces par le Procédé Sol Gel type Spin Coating », Université Bouira, Mémoire Master, Année : 2017/2018.
6. Amina BEJAOUI, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » thèse de docteur en Sciences pour l'Ingénieur De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage .
7. N.P. Klochko, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, D.O. Zhadan, K.S. Klepikova, solar energy(2018).
8. A. Bellel, « traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma », thèse de doctorat d'état en électronique, option composants, université de constantine 2004.

***Chapitre 3 :***  
***Résultats et discussions .***

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### 3.1 Introduction

Notre intérêt dans cette étude de recherche est d'examiner l'impact du traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur les couches minces d'oxyde de cuivre CuO, qui sont déposées sur des substrats en verre. Cette étude sera menée à travers :

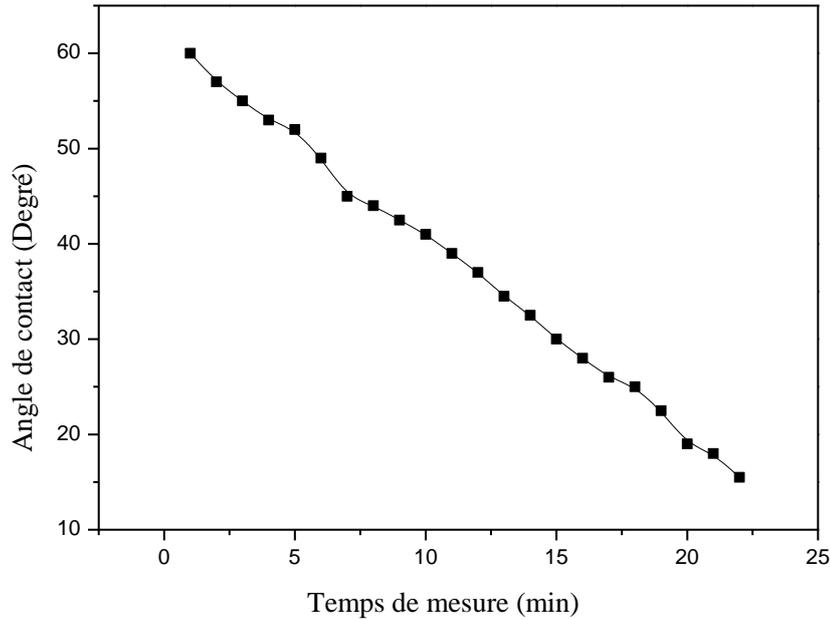
- L'analyse de la mouillabilité des surfaces (mesure de l'angle de contact et mesure de l'énergie de surface).
- La détermination de la topographie et la rugosité des films par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- La structure chimique de la surface par l'enregistrement des spectres infrarouges 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)

### 3.2 Les surfaces avant traitement

#### 3.2.1 Conditions expérimentales optimales pour évaluer la valeur de l'angle de contact

##### 3.2.1.1 Le temps minimum pour mesurer l'angle de contact

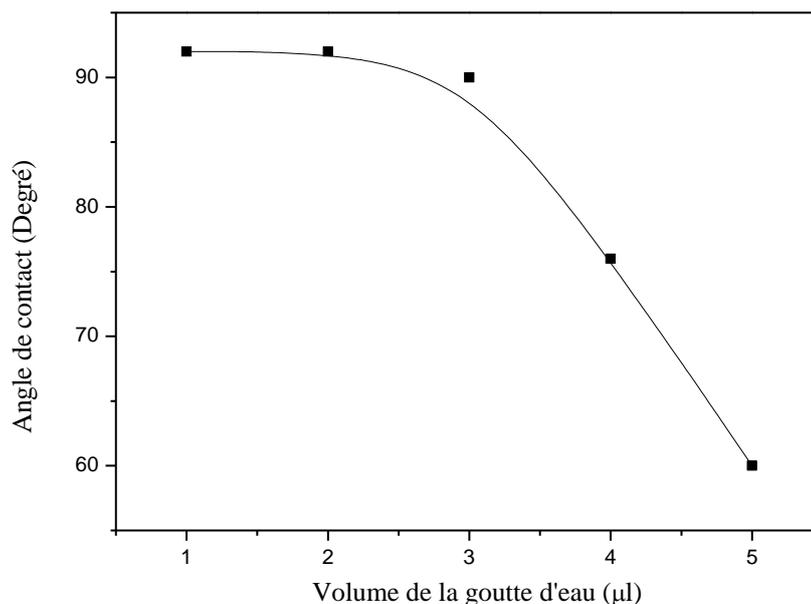
Dans la figure 3.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface d'un film produit à partir de CuO pur en fonction du temps de mesure. On constate que l'angle de contact diminue fortement pour atteindre la valeur de  $16^\circ$  après un temps de mesure d'environ 23 minutes. Cette diminution de l'angle de contact peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau liquide. C'est pourquoi toutes les mesures d'angle de contact ont été effectuées après 30 secondes.



**Figure 3.1 :** Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau d'un film élaboré du CuO pure en fonction du temps de mesure.

### 3.2.1.2 Volume minimal de la goutte

L'étude de l'effet du 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 petits volumes de 1 à 3  $\mu\text{l}$ , l'angle de contact reste pratiquement constant. Le second domaine au-delà de 3  $\mu\text{l}$  de 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). Ainsi, dans notre cas, pour mesurer l'angle de contact, nous avons choisi une goutte de liquide de faible volume 1 à 2  $\mu\text{l}$  pour éviter l'effet de son poids.



**Figure 3.2 :** Effet de volume de la goutte d'eau.

### 3.3 Les surfaces après traitement, Effet de la puissance de décharge à barrière diélectrique (DBD).

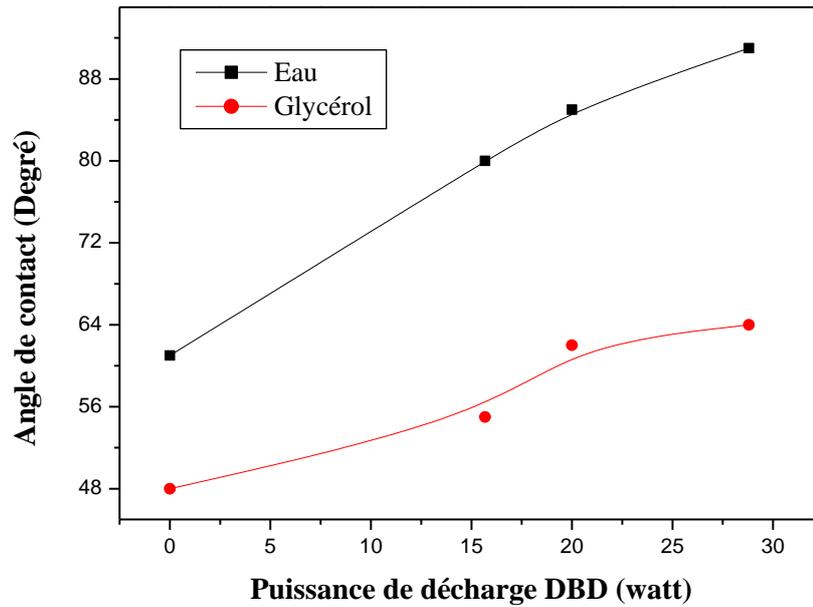
Dans cette partie, en vue examinerons l'influence de la puissance de décharge à barrière diélectrique (DBD) sur les couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur des substrats en verre.

#### 3.3.1 Etude des propriétés hydrophobes des films minces d'oxyde de cuivre (CuO).

La caractéristique hydrophobe de la surface de ces films d'oxyde a été examinée en mesurant l'angle de contact. Le calcul de l'énergie de surface des films (CuO) a été réalisé par la méthode de la moyenne harmonique en se basant sur les informations obtenues de l'angle de contact. (Le temps de traitement  $t_T = 10$  min, la distance entre les électrodes étant de 3mm).

##### 3.3.1.a Angle de contact

L'évolution de l'angle de contact des deux liquides (eau H<sub>2</sub>O et glycérol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la puissance de décharge (DBD) est reportée sur la figure 3.3.



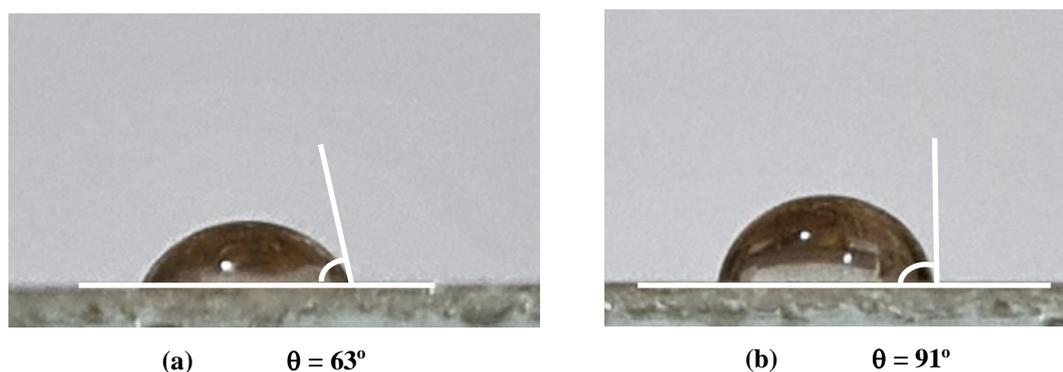
**Figure 3.3 :** Variation de l'angle de contact des deux liquides (Eau H<sub>2</sub>O et Glycérol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) sur un film CuO pure en fonction de la puissance appliquée ( $d = 3\text{mm}$ ,  $t_T = 10\text{ min}$ ) .

On constate que l'angle de contact des deux liquides augmente avec l'augmentation de la puissance de décharge appliquée jusqu'à atteindre une valeur maximale 92° et 63° pour l'eau et le glycérol respectivement pour une puissance appliquée supérieure ou égale à 28,8 watt et à partir de laquelle, il y a une uniformité de l'angle de contact pour les deux liquides.

#### ❖ Discussion

La surface des oxydes métalliques présente généralement un caractère hydrophile en raison de la présence de groupes hydroxyles M-OH. Ces groupes chimiques sur les surfaces peuvent se dissocier ou interagir avec les ions H<sup>+</sup> et OH des solutions [1]. En réalité, l'accroissement de la puissance de décharge supprime les composants neutres actifs qui réagissent avec la surface de l'échantillon et qui causent l'humidité [2]. Ces éléments peuvent être de type oxydant (O, OH...). Donc l'augmentation de la puissance de décharge induit des changements dans la nature hydrophile des films traités.

La figure 3.4 montre la disparité entre l'image d'une goutte d'eau déposée sur un film traité avec une puissance de 15.56 watt (a) et celle d'un film traité à une puissance de 28.8 watt (b).

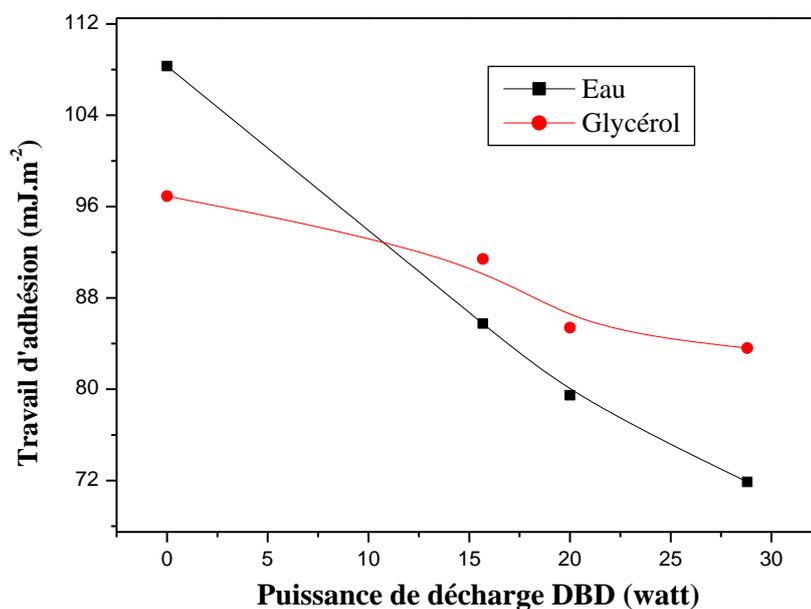


**Figure 3. 1:** Photo d'une goutte d'eau sur la surface du CuO

(a) Traité avec une puissance de 15.56 watt, (b) Traité a une puissance de 28.8 watt.

### 3.3.1.b Travail d'adhésion

Le schéma 3.5 présente la variation du travail d'adhésion des deux liquides en relation avec la puissance exercée entre les deux électrodes. Il convient de noter que le travail d'adhésion est évaluée à l'aide de la formule suivante:  $W_{adhé} = \gamma(1+\cos\theta)$ ,



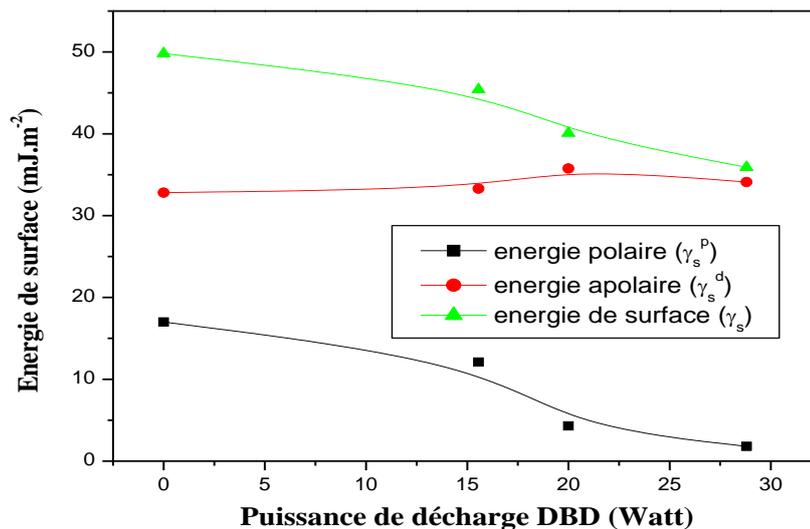
**Figure 3. 2:** Variation du travail d'adhésion des deux liquides en fonction de la puissance de décharge (DBD)

Lorsque la puissance de décharge augmente, le travail d'adhésion diminue considérablement pour atteindre une valeur minimale d'environ 72 mJ.m<sup>-2</sup> pour l'eau (liquide polaire), soit une diminution supérieure à 36 fois celle enregistrée à 15.56 Watt. Par contre,

cette diminution n'est pas plus forte pour le glycérol (liquide non polaire) qui présente une dégradation du travail d'adhésion d'environ 14% à 15.56 Watt. Ce phénomène est donc lié à la disparition en cours de traitement d'un composant polaire [3, 4]. Cela implique que les films sont hautement structurés et que l'amplification de la force de décharge entraîne une consolidation de la couche d'oxyde de cuivre CuO. Cette conclusion est en parfaite concordance avec celles présentées récemment par D. Naveena et ses collaborateurs [5].

### 3.3.1.c Energie de surface

Dans le chapitre 2, nous avons constaté que le modèle de moyenne harmonique peut être résolu numériquement pour évaluer l'énergie libre de surface et ses composantes. La figure 3.6 illustre la méthode de la moyenne harmonique pour les films traité à différentes puissance de décharge.



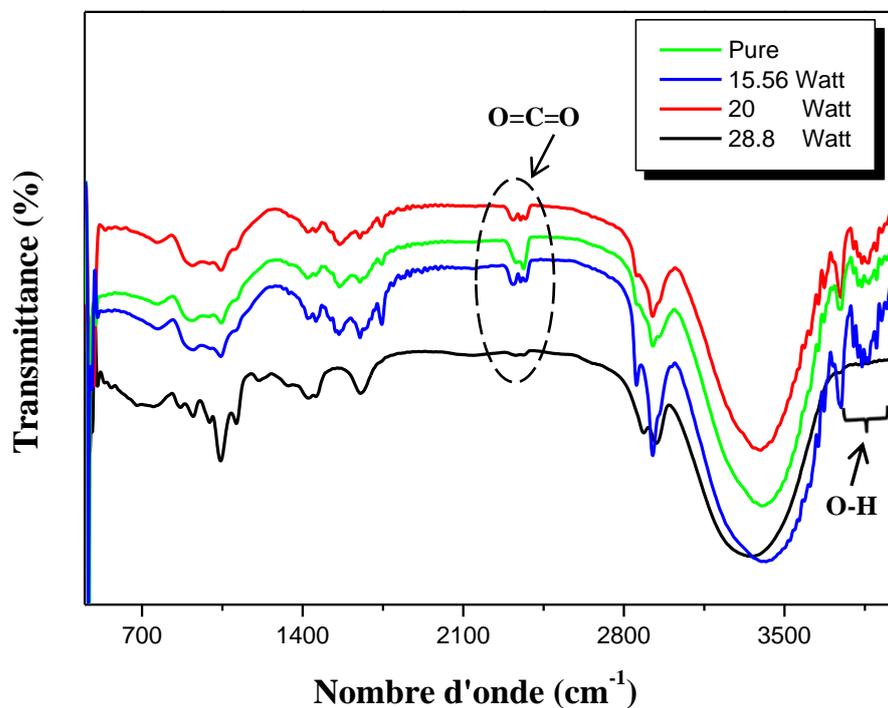
**Figure 3. 6:** Données calculées de l'énergie libre de surface et de ses composantes pour diverses puissances de décharge (DBD)

La puissance de décharge de 28.8 Watt appliquée à un film entraîne une énergie de surface de  $\gamma_s=38.615 \text{ mJ.m}^{-2}$ , qui se compose d'une composante dispersive  $\gamma_s^d = 35.32 \text{ mJ.m}^{-2}$  et d'une composante polaire  $\gamma_s^p = 1.65 \text{ mJ.m}^{-2}$ . La faible valeur de la composante polaire indique que le film est peu mouillable et non polaire. Même avec une augmentation de la puissance de décharge, la composante dispersive reste presque constante, ce qui signifie que l'effet de l'augmentation de la puissance de décharge sur la composante apolaire est

négligeable. La diminution de l'énergie de surface est principalement due à la diminution de la composante polaire, qui est responsable de la dégradation de la mouillabilité de la surface du CuO [6,7].

### 3.3.2 Etude physico-chimique des films minces d'oxyde de cuivre (CuO).

L'effet de la puissance de décharge sur la composition du film de CuO a été étudié par l'analyse FTIR. Les spectres FTIR d'un film de CuO non traité et des films traités par décharge DBD ( $t_T = 10$  minutes,  $d = 3$  mm) pour différentes puissance de décharge sont représentés sur la figure 3.7.



**Figure 3.7 :** Spectres FTIR d'un film de CuO non traité et des films traités pour différentes puissance de décharge DBD

La comparaison du spectre FTIR relatif à un film de CuO non traité avec celui d'un film de CuO traité pendant 10 minutes à une puissance de décharge  $P = 28.8$  Watt montre la modification de la structure chimique de la surface du CuO traité. Il en résulte la disparition des groupes polaires situés à  $2350\text{ cm}^{-1}$ -  $2360\text{ cm}^{-1}$  et  $3900\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de O=C=O et O-H respectivement. Ces groupements polaires, qui n'existent pas dans le film de CuO traité a une puissance de 28.8 Watt, sont probablement dûs à la désoxydation de la surface du film [8,9]. En effet, l'augmentation de la puissance de décharge

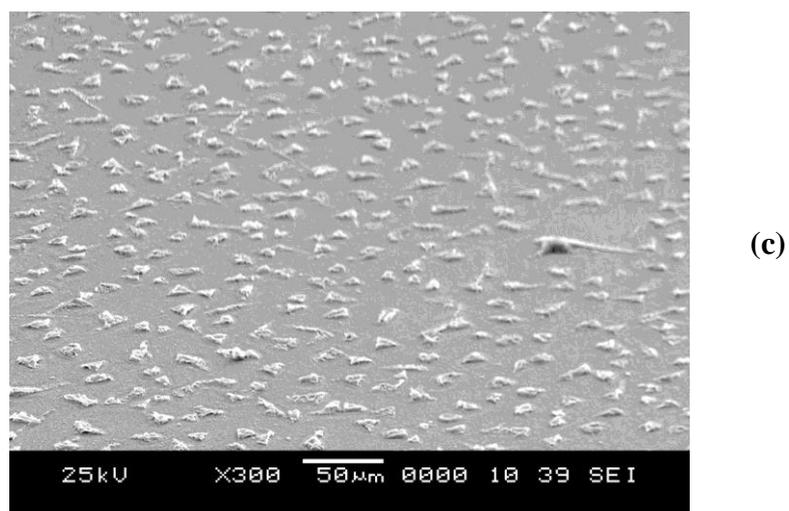
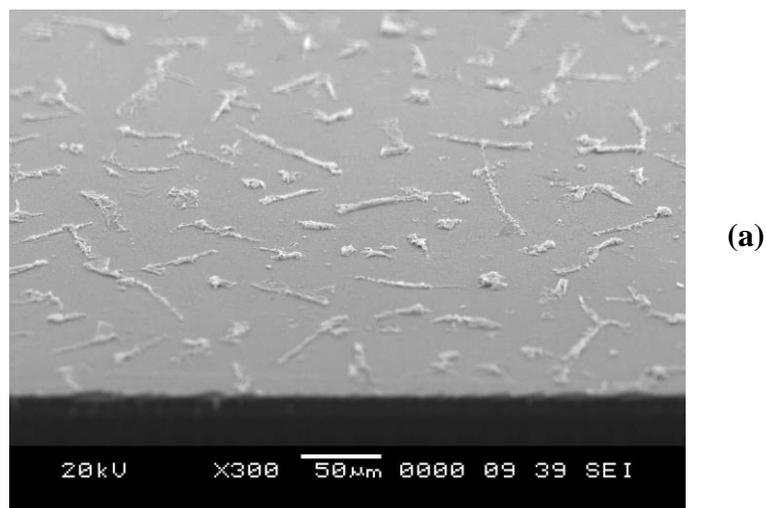
induit une diminution des espèces actives réagissant avec la surface du film de CuO et ainsi, une augmentation des groupements carbonyles dûs à la déoxydation de la surface [10] du film de CuO traité par décharge DBD. Ainsi, la couche acquiert des propriétés hydrophobes et résiste peu aux vapeurs polaires. La densification du film préparé a été confirmée par la diminution des groupes hydroxyles observée lors du décharge à des puissances plus élevées [11].

### 3.3.3 Etude morphologique des films minces d'oxyde de cuivre (CuO).

Des analyses à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées afin d'étudier l'impact de la puissance de décharge DBD sur la structure de surface de films minces. À cette fin, nous avons comparé les images MEB obtenues à partir de trois échantillons soumis à des puissances de décharge différentes (voir Figure 3.8).

Les photos MEB nous ont offert la possibilité d'examiner la structure et l'état de surface de nos couches de CuO produites par la méthode Sol-Gel. En se basant sur ces images, il est possible d'observer que sa forme est nanostructurée et qu'il y a des grappes de formes variées, d'environ quelques centaines de nanomètres, qui sont dispersées de manière aléatoire dans une matrice lisse mais pas tout à fait régulière. Les images confirment le procédé de cristallisation. L'élévation de la puissance de décharge mène à la consolidation des agglomérats, ce qui engendre une texture compacte. Pour cette raison, la décharge DBD améliore la surface de ces couches.

La propriété hydrophobe de la couche traitée avec une puissance de 28,8 watts peut être expliquée par l'augmentation de la rugosité du film déposé [12]. Généralement, l'angle de contact d'une goutte d'eau s'accroît lorsque la rugosité de surface de ces matériaux augmente [13].



**Figure 3.8:** Images MEB des films traités: (a)  $P_1=15.56$  watt, (b)  $P_2 =20$  watt, (c)  $P_3=28.8$ watt.

### 3.3.4 Etude structurale des films minces d'oxyde de cuivre (CuO).

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

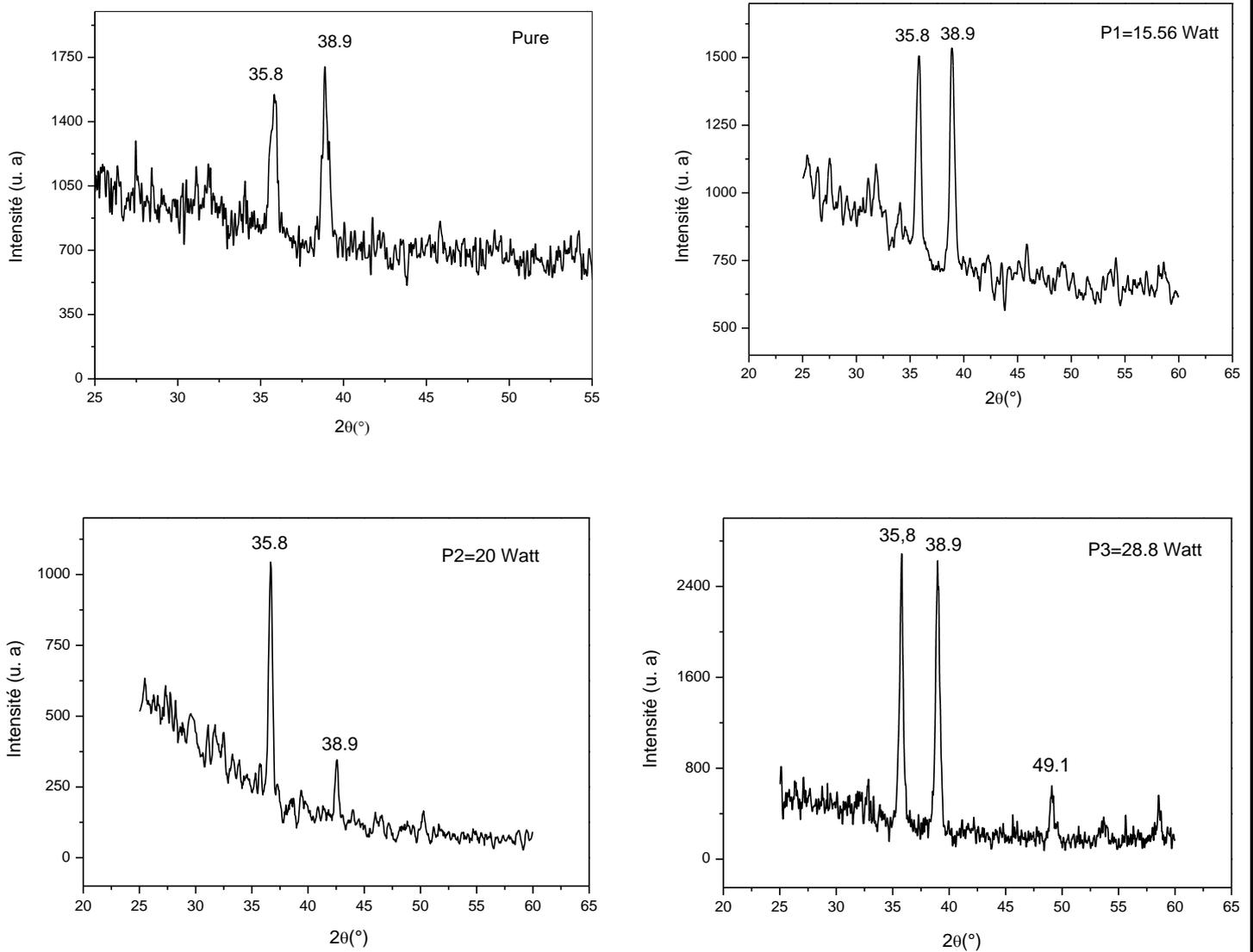


Figure 3.9: Spectres de diffraction des RX des couches minces du CuO pour différentes puissance de décharge DBD: du bas en haut : Pure,  $P_1=15.56\text{Watt}$ ,  $P_2=20\text{Watt}$ ,  $P_3=28.8\text{Watt}$ .

En se basant sur ces spectres, on remarque que le spectre DRX obtenu à partir des films traités avec une puissance de 15,56 Watt présente deux pics. Le premier pic ( $2\theta=35,8^\circ$ ) correspond au plan (002) et le deuxième pic ( $2\theta=38,9^\circ$ ) correspond au plan (111), ce qui indique le début de la cristallisation. Lorsque la puissance de décharge DBD est augmentée à 20 Watt, on remarque une augmentation du pic relatif au plan (002) et une diminution du pic

relatif au plan (111). En revanche, les films traités avec une puissance de 28,8 Watt montrent une augmentation des deux pics obtenus à ( $2\theta=35,8^\circ$ ) et ( $2\theta=38,9^\circ$ ) pour les plans (002) et (111) respectivement. De plus, la mi-hauteur de ces deux pics diminue et un nouveau pic ( $2\theta=49,1$ ) apparaît, correspondant au plan (-110). Cette apparition peut s'expliquer par l'influence de la puissance de décharge sur la cinétique de croissance. À des puissances plus élevées, les précurseurs ont une plus grande mobilité, ce qui favorise la croissance dans plusieurs directions [14].

### 3.4 Conclusion

Dans cette étude, des films minces d'oxyde de cuivre ont été synthétisés avec succès par la méthode du Sol-Gel et déposés sur des substrats en verre par la technique du spin coating et traités à différentes puissance de décharge DBD. L'hydrophobie, la morphologie et la structure des échantillons ont été étudiées. L'augmentation de la puissance de décharge DBD induit une réduction des groupes fonctionnels polaires sur les films de surface (CuO), ce qui entraîne une augmentation de l'angle de contact et une faible énergie de surface. Les films minces deviennent donc hydrophobes, peu sensible aux vapeurs polaires. Les images MEB montrent que la morphologie de la surface des films a été affectée par la puissance de décharge DBD. L'augmentation de la puissance de décharge DBD induit une densification des films déposés provoquant une augmentation de la rugosité de la surface (CuO) des films. L'analyse FTIR révèle que l'augmentation de la puissance de décharge DBD induit une désoxydation de la surface du film de CuO. La caractérisation structurale par XRD révèle que les films préparés sont en phase ténorite et ont un haut niveau de pureté et de cristallinité.

## *Références*

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. 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>.
3. 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>.
4. 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>.
5. 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>.
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>.
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. 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. 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>
10. N.P. Klochko, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, D.O. Zhadan, K.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, S.I. Petrushenko, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, S.V. Dukarov, A.L. Khrypunova, Metal oxide heterojunction (NiO/ZnO) prepared by low temperature solution growth for UV-photodetector and semi-transparent solar cell, *Solar Energy*. 164 (2018) 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.054>
11. S. Bououd, S. El-Aggadi, G. Kaichouh, K. Bouziane, A. El-Hourch, K. El-kacemi, A. Guessous, Electrodeposition route to synthesize nanocrystalline MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O thin films, *Electrochimica Acta*. 370 (2021) 137670. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137670>.
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. Firas Awaja, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science*. 34 (2009) 948–968.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est d'examiner comment le traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) affecte les surfaces des films de CuO.

Pour atteindre cet objectif, un banc de décharge à barrière diélectrique a été conçu et construit. Ce banc a été utilisé pour traiter et modifier les propriétés de surface des films.

Les couches minces d'oxydes de cuivre ont été caractérisées en utilisant diverses techniques d'analyse, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer les dépôts et étudier leur morphologie, et la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leur structure.

Ces analyses ont permis d'évaluer les propriétés structurales et morphologiques des couches minces d'oxydes de cuivre préparées. Ces résultats sont essentiels pour comprendre et optimiser les propriétés des matériaux, en vue de leur utilisation dans des domaines tels que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les capteurs de gaz et la micro-électronique.

Les résultats ont montré que l'augmentation de la puissance de décharge DBD a réduit la présence de groupes fonctionnels polaires à la surface des films de CuO, ce qui a entraîné une augmentation de l'angle de contact avec l'eau et une faible énergie de surface. Cela a rendu les films hydrophobes et sensibles aux vapeurs polaires.

En somme, cette étude visait à préparer des couches minces d'oxydes de cuivre en utilisant la méthode Sol-Gel. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques ont fourni des informations précieuses sur les propriétés des films obtenus, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation potentielle dans diverses applications technologiques.

## **Résumé :**

Dans notre étude de recherche nous avons élaborée des couches minces du CuO pure par la voie Sol-Gel et par l'appareillage Spin-coating. Après nous avons visé à examiner l'impact du traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur les films minces d'oxyde de cuivre. L'objectif est de comprendre comment la puissance de décharge DBD affecte les propriétés et les caractéristiques des films minces de CuO. Les resultats sont l'augmentation de la puissance de décharge DBD (15.58watt jusqu'à 28.8watt) induit une réduction des groupes fonctionnels polaires sur les films de surface (CuO), ce qui entraîne une augmentation de l'angle de contact et une faible énergie de surface. Les films minces deviennent donc hydrophobes, peu sensible aux vapeurs polaires. Les images MEB montrent que la morphologie de la surface des films a été affectée par la puissance de décharge DBD. L'augmentation de la puissance de décharge DBD induit une densification des films déposés provoquant une augmentation de la rugosité de la surface (CuO) des films. L'analyse FTIR révèle que l'augmentation de la puissance de décharge DBD induit une désoxydation de la surface du film de CuO. La caractérisation structurelle par XRD révèle que les films préparés sont en phase ténorite et ont un haut niveau de pureté et de cristallinité.

## **Les mots clés :**

les films minces de CuO, sol-gel, Spin-coating, propriétés d'adhérence, énergie de surface, la mouillabilité, la décharge à barrière diélectrique, les images MEB, l'analyse FTIR.

## ملخص :

في دراستنا البحثية ، قمنا بتطوير طبقات رقيقة من CuO النقي بطريقة Sol-Gel وبواسطة جهاز Spin-paint بعد ذلك هدفنا إلى دراسة تأثير معالجة تفريغ الحاجز العازل (DBD) على أغشية أكسيد النحاس الرقيقة. الهدف هو فهم كيفية تأثير قوة تفريغ DBD على خصائص وخصائص أغشية CuO الرقيقة القطبية على الأغشية السطحية (CuO) ، مما يؤدي إلى زيادة زاوية التلامس وانخفاض طاقة السطح. لذلك تصبح الأغشية الرقيقة كارهة للماء وحساسة للجلد للأبخرة القطبية. تظهر صور SEM أن التشكل السطحي للأغشية قد تأثر بقوة تفريغ DBD. تؤدي زيادة قوة تفريغ DBD إلى تكثيف الأغشية المترسبة مما يؤدي إلى زيادة خشونة السطح (CuO) للأغشية. يكشف تحليل FTIR أن زيادة قوة تفريغ DBD تؤدي إلى إزالة الأكسدة من سطح فيلم CuO. يكشف التوصيف الإنشائي بواسطة XRD أن الأفلام المحضرة في طور التينوريت ولديها مستوى عالٍ من النقاء والتبلور.

## الكلمات الدالة:

أغشية CuO الرقيقة ، sol-gel ، طلاء الدوران ، خصائص الالتصاق ، طاقة السطح ، قابلية البلل ، تفريغ الحاجز العازل ، صور SEM ، تحليل FTIR.

**Abstract:**

In our research study we developed pure CuO thin films by the Sol-Gel route and by Spin-coating apparatus. We then set out to examine the impact of dielectric barrier discharge (DBD) treatment on CuO thin films. The aim is to understand how DBD discharge power affects the properties and characteristics of CuO thin films. The results are that increasing DBD discharge power (15.58watt up to 28.8watt) induces a reduction in polar functional groups on the surface films (CuO), leading to an increase in contact angle and low surface energy. The thin films thus become hydrophobic, a skin sensitive to polar vapors. SEM images show that the surface morphology of the films was affected by DBD discharge power. Increasing DBD discharge power induces densification of the deposited films, leading to an increase in the surface roughness (CuO) of the films. FTIR analysis reveals that increasing DBD discharge power induces deoxidation of the CuO film surface. Structural characterization by XRD reveals that the prepared films are in tenorite phase and have a high level of purity and crystallinity.

**Keywords:**

CuO thin films, sol-gel, spin-coating, adhesion properties, surface energy, wettability, dielectric barrier discharge, SEM images, FTIR analysis.