

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
X•⊙V•EX •K||E E•A:|A #||A•X - X:⊙EO:t -



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

Faculté des Sciences Exactes

كلية العلوم الدقيقة

Thèse de doctorat

Filière : **Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée par :

M. BOUGHANEM Mohd Oulmessaoud

Présenté pour obtenir le diplôme de doctorat

**ELABORATION, CARACTERISATION ET APPLICATIONS DES
NANOSTRUCTURES D'OXYDES SEMICONDUCTEURS**

Soutenue publiquement le : 29/04/ 2026 Devant le jury composé de :

BOUHDJER Lazhar	Pr	Président	Univ. Bouira
TOUKA Nassim	Pr	Rapporteur	Univ. Bouira
MOKHTARI Salim	MCA	Co- rapporteur	Univ. Bouira
KAOUA Rachedine	MCA	Examineur	Univ. Bouira
HANINI Faouzi	Pr	Examineur	Univ. Tébessa

Année Universitaire (2025/2026)

◆ Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force, la patience et de la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Je remercie vivement mon encadrant Mr : TOUKA Nassim, maître de conférences à l'université de bouira, pour sa confiance, sa patience, sa pédagogie, ses encouragements et ses orientations pour mener à bien ce travail.

Je remercie énormément mon Co-encadrant Mr : MOKHTARI Salim, pour ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité au cours de ce travail.

Je remercie sincèrement Mr : BOUHDJER Lazhar, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Mr : KAOUA Rachedine et Mr : HANINI Faouzi, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Mes remerciements vont également à Mme : KAIZARA Salima, Mme : TABLI Dalila, Mr : BERRABAH Salah Eddine, Mr : SELMI Nourddine et Mr : TRARI Mohamed pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.

J'exprime aussi ma sympathie pour toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

◆ **Dédicace**

Je dédie ce travail

A toute ma famille

A tous mes amis et collègues

A tous ceux qui me sont chers.

Figures du Chapitre I

- **Figure I.1.** Diagramme de la bande d'énergie
- **Figure I.2.** Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant Type N
- **Figure I.3.** Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant Type P
- **Figure I.4.** Structure cristalline de ZnO en phase : (a) NaCl, (b) blende, (c) wurtzite
- **Figure I.5.** La structure cristalline de ZnO (Wurtzite)
- **Figure I.6.** Structure de bande de ZnO
- **Figure I.7.** Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds
- **Figure I.8.** Diagramme d'énergie montrant certains niveaux de défauts dans ZnO
- **Figure I.9.** Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO
- **Figure I.10.** Schéma d'une cellule LED basée sur ZnO
- **Figure I.11.** Diagramme de stabilité à l'équilibre dans l'oxyde de cuivre
- **Figure I.12.** Structure cristalline de CuO
- **Figure I.13.** Diagramme de photoluminescence de CuO
- **Figure I.14.** Réponse du capteur de nanoparticules de CuO à différents gaz
- **Figure I.15.** Application de CuO dans la photocatalyse
- **Figure I.16.** Synthèse d'un matériau par voie sol-gel
- **Figure I.17.** Évaluation de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel
- **Figure I.18.** Schéma illustratif du dépôt par spin coating
- **Figure I.19.** Schéma illustratif du dépôt par dip coating

Figures du Chapitre II

- **Figure II.1.** Substrats en verre utilisés
- **Figure II.2.** Montage expérimental utilisé
- **Figure II.3.** Schéma expérimental utilisé
- **Figure II.4.** Schéma de procédure dépôt (Spin Coating)
- **Figure II.5.** Étuvage des échantillons lors du séchage
- **Figure II.6.** Four de recuit utilisé (NABERTHERM)
- **Figure II.7.** Schéma des étapes d'élaboration des couches minces ZnO/CuO par sol-gel spin coating
- **Figure II.8.** Schéma illustratif d'un système électrochimique à trois électrodes
- **Figure II.9.** Principe de la diffraction des rayons X (loi de Bragg)
- **Figure II.10.** Schéma illustratif du fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X
- **Figure II.11.** Image de l'appareil DRX utilisé
- **Figure II.12.** Schéma du principe de base de l'AFM
- **Figure II.13.** Image de l'instrument AFM utilisé
- **Figure II.14.** Schéma d'un dispositif UV-Visible mono faisceau
- **Figure II.15.** Image de l'instrument spectrophotomètre UV-Vis utilisé
- **Figure II.16.** Schéma de fonctionnement général d'un ellipsomètre
- **Figure II.17.** Image de l'ellipsomètre utilisé
- **Figure II.18.** L'allure générale de la courbe d'un voltamogramme cyclique
- **Figure II.19.** Une courbe typique d'une charge-décharge galvano statique
- **Figure II.20.** (a) diagramme de Nyquist (b) diagramme de Bode
- **Figure II.21.** Circuit électrique équivalent (Randles)
- **Figure II.22.** Résumé graphique

Figures du Chapitre III

- **Fig.III.1.** Le diagramme DRX des couches minces de ZnO, CuO, 70% ZnO/30% CuO et 50% ZnO/50% CuO
- **Figure III.2.** Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur
- **Figure III.3.** Images 3D et 2D AFM de tous les échantillons
- **Figure III.4.** Spectres d'absorbance UV-Visibles de tous les échantillons.
- **Figure III.5.** Détermination de gap optique (E_g) pour tous les échantillons
- **Figure III.6.** Les courbes CV de différentes électrodes (A-D)
- **Figure III.7.** Voltamogramme cyclique de différentes électrodes à 10 mV/S
- **Figure III.8.** Les tracés des pics de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et le logarithme de la densité de courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage
- **Figure III.9.** La capacité spécifique de toutes les électrodes en fonction de la vitesse de balayage.
- **Figure III.10.** La courbe GCD de l'électrode 50% ZnO/50% CuO à différentes densités de courant.
- **Figure III.11.** La stabilité cyclique de l'électrode 50% ZnO/50% CuO à une densité de 0.1 mA/cm².
- **Figure III.12.** Diagrammes de Nyquist de la spectroscopie électrochimique de l'électrode 50% ZnO/50% CuO avant et après 5000 cycles

Tableaux du Chapitre I

- **Tableau I.1.** Caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO
- **Tableau I.2.** Propriétés électroniques et électriques de ZnO
- **Tableau I.3.** Caractéristiques structurales de CuO
- **Tableau I.4.** Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

Tableaux du Chapitre II

- **Tableau II.1.** Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Tableaux du Chapitre III

- **Tableau III.1.** Paramètres structuraux obtenus par DRX (D, δ , ϵ)
- **Tableau III.2.** Valeurs de rugosité Ra et RMS issues de l'AFM
- **Tableau.III.3.** Les six points de mesure d'épaisseur pour ZnO
- **Tableau III.4.** Les six points de mesure d'épaisseur pour CuO
- **Tableau.III.5.** Les six points de mesure d'épaisseur pour 50% ZnO/50% CuO
- **Tableau.III.6.** Les six points de mesure d'épaisseur pour 70% ZnO/30% CuO
- **Tableau III.7.** le gap optique de CuO, ZnO, 70% ZnO/30% CuO et 50% ZnO/50% CuO
- **Tableau.III.8.** La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour ZnO
- **Tableau III.9.** La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour CuO
- **Tableau.III.10.** La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour 50% ZnO/50% CuO
- **Tableau.III.11.** La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour 70% ZnO/30% CuO
- **Tableau III.12.** La comparaison de la capacité spécifique et la capacité de rétention cyclique de différentes électrodes
- **Tableau.III.13.** Les paramètres électrochimiques

1. λ : longueur d'onde (nm)
2. θ : angle de Bragg ($^{\circ}$)
3. β : largeur à mi-hauteur (rad)
4. D : taille des cristallites (nm)
5. δ : densité de dislocation
6. ϵ : microdéformation
7. $h\nu$: énergie du photon (eV)
8. E_g : gap optique (eV)
9. α : coefficient d'absorption
10. d : épaisseur (nm)
11. R_a : rugosité arithmétique
12. R_q (RMS) : rugosité quadratique moyenne
13. n : facteur de transition (Tauc) / indice de réfraction
14. σ : conductivité
15. ψ (Psi) : angle (ellipsométrie)
16. V : potentiel (Volt)
17. I : intensité du courant
18. C_{dl} : capacité de double couche
19. C : capacité spécifique (F/g)
20. η : rendement
21. Ω : résistance (ohm)
22. μ (μ) : mobilité
23. ρ : résistivité
24. k : constante (Boltzmann ou optique selon contexte)
25. E : énergie

26. **P** : puissance
27. **t** : temps
28. **f** : fréquence
29. **m** : masse
30. **R** : résistance / rayon (selon contexte)
31. ΔE : variation d'énergie
32. **L** : longueur
33. **T** : température (K)
34. **Z** : numéro atomique / impédance
35. **Im(Z)** : partie imaginaire de l'impédance
36. **Re(Z)** : partie réelle de l'impédance
37. ω : pulsation (rad/s)
38. **CPE** : élément de phase constante
39. **Q** : charge (Coulomb)
40. **W** : element impedance de Warbur
41. **A** : absorbance
42. **T** : transmittance

Table des Matières

	Introduction générale	
	Chapitre I	
1	du Chapitre I Introduction	17
2	Les oxydes métalliques semi-conducteurs	17
2.1	Définition d'un semi-conducteur	17
2.2	Types de semiconducteurs	18
2.2.1	Semi-conducteur intrinsèque	18
2.2.2	Semiconducteur extrinsèque	19
2.3	Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	21
2.4	Les oxydes métalliques	21
2.5	L'oxyde de zinc « ZnO »	22
2.5.1	Les propriétés de ZnO	23
2.5.2	Les applications de ZnO	31
2.6	L'oxyde de cuivre « CuO »	34
2.6.1	Les propriétés de CuO	35
2.6.2	Les applications de CuO	39
2.7	Les nanocomposites	43
2.7.1	Les propriétés de nanocomposite ZnO/CuO	43
2.7.2	Les applications de nanocomposite ZnO/CuO	44
2.8	Les méthodes de synthèse des couches minces	45
2.8.1	Méthode physique	45
2.8.2	Méthode chimique	46
3	Conclusion du Chapitre I	56
	Chapitre II	
1	1. Introduction du chapitre II	63
2	Différentes étapes d'élaboration des couches minces	63
2.1	Choix et préparation des substrats	63
2.2	Préparation des solutions	65
2.2.1	Produits chimiques utilisés	65
2.2.2	Procédure de préparation des solutions	66
2.3	Procédure de dépôt des couches minces	68
2.4	Le séchage des couches déposées	69
2.5	Le recuit des couches minces	70
3	La cellule électrochimique	72
4	Electrolyte	74
5	Les techniques de caractérisation	75
5.1	Diffraction des rayons X (DRX)	75
5.1.1	Le principe	75
5.1.2	Les paramètres de maille	76
5.2	Le microscope à force atomique (AFM)	78
5.2.1	Le principe	78
5.3	La spectroscopie d'absorption UV-Visible	79
5.3.1	Le principe	79
5.3.2	Calcul du gap optique	80
5.4	L'ellipsomètre	82

Table des Matières

5.4.1	Le principe	82
6	Les techniques électrochimiques	84
6.1	La voltamétrie cyclique	84
6.2	La charge-décharge galvanostatique (GCD)	85
6.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	86
7	Conclusion du chapitre II	89
	Chapitre III	
1	du chapitre III Introduction	93
2	L'analyse structurale	94
3	L'analyse morphologique	98
4	L'analyse ellipsométrique	101
5	L'analyse optique	103
6	L'analyse électrochimique	106
6.1	Voltamétrie cyclique	106
6.2	Charge-décharge galvanostatique GCD	114
6.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	117
7	Conclusion	120
	Conclusion générale	

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la production de nanomatériaux a augmenté grâce à de nombreuses recherches menées en raison de leurs propriétés uniques et de leurs caractéristiques distinctes. Parmi ces nanomatériaux, les nanocomposites ZnO/CuO ont suscité un vif intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les domaines des cellules solaires [1], de la photocatalyse [2], des batteries lithium-ion [3], des capteurs de gaz [4] et de l'électronique [5].

Des études antérieures ont examiné la synthèse et les performances électrochimiques des nanocomposites ZnO/CuO pour les applications dans les supercondensateurs. Ces études ont démontré que la morphologie, la composition et la méthode de synthèse influencent considérablement leurs propriétés photocatalytique et électrochimique. Par exemple, Wu et Wang [6] ont rapporté la synthèse d'un nanocomposite CuO/ZnO par la méthode solide-state et ont obtenu une capacité spécifique de 579.5 F/g avec une rétention de capacité de 83% après 2000 cycles à une densité du courant de 5 A/g. de même, Bishwakarma et Kumar [7] ont préparé un nanocomposite CuO/ZnO à l'aide d'un processus de One-step electrochemical et ont obtenu une capacité spécifique de 313 F/g à une densité de courant de 2A/g et une capacité de rétention de 84.1 % après 5000 cycles.

Malgré les progrès réalisés dans le développement de nanocomposites ZnO/CuO pour les supercondensateurs, plusieurs lacunes subsistent dans la recherche, il s'agit notamment de la nécessité d'améliorer la stabilité cyclique. Bien que les nanocomposites ZnO/CuO présentent une bonne capacité initiale, mais leur stabilité cyclique se détériore souvent avec le temps. Les recherches actuelles visent à combler ces lacunes en développant des stratégies pour améliorer la stabilité cyclique de ces nanocomposites grâce à la modification de la surface, à l'optimisation de l'électrolyte,...etc. En comblant ces lacunes, notre étude vise à contribuer au développement de nanocomposites ZnO/CuO pour des applications dans les supercondensateurs.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite, se cristallise en phase hexagonale wurtzite, a une énergie de liaison des excitons élevée (60meV) et une transparence dans le domaine visible [8]. En raison de son faible cout, de sa stabilité structurelle et chimique et de sa sensibilité aux rayons UV il est considéré comme un matériau favorable pour les applications photocatalytiques et photoélectrochimiques [9]. D'autre part, le CuO et un matériau semiconducteur de type p avec une bande interdite étroite, se cristallise en phase

monoclinique [10]. Est couramment utilisé dans les applications de détection de gaz et de la photocatalyse [11].

Les nanocomposites peuvent être synthétisés par différentes méthodes, notamment la Co précipitation [12], spray pyrolysis [13], la méthode sol-gel [14] et le dépôt par laser pulsé [15].

Pour cela notre travail est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, présente quelques notions de base sur les semiconducteurs (définition et les types), les oxydes transparents conducteurs (OTC) et les oxydes métalliques, nous précisons ensuite les propriétés structurale, électronique, électrique et optique de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de cuivre (CuO) et leurs applications, puis nous précisons aussi les propriétés et les applications de nanocomposite ZnO/CuO et enfin nous présentons quelques méthodes de synthèse des couches minces en détaillant la technique sol-gel qui est utilisée dans ce travail.

- Le deuxième chapitre décrit en détail la procédure expérimentale suivie pour la préparation de nos échantillons. Les différentes méthodes et techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont présentées aussi dans ce chapitre, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), l'absorption optique (UV-Visible), Cycle Voltamétrie (CV), Charge-Décharge Galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

- Le dernier chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir de différentes méthodes d'analyses.

- Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références introduction

- [1] Mahajan P, Singh A, Arya S (2020) Improved performance of solution processed organic solar cells with an additive layer of sol gel synthesized ZnO/CuO core/shell nanoparticles. *J Alloys Compd*, 814, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152292>
- [2] Xu L, Zhou Y, Wu Z, Zheng G, He J, Zhou Y (2017) Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. *J Phys Chem Solids* 106:29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2017.03.001>
- [3] Chen X, Huang Y, Zhang X, Li C, Chen J, Wang K (2015) Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium ion batteries. *Mater Lett* 152:181–184. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.136>
- [4] Abed HR, Alwan AM, Yousif AA, Habubi NF (2019) Efficient SnO₂/CuO/porous silicon nanocomposites structure for NH₃ gas sensing by incorporating CuO nanoparticles. *Opt Quantum Elec tron*, 51, <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2046-y>
- [5] Fatima R, Ullah N, Bilal U, Khan HA, Almutairi TM, Saleem S (2024) Facile and sustainable synthesis of metal nanoparticles (Ag, Fe, Cu, and Zn) using polyamide and polyhydrazide. *J Solgel Sci Technol* 111:166–176. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06439-0>
- [6] Wu F, Wang X, Hu S, Hao C, Gao H, Zhou S , Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional super capacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photo catalytic properties. *Int J Hydrog Energy* 42:30098–30108.2017 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.064>
- [7] Bishwakarma H, Kumar Das A, Kumar P, Kumar Singh P, Awad MM(2023) Structure and electrochemical properties of CuO-ZnO nanocomposite produced by the one-step novel discharge process. *J Taibah Univ Sci*, 17, <https://doi.org/10.1080/16583655.2023.2188017>
- [8] Al-Khezraji AAR, Abd Ali HR, Yousif AA, Abed HR ,Effect of mixed ZnO/CuO nanoparticles on the structural, mor phological, and topographical properties. *J Phys Conf Ser*, 2021 , <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012053>,

- [9] BaQais A, Alam MW, Farhan M, Muteeb G, Allag N, Mushtaq S (2023) Probe-Sonicated Synthesis of CuO–ZnO Hybrid Nano composite for Photocatalytic and Supercapacitor Applications. *Inorganic* 11:370. <https://doi.org/10.3390/inorganics11090370>
- [10] Nalbant A, Ertek Ö, Okur I (2013) Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses. *Mater Sci Eng B* 178:368–374. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.01.010>
- [11] Mohammed EA (2022) Effect of Annealing on Sensing Properties of ZnO: CuO Nanocomposite Thin Films by the Sol-gel Method. *NeuroQuantology* 20:32–38. <https://doi.org/10.14704/nq.2022.20.2.NQ22021>
- [12] Nagarani S, Sasikala G, Yuvaraj M, Kumar RD, Balachandran S, Kumar M (2022) ZnO-CuO nanoparticles enameled on reduced graphene nanosheets as electrode materials for supercapacitors applications. *J Energy Storage* 52:104969. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104969>
- [13] Bari RH, Patil SB, Bari AR (2014) Spray Pyrolysed Prepared CuO–ZnO Nanocomposites Thin Films for Ethanol Sensor. *Mater Focus* 3:119–124. <https://doi.org/10.1166/mat.2014.1143>
- [14] Uyen VNL et al. (2020) Characteristics and antifungal activity of CuO-ZnO nanocomposites synthesised by the sol-gel technique. *Vietnam J Sci Technol Eng* 62:17–22. [https://doi.org/10.31276/VJSTE.62\(1\).17-22](https://doi.org/10.31276/VJSTE.62(1).17-22)
- [15] Batra N, Tomar M, Gupta V (2015) ZnO-CuO composite matrix based reagentless biosensor for detection of total cholesterol. *Biosens Bioelectron* 67:263–271. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.029>
-

Chapitre I : Etude Bibliographique

1 Introduction du Chapitre I

Les semi-conducteurs jouent un rôle essentiel dans le développement des sciences et des technologies modernes. Leur intérêt provient de la possibilité de moduler leur conductivité électrique, située entre celle des métaux et des isolants. Parmi eux, les oxydes métalliques semi-conducteurs forment une classe particulière grâce à la diversité de leurs propriétés physiques, chimiques et optiques. Ces matériaux se caractérisent par une large bande interdite, une grande stabilité chimique et une facilité d'intégration dans de nombreux dispositifs, allant de l'électronique de puissance aux capteurs et aux cellules photovoltaïques.

Parmi les oxydes les plus étudiés figurent l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (CuO), qui occupent une place importante dans la recherche actuelle. Le ZnO, semi-conducteur de type n, est connu pour sa large bande interdite directe ($\approx 3,4$ eV), sa haute transparence optique et ses remarquables propriétés piézoélectriques. Le CuO, semi-conducteur de type p, se distingue quant à lui par une bande interdite plus étroite, une forte réactivité de la surface et un potentiel élevé pour les applications énergétiques et environnementales. L'association de ces deux matériaux sous forme de nanocomposites ZnO/CuO permet d'exploiter leurs propriétés complémentaires et d'améliorer significativement leurs performances, notamment en photocatalyse, en détection de gaz et dans le domaine des énergies renouvelables.

Ce chapitre présente une revue bibliographique approfondie visant à mieux comprendre ces matériaux. Il aborde les fondements théoriques des semi-conducteurs, les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes métalliques, ainsi que leurs principales applications. Une attention particulière est portée à la méthode sol-gel, largement utilisée pour la fabrication de couches minces, en raison de sa simplicité, de son faible coût et de la précision qu'elle offre dans le contrôle de la composition et de la morphologie des films obtenus.

2 Les oxydes métalliques semi-conducteurs

2.1 Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un conducteur métallique et celle d'un isolant [1]. Cette propriété intermédiaire résulte de la structure électronique particulière du matériau, caractérisée par la présence de deux bandes d'énergie distinctes : la **bande de valence** et la **bande de conduction**. La bande de valence contient les électrons impliqués dans les liaisons covalentes, assurant la cohésion du réseau cristallin, tandis que la bande de conduction regroupe les électrons excités capables de se déplacer librement à travers le cristal et donc de participer à la conduction électrique.

Entre ces deux bandes se trouve une région dépourvue d'états électroniques, appelée bande interdite ou gap. Sa largeur détermine les propriétés électriques du matériau : plus la bande interdite est faible, plus la conductivité est élevée. Les électrons ne peuvent franchir cette barrière énergétique que lorsqu'ils reçoivent une excitation extérieure suffisante. Cette excitation peut provenir de différentes sources, telles que l'absorption de photons (effet de la lumière), l'agitation thermique (effet de la température) ou encore l'introduction d'impuretés spécifiques dans le réseau cristallin (dopage).

Ainsi, le comportement électrique d'un semi-conducteur peut être contrôlé de manière précise en ajustant ces paramètres. Cette capacité à moduler la conductivité selon les conditions physiques ou chimiques fait des semi-conducteurs des matériaux essentiels dans le développement de dispositifs électroniques, optoélectroniques et photovoltaïques modernes.

2.2 Types de semiconducteurs

2.2.1 *Semi-conducteur intrinsèque*

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur ne contenant aucun atome dopant. Dans ce type de matériau, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent directement de la bande de valence, comme c'est le cas pour le silicium (Si) et le germanium (Ge). La conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque dépend uniquement de la structure cristalline du matériau.

À la température du zéro absolu, tous les électrons demeurent confinés dans la bande de valence, tandis que la bande interdite présente une barrière de potentiel maximale, empêchant tout passage d'électrons vers la bande de conduction. Lorsque la température augmente, une partie des électrons de la bande de valence acquiert suffisamment d'énergie thermique pour franchir la bande interdite et rejoindre la bande de conduction, générant ainsi des paires électron-trou et contribuant à la conduction électrique [2].

Dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi représentant l'énergie à laquelle la probabilité d'occupation électronique est de 50 % se situe approximativement au milieu de la bande interdite, comme illustré sur la figure I.1 [3]. Cette position traduit l'équilibre entre les porteurs de charge négatifs (électrons) et positifs (trous) dans le matériau à l'état pur.

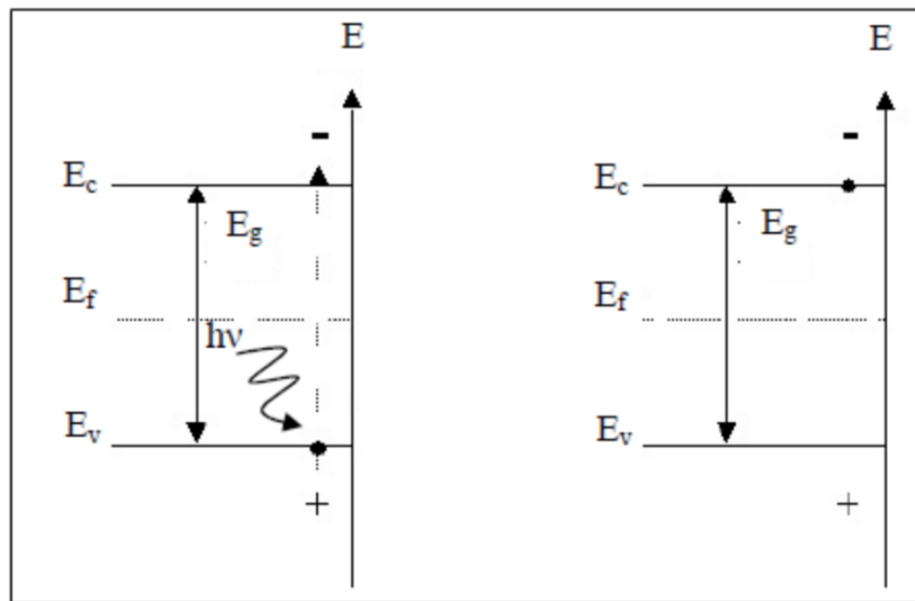


Figure.I.1. Diagramme de la bande d'énergie [3].

2.2.2 *Semiconducteur extrinsèque*

Un semi-conducteur extrinsèque résulte d'un semi-conducteur intrinsèque auquel on a ajouté intentionnellement une faible quantité d'impuretés spécifiques, appelées dopants. Ce processus de dopage vise à modifier la concentration en porteurs de charge du matériau, c'est-à-dire les électrons et les trous, afin d'en améliorer la conductivité électrique. En effet, dans un semi-conducteur intrinsèque pur, la conductivité dépend uniquement des électrons thermiquement excités de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui la rend relativement faible à température ambiante. L'introduction contrôlée d'atomes dopants permet d'augmenter considérablement cette conductivité sans altérer la structure cristalline du matériau.

On distingue principalement deux types de semi-conducteurs extrinsèques : le type n et le type p.

Dans un semi-conducteur de type n, le dopage est réalisé à l'aide d'éléments donneurs possédant un électron de valence supplémentaire par rapport à l'atome de base du cristal, comme le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb) lorsqu'ils sont introduits dans un réseau de silicium. Ces atomes donnent facilement leur électron excédentaire, augmentant ainsi la concentration d'électrons libres dans la bande de conduction. Ce phénomène provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, traduisant une probabilité plus élevée de présence d'électrons à des niveaux d'énergie plus élevés (figure I.2) [3].

Ce mécanisme confère au matériau une conductivité dominée par les électrons, appelés porteurs majoritaires, tandis que les trous deviennent les porteurs minoritaires. Ce principe constitue la base du fonctionnement de nombreux dispositifs électroniques modernes tels que les diodes et les transistors.

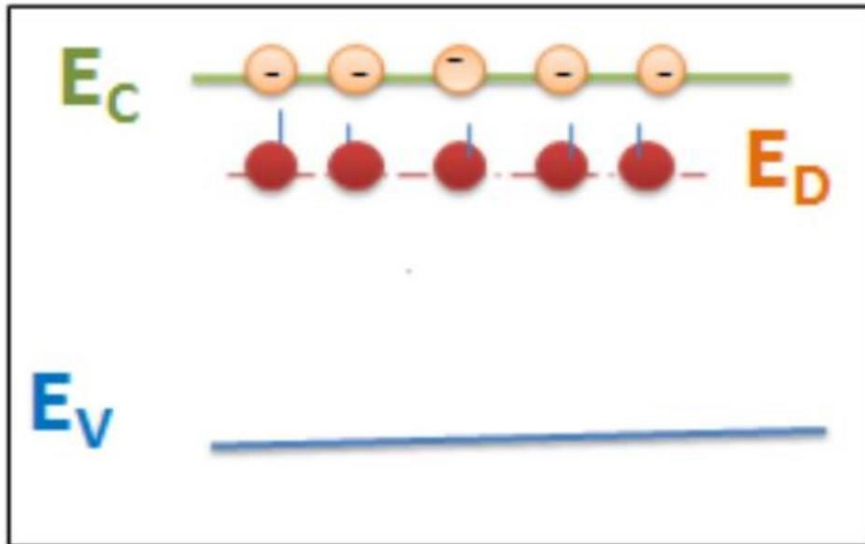


Figure.I.2. Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant Type n [3].

Dopage par des éléments accepteurs, ce qui crée des charges positives trous comme l'élément de bore, résultant un déplacement du niveau de fermi du matériau vers la bande de valence (figure I.3) [3].

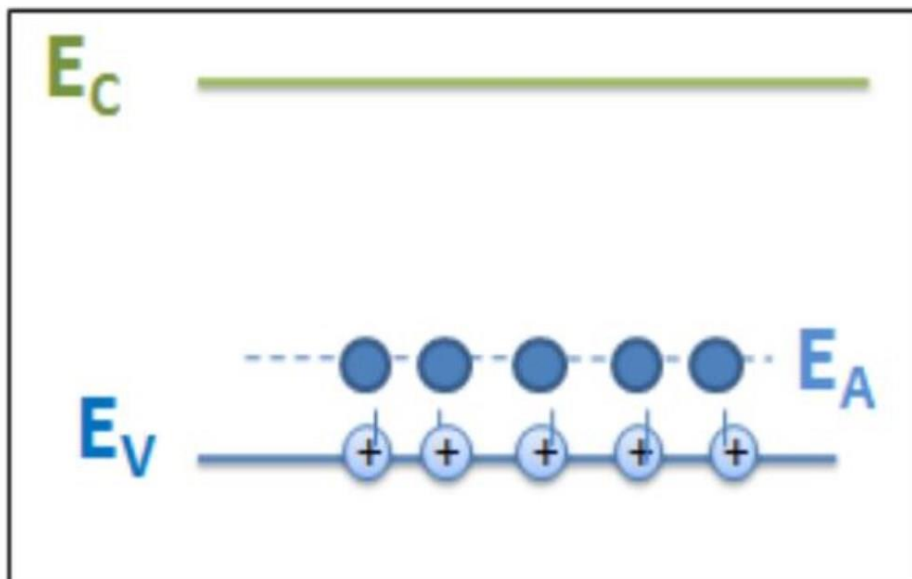


Figure.I.3. Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant Type p [3].

2.3 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes semi-conducteurs à large bande interdite regroupent des matériaux tels que l'oxyde d'indium (In_2O_3), de cadmium (CdO), d'étain (SnO_2), de gallium (Ga_2O_3) et de zinc (ZnO). Ces composés se distinguent par leur combinaison exceptionnelle d'une conductivité électrique élevée souvent supérieure à 10^4 S.cm^{-1} et d'une transparence optique très importante dans le domaine du visible, généralement comprise entre 80 et 90 % [4].

Ils peuvent être de type n ou p, selon la nature de leurs porteurs majoritaires (électrons ou trous). Leur structure, qu'elle soit cristalline ou amorphe, favorise la circulation efficace des porteurs de charge tout en laissant passer la lumière visible. Les propriétés électriques et optiques de ces oxydes résultent principalement de la présence de défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène, interstitiels métalliques) ou extrinsèques (dopage), qui modifient la densité et la mobilité des porteurs de charge ainsi que la transmission lumineuse.

Grâce à cette combinaison unique de transparence et de conductivité, ces matériaux sont particulièrement attractifs pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les cellules solaires, les dispositifs optoélectroniques, les revêtements transparents conducteurs, les couches protectrices et les capteurs de gaz [5].

2.4 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques constituent une catégorie essentielle de matériaux, tant du point de vue scientifique que technologique. Leur large éventail de propriétés leur a permis de trouver de nombreuses applications dans divers domaines industriels et de recherche. Les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques suscitent un intérêt croissant en tant qu'alternatives potentielles capables de rivaliser avec la domination du silicium dans le domaine de la microélectronique.

Les couches minces d'oxydes métalliques sont depuis longtemps reconnues pour leurs propriétés uniques, leur stabilité chimique et leur compatibilité avec de multiples procédés de fabrication, ce qui leur confère une valeur industrielle importante.

Un oxyde métallique est généralement constitué d'atomes métalliques liés à des atomes d'oxygène. Selon leur composition chimique, les oxydes métalliques se répartissent en deux grandes catégories :

- Les oxydes métalliques simples, composés d'un seul métal, tels que l'oxyde de cuivre (CuO) ou l'oxyde de zinc (ZnO) ;

- Les oxydes métalliques mixtes, formés de deux ou plusieurs métaux, comme le titanate de baryum (BaTiO_3).

Cette classification permet d'adapter leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques à des applications variées, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'électronique, de l'énergie et des capteurs.

Il existe deux principales familles d'oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques peuvent être classés en deux grandes familles selon le type de porteurs de charge dominant :

- Les oxydes de type p, où la conduction électrique s'effectue principalement par les trous. Ce groupe comprend notamment l'oxyde de cuivre (CuO), caractérisé par une instabilité relative liée à sa forte tendance à échanger des atomes d'oxygène avec l'atmosphère. En raison de cette particularité, les oxydes de type p sont souvent utilisés dans des applications spécifiques, telles que les capteurs d'oxygène à haute température.
- Les oxydes de type n, dans lesquels la conduction est assurée par les électrons libres, regroupent des matériaux tels que l'oxyde de zinc (ZnO). Ces derniers sont largement exploités dans les capteurs de gaz, en raison de leur meilleure stabilité chimique et de leurs propriétés favorables à la chimisorption [6].

La plupart des oxydes métalliques, tels que SnO_2 , TiO_2 et ZnO , possèdent une large bande interdite. Leurs propriétés électriques, optiques et structurales dépendent fortement des méthodes de fabrication ainsi que des conditions expérimentales (techniques de dépôt, température, taux d'oxygène, etc.). La maîtrise de ces paramètres est essentielle pour obtenir des oxydes métalliques présentant des caractéristiques physico-chimiques bien définies et adaptées aux applications visées.

2.5 L'oxyde de zinc « ZnO »

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type n appartenant au groupe II-VI des matériaux semi-conducteurs. Il s'agit d'un composé inorganique caractérisé par une large bande interdite directe, ce qui lui confère des propriétés optiques remarquables. Sa couleur peut varier en fonction des impuretés présentes ou de son écart à la stœchiométrie, ces facteurs influençant directement son comportement électronique et optique [7,8].

2.5.1 Les propriétés de ZnO

2.5.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui peut adopter différentes structures cristallographiques en fonction des conditions de synthèse et du milieu de croissance. Trois principales phases cristallines ont été identifiées expérimentalement et sont représentées à la figure I.4 [9,10].

La première est la phase cubique de type blende (B3), généralement obtenue lorsque le ZnO est déposé sur des substrats à symétrie cubique tels que le GaAs ou le SiC. Dans cette configuration, la structure est de type zinc-blende, analogue à celle du GaAs, où chaque atome de zinc est tétraédriquement coordonné à quatre atomes d'oxygène. Cette phase, bien que métastable, peut être stabilisée à basse température ou sous contrainte épitaxiale imposée par le substrat.

La deuxième phase est la phase cubique de type rock-salt (B1), qui apparaît uniquement sous haute pression hydrostatique, comprise entre 10 et 15 GPa. Dans cette structure, le ZnO adopte une organisation similaire à celle du chlorure de sodium (NaCl), où chaque atome est coordonné octaédriquement à six voisins. Cette phase est métallique et non transparente, contrairement à la phase wurtzite.

La troisième et la plus courante est la phase hexagonale de type wurtzite (B4), stable dans les conditions atmosphériques normales de pression et de température [11]. C'est la forme thermodynamiquement stable du ZnO à température ambiante. Elle se caractérise par un empilement hexagonal compact (hcp), où chaque atome de zinc est lié à quatre atomes d'oxygène dans une géométrie tétraédrique. Les paramètres de maille typiques sont $a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,206 \text{ \AA}$, avec un rapport $c/a \approx 1,60$, très proche de la valeur idéale (1,633) pour une structure wurtzite parfaite.

Cette phase présente une polarité prononcée le long de l'axe cristallographique [0001], ce qui confère au ZnO des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables. Cette anisotropie cristallographique influence fortement la croissance des couches minces, la morphologie des nanostructures et leurs performances dans les dispositifs optoélectroniques.

Ainsi, le comportement structural du ZnO, dépendant étroitement des conditions de dépôt, de la pression et de la température, constitue un facteur clé pour le contrôle de ses propriétés électroniques, optiques et piézoélectriques, essentielles dans les domaines des capteurs, des diodes électroluminescentes et des dispositifs photovoltaïques.

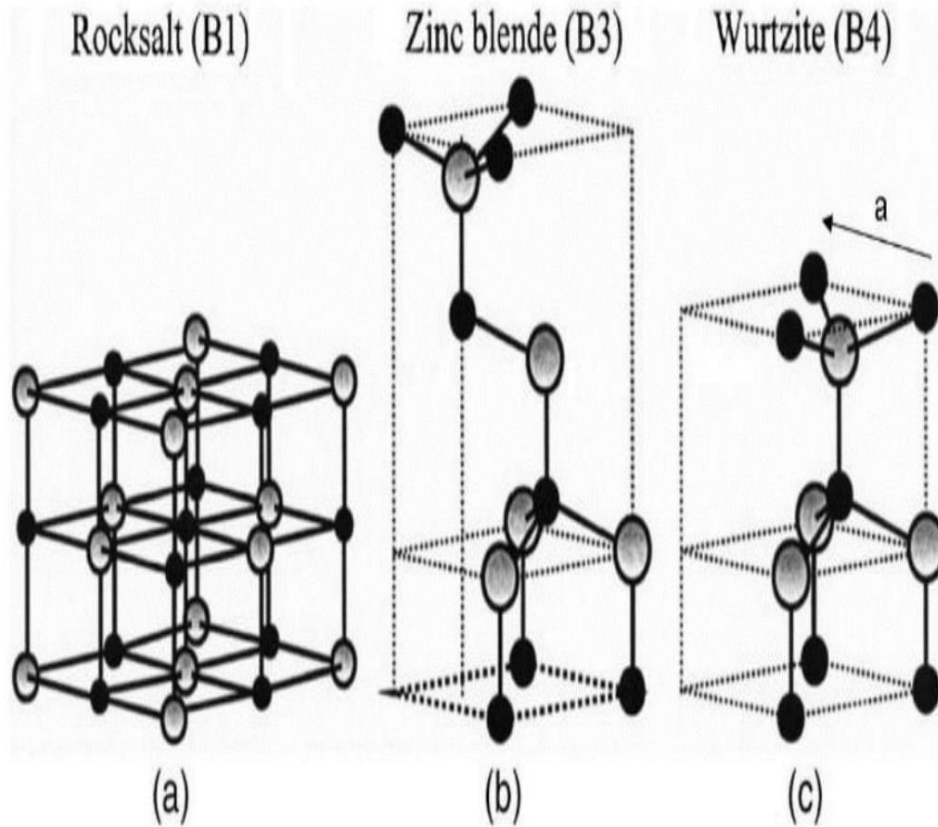


Figure.I.4. Structure cristalline de ZnO en phase, (a) NaCl, (b) zinc blende (c) wurtzite [9].

La structure wurtzite du ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, caractéristique des structures hexagonales non centrosymétriques. Les paramètres de maille typiques de cette phase sont $a = b = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$, valeurs qui reflètent la symétrie hexagonale du réseau cristallin [12].

Dans cette structure, chaque atome de zinc (Zn^{2+}) occupe un site tétraédrique, où il est coordonné à quatre atomes d'oxygène (O^{2-}) situés aux sommets d'un tétraèdre régulier. De manière réciproque, chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de zinc, formant ainsi une répétition tridimensionnelle d'unités ZnO_4 tétraédriques (figure I.5) [13].

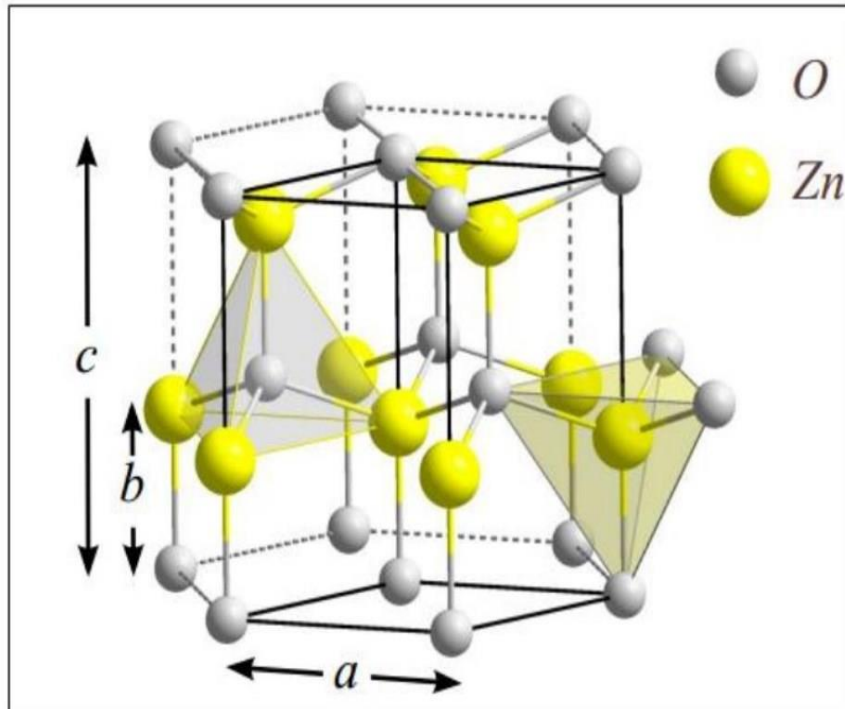


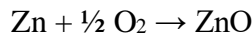
Figure.I.5. La structure cristalline de ZnO (Wurtzite) [13].

Le tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO [14]

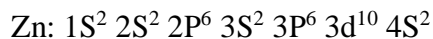
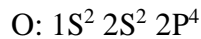
Réseau	Structure Wurtzite
Paramètres des mailles	$a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$
Distance entre Zn^{2+} et O^{2-} (plus proche voisins)	$d = 1.96 \text{ \AA}$ suivant l'axe c Pour les trois autres $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn neutre = 1.31 \AA ; $\text{Zn}^{2+} = 0.6 \text{ \AA}$ O neutre = 0.66 \AA ; $\text{O}^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$

2.5.1.2 Propriétés électroniques et électriques

Le ZnO est un semiconducteur, composé d'atomes de zinc et d'oxygène selon la réaction chimique suivante [15].



Les structures électroniques de bande de l'oxygène et de Zinc sont :



La bande de valence du ZnO est principalement constituée des états électroniques 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction provient essentiellement des états 4s du zinc. Lors de la formation de la liaison chimique, chaque atome de zinc (Zn^{2+}) transfère ses deux électrons de l'orbitale 4s vers l'atome d'oxygène (O^{2-}), qui complète ainsi son orbital 2p avec six électrons. Cette interaction confère au ZnO un caractère partiellement ionique, avec une contribution covalente non négligeable en raison du recouvrement des orbitales entre le zinc et l'oxygène.

Le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe (gap direct), ce qui signifie que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se situent au même point dans l'espace réciproque, noté Γ ($k = 0$) [16,17]. Cette configuration est illustrée dans la figure I.6, représentant la structure électronique de bandes du ZnO.

Cette nature à gap direct confère au ZnO d'excellentes propriétés optoélectroniques, notamment une forte absorption dans l'ultraviolet, une haute transparence dans le visible, et une efficacité élevée en photoluminescence. Ces caractéristiques expliquent son large usage dans les diodes électroluminescentes (LEDs UV), les cellules photovoltaïques, et les dispositifs à émission laser.

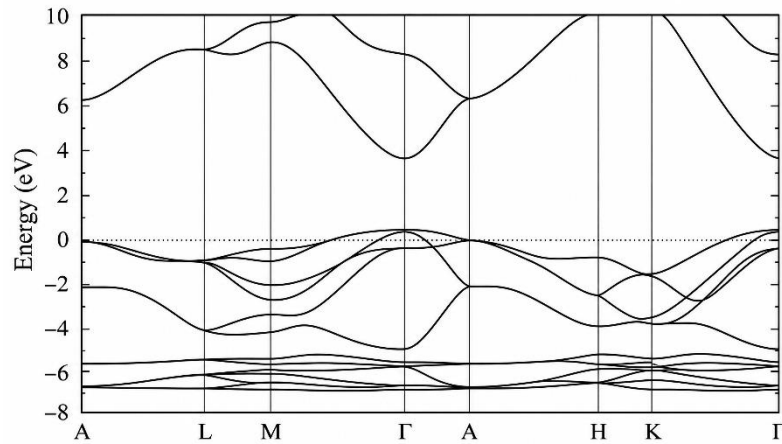


Figure.I.6. Structure de bande de ZnO [16].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type n appartenant au groupe II-VI des composés semiconducteurs. Il se caractérise par une large bande interdite directe d'environ 3,4 eV à température ambiante [14]. Cette valeur élevée lui confère une forte transparence optique dans le domaine du visible et une absorption marquée dans l'ultraviolet, faisant du ZnO un matériau de choix pour les applications optoélectroniques et photoniques.

Le caractère de type n du ZnO provient de la présence de défauts intrinsèques qui agissent comme donneurs d'électrons. Parmi ces défauts, on distingue principalement les lacunes d'oxygène (V_o) et les atomes de zinc interstitiels (Zn_i). Les lacunes d'oxygène résultent de l'absence d'un atome d'oxygène dans le réseau cristallin, laissant un électron libre contribuant à la conduction. De même, un atome de zinc en excès peut occuper un site interstitiel et libérer des électrons supplémentaires dans la bande de conduction. Ces deux mécanismes sont à l'origine de la conductivité intrinsèque observée dans le ZnO non dopé.

Outre les défauts intrinsèques, il est également possible de modifier et d'ajuster les propriétés électriques du ZnO par dopage contrôlé. L'introduction d'éléments étrangers dans le réseau, tels que l'aluminium (Al), le gallium (Ga) ou l'indium (In), permet d'augmenter significativement la concentration en électrons et d'améliorer la conductivité électrique. Ce dopage de type donneur permet d'adapter le ZnO aux besoins spécifiques de dispositifs électroniques tels que les transistors à effet de champ (FETs), les contacts transparents dans les cellules photovoltaïques, ou encore les diodes électroluminescentes (LEDs).

Ainsi, la possibilité de contrôler la nature et la densité des porteurs de charge dans le ZnO, que ce soit par création de défauts intrinsèques ou par dopage extrinsèque, constitue un

atout majeur pour le développement de nouvelles générations de dispositifs électroniques et optoélectroniques à haute performance.

Le tableau I.2 Résume le récapitulatif des propriétés électroniques et électriques de ZnO [18.4].

Nature de la bande interdite	Directe
Le gap énergétique	Environ 3.4 eV
Type de conductivité	N
Conductivité σ (Ωcm) ⁻¹	$>10^3$
Résistivité ρ (Ωcm)	$10^{-5} \text{ } 10^{-3}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V. s}$)	$10\text{-}10^2$
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8.33, \epsilon_{33}=8.84$
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.6 m_0
Densité d'états dans BC	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

2.5.1.3 Propriétés optiques

Le semi-conducteur ZnO présente des propriétés optiques remarquables, principalement attribuées à la présence de défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques au sein de sa structure cristalline. Ces défauts jouent un rôle déterminant dans les phénomènes d'absorption, d'émission et de luminescence du matériau. Les transitions optiques intrinsèques du ZnO mettent en jeu des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence, formant une paire électron-trou liée, connue sous le nom d'exciton. Cet exciton se comporte comme une particule quasi stable capable de transporter l'énergie sans déplacement net de charge, ce qui confère au ZnO d'excellentes performances dans les dispositifs optoélectroniques [19].

L'oxyde de zinc est souvent utilisé comme oxyde conducteur transparent (TCO – Transparent Conductive Oxide), car il combine une forte conductivité électrique avec une transmission optique élevée, atteignant jusqu'à 80 % de la lumière visible lorsqu'il est déposé

sous forme de couche mince. En parallèle, il présente une absorption sélective du rayonnement ultraviolet (UV), ce qui le rend particulièrement adapté aux revêtements protecteurs, cellules solaires, et dispositifs optoélectroniques transparents.

Le ZnO se distingue également par son large gap énergétique direct, d'environ 3,4 eV, et par une énergie de liaison excitonique élevée, estimée à 60 meV [20]. Cette dernière valeur est bien supérieure à celle observée dans d'autres semi-conducteurs classiques, tels que le GaN (≈ 25 meV). Grâce à cette forte liaison excitonique, le ZnO permet une émission excitonique efficace à température ambiante, ce qui en fait un candidat prometteur pour les dispositifs optoélectroniques à courte longueur d'onde, tels que les diodes électroluminescentes (LEDs UV), les lasers bleus, et les photodétecteurs ultraviolets.

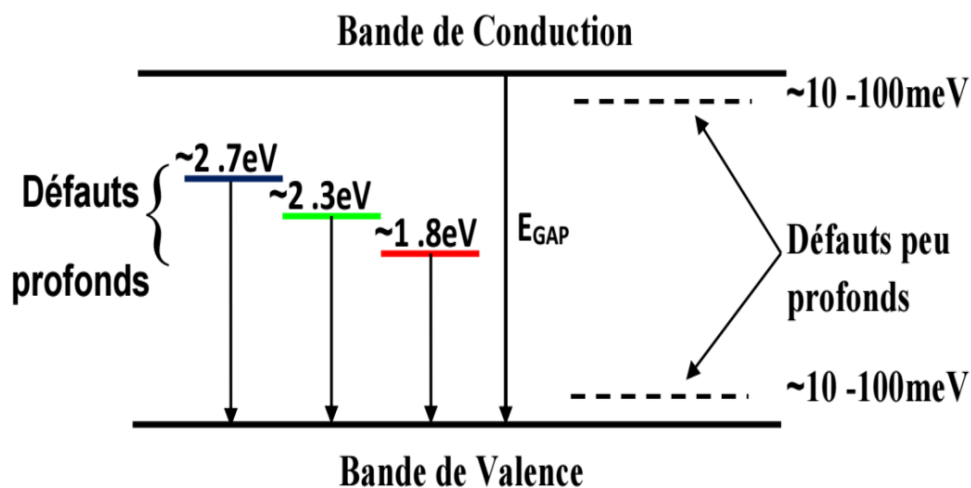


Figure.I.7. Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds[21].

Lorsqu'un échantillon de ZnO est excité par une lumière dont l'énergie est supérieure à sa bande interdite (soit supérieure à 3,4 eV), des électrons sont promus de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. Ces porteurs de charge peuvent ensuite se recombiner radiativement, produisant une émission lumineuse : ce phénomène est appelé photoluminescence (PL) [21].

Le spectre de photoluminescence du ZnO présente typiquement deux bandes d'émission principales :

- La première est une bande d'émission ultraviolette (UV) centrée autour de 380 nm, correspondant à la recombinaison excitonique libre (FE – Free Exciton). Cette émission, caractéristique d'un semi-conducteur à gap direct, traduit la qualité cristalline du matériau et la faible densité de défauts dans le réseau.

- La seconde, plus large, est une bande d'émission dans le domaine visible, s'étendant généralement entre 420 et 800 nm, appelée bande d'émission à niveaux profonds (Deep-Level Emission, DLE). Cette dernière est représentée sur la figure I.7 [21] et résulte de transitions impliquant des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, associés à divers défauts ponctuels.

Ces défauts incluent notamment les vacances d'oxygène (V_O) et de zinc (V_{Zn}) [22,23], ainsi que les atomes interstitiels d'oxygène (O_i) et de zinc (Zn_i) [24,25]. Chacun de ces défauts introduit des niveaux électroniques spécifiques dans le gap, responsables de transitions radiatives de différentes longueurs d'onde. La répartition et l'intensité relative de ces émissions dépendent fortement des conditions de croissance, du dopage et du traitement thermique du matériau, comme illustré à la figure I.8 [26].

Ainsi, l'analyse de la photoluminescence constitue un outil essentiel pour évaluer la qualité cristalline, la pureté chimique et la densité de défauts dans le ZnO, paramètres clés pour optimiser ses performances dans les applications optoélectroniques et photoniques.

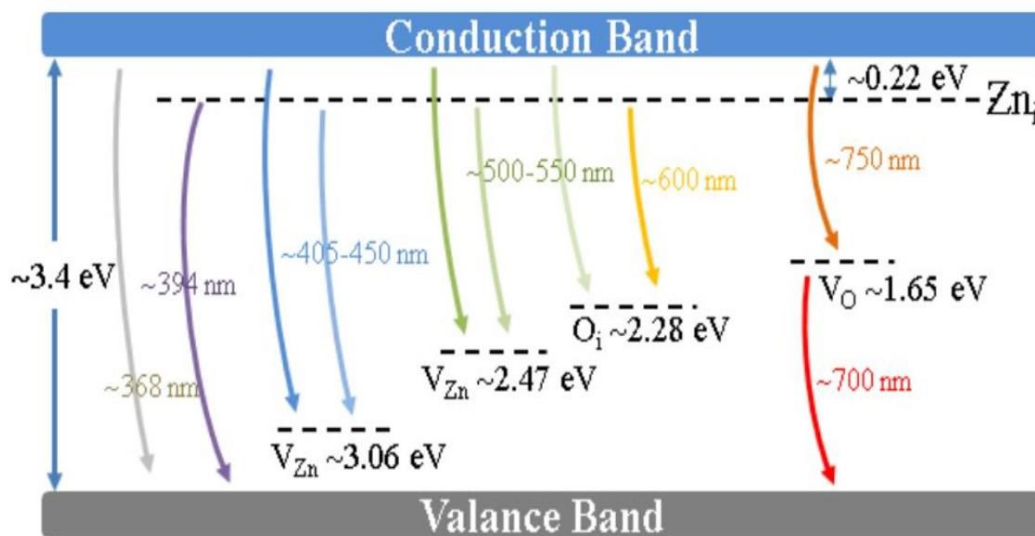


Figure.I.8. Diagramme d'énergie montrant certains niveaux de défauts dans la structure de ZnO [26].

2.5.2 *Les applications de ZnO*

L'oxyde de zinc (ZnO) possède un ensemble exceptionnel de propriétés physiques, chimiques et électroniques qui en font un matériau polyvalent, largement étudié pour un grand nombre d'applications technologiques. Grâce à sa large bande interdite directe (~3,4 eV), sa forte transparence optique, sa bonne stabilité chimique et ses propriétés piézoélectriques et pyroélectriques, le ZnO occupe une place importante dans le domaine des matériaux fonctionnels avancés.

Sur le plan industriel, le ZnO est utilisé depuis longtemps dans l'industrie du caoutchouc et des plastiques en tant qu'agent vulcanisant, stabilisant thermique et additif protecteur contre les rayonnements ultraviolets, améliorant ainsi la résistance et la durabilité des polymères. Il entre également dans la composition de pigments blancs, de crèmes solaires, et de matériaux céramiques grâce à sa non-toxicité et sa stabilité chimique élevée.

Dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique, le ZnO est considéré comme un matériau stratégique pour la fabrication de dispositifs piézoélectriques, diodes électroluminescentes (LED), transistors à effet de champ (FET) et cellules photovoltaïques. Ses propriétés piézoélectriques découlent de sa structure wurtzite non centrosymétrique, permettant la conversion réversible entre énergie mécanique et électrique un principe exploité dans les capteurs de pression et microgénérateurs d'énergie.

Par ailleurs, la combinaison de transparence optique élevée et de bonne conductivité électrique rend le ZnO particulièrement adapté à la réalisation de couches conductrices transparentes (TCO) utilisées dans les écrans plats, les panneaux solaires, et les vitres intelligentes.

Ainsi, la diversité des propriétés du ZnO et la possibilité de les ajuster par dopage ou contrôle des conditions de croissance en font un matériau clé pour les technologies émergentes dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et de l'électronique avancée.

2.5.2.1 *Industries du caoutchouc*

Plus de 50 % de la production mondiale d'oxyde de zinc (ZnO) est destinée à l'industrie du caoutchouc, ce qui en fait l'un de ses principaux domaines d'application [27]. Le ZnO joue un rôle essentiel dans le processus de vulcanisation, une étape cruciale qui consiste à renforcer les liaisons entre les chaînes polymériques du caoutchouc naturel ou synthétique afin d'améliorer ses propriétés mécaniques.

En présence d'acide stéarique, le ZnO agit comme activateur de vulcanisation, favorisant la formation de ponts de soufre entre les chaînes de polymères. Ce mécanisme

conduit à une augmentation de la dureté, de la résistance à l'usure et de la durabilité thermique du matériau. De plus, l'oxyde de zinc améliore la conductivité thermique du caoutchouc, ce qui permet une dissipation plus efficace de la chaleur générée lors du frottement, notamment dans les pneus automobiles. Cette propriété contribue directement à la sécurité de conduite et à la longévité des pneus.

Outre son rôle d'activateur, le ZnO agit également comme agent protecteur contre la dégradation due à l'oxygène et aux rayons ultraviolets, prolongeant ainsi la durée de vie des produits finis.

Ainsi, l'oxyde de zinc constitue un additif multifonctionnel indispensable dans la formulation des caoutchoucs modernes, alliant performance mécanique, stabilité chimique et sécurité d'utilisation dans des conditions de fonctionnement exigeantes.

2.5.2.2 *Les dispositifs piézoélectriques*

L'oxyde de zinc (ZnO) est reconnu pour ses propriétés piézoélectriques exceptionnelles, qui découlent directement de sa structure cristalline non centrosymétrique de type wurtzite. Cette asymétrie du réseau cristallin engendre une polarisation spontanée le long de l'axe cristallographique [0001], rendant le matériau sensible aux déformations mécaniques [28].

Lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique qu'il s'agisse de compression, d'étirement ou de vibration, le ZnO développe une polarisation électrique interne due au déplacement relatif des ions Zn^{2+} et O^{2-} dans le réseau. Ce phénomène, appelé effet piézoélectrique direct, permet la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique. À l'inverse, l'application d'un champ électrique peut induire une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse), principe exploité dans les actionneurs et transducteurs.

Ces propriétés font du ZnO un matériau de choix pour la réalisation de capteurs de pression, d'accélération et de vibrations, ainsi que pour les microgénérateurs d'énergie destinés à alimenter des microsystèmes autonomes (MEMS/NEMS) ou des dispositifs portables et biomédicaux. Grâce à sa stabilité chimique, sa compatibilité avec les procédés de dépôt à basse température et sa transparence optique, le ZnO surpasse souvent d'autres matériaux piézoélectriques comme le PZT ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$) dans les applications où la non-toxicité et la miniaturisation sont essentielles.

Ainsi, les dispositifs piézoélectriques à base de ZnO ouvrent la voie au développement de technologies autoalimentées, capables de convertir l'énergie mécanique ambiante

provenant des vibrations, du bruit, ou des mouvements corporels en électricité, contribuant à la mise en œuvre de systèmes électroniques autonomes et durables.

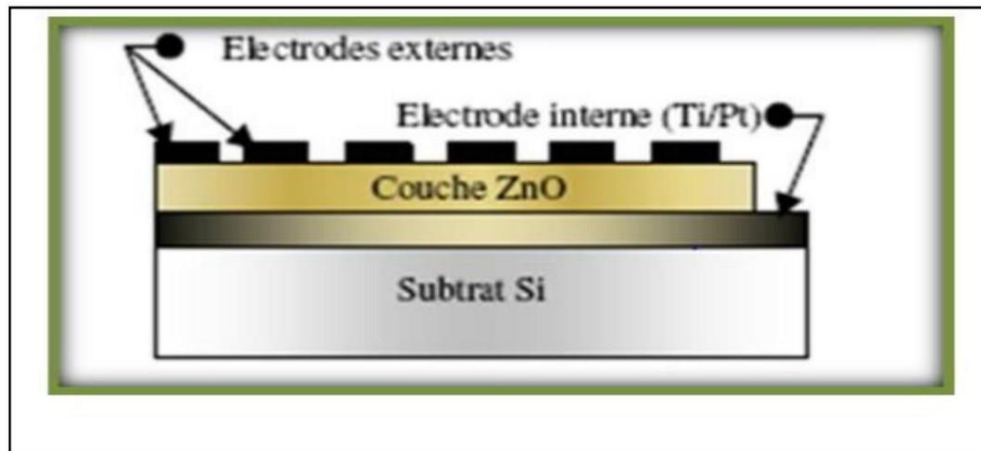


Figure.I.9. Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [28].

2.5.2.3 Diodes électroluminescentes (LED)

Grace à sa large bande interdite directe ($\sim 3,4$ eV) et à sa forte énergie de liaison excitonique (≈ 60 meV), l'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un matériau prometteur pour la réalisation de diodes électroluminescentes (LED), en particulier dans les domaines spectral bleu et ultraviolet [29]. Ces caractéristiques favorisent une recombinaison excitonique efficace à température ambiante, condition essentielle pour obtenir une émission lumineuse stable et intense.

Les LED à base de ZnO reposent sur le principe de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse par la recombinaison radiative des électrons et des trous dans une jonction p-n. Cependant, la réalisation d'un ZnO de type p stable demeure un défi majeur, en raison de la tendance naturelle du matériau à présenter une conductivité de type n. Pour pallier cette difficulté, des jonctions hétérostructures sont souvent utilisées, combinant le ZnO (type n) avec d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le nitrure de gallium (GaN) ou l'oxyde de cuivre (CuO). Ces structures permettent de contrôler le confinement des porteurs de charge et d'améliorer le rendement quantique d'émission.

Les LED ZnO/GaN sont particulièrement attractives, car elles associent la compatibilité structurale et la proximité des paramètres de maille entre les deux matériaux, réduisant ainsi les défauts d'interface. Elles présentent un fort potentiel pour les dispositifs d'éclairage à courte longueur d'onde, les sources UV compactes, et les émetteurs à haute efficacité énergétique.

En raison de sa non-toxicité, de son abondance naturelle et de sa compatibilité avec les procédés de fabrication à basse température, le ZnO constitue une alternative durable et

économique aux semi-conducteurs classiques à base de nitrures dans les technologies LED et optoélectroniques avancées.

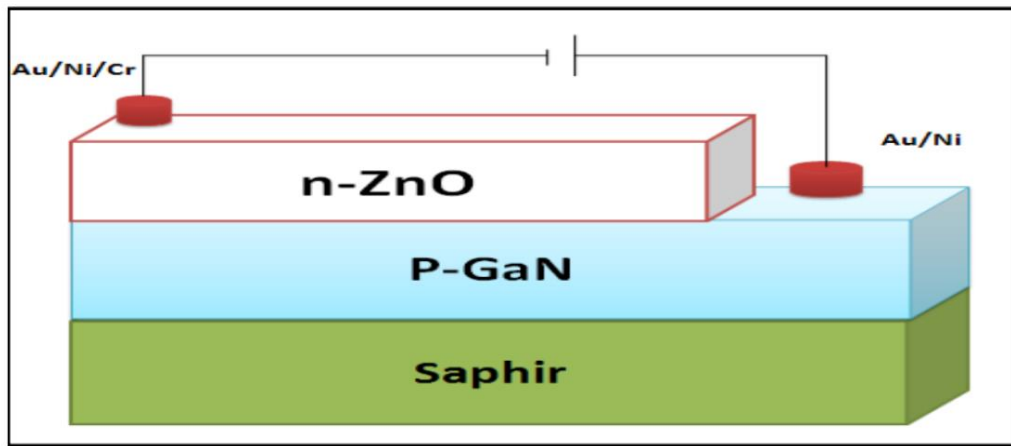


Figure.I.10. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [29].

2.6 L'oxyde de cuivre « CuO »

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p largement étudié en raison de ses propriétés physiques, chimiques et électroniques polyvalentes. Parmi les oxydes de cuivre, il est considéré comme le plus important et le plus stable sous forme d'oxyde, ce qui en fait un matériau d'intérêt pour de nombreuses applications fonctionnelles.

Le cuivre peut exister sous plusieurs états d'oxydation, donnant lieu à différentes formes d'oxydes [30]:

- L'oxyde cuivreux (Cu_2O), également appelé cuprite, correspond à l'état d'oxydation +I du cuivre. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p, possédant une bande interdite directe d'environ 2,1 eV, utilisé notamment dans les cellules photovoltaïques et les photocatalyseurs.
- L'oxyde cuivrique (CuO), aussi connu sous le nom de ténorite, correspond à l'état d'oxydation +II du cuivre et présente une bande interdite étroite, comprise entre 1,2 et 1,9 eV, selon la méthode de synthèse et la morphologie des particules [30]. Cette faible largeur de gap permet une bonne absorption du rayonnement visible, rendant le CuO particulièrement utile dans les dispositifs photovoltaïques, les capteurs de gaz, les photodétecteurs, et les applications catalytiques.

Il existe également une phase intermédiaire rare, appelée paramélaconite (Cu_4O_3), qui représente une phase de transition entre Cu_2O et CuO. Toutefois, cette phase est

thermodynamiquement instable et ne subsiste que quelques secondes dans des conditions normales avant de se transformer en CuO stable [31].

Ainsi, le système des oxydes de cuivre constitue une famille de matériaux à large potentiel, combinant stabilité chimique, abondance naturelle et propriétés électroniques adaptables, ce qui en fait un choix stratégique pour les technologies énergétiques et environnementales modernes.

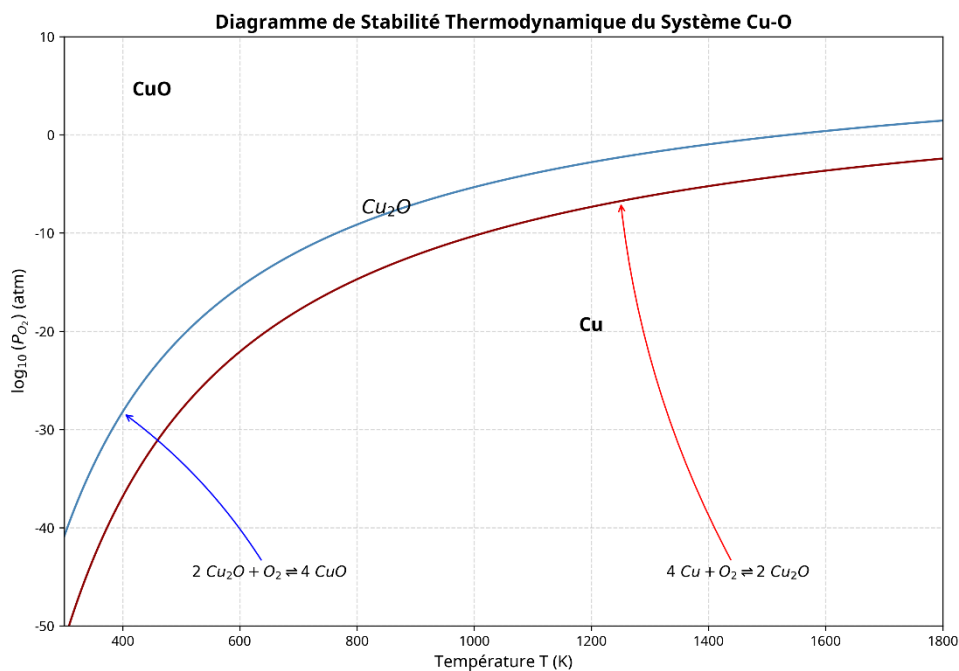


Figure.I.11. Diagramme de stabilité à l'équilibre dans l'oxyde de cuivre [30]

2.6.1 Les propriétés de CuO

2.6.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre (CuO), également appelé ténorite, présente une structure cristalline monoclinique appartenant au groupe d'espace $C2/c$. Cette structure se distingue par une anisotropie marquée résultant de la disposition asymétrique des atomes dans le réseau. Chaque atome de cuivre (Cu^{2+}) est coordonné planéairement à quatre atomes d'oxygène (O^{2-}), formant des chaînes Cu–O parallèles qui se répètent le long de certaines directions cristallographiques, comme illustré sur la figure I.12 [32].

Les constantes de réseau caractéristiques du CuO sont les suivantes : $a = 0,47$ nm, $b = 0,34$ nm, $c = 0,51$ nm et $\beta = 99,54^\circ$. Ces valeurs traduisent la distorsion du réseau monoclinique et confirment le caractère non isotrope de la structure. Cette configuration

géométrique confère au CuO des propriétés physiques directionnelles, notamment dans la conduction électrique et la réactivité de surface.

La liaison chimique dans CuO est majoritairement covalente avec une composante ionique, en raison de la différence d'électronégativité entre le cuivre et l'oxygène. Cette hybridation partielle des orbitales Cu 3d et O 2p joue un rôle déterminant dans les propriétés électroniques et optiques du matériau, notamment sa bande interdite relativement étroite.

Ainsi, la structure monoclinique du CuO, combinée à sa coordination tétraédrique déformée et à sa forte anisotropie, influence directement son comportement semi-conducteur, sa stabilité thermique, et son activité catalytique, en faisant un matériau clé pour les applications optoélectroniques, photocatalytiques et détectrices de gaz.

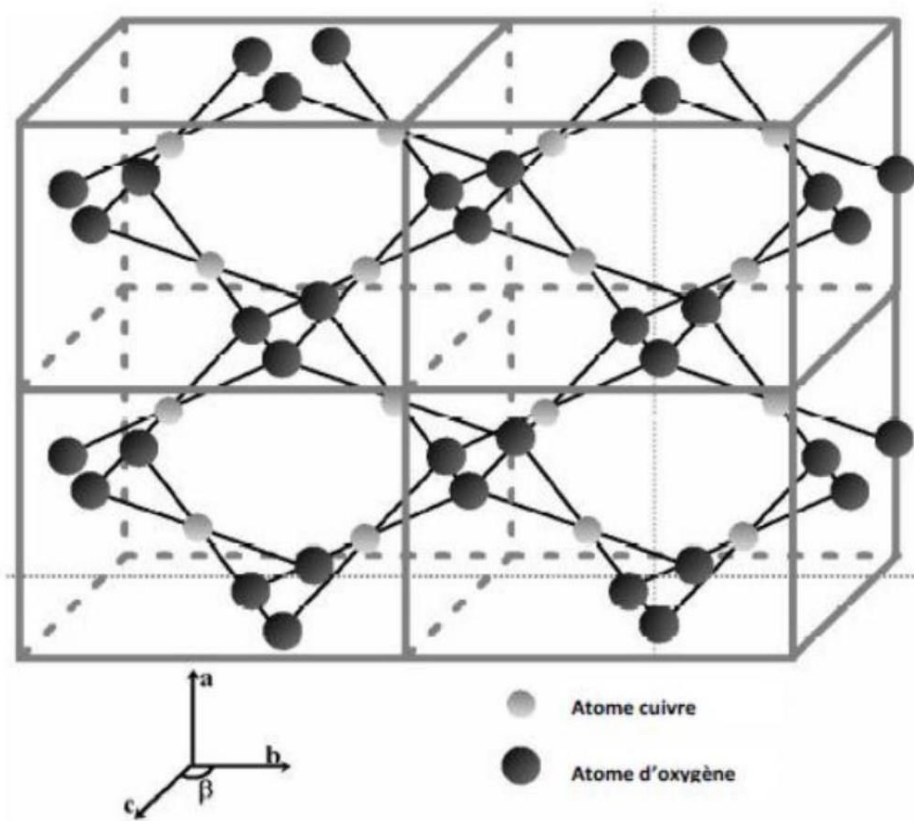


Figure.I.12. Structure cristalline de CuO [32].

Le tableau I.3 Résume les principales caractéristiques structurales de CuO [33]

Matériaux	CuO
Structure	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille (°A)	a = 4,69°A b = 3,42°A c = 5,13°A $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,57^\circ$
Densité (g/ cm ³)	6,51
Volume d'une cellule (10 ⁶ pm ³)	81,12
Z	4
Longueur de la liaison Cu-O (°A)	1,96
Séparation O-O (°A)	2,62
Séparation Cu-Cu (°A)	2,90

2.6.1.2 Propriétés électroniques et électriques

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p, caractérisé par la présence de trous comme porteurs de charge majoritaires. Sa bande interdite est relativement étroite, comprise entre 1,2 et 1,55 eV, selon les méthodes de synthèse, la morphologie du matériau et les conditions de traitement thermique [34]. Cette faible largeur de gap confère au CuO une forte capacité d'absorption du rayonnement visible, ce qui en fait un matériau intéressant pour les applications énergétiques et optoélectroniques.

La bande de valence du CuO est constituée principalement des orbitales Cu 3d et O 2p, fortement hybridées [3d-O2p], tandis que la bande de conduction provient de l'interaction entre les orbitales 4s et 4p du cuivre. Cette hybridation complexe détermine la nature des transitions électroniques directe ou indirecte qui varie selon la méthode de préparation et la taille des particules [35,36]. Cette dépendance offre une flexibilité de conception importante

dans les nanocomposites à base de CuO, permettant d'ajuster ses propriétés électroniques pour diverses applications.

Grâce à son caractère de type p, le CuO est souvent associé à des semi-conducteurs de type n, tels que le ZnO, afin de former des jonctions p-n hétérostructurées. Ces structures favorisent une séparation efficace des charges photo-induites, améliorant ainsi les performances des dispositifs électrochimiques, notamment en photocatalyse et en conversion d'énergie solaire.

Le CuO présente par ailleurs une résistivité relativement faible, qui peut être encore réduite par dopage avec des éléments tels que Ni, Ag ou Co, permettant d'optimiser sa conductivité [37]. De plus, il est antiferromagnétique, avec un moment magnétique local d'environ 0,6 μB [38]. Son comportement électrique sensible à l'environnement, notamment aux gaz réducteurs ou oxydants, fait du CuO un excellent matériau pour les capteurs de gaz [39].

2.6.1.3 Propriétés optiques

L'importance des propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO) réside principalement dans son rôle potentiel en tant que matériau absorbant dans les cellules solaires. En raison de sa bande interdite relativement étroite et de sa forte absorption dans le domaine visible, le CuO constitue un candidat prometteur pour la conversion efficace de l'énergie solaire en énergie électrique. Cette application exige une absorption élevée sur une large portion du spectre solaire visible, ce qui permet de maximiser la capture des photons incidents et d'améliorer ainsi le rendement global de la cellule.

L'indice de réfraction du CuO massif, évalué à environ 2,63, témoigne d'une forte interaction entre la lumière et le matériau. Pour les couches minces, cet indice varie généralement entre 1,5 et 3,5, selon les conditions de préparation, la méthode de dépôt, la température du substrat et le degré de cristallinité [40]. Ces variations traduisent la sensibilité des propriétés optiques du CuO aux paramètres technologiques, soulignant l'importance d'un contrôle précis du procédé d'élaboration pour adapter les caractéristiques optiques du film aux exigences spécifiques des dispositifs photovoltaïques.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ou d'un bombardement électronique, le CuO présente un phénomène de luminescence, c'est-à-dire l'émission de photons consécutive à la recombinaison de porteurs de charge excités. Ce comportement luminescent dépend fortement des conditions d'élaboration du matériau, telles que la température de dépôt, la pression partielle d'oxygène et la pureté du précurseur. En fonction de

ces paramètres, différentes bandes de luminescence peuvent être observées : dans l'ultraviolet (UV) et dans le visible, associées soit à l'émission près du bord de bande (NBE), soit à des transitions interbandes ou encore à la présence de défauts structuraux, comme les lacunes d'oxygène et les interstitiels de cuivre. Ces émissions caractéristiques sont représentées sur la figure I.13 [41], illustrant le lien direct entre la structure électronique du CuO et ses propriétés optiques fonctionnelles.

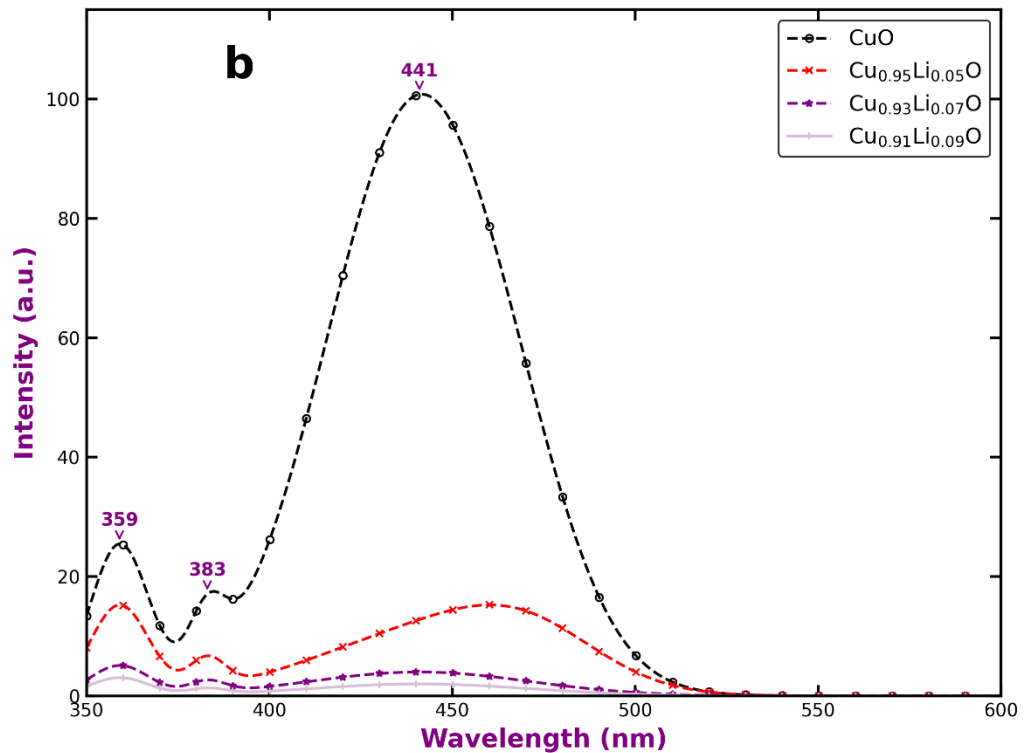


Figure.I.13. Diagramme de photoluminescence de CuO [41].

2.6.2 Les applications de CuO

L'oxyde de cuivre (CuO) a suscité un intérêt considérable au cours des dernières décennies en raison de la combinaison remarquable de ses propriétés physiques, chimiques et économiques. Ce matériau se distingue avant tout par l'abondance naturelle de ses éléments constitutifs, le cuivre et l'oxygène, qui sont largement disponibles dans la croûte terrestre, ce qui en fait une ressource durable et peu coûteuse à exploiter. De plus, le faible coût de production et la toxicité limitée du CuO renforcent son attractivité dans un contexte de recherche de matériaux respectueux de l'environnement et adaptés aux applications industrielles à grande échelle.

Sur le plan structural et chimique, le CuO présente une bonne stabilité thermique et une résistance à la dégradation chimique, ce qui le rend apte à fonctionner dans des conditions sévères de température et de pression. Ses propriétés électrochimiques notables, notamment sa

capacité à participer efficacement à des réactions d'oxydo-réduction, ouvrent la voie à de multiples utilisations technologiques. Grâce à cet ensemble d'atouts, le CuO est aujourd'hui considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour diverses applications avancées telles que la détection de gaz [42], la fabrication de cellules solaires photovoltaïques [43] et la photocatalyse [44], où il agit souvent comme catalyseur actif ou matériau absorbant.

2.6.2.1 Capteur de gaz

L'oxyde de cuivre (CuO) est largement utilisé comme matériau sensible dans les capteurs de gaz en raison de sa nature de semi-conducteur de type P et de sa forte réactivité de surface. Dans ce matériau, les porteurs de charge majoritaires sont les trous, dont la densité varie en fonction des interactions avec les molécules gazeuses adsorbées. Lorsqu'il est exposé à des gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH_3) ou l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ces gaz réagissent avec les espèces d'oxygène adsorbées à la surface du CuO. Cette réaction libère des électrons qui se recombinent avec les trous, entraînant ainsi une diminution de la conductivité électrique du matériau.

Inversement, en présence de gaz oxydants, la concentration en trous augmente, provoquant une élévation de la conductivité. Cette variation réversible de la conductivité permet la détection sélective et rapide de différents gaz. De plus, la morphologie nanostructurée du CuO sous forme de nanoparticules, de nanofils ou de couches minces améliore considérablement la sensibilité du capteur en augmentant la surface active disponible pour l'adsorption. Grâce à cette combinaison de propriétés électroniques et morphologiques, le CuO demeure l'un des matériaux les plus prometteurs pour la détection de gaz réducteurs et toxiques à faible concentration.

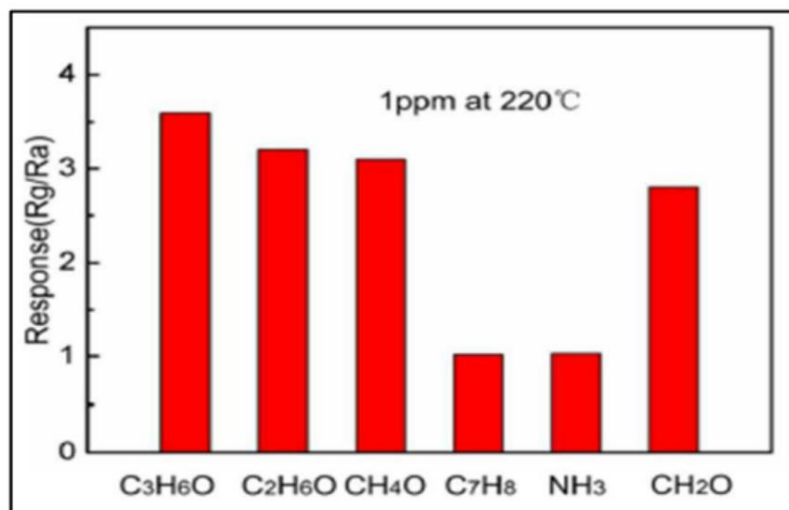


Figure.I.14. Réponse du capteur de nanoparticules de CuO à différents gaz [42].

2.6.2.2 Cellule solaire

La majorité des oxydes semi-conducteurs utilisés dans les dispositifs photovoltaïques agissent comme matériaux absorbants, capables de convertir efficacement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Parmi ces oxydes, on retrouve notamment le CuO, le SnO₂, ainsi que d'autres composés similaires présentant une large gamme de propriétés optoélectroniques adaptées à la conversion solaire. Le CuO se distingue particulièrement comme un matériau hautement prometteur pour les cellules solaires, en raison de sa capacité à absorber une part importante du spectre solaire visible et proche infrarouge, garantissant ainsi une excellente absorption spectrale et une exploitation optimale du rayonnement incident [45].

La technologie photovoltaïque repose sur le principe fondamental de l'effet photovoltaïque, un phénomène dans lequel l'énergie lumineuse sous forme de photons est convertie directement en énergie électrique. Lorsque ces photons frappent la surface d'un matériau semi-conducteur, ils transfèrent leur énergie aux électrons des couches internes, provoquant leur excitation et leur libération. Ces électrons libres se déplacent alors sous l'effet d'un champ électrique interne, générant un courant électrique continu exploitable [46]. Ce mécanisme, simple en apparence mais complexe dans sa mise en œuvre, dépend fortement des caractéristiques structurales et optiques du matériau absorbant, d'où l'intérêt croissant pour le CuO, capable de concilier faible coût, stabilité, et performance énergétique dans les systèmes photovoltaïques de nouvelle génération.

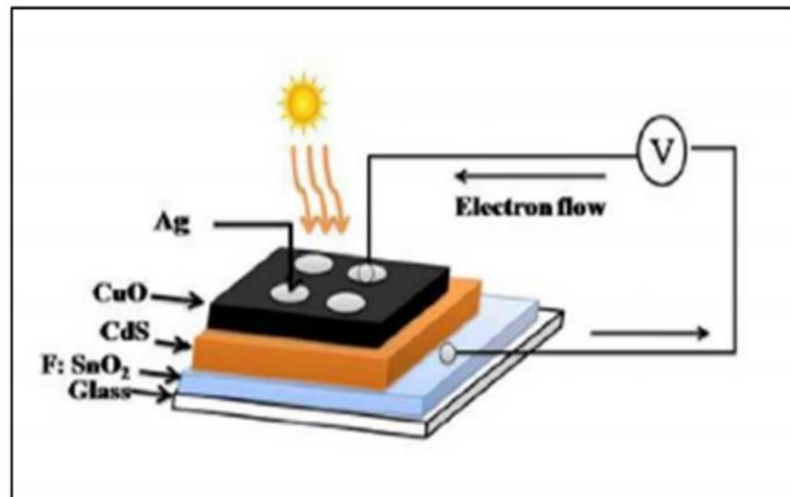


Figure.I.14. Structure: F:SnO₂/CdS/CuO/Ag [43].

2.6.2.3 Photocatalyse

Grâce à sa bande interdite relativement étroite, comprise entre 1,2 et 1,9 eV, l'oxyde de cuivre (CuO) présente une forte capacité d'absorption de la lumière dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Cette caractéristique lui confère un potentiel remarquable en tant que matériau photocatalytique pour des applications environnementales et énergétiques. Sous irradiation lumineuse, les photons possédant une énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite sont absorbés par le matériau, provoquant la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus génère ainsi des paires électron-trou (e^-/h^+), qui constituent les porteurs de charge responsables des réactions photoinduites à la surface du CuO.

Ces porteurs de charge migrent ensuite vers la surface du matériau, où ils participent à des réactions d'oxydo-réduction (redox) essentielles. Les électrons présents dans la bande de conduction peuvent interagir avec l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel, menant à la formation de radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), des espèces hautement réactives capables d'attaquer et de fragmenter des molécules organiques complexes. Parallèlement, les trous (h^+) générés dans la bande de valence possèdent un pouvoir oxydant suffisant pour oxyder les molécules d'eau (H_2O) ou les ions hydroxyles (OH^-), conduisant à la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), également très réactifs. Ces espèces radicalaires agissent de manière synergique pour décomposer les polluants organiques en brisant leurs liaisons chimiques, transformant progressivement ces composés en produits finaux plus stables et inoffensifs tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O).

En raison de ces propriétés photocatalytiques exceptionnelles, le CuO fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du traitement des eaux usées et de la dégradation des contaminants organiques sous lumière visible. Sa capacité à exploiter efficacement le rayonnement solaire, combinée à sa stabilité chimique et à son faible coût, en fait une solution écologique, durable et performante pour la dépollution environnementale et la valorisation énergétique de la lumière [44].

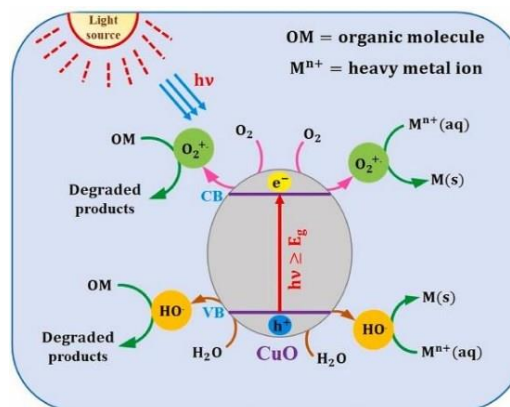


Figure.I.15. Schéma illustratif d'application de CuO dans la photocatalyse [44].

2.7 Les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides constitués d'une matrice principale qu'elle soit polymère, céramique ou métallique dans laquelle sont dispersées des particules nanométriques d'un ou de plusieurs autres matériaux. Cette structuration à l'échelle nanométrique confère au système des interfaces spécifiques et une grande surface de contact entre les phases, ce qui modifie profondément le comportement global du matériau. Grâce à cette organisation fine, les nanocomposites présentent souvent des propriétés améliorées par rapport aux composites classiques, notamment sur les plans mécanique, thermique, électrique, optique et magnétique [47,48].

Ces améliorations résultent principalement de la synergie entre la matrice et les nanoparticules, dont les dimensions, la morphologie et la distribution influencent directement la performance du matériau. De ce fait, les nanocomposites sont aujourd'hui utilisés dans une large variété de domaines, allant de l'électronique avancée (capteurs, transistors, dispositifs optoélectroniques) et l'énergie (photocatalyse, stockage, conversion photovoltaïque), jusqu'aux biomatériaux et à la protection de l'environnement.

Parmi ces systèmes hybrides, le nanocomposite ZnO/CuO a suscité un intérêt particulier en raison de ses excellentes propriétés physico-chimiques. L'association de deux oxydes semi-conducteurs complémentaires permet de former une hétérojonction p-n efficace, favorisant la séparation des charges photogénérées et améliorant ainsi les performances photocatalytiques et photovoltaïques du matériau. Cette combinaison optimise à la fois l'absorption optique, la mobilité des porteurs de charge et la stabilité chimique, faisant du système ZnO/CuO une plateforme prometteuse pour des applications de pointe dans les domaines de l'énergie propre et de la dépollution environnementale.

2.7.1 Les propriétés de nanocomposite ZnO/CuO

Les nanocomposites ZnO/CuO tirent parti des propriétés complémentaires de leurs deux constituants : l'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur de type n, et l'oxyde de cuivre (CuO), un semi-conducteur de type p. L'association de ces deux matériaux conduit à la formation d'une hétérojonction p-n, structure clé qui favorise la séparation efficace des porteurs de charge photogénérés (électrons et trous) sous irradiation lumineuse. Cette configuration réduit significativement la recombinaison des charges et améliore ainsi la durabilité et l'efficacité photocatalytique du système.

La structure cristalline mixte issue de cette combinaison permet non seulement une meilleure mobilité des porteurs de charge mais aussi une synergie électronique entre les deux oxydes, facilitant le transfert des électrons du ZnO vers le CuO. En parallèle, la surface spécifique du nanocomposite ZnO/CuO est généralement plus élevée que celle de chaque

oxyde pris séparément, ce qui accroît le nombre de sites actifs disponibles pour les réactions photocatalytiques. Cette augmentation de la surface réactive se traduit par une amélioration notable des performances dans les processus de dégradation de polluants et de conversion énergétique.

De plus, la combinaison de ZnO et de CuO entraîne une réduction de la largeur de la bande interdite, ce qui élargit la plage d'absorption du matériau vers la lumière visible. Cette propriété permet au nanocomposite d'exploiter plus efficacement le spectre solaire, renforçant ainsi son rendement photocatalytique et photoélectrochimique global [49].

2.7.2 *Les applications de nanocomposite ZnO/CuO*

Les nanocomposites ZnO/CuO constituent une classe de matériaux innovants qui suscitent un intérêt croissant dans de nombreux domaines technologiques, en particulier dans les secteurs de l'énergie et de l'environnement. Leur attrait réside dans la synergie structurale et fonctionnelle résultant de la combinaison entre l'oxyde de zinc (ZnO), un semi-conducteur de type n, et l'oxyde de cuivre (CuO), un semi-conducteur de type p. Cette hétérojonction p-n confère au matériau des propriétés électroniques et photoactives remarquables, optimisant la séparation des charges et élargissant son domaine d'application.

- Stockage d'énergie : Les nanocomposites ZnO/CuO sont employés comme matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion, où ils se distinguent par leur excellente capacité électrochimique, leur stabilité cyclique et leur réversibilité. Ils peuvent atteindre une capacité spécifique avoisinant 400 mAh/g après environ 140 cycles de charge/décharge, démontrant ainsi leur potentiel en tant que candidats prometteurs pour le stockage d'énergie à haute densité [50].
- Photocatalyse : Le nanocomposite ZnO/CuO a également montré une efficacité remarquable dans la dégradation photocatalytique de polluants organiques. Une étude a révélé une dégradation de 90 % du colorant Crystal Violet sous lumière visible, attribuée à la réduction du gap énergétique ajusté à 2,34 eV et à une surface active élevée. Ces caractéristiques permettent une absorption plus efficace de la lumière et une génération accrue de porteurs de charge, améliorant ainsi la performance photocatalytique globale du système [51].
- Détection de gaz : En matière de capteurs de gaz, les nanocomposites ZnO/CuO présentent une sensibilité élevée vis-à-vis de divers gaz tels que l'éthanol, le dioxyde d'azote (NO₂) et l'ammoniac (NH₃). Leur réponse rapide, stable et sélective est

attribuée à la multiplication des sites réactifs sur la surface du matériau ainsi qu'à la mobilité améliorée des porteurs de charge, résultant de la forte interaction entre les deux oxydes [51].

Grâce à cette combinaison unique de propriétés structurales, optoélectroniques et catalytiques, le nanocomposite ZnO/CuO se positionne aujourd'hui comme un matériau multifonctionnel de nouvelle génération, offrant des perspectives prometteuses pour la conversion et le stockage d'énergie, la dépollution environnementale et la détection chimique avancée.

2.8 Les méthodes de synthèse des couches minces

Les couches minces peuvent être élaborées par deux voies basées sur la nature du processus physique ou chimique de dépôt.

2.8.1 Méthode physique

Cette méthode de dépôt de couches minces repose sur le principe de la transformation d'un matériau solide en phase vapeur ou plasma, sous des conditions de très basse pression, puis sur la condensation contrôlée de cette vapeur sur un substrat. Le matériau de départ, initialement sous forme solide (métal, oxyde ou composé semi-conducteur), est soumis à une source d'énergie thermique, électrique ou optique provoquant son évaporation ou sa pulvérisation. Les particules ou atomes ainsi libérés se déplacent dans un environnement sous vide avant de se déposer uniformément sur la surface du substrat, formant une couche mince compacte et homogène.

Ces techniques sont particulièrement appréciées pour leur capacité à produire des films denses, adhérents et de haute pureté, tout en permettant un contrôle précis de l'épaisseur, de la composition chimique, et de la morphologie du dépôt [52]. Elles offrent aussi la possibilité d'ajuster les paramètres de croissance (température du substrat, pression de gaz, puissance d'excitation, etc.) afin d'optimiser les propriétés physiques et optoélectroniques du film en fonction des besoins de l'application.

Parmi les principales techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD), on distingue :

- La pulvérisation cathodique (sputtering) : une méthode reposant sur le bombardement ionique d'une cible solide, provoquant l'éjection de ses atomes vers le substrat.
- L'évaporation thermique : qui utilise la chaleur pour vaporiser le matériau source dans un environnement sous vide.

- L'ablation laser : où un faisceau laser focalisé vaporise localement la surface de la cible pour générer un plasma.
- L'épitaxie : technique de dépôt atomique permettant la croissance ordonnée d'une couche cristalline suivant la structure du substrat.

Ces méthodes sont couramment employées pour la fabrication de films minces fonctionnels dans des domaines tels que la microélectronique, la photovoltaïque, la photonique, et les revêtements protecteurs à haute performance.

2.8.2 *Méthode chimique*

Cette méthode de dépôt chimique repose sur des réactions chimiques contrôlées permettant la formation d'un film mince sur un substrat à partir de précurseurs liquides ou en solution. Contrairement aux procédés physiques, cette approche implique une transformation chimique in situ des espèces précurseurs, qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le matériau souhaité. Le dépôt se fait ainsi couche par couche, garantissant une bonne homogénéité et une excellente adhérence du film.

L'un des principaux avantages de ces méthodes chimiques réside dans leur simplicité de mise en œuvre, leur faible coût, et leur adaptabilité à grande échelle, ce qui en fait des procédés attractifs pour la synthèse de matériaux fonctionnels. De plus, elles permettent un contrôle précis de la stœchiométrie, de la composition chimique, et de la morphologie des films obtenus, tout en offrant la possibilité d'ajuster les paramètres expérimentaux tels que la température, le pH, ou la concentration des réactifs afin d'optimiser la qualité du dépôt.

Parmi les principales techniques de dépôt chimique figurent :

- La méthode de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) : basée sur la décomposition thermique ou catalytique de composés volatils, qui réagissent à la surface du substrat pour former un film solide.
- L'électrodéposition : qui utilise un courant électrique pour réduire des ions métalliques en surface, permettant la croissance contrôlée d'une couche mince conductrice.
- La méthode sol-gel : impliquant la transformation d'une solution colloïdale (sol) en un réseau solide (gel), suivie d'un traitement thermique pour obtenir un film dense et homogène.

- La spray pyrolyse : qui consiste à pulvériser une solution précurseur sur un substrat chauffé, où la décomposition thermique des gouttelettes engendre le dépôt du matériau.

Ces procédés chimiques sont largement employés dans la fabrication de couches minces pour les applications photovoltaïques, catalytiques, optiques et électroniques, grâce à leur flexibilité, leur coût modéré et leur compatibilité avec différents substrats.

2.8.2.1 La méthode Sol-Gel

2.8.2.1.1 Définition et principe

La méthode sol gel est une méthode de synthèse à basse température utilisée pour l'élaboration des matériaux inorganiques, principalement des oxydes métalliques.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Son principe repose sur la transformation contrôlée d'une solution (sol) contenant des précurseurs chimiques (souvent des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R un groupement organique alkyle de formule (C_nH_{2n+1})) en un réseau solide (gel) par des réactions chimiques successives d'hydrolyse et de condensation.

En fonction de précurseurs on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques [53]. Le principe est illustré sur la figure I.16 [52]. Les paramètres qui peuvent influencer le processus sol-gel sont :

- La nature des précurseurs et leurs concentrations
- Effet de catalyseur
- Le PH
- La température (influence sur la vitesse d'hydrolyse)

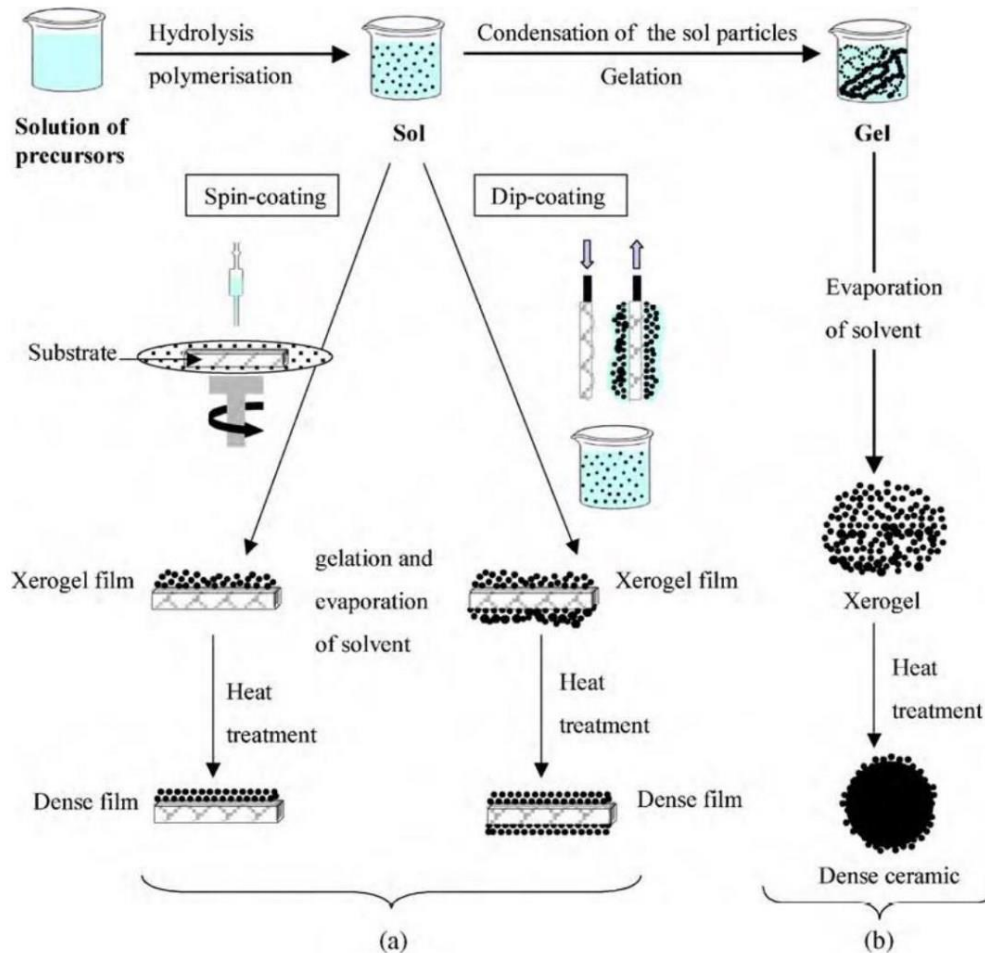
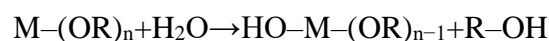


Figure.I.16. Synthèse d'un matériau par voie sol-gel [58].

2.8.2.1.2 Mécanismes réactionnels

Hydrolyse

L'hydrolyse constitue la première étape essentielle du procédé sol-gel, car elle conditionne la nature et la structure du réseau final formé. Au cours de cette réaction, les précurseurs métalliques organiques le plus souvent des alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$, où M représente un métal et R un groupe alkyle réagissent avec l'eau. Cette interaction conduit à la rupture des liaisons métal-oxygène-carbone ($M-OR$) et à la formation de groupes hydroxyles ($-OH$) liés au métal, selon la réaction suivante :



Cette étape d'hydrolyse remplace progressivement les groupes organiques ($-OR$) par des groupes hydroxyles ($-OH$), ce qui rend le système plus réactif et favorise les interactions ultérieures entre les molécules hydrolysées. Le taux d'hydrolyse dépend fortement de plusieurs paramètres tels que le rapport eau/précurseur, le pH du milieu, la température de réaction et la

nature du solvant utilisé. Une maîtrise fine de ces conditions est indispensable pour contrôler la cinétique de réaction, la taille des particules formées, ainsi que la stabilité du sol avant la condensation.

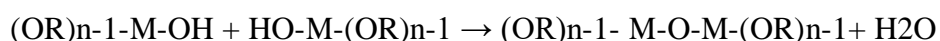
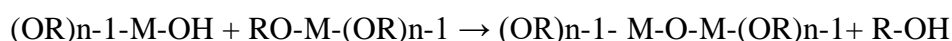
La condensation dans le procédé Sol-Gel

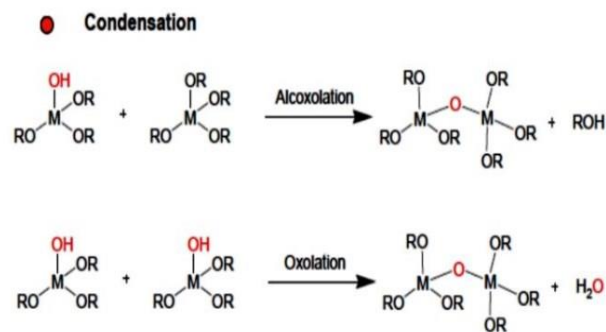
La condensation représente une étape déterminante du procédé sol-gel, puisqu'elle intervient immédiatement après l'hydrolyse et permet la formation d'un réseau solide à partir d'une solution colloïdale. Lors de cette phase, les groupements hydroxyles (–OH) formés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux, soit avec des groupements alcoxy (–OR) encore présents sur les précurseurs. Ces réactions conduisent progressivement à la création de liaisons métalliques-oxygène-métalliques (M–O–M), qui constituent l'ossature du futur matériau.

Deux mécanismes principaux peuvent être distingués. La condensation aqueuse se produit lorsque deux groupements hydroxyles réagissent, libérant une molécule d'eau en parallèle à la formation d'une nouvelle liaison M–O–M. La condensation alcoolique, quant à elle, met en jeu un groupement hydroxyle et un groupement alcoxy, et aboutit à la libération d'une molécule d'alcool. Dans les deux cas, la conséquence directe est l'agrandissement et l'interconnexion des chaînes polymériques au sein du système.

Au fur et à mesure de l'avancement de la condensation, la viscosité de la solution augmente, reflétant la croissance et l'agrégation des structures polymériques. Ce phénomène prépare la transition du sol, de nature liquide colloïdale, vers le gel, caractérisé par un réseau tridimensionnel cohérent. L'intensité et la vitesse de la condensation dépendent fortement de plusieurs paramètres opératoires, tels que le pH, la température, la concentration des précurseurs ou encore la présence de catalyseurs.

Ainsi, la condensation ne constitue pas seulement une étape chimique, mais également un levier essentiel de contrôle des propriétés finales du matériau. Elle détermine en grande partie la densité, la porosité, ainsi que la stabilité mécanique et thermique des oxydes métalliques élaborés par voie sol-gel.





Mécanismes de condensation dans le procédé sol-gel : alcoxo-condensation et oxo-condensation

2.8.2.1.3 la transition sol-gel

La transition sol-gel correspond au passage progressif du système colloïdal liquide (sol) vers un réseau solide tridimensionnel (gel). Ce phénomène marque une étape cruciale du procédé sol-gel, car il traduit la transformation chimicostructurale du milieu, passant d'un état dispersé à un état cohérent et interconnecté.

Au cours de la gélification, les chaînes polymériques issues des réactions de condensation continuent à croître et à s'agréger entre elles, formant progressivement des amas polymériques (clusters). Ces amas s'unissent par des liaisons M–O–M (métal–oxygène–métal), entraînant la formation d'un réseau continu à travers tout le volume du système. À mesure que ces entités s'étendent et se connectent, la viscosité du sol augmente considérablement, traduisant la perte de mobilité du milieu.

Lorsque l'un de ces amas atteint une taille comparable aux dimensions du récipient, la viscosité devient pratiquement infinie : le système ne se comporte plus comme un liquide, mais comme un solide poreux et cohérent. Ce moment correspond au point de transition sol-gel, qui définit la formation du gel à proprement parler [54].

Ce phénomène, illustré sur la figure I.17, marque la naissance d'une structure réticulée stable dont les caractéristiques (porosité, homogénéité, rigidité) dépendent directement des conditions de synthèse : pH, concentration, température, rapport eau/précurseur et vitesse de condensation. La maîtrise de cette transition est donc essentielle pour contrôler la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau obtenu par voie sol-gel.

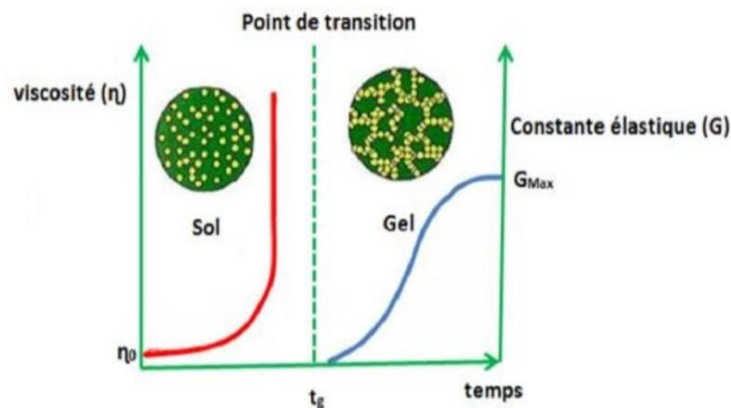


Figure.I.17. Évaluation de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [54].

2.8.2.1.4 Le vieillissement

Le vieillissement correspond à l'ensemble des processus physico-chimiques qui se produisent après la gélification dans le procédé sol-gel. Durant cette phase, le gel formé continue d'évoluer lentement vers un état plus stable, sous l'effet de plusieurs transformations internes affectant sa structure, sa porosité et sa composition. Trois phénomènes principaux caractérisent cette étape :

- La polymérisation supplémentaire : elle correspond à la poursuite des réactions de condensation, entraînant la formation de nouvelles liaisons M–O–M au sein du réseau. Ce mécanisme renforce la cohésion et la rigidité du squelette solide, consolidant ainsi la structure du gel.
- La maturation : ce processus implique des phénomènes de dissolution et de ré-precipitation partielle des espèces constituant le réseau. Il permet une redistribution locale des masses et une réorganisation atomique favorisant une structure plus homogène et thermodynamiquement stable.
- La synérèse (ou transformation de phase) : elle se traduit par une contraction progressive du réseau gélifié, accompagnée de l'expulsion du solvant piégé dans les pores. Cette perte de liquide entraîne un rétrécissement du matériau et une augmentation de sa densité.

Ainsi, le vieillissement joue un rôle déterminant dans la consolidation du réseau du gel et dans l'ajustement de ses propriétés mécaniques, chimiques et texturales. Il conditionne directement la qualité du matériau final obtenu après séchage et traitement thermique [55].

2.8.2.1.5 *Séchage et le recuit*

L'étape du vieillissement est suivie par deux opérations essentielles : le séchage et le recuit, qui déterminent en grande partie la microstructure finale et les propriétés physico-chimiques du matériau obtenu.

□ Séchage

Le séchage a pour objectif d'éliminer le solvant résiduel piégé dans le réseau poreux du gel. Ce processus entraîne souvent un rétrécissement du volume du matériau, pouvant atteindre 5 à 10 %, en raison de la capillarité générée par l'évaporation du liquide. Le contrôle de cette étape est crucial, car une évaporation trop rapide peut provoquer des fissures, des déformations ou une collapsation partielle du réseau poreux.

Il existe principalement deux types de séchage :

- Xérogel (séchage classique) : il consiste à chauffer le gel à température modérée, souvent sous atmosphère contrôlée, afin d'évaporer progressivement le solvant. Ce procédé simple et économique conduit à la formation d'un matériau dense et contracté, appelé xérogel.
- Aérogel (séchage spécifique) : dans ce cas, le solvant est éliminé sous conditions supercritiques de température et de pression, évitant la formation de forces capillaires destructrices. Le matériau obtenu, appelé aérogel, conserve une structure hautement poreuse et légère, caractérisée par une surface spécifique très élevée.

□ Recuit

Le recuit (ou traitement thermique post-séchage) représente la dernière étape du procédé sol-gel. Il poursuit deux objectifs majeurs :

- La densification de la structure, par élimination complète des résidus organiques et des impuretés.
- L'obtention de l'oxyde métallique souhaité, sous une forme cristalline ou amorphe, selon les conditions thermiques appliquées.

La température et la durée du recuit jouent un rôle déterminant : à faible température, on obtient généralement des films amorphes, tandis qu'à haute température (entre 300 °C et 700 °C), la structure devient cristallisée, avec une meilleure stabilité thermique et mécanique [56].

Ainsi, les étapes de séchage et de recuit assurent la consolidation finale du matériau, en fixant ses propriétés morphologiques, texturales et structurales, indispensables à ses performances dans les applications optiques, électroniques et photocatalytiques.

2.8.2.1.6 Les différentes méthodes de dépôt

La méthode de spin coating

Consiste La méthode de spin-coating (ou enduction par rotation) consiste à déposer quelques gouttes de la solution précurseur sur la surface d'un substrat soigneusement nettoyé, puis à soumettre ce dernier à une rotation rapide, généralement comprise entre 500 et 5000 tours par minute. Sous l'effet de la force centrifuge, la solution s'étale de manière uniforme sur toute la surface du substrat, formant un film liquide homogène.

Au cours de cette opération, l'évaporation progressive du solvant entraîne la solidification du dépôt et conduit à la formation d'un film mince régulier. L'épaisseur finale du film dépend principalement de la vitesse de rotation : plus cette vitesse est élevée, plus le film obtenu est fin, en raison d'un étalement et d'une évaporation plus rapides.

Cette technique est largement utilisée pour la préparation de couches minces d'oxydes métalliques, de polymères ou de composés hybrides, grâce à sa simplicité, sa rapidité et sa reproductibilité élevée. Elle permet également d'obtenir des films uniformes sur de grandes surfaces avec un contrôle précis de l'épaisseur et de la texture.

La figure I.18 illustre le principe du dépôt par spin-coating, montrant les différentes étapes de l'étalement, de l'évaporation du solvant et de la formation du film [57].

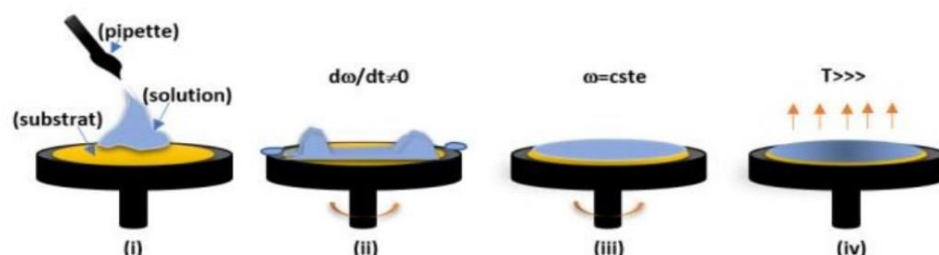


Figure.I.18. Schéma illustratif du dépôt par spin coating [57].

La méthode de dip coating

La méthode de dépôt par trempage-retrait, ou dip-coating, repose sur un procédé simple et efficace permettant la formation de couches minces homogènes sur divers types de substrats. Dans cette technique, le substrat est d'abord immergé dans une solution contenant les précurseurs du matériau à déposer, puis retiré à une vitesse constante et contrôlée. Au cours de cette phase de remontée, une fine couche de sol adhère à la surface du substrat sous l'effet combiné des forces visqueuses et capillaires.

Cette couche liquide subit ensuite un processus de séchage, durant lequel les solvants s'évaporent progressivement, conduisant à la formation d'un film mince, uniforme et compact. La maîtrise de cette étape est cruciale pour éviter les défauts de surface tels que les stries, bulles ou fissures.

L'épaisseur du film obtenu dépend de plusieurs paramètres expérimentaux :

- la vitesse de retrait (plus elle est élevée, plus le film est épais) ;
- la viscosité de la solution (une solution plus concentrée ou plus visqueuse favorise des dépôts plus épais) ;
- la tension de surface et les conditions ambiantes telles que la température et l'humidité, qui influencent le taux d'évaporation du solvant et la régularité du dépôt.

Le dip-coating est particulièrement apprécié pour sa simplicité de mise en œuvre, sa bonne reproductibilité et sa capacité à recouvrir uniformément de grandes surfaces, même sur des substrats de formes complexes. Ces qualités en font une méthode privilégiée dans la fabrication de films minces d'oxydes métalliques, de revêtements protecteurs ou de couches fonctionnelles optiques et électroniques.

La figure I.19 illustre schématiquement le principe du procédé de dépôt par trempage-retrait, en montrant les différentes étapes immersion, retrait, drainage et séchage conduisant à la formation du film [58].

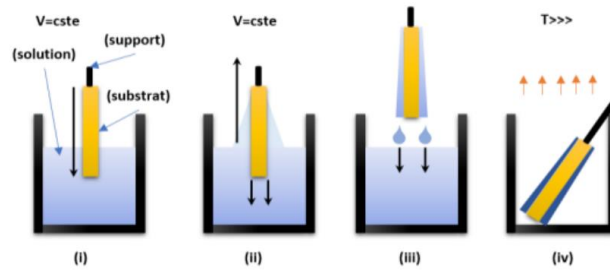


Figure.I.19. Schéma illustratif du dépôt par dip coating [58].

2.8.2.1.7 *Les avantages et inconvénients de la méthode sol-gel*

Tableau I.4 avantages et inconvénients de cette méthode sol-gel

Avantages	Inconvénients
Synthèse à basse température, compatible avec de nombreux substrats	Risque de fissuration lors du séchage ou recuit (à cause de la contraction de la matrice)
Contrôle précis de la composition et de l'homogénéité	Temps de préparation parfois long (étapes de vieillissement, séchage)
Possibilité d'incorporation de dopants, nanoparticules	Fragilité accrue des gels les plus poreux (xérogels, aérogels)
Procédé économique et faible consommation d'énergie	Propriétés finales sensibles aux paramètres opératoires (pH, température, rapports molaires)

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui expliquent son utilisation croissante dans la synthèse de matériaux fonctionnels. Elle permet une synthèse à basse température, rendant le procédé compatible avec une large variété de substrats tels que le verre, les métaux ou les céramiques. Cette technique offre également un contrôle précis de la composition chimique et de l'homogénéité du matériau obtenu, tout en permettant l'incorporation aisée de dopants ou de nanoparticules pour ajuster les propriétés physiques ou optiques. De plus, il s'agit d'un procédé économique, nécessitant une faible consommation d'énergie et peu d'équipements spécialisés, ce qui le rend accessible à l'échelle de laboratoire comme industrielle.

Cependant, cette méthode présente aussi plusieurs inconvénients. Le séchage et le recuit peuvent engendrer des fissurations dues à la contraction de la matrice. Le temps de préparation est souvent long, en raison des étapes de vieillissement et de séchage. Enfin, les gels poreux issus du procédé sont parfois fragiles (xérogels, aérogels), et les propriétés finales du matériau restent très sensibles aux conditions opératoires telles que le pH, la température ou les rapports molaires.

3 Conclusion du Chapitre I

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique consacrée aux semi-conducteurs et plus particulièrement aux oxydes métalliques, en mettant l'accent sur l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (CuO). Ces deux matériaux se distinguent par leurs propriétés structurales, électroniques et optiques complémentaires, qui en font des candidats privilégiés pour de nombreuses applications technologiques. Alors que le ZnO, semi-conducteur de type n, est reconnu pour sa large bande interdite et sa transparence optique, le CuO, semi-conducteur de type p, se démarque par sa capacité d'absorption et sa grande réactivité de surface. Leur association sous forme de nanocomposites ZnO/CuO ouvre ainsi de nouvelles perspectives, notamment en photocatalyse, en détection de gaz ou encore dans les dispositifs photovoltaïques.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'importance des méthodes de synthèse, en particulier la méthode sol-gel, qui permet d'élaborer des couches minces avec un bon contrôle de la composition et de la morphologie. Grâce à sa simplicité et à son faible coût, cette technique reste l'une des plus prometteuses pour développer des matériaux adaptés aux besoins actuels en énergie, en environnement et en électronique.

En somme, cette revue théorique constitue une base solide pour la compréhension des mécanismes mis en jeu et prépare l'étude expérimentale qui suivra. Elle souligne le rôle central des oxydes métalliques dans la recherche de solutions innovantes et durables face aux défis technologiques modernes.

Références chapitre I

[1] S. Benramache, thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2012.

- [2] F. Rahal, mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf - M'sila, 2009.
- [3] N. Al Armouzi, élaboration et caractérisation des hétérojonctions à base des oxydes de cuivre et de zinc par la méthode sol-gel : Cas de CuO/ZnO pour des applications photovoltaïques, thèse de Doctorat, Université Beni Mellal-Maroc, 2019.
- [4] S. Bergoug, thèse de doctorat, Université de Ouargla, 2024.
- [5] H. Benzarouk, thèse de doctorat, université d'Annaba, 2013.
- [6] S. Mehadjebi, mémoire de Magister, Université de mentouri-Constantine, 2015.
- [7] A. Ohtomo, Structure and optical properties of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O superlattices. Applied Physics Letters, 75(7): p. 980-982, 1999.
- [8] S. Brochen, Electrical properties of ZnO single crystal Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Université de Grenoble, 2012.
- [9] U. Özgür, A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 4: p. 98, 2005.
- [10] C. Jagadish and S.J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, 2006.
- [11] L. Ghalmi, étude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO, mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algerie, 2018.
- [12] Z. Achour, D. Bouakaz, réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO : effet du dopage, mémoire Master, Université de larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi, algerie, 2019.
- [13] N. Srinivasan, C. Rangasami. Synthesis structure and optical properties of zinc oxide nanoparticles. International Journal of Applied Engineering Research, ISSN 0973-4562 Vol. 10 No.67, 2015.
- [14] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 15019. Viii, 16, 17, 2000
- [15] A. Dahmouni, S. Gherbi, élaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD), mémoire Master, Université de Tizi-Ouzou, algerie, 2013.

- [16] A. Bedia, thèse de Doctorat, Université de Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen, 2015.
- [17] S. Benzitouni, étude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques ZnO, thèse Doctorat, Université d'Oum el bouaghi, algerie, 2018.
- [18] A. Elkaiem, contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, mémoire de Magister, université de Constantine, algerie, 2015.
- [19] P. Marotel, spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2011.
- [20] A.B. Djuriscic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, Prog. Quant. Electron. 34 . 191, 2010
- [21] A. MAHROUG, thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2015.
- [22] A. Ashrafi, C. Jagadish, J. Appl. Phys. 102 . 071101, 2007
- [23] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow, Phys. Rev. B 72 . 085206, 2005
- [24] D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djuriscic, Z.T. Liu, M.H. Xie, S.L. Shi, S.J. Xu, W.K. Chan, Appl. Phys. Lett. 85 . 1601, 2004
- [25] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, J. Appl. Phys. 42 . 481, 2003
- [26] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, J. Appl. Phys. 105 . 013502, 2009
- [27] H. Bouchebbah, K. Rabiai, caractérisations de nanostructures de ZnO élaborées à différentes pressions et températures, mémoire de Master, Université de Bejaia, 2021
- [28] Gérald. FERBLANTIER, Alain. FOUCARAN, « Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques », CEM2 CNRS, 2007
- [29] J.Y. LEE, J.H. LEE, H.S. KIM, C.-H. LEE, H. -S. AHN, H.K. CHO, Y.Y. KIM, B.H. KONG, H.S. LEE, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », Thin Solid Films, pp. 5157-5160, 517, 2009
- [30] A. Altaweel. Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique. thèse de Doctorat, 2014

- [31] C. Gattinoni and A. Michaelides, Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides, arXiv:1508.01005v1 [cond-mat. mtrl-sci] 5 Aug, 2015
- [32] K. Arezki et B. Athmane, mémoire de Master, Université A. mira - Bejaïa, 2012
- [33] 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 Doctorat,” l’Université Aix Marseille et de l’Université de Carthage, 2013
- [34] O. Madelung Semiconductors : data handbook. Berlin; New York: Springer, 2004
- [35] K. Zekouda, élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol gel, mémoire de Master, Université de Blida, 2021
- [36] Zahra Saud Abed, Synthesis of nanostructure CuO thin films doped with Ag by magnetron sputtering plasma as an acetone vapor sensor, memoire de Master, Université de Karbala-Iraq, 2021
- [37] Wu DX, Zhang QM, Tao M. Phys Rev B: Condens Matter ;73:235206, 2006
- [38] M. Kidwai, S. Bhardwaj, R. Poddar, C-Arylation reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions, Beilstein journal of organic chemistry, 6 .35, 2010
- [39] Sihag S, Dahiya R, Rani S, Berwal P, Jatrana A, Sisodiya A. K, ... & Kumar V. Low ppm NO₂ detection through advanced ultrasensitive copper oxide gas sensor. *Discover Nano*, 19(1), 107, 2024
- [40] S. Refice, mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf - M’sila, 2018
- [41] D. Dadoo, production et application des nanostructures d’oxyde de cuivre, thèse doctorat, Université de Trento- Italie, 2010
- [42] H. Absike, étude théorique et expérimentale des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques d’oxyde de cuivre CuO, thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Rabat, 2019
- [43] Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, Fujitsuka M, Majima T . A nanocomposite super structure of metal oxides with effective charge, 2014
- [44] Sibhatu A. K, Weldegebrical G. K, Sagadevan S, Tran N. N, & Hessel V. Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation. *Chemosphere*, 300, 134623, 2022

- [45] LC Olsen, RC Bohara, MW Urie *App Phys Lett* 34 47-50,1979
- [46] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal. *Materials Research Bulletin*. Vol 109, Pages 1-9, 2018
- [47] M. Ricaud, et O. Witschger, "Les nanomatériaux, 2012
- [48] S. Chaoui, thèse de Doctorat, Université de ferhat abbas- Sétif, 2006
- [49] Qamar, M. T., Aslam, M., Ismail, I. M., Salah, N., & Hameed, A. Synthesis, characterization, and sunlight mediated photocatalytic activity of CuO coated ZnO for the removal of nitrophenols. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), 8757-8769, 2015
- [50] R. Meherhera, élaboration et caractérisation des nanocomposites ZnO-CuO pour application stockage d'énergie, 2022
- [51] Shinde R. S, Khairnar S. D, Patil M. R, Adole V. A, Koli P. B, Deshmane V. V, ... & Patil A. V. Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposites as an effective photocatalyst and gas sensor for environmental remediation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(3), 1045-1066, 2022
- [52] O. Mahroug, Effet du solvant sur les propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc : élaboration et caractérisation, mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf - M'sila, 2021
- [53] U. Claude, B. Lyon, and M. R. Grousson, pp, 1–163, 2023
- [54] R. Brahmi, N. Belaïde, synthèse et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Fe obtenues par voie Sol-Gel, mémoire de Master, Université Larbi Tebessi - Tébessa, 2017
- [55] K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia, 2010
- [56] G. Samira et D. Sara, étude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pures et dopées par Ag préparées par sol-gel, mémoire de Master, Université Larbi ben Mhidi Oum El Bouaghi, p.30, 2018
- [57] T. Saidani, élaboration et caractérisation de couches minces ZnO, thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2017

[58] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi, 2018

Chapitre II : Synthèse et Techniques de caractérisation

1. Introduction du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'ensemble des étapes nécessaires à l'élaboration des films minces à base d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de cuivre (CuO) ainsi que des nanocomposites ZnO/CuO déposés sur des substrats en verre. Ces étapes comprennent la préparation minutieuse des substrats, la formulation des différentes solutions précurseurs, la déposition des couches minces par la méthode sol-gel spin coating, suivie du séchage et du traitement thermique (recuit) visant à améliorer la cristallinité et la stabilité des films obtenus. Deux rapports de composition distincts ont été étudiés pour les nanocomposites, à savoir 70 % ZnO / 30 % CuO et 50 % ZnO / 50 % CuO, afin d'évaluer l'influence de la proportion de chaque oxyde sur les propriétés finales des matériaux.

Par la suite, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre afin d'analyser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces élaborées. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de déterminer la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites (D), la densité de dislocation (δ) ainsi que les microdéformations internes (ϵ), fournissant ainsi des informations précieuses sur la qualité cristalline et la nature des phases présentes. La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour examiner la morphologie de surface et évaluer la rugosité moyenne, offrant une vision claire de la topographie et de l'homogénéité des couches. Enfin, la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) a servi à étudier le comportement optique des films, notamment leurs propriétés d'absorbance et la détermination du gap optique, indicateur essentiel pour des applications optoélectroniques.

En dernier lieu, les couches minces préparées ont été exploitées dans le domaine de l'électrochimie afin d'évaluer leurs performances électrochimiques. Plusieurs techniques ont été employées, telles que la voltampérométrie cyclique (CV), la charge-décharge galvanostatique (GCD), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ainsi que des tests de stabilité, permettant de caractériser le comportement capacitif et la durabilité des matériaux élaborés.

2 Différentes étapes d'élaboration des couches minces

2.1 Choix et préparation des substrats

Le choix et la préparation des substrats constituent une étape déterminante dans le processus d'élaboration de couches minces de haute qualité. En effet, une bonne adhérence de la solution déposée au substrat est indispensable pour obtenir des films homogènes, continus et exempts de défauts. Par ailleurs, une préparation rigoureuse permet d'éviter toute contamination indésirable susceptible

d'altérer les propriétés structurales, morphologiques ou optiques des couches, notamment lors des traitements thermiques ultérieurs (séchage et recuit). Le choix du type de substrat dépend étroitement des propriétés physico-chimiques du couple substrat/matériau. La nature (isolante, semi-conductrice ou conductrice) ainsi que l'état de surface du substrat influencent de manière significative la microstructure, l'adhérence et la qualité cristalline du dépôt. Ainsi, un substrat isolant tel que le verre est souvent privilégié pour les applications optiques, tandis qu'un substrat microcristallin en silicium convient davantage aux dispositifs électroniques, et qu'un substrat conducteur, tel que l'oxyde d'indium-étain (ITO), est utilisé pour des applications nécessitant une transparence optique combinée à une conductivité électrique élevée.

Dans le cadre de ce travail, le substrat choisi est une lame de verre de type microscope, d'une épaisseur d'environ 1 mm (figure II.1). Ce choix se justifie par sa transparence optique, sa stabilité thermique, sa surface lisse et sa compatibilité avec la technique de dépôt par sol-gel spin coating, garantissant ainsi la formation de couches minces uniformes et bien adhérentes.

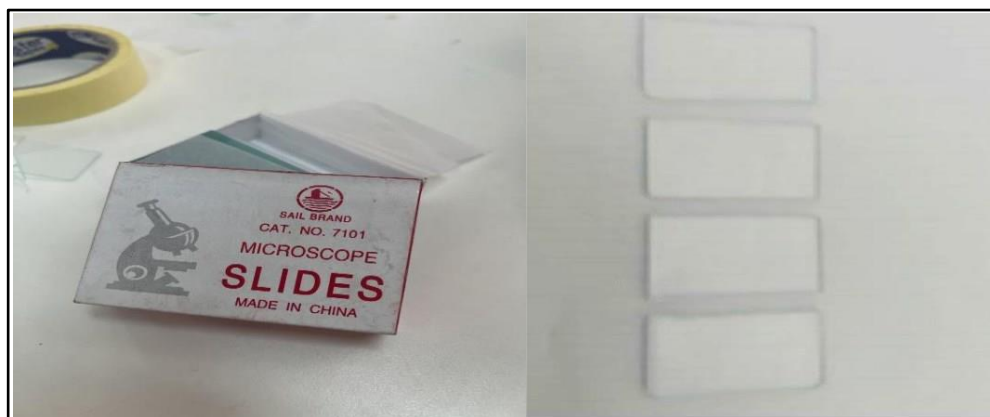


Figure.II.1. Substrats en verre utilisés

Le substrat en verre, de nature amorphe, est largement reconnu pour sa compatibilité avec la caractérisation des films minces. Son absence d'ordre cristallin évite toute interférence avec la structure cristalline du matériau déposé, ce qui en fait un support idéal pour les études structurales et optiques. De plus, le verre présente plusieurs avantages pratiques : il est facilement disponible, peu coûteux, chimiquement stable et thermiquement résistant, ce qui en fait un matériau de choix pour de nombreuses applications en science des matériaux.

Afin de garantir la propreté des échantillons et d'éviter toute contamination susceptible d'affecter l'adhérence ou la qualité du dépôt, un protocole rigoureux de nettoyage des substrats en verre a été suivi. Ce nettoyage vise à éliminer les impuretés organiques, les poussières et les

résidus susceptibles de perturber la formation de couches homogènes. Les étapes de ce protocole sont les suivantes :

- Les substrats en verre sont d'abord découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant afin d'obtenir les dimensions souhaitées.
- Ils sont ensuite soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer les particules superficielles.
- Les substrats sont immergés dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes afin de détacher les impuretés adhérentes et les contaminants organiques.
- Après cette étape, ils sont placés dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) pendant 10 minutes pour éliminer les éventuelles traces métalliques et oxydes de surface.
- Un nouveau rinçage à l'eau distillée est effectué pour éliminer tout résidu acide.
- Enfin, les substrats nettoyés sont soigneusement séchés et conservés dans un environnement propre, à l'abri de toute poussière ou impureté, jusqu'à leur utilisation.

Ce protocole de nettoyage garantit une surface parfaitement propre et réactive, favorisant ainsi une bonne mouillabilité et une adhérence optimale de la solution lors du dépôt des couches minces.

2.2 Préparation des solutions

2.2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques de base employés pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO), d'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que des nanocomposites ZnO/CuO ont été soigneusement sélectionnés en fonction de leur pureté, de leur compatibilité chimique et de leur rôle dans la formation du sol. Ces réactifs jouent chacun un rôle précis dans le processus sol-gel, garantissant la stabilité de la solution et la qualité finale des couches déposées.

Les principaux composés utilisés sont les suivants :

- **Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn$)** : utilisé comme précurseur de l'oxyde de zinc (ZnO). Il constitue la source principale d'ions Zn^{2+} nécessaires à la formation du réseau cristallin du ZnO après le processus de recuit.
- **Acétate de cuivre monohydraté ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$)** : agit comme précurseur de l'oxyde de cuivre (CuO). Il fournit les ions Cu^{2+} qui participent à la formation de la phase CuO lors de la décomposition thermique.
- **Monoéthanolamine (MEA)** : sert de stabilisant chimique et de complexant. Son rôle consiste à maintenir les ions métalliques en solution, à réguler le pH et à prévenir la

précipitation prématurée des hydroxydes métalliques. Elle contribue également à la viscosité adéquate du sol, essentielle pour un dépôt uniforme par spin coating.

- **Éthanol (C₂H₅OH)** et **propanol (C₃H₇OH)** : utilisés comme solvants organiques pour dissoudre les précurseurs et homogénéiser la solution. Leur volatilité contrôlée permet un étalement uniforme du sol sur le substrat et facilite le séchage progressif lors de la formation du gel.

L'ensemble de ces produits chimiques, de haute pureté, a été utilisé dans des proportions soigneusement ajustées afin d'obtenir des solutions stables et homogènes, propices à la formation de films minces uniformes et bien cristallisés après recuit.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces réactifs sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau.II.1. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (C°)	Densité à 20°C	Apparence	Formule chimique
Acétate de Zinc	183	237	1.74	Poudre Blanc	C ₄ H ₆ O ₄ Zn
Acétate de Cuivre	199.65	115	1.88	Poudre Vert-Bleu	Cu(CO ₂ CH ₃) ₂ .H ₂ O
Monoéthanolamine (MEA)	61.08	10	1.01	Liquide Incolore	NH ₂ -C ₂ H ₄ -OH)
Ethanol	46.08	-114	0.789	Liquide Incolore	C ₂ H ₅ OH
Propanol	60.10	-89	0.785	Liquide Incolore	C ₃ H ₇ OH

2.2.2 Procédure de préparation des solutions

La préparation de la solution d'oxyde de cuivre (CuO) d'une molarité de 0.15 mol/l a été réalisée, par dissolution de 0.89 g de l'acétate de cuivre dans le solvant de 30 ml de propanol et en ajoutant 0.3ml de monoéthanolamine (MEA) dans un bécher.

Et nous avons préparé une solution d'une molarité de 0.25 mol/l d'oxyde de zinc en mélangeant dans un bécher l'acétate de zinc (1.376g) dans le solvant éthanol (30 ml) et (0.458 g) de MEA. Pour augmenter la solubilité de l'acétate de cuivre dans le solvant propanol et la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant d'éthanol, les deux béchers sont bien agités par un agitateur magnétique en continue avec une vitesse modérée à $T=70^{\circ}$ pendant 60 minutes. Pour éviter toute sorte de contamination et de l'évaporation de propanol et de l'éthanol on a recouvert les deux béchers par un parafilm pendant l'opération de l'agitation. Puis les deux solutions sont ensuite maintenues dans l'appareil ultrason pendant 10 minutes à 50°C . le montage expérimental utilisé est représenté sur la figure II.2.



Figure.II.2. Montage expérimental utilisé

Et pour la réparation des nanocomposites ZnO/CuO, effectivement deux rapports ont été préparés, le premier en mélangeant 70% de la solution d'oxyde de zinc (ZnO) avec 30% de la solution d'oxyde de cuivre (CuO) et l'autre en mélangeant 50% de ZnO avec 50% de CuO. Les deux mélanges préparés ont été agités à 70 ° C pendant 1 heure, puis filtrés à l'aide d'un papier filtre pour éliminer les particules non dissoutes.

La figure II.3 représente le schéma expérimental utilisé



Figure.II.3. Schéma expérimental utilisé

2.3 Procédure de dépôt des couches minces

La procédure de dépôt des couches minces intervient immédiatement après les étapes de préparation des solutions et de nettoyage des substrats. Le dépôt est réalisé à l'aide d'un dispositif de

spin coating (figure II.4), une technique largement utilisée pour l'obtention de films minces homogènes, réguliers et bien adhérents.

Le principe du spin coating repose sur l'étalement d'une solution liquide sur un substrat en rotation rapide. Dans notre cas, la solution préparée est déposée à l'aide d'une micropipette au centre du substrat en verre soigneusement nettoyé et séché. Le substrat est fixé sur un plateau rotatif horizontal, garantissant une parfaite stabilité durant le dépôt.

Une fois la goutte déposée, le système est mis en rotation à une vitesse contrôlée de **2800 tours par minute (tr/min)** pendant **60 secondes**. Sous l'effet de la force centrifuge, la solution s'étale uniformément sur toute la surface du substrat, tandis que l'excédent est éjecté vers les bords. La combinaison de la vitesse de rotation, du temps de dépôt et de la viscosité de la solution détermine directement l'épaisseur et l'uniformité du film obtenu.

Cette technique présente plusieurs avantages : elle permet un excellent contrôle de l'épaisseur des couches, une grande homogénéité sur de larges surfaces, une consommation réduite de solution et une bonne reproductibilité des résultats. De plus, elle est compatible avec différents types de substrats et s'intègre aisément dans les procédés de fabrication à bas coût des matériaux sol-gel.



Figure.II.4. Schéma de procédure dépôt

2.4 Le séchage des couches déposées

Cette étape intervient immédiatement après la procédure de dépôt des couches et représente une phase cruciale pour garantir la qualité finale des films obtenus. Le séchage correspond à l'élimination des solvants résiduels piégés dans la structure du matériau, principalement par diffusion à travers les pores. Si cette étape est négligée ou mal contrôlée, les couches peuvent présenter des défauts tels que des fissures, une mauvaise adhérence au

substrat ou encore des variations d'épaisseur, ce qui compromettrait la reproductibilité et les performances des échantillons.

Dans notre cas, les couches déposées ont été soumises à un traitement thermique à **250 °C pendant 10 minutes**, condition choisie pour assurer une évaporation rapide et complète des solvants tout en évitant une dégradation de la structure du matériau. Pour réaliser ce séchage, nous avons utilisé une étuve de type **MEMMERT** (figure II.5), connue pour sa précision dans le contrôle de la température et la régularité de l'atmosphère interne, ce qui permet d'obtenir un séchage homogène sur l'ensemble des échantillons.

Enfin, afin de garantir une meilleure compacité et une stabilité accrue des couches, le processus de dépôt suivi du séchage a été répété une seconde fois. Ainsi, chaque échantillon a été constitué de **deux couches successives**, séchées dans les mêmes conditions, ce qui permet d'obtenir des films plus denses, mieux adhérents et présentant moins de porosité résiduelle.



Figure.II.5. Etuve utilisée lors le séchage

2.5 Le recuit des couches minces

Après l'étape de séchage, le traitement thermique, souvent appelé recuit, représente une phase déterminante dans le procédé d'élaboration des couches minces d'oxydes métalliques. Cette opération vise à transformer le dépôt amorphe ou semi-cristallin obtenu après le séchage en un film bien cristallisé, dense et adhérent au substrat. Le recuit permet principalement d'éliminer les résidus organiques et les solvants restants issus de la solution sol-gel initiale, de densifier le matériau et de favoriser la formation de la phase cristalline désirée [1]. En outre, il contribue à améliorer la cohésion interne du film et à réduire les défauts structuraux tels que les vides, les porosités ou les microfissures qui peuvent se développer durant le séchage.

L'influence du traitement thermique sur les propriétés finales des couches minces est considérable. En effet, la température, la durée et la vitesse de montée en température déterminent directement la taille des cristallites, la texture, la rugosité de surface, ainsi que la stabilité thermique du

matériau. Une température trop basse peut conduire à une cristallisation incomplète, tandis qu'une température trop élevée risque de provoquer la dégradation du film ou la détérioration du substrat. Ainsi, un compromis doit être trouvé pour obtenir des couches présentant à la fois une bonne cristallinité et une adhérence optimale.

Dans le cadre de ce travail, le recuit des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de cuivre (CuO) et des nanocomposites ZnO/CuO a été effectué dans un four à moufle de marque NABERTHERM (figure II.6). Les échantillons ont été portés à une température de 500 °C pendant une durée de 60 minutes. Ce choix de paramètres expérimentaux a été motivé par la nécessité d'assurer une décomposition complète des précurseurs organométalliques tout en évitant la déformation du substrat en verre. Ce traitement thermique favorise la cristallisation des oxydes sous forme stable, améliore la compacité et la continuité des films, et confère aux couches minces des propriétés structurales, optiques et électrochimiques adaptées à leur utilisation dans diverses applications fonctionnelles, notamment dans le domaine de l'énergie et des capteurs.



Figure.II.6. Le four utilisé pour le recuit

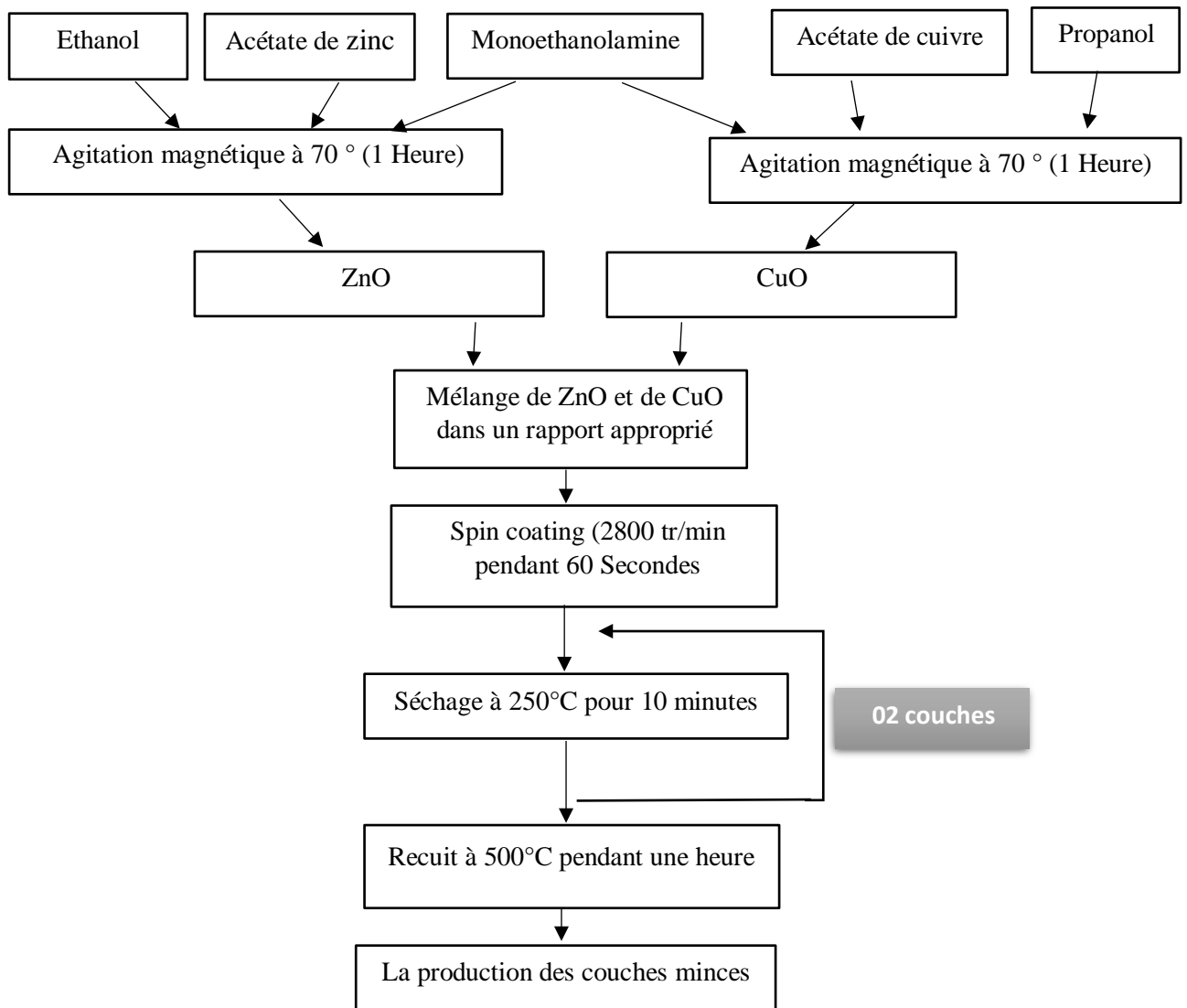


Figure.II.7. Schéma représente les étapes d'élaboration des couches minces des nanocomposites ZnO/CuO par le procédé sol gel- spin coating

3 La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été menées à l'aide d'un système classique à trois électrodes, monté dans une cellule électrochimique hermétiquement fermée afin d'éviter toute contamination ou évaporation de l'électrolyte (figure II.8). Ce type de montage est couramment utilisé pour les mesures électrochimiques, car il permet un contrôle précis du potentiel appliqué et une mesure fiable du courant généré. Il se compose d'une électrode de référence, d'une contre-électrode et d'une électrode de travail, chacune jouant un rôle bien défini dans le fonctionnement du système.

L'**électrode de référence** utilisée dans ce travail est une électrode calomel saturée (ECS). Elle assure une valeur de potentiel stable et reproductible, indépendante du courant

circulant dans la cellule. Cette stabilité est essentielle pour la comparaison des potentiels d'électrode mesurés lors des cycles de voltampérométrie et des tests de charge-décharge. L'ECS est particulièrement adaptée aux mesures effectuées en milieu aqueux, notamment avec des électrolytes basiques tels que le KOH.

La **contre-électrode** est constituée d'une plaque de platine, choisie pour sa grande conductivité électrique, sa résistance à la corrosion et son inertie chimique. Elle est placée parallèlement à l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène des lignes de courant dans l'électrolyte. Son rôle principal est de compléter le circuit électrique en permettant le passage du courant sans interférer dans les réactions électrochimiques se produisant sur l'électrode de travail.

Enfin, l'**électrode de travail** correspond aux couches minces élaborées au préalable : ZnO, CuO ainsi que les nanocomposites ZnO/CuO dans les rapports 70 % ZnO / 30 % CuO et 50 % ZnO / 50 % CuO. C'est sur cette électrode que se produisent les phénomènes électrochimiques étudiés, tels que les réactions d'oxydoréduction et le stockage de charge. Sa surface active, sa conductivité et sa porosité influencent directement la performance électrochimique globale du système.

Ce montage expérimental, combiné à l'électrolyte KOH 1 M, permet ainsi une analyse précise du comportement électrochimique des matériaux testés dans différentes conditions de fonctionnement.

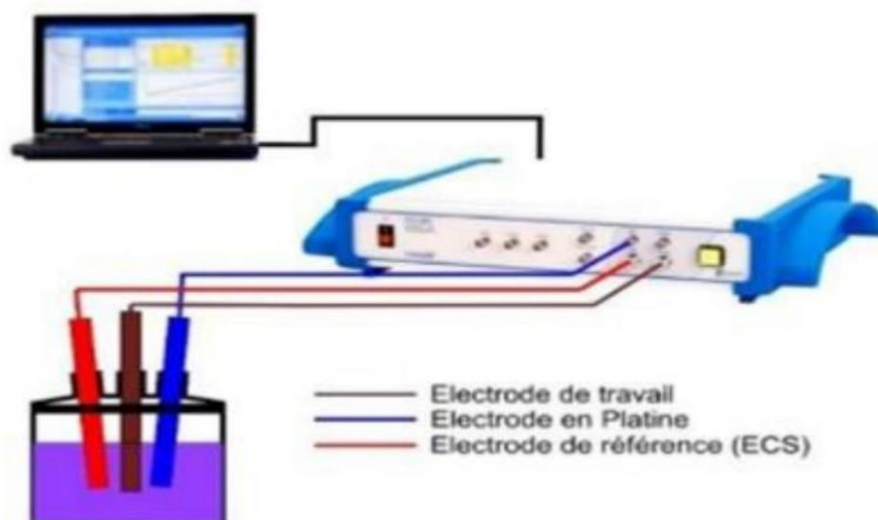


Figure.II.8. Schéma illustratif d'un système électrochimique [2]

4 Electrolyte

Le choix de l'électrolyte constitue une étape fondamentale dans la conception et le fonctionnement des dispositifs électrochimiques, car il influence directement les performances globales du système. En effet, la nature et la stabilité thermodynamique de l'électrolyte déterminent non seulement la quantité d'énergie pouvant être stockée dans la cellule, mais également la rapidité avec laquelle cette énergie peut être libérée [3]. Un électrolyte adéquat doit présenter une large fenêtre de stabilité électrochimique, une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une compatibilité chimique avec les matériaux des électrodes et le séparateur utilisé. De plus, il doit assurer un transfert d'ions rapide et réversible tout en minimisant les pertes énergétiques et la dégradation des électrodes lors des cycles de charge et de décharge.

En général, trois grandes familles d'électrolytes sont utilisées dans les condensateurs électrochimiques et les supercondensateurs :

- **Les électrolytes aqueux**, qui offrent une conductivité ionique élevée, un faible coût et une grande sécurité d'utilisation. Cependant, leur principale limitation réside dans leur faible fenêtre de potentiel (environ 1,2 V), imposée par la décomposition de l'eau.
- **Les électrolytes organiques**, qui permettent d'atteindre des tensions de fonctionnement plus élevées (jusqu'à 2,7 – 3 V) grâce à leur large stabilité électrochimique. Néanmoins, ils présentent souvent une conductivité ionique plus faible, une volatilité plus importante et une toxicité accrue.
- **Les liquides ioniques**, considérés comme des électrolytes de nouvelle génération, combinent une grande stabilité thermique et électrochimique avec une non-volatilité. Ils sont toutefois coûteux et leur viscosité élevée peut limiter le transport ionique.

Dans le cadre de ce travail, l'électrolyte choisi est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (**KOH**) de concentration **1 M**. Ce choix s'explique par la forte conductivité ionique du KOH, sa compatibilité avec les oxydes métalliques tels que ZnO et CuO, ainsi que sa stabilité chimique dans les conditions expérimentales employées. Cet électrolyte permet donc d'assurer un bon équilibre entre performance électrochimique, sécurité et reproductibilité des mesures.

5 Les techniques de caractérisation

5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

5.1.1 Le principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse essentielle pour l'étude des matériaux cristallins, en particulier dans le domaine des nanostructures semiconductrices. Il s'agit d'une technique **non destructive**, permettant d'obtenir une large gamme d'informations relatives à la structure interne du matériau sans altérer son intégrité physique. Grâce à la DRX, il est possible de déterminer la **structure cristalline**, les **paramètres de maille**, la **taille moyenne des cristallites**, la **distribution atomique** au sein de la maille unitaire, ainsi que la **composition chimique** et la **pureté de phase** des échantillons, qu'il s'agisse de poudres, de matériaux massifs ou de films minces. Outre ces aspects structuraux, la diffraction des rayons X permet également d'évaluer d'autres caractéristiques importantes telles que **l'orientation préférentielle des plans cristallins**, la **qualité cristalline**, les **défauts structuraux** (dislocations, microdéformations, contraintes internes), ainsi que l'existence éventuelle de **phases secondaires**. Ces informations sont cruciales pour comprendre la corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés optiques, électriques ou électrochimiques.

Le principe de la DRX repose sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X collimaté, de longueur d'onde λ (exprimée en nanomètres), avec les plans atomiques d'un cristal. Lorsque ces plans sont régulièrement espacés d'une distance interréticulaire d , les ondes réfléchies peuvent interférer de manière constructive si elles satisfont la **condition de Bragg**, exprimée par la loi suivante :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(\text{II.1}) [4]$$

où

n est l'ordre de diffraction (un entier positif)

λ la longueur d'onde du rayonnement

d la distance entre les plans cristallins

θ l'angle d'incidence du faisceau.

Chaque matériau cristallin présente ainsi un **motif de diffraction caractéristique**, souvent appelé « empreinte structurale », qui permet son identification précise. L'analyse du diagramme de diffraction, obtenue après interaction du faisceau de rayons X avec l'échantillon, constitue donc une étape fondamentale pour confirmer la formation et la phase cristalline des couches minces élaborées.

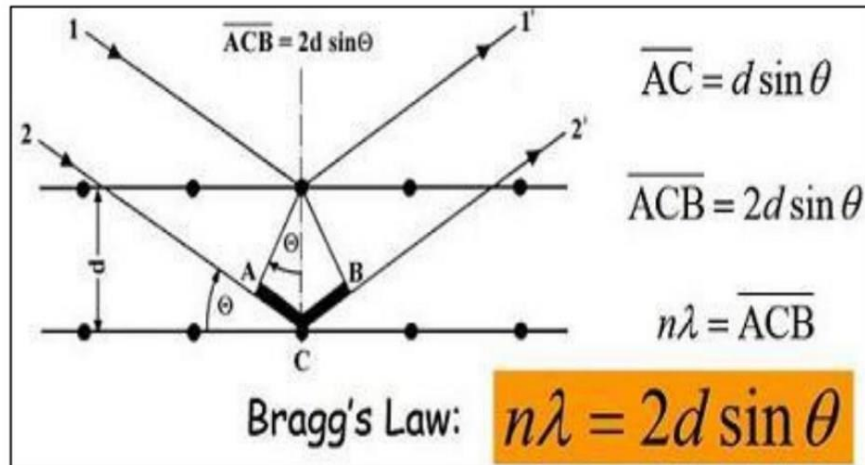


Figure.II.9. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X (loi de Bragg) [4]

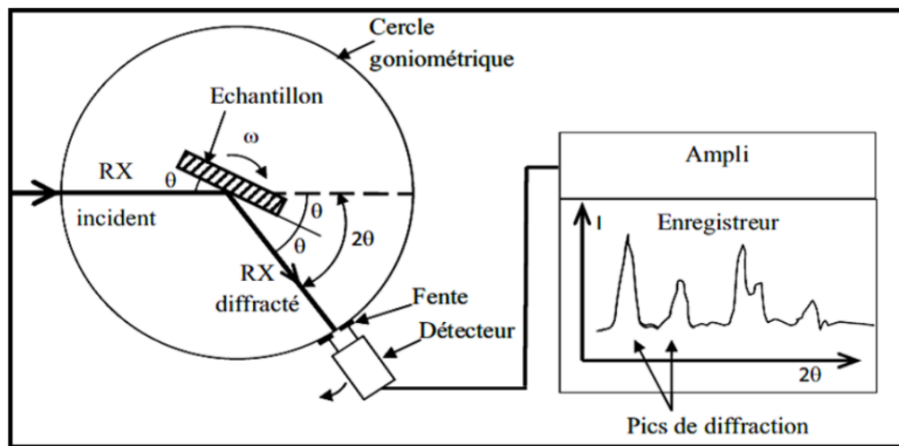


Figure.II.10. Schéma illustratif de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [5]

5.1.2 Les paramètres de maille

La relation entre les paramètres de maille (a , b et c) et la distance interréticulaire d_{hkl} joue un rôle fondamental dans la compréhension de la structure cristalline d'un matériau. Cette distance interplanaire, qui correspond à l'écartement entre deux plans atomiques successifs dans le réseau cristallin, peut être déterminée à partir des positions angulaires des pics de diffraction observés sur le diffractogramme de rayons X. Ainsi, l'analyse précise du positionnement et de l'intensité de ces pics permet d'identifier le système cristallin du matériau étudié (cubique, tétragonal, hexagonal, orthorhombique, monoclinique, etc.) et de calculer les paramètres de maille correspondants.

Les différentes structures cristallines possèdent des relations géométriques spécifiques reliant d_{hkl} aux paramètres de maille (a, b, c) et aux indices de Miller (h, k, l). Ces relations découlent directement de la géométrie du réseau de Bravais et de la symétrie du cristal.

Pour une **structure hexagonale**, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la relation suivante :

$$1/d_{hkl}^2 = (4/3) \times ((h^2 + hk + k^2)/a^2) + (l^2/c^2) \dots\dots\dots(\text{II.2}) [6]$$

où a et c représentent respectivement les paramètres de maille dans le plan basal et selon l'axe cristallographique vertical. Cette équation est typiquement utilisée pour des matériaux à structure hexagonale compacte tels que le ZnO, qui cristallise dans le système wurtzite.

Pour une **structure monoclinique**, la relation entre d_{hkl} et les paramètres de maille s'exprime de manière plus complexe, en raison de l'angle β (entre les axes a et c) qui diffère de 90° . Elle s'écrit comme suit :

$$1/d_{hkl}^2 = (1/\sin^2\beta) \times [(h^2/a^2) + (k^2 \sin^2\beta/b^2) + (l^2/c^2) - (2hlc \cos\beta/(a \cdot c))] \dots\dots(\text{II.3}) [7]$$

Cette dernière relation est utilisée pour caractériser les matériaux présentant une symétrie monoclinique, comme l'oxyde de cuivre (CuO), dont la structure diffère de celle du ZnO.

Ainsi, la connaissance de ces équations permet de déduire les paramètres de maille à partir des données expérimentales de diffraction, et donc de confirmer la phase cristalline et la pureté structurale des couches minces élaborées.

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre à rayons X (X'pert pro MPD of panalytical 40 mA, 30 KV avec incidence rasante), utilisant Cu. $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), $K\beta = 1.39225 \text{ \AA}$ comme source de rayonnement. Dont l'image est présentée sur la figure II.11.



Figur II.11. l'image de l'appareil DRX utilisé

5.2 Le microscope à force atomique (AFM)

5.2.1 Le principe

La microscopie à force atomique (AFM) est conçue pour l'imagerie, la mesure et la manipulation de matériaux à l'échelle nanométrique. L'équipement AFM a été inventé en 1986 par G. Binnig, C. Gerber [8].

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique repose essentiellement sur les forces d'interaction (forces Van Der Waals) entre les atomes d'une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible (cantilever) et les atomes de la surface de l'échantillon.

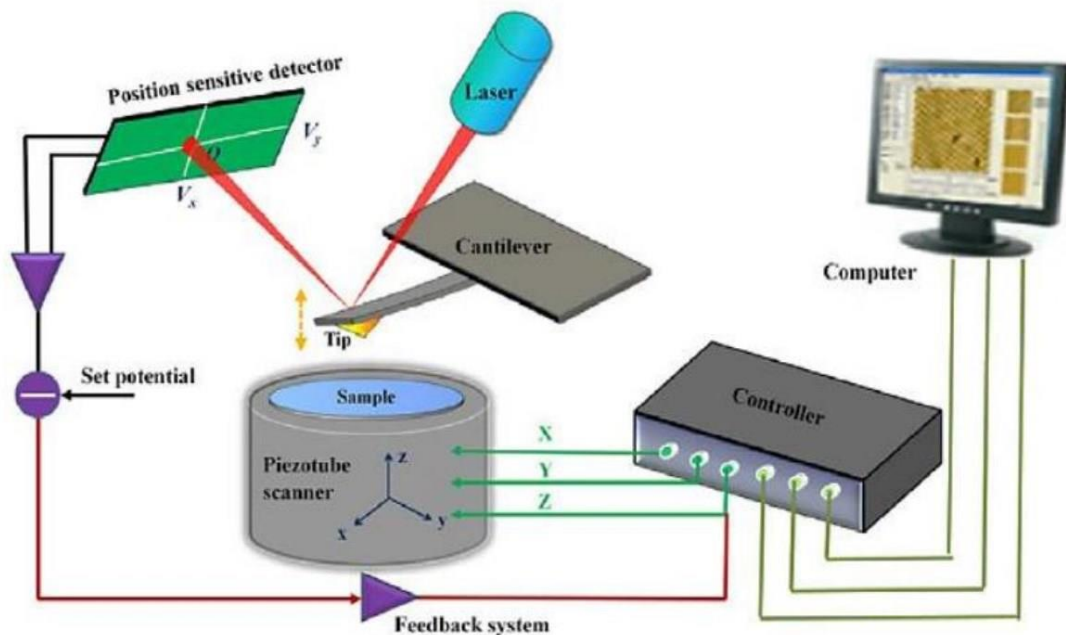


Figure.II.12. Schéma du principe de base de l'AFM [9]

Dans cette thèse, l'AFM utilisé est de type MFP-3D-SA (une surface de 10/10 μm) dont l'image est présentée sur la figure II.13.



Fig.II.13. Image de l'instrument AFM utilisé

5.3 La spectroscopie d'absorption UV-Visible

5.3.1 Le principe

La spectroscopie d'absorption UV-Visible (ou spectroscopie UV-Vis) est une technique d'analyse optique largement utilisée pour l'étude des propriétés électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs. Il s'agit d'une méthode **non destructive**, à la fois **qualitative et quantitative**, qui repose sur l'interaction entre la lumière et la matière dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre **200 et 800 nm**. Cette technique permet d'analyser trois phénomènes fondamentaux liés au comportement optique des matériaux : **la transmission, la réflexion et l'absorption** du rayonnement incident. À partir de ces phénomènes, il est possible de déterminer plusieurs paramètres optiques essentiels tels que le **coefficient d'absorption**, la **valeur du gap optique (E_g)**, l'**indice de réfraction** ainsi que le **coefficient d'extinction** [10].

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur le fait que lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse un matériau, une partie du rayonnement est absorbée par les électrons du réseau cristallin. Cette absorption dépend de la structure électronique du matériau et des transitions possibles entre les bandes d'énergie. Ainsi, en analysant le spectre d'absorption, il devient possible de relier les caractéristiques optiques observées à la structure électronique et à la qualité du matériau.

L'appareil de spectroscopie UV-Visible est composé de plusieurs éléments principaux assurant la génération, la sélection et la détection du rayonnement :

- **Une source lumineuse**, constituée de deux lampes complémentaires : une **lampe au deutérium**, utilisée pour le domaine **ultraviolet (200–400 nm)**, et une **lampe tungstène-halogène**, utilisée pour le domaine **visible (400–800 nm)**. Ces deux sources assurent une couverture spectrale continue.
- **Un monochromateur**, qui a pour rôle de sélectionner une longueur d'onde précise du faisceau incident. Il est constitué de deux fentes (d'entrée et de sortie) et d'un dispositif de dispersion (généralement un réseau ou un prisme) permettant de séparer les différentes composantes spectrales.
- **Un détecteur**, chargé de mesurer l'intensité lumineuse transmise ou absorbée par l'échantillon et de la comparer à celle du faisceau incident, afin de déterminer le taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, la spectroscopie UV-Visible constitue un outil puissant pour l'analyse optique des couches minces, permettant d'évaluer la transparence, la pureté et la qualité cristalline des matériaux semiconducteurs élaborés.

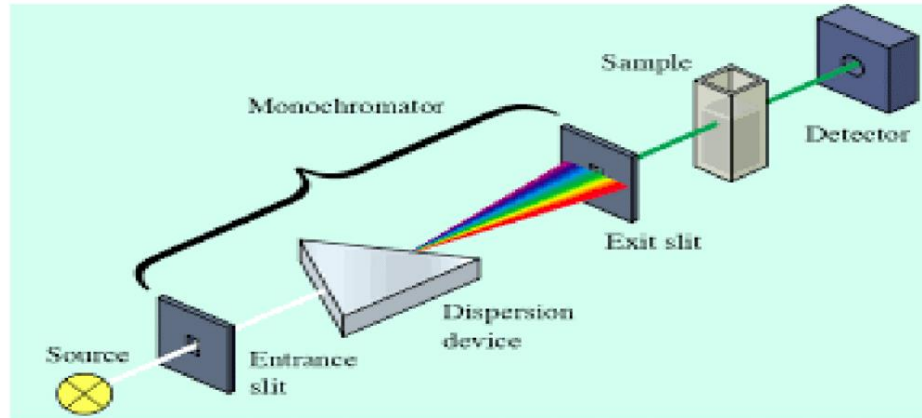


Figure.II.14. Schéma d'un dispositif UV-Visible mono faisceau [11]

5.3.2 Calcul de la bande interdite

L'un des paramètres fondamentaux caractérisant les semi-conducteurs est la **largeur de la bande interdite**, également appelée **gap optique (E_g)**. Ce paramètre représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, et il détermine directement les propriétés optiques et électroniques du matériau. En particulier, le gap optique influence la transparence, la couleur, la conductivité et l'aptitude du matériau à absorber ou émettre la lumière. Sa connaissance est donc essentielle pour le développement et l'optimisation des dispositifs optoélectroniques tels que les photodétecteurs, les cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes.

La détermination expérimentale du gap optique s'effectue généralement à partir de l'analyse des **spectres d'absorbance (A)**, de **transmittance (T)** et parfois de **réflectance (R)** obtenus par spectroscopie UV-Visible. Parmi les différentes méthodes disponibles, la **méthode de Tauc** est la plus couramment utilisée pour estimer la valeur de E_g à partir des données d'absorption optique. Cette méthode repose sur la relation empirique qui relie le coefficient d'absorption α à l'énergie du photon hv selon l'équation de Tauc (II.4) [12] :

$$(hv)^n = \alpha_0 (hv - E_g) \dots\dots\dots (II.4)$$

où : A:absorbance,

T:transmittance,

α:coefficient d'absorption, défini par la relation $\alpha = 1 / (d \times \ln(1/T))$,

α₀ : constante dépendant du matériau,

d : épaisseur du film,

hv : énergie du photon,

E_g : énergie du gap optique,

n : facteur déterminé par le type de transition électronique ($n = 2$ pour une transition directe permise, $n = 1/2$ pour une transition indirecte permise, $n = 3$ pour une transition directe interdite et $n = 3/2$ pour une transition indirecte interdite).

La valeur du gap optique est obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses, où $(\alpha h\nu)^n = 0$. Le point d'intersection donne la valeur de E_g .

Dans le cadre de ce travail, les mesures optiques ont été réalisées à l'aide d'un **spectrophotomètre UV-Visible de type Jasco V-750**, illustré à la figure II.15. Cet appareil, grâce à sa haute résolution et sa large plage spectrale, permet une détermination précise du coefficient d'absorption et du gap optique des couches minces étudiées.



Fig.II.15. Image de l'instrument Spectrophotomètre UV-vis utilisé

5.4 L'ellipsomètre

5.4.1 Le principe

Dans le calcul de gap optique on a utilisé l'épaisseur d qui est calculée par l'ellipsomètre, qui est un instrument optique utilisable souvent (grâce à son caractère non destructif, sa très grande sensibilité et sa rapidité) dans la microélectronique, l'industrie des semi-conducteurs, ou encore le contrôle des revêtements optiques.

Est un outil dédié à l'analyse de surface, principalement utiliser pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées sur des substrats. Cette technique connue sous le nom d'ellipsométrie, repose sur la détection des modifications de la polarisation d'un faisceau lumineux après sa réflexion sur la surface à étudier.

Le principe d'ellipsométrie est basé sur la mesure minutieuse du changement de l'état de polarisation de la lumière incidente suite à sa réflexion lumineuse polarisé (le plus souvent linéairement à 45° par rapport au plan d'incidence) est dirigé sur l'échantillon sous un angle bien déterminer. Après réflexion, la nature du matériau et l'épaisseur de la couche modifient l'état de polarisation : la lumière, initialement polarisée linéairement, devient généralement polarisé de façon elliptique. La mesure consiste alors à analyser deux grandeurs principales [13] :

- Ψ (psi) : correspond au rapport des amplitudes réfléchies des deux composantes de polarisation (p et s)
- Δ (delta) : représente la différence de phase entre les deux composantes

Ces deux grandeurs sont extraites grâce à une analyse du signal réfléchi en faisant varier l'orientation d'un polariseur et d'un analyseur placé sur le trajet du faisceau après réflexion. En interprétant l'évolution de psi et delta, il devient possible de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche, ainsi que l'indice de réfraction.

L'ellipsomètre est constitué de : (figure II.16) [14]

- Une source lumineuse (souvent un laser ou une lampe à large spectre).
- Un polarisateur initial pour définir la polarisation du faisceau incident.
- Un système optique de focalisation et d'orientation du faisceau.
- Un porte-échantillon ajustable.
- Un analyseur (second polariseur) après la réflexion pour analyser le faisceau réfléchi.
- Un détecteur optique (photodiode,..) relié à un système d'acquisition de données.

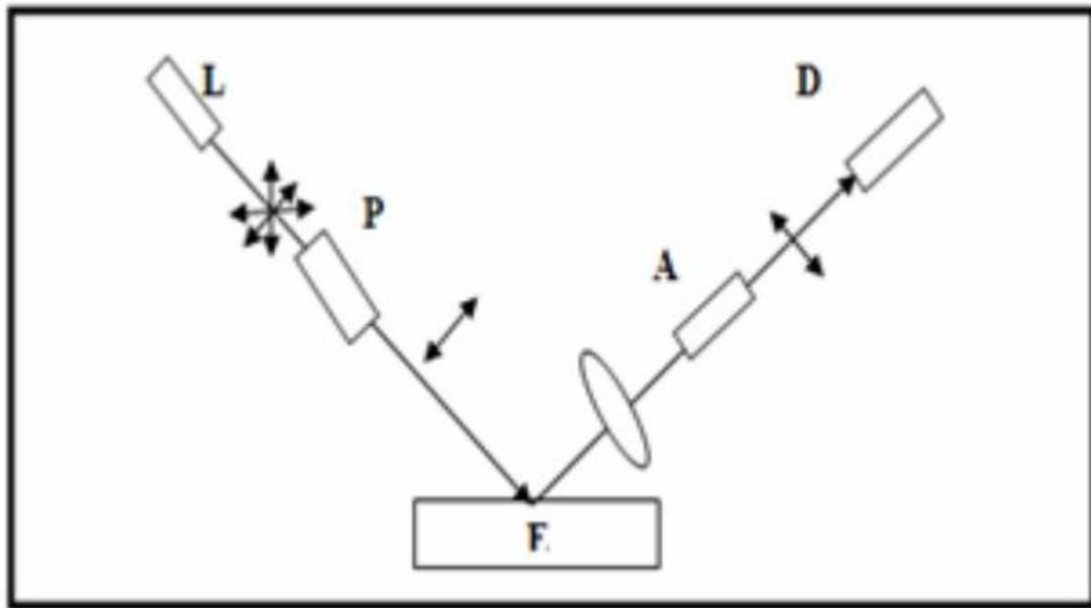


Figure.II.16. Schéma de fonctionnement général d'un ellipsomètre [14].

Et dans notre travail nous avons utilisé l'ellipsomètre de type : PLASMO SD 2000 comme représenté sur la figure II.17



Figure.II.17. Image de l'ellipsomètre utilisé

6 Les techniques électrochimiques

6.1 La voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique largement utilisée pour étudier le rôle de la thermodynamique et de la cinétique de transfert d'électrons à l'interface de l'électrode et de l'électrolyte pour les applications supercondensateurs et de batteries li-ion [15]. Dans la voltamétrie cyclique, la cellule électrochimique est cyclée dans une fenêtre de potentiel particulier, où le potentiel est appliqué à l'électrode du travail et mesuré pour différentes vitesses de balayage. La vitesse de balayage est définie comme le changement du potentiel par rapport au temps. La performance électrochimique du matériau peut être évaluée en observant le changement du courant lors d'un balayage cathodique et anodique comme présenté sur la figure II.18

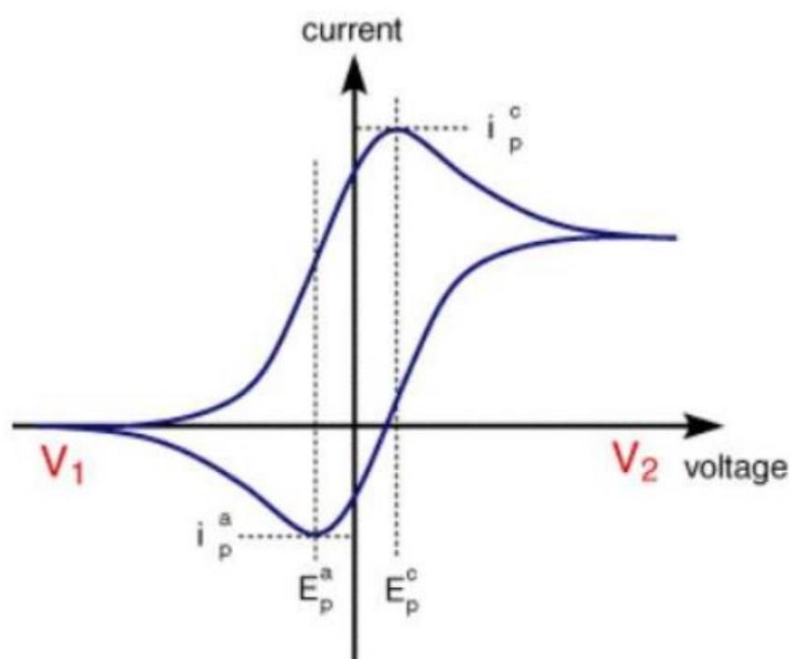


Figure.II.18. L'allure générale de la courbe d'un voltamogramme cyclique [16].

Pour évaluer les propriétés électrochimiques des couches minces élaborées, une voltamétrie cyclique est réalisée à l'aide d'une cellule à trois électrodes comme détaillée précédemment. Le potentiel est balayé du 0 à 0.6 V dans KOH 1M.

La capacité spécifique (C_s) est calculée par l'équation (eq.II.5) [17]

$$C_s = \int I(V)dV / (m \cdot \Delta V \cdot v) \dots \dots \dots (II.5)$$

Où

C_s : la capacité spécifique en farads par gramme.

$\int I(V)dV$: l'aire intégrée d'un cycle complet de la courbe CV.

m : la masse du matériau de l'électrode en grammes ($m = \rho \cdot V$).

ρ : la masse volumique et V : le volume.

ΔV : fenêtre de potentiel.

v : la vitesse de balayage en volts par seconde.

6.2 La charge-décharge galvanostatique (GCD)

La caractérisation par charge-décharge galvano statique (GCD) est une technique pour mesurer le stockage d'énergie, le comportement de charge de tout matériau et la durée de vie en cycle d'un supercondensateur. En général, le GCD est effectué en appliquant un courant constant à la cellule pendant lequel la tension de la cellule est enregistrée en fonction du temps de chargement. Une courbe typique est montrée à la figure II.19 [18].

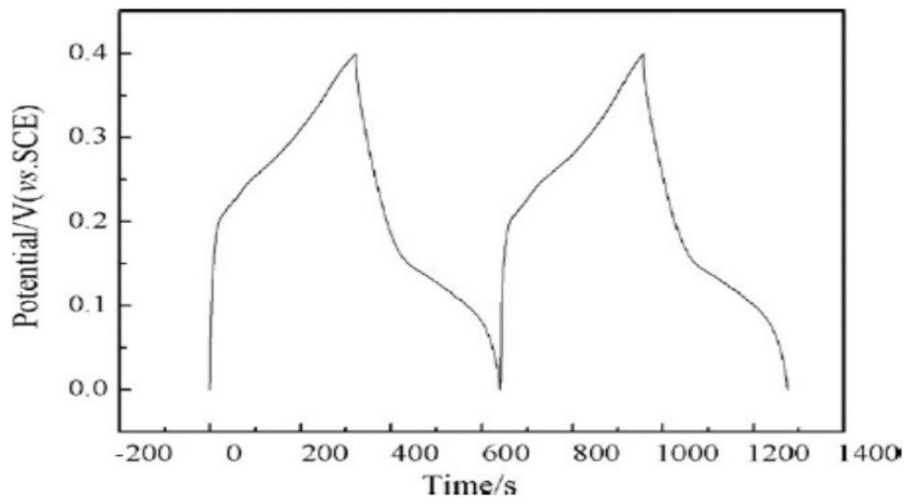


Figure.II.19. Courbe typique d'une charge-décharge galvano statique [18].

La partie de la courbe avec une pente positive correspond à l'étape de chargement et la pente négative de la courbe indique le déchargement. Pendant le cycle de chargement, le courant pénètre dans la cellule et le flux est inversé pendant le déchargement.

Les valeurs de la capacité spécifique (C_s) peuvent être calculées à partir de la densité du courant appliquée (I), de la masse d'une seule électrode (m) et de la pente de la courbe de décharge ($\Delta V/\Delta T$) comme indiqué dans (eq.II.6) [19].

$$C_s (F/g) = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \dots \dots \dots (II.6)$$

Et pour l'étude de la stabilité cyclique des matériaux revêt une importance cruciale pour le développement de systèmes de stockage d'Énergie durables et performants. La stabilité cyclique fait référence à la capacité d'un matériau à conserver ses propriétés fonctionnelles (comme la capacité ou la conductivité) après de nombreux cycles d'utilisation, typiquement lors de charges et de décharges répétées, comme dans les supercondensateurs ou autres dispositifs électrochimiques. Garantir une stabilité cyclique élevée est essentiel pour répondre aux exigences des application réelles, où la longévité et la fiabilité des matériaux sont primordiales. [20]

Dans ce contexte, la technique de GCD s'est imposée comme une méthode incontournable pour évaluer la performance cyclique des matériaux. Le test GCD consiste à charger et décharger électrochimiquement une cellule à courant constant, tout en mesurant la réponse en potentiel au fil de temps. Cette approche permet d'obtenir des informations précieuses sur la capacité, la rétention de capacité après de multiples cycles, et la durabilité des matériaux soumis à des sollicitations répétées. [21]

6.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'analyse par la spectroscopie d'impédance électrochimique fournit des informations sur la cinétique de transfert de charge, les mécanismes de transport d'ions et les propriétés interfaciales du matériau. L'EIS est une technique consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale à une certaine fréquences autour d'une tension fixe. La réponse en courant est mesurée simultanément, permettant ainsi de mesurer l'impédance du circuit.

Les données EIS sont représentées de deux manières populaires (comme présentées sur la figure II.20 [22]) :

- Diagramme de Bode.
- Diagramme de Nyquist.

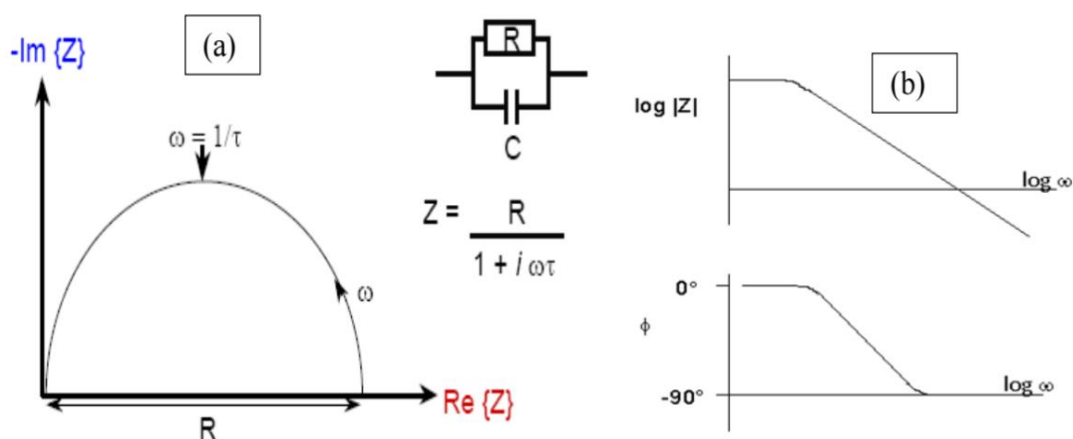


Figure.II.20. (a) diagramme de Nyquist (b) diagramme de Bode [22].

Dans le diagramme de Nyquist, la composante imaginaire de l'impédance, notée Z'' , est représentée sur l'axe des ordonnées (axe Y), tandis que la composante réelle, notée Z' , est portée sur l'axe des abscisses (axe X). Ce type de représentation est couramment utilisé en spectroscopie d'impédance électrochimique pour visualiser le comportement fréquentiel d'un système électrochimique. Un spectre d'impédance se divise généralement en trois régions distinctes correspondant à différents processus physiques ou électrochimiques. La **région de basse fréquence** est souvent associée aux phénomènes de diffusion ionique dans l'électrolyte ou à travers les couches de matériaux poreux. La **région de fréquence moyenne** correspond typiquement aux processus de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, et peut être décrite par la résistance de polarisation. Enfin, la **région de haute fréquence** est dominée par les effets de la résistance ohmique de l'électrolyte et de la capacité de double couche.

Pour analyser ces comportements complexes, un **circuit électrique équivalent** est souvent utilisé afin de modéliser la réponse électrochimique du système. Le modèle le plus couramment adopté est le **circuit de Randles**, qui combine plusieurs éléments tels qu'une résistance de solution, une capacité de double couche et une résistance de transfert de charge, parfois couplée à un élément diffusif de type Warburg. Ce circuit permet de relier les paramètres électriques mesurés aux processus physico-chimiques sous-jacents, facilitant ainsi l'interprétation des mécanismes de réaction et la détermination des constantes cinétiques ou des limitations diffusives du système étudié.

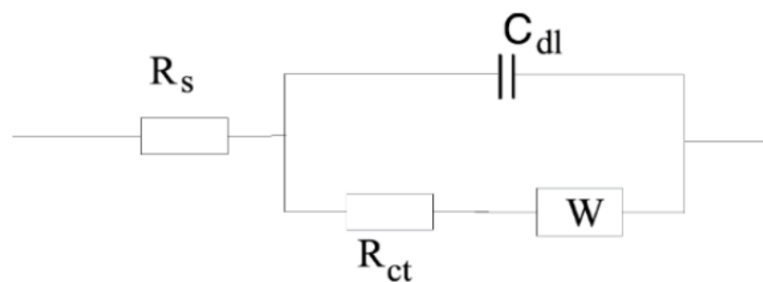
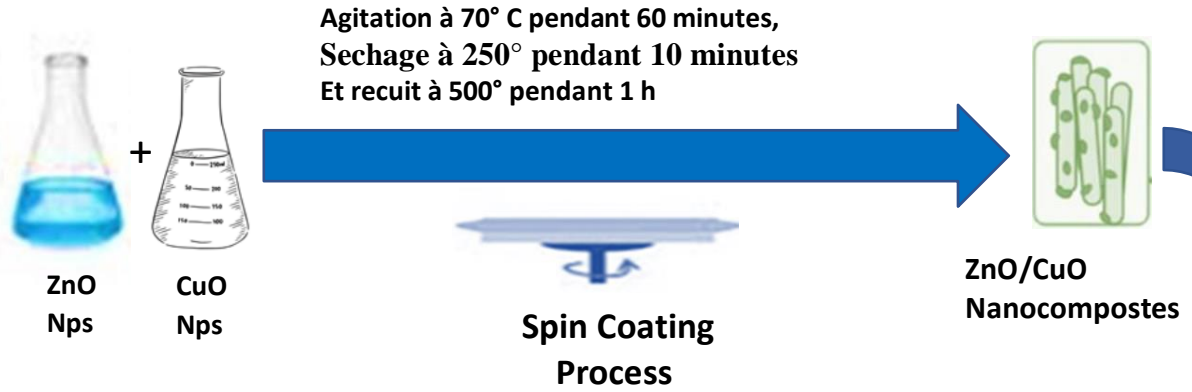
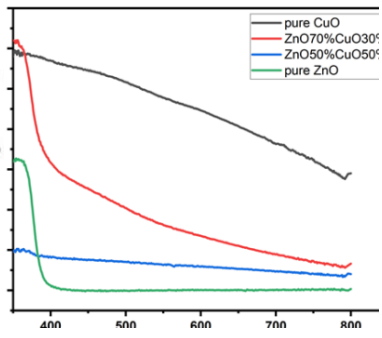
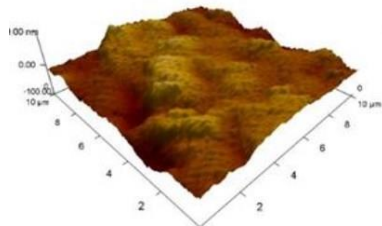
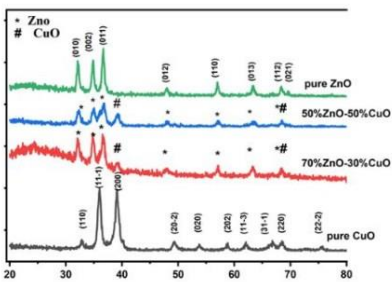


Figure.II.21. Circuit électrique équivalent (Randles) [22].

- C_{dl} : le condensateur associé à la double couche
- R_{ct} : résistance de transfert de charge
- R_s : résistance de solution
- W : element impédance de Warburg



Caractérisations



Performances
 Electrochimiques

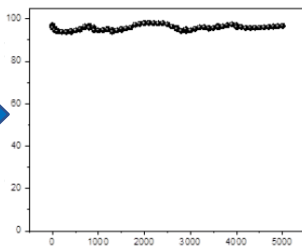
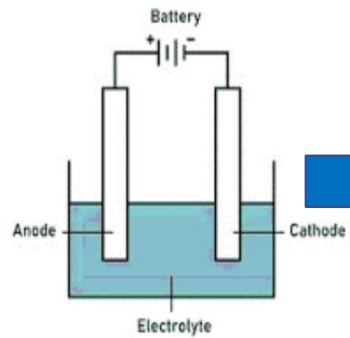


Figure.II.22. Résumé graphique

7 Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée les différentes étapes expérimentales nécessaires à l'élaboration des couches minces de ZnO, CuO et des nanocomposites ZnO/CuO avec deux rapports distincts (70 % ZnO / 30 % CuO et 50 % ZnO / 50 % CuO) par la méthode sol-gel spin coating. Le protocole suivi comprenait la préparation des solutions précurseurs, le nettoyage et la préparation des substrats, le dépôt, le séchage ainsi que le recuit thermique, afin d'obtenir des films homogènes et bien cristallisés.

Nous avons également décrit les principales techniques de caractérisation utilisées, telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie à force atomique (AFM) pour l'analyse morphologique, ainsi que la spectroscopie UV-Vis et l'ellipsométrie pour l'évaluation des propriétés optiques. Enfin, nous avons introduit les techniques électrochimiques appliquées aux films élaborés, à savoir la voltamétrie cyclique (CV), la charge-décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), afin d'évaluer leurs performances dans le stockage d'énergie.

Les résultats issus de ces différentes techniques feront l'objet d'une analyse et d'une discussion approfondies dans le chapitre suivant, afin d'établir la corrélation entre les conditions de synthèse, la structure, la morphologie, les propriétés optiques et les performances électrochimiques des nanocomposites élaborés.

References chapitre.II

- [1] N. Al Armouzi, élaboration et caractérisation des hétérojonctions à base des oxydes de cuivre et de zinc par la méthode sol-gel : Cas de CuO/ZnO pour des applications photovoltaïques, thèse de Doctorat, Université Beni Mellal-Maroc, 2019
- [2] S. Mokhtari, élaboration de nanostructures de α -Fe₂O₃ et de rGO-CuS Application en photocatalyse, thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2022
- [3] A. Davies, A. Yu, "Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene," *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 89 (6) . 1342-1357, 2011
- [4] H. Bouchebbah, K. Rabiai, caractérisations de nanostructures de ZnO élaborées à différentes pressions et températures, mémoire de Master, Université de Bejaia, 2021
- [5] C. Khemies, synthèse et caractérisation de couches minces nanostructureés de ZnO/CuO par la technique sol-gel, mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf - M'sila, 2019
- [6] N.Serin, et al, "Fluctuating in the hopping rate of CuO thin films with respect to substrate temperature." *Superlattices and Microstructures*, 52(4) : 759-764, 2012
- [7] K. Wolski, diffraction des rayons X, Février 2004
- [8] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett*, 56 . 930-933, 1986
- [9] Dan Guo, Guoxin Xie and Jianbin Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47. 013001 (25pp). doi :10.1088/0022-3727/47/1/013001, 2014
- [10] S. Abbad, étude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de TiO₂ préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photocatalytiques, thèse de Doctorat, Université Larbi ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2021
- [11] F. Denat, spectroscopie UV-Visible, 2018
- [12] Saravanakkumar, D, et al. "Synthesis and characterization of ZnO–CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation." *Journal of semiconductors* 39.3 : 033001, 2018
- [13] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, ellipsometry and polarized light, North Holland, 1986
- [14] N. Ghellai, A. Benmansour, ellipsométrie spectroscopique, article de synthèse, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2009
- [15] F. Alvi, Synthesis and Characterization of Nanocomposites for Synthesis and Characterization of Nanocomposites for Electrochemical Capacitors, thèse de Doctorat, University of South Florida, 2012

- [16] H. Mui Yen, transition metal oxide and phosphate-based/carbon composites as supercapacitor electrodes, thesis of Doctorat, University of Nottingham, 2016
- [17] A. BaQais, M. W. Alam, M. Farhan, G. Muteeb, N. Allag, and S. Mushtaq, "Probe-Sonicated Synthesis of CuO–ZnO Hybrid Nanocomposite for Photocatalytic and Supercapacitor Applications," *Inorganics (Basel)*, vol. 11, no. 9, doi: 10.3390/inorganics11090370, 2023
- [18] Pendashteh, Afshin, Mir Fazlollah Mousavi, and Mohammad Safi Rahmanifar. "Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor." *Electrochimica Acta* 88 : 347-357, 2013
- [19] Wu, F., Wang, X., Hu, S., Hao, C., Gao, H., & Zhou, S. Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30098-30108, 2017
- [20] Wu Q, He T, Zhang Y, Zhang J, Wang Z, Liu Y, ... & Ran F. Cyclic stability of supercapacitors: materials, energy storage mechanism, test methods, and device. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(43), 24094-24147, 2021
- [21] S. Lee, Galvanostatic Charge-Discharge: Energy Storage, Unlocking Material Potential through Advanced Electrochemical Testing, 2025
- [22] D. Gautam, electrochemical study of Barium cuprite system for super capacitor electrode applications, memoir of Master, University of Cincinnati-USA, 2015

Chapitre III : Résultats et discussions

1 Introduction du chapitre III

L'élaboration de couches minces de qualité constitue un enjeu majeur dans le développement de nouveaux matériaux destinés à des applications optiques, électroniques ou électrochimiques. Pour obtenir des films présentant des propriétés bien définies et répondant aux exigences de l'application visée, il est impératif de maîtriser et d'optimiser l'ensemble des paramètres intervenant lors du procédé de dépôt. Ces paramètres incluent notamment le choix du solvant, la vitesse de rotation, le nombre de couches successivement déposées, ainsi que les conditions de séchage et de recuit, en particulier le temps et la température. Toute variation de ces facteurs peut influencer de manière significative la microstructure, la morphologie de surface, la densité et par conséquent les propriétés optiques, électriques ou électrochimiques du matériau obtenu.

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats expérimentaux issus de différentes techniques de caractérisation appliquées aux nanoparticules et nanocomposites préparés par la méthode sol-gel combinée au spin-coating. Ce procédé, largement utilisé dans le domaine des couches minces, présente l'avantage d'offrir une grande homogénéité et une reproductibilité satisfaisante. Après la préparation, les films ont été soumis à une série d'analyses afin d'évaluer leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques.

La mise en œuvre expérimentale a été réalisée au Laboratoire de Chimie Matériaux et Développement Durable ainsi qu'au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Composants Optoélectroniques de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira. Pour approfondir l'étude, la caractérisation structurale a été conduite au Centre de Recherche Nucléaire de Berine (Djelfa), permettant de déterminer l'organisation cristalline et la taille des grains. La caractérisation morphologique a été effectuée au LCIMN de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, fournissant des informations sur la topographie et l'homogénéité des surfaces. La caractérisation optique a été réalisée au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergie du centre Frantz Fanon d'Alger, afin de mesurer l'absorption et la transmission des films. Par ailleurs, l'épaisseur des couches minces a été déterminée par ellipsométrie au Centre de Développement des Technologies Avancées de Baba Hassen (Alger). Enfin, l'évaluation électrochimique des films a été menée au Laboratoire d'Électrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Inorganique de l'USTHB (Alger), permettant d'explorer leur potentiel pour des applications énergétiques et de stockage.

Ainsi, l'ensemble de ces analyses offre une vision complète de la qualité des couches minces élaborées et met en évidence le lien direct entre les paramètres de dépôt, la structure, la morphologie et les performances fonctionnelles des matériaux.

2 L'analyse structurale

Afin de déterminer les propriétés structurales des échantillons élaborés, la technique de diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée. La **Figure III.1** présente les diagrammes de diffraction obtenus pour ZnO, CuO, ainsi que pour les nanocomposites ZnO/CuO aux rapports 70 % ZnO/30 % CuO et 50 % ZnO/50 % CuO.

Pour l'échantillon de ZnO pur, les pics de diffraction identifiés correspondent aux plans cristallins (010), (002), (011), (012), (110), (013), (112) et (021), localisés respectivement aux positions $2\theta = 32,16^\circ, 34,81^\circ, 36,63^\circ, 47,95^\circ, 57,01^\circ, 63,36^\circ, 68,38^\circ$ et $69,61^\circ$. Ces résultats sont en parfaite concordance avec la structure hexagonale wurtzite de ZnO, conformément à la fiche de référence JCPDS n° 98-015-4487 [1].

En ce qui concerne le CuO pur, les pics principaux apparaissent aux positions $2\theta = 32,86^\circ, 35,97^\circ, 39,11^\circ, 49,34^\circ, 53,76^\circ, 58,73^\circ, 62,07^\circ, 66,71^\circ, 68,45^\circ$ et $75,56^\circ$, correspondant respectivement aux plans (110), (11-1), (200), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (220) et (22-2). Ces pics sont attribués à la structure monoclinique du CuO, confirmée par la carte JCPDS n° 98-065-3723 [2].

Pour les nanocomposites ZnO/CuO, les diagrammes de diffraction mettent en évidence une combinaison des pics caractéristiques de ZnO et de CuO. Ainsi, on retrouve les plans (010), (002), (011), (012), (110), (013) et (112) issus du ZnO, et les plans (200) et (220) provenant du CuO. Aucun pic supplémentaire n'a été observé, ce qui confirme l'absence de phases parasites telle que Cu₂O.

L'ensemble de ces résultats démontre que les échantillons préparés présentent des phases uniques et une grande pureté structurale. Par ailleurs, l'intensité marquée des pics de diffraction témoigne d'une bonne cristallinité des couches minces obtenues, ce qui confirme la qualité du procédé d'élaboration et la stabilité des structures formées.

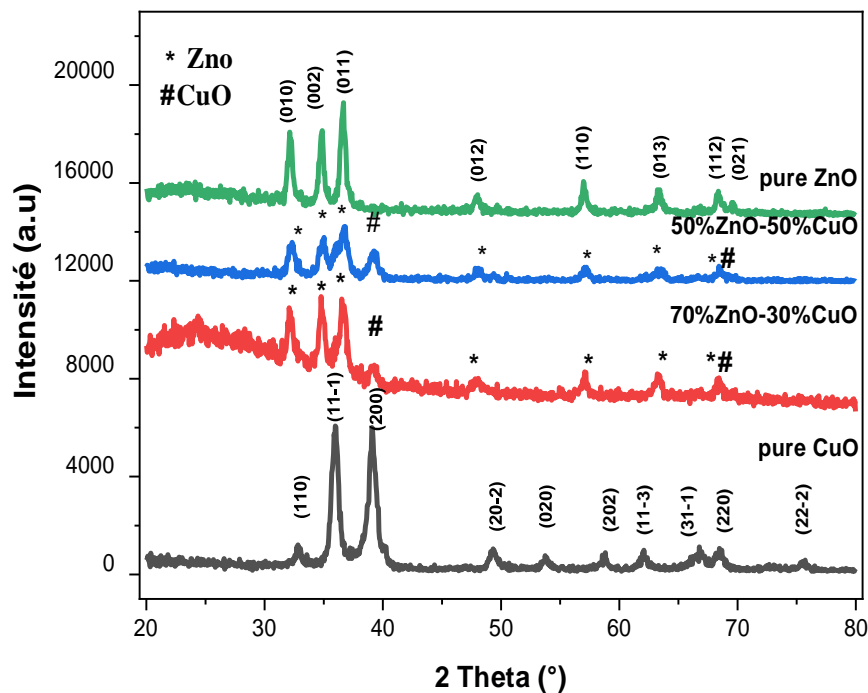


Fig.III.1. Diagramme DRX des couches minces de ZnO, CuO, 70% ZnO/30% CuO et 50% ZnO/50% CuO

Les tailles de cristallites moyennes (D), les densités de dislocations (δ) ainsi que les microdéformations (ϵ) ont été estimées à partir des relations (Eq. III.1, Eq. III.2 et Eq. III.3) [3,4]. Pour cette évaluation, seuls les plans les plus intenses ont été pris en considération, car ils offrent une meilleure précision et une représentativité accrue des propriétés structurales du matériau. Cette approche permet non seulement de déterminer la dimension moyenne des cristallites, mais également d'évaluer les défauts cristallins à travers la densité de dislocation, ainsi que les contraintes internes mises en évidence par les microdéformations.

L'ensemble de ces paramètres structuraux constitue des indicateurs essentiels pour l'interprétation de la qualité cristalline des couches minces obtenues. En particulier, la taille des cristallites renseigne sur le degré de nanostructuration, tandis que la densité de dislocation fournit une estimation du nombre de défauts dans le réseau cristallin. De son côté, le calcul des microdéformations reflète les distorsions internes pouvant influencer directement les propriétés optiques et électrochimiques des films.

Les résultats obtenus à partir de ces calculs sont regroupés et présentés dans le **Tableau III.1**, permettant une comparaison claire et synthétique des paramètres structuraux en fonction des conditions de dépôt et des traitements thermiques appliqués.

$$D = (0.9 \lambda) / \beta \cos \theta \dots\dots\dots (III.1)$$

$$\delta = 1/D^2 \dots\dots\dots (III.2)$$

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta \dots\dots\dots (III.3)$$

Où

D : la taille des cristallites

λ : la longueur d'onde des rayons X

θ : l'angle de Bragg en degrés

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (en radium) (figure III.2)

δ : densité de dislocation

ε : microdéformation

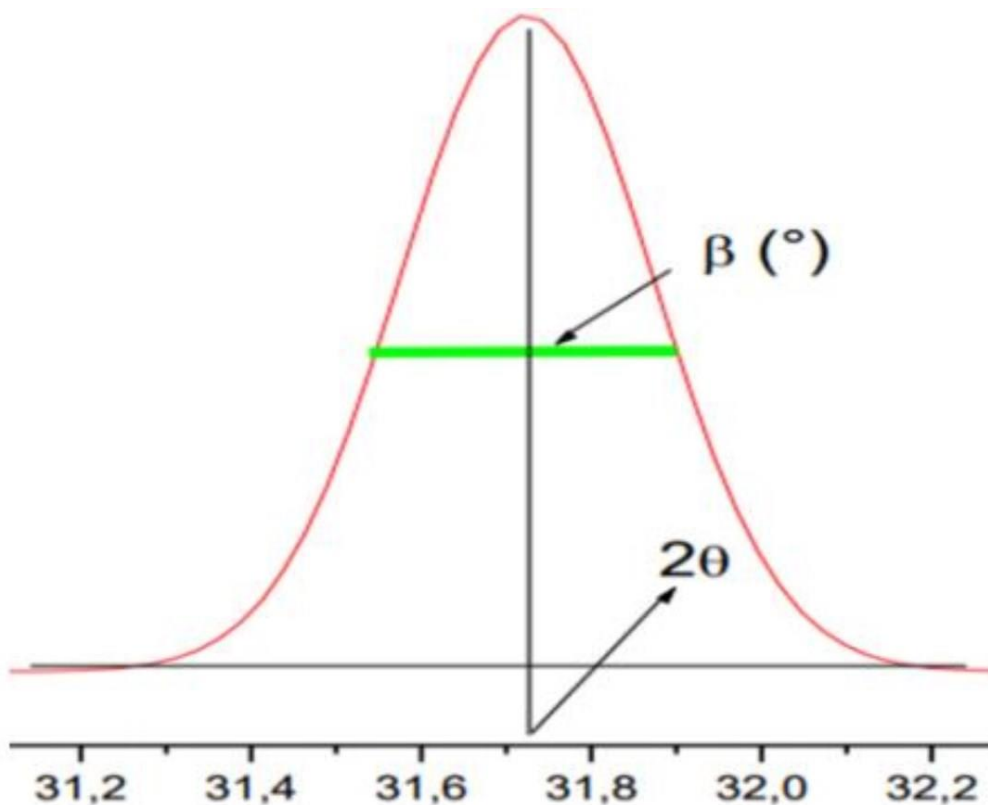


Figure.III.2. Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur [5]

Tableau.III.1. Paramètres structuraux estimés (taille de cristallite, densité de dislocation et microdéformation) des couches minces CuO, ZnO et nanocomposites préparés.

Echantillons	Taille de cristallite D (nm)	Densité de dislocation $\delta * (10)^{15}$	Microdéformation $\epsilon^* (10^{-3})$
CuO	13	6	9
ZnO	18	3	6
70% ZnO/30% CuO	15	4	8
50% ZnO/50% CuO	12	7	10

Les résultats regroupés dans le Tableau III.1 montrent des variations nettes des paramètres structuraux en fonction de la composition des échantillons. Il apparaît que la taille moyenne des cristallites diminue progressivement lorsque la proportion de CuO augmente dans la matrice de ZnO. Cette réduction est attribuée à l'influence des défauts induits par l'introduction des ions Cu^{2+} au sein du réseau cristallin de ZnO. La différence de rayons ioniques entre Zn^{2+} (0,74 Å) et Cu^{2+} (0,73 Å) entraîne une distorsion locale de la maille, favorisant ainsi la création de défauts ponctuels et de contraintes internes. Ces perturbations limitent la croissance des cristallites et conduisent à l'obtention de domaines nanométriques plus petits [3,6,7].

Parallèlement, on constate une corrélation entre l'augmentation de la teneur en cuivre et la hausse de la densité de dislocations ainsi que de la microdéformation. Une densité de dislocations plus élevée reflète un nombre important de défauts linéaires dans la structure, tandis que la microdéformation indique la présence de contraintes résiduelles au sein du matériau. Ces contraintes empêchent la relaxation du réseau et réduisent la mobilité des frontières de grains, ce qui empêche la formation de cristallites plus grands. En conséquence, la combinaison entre forte densité de défauts et microdéformations accrues confirme l'effet marqué du CuO sur la stabilité et l'organisation structurale des nanocomposites élaborés [3,8].

3 L'analyse morphologique

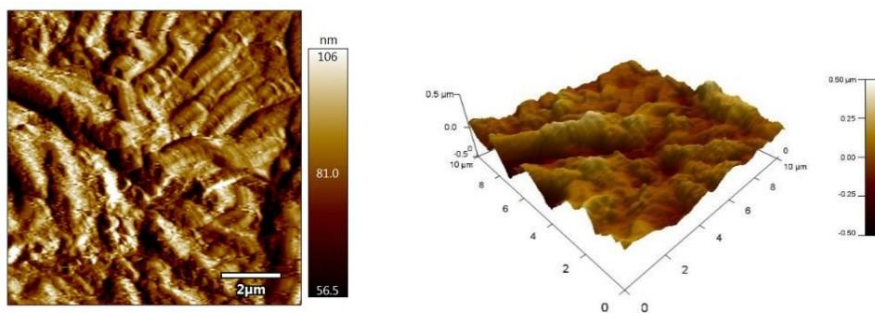
La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée afin d'étudier la morphologie de surface et d'évaluer la rugosité (RMS) des couches minces élaborées. Cette technique est particulièrement adaptée pour obtenir des images de haute résolution à l'échelle nanométrique, permettant de visualiser la topographie en deux et trois dimensions ainsi que d'extraire des paramètres quantitatifs liés à l'état de surface.

La rugosité RMS, mesurée à partir des déviations de hauteur par rapport au plan moyen de l'échantillon, constitue un indicateur clé pour caractériser la qualité et l'homogénéité des films déposés.

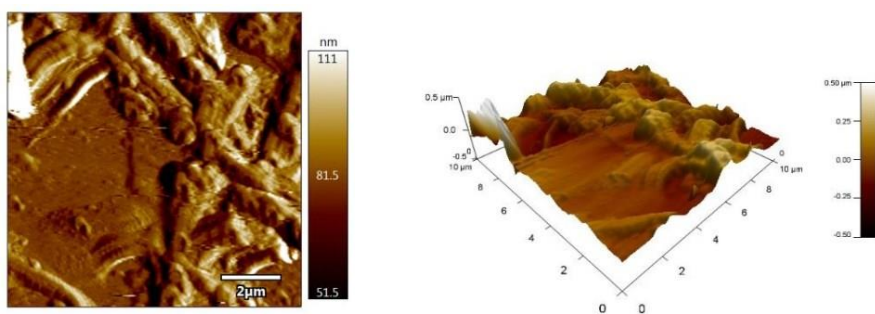
Les topographies 2D et 3D obtenues (Figure III.3) proviennent de balayages réalisés sur une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Les images révèlent des surfaces présentant des grains de tailles variables, avec une distribution qui dépend de la composition chimique et des conditions de dépôt.

L'analyse AFM permet d'établir un lien direct entre les propriétés structurales (taille de cristallite, densité de dislocations, microdéformations) et l'état de surface des couches minces.

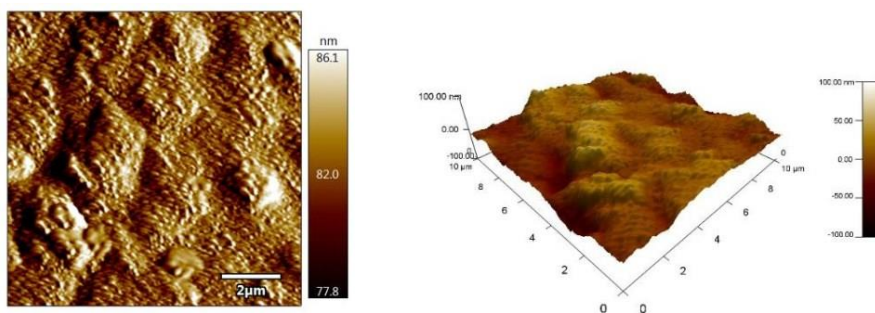
Ainsi, l'étude morphologique par AFM constitue une étape indispensable pour évaluer la qualité des films et comprendre l'impact du dopage et des paramètres de dépôt sur leur homogénéité et leur stabilité.



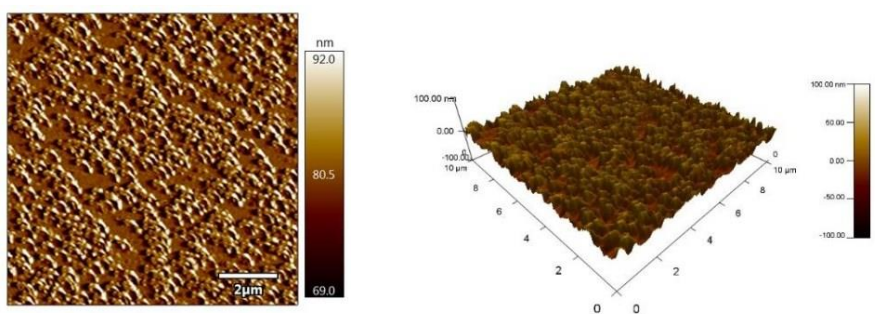
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure.III.3. Images 3D et 2D AFM de tous les échantillons (ZnO (a), CuO (b), 50% ZnO/50% CuO (c), 70% ZnO/30% CuO (d))

La rugosité moyenne arithmétique (Ra) et la rugosité quadratique moyenne (Rq ou RMS) ont été mesurées par le logiciel Gwydion, et les résultats sont présentés sur le tableau III.2

Tableau.III.2. Paramètres de rugosité de surface de tous les échantillons élaborés

Echantillon	RMS (Rq) (nm)	(Ra) (nm)
Pure CuO	101.126	73.607
Pure ZnO	85.337	65.668
70% ZnO/30% CuO	12.553	10.703
50% ZnO/50% CuO	15.742	12.537

Les résultats d'analyse morphologique mettent en évidence l'influence notable de l'incorporation de CuO sur la surface des couches minces à base de ZnO. L'ajout des particules de CuO modifie significativement la morphologie du ZnO, traduisant une réorganisation de la surface qui se manifeste par une diminution de la rugosité moyenne (RMS). Cette réduction de rugosité peut être attribuée à l'effet de remplissage des particules de CuO dans la matrice de ZnO, ce qui conduit à une surface plus homogène et plus compacte dans le cas des nanocomposites ZnO/CuO.

Par ailleurs, l'évolution des valeurs de rugosité RMS montre une tendance claire en fonction de la composition : la rugosité diminue progressivement à mesure que la proportion en ZnO augmente et que la teneur en CuO diminue. Cela indique que les particules de ZnO favorisent une meilleure régularité de la croissance cristalline, tandis que le CuO, en s'incorporant, joue un rôle de modérateur, limitant les irrégularités de surface. L'association des deux oxydes permet ainsi d'obtenir une structure plus dense, avec une diminution des aspérités en surface et donc une amélioration des caractéristiques morphologiques.

Ces observations confirment que le contrôle de la proportion ZnO/CuO est un paramètre déterminant pour ajuster la topographie des films et optimiser leur qualité en vue d'applications optiques ou électrochimiques [9,10].

4 L'analyse ellipsométrique

L'ellipsométrie a été utilisée pour mesurer avec une grande précision l'épaisseur de toutes les couches minces élaborées. Cette technique repose sur l'analyse des changements de polarisation de la lumière réfléchiée et constitue un outil de référence pour la caractérisation des films à l'échelle nanométrique. Afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des mesures, six (06) points distincts ont été relevés sur chaque échantillon, puis une valeur moyenne a été calculée. Cette approche permet de minimiser l'effet des éventuelles hétérogénéités de surface et de garantir une estimation représentative de l'épaisseur réelle. Les valeurs moyennes obtenues sont ensuite utilisées comme paramètres de base dans le calcul du gap optique, indispensable pour évaluer les propriétés électroniques et optiques des matériaux étudiés.. En utilisant les paramètres suivants :

- $\lambda = 632 \text{ nm}$
- Angle de polarisation : 70°
- Mode n Float

Tableau.III.3. Six points de mesure d'épaisseur pour ZnO

1st Echantillon (Oxyde de Zinc (ZnO))			
	n film	Epaisseur (nm)	Psi (°)
1st point	2.32	129.33	16.76
2nd point	3.72	170.95	20.15
3rd point	3.07	208.75	19.37
4th point	2.91	220.71	19.07
5th point	4.19	228.88	20.45
6th point	2.52	255.91	17.89

$$d_m (\text{ZnO}) = (129.33 + 170.95 + 208.75 + 220.71 + 228.88 + 255.91) / 6 \cong 202 \text{ nm}$$

Tableau III.4. Six points de mesure d'épaisseur pour CuO

2nd Echantillon (Oxyde de Cuivre (CuO))			
	n film	Epaisseur (nm)	Psi (°)
1st point	2.32	129.38	16.75
2nd point	2.20	133.17	15.64
3rd point	2.16	134.86	15.39
4th point	2.72	236.32	18.60
5th point	2.48	260.25	17.66
6th point	2.39	270.08	17.29

$$d_m (\text{CuO}) = (129.38 + 133.17 + 134.86 + 236.32 + 260.25 + 270.08) / 6 \cong 194 \text{ nm}$$

Tableau.III.5. Six points de mesure d'épaisseur pour 50% ZnO/50% CuO

3rd Echantillon (ZnO (50%) - CuO (50%))			
	n film	Epaisseur (nm)	Psi (°)
1st point	2.02	137.49	13.39
2nd point	3.85	165.26	20.24
3rd point	3.63	175.41	20.08
4th point	3.41	187.10	19.84
5th point	4.20	227.98	20.46
6th point	4.15	230.88	20.43

$$d_m (50\% \text{ ZnO}/50\% \text{ CuO}) = (137.49 + 165.26 + 175.41 + 187.10 + 227.98 + 230.88) / 6 \cong$$

187 nm

Tableau.III.6. Six points de mesure d'épaisseur pour 70% ZnO/30% CuO

4th Echantillon (ZnO (70%) - CuO (30%))			
	n film	Epaisseur (nm)	Psi (°)
1st point	1.97	123.31	09.33
2nd point	1.98	126.80	10.23
3rd point	1.99	129.21	10.91
4th point	1.99	129.61	11.04
5th point	2.01	131.58	11.69
6th point	2.42	266.26	17.42

$$d_m (70\% \text{ ZnO}/30\% \text{ CuO}) = (123.31 + 126.80 + 129.21 + 129.61 + 131.58 + 266.26) / 6 \cong$$

$$151 \text{ nm}$$

5 L'analyse optique

Afin d'examiner les propriétés optiques des couches minces élaborées, des mesures d'absorbance UV-Visible ont été réalisées dans une plage spectrale comprise entre 350 et 800 nm. Les spectres correspondants sont présentés sur la **Figure III.4**.

On observe que l'échantillon de **CuO pur** présente une absorbance nettement plus élevée dans toute la région étudiée, traduisant sa forte capacité d'absorption de la lumière visible. Cette caractéristique est cohérente avec sa faible largeur de gap optique, connue pour favoriser l'absorption dans la zone du visible. En revanche, l'échantillon de **ZnO pur** se distingue par une absorbance beaucoup plus faible, limitée essentiellement à la région UV, ce qui correspond à sa nature de semi-conducteur à large bande interdite [11,12].

Les nanocomposites **ZnO/CuO** montrent un comportement intermédiaire, reflétant l'influence combinée des deux oxydes. L'échantillon contenant **70 % ZnO / 30 % CuO** affiche une absorbance supérieure à celle de ZnO pur, mais inférieure à celle du CuO, indiquant une contribution notable du CuO tout en conservant certaines caractéristiques du ZnO. Quant au

composite **50 % ZnO / 50 % CuO**, il présente une absorption relativement modérée, traduisant un équilibre entre les deux phases.

Ces résultats suggèrent que la variation de la composition ZnO/CuO permet de moduler les propriétés optiques des couches minces, ouvrant la voie à une optimisation ciblée pour des applications spécifiques, notamment dans les domaines de la photocatalyse, des capteurs et des dispositifs photovoltaïques.

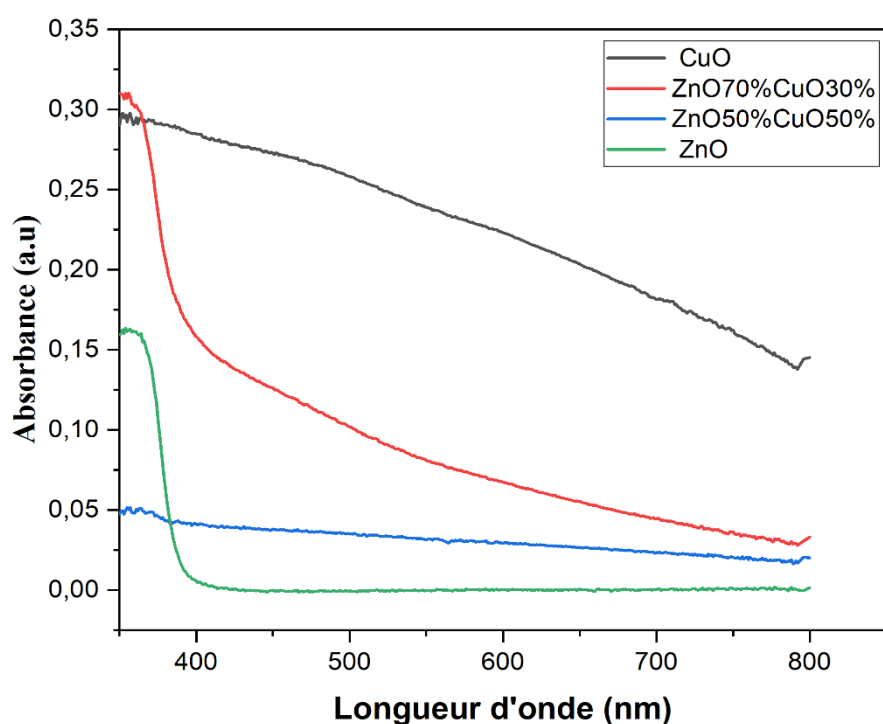


Figure.III.4. Spectres d'absorbance UV-Visibles de tous les échantillons élaborés.

Les gaps optiques E_g (énergie de bande interdite) de tous les échantillons sont déterminés en appliquant la relation (eq.III.4) [13] et en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie des photons ($h\nu$) vers l'axe des X, comme illustrés sur la figure III.5 et donnés dans le tableau III.7.

$$(\alpha h\nu)^2 = \text{const} \times (h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où

α est le coefficient d'absorption ($\alpha = 2.303 A/d$), A est l'absorbance et d l'épaisseur obtenue par l'ellipsomètre.

$h\nu$ est l'énergie de photon en eV.

E_g est l'énergie de gap.

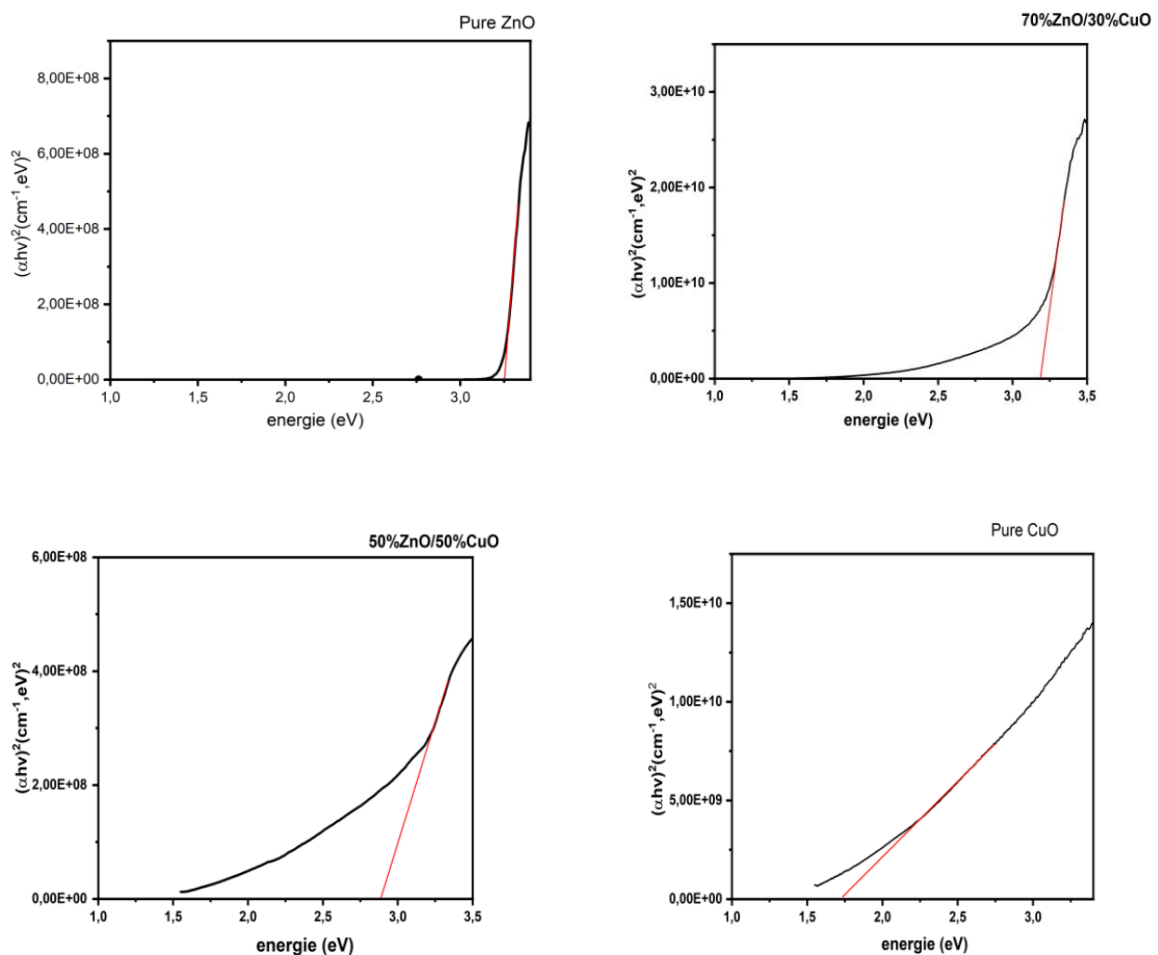


Figure.III.5. Détermination de gap optique (E_g) pour tous les échantillons élaborés.

Tableau III.7. Gap optique de CuO, ZnO, 70% ZnO/30% CuO et 50% ZnO/50% CuO

Echantillon	Epaisseur (nm)	E _g (eV)
Pure CuO	194	1.73
Pure ZnO	202	3.25
70% ZnO/30% CuO	151	3.19
50% ZnO/50% CuO	187	2.88

D'après les résultats de gap optique, on remarque que l'inclusion de CuO déplace la bande des nanocomposites vers des énergies plus basses. Ce phénomène est due à une transition combinée améliorée impliquant ($O^{2-}: 2p$) \rightarrow $Zn^{2+}: 3d^{10}-4s$) et ($O^{2-}: 2p$) \rightarrow $Cu^{2+}: 3d^9$) [14].

Ces résultats montrent que les propriétés d'absorbance de ZnO peuvent être modifiées et contrôlées avec précision par l'incorporation de particules de CuO.

6 L'analyse électrochimique

Les résultats de l'analyse électrochimique ont été réalisés à l'aide d'une station du travail électrochimique Solartron (modèle SI 1287-1260) contrôlée par le logiciel CorrView.

6.1 Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) a été employée afin d'évaluer en détail le comportement électrochimique des couches minces élaborées. Cette technique constitue un outil fondamental pour l'étude des matériaux électroactifs, car elle permet d'analyser simultanément plusieurs paramètres essentiels. En premier lieu, elle fournit des informations sur le **comportement capacitif** des électrodes, en mettant en évidence la réversibilité et la stabilité des processus de charge et de décharge. De plus, l'exploitation des courbes voltampérométriques permet de calculer la **capacité spécifique**, paramètre clé pour estimer la performance énergétique des matériaux.

La CV est également utilisée pour étudier l'effet de la **vitesse de balayage** sur les réponses électrochimiques, ce qui permet d'apprécier la cinétique de diffusion ionique et la stabilité capacitive à différentes conditions expérimentales. Enfin, cette technique donne des indications précieuses sur les **mécanismes de stockage de charge** impliqués, qu'ils soient de

nature électrostatique (double couche) ou pseudocapacitive, liés à des réactions d'oxydo-réduction de surface. Ainsi, la voltammétrie cyclique constitue une étape incontournable pour comprendre et optimiser les performances électrochimiques des couches minces étudiées.

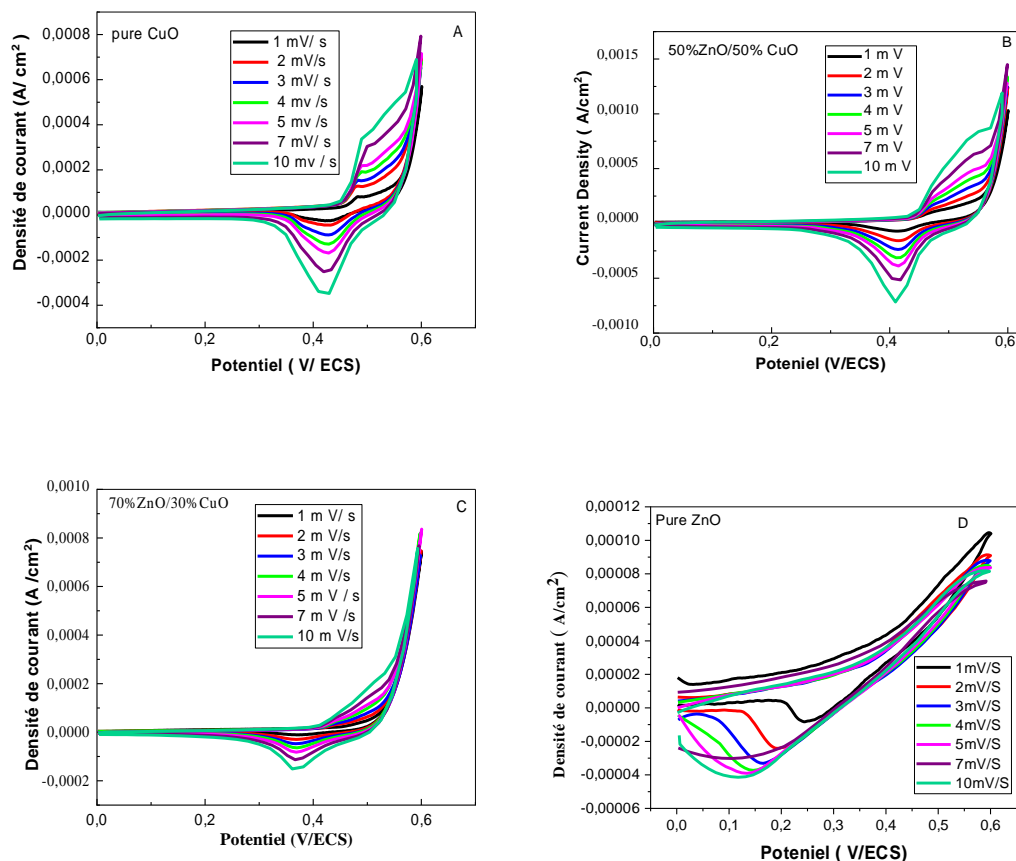


Figure.III.6. Courbes CV de différentes électrodes élaborées (A-D)

La figure III.6 présente les courbes CV à différentes vitesses de balayage allant de 1 à 10 mV/s dans une fenêtre de potentiels entre 0.0 et 0.6 V. Des pics d'oxydation et de réduction ont été observés indiquant un comportement quasi-réversible des matériaux électrodes, un léger décalage vers des potentiels anodiques et cathodiques, le plus élevé a été observé lors de l'augmentation de la vitesse de balayage.

La comparaison met en évidence le comportement électrochimique de chaque échantillon sous différentes intensités de balayage, fournissant des informations sur les propriétés capacitives et leurs mécanismes de stockage de charge. Tous les échantillons présentent un comportement de supercondensateur de type batterie, caractérisé par des pics d'oxydation et réduction distincts dans leurs voltammogrammes cycliques. De plus les courbes

conservent des formes stables même à des vitesses de balayage plus élevées utilisées dans notre étude, indiquant une bonne capacité de rendement des matériaux élaborés [15,16].

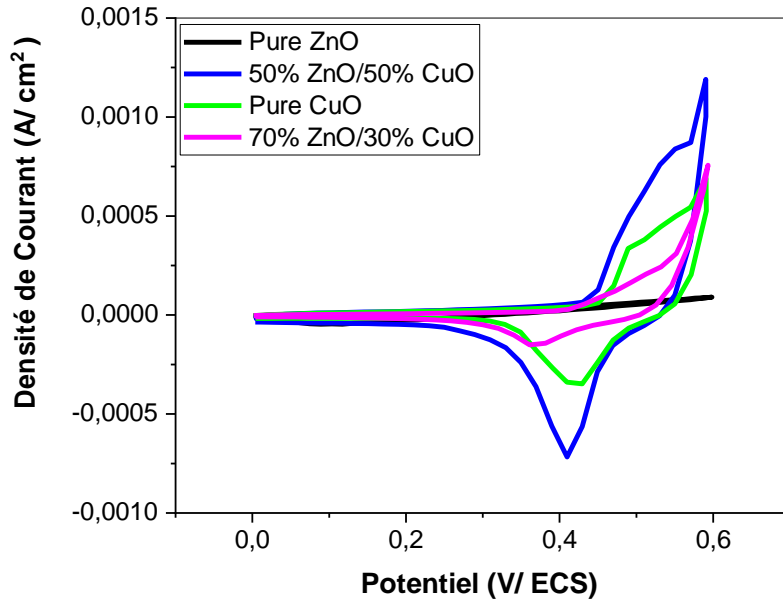


Figure.III.7. Voltamogramme cyclique de différentes électrodes élaborées à 10 mV/S.

La figure III.7 présente les courbes CV de tous les échantillons à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Où l'échantillon 50% ZnO/50% CuO montre les pics d'oxydation et de réduction les plus élevés. Cette amélioration est attribuée à l'activité redox améliorée et aux effets synergétiques entre ZnO et CuO, suggérant l'implication de processus faradiques dans stockage de charge [17].

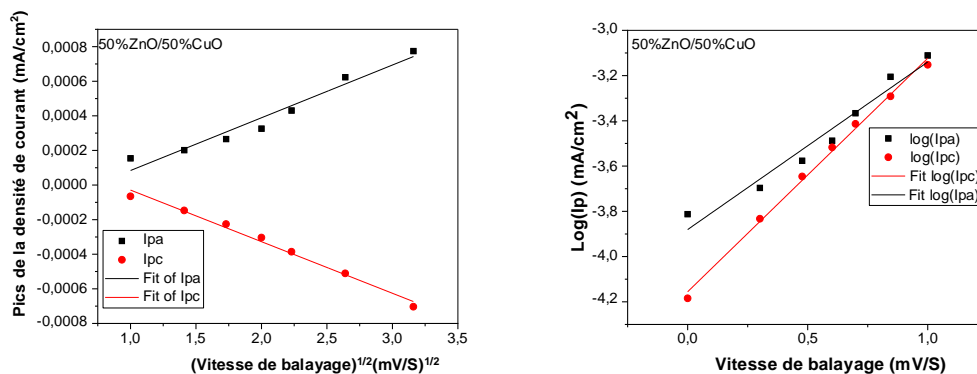


Figure.III.8. Tracés des pics de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et le logarithme de la densité de courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de **stockage de charge** et d'analyser le **comportement électrochimique** du matériau composite **50 % ZnO / 50 % CuO**, une série d'études a été réalisée en traçant la **densité de courant (I)** en fonction de la **racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$)**, ainsi que le **logarithme de la densité de courant (log I)** en fonction du **logarithme de la vitesse de balayage (log v)** (figure III.8). Ces représentations graphiques permettent de distinguer les différents mécanismes de transfert de charge intervenant dans le processus électrochimique.

Une **relation linéaire** entre la densité de courant et la racine carrée de la vitesse de balayage indique généralement que le processus de stockage de charge est **contrôlé par diffusion**. Dans ce cas, les ions de l'électrolyte doivent se déplacer à travers la structure poreuse du matériau actif pour atteindre les sites électrochimiquement accessibles, ce qui implique que la cinétique du transfert de charge dépend principalement du taux de diffusion ionique à l'intérieur du matériau.

Par ailleurs, le **tracé du logarithme de la densité de courant (log I)** en fonction du **logarithme de la vitesse de balayage (log v)** fournit des informations complémentaires sur la nature du comportement capacitif. Ce type d'analyse permet de distinguer entre les **processus de stockage dominés par la surface** (comportement capacitif pur, où le courant est proportionnel à la vitesse de balayage) et les **mécanismes limités par diffusion** (comportement pseudocapacitif, où le courant dépend de $v^{1/2}$). Une pente proche de 1 dans cette relation indique un stockage de charge principalement contrôlé par la surface, tandis qu'une pente voisine de 0,5 traduit une limitation par diffusion des ions [18,19].

Afin de quantifier les performances électrochimiques des différents échantillons, la **capacitance spécifique (Cs)** a été calculée à partir des **voltammogrammes cycliques** présentés dans la figure III.6, en appliquant la **relation (équation II.5)** décrite dans le chapitre II. Les valeurs obtenues de Cs sont récapitulées dans les **tableaux III.8, III.9, III.10 et III.11**, correspondant respectivement aux échantillons **ZnO, CuO, 50 % ZnO / 50 % CuO et 70 % ZnO / 30 % CuO**.

Ces résultats permettent de comparer l'influence de la composition chimique sur les performances électrochimiques et de déterminer le rôle synergique entre ZnO et CuO dans le processus de stockage d'énergie.

Tableau.III.8. Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour l'oxyde de zinc (ZnO)

Echantillon (Oxyde de Zinc (ZnO))				
Capacité spécifique (F/g)	Vitesse de balayage (mV/S)	Masse×10⁻⁵ (g)	Fenêtre de potentiel (V)	L'aire intégrée (∫I(v)dv) ×10⁻⁵
78.73	1	11.33	0.6	0.535
50.02	2	11.33	0.6	0.680
29.67	3	11.33	0.6	0.605
24.45	4	11.33	0.6	0.664
20.30	5	11.33	0.6	0.689
15.65	7	11.33	0.6	0.744
11.03	10	11.33	0.6	0.749

Tableau III.9. Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour l'oxyde de cuivre (CuO)

Echantillon (Oxyde de Cuivre (CuO))				
Capacité spécifique (F/g)	Vitesse de balayage (mV/S)	Masse×10⁻⁵ (g)	Fenêtre de potentiel (V)	L'aire intégrée (∫I(v)dv) ×10⁻⁵
98.77	1	12.24	0.6	0.725
79	2	12.24	0.6	1.160
74.21	3	12.24	0.6	1.634
72.51	4	12.24	0.6	2.130
70.39	5	12.24	0.6	2.584
69.15	7	12.24	0.6	3.554
64.06	10	12.24	0.6	4.704

Tableau.III.10. La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour 50% ZnO/50% CuO

Echantillon (50% ZnO/50% CuO)				
Capacité spécifique (F/g)	Vitesse de balayage (mV/S)	Masse×10⁻⁵ (g)	Fenêtre de potentiel (V)	L'aire intégrée (∫I(v)dv) ×10⁻⁵
217.81	1	11.14	0.6	1.455
166.85	2	11.14	0.6	2.230
153.36	3	11.14	0.6	3.075
146.62	4	11.14	0.6	3.920
140.78	5	11.14	0.6	4.704
132.52	7	11.14	0.6	6.200
123.42	10	11.14	0.6	8.249

Tableau.III.11. La capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour 70% ZnO/30% CuO

Echantillon (70% ZnO/30% CuO)				
Capacité spécifique (F/g)	Vitesse de balayage (mV/S)	Masse×10⁻⁵ (g)	Fenêtre de potentiel (V)	L'aire intégrée (∫I(v)dv) ×10⁻⁵
77.73	1	9.21	0.6	0.429
57.01	2	9.21	0.6	0.630
49.54	3	9.21	0.6	0.821
49.17	4	9.21	0.6	1.086
45.96	5	9.21	0.6	1.269
43.69	7	9.21	0.6	1.690
40.44	10	9.21	0.6	2.234

La Figure III.9 illustre l'évolution de la capacité spécifique de l'ensemble des échantillons en fonction de la vitesse de balayage appliquée. L'examen des courbes met en évidence une tendance claire : à mesure que la vitesse de balayage augmente, la capacité spécifique diminue légèrement. Cette diminution reste toutefois relativement faible, ce qui traduit une stabilité électrochimique remarquable des matériaux testés [20].

La diminution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage est un phénomène attendu dans les systèmes électrochimiques. En effet, à des vitesses plus élevées, le temps disponible pour la diffusion des ions électrolytiques vers les sites actifs est réduit, ce qui limite partiellement les processus de stockage de charge. Cependant, la faible amplitude de cette diminution indique que les électrodes élaborées conservent une accessibilité ionique efficace même dans des conditions de balayage rapide. Cela suggère une structure poreuse favorable et une bonne conductivité ionique et électronique au sein des films.

Cette stabilité électrochimique constitue un critère essentiel pour l'utilisation de ces matériaux dans des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les supercondensateurs. Elle confirme que les nanocomposites élaborés, notamment ceux présentant une synergie optimale entre ZnO et CuO, ne subissent pas de dégradation notable de leurs performances lorsque les conditions de fonctionnement sont modifiées. Ainsi, les résultats de la Figure III.9 renforcent l'idée que ces couches minces présentent un potentiel prometteur pour des applications électrochimiques nécessitant à la fois une grande capacité spécifique et une excellente stabilité opérationnelle.

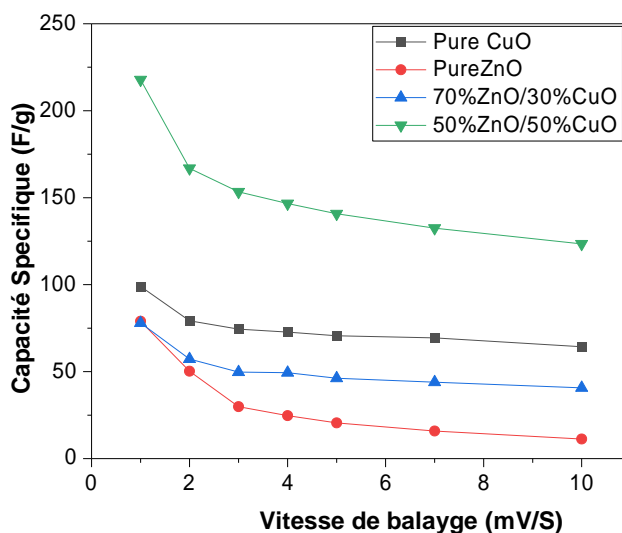


Figure.III.9. Capacité spécifique de toutes les électrodes élaborées en fonction de la vitesse de balayage.

Les mesures électrochimiques obtenues à une vitesse de balayage de 1 mV/s ont permis de déterminer les valeurs de capacité spécifique des différents échantillons étudiés. Celles-ci sont respectivement de **98,77 F/g** pour CuO, **78,73 F/g** pour ZnO, **77,73 F/g** pour le nanocomposite contenant 70 % ZnO/30 % CuO et **217,81 F/g** pour l'échantillon à 50 % ZnO/50 % CuO. L'analyse comparative de ces résultats met clairement en évidence la supériorité du composite (50 % ZnO/50 % CuO), dont la capacité spécifique est plus que doublée par rapport aux autres matériaux testés.

Cette amélioration remarquable peut être attribuée à plusieurs facteurs structuraux et morphologiques. D'une part, la taille réduite des cristallites dans le composite favorise une meilleure accessibilité des ions électrolytiques, permettant une diffusion plus rapide et plus efficace. D'autre part, la surface spécifique de cet échantillon augmente le nombre de sites actifs disponibles pour les réactions électrochimiques, ce qui se traduit par une densité de charge plus élevée. Par ailleurs, la synergie entre les oxydes de cuivre et de zinc semble jouer un rôle déterminant, combinant les avantages de chacun et améliorant la conductivité ainsi que la stabilité électrochimique [21].

Ainsi, les résultats confirment que l'optimisation de la composition et de la nanostructure est une approche efficace pour améliorer les performances électrochimiques des couches minces à base de ZnO et CuO.

6.2 Charge-décharge galvanostatique GCD

Des testes GCD ont été réalisés sur l'échantillon 50% ZnO/50% CuO à diverses densités de courant (de 0.1 mA à 5mA) comme est présenté sur la figure III.10

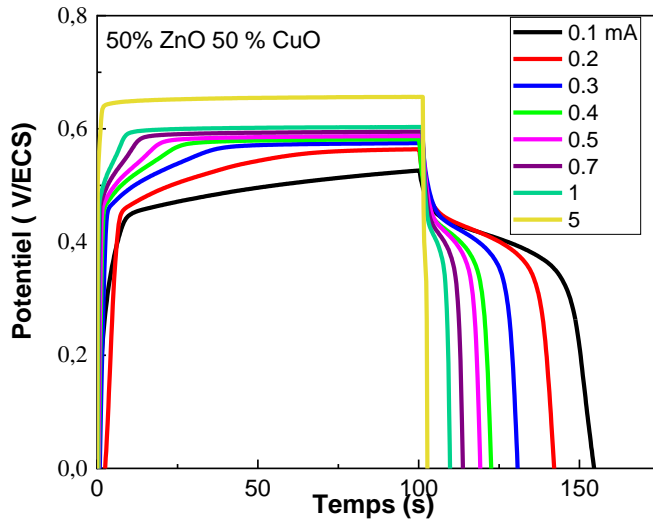


Figure.III.10. Courbe GCD de l'électrode 50% ZnO/50% CuO à différentes densités du courant.

D'après la figure on remarque que l'échantillon présente un comportement de type batterie, confirmant l'implication de réaction faradique lors des cycles de charge-décharge [22,23].

Pour évaluer la stabilité de cyclage à long terme de l'échantillon 50% ZnO/50% CuO, la rétention capacitive a été calculée par des expériences de charge-décharge continues à une densité de courant constante de 0.1 mA/cm², et en appliquant la relation suivante [24] :

$$\text{Rétention de capacité (\%)} = (C_n / C_0) \times 100 \dots\dots\dots\text{(III.5)}$$

Avec C_n et C_0 sont calculées en utilisant la relation (eq.II.6) du (chapitre II)

Où

C_n est la capacitance après n cycles.

C_0 est la capacitance initiale.

Les résultats de la rétention de capacité en fonction de nombre de cycles sont présentés sur la figure III.11.

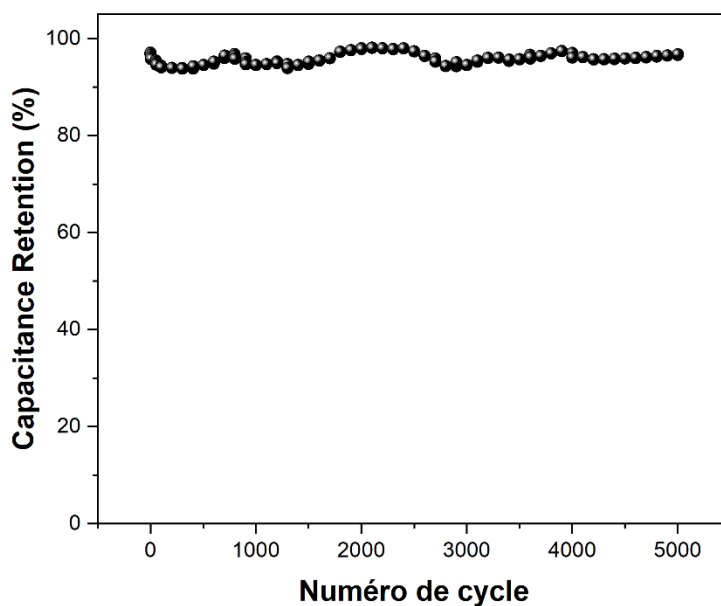


Figure.III.11. Stabilité cyclique de l'électrode 50% ZnO/50% CuO à une densité de 0.1 mA/cm².

D'après la figure III.11 on remarque que l'échantillon 50% ZnO/50% CuO présente une stabilité de cyclage excellente, avec une rétention capacitive d'environ 96% de la capacité initiale. Due à l'incorporation des particules de CuO dans les Particules de ZnO, qui a renforcé la résistance mécanique de matériau composite [25].

Nous avons comparé dans un tableau III.12 Les résultats de la bonne capacité spécifique et de l'excellente stabilité obtenus dans notre travail avec d'autres recherches

Tableau III.12. Comparaison de la capacité spécifique et la rétention de la capacité cyclique de différentes électrodes.

Matériaux Composites	Méthode de synthèse	Type electrolyte	La capacité spécifique(F/g)	Retention cyclique (%)	Refs
ZnO Nps	Co-precipitation	3M KOH	86.4 (2 mV.s ⁻¹)	97% après 2000 cycles	[26]
ZnO/rGO	Chemical	2M KOH	185.4 (15 mV.s ⁻¹)	-	[27]
CuO/ZnO	Co-precipitation	Not Reported	208 (5 mV.s ⁻¹)	-	[28]
ZnO/AC	One Step Electrospinning	6M KOH	178.2 (25 mV.s ⁻¹)	-	[29]
Graphene/ZnO	Hydrothermal	0.5M Na ₂ SO ₄	156 (5mV.s ⁻¹)	-	[30]
NiO-ZnO/graphene oxide (GO)	Co-precipitation	1.0 M of Na ₂ SO ₄	1690 (10 mV s ⁻¹)	-	[31]
PVP-capped Ni(OH) ₂ /NiO	Chemical bath deposition	1 M KOH	1184 (0.5 mA.cm ⁻²)	-	[32]
Nanosheet-like CuO	successive ionic layer adsorption	0.5 M NaSO ₄	566.33 (5 mV s ⁻¹)	100 % après 1000 cycles	[33]
Gr/ZnO/Ni(OH) ₂	Electro-deposition	4 M KOH	545.5 (1 mA.cm ⁻²)	92.7% après 10 000 cycles	[34]
NiO/C	Template assisted hydrothermal	2 M KOH	686 (1 A.g ⁻¹)	100 % après 5000 cycles	[35]
Ultrathin Ni(OH) ₂	chemical deposition method	2 M KOH	562 F.g ⁻¹	62 % après 500 cycles	[36]
50% ZnO/50% CuO	Sol-gel	1M KOH	217.81 (1 mV.s ⁻¹)	96% après 5000 cycles	Notre travail

6.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La **spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)** est une technique puissante permettant d'analyser les propriétés électrochimiques des matériaux et d'étudier les mécanismes de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. Dans le cas du **nanocomposite 50 % ZnO / 50 % CuO**, cette méthode fournit des informations précieuses sur la **cinétique du transfert d'électrons**, le **transport des ions** dans l'électrolyte, ainsi que sur la **stabilité interfaciale** du matériau avant et après plusieurs cycles de charge-décharge (figure III.12).

L'EIS consiste à appliquer un signal alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquences et à mesurer la réponse du système électrochimique. Les résultats sont généralement représentés sous forme de diagramme de **Nyquist**, où la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{im}$) est tracée en fonction de la partie réelle (Z_r). Dans la figure III.12, deux courbes sont présentées : la première correspond à l'état initial du nanocomposite (avant), et la seconde à celui mesuré après **5000 cycles de charge-décharge**.

Le modèle électrique équivalent, illustré dans la figure (insertion) , comporte plusieurs éléments : la **résistance de l'électrolyte (R_{el})**, la **résistance de transfert de charge (R_{ct})**, deux **éléments de phase constante (CPE_1 et CPE_2)** représentant respectivement la double couche électrique et la capacité pseudocapacitive, ainsi qu'une résistance additionnelle **R_1** traduisant les pertes ohmiques.

nous avons obtenu les résultats d'impédance à l'aide d'un analyseur d'impédance/phase de gain (SI 1260), puis analysée et ajustée à l'aide du logiciel Z-View.

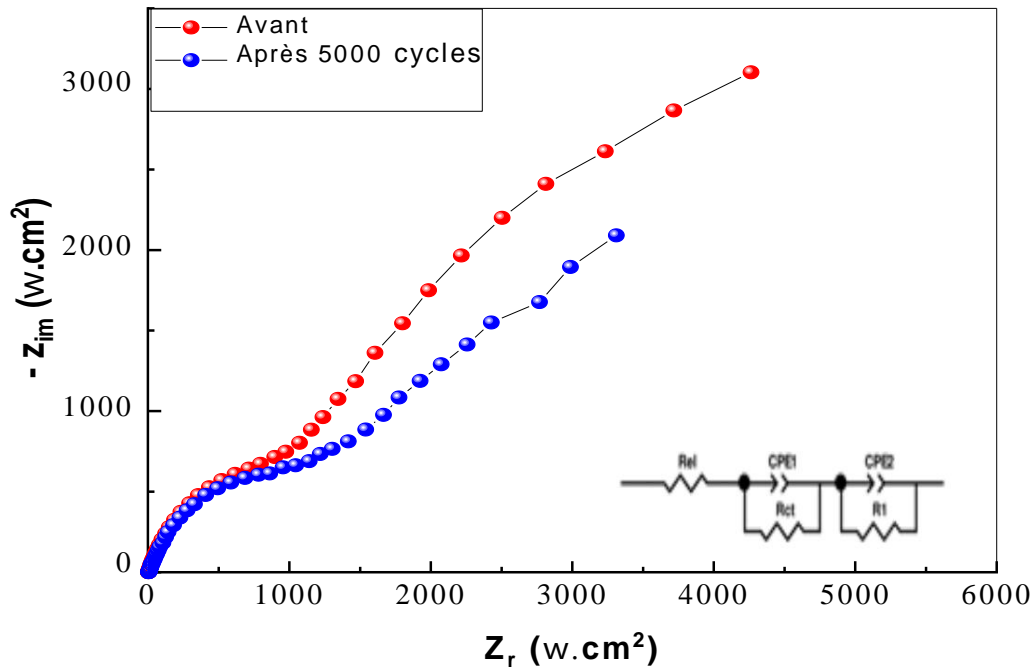


Figure.III.12. Diagrammes de Nyquist de la spectroscopie électrochimique de l'électrode 50% ZnO/50% CuO avant et après 5000 cycles.

Les diagrammes de Nyquist sur la figure III.12 illustrent l'évolution des paramètres électrochimiques (tableau III.13).

Tableau.III.13. Paramètres électrochimiques.

	R_{el} ($\Omega.cm^{-2}$)	$CPE1$ ($mF.cm^{-2}$)	n_1	R_{ct} ($\Omega.cm^{-2}$)	$CPE2$ ($mF.cm^{-2}$)	n_2	R_1 ($\Omega.cm^{-2}$)
<i>Avant 5000 cycles</i>	4.47	0.331	0.76	737.54	2.009	0.89	6949
<i>Après 5000 cycles</i>	5.35	0.309	0.88	950.4	1.25	0.57	7000

R_{el} : résistance de l'électrolyte.

R_{ct} : résistances de transfert de charge.

R_1 : résistance de transfert de matériau.

CPE1, CPE2 : les éléments de phase constante.

$n_1 : n_2$: des exposants relatifs aux CPE1 et CPE2 respectivement [37].

Les variations de ces paramètres entre avant et après 5000 cycles mettent en évidence l'impact du cyclage sur le comportement électrochimique de l'électrode.

La résistance R_{el} qui représente la résistance intrinsèque des contacts électrolyte et électrode augmente légèrement de $4.47 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $5.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 5000 cycles. Cette petite augmentation peut être attribuée aux légères modifications à l'interface d'électrode/électrolyte ou aux changements de composition de l'électrolyte au cours du cyclage [38].

Le premier élément de phase constante (CPE1), qui mobilise la capacité de double couche et le stockage de charge interfaciale, diminue légèrement de 0.331 mF/cm^2 à 0.309 mF/cm^2 , tandis que son exposant n_1 augmente de 0.76 à 0.88. L'augmentation de n_1 suggère une amélioration de l'homogénéité de distribution de charge, probablement due à l'activation de l'électrode ou à une restauration pendant le cyclage [39].

La résistance de transfert de charge (R_{ct}), qui quantifie la difficulté du transfert d'électron à l'interface électrode/électrolyte, augmente de $737.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $950.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 5000 cycles. Cette augmentation suggère :

- Une légère dégradation de l'efficacité du transfert de charge, probablement due à la formation des couches de surface résistives ou à un vieillissement mineur de l'électrode.
- Une accessibilité réduite aux sites électroactifs, augmentant légèrement les effets de polarisation.

L'augmentation de R_{ct} suggère une légère diminution de l'efficacité du transfert de charge, mais elle reste dans une plage acceptable pour un cyclage stable à long terme.

L'augmentation de R_1 reflète un léger changement dans les propriétés de transport des ions, mais le matériau maintient toujours une conductivité ionique raisonnable [40].

La diminution de CPE2 indique un changement dans le comportement de stockage de charge, reflétant peut-être des modifications de la contribution pseudo capacitive [39].

Dans l'ensemble le nanocomposite 50% ZnO/50% CuO présente une bonne stabilité électrochimique après 5000 cycles, avec une dégradation minimale du transfert de charge et de

transport des ions, ce qui en fait un matériau prometteur pour des applications de supercondensateurs à long terme.

7 Conclusion

La méthode **sol-gel**, simple, économique et efficace, a été appliquée avec succès pour l'élaboration de **couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)**, d'**oxyde de cuivre (CuO)** et de leurs **nanocomposites ZnO/CuO**. Cette technique présente plusieurs avantages, notamment la facilité de contrôle de la composition chimique, la bonne homogénéité des solutions précurseurs et la possibilité d'obtenir des films uniformes à basse température.

Les analyses structurales réalisées par **diffraction des rayons X (DRX)** ont confirmé l'incorporation du **ZnO à structure hexagonale wurtzite** au sein du **CuO à structure monoclinique**, attestant de la formation réussie du nanocomposite. L'évolution de la composition, et en particulier l'augmentation de la teneur en CuO dans le ZnO/CuO, a conduit à une **diminution progressive de la taille des cristallites**, à une **réduction de la largeur de bande optique (E_g)** et à une **modification notable de la rugosité de surface**. Ces variations traduisent des changements significatifs dans la microstructure et l'énergie de surface des films, directement liés à la nature du CuO et à son interaction avec la matrice de ZnO.

Ces transformations structurales et optiques ne sont pas indépendantes : elles sont **étroitement interconnectées**, influençant collectivement les propriétés électriques et électrochimiques du matériau. Une réduction de la taille cristalline favorise par exemple une augmentation de la surface spécifique, tandis qu'une diminution du gap optique améliore la conductivité et le transfert de charge. Ces effets conjugués jouent un rôle déterminant dans l'optimisation des performances des **nanocomposites ZnO/CuO** pour des applications dans le domaine de l'énergie.

Parmi les compositions étudiées, le **nanocomposite 50% ZnO/50% CuO** se distingue comme le **matériau le plus performant**. Il présente une **capacité spécifique élevée**, un **transfert de charge rapide** et une **stabilité électrochimique remarquable**, même après de nombreux cycles de charge-décharge. Ces caractéristiques font de ce nanocomposite un **excellent candidat pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs**, combinant à la fois haute performance, durabilité et faible coût de production.

References chapitre III

- [1] M. F. N. Taufique, A. Haque, P. Karnati, and K. Ghosh, “ZnO–CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications,” *J Electron Mater*, vol. 47, no. 11, pp. 6731–6745, Nov. 2018, doi: [10.1007/s11664-018-6582-1](https://doi.org/10.1007/s11664-018-6582-1)
- [2] N. Abdul-Ameer Aboud, W. M. S. Alkayat, D. H. Hussain, and A. M. Rheima, “A comparative study of ZnO, CuO and a binary mixture of ZnO_{0.5}-CuO_{0.5} with nano-dye on the efficiency of the dye-sensitized solar cell,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Nov. 2020. doi: [10.1088/1742-6596/1664/1/012094](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012094).
- [3] S. Saleem *et al.*, “A comparative analysis of optical and electrical properties of pure CuO and Zn doped CuO nanoparticles for optoelectronic device applications,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 113, no. 1, pp. 213–224, Jan. 2025, doi: [10.1007/s10971-024-06591-7](https://doi.org/10.1007/s10971-024-06591-7).
- [4] N. Abbas *et al.*, “Synthesis and characterization of Fe-substituting BaO nanoparticles by sol-gel method,” *Dig J Nanomater Biostruct*, vol. 18, no. 4, pp. 1327–1338, Dec. 2023, doi: [10.15251/DJNB.2023.184.1327](https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.184.1327).
- [5] H. Bouchebbah, K. Rabiai, caractérisations de nanostructures de ZnO élaborées à différentes pressions et températures, mémoire de Master, Université de Bejaia, 2021
- [6] R. M. Allaf and L. J. Hope-Weeks, “Synthesis of ZnO-CuO nanocomposite Aerogels by the sol-gel route,” *J Nanomater*, vol. 2014, 2014, doi: [10.1155/2014/491817](https://doi.org/10.1155/2014/491817).
- [7] K. Mubeen *et al.*, “Band structure tuning of ZnO/CuO composites for enhanced photocatalytic activity,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 27, no. 3, May 2023, doi: [10.1016/j.jscs.2023.101639](https://doi.org/10.1016/j.jscs.2023.101639).
- [8] S. Saleem *et al.*, “A band gap engineering for the modification in electrical properties of Fe₃O₄ by Cu²⁺ doping for electronic and optoelectronic devices applications,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 109, no. 2, pp. 471–482, Feb. 2024, doi: [10.1007/s10971-023-06287-4](https://doi.org/10.1007/s10971-023-06287-4).
- [9] L. Cao, J. Kiely, M. Piano, and R. Luxton, “A copper oxide/zinc oxide composite nano-surface for use in a biosensor,” *Materials*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: [10.3390/ma12071126](https://doi.org/10.3390/ma12071126).
- [10] D. Saravanakkumar *et al.*, “Synthesis and characterization of ZnO–CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation,” *Journal of semiconductors*, vol. 39, no. 3, p. 033001, 2018

- [11] B. Li and Y. Wang, “Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite,” *Superlattices Microstruct*, vol. 47, no. 5, pp. 615–623, May 2010, doi: [10.1016/j.spmi.2010.02.005](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.02.005).
- [12] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V. K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, and A. Stephen, “Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 1, pp. 91–98, Jan. 2013, doi: [10.1016/j.msec.2012.08.011](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011).
- [13] A. Anu, & M. Abdul Khadar. CuO–ZnO nanocomposite films with efficient interfacial charge transfer characteristics for optoelectronic applications. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1057, 2019
- [14] N. Widiarti, J. K. Sae, and S. Wahyuni, “Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Feb. 2017. doi: [10.1088/1757-899X/172/1/012036](https://doi.org/10.1088/1757-899X/172/1/012036).
- [15] K. Chinnaiah *et al.*, “Enhancing supercapacitor and antimicrobial performance of bioengineered Ag/Mn₃O₄ composite nanorods,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, doi: [10.1016/j.jiec.2024.12.023](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.12.023).
- [16] K. Chinnaiah, K. Kannan, R. Krishnamoorthi, N. Palko, and K. Gurushankar, “Nanostructured Ag/NiO composites for supercapacitor and antibacterial applications, and in-silico theoretical investigation,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 184, Jan. 2024, doi: [10.1016/j.jpics.2023.111730](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111730).
- [17] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, Jan. 2012, doi: [10.1039/c1cs15060j](https://doi.org/10.1039/c1cs15060j).
- [18] L. Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, Aug. 2009, doi: [10.1039/b813846j](https://doi.org/10.1039/b813846j).
- [19] F. Wu, X. Wang, S. Hu, C. Hao, H. Gao, and S. Zhou, “Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic properties,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30098–30108, 2017, doi: [10.1016/j.ijhydene.2017.10.064](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.064).

- [20] F. Alvi, *Synthesis and Characterization of Nanocomposites for Synthesis and Characterization of Nanocomposites for Electrochemical Capacitors*, thèse de Doctorat, University of South Florida, 2012.
- [21] S. Sivakumar, Y. Robinson, and N. A. Mala, “Studies on photocatalytic performance and supercapacitor applications of undoped and Cu-doped ZnO nanoparticles,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, Dec. 2022, doi: [10.1016/j.apsadv.2022.100344](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100344).
- [22] S. E. Berrabah, A. Benchettara, F. Smaili, A. Benchettara, and A. Mahieddine, “High performance hybrid supercapacitor based on electrochemical deposited of nickel hydroxide on zinc oxide supported by graphite electrode,” *J Alloys Compd*, vol. 942, p. 169112, May 2023, doi: [10.1016/j.jallcom.2023.169112](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169112).
- [23] G. Wang, J. Huang, S. Chen, Y. Gao, and D. Cao, “Preparation and supercapacitance of CuO nanosheet arrays grown on nickel foam,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 13, pp. 5756–5760, Jul. 2011, doi: [10.1016/j.jpowsour.2011.02.049](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.049).
- [24] J.W. Gittins, Y. Chen, S. Arnold, V. Augustyn, A. Balducci, T. Brousse, ... & A.C. Forse, Interlaboratory study assessing the analysis of supercapacitor electrochemistry data. *Journal of Power Sources*, 585, 233637, 2023
- [25] H. Mui Yen, transition metal oxide and phosphate-based/carbon composites as supercapacitor electrodes, thesis of Doctorat, University of Nottingham, 2016.
- [26] I. Shaheen, K. S. Ahmad, C. Zequine, R. K. Gupta, A. G. Thomas, and M. Azad Malik, “Sustainable synthesis of organic framework-derived ZnO nanoparticles for fabrication of supercapacitor electrode,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 43, no. 4, pp. 605–616, 2022, doi: [10.1080/09593330.2020.1797899](https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1797899).
- [27] S. Rattanaveeranon and K. Jiamwattanapong, “Effect of CuO/rGO and ZnO/rGO Hybrid Additional Layers on Supercapacitor Performance,” *Trends in Sciences*, vol. 19, no. 15, Aug. 2022, doi: [10.48048/tis.2022.5603](https://doi.org/10.48048/tis.2022.5603).
- [28] N. Suganthi, S. Thangavel, and K. Pushpanathan, “Infra-Red Emission and Electrochemical Properties of CuO/ZnO Nanocubes,” *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 30, no. 12, pp. 5224–5233, Dec. 2020, doi: [10.1007/s10904-020-01700-9](https://doi.org/10.1007/s10904-020-01700-9).

- [29] C. H. Kim and B. H. Kim, "Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes," *J Power Sources*, vol. 274, pp. 512–520, Jan. 2015, doi: [10.1016/j.jpowsour.2014.10.126](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.126).
- [30] Z. Li, Z. Zhou, G. Yun, K. Shi, X. Lv, and B. Yang, "High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites," 2013. [Online]. Available: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/473>.
- [31] R. M. Obodo *et al.*, "Conjugated NiO-ZnO/GO nanocomposite powder for applications in supercapacitor electrodes material," *Int J Energy Res*, vol. 44, no. 4, pp. 3192–3202, Mar. 2020, doi: [10.1002/er.5091](https://doi.org/10.1002/er.5091).
- [32] A. C. Nwanya *et al.*, "Electrochromic and electrochemical supercapacitive properties of Room Temperature PVP capped Ni(OH)₂/NiO Thin Films," *Electrochim Acta*, vol. 171, pp. 128–141, Jul. 2015, doi: [10.1016/j.electacta.2015.05.005](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.005).
- [33] A. C. Nwanya *et al.*, "Facile Synthesis of Nanosheet-like CuO Film and its Potential Application as a High-Performance Pseudocapacitor Electrode," *Electrochim Acta*, vol. 198, pp. 220–230, Apr. 2016, doi: [10.1016/j.electacta.2016.03.064](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.064).
- [34] S. E. Berrabah, A. Benchettara, F. Smaili, A. Benchettara, and A. Mahieddine, "High performance hybrid supercapacitor based on electrochemical deposited nickel hydroxide on zinc oxide supported by graphite electrode," *J Alloys Compd*, vol. 942, p. 169112, May 2023, doi: [10.1016/j.jallcom.2023.169112](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169112).
- [35] U. K. Chime *et al.*, "Recent progress in nickel oxide-based electrodes for high-performance supercapacitors," *Curr Opin Electrochem*, vol. 21, pp. 175–181, Jun. 2020, doi: [10.1016/j.coelec.2020.02.004](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.004).
- [36] R. M. Obodo *et al.*, "Recent advances in metal oxide/hydroxide on three-dimensional nickel foam substrate for high performance pseudocapacitive electrodes," *Curr Opin Electrochem*, vol. 21, pp. 242–249, Jun. 2020, doi: [10.1016/j.coelec.2020.02.022](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.022).
- [37] O. Tapsoba, T. Ramdé, B. Guel, & L. Bonou . Amélioration de la résistance à la corrosion d'un alliage d'aluminium recyclé par l'artisanat par un traitement sol-gel. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 51, 2022
- [38] J. V. Garcia Milério, J. B. da Silva, F. X. Nobre, R. M. Mendonca, M. V. Botelho do Nascimento, E. Antonelli, ... & Y. Leyet Ruiz . Tuning Ionic Conductivity and Thermal

Stability in POMA-Enriched LLZO Composites for Next-Generation Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(19), 9127-9139, 2025

[39] D. Jhankal, M. S. Khan, P. Shakya, N. Bhardwaj, B. Yadav, K. K. Jhankal & K. Sachdev . Charge storage kinetics of interconnected MnO₂ nano-needles/reduced graphene oxide composite for high energy density quasi-solid-state sodium ion asymmetric supercapacitor. *Energy Advances*, 3(1), 191-202, 2024

[40] N. Kalita, U. Nath, A. Singha, M. Sarma & M. Qureshi. (2025). Electronic structure tuning to facilitate charge transfer in Z-scheme mediated CuO/Se@ WO₃ aided by synchronized Cu (OH)₂ for efficient overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(15), 10723-10735, 2025

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'élaboration et à l'étude de couches minces à base d'oxydes métalliques, plus précisément l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cuivre (CuO) ainsi que des nanocomposites formés à partir de ces deux matériaux (ZnO/CuO). L'intérêt pour ces oxydes provient de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, qui les rendent attractifs pour diverses applications dans les domaines de l'optoélectronique, des capteurs et surtout du stockage d'énergie. Dans cette optique, nous avons mis en œuvre la méthode sol-gel, une technique simple, peu coûteuse et particulièrement adaptée à la préparation de films homogènes avec un bon contrôle de la composition et de l'épaisseur. À partir de précurseurs tels que l'acétate de zinc et l'acétate de cuivre, et en utilisant des solvants organiques comme l'éthanol et le propanol, nous avons obtenu des solutions stables permettant le dépôt de couches minces pures de ZnO, de CuO, ainsi que de nanocomposites combinant ces deux oxydes à différents rapports.

L'élaboration expérimentale des couches minces a été réalisée par la technique du spin-coating, qui offre une excellente reproductibilité et permet d'obtenir des films uniformes. Les solutions préparées, à partir des précurseurs dissous et stabilisés par le monoéthanolamine, ont été déposées sur des substrats en verre soigneusement nettoyés. Le dépôt a été effectué à une vitesse de rotation de 2800 tours par minute pendant une durée de 60 secondes. Chaque couche ainsi déposée a subi un séchage thermique à 250 °C pendant 10 minutes afin d'éliminer les solvants résiduels. Cette opération a été répétée deux fois pour obtenir des films bicouches, garantissant une meilleure densité et homogénéité. Enfin, un traitement thermique final (recuit) a été appliqué à 500 °C durant une heure, étape cruciale pour améliorer la cristallinité et assurer la formation des phases oxydes souhaitées. Ce protocole a permis de préparer avec succès des films purs de ZnO, de CuO, ainsi que des nanocomposites ZnO/CuO dans deux rapports : 50/ 50 et 70/30.

Après l'élaboration des couches minces, une caractérisation approfondie a été effectuée afin d'analyser leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la formation des deux phases attendues : une structure hexagonale de type Wurtzite pour le ZnO et une structure monoclinique pour le CuO. La qualité cristalline s'est révélée bonne, avec une haute pureté, mais la taille des cristallites du ZnO a montré une diminution notable lors de l'incorporation de CuO, révélant ainsi un effet d'interaction entre les deux oxydes. Les observations par microscopie à force atomique (AFM) ont mis en évidence une modification claire de la topographie de surface : la rugosité moyenne

du ZnO diminue après l'ajout de CuO, traduisant une meilleure compacité et homogénéité des films nanocomposites. Enfin, les spectres UV-Visible ont montré que l'incorporation de CuO entraîne une amélioration de l'absorbance dans le visible et un décalage du gap optique vers les basses énergies.

L'étude électrochimique des couches minces élaborées a permis d'évaluer leur potentiel en tant qu'électrodes pour les supercondensateurs, un domaine en plein essor dans les technologies de stockage d'énergie. Les tests réalisés ont montré que le nanocomposite 50 % ZnO / 50 % CuO présente les performances les plus remarquables, surpassant aussi bien le ZnO pur que le CuO pur ainsi que le nanocomposite 70 % ZnO / 30 % CuO. En particulier, ce matériau a affiché une capacité spécifique élevée de 217,81 F/g, traduisant une excellente aptitude à emmagasiner la charge. De plus, il a montré une remarquable rétention capacitive de 96 % après plusieurs cycles de charge-décharge, témoignant de sa stabilité et de sa durabilité. Ces résultats suggèrent un transfert de charge efficace et une synergie évidente entre les propriétés du ZnO et du CuO. Le rapport 50%/50% des deux oxydes semble ainsi offrir l'équilibre optimal entre conductivité, capacité et stabilité.

Les résultats obtenus dans ce travail confirment l'intérêt scientifique et technologique des nanocomposites ZnO/CuO, en particulier pour les applications liées au stockage d'énergie. Toutefois, plusieurs pistes restent à explorer pour améliorer encore les performances électrochimiques des supercondensateurs. Parmi celles-ci, on peut citer la variation des rapports de composition afin d'optimiser davantage l'effet synergique entre ZnO et CuO, l'ajustement des concentrations initiales des solutions précurseurs pour mieux contrôler la structure cristalline et la taille des grains, ou encore l'augmentation du nombre de couches déposées afin de renforcer la densité et la conductivité des films. D'autres approches pourraient également inclure l'intégration de dopants métalliques, la combinaison avec des matériaux carbonés conducteurs ou encore l'exploration de nouvelles techniques de dépôt. Ces perspectives ouvrent la voie à une amélioration significative de la capacité, de la puissance et de la durée de vie des supercondensateurs, renforçant ainsi la pertinence des nanocomposites ZnO/CuO dans les futures technologies énergétiques.

Élaboration, caractérisation et application des nanostructures d'oxydes semi-conducteurs

Résumé

Dans ce travail, du CuO pur (0,15 mol/L), du ZnO pur (0,25 mol/L) et des nanocomposites ZnO/CuO (70 % ZnO / 30 % CuO et 50 % ZnO / 50 % CuO) ont été préparés et déposés avec succès sur des substrats en verre par le procédé sol-gel spin coating.

Différentes techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie UV-visible, ont été utilisées pour caractériser la structure cristalline, la topographie de la surface et les propriétés optiques. Puis une application des techniques d'analyse électrochimiques a été effectuée pour étudier les performances électrochimiques.

L'analyse DRX a montré que le CuO et le ZnO cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et hexagonal. L'augmentation de la concentration en CuO entraîne une diminution de la taille des cristallites, tandis que la densité de dislocations et les microdéformations augmentent. Cette augmentation de la densité de dislocations et des microdéformations est à l'origine de la réduction de la taille des cristallites.

La microscopie AFM met en évidence une modification de la morphologie de la surface. L'incorporation de CuO entraînant une diminution de la rugosité moyenne (R_a) du ZnO.

Les résultats de la spectroscopie UV-Vis montrent que le CuO présente une absorbance plus élevée dans toute la région étudiée, en revanche le ZnO se distingue par une faible absorbance limitée essentiellement dans la région UV et pour les nanocomposites ZnO/CuO montrent un comportement intermédiaire.

L'étude électrochimique a déterminé que l'électrode 50 % ZnO/50 % CuO présente une capacité spécifique élevée de 217,81 F/g à 1 mV/s et une excellente stabilité cyclique, avec une rétention de capacité de près de 96 % après 5 000 cycles à 0,1 mA/cm².

Mots-clés : Sol-gel, nanocomposite ZnO/CuO, bande interdite, AFM, capacité spécifique.

Elaboration, characterization and application of semiconductors oxide nanostructures

Abstract

In this work, pure CuO with concentration of 0.15 mol/L, pure ZnO with a concentration of 0.25 mol/L, and ZnO/CuO nanocomposites with following ratios (70% ZnO / 30% CuO and 50% ZnO / 50% CuO) were successfully prepared and deposited on glass substrates by the sol gel spin coating process.

Various characterization techniques such as X-ray diffraction analysis (XRD), atomic force microscopy, and UV-Vis spectroscopy were used for the characterization of the crystal structure, surface topography, and optical properties. Then an application of electrochemical analysis techniques was carried out to study the electrochemical performance.

The XRD analysis showed that the CuO and ZnO crystallize respectively in a monoclinic and hexagonal. The crystallite size was decreased while dislocation density and microstrain were increased by the addition of CuO concentration. This enhancement in dislocation density and microstrain becomes the cause of crystallite size reduction.

The AFM microscopy demonstrates alteration in the surface morphology, with inclusion of CuO leading to decrease in the average roughness (Ra) of ZnO.

The results of UV-Vis spectroscopy show that CuO exhibits higher absorbance throughout the studied region, whereas ZnO is distinguished by low absorbance limited essentially in the UV region and for ZnO/CuO nanocomposites show intermediate behavior.

The electrochemical study determined the 50% ZnO/ 50%CuO electrode has high specific capacitance of 217.81 F/g at 1 mV/S and excellent cyclic stability with nearly 96% capacity retention after 5000 cycles at 0.1mA/cm².

Keywords: Sol-Gel, ZnO/CuO Nano-composite, energy gap, AFM, specific capacity.

اعداد وتوصيف وتطبيق هياكل نانوية من اشبه الموصلات

ملخص

في هذا البحث تم تحضير مركبات نانوية من أكسيد النحاس النقي (0.15 مول/ل) , واكسيد الزنك النقي (0.25 مول/ل) , ومركبات نانوية من أكسيد الزنك/اكسيد النحاس (30/70, و50/50) , وترسيبها بنجاح على ركائز زجاجية باستخدام عملية طلاء السول-جيل الدوراني.

استخدمت تقنيات توصيف متنوعة مثل حيود الاشعة السينية, ومجهر القوة الذرية, وطيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لتوصيف البنية البلورية وتضاريس السطح والخصائص البصرية, ثم طبقت تقنيات التحليل الكهروكيميائية لدراسة الأداء الكهروكيميائية.

اظهر تحليل حيود الاشعة السينية ان أكسيد النحاس وأكسيد الزنك يتبلوران في النظامين احادي الميل وسداسي الشكل على التوالي. تؤدي زيادة تركيز أكسيد النحاس الى انخفاض في حجم البلورات بينما تزداد كثافة الخلع والانفعال الدقيق هذه لزيادة في كثافة الخلع والانفعال الدقيق مسؤولة عن انخفاض البلورات.

يكشف مجهر القوة الذرية عن تغير في مورفولوجيا السطح حيث يؤدي دمج أكسيد النحاس الى انخفاض في متوسط خشونة أكسيد الزنك.

تظهر نتائج مطيافية الاشعة فوق البنفسجية المرئية ان أكسيد الزنك يظهر امتصاصا اعلى في جميع انحاء المنطقة المدروسة, بينما يتميز أكسيد الزنك بامتصاص منخفض يقتصر بشكل اساسي على منطقة الاشعة فوق البنفسجية. وتظهر مركبات النانوية سلوكا متوسطا.

أظهرت الدراسة الكهروكيميائية ان المركب النانو 50 بالمئة من أكسيد الزنك /50 بالمئة أكسيد النحاس يظهر سعة نوعية عالية تبلغ 217.81 فاراد/غرام عند 1 ميلي فولت / ثانية واستقرارا دوريا ممتازا مع احتفاظ بالسعة بنسبة تقارب 96 بالمئة بعد 5000 دورة عند 0.1 ميلي امبير / سم²

الكلمات المفتاحية. سول-جيل, مركب نانوي من أكسيد الزنك وأكسيد النحاس, فجوة النطاق, المجهر الذري, السعة النوعية.