

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semi Conducteurs

**La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode
précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO_4
et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques**

Par :

MEHADJEBI SARA

Soutenu le :12/11/ 2015

Devant le jury :

Président :Chari Abdelhamid Pr :Université Frères Mentouri Constantine.
Rapporteur :Chaieb Abderrahmane Pr: Université Frères Mentouri Constantine.
Examineurs :Chihab Malik MCA : Université Frères Mentouri Constantine.
Examineurs :Hamdellou Lamine MCA : Université Mentouri Constantine.

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, nous remercions énormément notre
Professeur Encadreur monsieur
Chaieb Abderrahmane qui nous a aidés avec gentillesse
et un grand bravo pour sa patience*

*Et sa
disponibilité.*

*Nos remerciements vont de même au président et aux
membres jury qui ont bien voulu nous assister pour
enrichir le débat.*

*Nos remerciements sont également adressés aux
enseignants qui ont contribués de prés ou de loin à notre
formation durant notre années d'étude.*

*Un sincère merci à chef de département pour leur
encouragement.*

*Et toute la promotion de magistère 2015, et nous
souhaiterons bonne chance dans leurs vie.*

dédicace

*J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à celle
qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager
et de me guider vers le bon chemin et cela par ces
précieux conseils, à celle à qui je porte tout mon
amour et mon respect,*

À ma très chère mère

*A mon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais
cessé de porter à mes études et pour les sacrifices
qu'il a fait pour me voir un jour réussir.*

A mon cher mari hadour mounir.

*A mes très chères sœurs : Soumia et leur
mari Rachid, et son fils ghafir abd el djallil.*

A sma ,nour el Houda ,Nour el Imene .

*A mes très chers frères : Mohammed el
Arbi ,Ali ,Sohaib.*

A mes grands-parents.

A ma très chère enseignante Fatima.

*A mes amies : ,houria ,Lamia ,Samia ,Hiba,
Noura,Mofida,amina,karima ...*

*Et à toute la promotion 2012-
2015*

MEHADJEBI SARA

Sommaire:

Introduction générale.....1-2

Chapitre I : Nanomatériaux et méthodes de synthèses et dépôts des couches minces.

I.1.Nanomatériaux	4
I.2. Fabrication	5
I.2.1.Une méthode dite « ascendante » (ou bottom up).....	5
I.2.2.Une méthode dite « descendante » (ou top down).....	5
I.3.Types des matériaux nanostructures	5
I.3.1.Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle	5
I.3. 2. Les couches multiples et les couches simples.....	5
I.3.3.Nanocristallins tridimensionnels	6
I .4.Les propriétés des nanoparticules	7
I.5. Méthodes de synthèses des nano-objets	9
I.6. Synthèse en solution	10
I .6.1. Méthode Sol – gel	10
I.6.2. Formation de nanoparticules dans les micelles	14
I.6.3. Synthèse hydrothermale	15
I. 6. 4 . Pyrolyse	16
I .7. Synthèse par évaporation	16
I.7.1. Photolyse	17
I .7.2. Synthèse radiolytique	17
I . 8 .Méthodes mécaniques	18
I . 8. 1. Mécano synthèse	18
I .9. Les techniques de dépôts des couches minces	19
I.9.1.Dépôts par voie sol-gel	20
I.10. Utilisation des nanomatériaux	22

Chapitre II : Etude bibliographique sur les oxydes métalliques et CuO.

II.1. Les oxydes métalliques	24
II.1.1. Définition d'oxydes métalliques	24
II.1.2. Les deux types d'oxyde métallique.....	25
II.1.3. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques	25

II.1.4. Application des oxydes métalliques	26
II.1.6. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	27
II.2. Les oxydes de cuivre Cu_2O et Cu O	27
II.3. La cuprite Cu_2O	28
<i>a. Structure cristallographique</i>	28
<i>b. Propriétés électriques</i>	29
<i>C . Propriétés physiques de $\text{Cu}_2 \text{O}$</i>	29
II.4. La ténorite Cu O	30
<i>a. Structure cristallographique</i>	30
<i>b. Propriétés électriques</i>	31
<i>C . Les propriétés physiques de Cu O</i>	31
II.5. Application de Cu O	32
II.6. Le choix de Cu O	32

Chapitre III : Procédures expérimental.

III.1. Synthèse de CuO	35
III .1.1 . Choix de méthode d'élaboration	35
III.1.1.1 .Voie chimie douce (sol gel et colloïdale).....	35
III.1.2 . Cycle de préparation des échantions	36
III.1.2.1. Voie sol gel	37
III.1.2.2 . Méthode de préparation colloïdal	38
III.2 .Les applications techniques de Sol-Gel.....	39
III.3. Techniques de caractérisation.....	41
III .3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	41
III.3.1.1.Principe d'analyse	42
III.3.1.2. L'échantillon de poudre	43
III.3.1.3. Exploitation d'un diagramme de poudre.....	44
III.3.1.4. Détermination de la taille des grains.....	47
III.3.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	47
III.3.2.1. Métallisation	51
III .3 .2. 2. Principe.....	52
III.3.2.3.Applications du MEB	52
III.3. 3. La spectroscopie Infrarouge (IR)	53

III.3.3.1.Principe de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR)..	53
III.3.3.2. Informations tirées des spectres (IR).....	56
III.3.3.3. Application	57
III.3.4. Caractérisation optique	57
III.3.4.1. La spectroscopie UV-visible.....	57
III.3.4.2. Détermination du gap optique.....	59
<i>Chapitre VI : Résultats et discussions.</i>	
IV.1.Poudres et films minces d'oxyde de cuivre préparés par le précurseur (CuSO ₄ +H ₂ O)..	61
IV.1.1.Caractérisation structurale du Cu O	
IV.1.1.1. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 100° C.....	61
IV.1.1.2. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 150° C	63
IV.1.1.3. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 200° C.....	64
IV.1.1.4. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 450° C	65
IV.1.2.Caractérisation MEB de CuO	67.
IV.1.3. Caractérisation de spectroscopie infra rouge du Cu O.....	69
<u>Estimation de taille de cristallites du matériau Cu O</u>	72
IV.1.4. Caractérisation optique	73
IV.1.4.1. Absorption optique	74
A) Préparation du couches minces du composite (Cu O /PMMA)	74
B) Préparation du film mince du composite (Cu O /PMMA)	74
C) Caractérisation d'absorption optique de Cu O.....	76
D) absorption optique de Cu O recuit à 450° C	77
<u>Détermination du gap optique des cristallites de Cu O</u>	77
IV.2. Poudres et films minces d'oxyde de cuivre préparés par le précurseur	
acétate de cuivre.....	78
IV.2.1.Propriétés structural CuO préparé l'acétate de cuivre	78
IV.2.1.1.Caractérisation par diffraction de rayon X	78
<u>Détermination de taille des grains</u>	79
IV.2.1.3.Caractérisation infra –rouge de CuO recuit à 450°C.....	88
IV.2.1.4. Propriétés optiques	81
A) Absorption optique du composite Cu O /PMMA.....	82
B) Détermination du gap optique des cristallites de CuO	82

Introduction générale

Les progrès spectaculaires réalisés dans les nanosciences ont permis le développement de plusieurs applications de nanomatériaux dans divers domaines. En particulier, les nanoparticules de semi conducteurs représentent des systèmes d'une grande importance dans les domaines des nanotechnologies et de la biologie. Ces nanoparticules semi-conductrices possèdent en effet des propriétés remarquables, différentes de celles du matériau à l'état massif. A cause de la réduction extrême des dimensions, les niveaux d'énergie présentent de fait un spectre discret qui est intermédiaire entre celui de l'atome et la structure de bande. Cet effet quantique de taille change également les propriétés d'absorption et d'émission des nanoparticules. Grâce à un contrôle minutieux de leur taille à l'échelle nanométrique, nous pouvons donc explorer la modification de leurs propriétés électroniques et optiques, par exemple en solution colloïdale. L'avantage des nanoparticules en suspension est qu'elles sont faciles à manipuler, leur concentration est ajustable et leur surface peut être fonctionnalisée en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules. Ce sont donc des nanomatériaux de choix en vue d'applications potentielles dans les domaines de la biologie et de l'optoélectronique.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des oxydes métalliques nanométriques sous forme de poudre de type Cu O par le procédé chimie douce en utilisons les précurseurs CuSO_4 et DMF, ces oxydes leurs potentiel est très vaste, et ils présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques et remarquables à l'échelle macro, micro, et nanométrique.

Ces propriétés dépendent fortement aux méthodes d'élaboration, qui se varie selon la technique utilisée. Pratiquement on peut distinguer trois grandes familles de techniques, celles qui font appel à des procédures mécaniques, et celles qui font appel à des procédures physiques, et celles qui font appel à des procédures chimiques. L'oxyde de cuivre (Cu O) semi conducteur de type P possédant une bande interdite de L'ordre de 1,2 ev , Nous avons choisi d'étudier CuO Grâce à ses propriétés : il présente un potentiel adéquat avec les applications visées, une valeur d'hystérésis modérée et une capacité volumique théorique très attractive ($425 \mu \text{ Ah.cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion avec des matériaux de taille nanométrique, ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de poudre et couche mince .

Ce mémoire de magister est organisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux nanomatériaux, aux différentes techniques d'élaboration et en particulier à la synthèse par la méthode chimie douce (sol-gel et colloïdal).
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude d'oxydes métallique et spécialement l'oxyde de cuivre CuO .
- Le troisième chapitre sera dédié aux différentes techniques d'investigations et de caractérisations (caractérisation structural DRX, MEB et caractérisation optique FTIR et spectrophotométrie UV-visible) .
- Le quatrième chapitre, rapporte sur la présentation et la discussion des résultats obtenus aux cours de l'étude des poudres de CuO par la technique spectroscopique (FTIR), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB), spectrophotométrie UV-visible aussi l'interprétation des différentes résultats obtenues.

En fin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.

I.1.Nanomatériaux :

La nanotechnologie est la manipulation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Les nanomatériaux sont constitués de structures dont les dimensions sont typiquement, comprises entre 1 et 100 nanomètres (nm), un nanomètre représentant un milliardième de mètre (ou 10^{-9} m). A cette échelle, les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques, biologiques et/ou chimiques très différentes de celles des mêmes matériaux à des tailles plus grandes, ce qui ouvre un éventail de nouvelles possibilités sur le plan technologique.

Plus généralement, les nanotechnologies nécessitent la maîtrise de l'infiniment petit. Leur fabrication nécessite des outils et techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire.

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.

La figure 1 ci-dessous permet de nous a donner une appréciation de la taille extrêmement petite d'un nanomatériau [1].

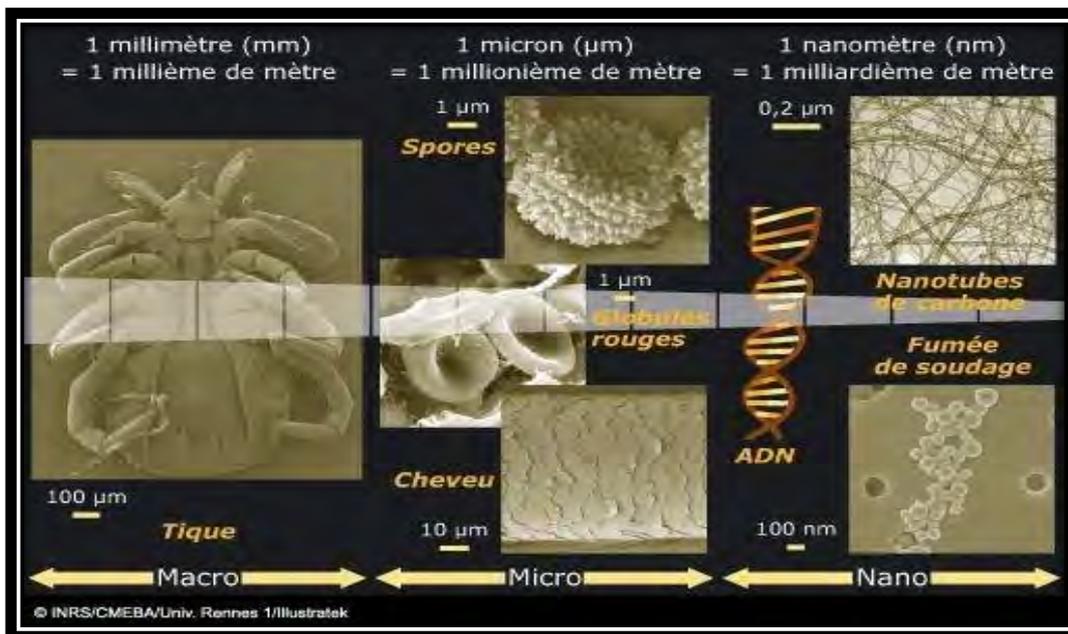


Figure I.1. Représentation des dimensions relatives au nanomètre [1].

I.2. Fabrication :

Pour fabriquer ces nano-objets ils existent deux méthodes :

I.2.1. Une méthode dite « ascendante » (ou bottom up):

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

I.2.2. Une méthode dite « descendante » (ou top down):

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

I.3. Types des matériaux nanostructures :

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères :

La dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus fondamental. Ainsi, nous avons représenté une classification des nanomatériaux proposée par Siegel [1].

I.3.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle :

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques mais également dans la réalisation de matériaux selon le concept de « Bottom-up ». Leur étude permet ainsi d'explorer la transition progressive des systèmes atomique ou moléculaires vers la matière condensée. En effet, les clusters sont stables thermodynamiquement et fournissent un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

I.3. 2. Les couches multiples et les couches simples (nanostructurées de une ou deux dimensions) :

Un matériau nanostructuré à 1 D est constitué d'empilement de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2 D est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène

de mismatch). Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition

chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

I.3.3. Nanocristallins tridimensionnels :

Les matériaux nanostructures sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain, à cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atome influençable est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$, où e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et $\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. [2].

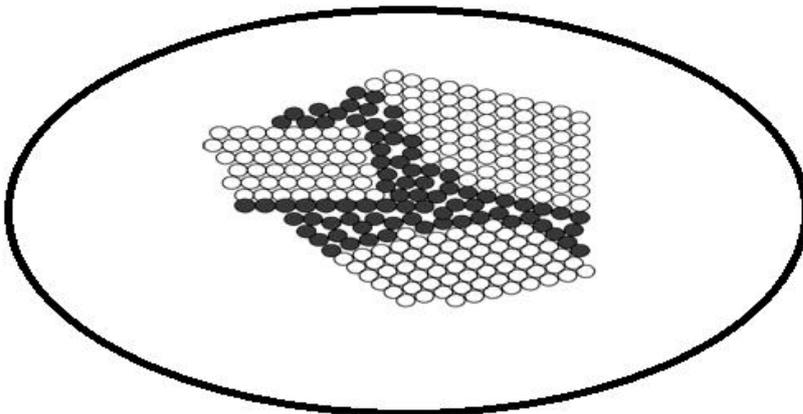


Figure I.2. Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent [2].

I.4. Les propriétés des nanoparticules :

- + Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. État intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques (*réactivité de surface, catalyse...*) et physiques (*structurales, magnétiques, électriques, optiques...*) originales qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface (effet de confinement quantique).

- ✚ A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent
- ✚ principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines :

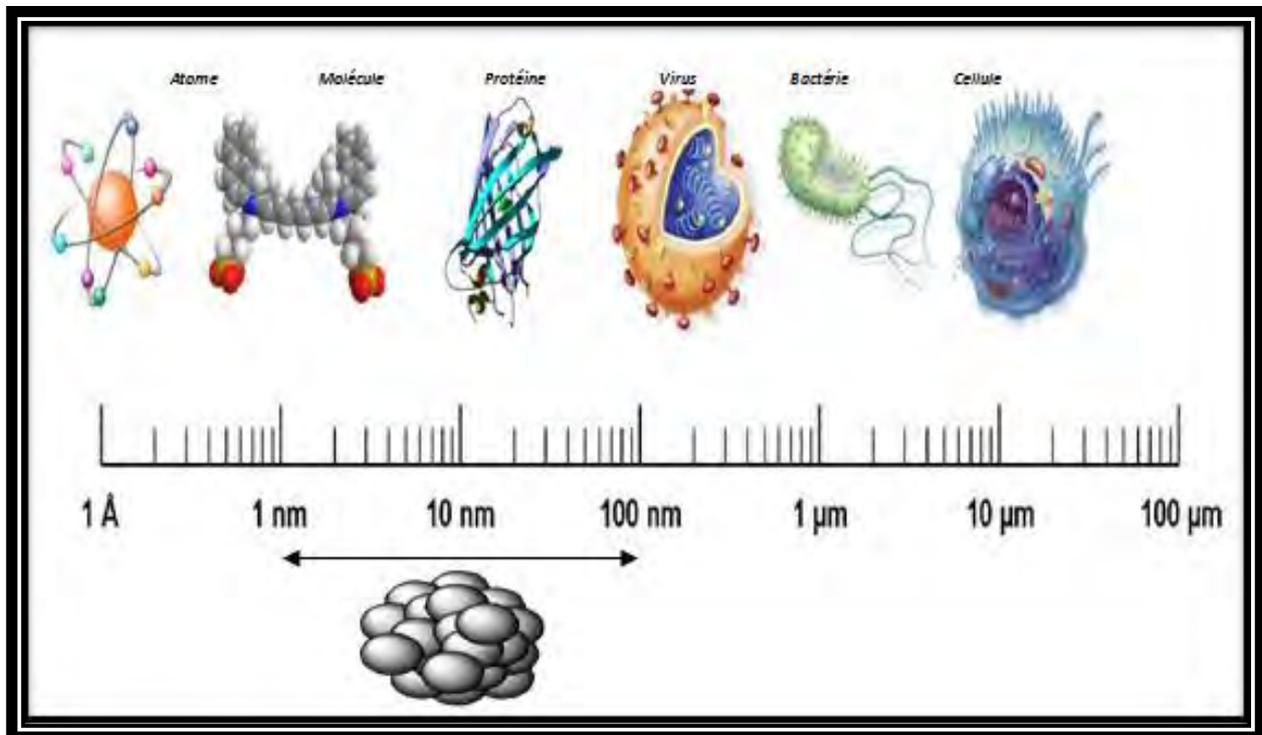


Figure 1. 3. Représentation des dimensions des nano –objets [INRS].

- ✚ Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres subissent le même champ et oscillent collectivement et sont en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface. Cette résonance dépend entre autre de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules.
- ✚ Il est possible de jouer sur ces différents paramètres, lors de la synthèse, par exemple pour faire varier la couleur des nanoparticules d'or. La réactivité chimique des nanoparticules et leurs capacités à adsorber d'autres espèces chimiques sont directement liées à leur état de surface. Plus les nanoparticules sont petites, plus le nombre d'atomes en surface est important ce qui augmente le nombre d'atomes sous-coordonnés. Il en résulte une réactivité importante des atomes de surface puisqu'ils souhaitent combler cette non saturation (capacité non négligeable à adsorber certaines molécules en surface).

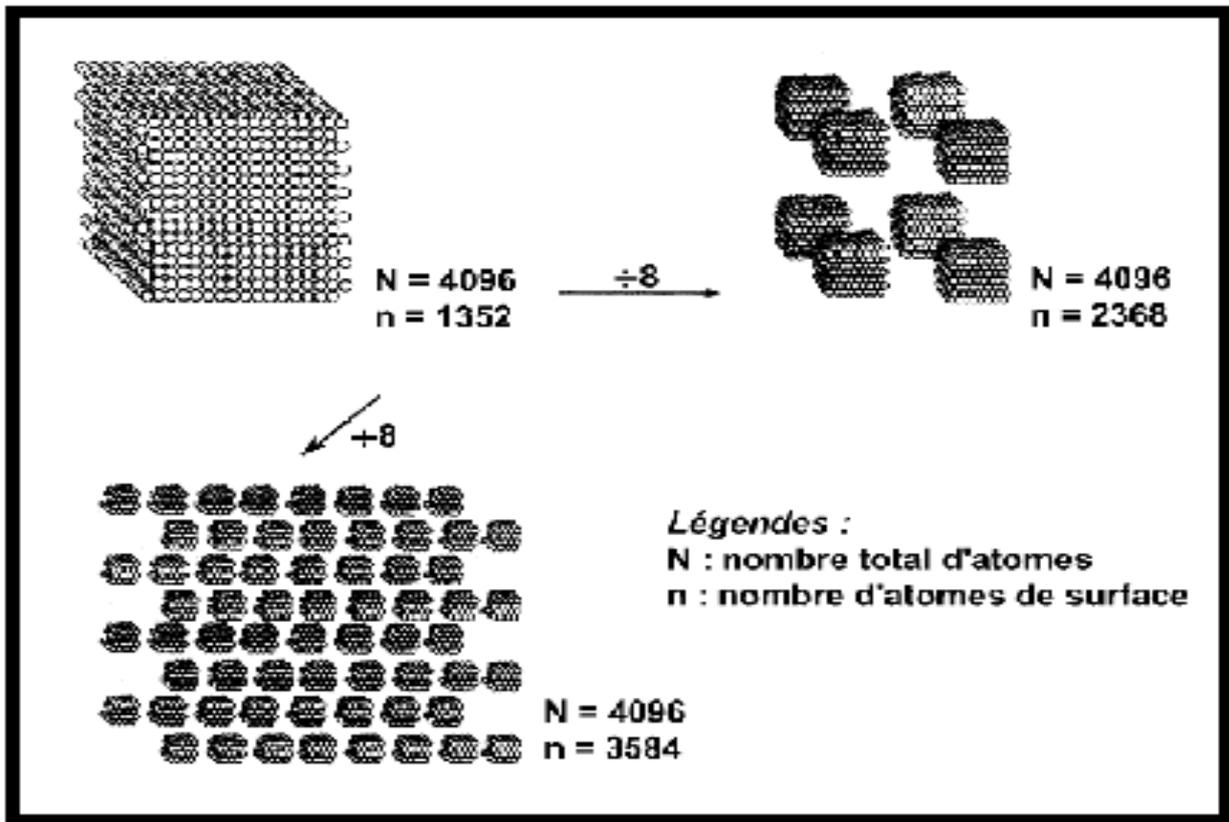


Figure I.4. Nombre d'atomes en surface et en volume .

Le diagramme de bande d'une nanoparticule est représenté par la figure ci-dessous.

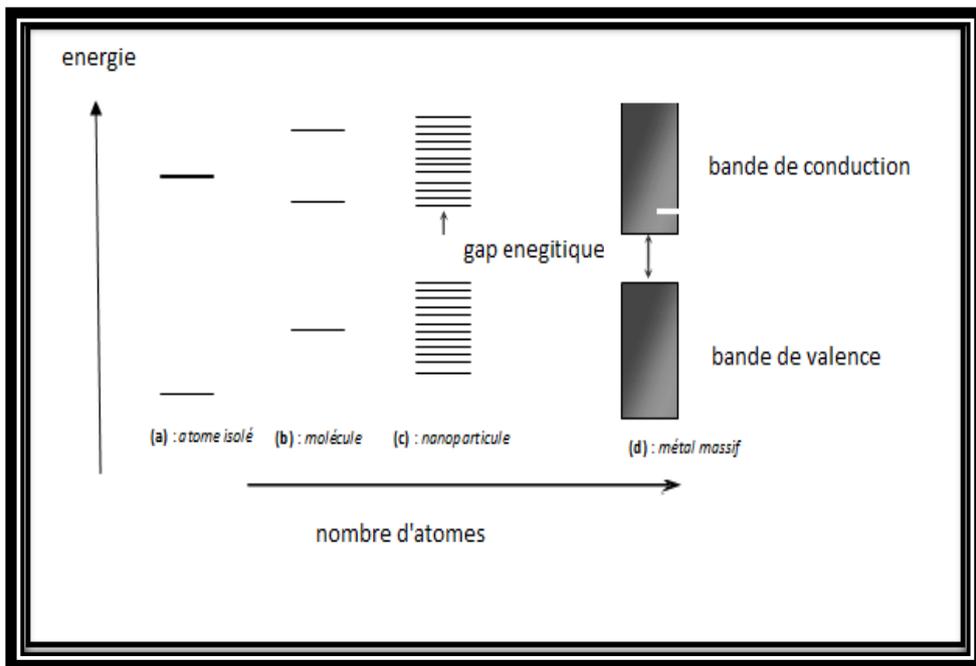


Figure I.5 .Diagramme de bande d'énergie .

I. 5. Méthodes de synthèses des nano-objets :

La formation de nanoparticules métalliques ou semi-conductrices en solution aqueuse par les différents processus de synthèse repose sur la nucléation de la phase solide dans la solution. Les éléments constitutifs de la particule ont des interactions entre eux plus fortes qu'avec le solvant dont ils tendent à se séparer.

Dans une solution, la présence d'un soluté en concentration supérieure à la solubilité conduit à la formation de molécules, leur association en particules et à la précipitation de celles-ci. Cependant, la formation de petites nanoparticules avec une distribution étroite en taille en solution nécessite des conditions expérimentales particulières.

Bien que les nanoparticules formées en solution aqueuse soient des cristallites très petits, elles ont tendance à évoluer rapidement vers l'état massif car elles sont thermodynamiquement instables vis-à-vis de la croissance.

La formation de nanoparticules de taille contrôlée ne peut être possible que si des agents complexant ou des ligands, minéraux ou organiques, peuvent protéger les surfaces et empêchent la croissance des particules.

I.6. Synthèse en solution :

L'évolution de la nucléation et de la croissance des nanoparticules dans une solution homogène peuvent être ajustée par le contrôle et l'addition successive des solutés.

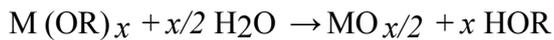
Un contrôle minutieux de l'évolution de la réaction produit en fin du processus des nanoparticules monodisperses. Lorsque la sursaturation critique de la solution est atteinte, seuls les centres de croissance sont formés. Dans ce milieu, le processus de croissance est essentiellement déterminé par le pH, les concentrations des réactifs et des ions précurseurs, généralement métalliques. L'utilisation des molécules organiques permet le contrôle de cette phase de formation entre les réactifs et les ions dans la solution durant le processus [3].

Diverses nanoparticules de différentes structures ont été préparées par cette méthode telles que $Zr(OH)_4$, $BaTiO_3$, [4,5] $YBaCu_3O_y$ [6] ou semiconductrices comme CdS, [7] HgTe, [8,9] et CdTe [10].

I.6.1. Méthode Sol – gel :

Cette méthode est basée sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec de l'eau ou de l'alcool suivant la réaction Cette étape est suivie de la condensation, qui s'effectue soit en présence d'eau ou d'alcool:

La réaction globale peut être exprimée par :



Les techniques sol-gel permettent alors de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. On distingue trois types de procédés : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal et de type Pechini. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique) [11]. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- ❖ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie .

La taille des particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température. Le contrôle de ces paramètres permet la formation de particules de taille désir

De nombreuses nanoparticules d'oxydes ont été préparées par la méthode sol-gel, comme TiO₂, [12 -13] UO₂, TnO₂, [14] ZrO₂, [15] CeO₂, [16,17] SnO₂, [18] SiO₂, [19] CuO, [20] ZnO, [21] Al₂O₃, [22,23] Sc₂O₃, [24] ZnTiO₃, [25] SrTiO₃.....

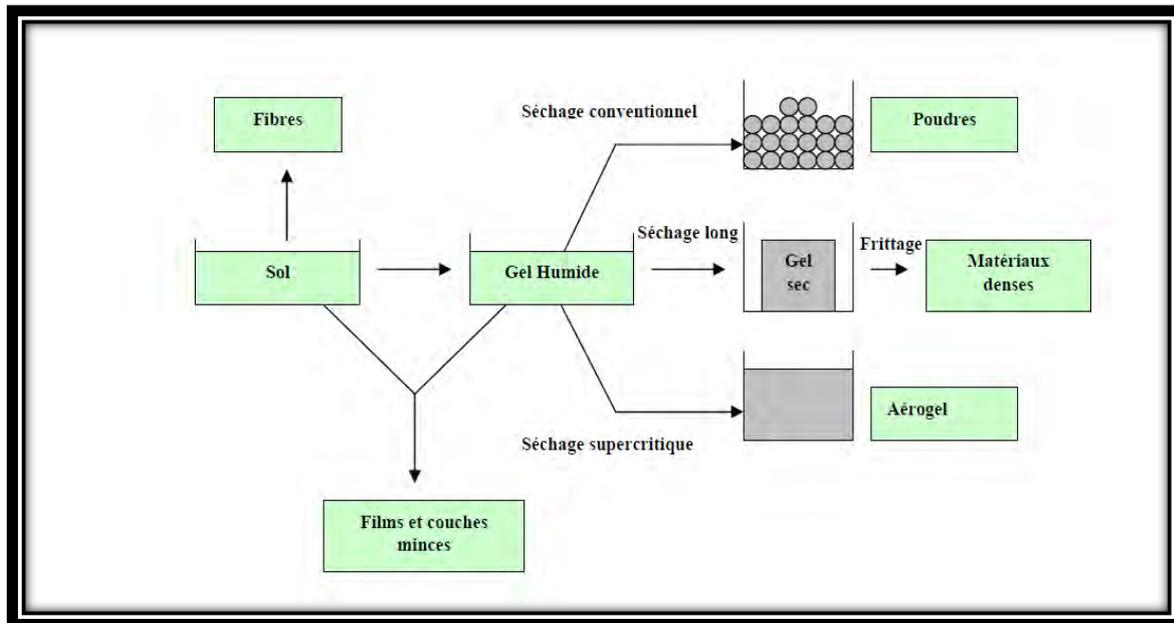


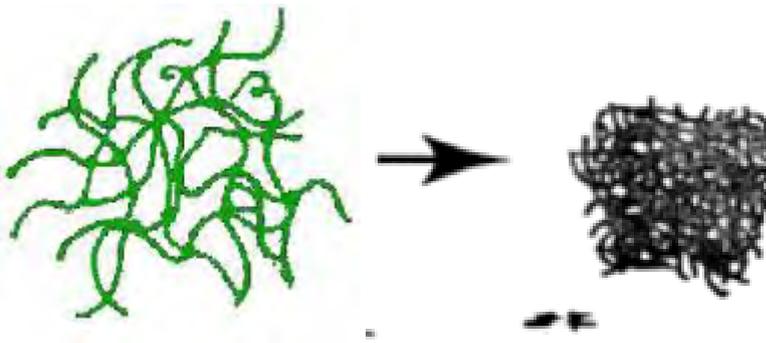
Figure I.6 . Procédés sol gel et ces produits[11].

A-Gelification et structure de gel :

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

B-Influence de PH :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

C-Vieillessement des gels :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification.

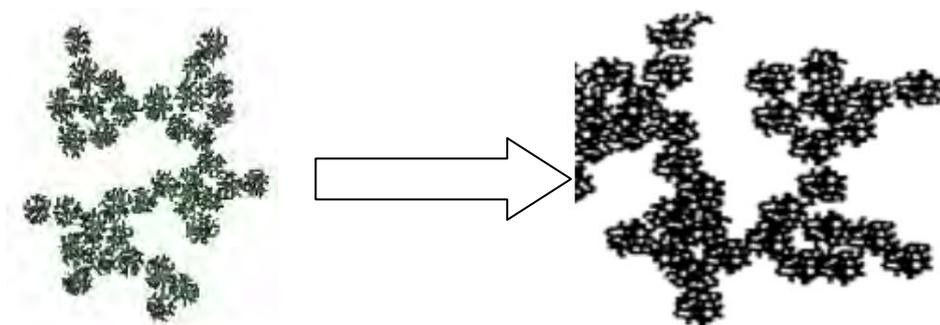
Trois processus peuvent se produire :

- ✓ la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- ✓ le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitation).
- ✓ la transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

D -Séchage des gels :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.



I.6.2. Formation de nanoparticules dans les micelles :

Les micelles sont formées par des surfactants quand la concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (cmc) dans l'eau. Elles forment alors des groupements de molécules (**Figure. I.7**).[26] Les micelles directes sont formées dans l'eau par des gouttelettes d'huile entourées par la chaîne hydrocarbonique du surfactant. La chaîne hydrophobe est orientée vers l'intérieur de la micelle et le groupe hydrophile reste en contact avec le milieu environnant (**Figure I.7b**). En revanche, les micelles inverses sont formées dans les milieux non aqueux par les surfactants ioniques de chaînes alkyles doubles comme le diéthyle sulfosuccinate (DES) ou par mélange de surfactants ioniques et non ioniques avec de l'oxyéthylène dissous dans un solvant organique. Les groupes hydrophiles sont dirigés vers le cœur de la micelle et la chaîne hydrophobe vers le milieu extérieur (**Figure I.7a**). Des nanoparticules métalliques et semiconductrices de CdS ont été formées avec succès dans ces milieux en mélangeant des micelles contenant soit Cd^{2+} soit S^{2-} dissous dans la phase aqueuse. Dans les deux cas, les micelles sont formées en très faible concentration dans la solution. Cette configuration permet la formation de nanoparticules et de contrôler la taille.

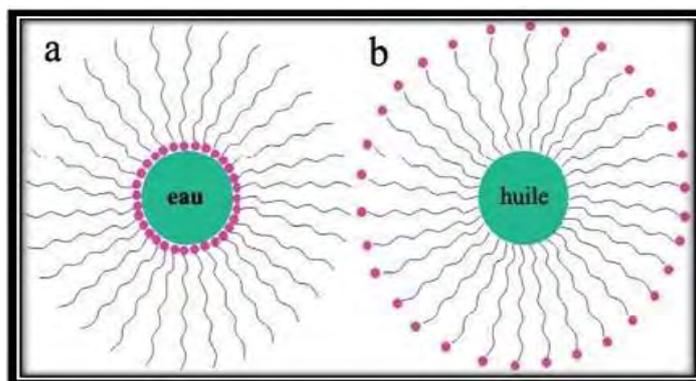


Figure I.7: Structure de la micelle inverse (a) et directe (b) [2].

I.6.3. Synthèse

La synthèse hydrothermale est une méthode généralement utilisée dans la préparation des zéolithes et des tamis. Elle exploite la solubilité de la quasi-totalité des substances inorganiques dans l'eau à des températures et pressions élevées et la cristallisation de la matière dissoute dans le liquide. A des températures élevées, l'eau a un rôle essentiel dans la

transformation du précurseur. A cause de la pression importante à l'état vapeur, la structure de l'eau est différente de celle à température ambiante et les propriétés de solubilité des réactifs présents sont changées. La synthèse à haute température a permis la formation de nanoparticules et de nanotubes de différentes formes qui ne peuvent pas être obtenues à température ambiante.

I. 6. 4 . Pyrolyse :

La synthèse pyrolytique est un processus chimique dans lequel les précurseurs se décomposent en un composé solide sous les conditions thermiques désirées. Les autres produits issus des réactions sont évaporés. En général, cette méthode est utilisée pour la préparation de poudres avec une large distribution en taille à l'échelle du micromètre. Pour la synthèse des particules de taille nanométrique par pyrolyse, quelques modifications des paramètres expérimentaux conduisant à réduire la vitesse de décomposition sont nécessaires. Ces réactions se produisent dans des solvants inertes. Les différents précurseurs utilisés dans la synthèse pyrolytique sont : MCO_3 , MC_2O_4 , $M(C_2O_2)$, $M(CO)_x$, MNO_3 , glycolate, citrate et les alkoxydes du métal M. Le Poly (vinyl alcool) (PVA) et le poly (éthylène glycol) (PEG) sont utilisés pour former des couches protectrices. Des nano-objets de différents matériaux ont été synthétisés par cette méthode. Pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques, elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO_2 et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées. Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche [27] .

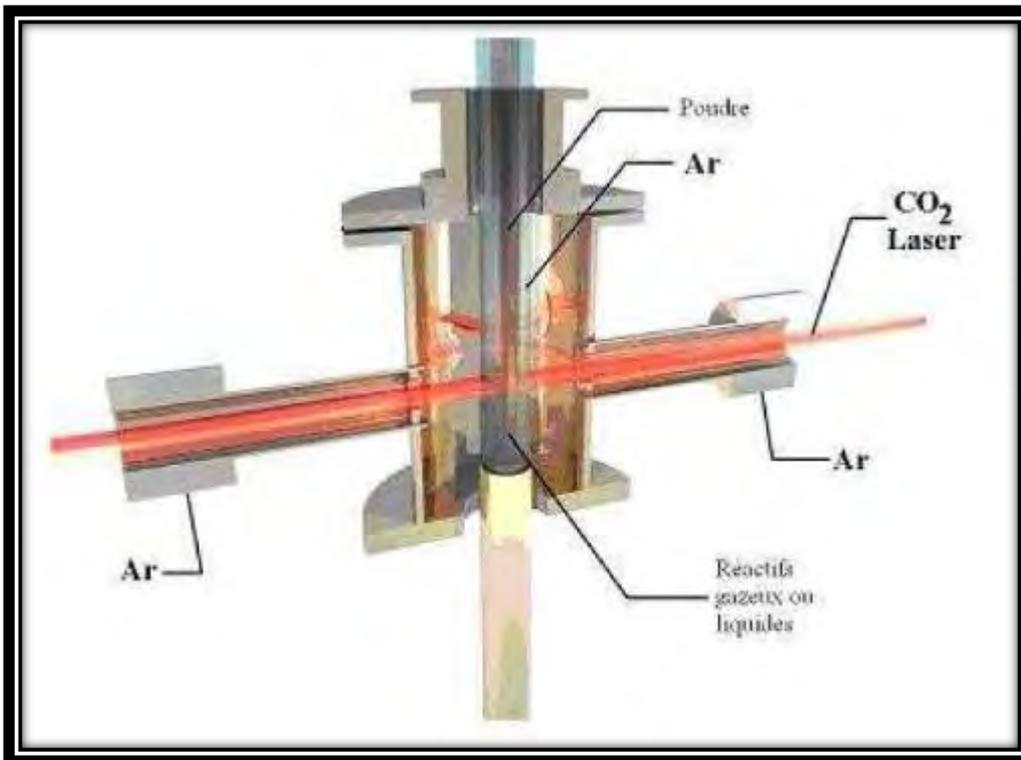


Figure. I.8 .Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser [27].

Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres a été synthétisée (Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, etc.)

1.7. Synthèse par évaporation :

Selon la méthode d'évaporation du précurseur, il s'agit de partir d'abord de structures de grandes tailles transformées en molécules (méthode „top-down“), qui ensuite se condensent. Deux techniques peuvent être utilisées, l'évaporation chimique ou physique. Dans la déposition par évaporation chimique (CVD: Chemical Vapor Déposition) les précurseurs évaporés sont introduits dans un réacteur puis adsorbés sur une substance chauffée à haute température. Les molécules adsorbées vont soit se décomposer thermiquement soit réagir avec d'autres gaz pour former à la fin des nanocristaux.

Ce processus se déroule en trois étapes :

- a) le transport par diffusion des réactifs jusqu'à la surface de croissance.
- b) une réaction chimique sur la surface.
- c) l'évacuation des gaz et des sous-produits de la surface.

Dans la technique de dépôt par évaporation physique (PVD), les nanoparticules se forment par la condensation du précurseur en phase vapeur. Différentes techniques d'évaporation du précurseur sont utilisées, comme les faisceaux d'électrons, les impulsions laser, l'énergie thermique ou l'arc cathodique de plasma. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si, Ge O₂, Ga₂O₃ et de bâtonnets de Zn O.

I.7.1. Photolyse :

La photolyse est un processus chimique dans lequel les molécules sont dissociées en unités plus petites après absorption d'une énergie lumineuse. Les domaines d'application de la photolyse sont divers tels que : la formation et l'étude des radicaux, l'étude des processus de dépollution, la catalyse ainsi que dans la science du vivant, cellules de plantes et en biologie.

La source lumineuse peut être une lampe UV ou un laser. L'énergie lumineuse est de l'ordre de quelques eV par photon. Cette énergie est beaucoup plus faible que celle directement le solvant et produit des électrons solvatés). Cependant, si elle est absorbée par certains molécules ou anions ajoutés, elle est suffisante pour produire soit des états excités donneurs d'électrons, soit des électrons solvatés dans un milieu aqueux [2].

I.7.2. Synthèse radiolytique :

La synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques consiste à réduire les ions métalliques dans une solution aqueuse. Les espèces réductrices, notamment l'électron solvaté, sont issues du solvant lors de l'irradiation par un rayonnement ionisant, γ ou électrons.

Dans un milieu polaire, l'eau par exemple, le passage des rayonnements la décompose en produits radicalaires, moléculaires et ioniques. Les nanoparticules se forment par interaction des espèces réductrices issues du solvant, dont l'électron solvaté, avec les ions métalliques. Diverses nanoparticules métalliques ont été élaborées dans le laboratoire de Chimie Physique d'Orsay par synthèse radiolytique. Entre autres, les nanoparticules en solutions colloïdales de métaux comme l'argent, le cuivre et les structures bimétalliques telles que or- argent, alliées ou en structure cœur-coquille. Cette méthode a permis aussi l'élaboration de nanoparticules de

nickel supportées sur l'alumine, la cérine et l'oxyde de titane. De plus, grâce à la réduction radiolytique d'ions métalliques, de nombreux matériaux nanostructures de platine et de palladium ont été élaborés sous différentes formes, sphériques et fils. La synthèse radiolytique constitue aussi un moyen d'élaboration de nanoparticules semi-conductrices (MA) n .

I. 8 .Méthodes mécaniques :

I. 8. 1. Mécano synthèse :

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μm) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées [2].

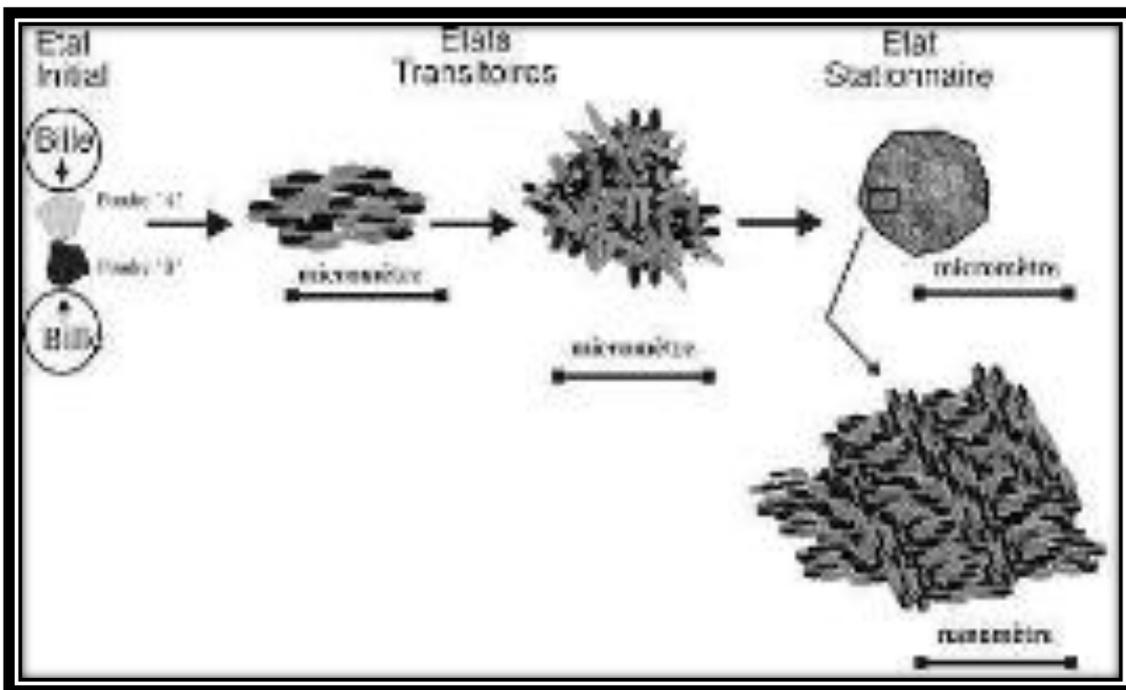


Figure. I.9. Mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors de la mécano synthèse [27] .

I.9. Les techniques de dépôts des couches minces :

Les procédés actuels, permettant d'apporter de la matière sur une surface, sont classés en deux grandes catégories : voie physique et voie chimique. L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la

vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Quant à l'élaboration par voie chimique, les techniques qui dépendent des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide sont couramment utilisées. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Déposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le

substrat. Dans les réactions en milieu liquide, la synthèse est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants.

Les couches sont obtenues par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Les dépôts préparés en phase liquide sont souvent moins coûteux. Parmi les techniques utilisées, on peut citer les synthèses hydrothermales, les précipitations et les spray-pyrolyses. Le dépôt par la voie sol-gel fait partie de ces techniques générales de synthèse de chimie douce.

I.9.1. Dépôts par voie sol-gel :

Parmi les méthodes de dépôt de couches par voie sol-gel, trois permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, il s'agit du "spin-coating", du "meniscus-coating" (*Figure I.10*) et du "dip coating" (*Figure I.11*).

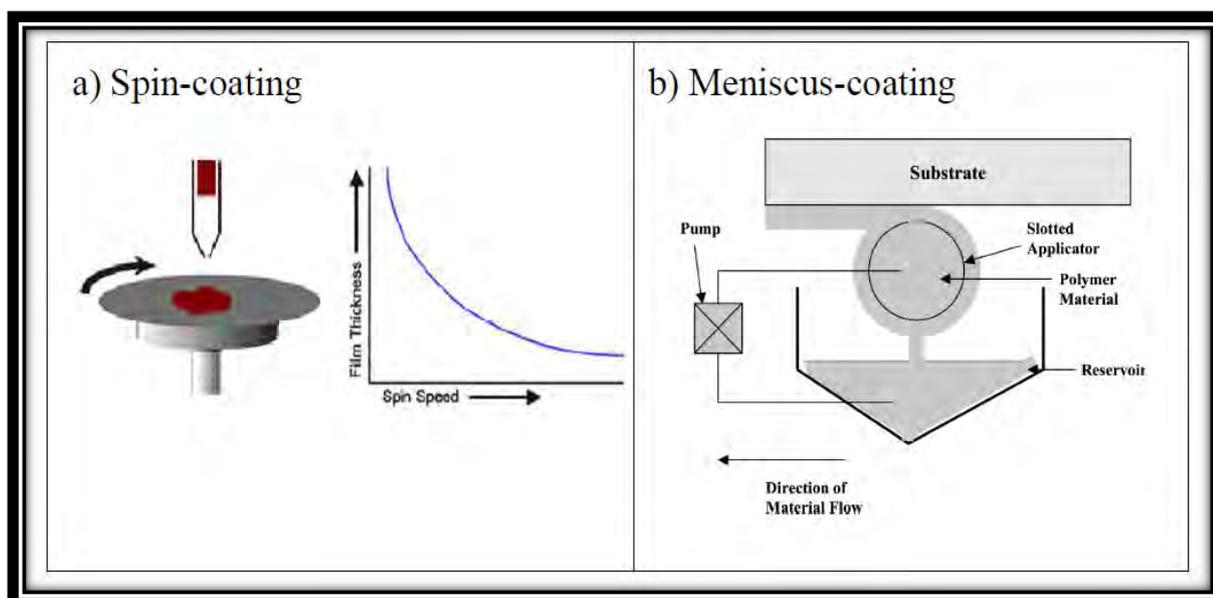


Figure I.10. Techniques de préparation de couches minces par voie sol-gel : a) spin coating , b) miniscus-coating [28].

Dans la technique du “spin-coating” (*Figure I. 10a*), un excès de la solution préparée est placé sur un substrat. Ensuite, le substrat subit une rotation à grande vitesse dans le but d’étaler le fluide à la surface par centrifugation. La rotation est maintenue pendant un certain temps jusqu’à atteindre l’épaisseur désirée de la couche. Simultanément, il se produit une évaporation due à la volatilité des solvants.

Le “meniscus-coating” (*Figure I.10 b*) est une méthode de préparation de revêtements sur des surfaces courbes ou planes. Elle consiste à déposer un matériau polymérique par l’intermédiaire d’un applicateur poreux sur la surface de l’objet à traiter. Les ménisques du matériau déposé sont maintenus entre l’applicateur poreux et la surface de l’objet à recouvrir par des forces attractives entre le matériau déposé et la surface de l’objet. Une épaisseur uniforme et mince (de moins de 1 micron) peut être obtenue.

Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour les revêtements d’objets tels que écrans plats, appareils optiques, plaquettes de silicium et de germanium et cartes de circuits hybrides.

La troisième technique est le dip-coating appelée aussi méthode de trempage-retrait, son principe est schématisé à la (*Figure I.11*).

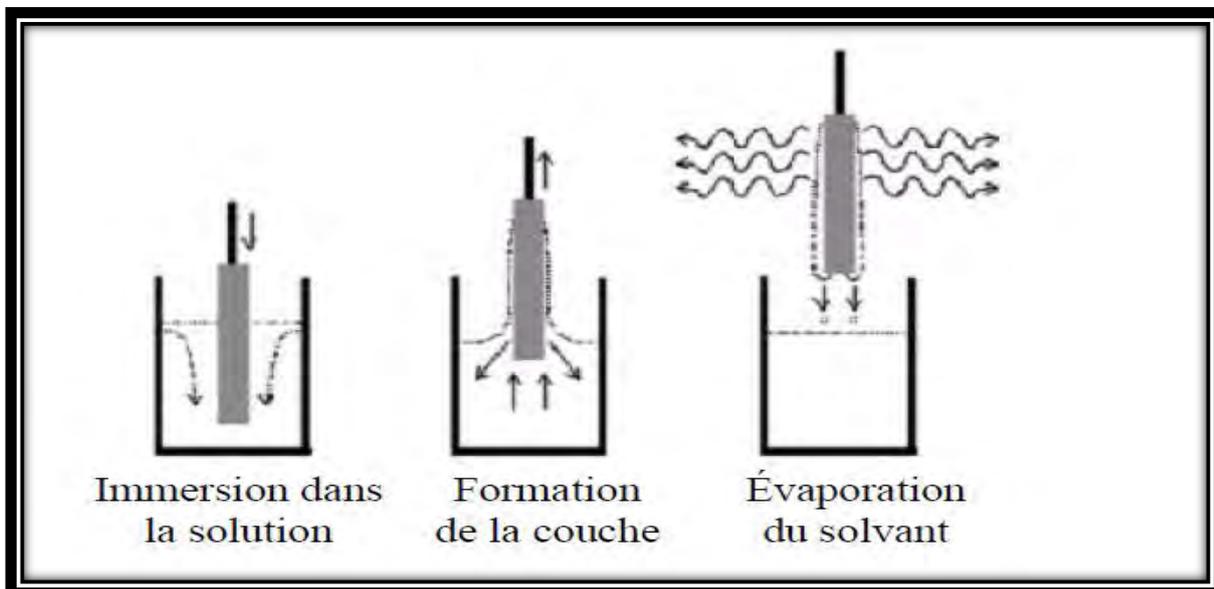


Figure I.11 .Méthode de trempage-retrait (dip –coating [29] .

La réalisation des couches par dip -coating s’effectue en trois temps :

- 1- La préparation des substrats .
- 2- Le dépôt du film par “dip-coating” .
- 3- Le séchage et le traitement thermique .

L'obtention des couches minces dépourvues de fissures et d'amas nécessitent la préparation d'un sol clair et stable. La première étape de la préparation consiste à dissoudre le précurseur dans les solvants organiques appropriés.

I.10. Applications des nano-objets :

Les nanoparticules possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leur applications technologiques (technologie des lasers, spintronique, catalyse, biologie), mais aussi dans leurs modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

I.10.1. Application en catalyse :

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement.

Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées (le plus souvent) sur des oxydes: il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2). Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine.

I.10.2. Application en optique non linéaire :

Un besoin croissant de nouveaux matériaux, permettant de protéger les utilisateurs contre l'irradiation ou une réflexion accidentelle d'un faisceau laser, se fait sentir. Ces nouveaux matériaux, appelés limiteurs optiques, ont pour but, tout en restant transparent à faible fluence, de diminuer brusquement l'énergie lumineuse transmise au dessous d'une valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur, dès que celui-ci est touché par un faisceau puissant [30].

I.10.3. Application de la nano- biologie :

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basée sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité de système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité . Des sondes basées par nanoparticule- d'or ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN microarray.

I.10.4. Applications de la nano-médecine :

Les nanotechnologies peuvent avoir une multitude d'applications dans le domaine médical soit pour le diagnostic ou pour la thérapeutique.

❖ Administration ciblée des médicaments :

Nano-billes d'or: L'un des secteurs les plus médiatisés de la recherche nanomédicale est l'utilisation de nano-billes d'or pour la détection et le traitement des tumeurs cancéreuses. Il illustre bien le chevauchement entre détection et thérapie : les nano-billes sont à la fois agents d'imagerie et agents thérapeutiques. Le concept de nano-billes remonte au début des années 1950, mais elles ont été créées des décennies plus tard, quand il est devenu possible de fabriquer des particules à l'échelle nanométrique.

❖ Nanoparticules thérapeutiques :

Nano-panacée : des produits médicaux contenant des nanoparticules d'argent. Les propriétés antimicrobiennes de l'argent sont connues depuis des millénaires, mais la surface accrue des nanoparticules synthétiques d'argent (1-100 nm) accroît la réactivité chimique et améliore les propriétés thérapeutiques.

L'argent détruit les bactéries et les virus en empêchant la migration des électrons dans les microbes et en affaiblissant la réplication des cellules quand il entre en contact avec l'ADN.

Les ions d'argent (des atomes ayant une charge électrique en raison d'un changement du nombre d'électrons) perturbent aussi les structures et fonctions microbiennes [31]. Cependant ils ne sont pas sans danger : si on libère un niveau élevé d'ions d'argent pendant une période prolongée, on risque de tuer aussi les cellules, il faut donc contrôler l'exposition avec le plus grand soin [32].

❖ Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical :

Les points quantiques sont des nanoparticules semi-conductrices dotées de propriétés optiques et électriques particulières. Exposées à la lumière, ces nanoparticules émettent des rayonnements de couleur différente en fonction de leur taille. Cela fait des dizaines d'années qu'on introduit des colorants fluorescents dans le corps pour l'imagerie médicale (pour suivre les effets de médicaments anticancéreux, par exemple), mais ils sont souvent flous et deviennent très vite invisibles. La recherche biomédicale espère que les points quantiques fluorescents seront plus précis, de couleur plus vive et de durée de vie beaucoup plus longue.

Pour la recherche biomédicale, l'avantage potentiel des points quantiques dans l'imagerie du corps humain est leur sensibilité extrême à la détection, il est possible de détecter une protéine distincte marquée d'un point quantique dans une cellule vivante [33]. On utilise déjà des points quantiques synthétiques en électronique (panneaux d'affichage et télévisions à écran plat), mais on n'a pas

encore approuvé leur utilisation aux fins thérapeutiques ou diagnostiques, en grande partie à cause de préoccupations relatives à leur toxicité éventuelle. La recherche actuelle laisse croire que, dans certaines conditions, les points quantiques peuvent poser des risques pour l'environnement et la santé des personnes [34].

V.6. Application dans des réactions d'oxydation :

Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift), l'oxydation sélective des hydrocarbures et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres), l'hydrogénation sélective [35].

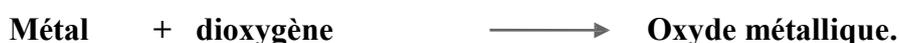
Introduction :

Ce chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les oxydes métalliques et une attention particulière réservée à l'oxyde de cuivre.

II.1. Les oxydes métalliques :

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [36], il est malléable et ductile, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [37].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiables [38].

II.1.1. Définition d'oxydes métalliques :

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturels.

Exemples :

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

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

II.1.2. Les deux types d'oxyde métallique

a. oxydes métalliques types n et de types p :

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [38,39, 40]. La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

Tableau II.1 : liste des principaux oxydes métalliques.

b. oxydes métalliques simples et complexes :

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄,.....

II.1.3. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques :

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (SnO₂, TiO₂, ZnO,...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption- désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂, vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂, O₃) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de

surface.

II.1.4. Application des oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photocatalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nanostructurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- ✓ Une composition chimique bien définie.
- ✓ Une taille homogène.
- ✓ Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constituent de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

II.1.6. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [41]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe très proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité

électrique, et avons citées quelques applications tels que : Ecrans plats ,Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours,...), Miroirs et fenêtres électro chromiques, Ecrans de contrôle tactile, Protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et Cellules solaires[42].

II.2. Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO :

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite) et à l'état d'oxydation II (Ténorite) du cuivre . Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre CuICuII . Il est métastable et donc très peu observé.

Les deux matériaux sont deux semi conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV [43] pour le Cu_2O et 2,09 eV pour CuO et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. des applications ont été envisagées en cellules solaires [44] , catalyseurs [45-46], supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques [47], détecteurs de gaz [48-49] , photo thermiques et systèmes photoconducteurs les changement de la structure électronique de ces semi conducteurs à l'échelle nanomètre influencent de manière significative sur leur propriétés dues aux effets de confinement quantique .

II.3. La cuprite Cu_2O :

a. Structure cristallographique :

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $Pn3m$ Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure II.1).

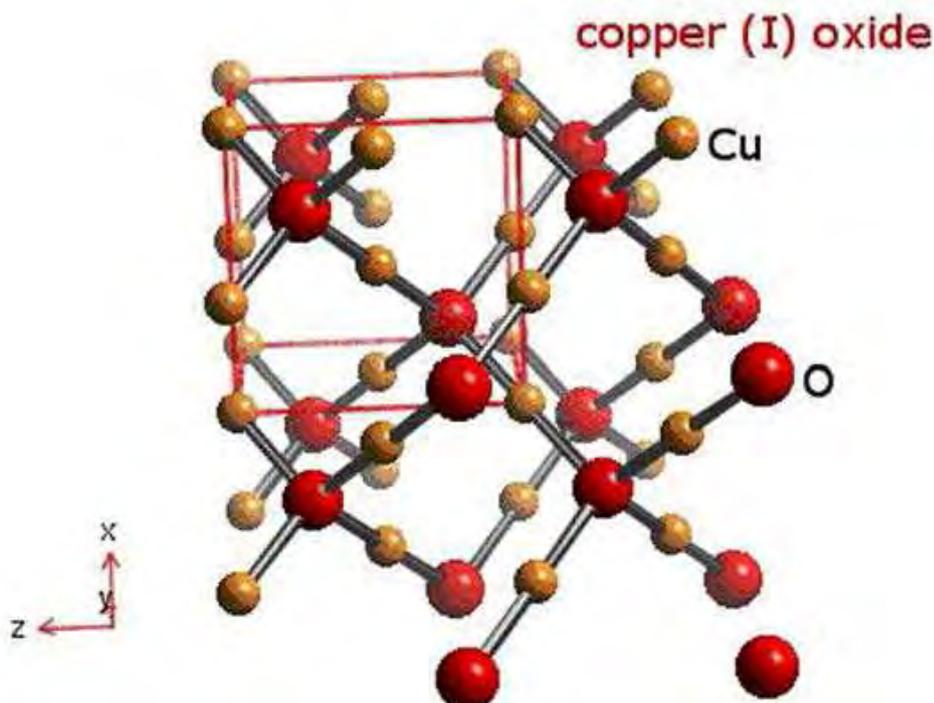


Figure II.1 .Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [50].

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique) la figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC a la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et des ions O^{2-} situés sur la maille CC a la position $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [50]. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la delafossite CuFeO_2 .Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le tableau.

	Cu_2O
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	a = 4.2696
Volume (Å ³)	77.83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Z	2

Tableau II.2. Données cristallographiques de la cuprite .

b. Propriétés électriques :

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

C . Propriétés physiques de Cu_2O :

Densité	6.10g/cm ³
la masse moléculaire	143.092g/mol
constante de la maille à température ambiante	4.27° A
point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7.5
la masse d'électron dans la bande de conduction	0.98me
la masse de trou dans la bande de valence	0.58me
longueur de la liaison Cu –O	1.85° A
longueur de la liaison O-O	3.68° A
longueur de la liaison Cu - Cu	3.02° A
largueur de la bande interdite (E g)	2.09eV

Tableau II.3. Propriétés physiques de Cu₂O [51] .

II.4. La ténorite Cu O :

a. Structure cristallographique :

L'oxyde Cu O ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition *3d* par sa Structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I.27). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace *C2/c* avec des paramètres de maille définis dans le Tableau II.4.

CuO		
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	
Paramètre de maille (Å)	a = 4.6883	
	b = 3.4229	β = 99.51°
	c = 5.1319	
Volume (Å³)	81.22	
Volume molaire (cm³.mol⁻¹)	12.21	
Masse volumique (g.cm⁻³)	6.505	
Z	4	

Tableau II. 4. Données cristallographiques de la ténorite .

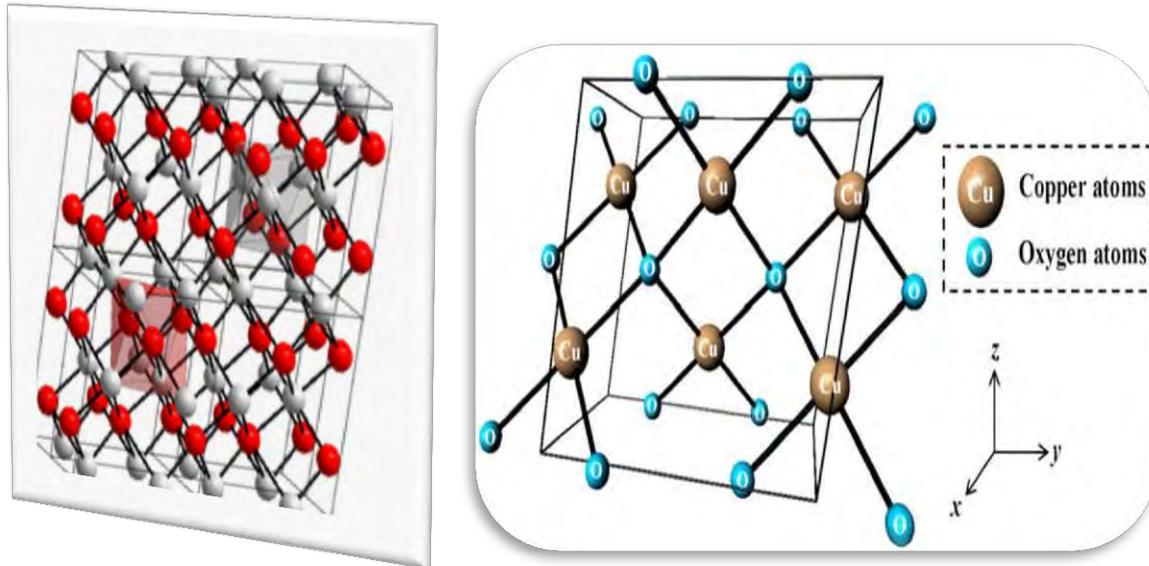


Figure II.2. Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-} [52].

la maille élémentaire de CuO ($a=4,6837\text{\AA}$, $b=3,4226\text{\AA}$, $c=5,1288\text{\AA}$, $\alpha=99,54^\circ$) [53-54] comporte des ions Cu^{2+} coordonnés par quatre (4) ions (O^{2-}) dans une configuration planaire approximativement carrée.

b. Propriétés électriques :

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.4 eV. CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 10^7 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10 W.cm et 0.5-5 W.cm, respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

Preparation Method	Crystallinity	Conduction Type	Resistivity (ohm.cm)	Carrier Concentration (cm ⁻³)
Sintering	Polycrystalline	P-type	16.0	4*10 ⁸
Sputtering	Polycrystalline	P-type	10 ⁻² -- 10	
Sintering	Polycrystalline	P-type	2400 at 300 K 15 at 773 K	
CVT	Single crystal	P-type	2* 10 ³	
CVT	Single crystal	P-type	10 ³	

Tableau II.5. Les propriétés électrique de Cu O [55].

C . Les propriétés physiques de Cu O :

Les propriétés importantes de Cu O est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface ,cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi conducteur , le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu₂ O , quand le Cu O est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux , ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la divisions photocatalitique H₂ O en H₂ et O₂ ,et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de Cu O.

Densité	632g/cm ³
Constantes de maille à la température ambiante	a=4.96° A , b=3.42° A , c=5.13° A B=99.54° A
Point de fusion.	1134°C
Constante diélectrique relative	12
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46) m _e
La masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7) m _e
Longueur de la liaison Cu O	1.95 A
Longueur de la liaison O - O	2.62 A
Longueur de la liaison Cu -Cu	2.3 A
Largeur de la bande interdite à température ambiante	1.2 eV

*Tableau II.5. les propriétés physiques de Cu O [56].***II.5. Application de Cu O :**

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté au micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micros batteries au lithium. Rigoureusement, une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs. Bien qu'impropre, nous utiliserons le terme micro batterie qui est maintenant d'usage courant et qui dérive de l'anglicisme «microbattery ». Dans ce cas, ce terme ne désigne qu'un seul élément d'accumulateur. Les microbatteries au lithium sont constituées d'un empilement de couches minces et ont une épaisseur n'excédant pas la dizaine de micromètres pour une surface allant du mm^2 au cm^2 . Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un accumulateur au lithium mais elles sont caractérisées par une capacité surfacique nettement plus faible. Une autre spécificité des microbatteries est le recours à des procédés de dépôt identiques à ceux utilisés en Microélectronique lors de la préparation des différentes couches minces les constituant.

Les microbatteries au lithium font l'objet de recherches académiques depuis 1983 mais on assiste ces dernières années à un regain de l'activité de recherche.

Les applications envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de micro-capteurs autonomes ,de plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...). Actuellement, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique, qui n'excède pas $200 \mu \text{A h. cm}^{-2}$. Les recherches se poursuivent donc afin d'améliorer leurs performances. En ce qui concerne l'électrolyte solide, celles-ci visent à augmenter leur conductivité ionique et à diminuer leur énergie d'activation, pour améliorer les performances des microbatteries à basse température [57].

II.6.Le choix de Cu O :

Nous avons choisi d'étudier Cu O car il présente un potentiel adéquat avec les applications visées, une valeur d'hystérésis modérée et une capacité volumique théorique très attractive ($425 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion avec des matériaux de taille nanométrique [3], ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de poudre et couche mince [57].

Introduction :

Dans ce chapitre nous décrivons on premier temps le Protocole expérimental permettant l'élaboration du poudre d'oxyde de cuivre par deux voix : sol gel et par voix colloïdal ,nous présenterons ensuite les méthodes de caractérisations des produits obtenus :la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB),la spectroscopie infra rouge (IR) ,et l'absorption .

III.1. Synthèse de Cu O :

Portons un intérêt particulier au deux techniques d'élaborations de poudre d'oxyde de cuivre Cu O par la méthode colloïdal .celle si est une alternative relativement simple qui utilise des moyens non compliqués et non couteux ,sa mise en œuvre est localement réalisable .elle présente également la possibilité d'élaborer des poudre à faible température et à grande échelle industrielle à partir des avantages cités précédemment ,nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration .

Et la deuxième méthode d'élaboration est la méthode de chimie douce (sol gel) est utilisée aussi des moyens simples et non couteuses .et nous citons à la suite quelques méthodes de synthèses des nanoparticules d'oxyde de cuivre . Dans le présent travail nous visons essentiellement l'élaboration des matériaux « oxyde métallique à grains nanométrique par deux voies sol gel et colloïdal ».

III .1.1 . Choix de méthode d'élaboration :**III.1.1.1 .Voie chimie douce (sol gel et colloïdale) :**

- ✓ Cette méthode permet l'élaboration d'une grande variétés d'oxydes sous différents configurations (nanolithes ,films minces ,fibres ,poudres).la mise en forme se faisant à partir d'une solution ,des films minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats . De plus des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées .
- ✓ L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les couts de fabrication.
- ✓ Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux jusqu'à (90%) de porosité.
- ✓ Possibilité de faire réagir des précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multicomposants inaccessibles par d'autre voies . L'utilisation de précurseur liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté . Ainsi ,ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques et mécaniques modulables .
- ✓ La possibilité de dopage , c'est-à-dire l'insertion des éléments actifs ,relativement simple en

phase sol . la porosité du matériau obtenu , qui permet un dopage en phase gel .

- ✓ Grâce à ces nombreux avantages , le procédé sol –gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes . il compte de nombreuses applications (revêtements , antireflets , guide d'onde , matériaux transparents conducteurs,...),notamment en tant que matrice hôte ,pour l'optique principalement .
- ✓ Procédés très attractif dans les domaines technologiques tel que :l'optique , électronique ,les biomatériaux ,les senseurs(les détecteurs) , les supports de séparations .
- ✓ La voie sol-gel permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés
- ✓ Pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [58] .

✚ l'énumération des avantages du procédé sol –gel conduit également à citer ces inconvénients :

- Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes , vieillissement des précurseurs ,pureté des précurseursetc. les alcoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et on tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations . en conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution.
- La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures. L'épaisseur des films, la nature de séchage sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.
 - Le cout des précurseurs alcoxydes reste relativement élevé .ainsi, à l'heure actuelle, les procédés sol –gel ne sont pas compétitifs par exemple pour la production de forts tonnages de verre (1Kg de verre « sol-gel » revient 100fois plus cher que le verre réalisé par fusion –coulée).
 - Par contre, il peuvent trouver des applications intéressantes pour la fabrication reproduits à forte valeur ajoutée. en particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés intéressantes est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé [58].

III.1.2 . Cycle de préparation des échantillons :

Dans cette partie nous présentons la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés dans le chapitre qui suit.

III.1.2.1. Voie sol gel :

✓ **Produits chimique :**

- $(\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O})$: sulfate de cuivre hydraté.
- Na OH : hydroxyde de sodium.
- Le solvant utilisé est l'eau dés ionisée et l'acétone pour le nettoyage des outils d'élaboration.

✓ **Synthèse de Cu O :**

Pour la préparation d'oxyde de cuivre à grain nanométrique nous avons choisie cette méthode simple dont les étapes sont [59] :

- Nous avons choisie une solution aqueuse de volume bien défini (20ml d'eau des ionisée) contenant un précurseur CuSO_4 d'une masse 2g , dans un verre nous faisons homogénéiser cette solution avec un agitateur magnétique à l'ambiante pendant 2min à 3min
- Nous choisissons une deuxième solution de volume bien défini (200ml d'eau des ionisée +8g d' Na OH) on fait l'homogénéisation de même façons que la première solution.
- On fait l'adition des deux solutions aqueuses préparées précédemment et on mis l'ensemble dans une plaque chauffante sous l'agitation magnétique à température de 100°C pendant 1 heure , on remarque au début de chauffage une transformation de couleur très brève vers le noir .Après ce traitement thermique nous avons transféré la solution dans un verre pour le refroidissement et la précipitation, après nous avons filtre l'ensemble dans un autre verre.
- Le séchage à 100°C pendant 1h du matériau solide qui reste dans le papier filtre pour obtenir l'oxyde de cuivre puis on fait le broyage pour obtenir Cu O nanométrique.
- Enfin, nous avons traité les échantillons pour différentes valeurs de température (100°C - 200°C - 450°C).

On résume les étapes de la préparation dans l'organigramme si dessous :

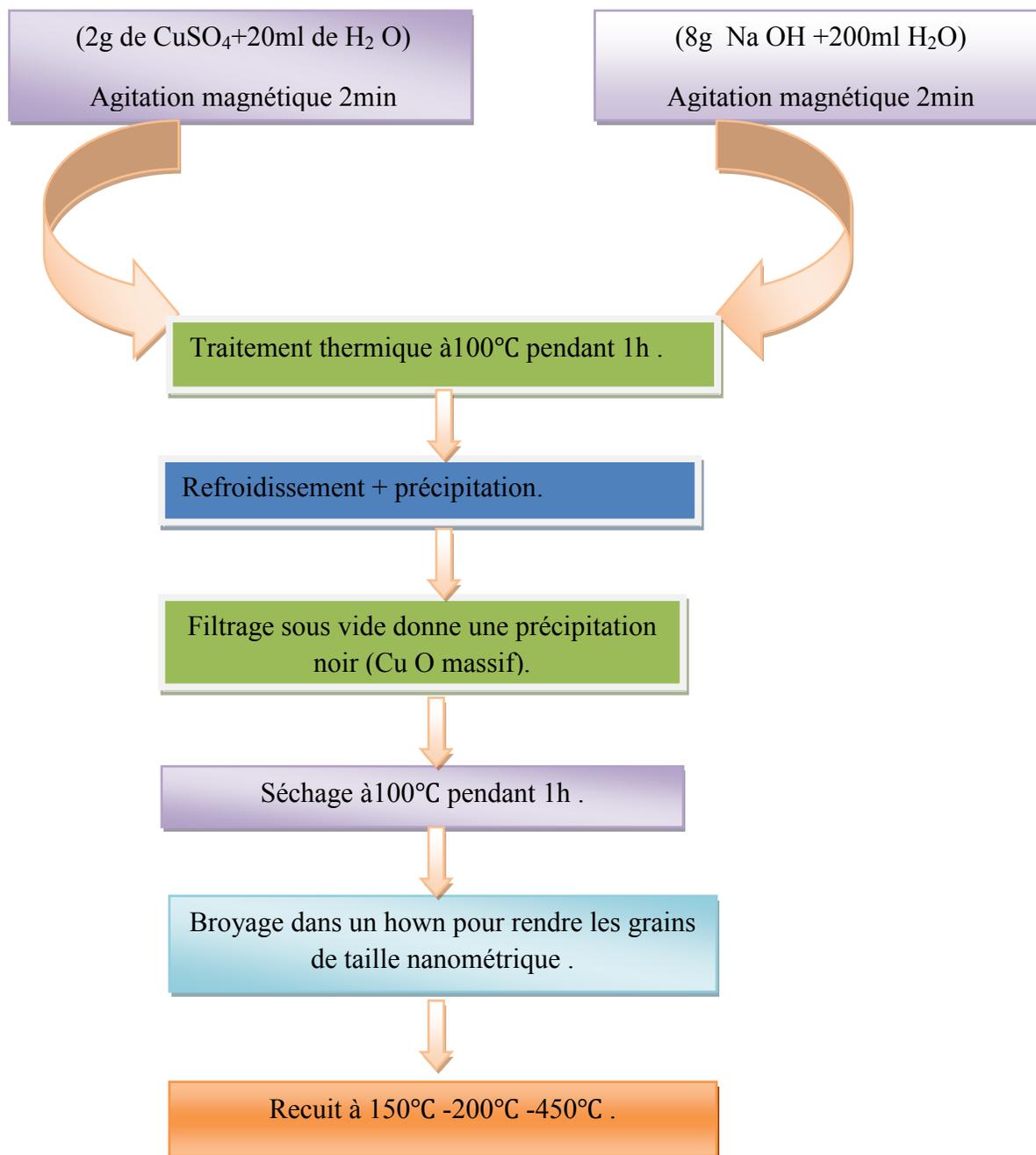


Figure III.1.Représentation schématique des étapes d'élaboration de Cu O (voie sol-gel) .

III.1.2.2. Méthode de préparation colloïdal :

✓ **Les produits chimiques :**

- Acétate de cuivre monohydrate $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ comme précurseur. .
- DMF : diméthylméthane amide $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}]$ comme solvant.
- Acétone pour le nettoyage des outils d'élaboration.

✓ **L'état de l'art [60] :**

- ✓ 2,4g de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dissous sous 45ml de DMF.
- ✓ Agitation magnétiques pendant 20min à l'ambiante .
- ✓ La solution est mis dans un bain d'huile sur une plaque chauffante apporté à la température de 105°C , sachant que la temperature de fusion de l'acetate est proche de 115°C .
- ✓ En premier lieu, le chauffage à reflux permet d'accélérer ou de rendre possible une réaction chimique (les synthèses organiques étant généralement lentes). Il n'y a pas de perte de matière (produit ou réactif) par évaporation grâce au réfrigérant à boules à l'intérieur duquel les vapeurs se condensent pour retomber dans la vase de réaction.
- ✓ Aux premières gouttes de reflux, on commence a compter le temps et on commence le chauffage à 105°C pendant 5 h .
- ✓ Refroidissement et la précipitation de la solution.
- ✓ La filtration à l'aide d'un papier filtre permet à la fois d'isoler rapidement le produit de synthèse solide de la solution, de la sécher efficacement mais encore de la purifier de toutes les impuretés solubles dans le solvant qui seront ensuite emportés dans le filtrat.
- ✓ Séchage de la matière solide filtré sous température 100°C pendans 1h , puis on fait le broyage avec un hown pour rendre les grains de la poudre de taille nanométrique .
- ✓ Enfin ,nous avons traité les échantillons pour différentes valeurs de température (100°C - 200°C - 450°C)[58].

On résume les étapes de la préparation dans l'organigramme si dessous.

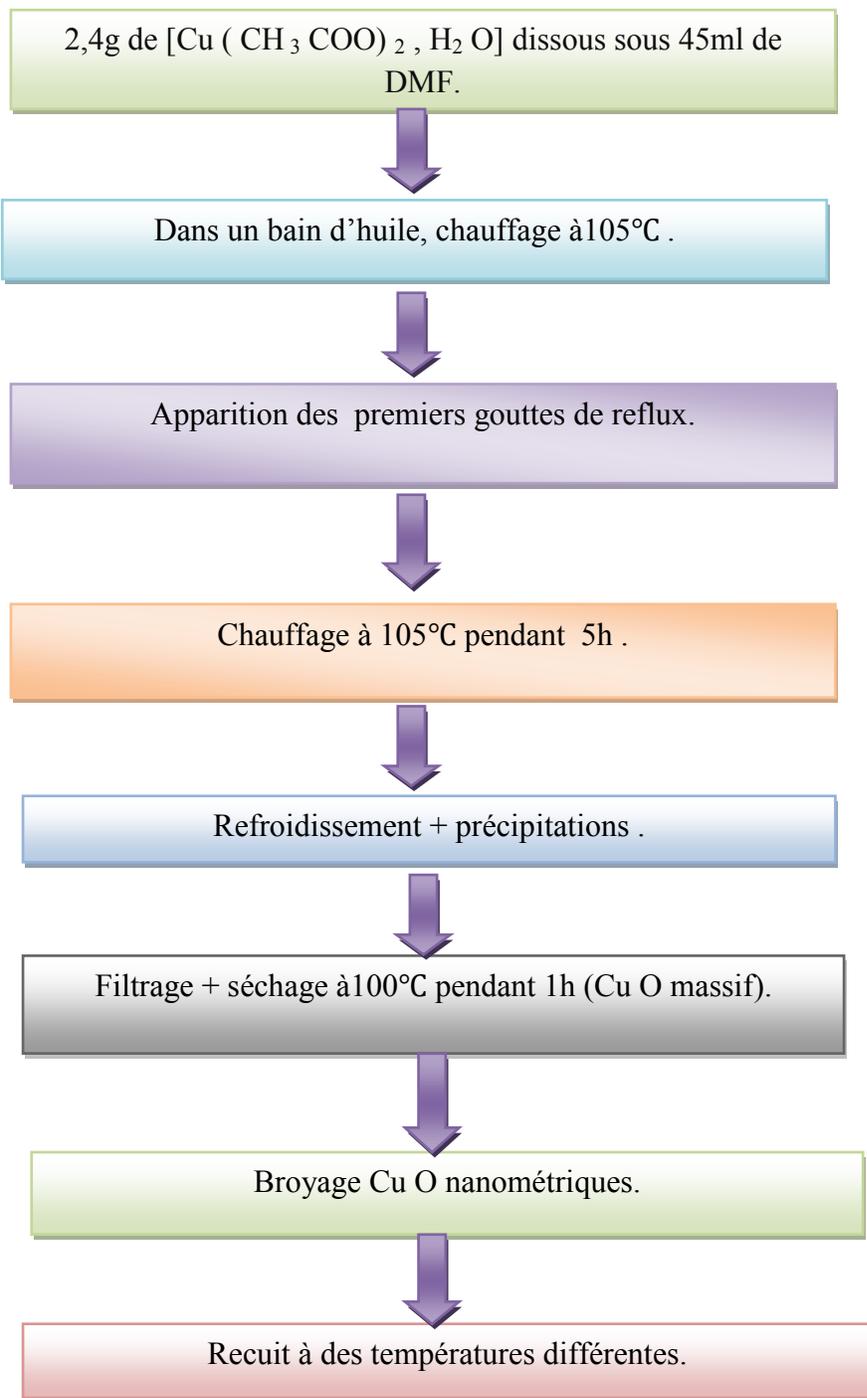


Figure III.2 .Représentation schématique des étapes d'élaboration de Cu O (voie colloïdal).

III.2. Les applications techniques de Sol-Gel [61] :

Les matériaux issus de la technologie Sol-Gel se retrouvent dans quatre principales activités à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs de membrane.
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements de formulations cosmétiques des tissus osseux artificiels, la dentisterie,

Ces applications bien peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessitent cependant les contraintes des productions les plus résérées.

- Les applications qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibre optique.
- Les applications de structure pour la fabrication de verres de céramiques d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibre abrasifs et de revêtement. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électronique pour la synthèse des revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électrochimiques.

III.3. Techniques de caractérisation :

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées, pour caractériser les poudres que nous avons élaborées.

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X est une méthode non destructive et est applicable sur des petites quantités de matière. Elle permet principalement d'identifier des phases cristallines des matériaux ainsi que de suivre leurs évolutions selon certaines conditions expérimentales telles que la température de recuit, la pression, la composition,etc.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont unique d'une phase à l'autre, ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement, appelés plans réticulaires.

Notons que cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre, elle permet d'établir les modifications cristallines des phases présentes et de les quantifier.

III.3.1.1. Principe d'analyse :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (Figure.III.3).

Principe de la technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde λ , qui converge du tube RX sous un angle de 6° . le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnement dans la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [62]. pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillons tourne à une vitesse angulaire constante ω alors que le compteur est en rotation à la vitesse double 2ω .

La distance inter-réticulaires d_{hkl} caractéristique d'échantillons déduite de la valeur 2θ (l'angle de diffraction) la loi de Bragg [63].

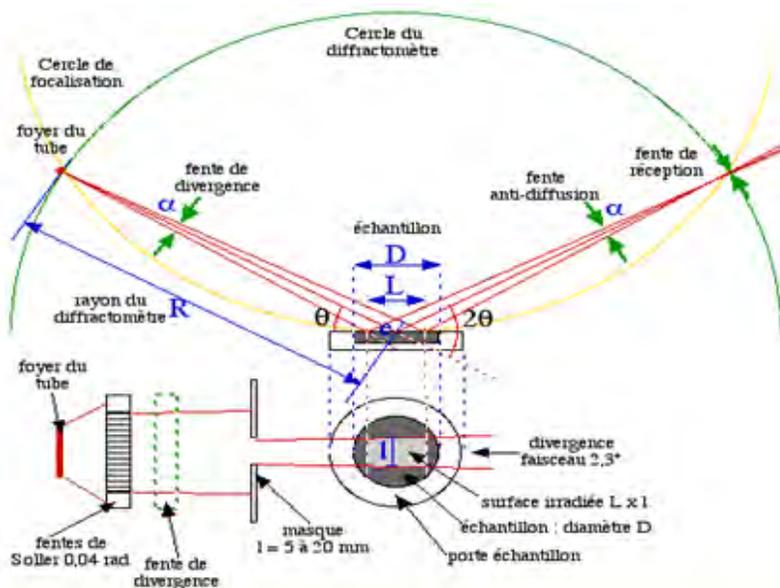


Figure III.3. Schéma de principe du diffractomètre[62].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [63]. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

III.3.1.2. L'échantillon de poudre :

L'obtention d'un monocristal de qualité est souvent compliquée, parfois impossible [64]. Bien souvent le domaine du cristal où tous les atomes appartiennent à un même réseau est limité en taille et on ne peut travailler en diffraction sur monocristal, dans ce cas là, il faut travailler en diffraction sur poudre, c'est-à-dire sur un échantillon constitué d'une multitude de petits cristaux, eux même pouvant avoir en leur sein plusieurs domaines de cohérences différents nommé cristallites, quelque unes sont orientées de manière à remplir les conditions de réflexion de Bragg, et ceci pour toute équidistance d possible [65].

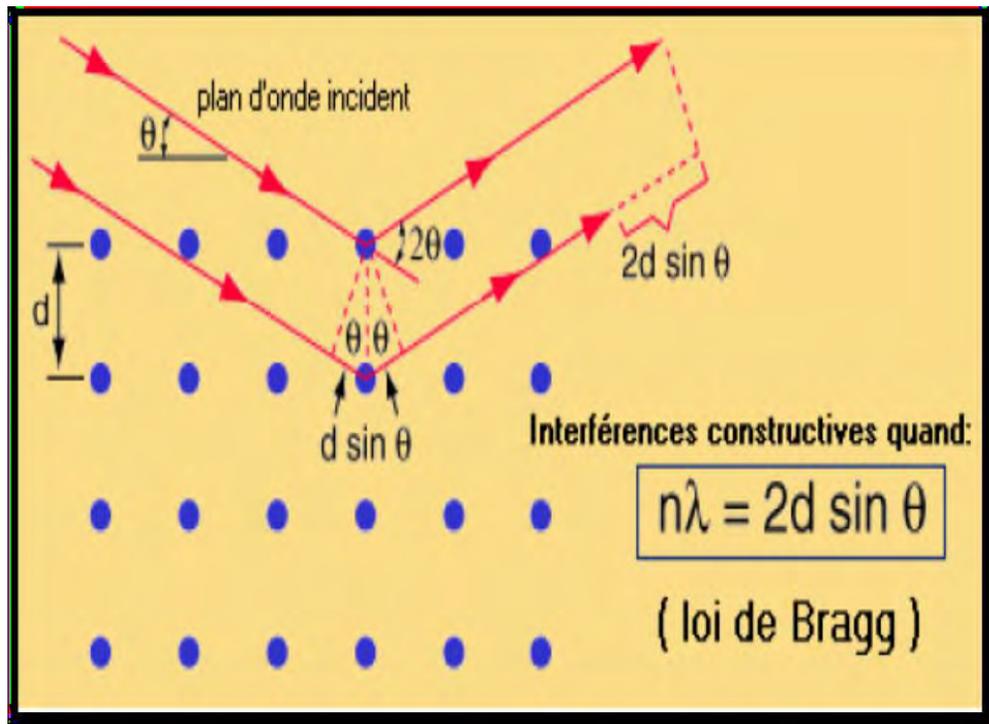


Figure III.4. Principe de la loi de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [59].$$

Il est nécessaire d'avoir de nombreuses cristallites orientées aléatoirement afin d'avoir une répartition homogène dans toutes les directions de diffraction et ainsi minimiser l'effet des orientations préférentielles [66].

L'échantillon poly cristallin idéal pour une diffraction cohérente se caractérise par des cristallites moyennes, conseillée de l'ordre de 10 à 50 micromètres, car des cristallites trop petites influent sur les raies de diffraction (la formule de Scherrer [67] nous enseigne que l'élargissement des pics est proportionnel à l'inverse de la taille des cristallites) , et aussi il ne faut pas que les cristallites soient trop grandes, car cela limiterait leur nombre dans l'échantillon ce qui pourrait entraîner une mauvaise statistique au niveau de l'orientation des cristallites.

Pour obtenir ces conditions optimales, et l'obtention des meilleurs résultats possibles il est nécessaire de [68] :

- réduire la taille des grains après une préparation par broyage, mais celui-ci ne doit en aucun cas modifier les propriétés physiques du matériau (décomposition du produit, changement de phase cristalline...)
- il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte échantillon pour augmenter le nombre de cristallites en position de diffraction.
- une distribution aléatoire des orientations des grains ne donne pas lieu à des orientations préférentielles.

III.3.1.3. Exploitation d'un diagramme de poudre

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, et cela après l'enregistrement des données, et pour minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées.

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de $0,03^\circ$ (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique.

Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions $I=f(2\theta)$, celui-ci est la somme de quatre contributions différentes :

➤ *La position des raies de diffraction :*

La position des raies est la première information disponible sur un diagramme de poudre, et la connaissance de cette position est indispensable pour la recherche de structure. La position des raies de diffraction est dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes, et tous ce la d'après la relation de Bragg (1) qui nous permet de relier l'angle de diffraction (2θ) d'une famille de plan (h k l) a sa distance d_{hkl} .

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \dots\dots\dots (1).$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

D_{hkl} : la distance réticulaire des plans hkl .

2θ : l'angle de diffraction de la raie hkl.

On effet, Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction et un bon traitement mathématique, permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille a, b, c, α , β , γ .

Remarque : Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille.

➤ *L'intensités des raies de diffraction :*

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur la position des atomes dans la maille, c'est-à-dire sur l'arrangement structural et l'ajustement des intensités calculées sur les intensités observées, peut affiner la structure cristallographique des composés.

Les intensités des raies dépendent du groupe d'espace et il convient donc d'avoir le bon groupe d'espace pour réaliser les affinements des diagrammes de diffraction X sur poudre.

➤ *Le Profil des raies de diffraction :*

Le profil des raies est la distribution d'intensité autour de la position de diffraction et sa dépendance angulaire ($\Omega(2\theta)$) résulte de la convolution d'effets dus à l'instrumentation ($g(2\theta)$) et au matériau étudié ($f(2\theta)$) [64] :

$$(\Omega(2\theta)) = (g(2\theta)) \otimes (f(2\theta)).$$

On peut citer quelques facteurs qui contribuent à limiter la résolution instrumentale : un mauvais alignement du diffractomètre, la mauvaise

Planéité de l'échantillon, la largeur des fentes de réception, Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur,...

Et Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies de diffraction est due à la taille des cristallites, et les microdéformations causés par La variation locale des paramètres de maille, qui engendrent une dispersion des distances inter-réticulaires, et qui élargissent les taches du réseau réciproque [69].

➤ **Le fond continu :**

Il a des composantes provenant de l'échantillon mais également de l'instrumentation. La contribution de l'échantillon au fond continu est due à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon telle la diffusion Compton, la fluorescence X.

L'analyse du fond continu dans un diagramme de diffraction X ne peut donner comme information que la qualité de la cristallisation de l'échantillon, et souvent pour déceler la présence éventuelle d'un matériau amorphe).

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque BRUKER - AXS type D8. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK } \alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.5406 \AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (Figure. III.2).



Figure III.5 . Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8 .

III.3.1.4. Détermination de la taille des grains :

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [70] .

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

D est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure.III.10).

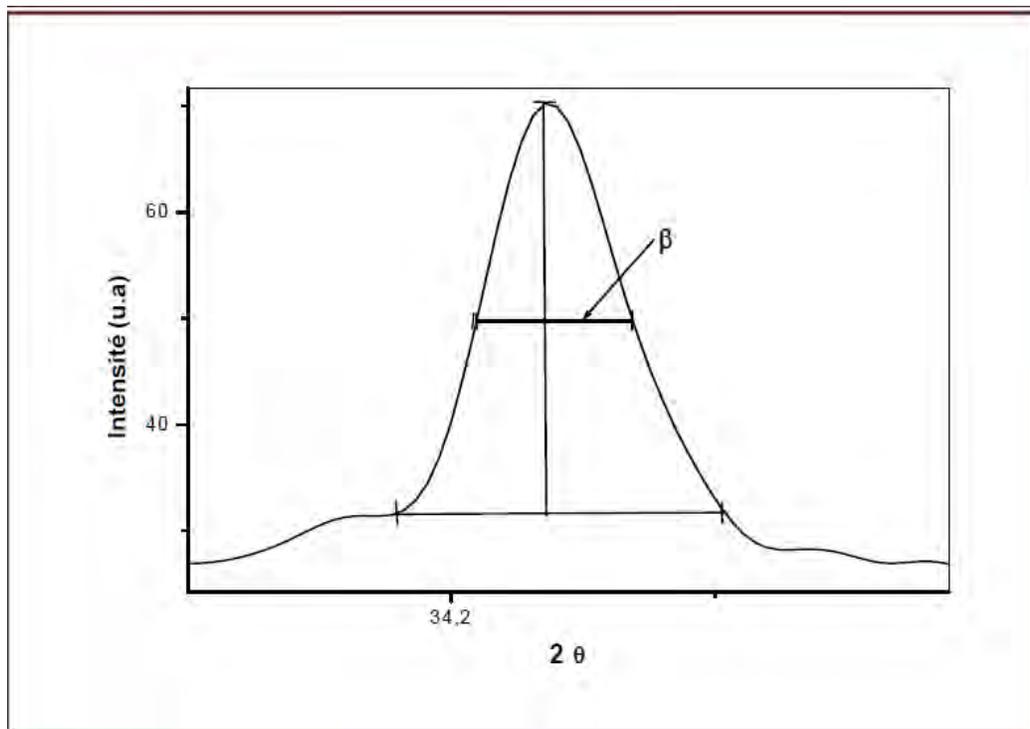


Figure III.6. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe .

III.3.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000) , avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer avec précision la morphologie de surface des nanoparticules (forme, taille) et de s'assurer du bon conditionnement du nanocrystal organique dans la coquille silicatée. De plus, ce microscope permet de déterminer la composition chimique des matériaux par interaction électron-matière [62]. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants... Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure III.7 (a), (b)) [71].

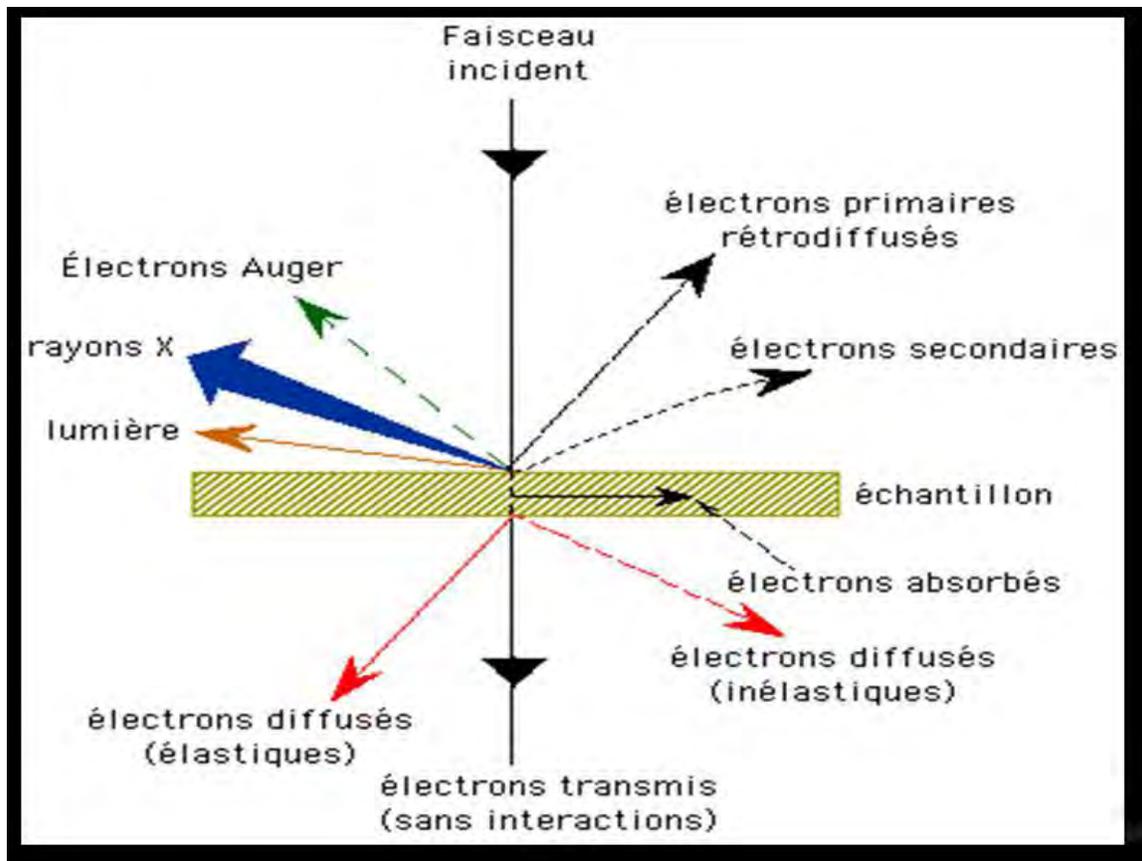


Figure III.7. L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [72].

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est

aléatoire, et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) peuvent provenir d'une profondeur plus importante, et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste en fonction du relief) ou une image de composition (contraste en fonction du numéro atomique moyen). La détection d'électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une information sur la composition chimique et donc d'observer l'homogénéité chimique de l'échantillon. Un élément lourd apparaîtra plus brillant qu'un élément léger sur une image en rétrodiffusé.

✓ **Émission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes. Lors de la désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X.

L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. En détectant ces rayons X, on peut identifier les éléments contenus dans l'échantillon (analyse qualitative), mais on peut aussi déterminer la concentration de ces mêmes éléments (analyse quantitative [73]).

✓ **Émission d'électrons Auger :**

Certains matériaux sulfures oxydes ou semi-conducteurs émettent des photons (ultraviolet, visible) lorsqu'ils sont bombardés par le faisceau d'électrons. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté (détection d'impuretés) [73].

✓ **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

✓ **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interarticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, *Figure III.8*) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des

analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon.

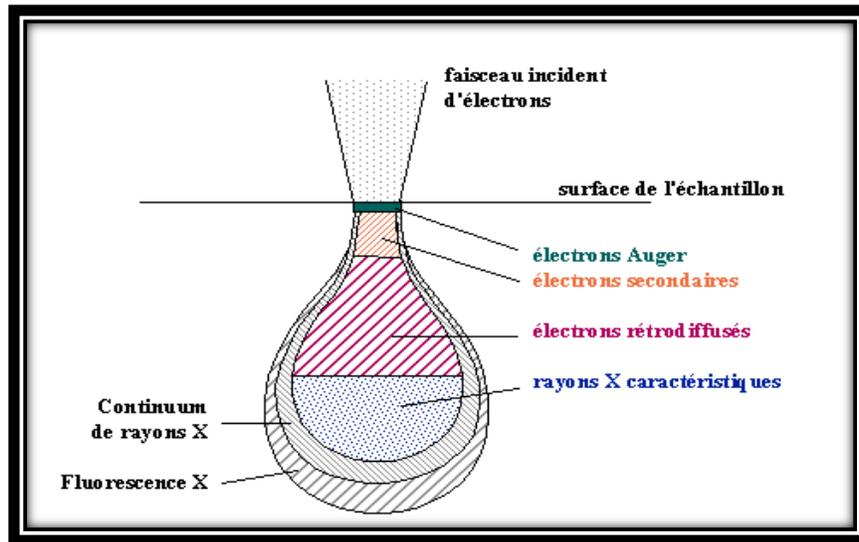


Figure III.8. Poire de diffusion [74].



Figure III.9. Microscope Electronique à balayage.

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

III.3.2.1. Métallisation :

L'interaction entre les électrons et la matière conduit à des accumulations de charges à sa surface.

Ces charges sont évacuées vers la masse si l'échantillon est conducteur. Si l'échantillon est isolant ou n'est pas assez conducteur, l'accumulation de charges déforme le faisceau d'électrons entraînant une élévation de température à l'endroit de l'irradiation, ce qui peut endommager les objets biologiques. Pour remédier à cet inconvénient on le rend conducteur en le recouvrant d'une fine couche d'or (25 à 30nm) Cette couche de métal va également permettre d'augmenter la qualité d'image.



Figure III.10 .Schéma d'un métalliseur.

III.3.2.2. Principe:

Dans l'enceinte, une pompe primaire fait le vide ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar). L'air résiduel est remplacé par de l'argon.

1- On applique une DDP entre l'anode (échantillon) et la cathode (cible d'or). On obtient un plasma d'argon fortement ionisé:

2- Les électrons libres sont entraînés en spirale par un système magnétique et entrent en collision avec les atomes d'argon.

3- Chaque collision éjecte un électron de l'atome d'argon qui devient positif. Cet électron rencontre à son tour un autre atome d'argon (réaction en chaîne).

4- Les ions argon sont accélérés vers la cathode qu'ils bombardent, arrachant ainsi des atomes de métal qui forment un nuage diffus.

5- Les atomes d'or atteignent le spécimen dans toutes les directions et se condensent dessus. Ainsi même les échantillons très fissurés sont recouverts d'un film conducteur [73].

III.3.2.3. Applications du MEB :

- ✓ La **Microélectronique** et les **Nanotechnologies** utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. En revanche, pour l'observation et la manipulation d'atome individuellement, c'est un *microscope à effet tunnel* qui est utilisé dans les nanotechnologies.
- ✓ Les **Sciences des matériaux** ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques.
- ✓ La **Biologie** utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes.

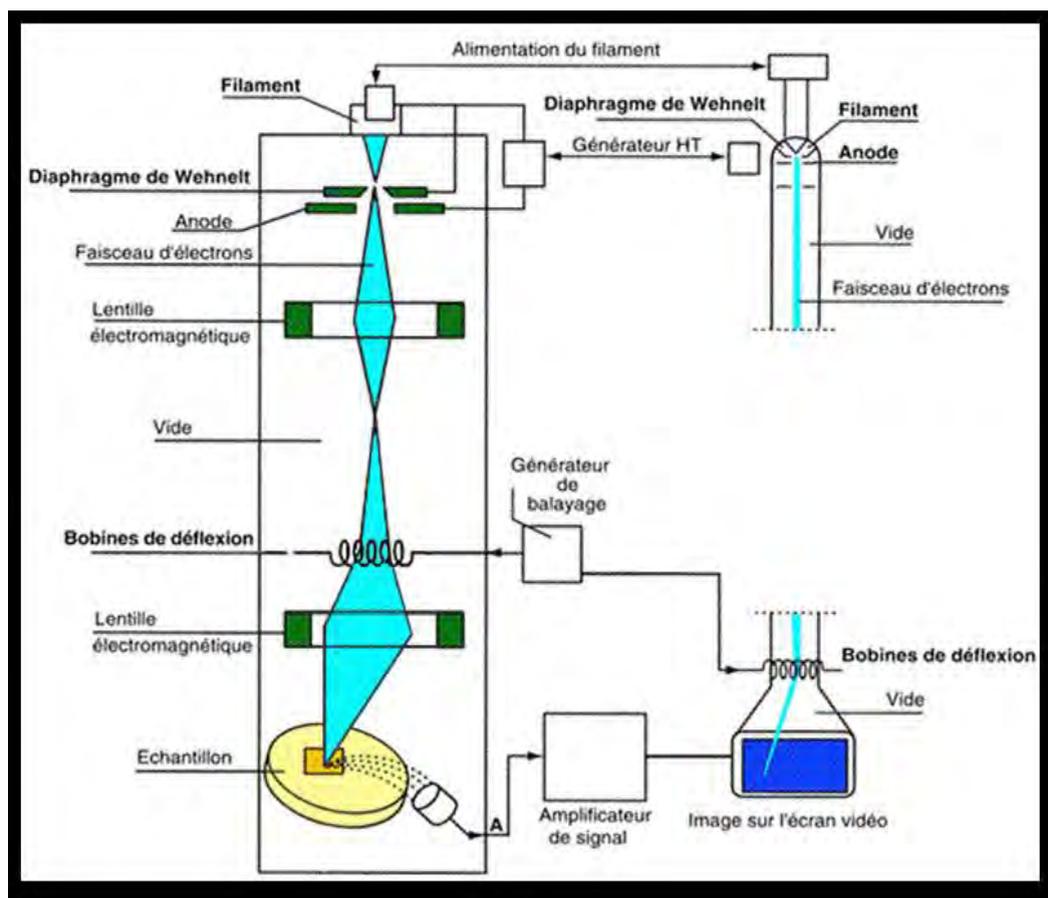


Figure III.11. Schéma d'un MEB [75].

III.3. 3. La spectroscopie Infrarouge (IR)

III.3.3.1.Principe de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires [76].

L'étude infrarouge de poudre solides pure et des espèces adsorbées sur les solides, remonte aux années 1960 [77] , mais vers 1980 la spectroscopie a été profondément renouvelée par l'introduction de la *transformée de Fourier* , qui a augmenté considérablement la sensibilité de la technique et la qualité des spectres, et a donné naissance à la *spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier* (FTIR). Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge s'étend entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Elle est basée sur le principe que chaque molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type de la liaison et des atomes la constituant. Seules les vibrations faisant varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouge. Dans le proche infrarouge , les absorptions ne

sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et de combinaison [73].

Les spectromètres anciens analysaient la lumière à l'aide d'un monochromateur. On procédait par analyse séquentielle des longueurs d'onde, en dispersant la lumière par un prisme ou un réseau.

Les appareils modernes comme *le spectromètre à transformée de Fourier* (figure III.3), sont basés sur un interféromètre de Michelson [77]. Dans celui-ci, la lumière est divisée sur une séparatrice avant d'aller frapper l'échantillon. Les deux faisceaux sont recombinaisonnés par deux miroirs qui les renvoient vers l'échantillon, mais un des deux miroirs est mobile et permet de créer une différence de marche entre les deux faisceaux. Quand les deux faisceaux se recombinaisonnent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique qui apparaît comme un interférogramme [78] (figure III.13).

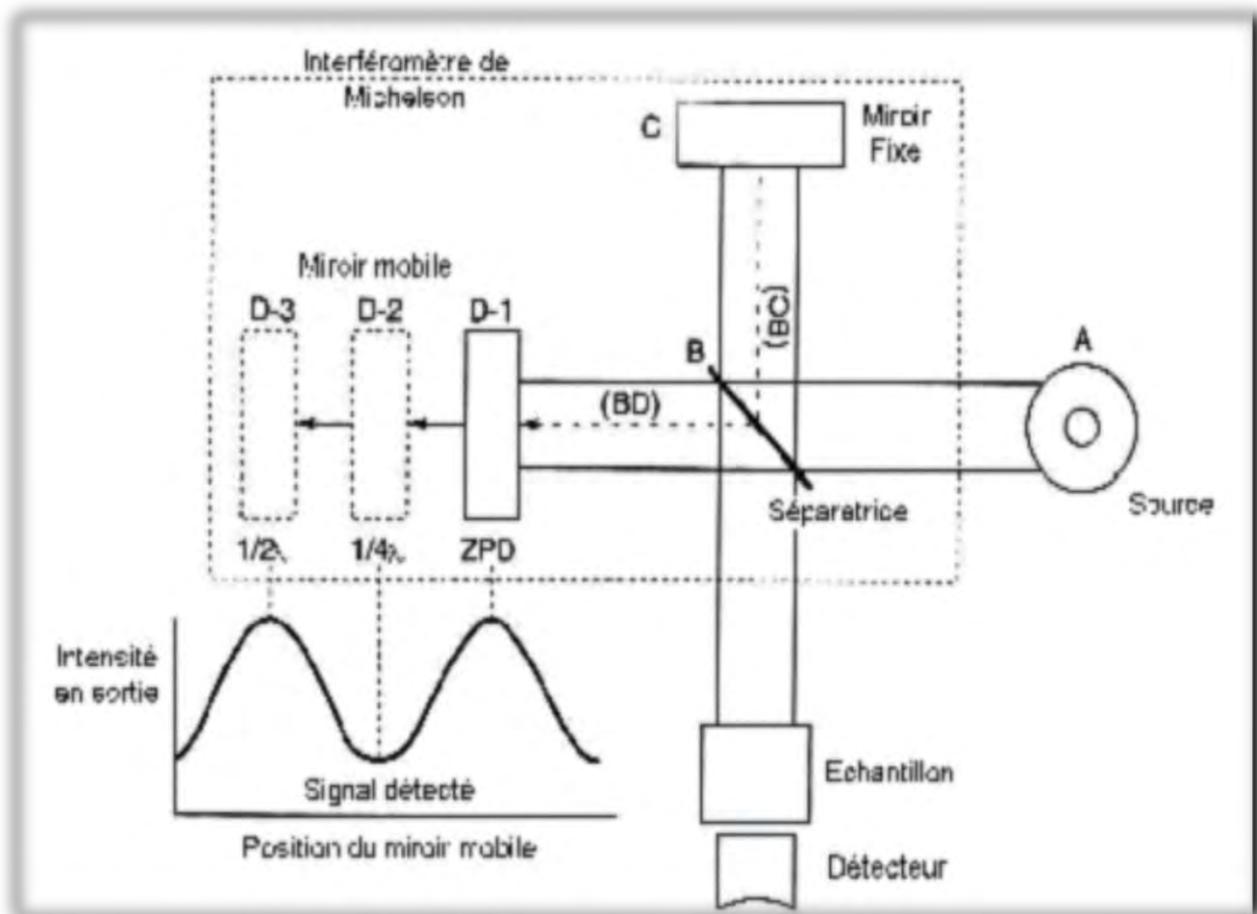


Figure III.12. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

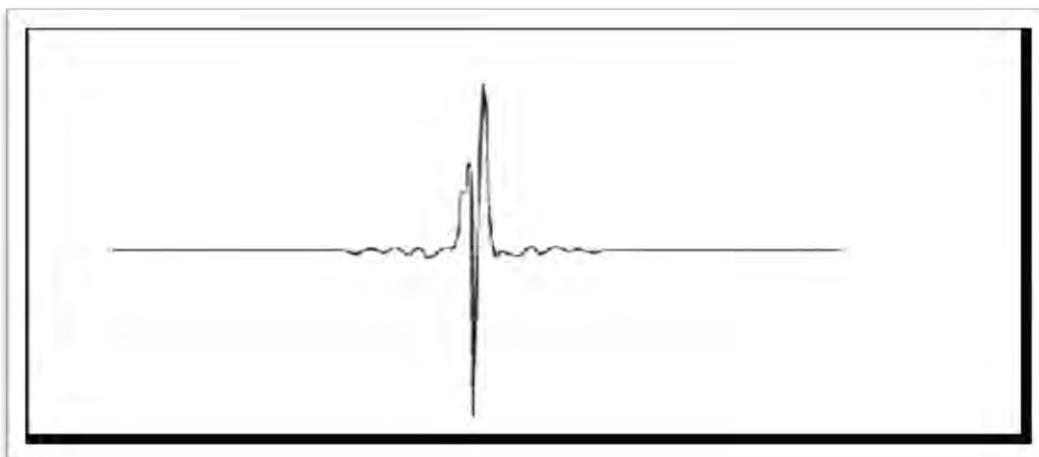


Figure III.13. Interférogramme en sortie du détecteur.



Figure III.14. Le spectroscope FT- IR.

Pour caractériser par la spectroscopie infrarouge on a préparé une pastille contenant le matériau mélangé dans du bromure de potassium, de quelques diamètre , et on a opéré selon les étapes suivantes :

- 1 . peser 90% KBr .
- 2 . Peser le matériau sous forme de poudre, de telle sorte que sa proportion en poids soit 5% par rapport à celle de KBr.
3. Broyer le mélange.
4. Dispersés le mélange broyé dans le moule allaite à l'aide d'une spatule

5. Presser le mélange sous 10 tonnes.
6. Placer la pastille dans le porte échantillon.

En fin nous obtiendrons des spectres avec des pics d'absorption à identifier.

Cet interférogramme est converti en un spectre infrarouge par la technique mathématique de la transformée de Fourier, et tout ce la donne une grande sensibilité aux spectres infrarouge transformée de Fourier, et ils sont actuellement largement utilisés.

III.3.3.2. Informations tirées des spectres (IR) :

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [79,80] :

➤ **Informations qualitatives :**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

➤ **Informations quantitatives :**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (*La loi de Beer-Lambert*). En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Remarque :

La précision et l'exactitude des mesures effectuées à l'aide des appareils à transformée de Fourier sont nettement supérieures à celles des appareils dispersifs. Une attention méticuleuse portée à tous les détails est cependant indispensable à l'obtention de résultats de bonne qualité [3].

III.3.3.3. Application :

- ❖ C'est la technique la plus utilisée pour caractériser les vibrations moléculaires de valence ou d'élongation (*stretching*), et les vibrations de déformation (*bending*).
- ❖ Ses applications aux lubrifiants sont nombreuses, notamment pour l'analyse des huiles de base ou pour l'identification et le dosage des additifs.
- ❖ Permet de déterminer la constitution de produits légers comme les essences, et de distinguer les hydrocarbures aromatiques.

III.3.4. Caractérisation optique :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer.

III.3.4.1. La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.1, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm) [67].

Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction [61].

➤ Spectroscopie optique d'absorption :

La spectrométrie d'absorption est une technique qui permet d'observer non seulement la formation de nano-objets, nanoparticules, dans la solution mais aussi de sonder les niveaux d'énergie excités des nanoparticules présentes dans cette solution, puisqu'elles possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre optique.

La position des pics d'absorption correspond à l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption observé sur le spectre correspond au premier niveau excité, qui généralement possède un caractère excitonique.

La largeur moyenne de la bande interdite ou le gap des nanoparticules est estimée à partir de la position de son maximum. La position du pic excitonique permet de calculer la valeur moyenne de la taille des nanoparticules.

Après l'irradiation, les produits formés sont analysés par un spectrophotomètre d'absorption optique. La solution irradiée est placée dans une cuve de quartz dont le parcours optique est connu. Selon le domaine spectral à analyser, nous avons utilisé dans notre étude un Spectrophotomètre UV – Visible – NIR Perkin – Elmer Lambda 9 (Figure III.15 a). La gamme d'analyse s'étend de 200 nm jusqu'au proche infrarouge 3200 nm. Cet appareil à double faisceau permet l'analyse de la référence en même temps que la solution irradiée (Figure III.15b).

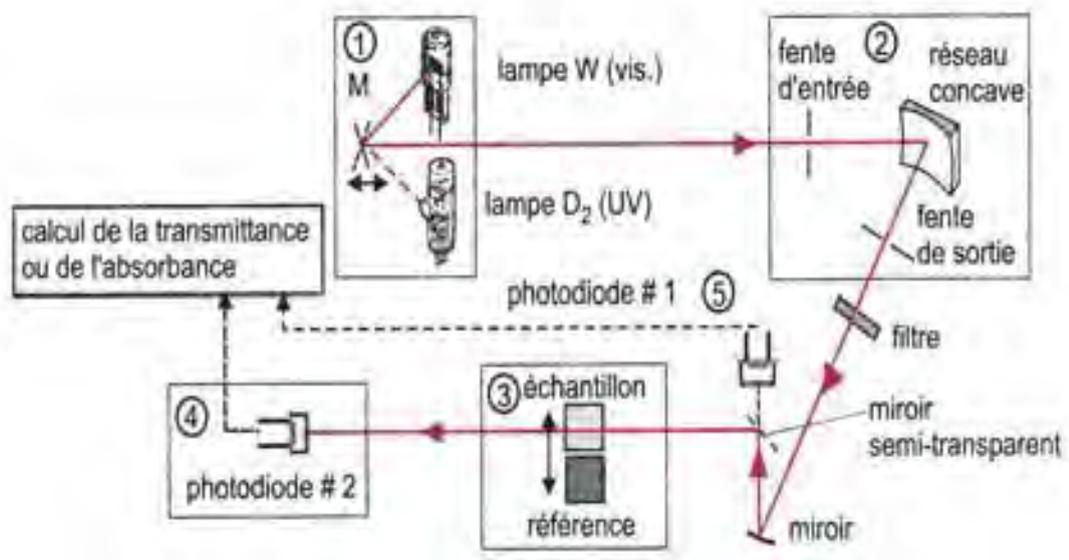


Figure III.15 a) Spectrophotometre UV-Visible NIR-Perkin-Elmer-Lambda 9. b) Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux [68]

III.3.4.2. Détermination du gap optique :

La détermination du gap optique pour les matériaux à étudier se fait à l'aide de deux méthodes différentes :

La première méthode :

La méthode de la deuxième dérivée consiste à déterminer la valeur du gap optique en traçant la deuxième dérivée d'absorption optique en fonction d'énergie des photons le maximum de l'énergie absorbée correspondant à la première transition représentant le gap optique est déterminé à l'aide de la valeur maximale de la courbe représentant le gap optique est déterminé à l'aide de la valeur minimale de la courbe représentant la dérivée seconde .

$$E_g = h C / \lambda_{\min} = 1240 / \lambda_{\min} \quad (\text{eV})$$

Avec:

E_g : Le gap optique en (eV) .

h : la constante de Planck .

C : la vitesse de la lumière dans le vide .

La deuxième méthode :

Dans cette méthode la détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc .

Où :

E_g relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante :

$$\alpha h \nu = A(\alpha h \nu - E_g)^m$$

Avec :

A : est le coefficient d'absorption exprimé par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

Où :

T : la transmission.

α : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe .

E_g : le gap optique exprimé en (eV).

$m=2$ pour un gap direct.

la valeur du gap est déterminé en traçant $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de $h \nu$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h \nu)^2 = 0$.

Résultats et discussions :

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisations sur les poudres d'oxyde de cuivre (Cu O) à différentes températures de recuits.

IV.1.Poudres et films minces d'oxyde de cuivre préparés par le précurseur (CuSO₄ +H₂ O) :

IV.1.1.Caractérisation structurale du Cu O :

Parmi les méthodes de caractérisations structurales que nous avons utilisées pour nos matériaux l'oxyde de cuivre (Cu O) sous forme poly cristalline :la caractérisation par diffraction des rayons (DRX) dans un premier temps pour déterminer la phase cristalline et les paramètres cristallographiques de Cu O ,ainsi que la taille des cristallites de notre matériaux dans un deuxième temps on utilise la microscopie électronique à balayage à titre complémentaire pour identifier d'autres informations caractéristiques de notre matériau tel que la forme l'ordre de grandeur des grains composants le matériau entre autre par analyse de EDX nous pouvons déduire la stœchiométrie .

IV.1.1. 1. Caractérisation par diffraction X du CuO recuit à 100° C :

Nous avons utilisées lors de l'analyse de nos échantions (DRX) un diffractomètre de poudre Burker AXS D8 ,dans notre caractérisation en utilisant les paramètres de diffraction en 2 thêta (2 Θ) dans le domaine [20 - 80°]en utilisant une anticathode de cuivre Cu k _{α} avec $\lambda=54,06$,avec un pas de 0.5 ° /mn .

On a déduit de cette analyse un spectrogramme du composé le Cu O recuit à 100°C qui est représenté par la figure IV.1.

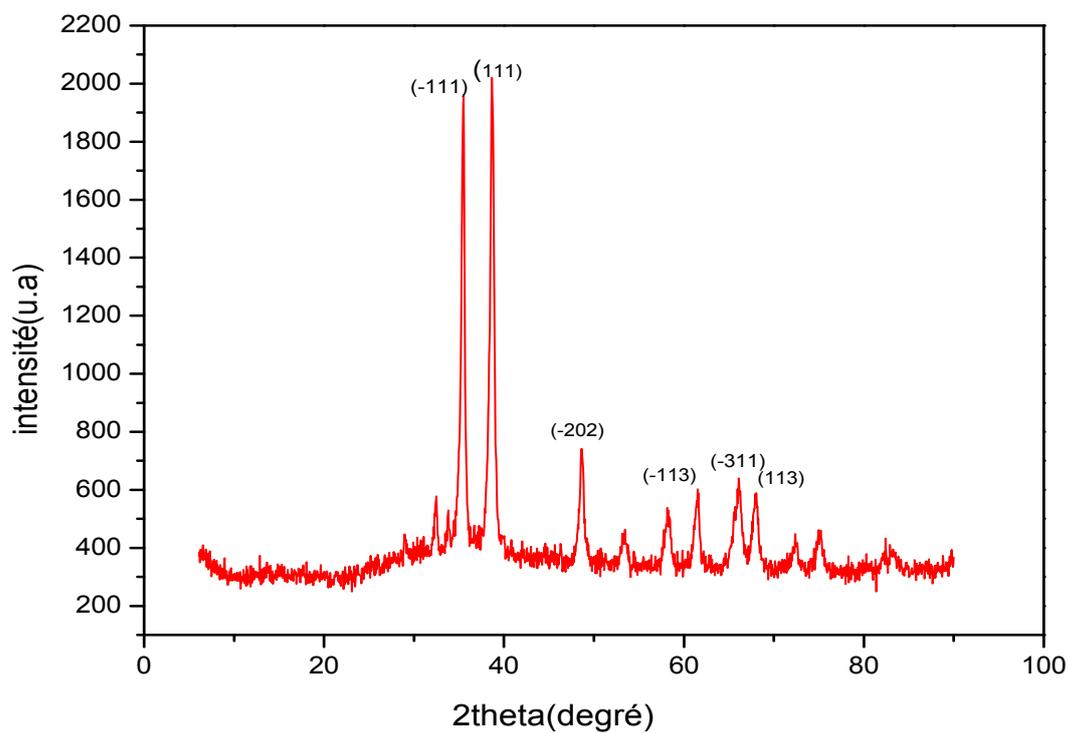


Figure IV.2. Les trois premiers pics de diffraction les plus intenses de CuO traitée à 100°C.

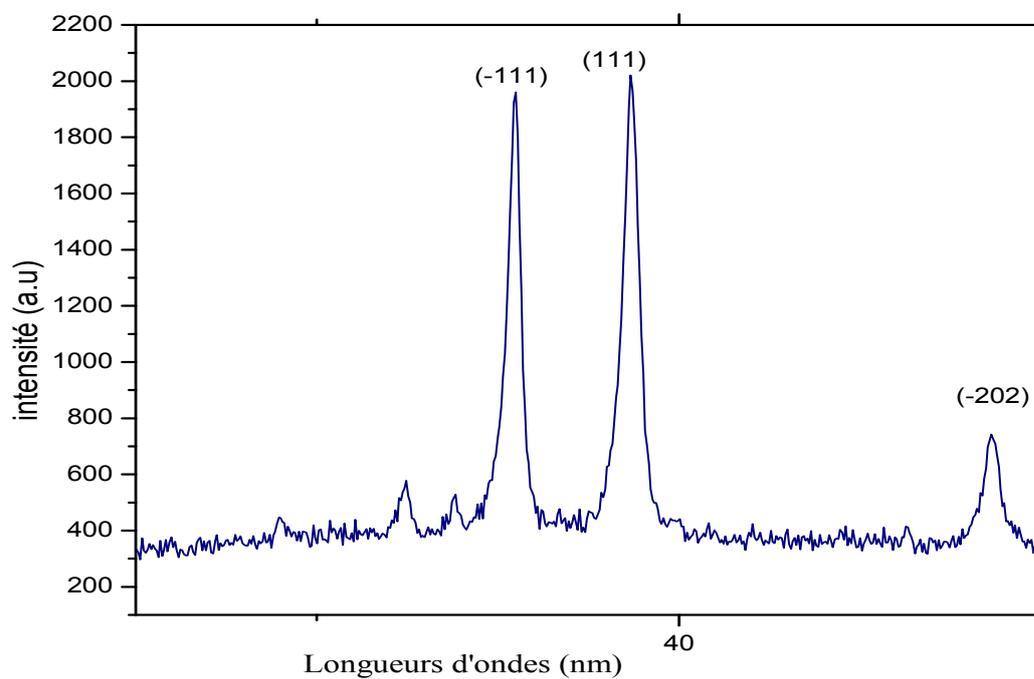


Figure IV.2. Les trois premiers pics de diffraction de Cu O recuit à 100°C.

Le spectre cité présente un profil avec composé d'un fond continu réduit juxtaposées a des raies caractéristique du plans de diffraction de notre composé.

La comparaison des positions de diffractions des raies avec la base de données JCPDS(International Center of Diffraction Data) N°72-0629 qualité C , nous a permis de déterminées les positions 2θ des différents pics représentées dans la figures IV.1 sont respectivement (38.6 , 35.30 , 48.59 ,66.59 ,66.04 , 61.31 , 67.96 , 58.09) . Correspondant aux plans de diffractions (hkl), les trois premiers pics les plus intenses et leur plans de diffraction sont représentés dans le tableau IV.1.

Position 2θ (degré)	38.6	35.30	48.59
Plan (hkl)	(111)	(-111)	(- 202)

D' après le spectre nous avons conclure une phase monoclinique de notre composé

Cu O avec comme paramètres de mailles :

($a=4.6837$, $b=3.4226$, $c=5.1288$, $A=1.3685$, $C=1.4985$, $\alpha=\beta=\gamma=99.540$) .

IV.1.1.2. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 150° C :

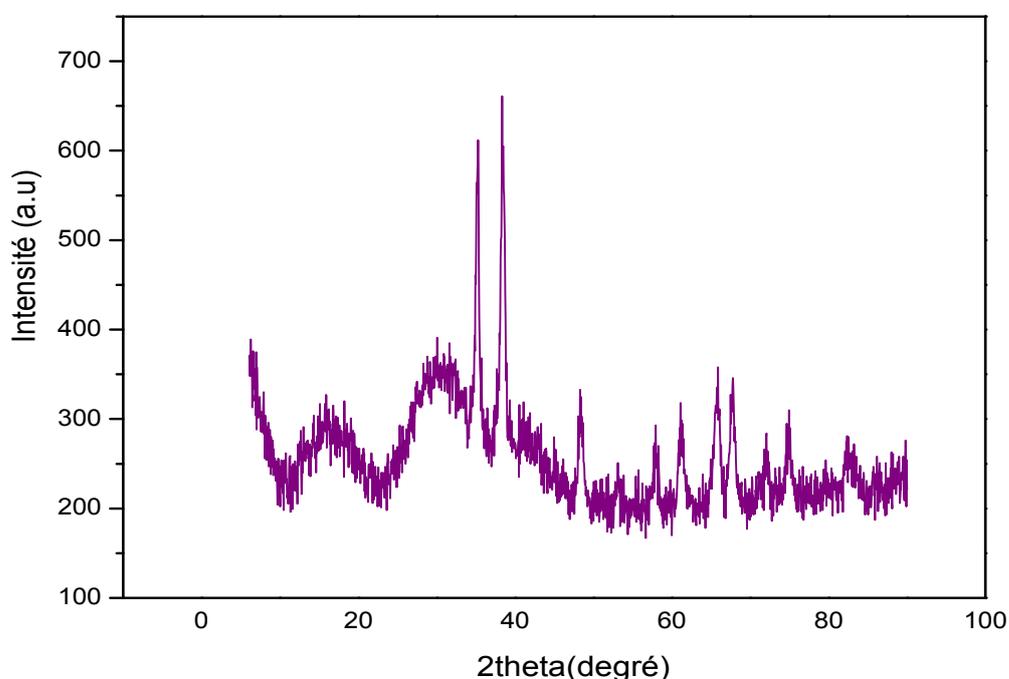


Figure. IV.3. Spectre de diffraction de rayons X de Cu O traitée à 150°C.

Le profil du spectre DRX de Cu O recuit à 150°C nous révèle un diffractogramme avec un bruit de fond assez important des pics de diffraction aux positions relatives au composé

Cu O avec un léger décalage ,ces raies sont légèrement résolus (manque de résolution), ce phénomène peut être due a l'effet de traitement thermique qui produit une phase de recristallisation du compose de Cu O.

IV.1.1.3.Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 200° C :

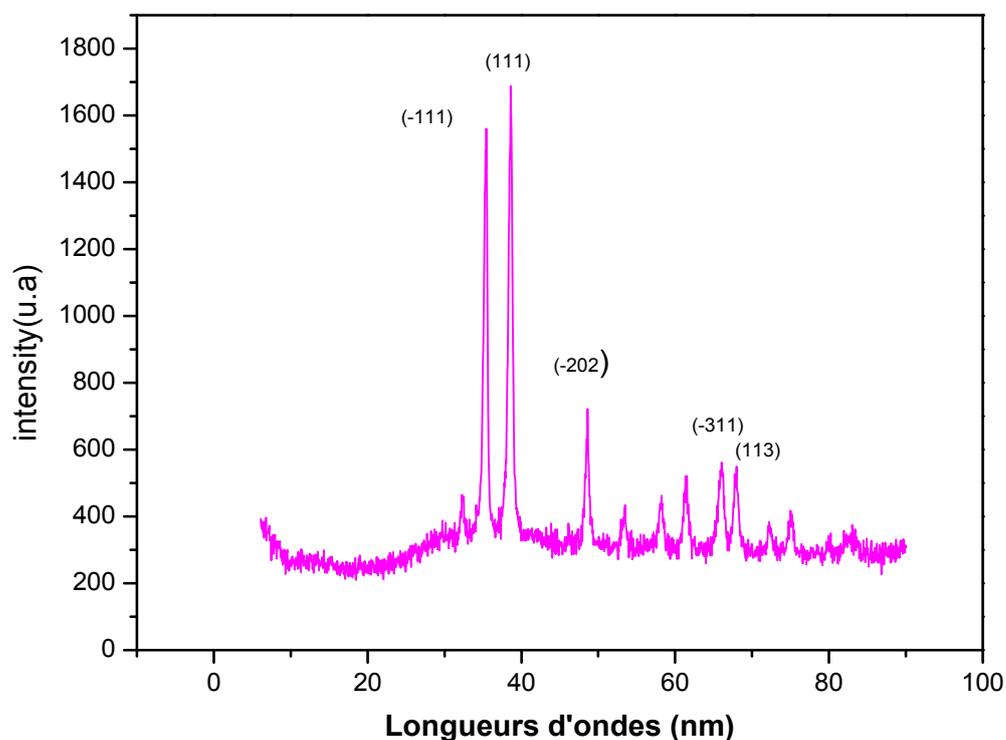


Figure. IV.4. Spectre de diffraction de rayons X de Cu O traitée à 200°C.

Nous avons trouvées une phase monoclinique pareille au Cu O recuit à 100°C.

Le bruit de fond est diminuer par rapport au compose Cu O recuite à 150°C, présente le même profil (allure) que celui du matériaux recuit à 100°C.

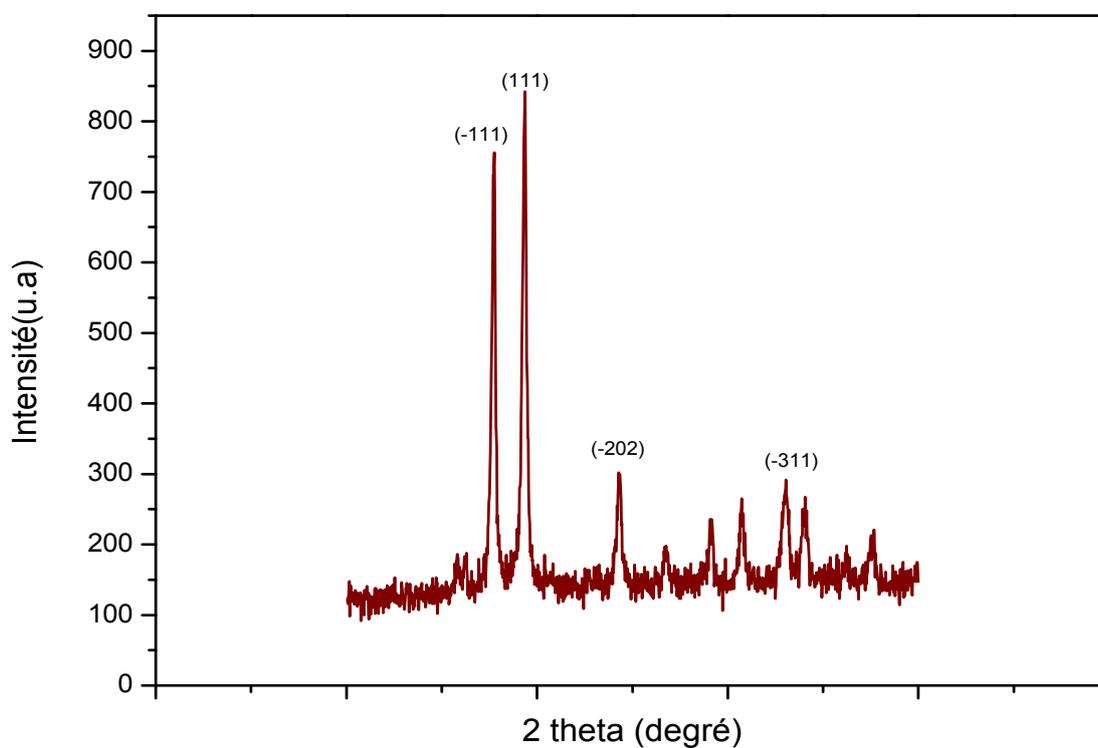
IV.1.1.4. Caractérisation par diffraction X du Cu O recuit à 450° C :

Figure. IV.5. Spectre de diffraction de rayons X de Cu O traitée à 450°C.

La figure ci-dessous représente la superposition des courbes précédentes du composé Cu O traités à des températures différentes (100°C ,150°C ,200°C ,450°C).

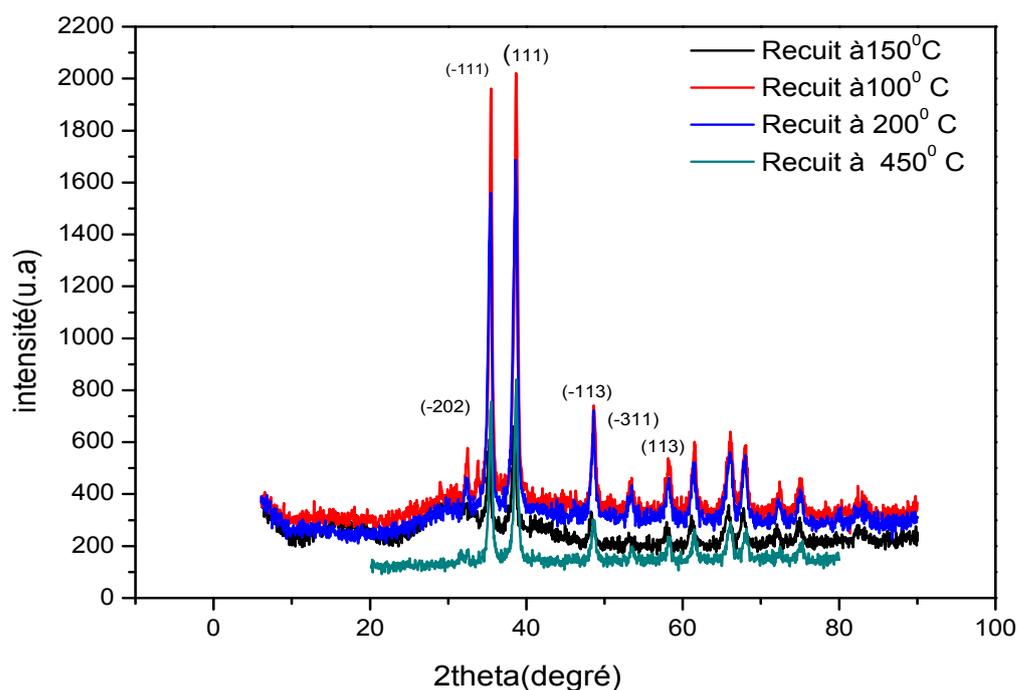


Figure. IV.5. Spectre de diffraction de rayons X de Cu O traitée à 100°C , 150°C,200°C,450°C.

IV.1 .2 . Caractérisation MEB de Cu O préparé par le premier précurseur CuSO_4 :

L'étude de la morphologie de nos dépôt et de l'analyse EDX ont été effectuées par un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Jeol : JSM-7001F de l'université Ferhat Abbas II (bloc de recherche scientifique).

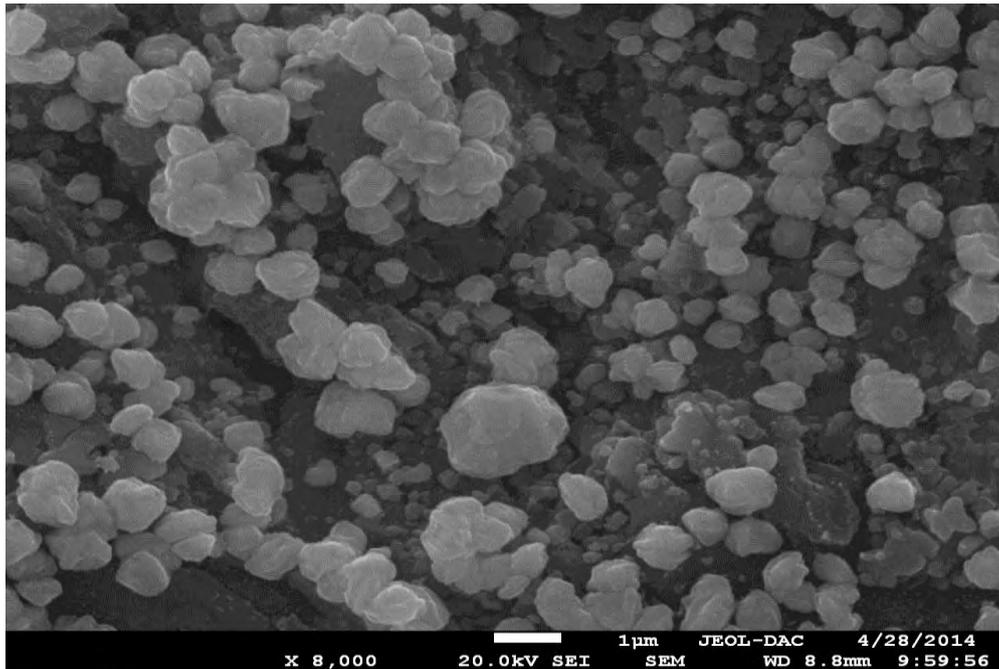
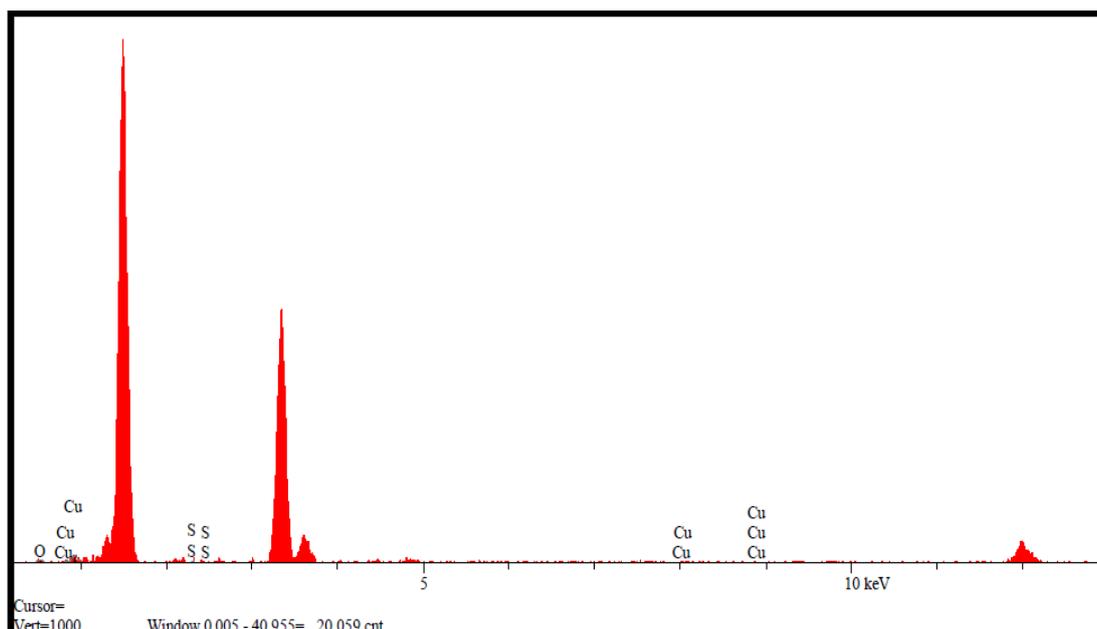


Figure IV.6. Images MEB de Cu O recuit à 100°C.

Les grains observés sont sous forme sphérique, il y'a des agglomérations de nanoparticule du composé Cu O dont le spectre représente un aggloméra de cristallites sous forme sphériques de l'ordre de quelque centaines de nanomètre.

Afin de détecter des éléments présents dans le matériau Cu O on a réalisé l'analyse EDX (analyses des énergies dispersives par rayons X) qui est représentés dans le Figure IV.7 qui indique la présence de cuivre [Cu], de l'oxygène [O] et le soufre [S]. Aucune autre impureté n'est détectée. La présence de S a été à partir du compose de base. Ainsi, la formation de Cu O a été confirmée à partir de l'EDX.

L'analyse par EDX révèle une stœchiométrie de rapport 1/1 voir le *Tableau IV.2* et la *Figure IV.7*.



Elt	Line	Intensité	Conc	Units	Error	MDL
		C/S		W.%	2-sig	3-sig
O	ka	3.17	45.851	W.%	37.201	51.197
S	ka	1.74	9.851	W.%	19.028	28.40
Cu	ka	1.95	44.298	W.%	59.531	58.779
total			100.00	W.%		
kv	20.0					
Takeoff Angle	35.0°					
Elapsed live time	10.0					

Figure IV.7. EDX de CuO recuit à 100°C.

En remarque la présence des éléments Cu (44.294%), O (45.851%), S (9.851%) donc EDX révèle une stœchiométrie de rapport (1/1) ce qui montre d'une manière évidente l'obtention de CuO presque pur et la présence des impuretés résiduelle de soufre en petite proportion provenant des composants initiaux tel que le CuSO_4 .

IV.1. 3. Caractérisation de spectroscopie infra rouge du Cu O :

On peut constater clairement d'après les diagrammes de diffraction des rayons X que tous les pics sont compatibles avec les données JCPDS du Cu O avec une phase monoclinique. Nous décelons aucune présence des pics caractéristiques des autres impuretés telles que CuSO_4 et Cu_2O , ce qui indique la formation d'une phase pure du Cu O. Afin de comprendre l'effet de la nature chimique et la structure du Cu O synthétisé, les produits chimiques utilisés dans la synthèse de la poudre de Cu

O, et a un titre de complémentarité de la caractérisation de notre matériau on a recours à l'utilisation de la spectroscopie infra rouge pour mettre en évidence les différentes liaisons existantes entre les différents éléments constituant notre matériau,

Pour cette analyse nous avons utilisé un spectrophotomètre FTIR-8400S de marque Shimadzo au laboratoire d'analyse chimique, faculté de science université de Ferhat Abbas de Sétif. Les échantillons sont analysés dans une gamme spectrale de ($400-4000\text{ cm}^{-1}$), les échantillons analysés sont en forme de pastilles réalisées par le mélange du Cu O et K B r (matériau référentiel pour notre spectroscopie infrarouge), ces dernières sont métallisées avec de l'or.

Dans les figures (IV.8 .IV.9, IV.10) nous représentons les diagrammes des bandes d'absorption IR de notre composé (Cu O recuit à 100°C , 200°C , 450°C).

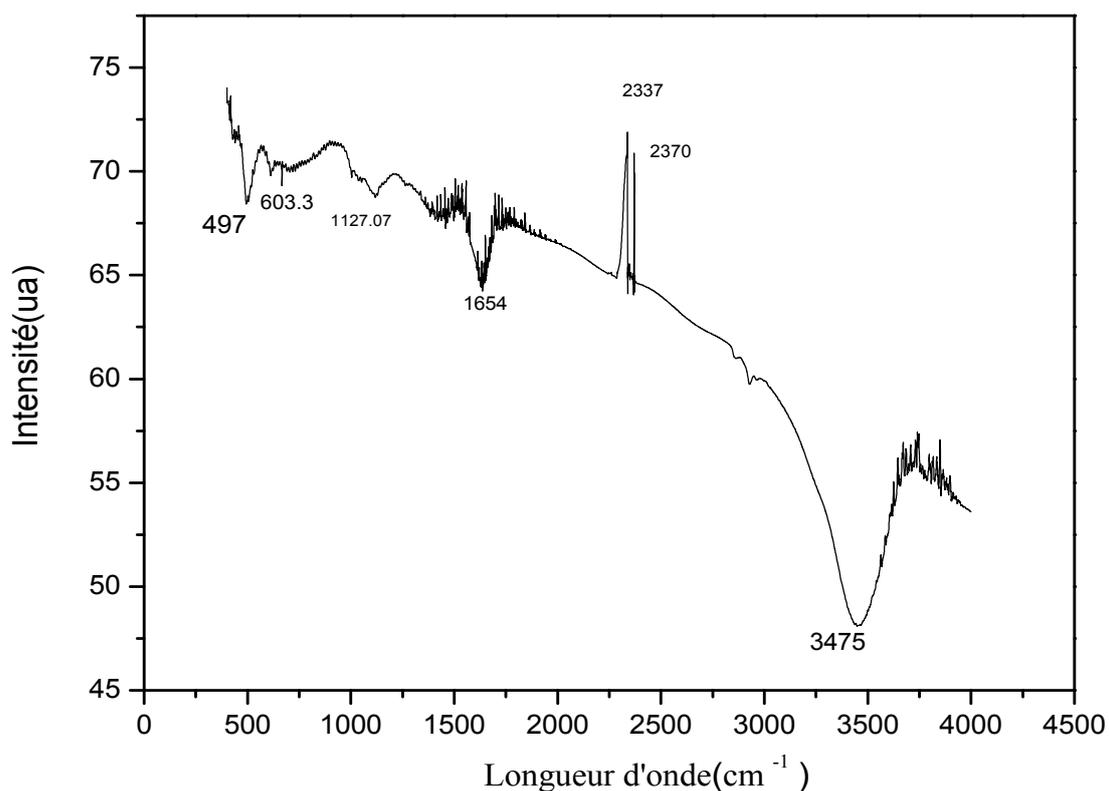


Figure IV.8. FTIR de Cu O recuit à 100°C .

La figure IV.8 représentant le spectre FTIR enregistré pour la poudre de Cu O recuit à 100°C . présente trois bandes caractéristiques observées à 433 cm^{-1} , 497 cm^{-1} , et $603,3\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées mode d' Au et l'autre mode Bu de Cu O [81]. Le mode haute fréquence à $603,3\text{ cm}^{-1}$ peut

être attribué à l'étirement de la liaison Cu-O le long de la direction, [101] tandis que le pic à 497 cm^{-1} peut être attribué à la Cu-O à la vibration étirement le long la direction [101] [82]. De plus, aucun autre mode actif IR n'a été observé dans l'intervalle de 605 à 660 cm^{-1} , bandes caractéristiques de l'existence d'une autre phase, à savoir, le Cu_2O [83]. Ainsi, nous confirmons l'existence d'une phase monoclinique du Cu O pur par l'analyse FTIR.

Et on remarquant l'absence de la bande 1662 cm^{-1} correspondante à la vibration de la liaison (C=O) et aussi l'absence de bande 473 cm^{-1} caractéristique au (Cu - O), l'absence de la bande 535 cm^{-1} qui est attribué à l'étirement de la liaison Cu-O.

Il existe plusieurs pics non évidents dans la plage où le facteur de transmission est compris entre 1300 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} .

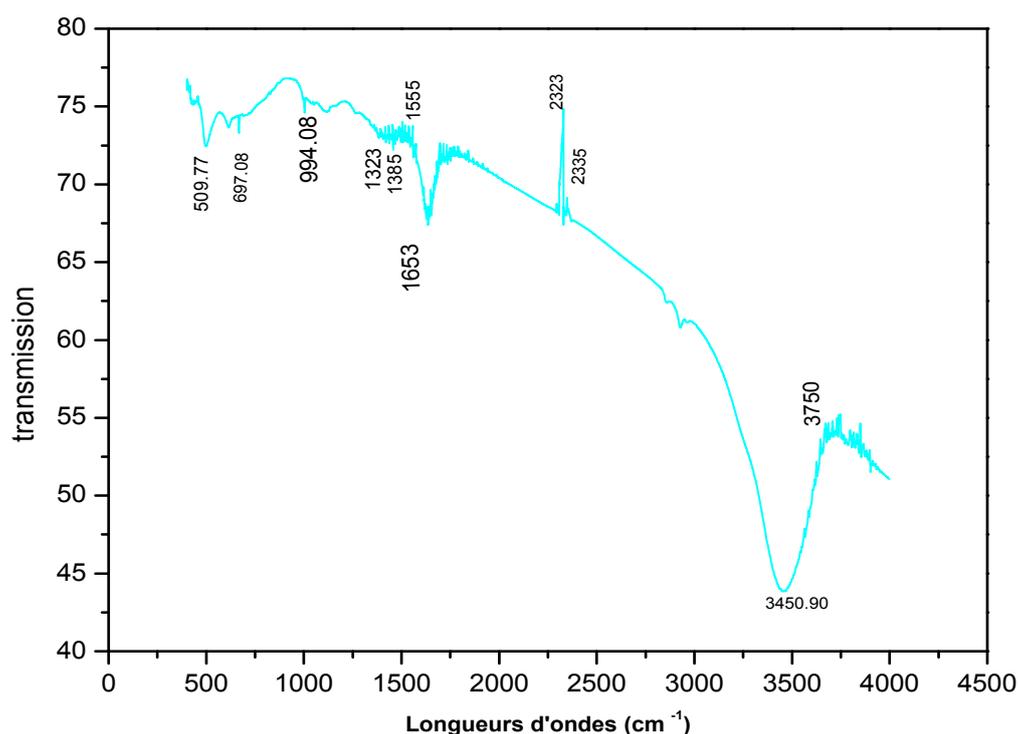


Figure IV.9. FTIR de Cu O recuit à 200°C .

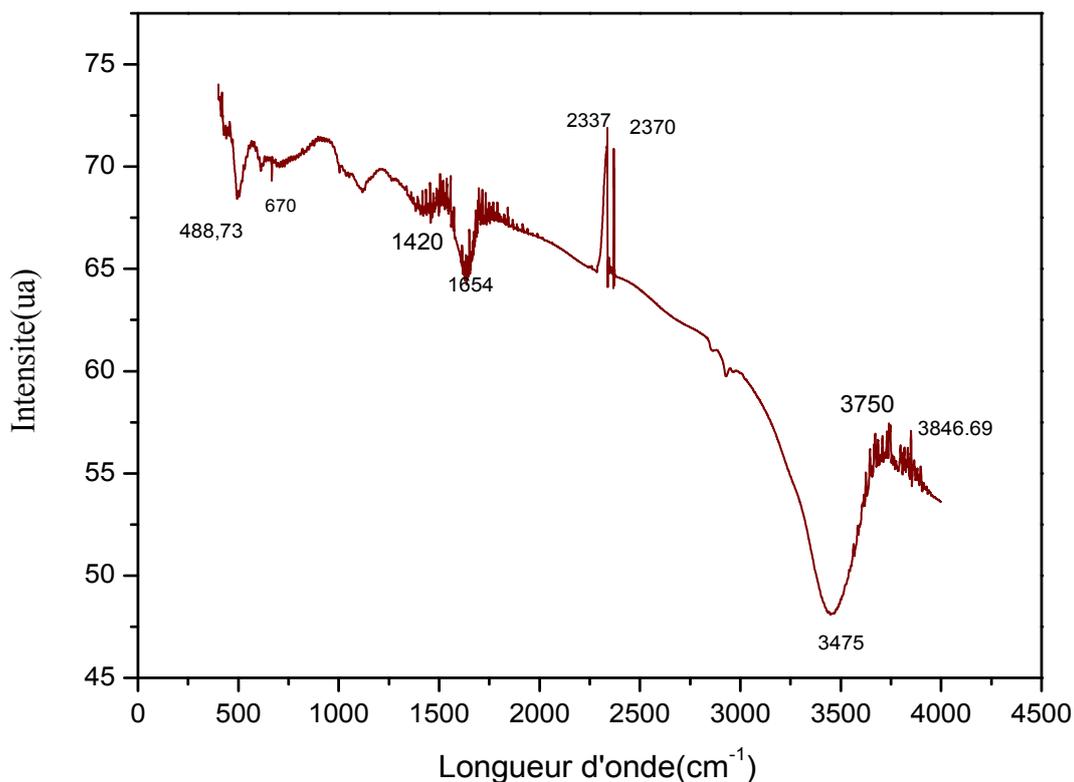


Figure IV.10. FTIR de Cu O recuit à 450°C.

Il apparait clairement que toutes les figures VI.7 et VI.8 et IV.9 sont presque semblable et confondu et les mêmes bandes de liaison apparaissent.

Estimation de taille de cristallites du matériau CuO :

Pour cette effet nous utilisons une relation appropriées la relation de Scherrer décrite dans le chapitre précédent on se basons sur les spectre de diffraction des rayons X de notre , matériau nous regroupons dans le tableau suivant les résultats :

Température de recuit	hkl	$2\theta_1$ degré	$\Delta\theta_2$ deg	$\Delta\theta$ (radian)=B	D(nm)	D_{moy} (nm)
450°C	(111)	38.32	38.94	0.01	13.84	11.95
	(-111)	34.98	35.81	0.014	6.76	
	(-202)	38.32	38.94	0.007	21	
	(-311)	65.12	66.48	0.023	6.21	
150°C	(111)	38.01	38.98	0.016	14.7	12.58
	(-111)	34.80	35.77	0.016	14.7	
	(-202)	48.12	49.10	0.017	8.67	
	(-311)	57.87	58.52	0.0113	12.25	
200°C	(111)	38.31	39.29	0.017	8.76	8.67
	(-111)	34.82	35.79	0.016	8.69	
	(-202)	48.18	49.16	0.017	8.76	
	(311)	584.12	299.13	0.017	8.65	
100°C	(111)	35.10	34.65	0.012	0.64	9.91
	(-111)	38.35	39.006	0.011	12.59	
	(-202)	48.51	49.16	0.011	12.58	
	(-113)	53.14	53.79	0.010	13.84	

Tableau IV.2. Calcul de taille de grain pour les différentes températures de recuits 100°C, 150°C, 200°C, 450°C.

Nous pouvons vérifier les tailles des cristallites aussi en utilisant les propriétés optiques du matériau (la spectroscopie d'absorption qui nous permet de déterminer le gap optique de notre matériau en faisant usage du modèle de L.BRUS (le modèle de l'approximation de la masse effective modèle dédié à l'effet du confinement reliant l'énergie du gap à la taille des cristallites).

IV.1.4. Caractérisation optique :

IV.1.4.1. Absorption optique :

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Pékins UV-Visible lambda 19.

Pour les besoins de l'analyse, on a besoin de matériau sous forme de film mince (couche)

A) Préparation du couches minces du composite (Cu O /PMMA) :

On a une poudre de Cu O qui peut être l'objet de caractérisation structural (DRX, MEB) ces analyses se font sur la base d'une poudre , pour la caractérisation optique ,on a recours à une forme d'échantillon spécifique (film mince) du fait du caractère nanométrique de notre composé . pour effectuer ce type d'analyse on a choisit une matrice hôte pour nos cristallites , comme support matériel ,notre choix est porté sur un polymère amorphe le PMMA

(polyméthil méthacrylates) qui présente les caractéristiques suivantes ,il est transparent dans le domaine d'étude (UV-Visible) ,c'est une composé amorphe (sans structure , les propriétés de PMMA ne peuvent pas interférer et perturber les propriétés de

Cu O utilisé, les différents analyses du composé (Cu O /PMMA) retraçant les propriétés du CuO.

B) Préparation du film mince du composite (Cu O /PMMA) :

1-On va dissoudre le PMMA granule dans le THF (tetrahydrofurane) avec une concentration massique 0,2g /ml dans un bécher et on agit magnétique à température 50°C pendant 1heure .

2- On ajoute de Cu O poudre préparée par l'une des méthodes décrite précédemment.

3-La solution résultante est une solution colloïdale qui est le composite (Cu O/PMMA).

4- A l'aide d'une seringue, on prélève une quantité du composite (Cu O/PMMA), on fait la disperser sur un substrat de verre porté sur une tournette, ce procédé est appelé {spin coating }.

5-Les paramètres de dépôts utilisés dans ce processus sont :

- ✓ La vitesse de rotation : 300tr / min.
- ✓ Le temps de dépôt : 1 heure .

C) - Caractérisation d'absorption optique de Cu O :**1) absorption optique de Cu O recuit à 450°C :**

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur l'étude de spectre d'absorption optique dans le domaine de l'UV-Visible.

La détermination du gap optique a été expliqué dans le chapitre III , le spectre d'absorption et la dérivée seconde de la courbe d'absorption de la couche mince Cu O avec recuit à T=450°C sont représenté par la figure (IV.11 et IV.12) ci-dessous :

La courbe présente une décroissance exponentielle avec l'augmentation de la longueur d'onde faisant apparaitre deux domaines d'absorption :

Le domaine visible et le proche ultraviolet ($\lambda > 350$ nm) ou le Cu O absorbe presque 30% de photons incidents ,on dit que le Cu O dans ce domaine est transparent.

Dans le domaine lointain ultraviolet ($\lambda < 350$ nm) le Cu O présente une absorption presque 100 % .

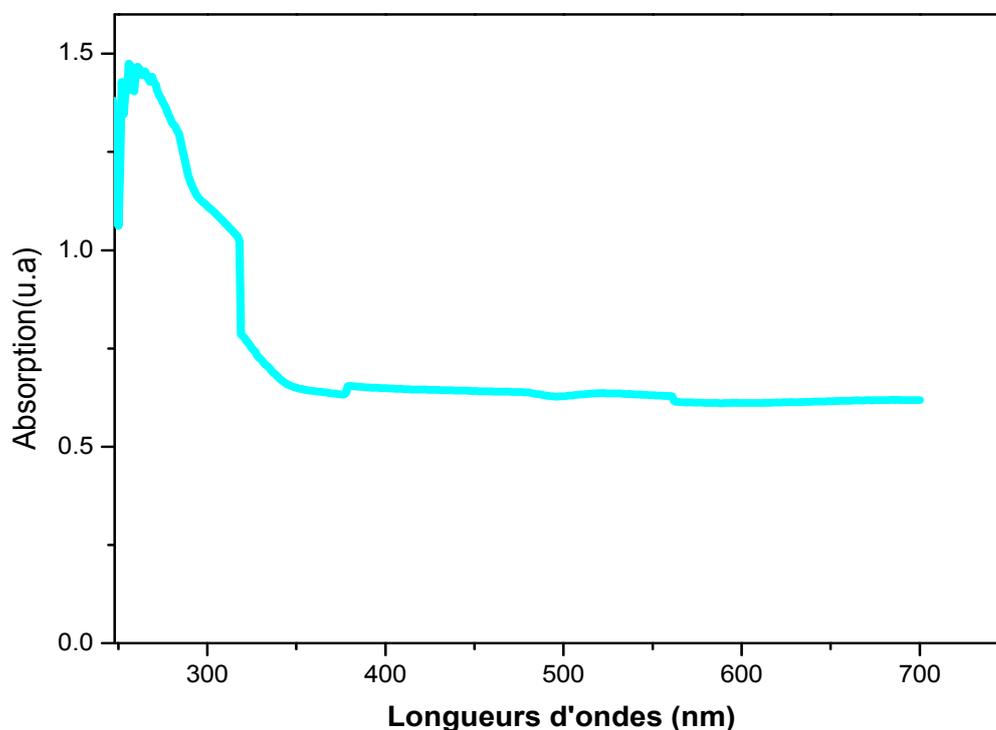


Figure IV.11. Spectre d'absorption d'une couche mince de Cu O recuite 450°C.

Suivant l'allure de la courbe d'absorption dans le domaine UV-Visible (250-800nm) nous pouvons déterminer le maximum d'absorption du matériau préparé sous formes de couches minces , c'est le (Cu O/PMMA) sachant que la matrice polymère le PMMA est totalement transparente dans le domaine de L'UV-Visible ,le taux de transmission est 92% , ce maximum de transmission correspond au gap optique de notre matériau le Cu O , pour cette effet et pour plus de précision nous utilisons la méthode de la dérivée seconde qui donne un gap de E_g .

La variation du coefficient d'absorption α ,de nanoparticules de Cu O en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la figure (IV.12).

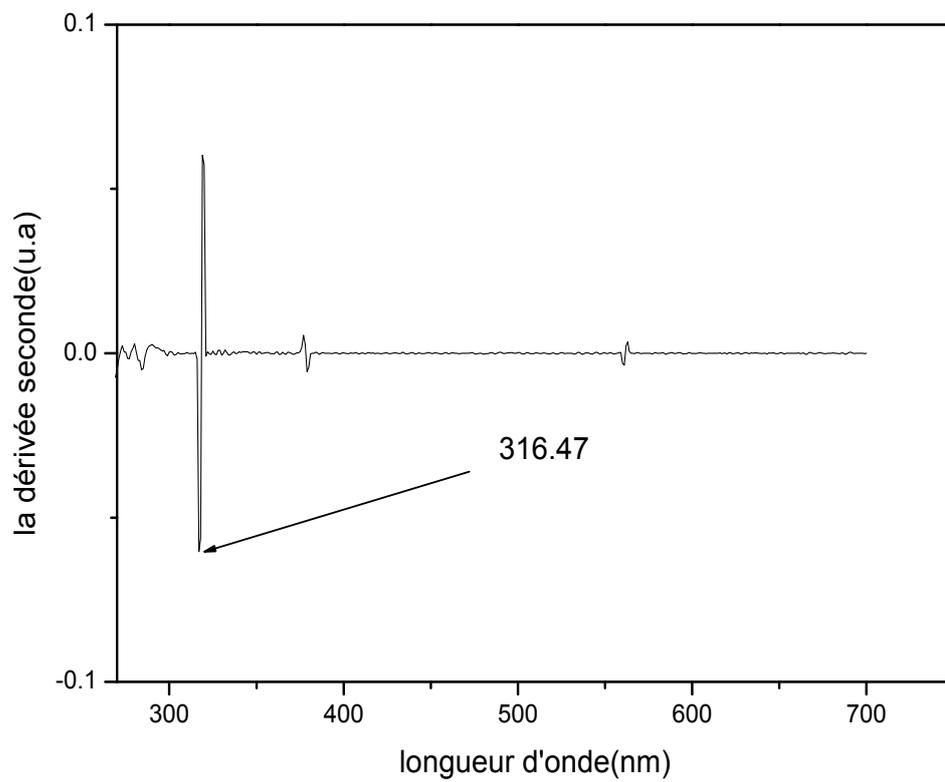


Figure IV.12. Gap de Cu O déduit à partir de la dérivée seconde en fonction de l'énergie.

Pour confirmer ce résultats nous utilisons une deuxième méthode mathématique qui permet de déterminer le gap optique , nous traçons la tangente à la courbe correspond à une énergie d'absorption égal à zéro ce qui montre la figure IV .13 .

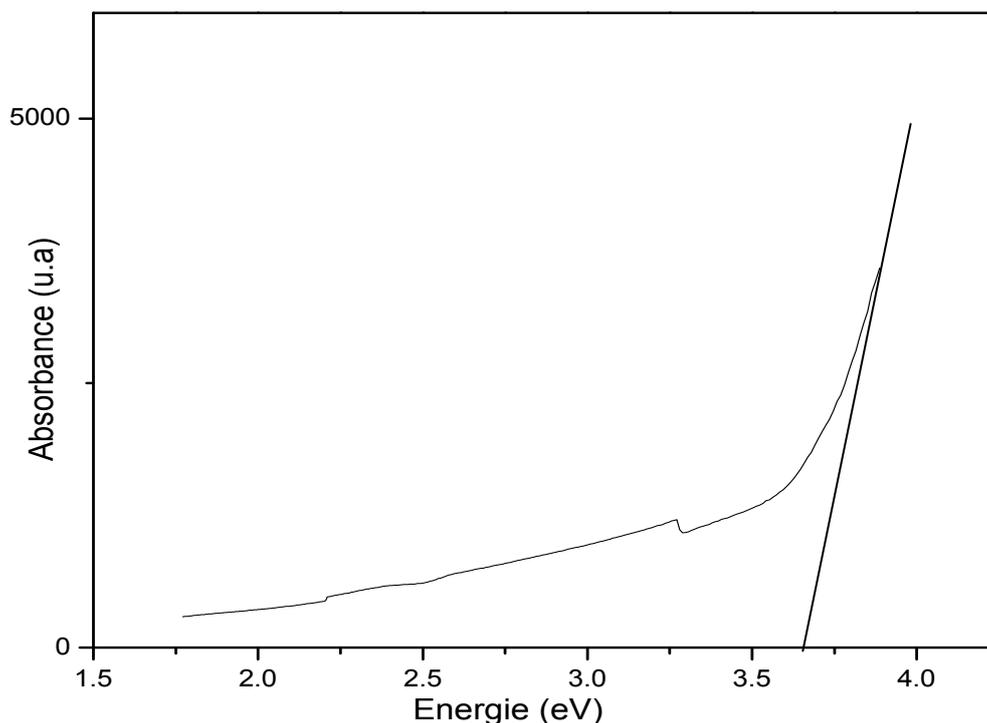


Figure IV. 13. $(\alpha h \gamma)^2$ en fonction d'énergie ($h \gamma$) d'une couche mince de Cu O recuit à 450°C.

D)-Détermination du gap optique des cristallite de Cu O :

Première méthode :

Dans cette première méthode, le gap optique des cristallites de Cu O est déterminé par la méthode de la dérivée seconde présentée par la figure IV.12 et d'après ce courbe on en déduit un gap optique égal à 3.91 eV. Par comparaison de cette valeur de gap optique de notre composé le Cu O en couche mince et au regard de la différence entre cette valeur et celle de gap Cu O massif nous remarquons un décalage du gap optique vers les grandes énergies (vers les faibles longueurs d'ondes) correspond :

$$\Delta E = |E_{\text{massif}} - E_{\text{optique}}| = 2.7 \text{ eV.}$$

Ce décalage (2.7 eV) est le résultat d'un confinement quantique qui apparaît lorsque la taille des cristallites diminue (taille nanométrique) et devient de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr du composé.

Deuxième méthode :

Dans cette méthode, à partir de la loi de Tauc- Lorentz ,on a tracé la courbe $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E pour la couche mince de Cu O recuit à 450°C ,le facteur α représente le coefficient d'absorption optique du matériau , E étant l'énergie des photons incidents ($E= h\gamma$) .la valeur du gap optique direct est déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h \gamma)^2$ montré dans la figure IV .14.

IV.2. Poudres et films minces d'oxyde de cuivre préparés par le précurseur acétate de cuivre :

IV.2.1. Propriétés structural Cu O préparé l'acétate de cuivre :

IV.2 .1.1. Caractérisation par diffraction de rayon X :

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre d'oxyde de cuivre avec recuit de 450°C est présentés dans la figure (IV. 14).

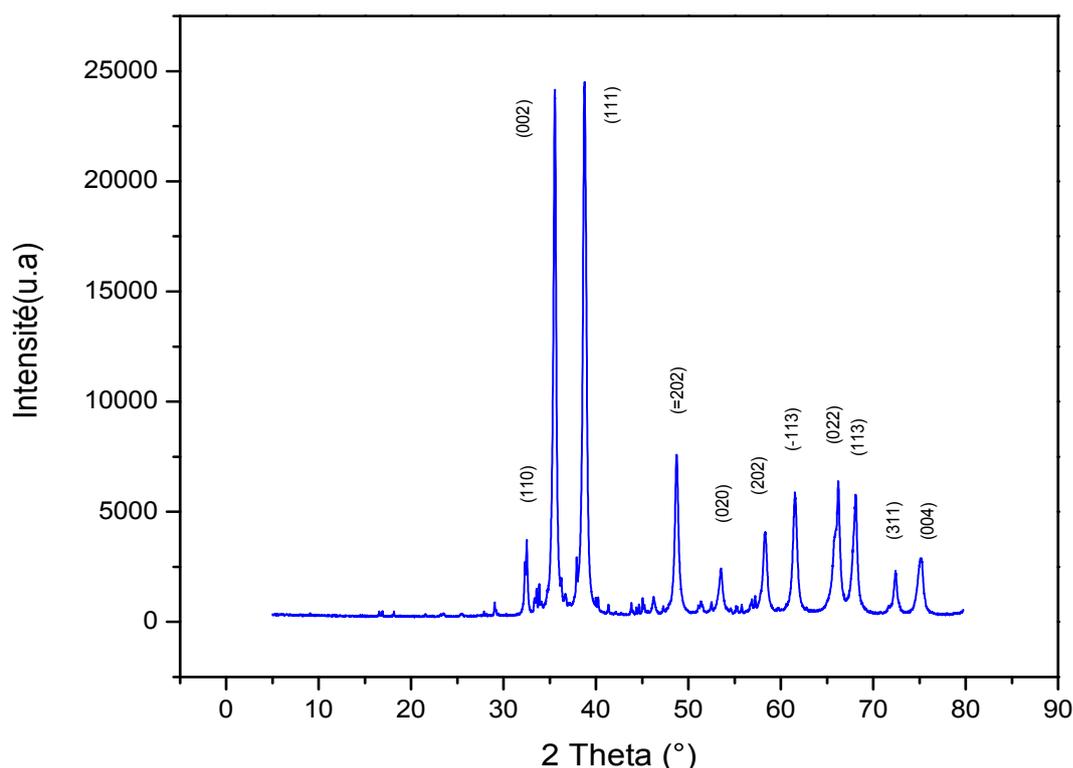


Figure IV.14. diagramme DRX de la poudre Cu O recuit à 450°C.

La comparaison des positions de diffractions des raies par les fiches ASTM relatives au Cu O N° :02-1040 nous a permis de déduire que la phase obtenu est monoclinique avec une symétrie de

groupe d'espace (C2/c), avec les paramètres de maille ($a=4.653, b=3.410, c=5.108, \beta=99.48^\circ$) correspond au composé Cu O.

Cette comparaison nous a permis aussi de déterminer les positions 2θ des trois premiers pics les plus intenses représentées dans le tableau IV.1.

Le faible élargissement des pics de diffractions qui apparaît dans le spectre est dû au faible diamètre des cristallites de la poudre Cu O.

Détermination de taille des grains :

L'estimation de la taille de grain moyenne à l'aide de la formule de Scherrer est représentée dans le tableau :

Cu O	2θ	Plan (hkl)	FWHM	Taille (nm)	Taille moyenne (nm)
Recuit à 450°C	38.78	(111)	0.506°	16.62	16.76
	35.59	(002)	0.506°	16.46	
	48.60	(-202)	0.506°	17.20	

On remarque que la taille des cristallites pour la poudre de Cu O avec recuit à 450°C est de 16.72 nm ce qui met en évidence la préparation des échantillons à l'échelle nanométrique. Nous pouvons parler de nano-poudres ou de nanocristaux.

IV.2.1.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR) :

Les résultats d'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de la poudre Cu O préparé par sulfate de cuivre suit d'un recuit à température 450° C est illustré dans la figure.

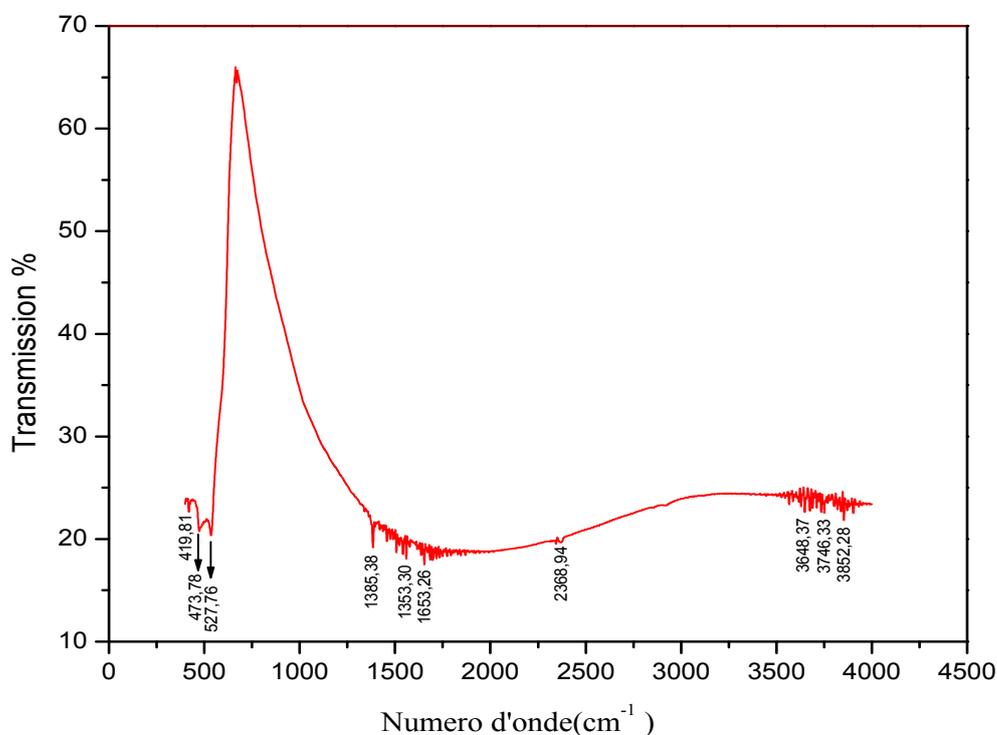


Figure IV.15. Spectre infra rouge de Cu O recuit à 450°C [81].

A partir du spectre infrarouge les principaux bandes caractéristique de notre matériau.

La bande située à 527.76 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation de la liaison Cu-O le long des directions [101] alors que le pic situé à 473.78 cm⁻¹ peut être assigné à la vibration de déformation de la liaison Cu-O le long de la direction [101] [82].

Les deux pics situées à 1353.30cm⁻¹ et 1386.38cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-H et sont attribués à la molécule organique (l'acétate de cuivre) qui entre dans la synthèse, ces pics sont clairement atténués montrant ainsi que les molécules organiques ont été partiellement décomposées par la calcination à la température 450°C [83].

Les deux pics situés à 1653.37 cm⁻¹, 3648.37 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation de la liaison O-H, ces derniers sont atténués, ce qui prouve que l'eau qui entre dans la synthèse s'est évaporée après la calcination, donc l'eau présente dans l'échantillon peut être attribuée à l'humidité absorbée après la calcination [84].

Les bandes située à 2388.94 cm⁻¹ correspond à la vibration du groupe (COO⁻) .

IV.2.1.4 . Propriétés optiques :

A) Absorption optique du composite Cu O /PMMA :

La caractérisation optique de nos échantions est basée sur l'étude de spectre d'absorption optique dans le domaine de l'UV-Visible.

La détermination du gap optique a été expliqué dans le chapitre III , le spectre d'absorption et la dérivée seconde de la courbe d'absorption de la couche mince Cu O avec recuit à $T=450^{\circ}\text{C}$ sont représenté par les figures IV.16) ci-dessous :

La variation du coefficient d'absorption α , de nanoparticules de Cu O en fonction de la longueur d'onde est représentés dans la figure (IV.17).

La courbe présente une décroissance exponentielle avec l'augmentation de la longueur d'onde faisant apparaitre deux domaines d'absorption :

Le domaine visible et le proche ultraviolet ($\lambda > 379 \text{ nm}$) ou le Cu O absorbe presque 48% de photons incidents ,on dit que le Cu O dans ce domaine est transparent.

Dans le domaine lointain ultraviolet ($\lambda < 379 \text{ nm}$) le Cu O présente une absorption presque 100 % .

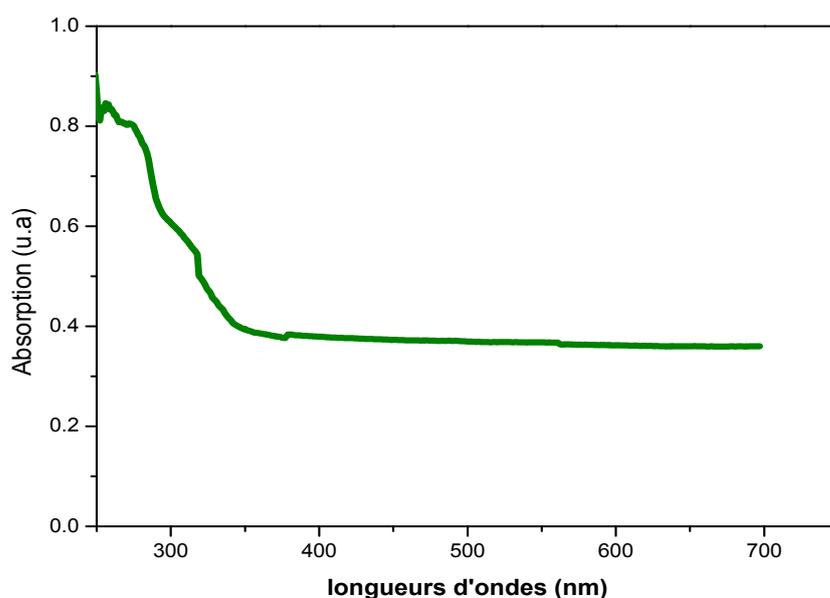


Figure IV.16.spectre d'absorption de Cu O recuit à 450° [81].

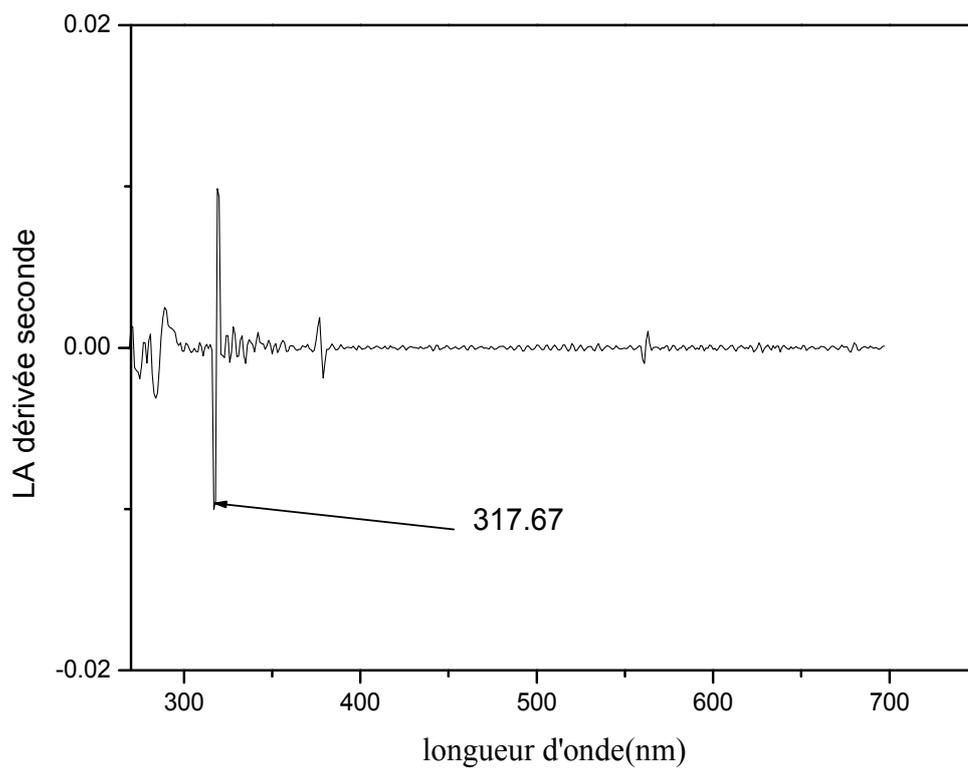


Figure IV. 17. Gap de Cu O déduit à partir de la dérivée seconde en fonction de l'énergie.

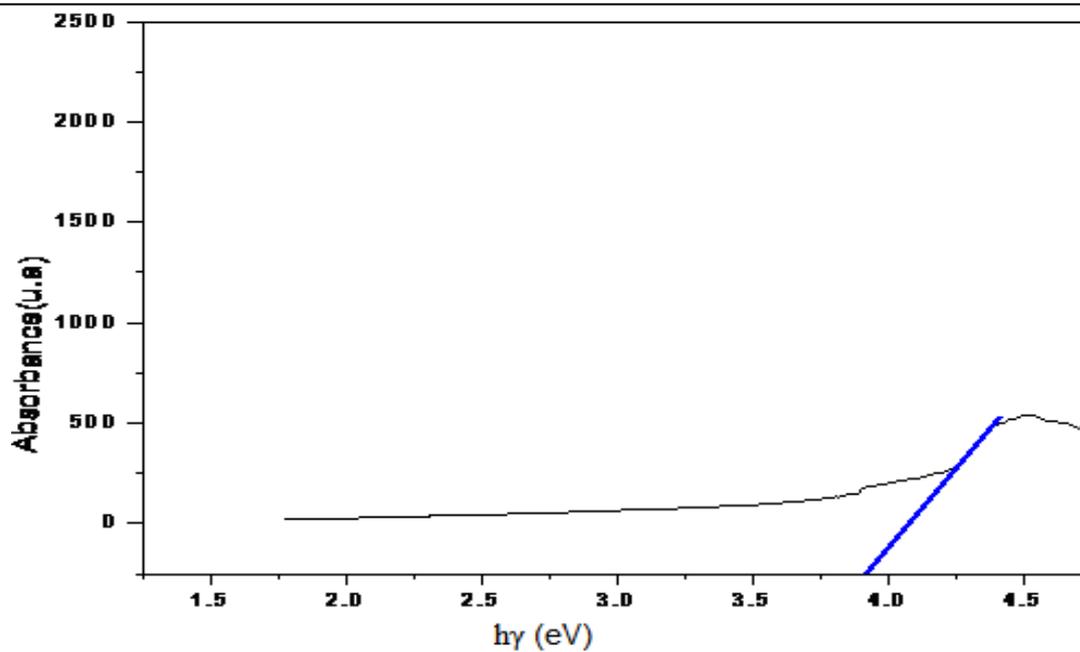


Figure IV. 18. $(\alpha h\gamma)^2$ en fonction d'énergie ($h\gamma$) d'une couche mince de Cu O recuit à 450°C.

B) Détermination du gap optique des cristallites de Cu O :

Première méthode :

le gap optique des cristallites de Cu O est déterminé par la méthode de la dérivée seconde figure IV.17 . D'après cette courbe on en déduit un gap optique égal à 3.91 eV. Comparativement au gap optique de Cu O massif nous déduisons un décalage de 2.7 eV.

$$\Delta E = |E_{\text{massif}} - E_{\text{optique}}| = 2.7 \text{ eV.}$$

Ce décalage est les résultats d'un confinement quantique de l'excitation qui apparait lorsque la taille des cristallites devient de l'ordre du nanomètre.

Deuxième méthode :

A partir de la loi de Tauc –Lorentz on trace la courbe $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E pour la couche mince du composite (Cu O/PMMA)recuite à 450°C, avec α est le coefficient d'absorption optique de la couche ,et E c'est l'énergie des photons incidents ($E=h \gamma$).

La valeur du gap optique directe est déterminé par extrapolation de la courbe $(\alpha h \gamma)^2$ le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap égal à 3.92 eV .on remarque que la valeur du gap optique égal à 3.92 eV.

En remarque que la valeur du gap optique des deux méthodes est la même.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des nanopoudres de CuO et des couches minces de composite (CuO /PMMA), la technique qui nous avons adoptée pour l'élaboration de nos échantillons est la technique Sol-Gel(chimie douce).

Le procédé Sol –Gel est une technique d'élaboration de matériaux très attrayante, car il est connu pour permettre de synthétiser à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux à microstructure fine. Il assure de surcroît une grande pureté chimique et une grande homogénéité et permet aussi de contrôler la morphologie des matériaux synthétisés d'une manière précise.

Le but de notre travail est synthétiser des nano poudres de CuO par la méthode Sol-Gel en utilisant deux précurseurs différents et d'étudier l'influence de la nature de précurseur et du solvant sur les propriétés structurales et optiques aussi l'influence de température de recuit sur la taille des cristallites et la structure.

Pour le premier précurseur (Cu SO_4) nous avons obtenues une quantité suffisante de précipité par l'utilisation des outils de manipulation simples et non coûteux, pour la deuxième méthode on a utilisé le deuxième précurseur qui est $(\text{Cu}(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \cdot \text{H}_2 \text{O})$ et le DMF $(\text{CH}_3 \text{) NC (O) H}$ comme solvant à l'aide d'un équipement complexe et coûteux nous avons obtenue une quantité très fine de Cu O pendant une longue durée.

Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser les différents échantillons : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage pour la caractérisation structurale et la spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation optique.

Pour les poudres de Cu O préparés par le premier précurseur qui subissent un traitement thermique sur différentes températures, l'étude des rayons X a permis d'identifier une phase monoclinique et on a remarqué une variation importante de taille des cristallites avec la température de recuits.

Pour les poudres de CuO préparé avec le deuxième précurseur, l'étude par diffraction des rayons X a permis d'observer la présence de la même phase monoclinique de CuO, la taille moyenne des cristallites dans la poudre recuite à 450°C est de 16.76nm, l'étude des propriétés optiques des films minces des composite (CuO /PMMA) pour les deux méthodes a permis d'estimer la valeur du gap optique, de l'ordre de : 3.91eV, donnant un élargissement de la bande interdite par rapport à celui-ci du CuO massif, fournissant ainsi au matériau composite une grande fenêtre de transparence dans le

domaine du visible ,cette élargissement de la bande interdite autorise une grande variétés de dopage (introduction d'une grande variété du dopants et d'impuretés) permettant ainsi au matériau composite (CuO/PMMA) d'être utiliser comme composant dans divers domaines de optoélectronique et son application dans la photo catalyse .

Enfin à partir de cette étude, nous pouvons conclure ,nous pouvons conclure que les deux méthodes de préparation utilisées dans ce travail sont réussites ,permettant de préparées des nano poudres de CuO bien cristallisés et presque pure (une proportion d'impuretés très petite) et des couches minces de bonne qualité ,mais pour plus de simplicité et d'efficacité nous favorisons la préparation des nano poudres de CuO avec la première méthode.

Références :

- [1] Académie des technologies ,nanosciences –nanotechnologies , (2004).
- [2] M .Garfoute , « thèse de doctorat »,université de raine,(2004).
- [3] Y. X. Huang, C. Guo, *J. Powder Technol.* (1992) 72, 101.
- [4] H. Yamamura, *Ceram. Int.* (1985) 11, 72.
- [5] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.* (1999) 58, 121.
- [6] S. Sheen, *Mater. Lett.* (1991) 10, 489.
- [7] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) 109, 5649.
- [8] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. Rogach, A. Eychmuller, H. Weller, *J. Mater. Chem.* (1999) 9, 2721.
- [9] A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmueller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* (1999) 103, 3065.
- [10] M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (1998) 102, 8360.
- [53] A. Mews, A. Eychmueller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem.* (1994) 98, 934.
- [12] Y. Li, T. White, S. H. Lim, *Rev. Adv. Mater. Sci.* (2003) 5, 211.
- [13] H. Parala, A. Devi, R. Bhakta, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* (2002) 12, 1625.
- [14] W. Lackey, *J. Nucl. Technol.* (1980) 49, 321.
- [15] J. L. Woodhead, *Sci. Ceram.* (1983) 12, 179.
- [16] A. Chatterjee, D. Chakravorty, *J. Mater. Sci.* (1992) 27, 4115.
- [17] J. Gao, Y. Qi, W. Yang, X. Guo, S. Li, X. Li, *Mater. Chem. Phys.* (2003) 82, 602.
- [18] K. Kiss, J. Magder, M. S. Vukasovich, R. J. Lockhart, *J. Am. Ceram. Soc.* (1966) 49,291.
- [19] J. Shen, Z. Zhang, G. Wu, *J. Chem. Eng. Jpn.* (2003) 36, 1270.
- [20] A. Viano, S. R. Mishra, R. Lloyd, J. Losby, T. Gheyi, *J. Non-Cryst. Solids* (2003) 325,16.
- [21] D. Mondelaers, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. D'Haen, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *Mater. Res. Bull.* (2002) 37, 901.
- [22] W. M. Zeng, L. Gao, J. K. Guo, *Nanostruct. Mater.* (1998) 10, 543.
- [23] L. C. Pathak, T. B. Singh, A. K. Verma, P. Ramachandrarao, *J. Metall. Mater. Sci.* (2000) 42, 93.
- [24] D. Grosso, P. A. Sermon, *J. Mater. Chem.* (2000) 10, 359.
- [25] Y. S. Chang, Y. H. Chang, I. G. Chen, G. J. Chen, Y. L. Chai, *J. Cryst. Growth.* (2002) 243, 319.
- [27] http://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique3.html.

- [28] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation ,1978.
- [29] Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.
- [30] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3, 084-148(1964).
- [31] D. B. wolfe, J.C. love, K.E. Paul, M.L. Chabynec and g.M whitesides, Appl. Phys. Let, 12,80(2002).
- [32] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 3993(1978).
- [33] J.P. Boilot, F. Chaput, I. Malier, a. Brun, y. Levy et J.P. Galaup, Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998).
- [34] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, J.P. Boilot, y. Levy, v. Alain, I. Ventelon and m. Blanchard-desce, Optical Materials, 9, 265(1998).
- [35] D. Bouchier, thèse, Orsay, p. 122(1985).
- [36] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation ,(1978).
- [37] Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.
- [38] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, (2007).
- [39] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier,(2009).
- [40] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [41] M.K..jayaraj et al, Bull.Mater.Sci.25, 3, 227. (2002).
- [42] mémoire magistere « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborés par spray ultrasonique ».
- [43] Nagase, K., Zheng, Y., Kodama, Y., Kakuta, J.(1999), Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. *Journal of Catalysis*, 187, 123-130.
- [44] Wu, H., Lin, D., Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers, *Applied Physics Letters*, 89, 1-3. (2006).
- [45] Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., Mukherjee, T., Mandal, S., Mitra, R., Saha, P., and Punniyamurthy, T. (2009) CuO nanoparticles catalyzed C-N,C-O, and C-S cross-coupling reactions: *scope and mechanism Journal of Organic Chemistry*74, 1971-1976.
- [46] Kidwai, M., Bhardwaj, S., Poddar, R. (2010), C-Arylation reactions catalyzed by CuO-nanoparticles under ligand free conditions, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2010, 1-6.
- Hydrogen storage ability ,journal of nanomaterials vol 2011,43916,page6.

- [47] Barrera, C. E., Méndez, V. J., Ortega, L. M., Huerta, A. L., Morales, C. J. and Olayo G. R. (2008) Silica - copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol gel, *Research Letters in Materials Science* . 2008, 1-5.
- [48] Nagase, K., Zhang, Y., Kodama, Y. and Kakuta, J. (1999) Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. *Journal of Catalysis*, 187, 123-130.
- [49] Liao, L., Zhang, Z., Yan, B., Zheng, Z., Bao, Q.L., Wu, T., Li, C.M., Shen, Z.X., Zhang, J.X., Gong, H., Li, J.C. and Yu, T. (2009) Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sen-sors. *Nanotechnology*, 20, 085203.
- [50] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". *Researcher* 2012; 4(12):26-29 . ISSN: 1553-9865.
- [51] D. Dadoo ,production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre ,thèse doctorat ,Univ de Trento-Italie,(2010).
- [52] S.Sabbaghi et al,"Effectof temperature and time on morphologie of CuO nanoparticle during synthesis".In.J.Nano Dimens.3(1):69-73 summer2012 ISSN:2008-8868.
- [53] Ohya, Y., Ito, S., Ban, T. and Takahashi, Y. (2000) Prepa-ration of CuO thin films and their electrical conductivity. *Eng. Mater*, **181**, 113-116.
- [54] Balamurugan, B. and Mehta, B.R. (2001) Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, **396**, 90-96.
- [55] Synthesis and caracterisation of CuO /Graphene oxide composite ,National institute of technologies ,page 3.
- [56] Gang Xiao et al ,Ultra sonochemical –Assisted synthesis of CuO nanorods with hight
- [57] Ya –Nan.Chang,et al ,the toxic effects and mechanics of CuO and ZnO nanoparticles ,*Materials* .2012,2850-2871.
- [58]Bouchama Lobna,thèse de magistère,Univ de Constantine 1,elaboration de titane d'alliminium,2014.
- [59] N.V.Suramwar, Synthesis and catalytic properties of nano CuO prepared soft chemical method ,*Int J .Nano Dimens* .3(1):75-80,Summer2012.
- [60] Dong Ick Son,ChanHo You,and TaeWhan Kim ,“structural,optical ,and Electronic properties of ColloidalCuO Nanoparticlesformed by using aColloid Thermal Synthesis Process”*Applied surface science* 255,8794-8797(2009).
- [61] Mohammed Cherif Benachour ,these de Magistère, Univ de Constantine,(2011).
- [62] B. Jennifer ,de la synthèse d'une molécule organique fluorescente à l'élaboration de nanoparticules hybrides cœur –coquille . Univ Joseph Fourier 2012-2013 .

- [63] Mathieu Quintin ,Synthèse et caractérisation des nanoparticules et nanocomposites et étude de leur comportement vis à vis de l'insertion électrochimique de lithium , « thèse de doctorat » 2006.
- [64] G.F. Reynolds in *Physics and Chemistry of the organic Solid State*, Vol I, D. Fox et al., Eds., pp 223-286 .
- [65] Douglas A. Skoog,F. James Holler,Timothy A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale* 5 e edition De boeck, page 294.
- [66] Bertram Eugene Warren, *X ray diffraction Dover edition*,page 47,1990.
- [67] Cyril Platteau, *Thèse de Doctorat*,Université de Lille,2004.
- [68] www.u-picardie.fr/gagou/Diff-Poudre.pdf.
- [69] M.Dib Mohamed ilyes, *thèse de magister*,2010.
- [70] H. Kluget al ,*X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* ,wiley New York ,618(1974).
- [71]A. Tabbouche, thèse de magistère ,Univ de Mentouri Constantine .
- [72] J. Faerber, *Institut de physique et chimie de matériaux de Strasbourg* Microscopie électronique à balayage, page 05, 2004. [73] Biatrice Fernandez , la microscopies électronique .
- [74]W. Djeghboub , thèse de magistère ,Univ de Mentouri Constantine . (2010).
- [75] Bhattacharya, M.; Ganguli, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, , 79, 1513,(1983).
- [76] M. Avila, L.Reguera , J.Rodriguez-Hernandez , J.Balmaseda , E.Reguera , *Journal of Solid State Chemistry* 181. 2008 2899–2907.
- [77] E. Reguera , E Marin , A. Calderon , J. Rodriguez-Hernandez, *Spectrochimica Acta Part A* 68 , 191–197, 2007. [78]
- [78] Fouzi Bouanaka, *thèse de magister* en électronique,université mentouri Constantine, 2008.
- [79] Spectroscopie infrarouge. Http : www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf.
- [80] K. Peter C. Vollhardt,Neil E. Schore, *Traité de chimie organique*, page (444),4^e edition de boeck ,2004.
- [81] B.Rabie , thèse de magistère ,Univ de Mentouri Constantine . (2015).
- [82]. Nyquist RA, Kagel RO: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* New York and London: Academic Press; 1997, 220.
- [83.]Kliche K, Popovic ZV: Far-infrared spectroscopic investigations on CuO. *Phys Rev B* 1990, 42:10060-10066.
- [84] Zheng L, Liu X: Solution-phase synthesis of CuO hierarchical nanosheets at near-neutral pH and near-room temperature. *Mater Lett* 2007, 61:2222-2226.

Abstract:

The Sol-Gel method is a very attractive technique for elaborating materials, since it is known to be able to synthesize ,at low temperature ,both nanometric powders or materials with fine microstructure .moreover, it ensures a high chemical purity and homogeneity and also controls ,in an accurate manner ,the morphology of the synthesized materials .

In the present work we have fabricated and characterized pure copper oxide powders “CuO” and its composite thin film (CuO/PMMA)by sol-gel process (wet-chemistry route) using two different precursor ($\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$) and ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2,\text{H}_2\text{O}$) .

Various analysis techniques have been used to characterize the CuO powders and its composites thin films, they are divided into two category:

- ✓ The structural analysis including the X-rays diffraction (XRD),the infrared spectroscopy(IR)and the electron scanning microscopy (MEB).
- ✓ UV-Visible spectroscopy has been used for the determination of optical gap.

For the CuO prepared by the first precursor ($\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$) and with different annealing temperatures ,the study by X-rays diffraction (DRX) reveals single phase monoclinic structure of CuO ,the average crystallite size change with annealing temperature .

For the CuO prepared by the second precursor ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2,\text{H}_2\text{O}$) the study by X-rays diffraction (XRD),reveals single phase monoclinic structure of CuO ,the average crystallite size of the powder annealed to 450°C is 16,76nm.

The study of optical properties of the CuO/PMMA composite thin films by the two methods has shown a band gap is estimated to be 3.91eV.

Key words : CuO, sol-gel process ,DRX,MEB, UV-Visible spectroscopy, the infrared spectroscopy(IR),methods of analysis.

Résumé :

Le procédé Sol –Gel est une technique d'élaboration de matériaux très attrayante ,car il est connu pour permettre de synthétiser à basse température ,aussi bien des poudre nanométriques que des matériaux à microstructure fine .il assure de surcroit une grande pureté chimique et une grande homogénéité et permet aussi de contrôler la morphologie des matériaux synthétisés d'une manière précise .

Dans ce travail de magister, nous avons préparé des poudres d'oxyde de cuivre de Cu O par la technique de sol gel et les couches minces du composite CuO/PMMA avec deux précurseurs différents . L'un est le sulfate de cuivre et l'autre est $(\text{Cu}(\text{CH}_3 \text{ COO})_2, \text{H}_2 \text{ O})$ à des température de recuits différentes .

Les poudres fabriquées ont été sont analysées par plusieurs techniques de caractérisations :

Caractérisation structurales tél que : la diffraction des rayons X (DRX) pour analyser la structure des grains, la microscopie électronique (MEB) pour identifier la morphologie de ces grains ,et caractérisation optique tél que : spectroscopie infra rouge qui permet d'identifier le nombre et types des liaisons , Et enfin la spectrophotométrie UV-visible (absorbance) pour déterminer les propriétés optiques de CuO.

Pour les poudres de CuO préparés à l'aide du premier précurseur $(\text{CuSO}_4+5\text{H}_2 \text{ O})$ et aux différentes températures de recuit ,l'étude par la diffraction de rayons X à révèl é la présence de la phase monoclinique du CuO, dans la quelle la taille moyenne des cristallites varie avec la température de recuit .

Pour la poudre de CuO préparé avec la deuxième précurseur le $(\text{Cu}(\text{CH}_3 \text{ COO})_2, \text{H}_2 \text{ O})$ et le solvqnt est DMF $[(\text{CH}_3) \text{ NC} (\text{O}) \text{ H}]$, l'étude par la diffraction des rayons X a permis d'observé la présence de la même phase monoclinique du CuO ,la taille moyenne des cristallites dans la poudre recuite à 450°C est de l'ordre de 16,76nm.

L'étude des propriétés optiques des films minces du composite)CuO/PMMA(pour les deux méthodes a permis de calculer la valeur du gap optique qui est de :3.91eV.

Mots clés : CuO , sol gel, , DRX, MEB, infra rouge ,absorption ,méthodes de synthèses .