



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la  
Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# **MÉMOIRE DE MASTER**

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

Réf. : Entrez la référence du document

---

**Présenté et soutenu par :**

**1-Draidi Hamza**

**2-Guerid Salem**

**Le : lundi 27 juin 2022**

## **Thème**

# **Synthèse et propriétés d'oxydes de métaux de transition**

---

**Jury :**

<b>Mme. ABBA Malika</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>Mme. MADOUI Nadia</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. OMARI Mahmoud</b>	<b>PROF</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>

**Année universitaire : 2021/2022**

# Remerciement

On remercie ALLAH, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce travail.

Notre remerciement s'adresse également à notre encadreur **PROF : OMARI MAHMOUD**, pour avoir accepté de diriger ce travail, ainsi que son soutien, ses conseils, son encouragement et ses compétences.

Nos vifs remerciements pour les membres du jury.

Enfin nous remercierons chacune des personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Dédicace

*Je dédie humblement ce modeste travail*

*A mes très chers **Parents***

*Qui ont toujours été là pour moi, m'ont donné  
un magnifique modèle de labeur et de  
persévérance et qu'ils sont très fières de ce  
que je suis aujourd'hui.*

*Qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude  
et mon amour pour leur soutien tout au long  
de mes études.*

## Liste Des Figures

<b>Figure 1:</b> Poudre d'oxyde de cuivre. ....	10
<b>Figure 2:</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de $CuO$ [6]. ....	11
<b>Figure 3:</b> Poudre d'oxyde de nickel. ....	14
<b>Figure 4:</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de $(NiO)$ . ....	15
<b>Figure 5:</b> Poudre d'oxyde de zinc. ....	19
<b>Figure 6:</b> Représentation des structures cristallines du $(ZnO)$ : (a) hexagonale Wurtzite, (b) zinc blende, (c). rock Salt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [24]. ....	20
<b>Figure 7:</b> Spectrophotomètre infrarouge. ....	31
<b>Figure 8:</b> La spectrophotométrie ultra- violet. ....	34
<b>Figure 9:</b> Les Pastilles. ....	38
<b>Figure 10:</b> Spectre IR de $(NiO)$ ....	39
<b>Figure 11:</b> Spectre IR de $(CuO)$ ....	39
<b>Figure 12:</b> Spectre IR de $(ZnO)$ ....	40
<b>Figure 13:</b> Spectre UV-visible $(CuO)$ ....	41
<b>Figure 14:</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de photon énergie ....	41
<b>Figure 15:</b> Spectre UV-visible $(ZnO)$ ....	42
<b>Figure 16:</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de photon énergie ....	42
<b>Figure 17:</b> Spectre UV-visible $(NiO)$ ....	43
<b>Figure 18:</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de photon énergie ....	43

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Liste des principaux oxydes métalliques. ....	8
<b>Tableau 2:</b> Données cristallographiques de la ténorite (CuO). ....	11
<b>Tableau 3:</b> Les propriétés électrique de (CuO).....	12
<b>Tableau 4:</b> Propriétés physique de (CuO). ....	13
<b>Tableau 5:</b> Caractéristique cristallin graphiques principales du (NiO).....	15
<b>Tableau 6:</b> Quelques propriétés électriques de (NiO). ....	16
<b>Tableau 7:</b> Propriétés électriques (ZnO). ....	21
<b>Tableau 8:</b> Propriétés optiques de (ZnO). ....	23

### Liste Des Schéma

<b>Schéma 1:</b> Les différentes parties d'un spectrophotomètre IR. ..	33
<b>Schéma 2:</b> Domaines d'absorption de l'UV-visible. ....	34

# Table des matières

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste du schéma

Introduction Générale.....2

## Chapitre I : Rappels Bibliographique sur les propriétés d'oxydes

<b>1. Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Généralité sur les oxydes.....</b>	<b>6</b>
2.1. Définition.....	6
2.2. Classification des oxydes .....	6
2.2.1. Les oxydes non métalliques.....	6
2.2.2. Les oxydes métalliques.....	6
<b>3. Les deux types d'oxydes métalliques .....</b>	<b>8</b>
3.1. Oxydes métalliques types n et types p .....	8
3.2. Oxydes métalliques simples et complexes .....	8
<b>4. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques.....</b>	<b>8</b>
<b>5. Application des oxydes métalliques.....</b>	<b>9</b>
<b>6. Les propriétés des oxydes que nous avons étudiés.....</b>	<b>10</b>
6.1. L'Oxyde cuivrique « La Ténorite ( <b>CuO</b> ) ».....	10
6.1.1. Structure cristallographique.....	10
6.1.2. Propriétés électriques.....	11
6.1.3. Les propriétés physiques .....	12
6.1.4. Les application.....	13
6.2. L'Oxyde de nickel ( <b>NiO</b> ).....	14
6.2.1. Structure cristallographique.....	14
6.2.2. Propriétés électriques.....	16
6.2.3. Propriétés magnétiques.....	16
6.2.4. Les applications .....	17
6.2.5. L'utilisation de (NiO) à partir de leurs propriétés.....	18
6.2.5.1. Propriétés magnétiques.....	18
6.2.5.2. Propriétés optiques .....	18

6.2.5.3. Propriétés électriques.....	18
6.2.5.4. Propriétés chimiques .....	18
6.3. L'Oxyde de zinc ( <b>ZnO</b> ).....	18
6.3.1. Structure cristallographique.....	19
6.3.2. Propriétés électriques.....	20
6.3.3. Propriétés optiques .....	21
6.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques.....	23
6.3.5. Les application.....	23
6.3.6. Différents types de défauts .....	24
6.3.7. Les avantages.....	24

## Références

### Chapitre II: Méthodes Physico-Chimiques

<b>1. Les différentes méthodes d'analyses utilisées .....</b>	<b>31</b>
<b>2. La spectrophotométrie d'infrarouge (IR) .....</b>	<b>31</b>
2.1. Définition générale.....	31
2.2. But de l'infrarouge .....	32
2.3. Principe de la spectrophotométrie infrarouge.....	32
2.4. Application de l'infrarouge .....	32
2.4.1. En analyse qualitative.....	32
2.4.2. En analyses quantitative .....	32
2.5. Principales parties d'un spectrophotomètre IR.....	33
<b>3. La spectrophotométrie ultra violet (UV-Visible).....</b>	<b>34</b>
3.1. Définition générale.....	34
3.2. Domaine spectral.....	34
3.3. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....	34
<b>4. Techniques de caractérisation qui nous aident à étudier le bien de la matière... ..</b>	<b>35</b>

## Références

### Chapitre III: Résultats et Discussions

<b>1. Introduction .....</b>	<b>38</b>
<b>2. Mode opératoire.....</b>	<b>38</b>

2.1. Les etapes de L'échantillonnage .....	38
2.1.1. Préparation de la pastille .....	38
2.1.2. Analyse.....	38
<b>3. Caractérisation des échantillons par la spectroscopie l'infrarouge (IR).....</b>	<b>39</b>
3.1. Caractérisation des oxydes (NiO, CuO, ZnO) .....	39
3.1.1. Oxyde de nickel.....	39
3.1.2. Oxyde de cuivre.....	39
3.1.3. Oxyde de zinc.....	40
<b>4. Caractérisation des échantillons par la spectroscopie UV-visible.....</b>	<b>41</b>
4.1. Caractérisation des oxydes (NiO, CuO, ZnO) .....	41
4.1.1. Oxyde de cuivre.....	41
4.1.2. Oxyde de zinc.....	42
4.1.3. Oxyde de nickel.....	43
<b>5. Comparaison les résultats obtenus avec les résultats théoriques.....</b>	<b>44</b>
<b>Référence</b>	
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>44</b>

## ***Résumé***

# « Introduction Générale »

Depuis plusieurs années la communauté scientifique s'est consacrée à l'élaboration des matériaux en couches minces car ils possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs et ils présentent un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Récemment, des efforts considérables sont concentrés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs.  $ZnO$  /  $TiO_2$  /  $SnO_2$  /  $NiO$  /  $CuO$  /  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ....etc.

Ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macro composites conventionnels.

Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (stables, non toxiques, faible coût.....etc.).

Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1,2,3,4].

Actuellement des efforts considérables sont concentrés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs. ( $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$  ,  $CuO$  ....etc.), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macro composites conventionnels.

Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (stables, non toxiques, faible coût.....etc.).

Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1, 2, 4, 5, 6, 7,8].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des oxydes métalliques ( $CuO$  ,  $NiO$  ,  $ZnO$  ) selon mes technique spectroscopie infrarouge (IR) et la spectrophotométrie Ultra-Violet ( $UV - Visible$ ) Cela se fait à travers trois à travers trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique des oxydes métalliques, en particulier des oxydes Cuivre (*CuO*), oxyde de nickel (*NiO*) et oxyde de zinc (*ZnO*), leurs principales propriétés et domaines d'application.

Dans le chapitre deux, nous présentons une revue générale des techniques que nous avons utilisées dans l'étude, spectroscopie infrarouge (IR) et la spectrophotométrie Ultra-Violet (UV-Visible).

Le troisième chapitre, rapporte sur la présentation et la discussion des résultats obtenus aux cours de l'étude des poudres des (*CuO, ZnO, NiO*) par la technique (IR) et (UV-Visible).

Le mémoire est achevé par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

### Références bibliographiques

[1]: **A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous**, Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped *ZnO* thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.

[2]: **S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan**, Hydrothermally synthesized Copper Oxide (*CuO*) superstructures for ammonia sensing, *Journal of Colloid and Interface Science.* 480 (2016) 76-84

[3]: **A. Taufik, A. Albert, R. Saleh**, Sol-gel synthesis of ternary *CuO/TiO<sub>2</sub>/ZnO* nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 344 (2017) 149-162.

[4]: **S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee**, Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al co-doped  $Zn_{1-x-0.02Mg}xAl_{0.02}O$  transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 180-184.

[5]: **A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. Bhattacharyya**, Mg and Al Co-doping of *ZnO* thin films: Effect on ultraviolet photoconductivity *Mater. Sci. Semicond. Process.* 54(2016)36-41.

[6]: **A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan**, Room temperature ammonia sensing properties of *ZnO* thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.

[7]: **C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid**, Mg doping induced high structural quality of sol-gel *ZnO* nanocrystals: Application in photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855-863.

[8]: **T. Ardiansyah, A. Albert, S. Rosari**, Sol-gel synthesis of ternary *CuO/TiO<sub>2</sub>/ZnO* nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, S1010-6030 (17) 302149.

# *Chapitre I*

*« Rappels Bibliographique sur les propriétés d'oxydes »*

## **1. Introduction**

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

## **2. Généralité sur les oxydes**

### **2.1 Définition**

On définit un oxyde comme un composé chimique composé d'oxygène avec un autre élément chimique. Par exemple, la rouille est de l'oxyde de fer et le corindon est l'oxyde d'aluminium.

La plupart des minéraux connus sur terre sont des oxydes en fait et ils sont très répandus dans l'univers. Les oxydes peuvent aussi être synthétisés par oxydation.

De manière générale, un élément est dit oxydé s'il a un degré d'oxydation positif, c'est-à-dire globalement s'il est sous forme de cation ; cependant, tous les composés ioniques ne sont pas des oxydes.

La principale différence entre les oxydes et les autres composés ioniques (comme les sels) réside dans la liaison entre les éléments.

### **2.2 Classification des oxydes**

#### **2.2.1 Les oxydes non métalliques**

Les éléments non métalliques les plus courants sont le soufre S (sous sa forme anhydride sulfureux  $SO_2$  ou anhydride sulfurique  $SO_3$ ), le phosphore P (sous sa forme anhydride phosphoreux  $P_2O_3$ ), l'azote N (sous sa forme anhydride nitrique  $NO_5$  ou anhydride nitreux  $NO_3$ ), le carbone C (sous sa forme anhydride carbonique  $CO_2$ ).

#### **2.2.2 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 [1], il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques :

la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [2].

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.

**Métal + dioxygène  $\longrightarrow$  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 fiable [3].

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_xM_yO_z$ ), 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 naturelles.

**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 de 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 sont simples ou complexes.

### 3. Les deux types d'oxydes métalliques

#### 3.1. Oxydes métalliques types n et 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 [3, 4, 5].

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 chimie-sorption.

Tableau 1: Liste des principaux oxydes métalliques.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
$SnO_2$	$NiO$
$WO_3$	$PdO$
$ZnO_2$	$La_2O_3$
$TiO_2$	$TeO_2$
$In_2O_3$	$Ag_2O$
$Ta_2O_3$	$BaTiO_3$

#### 3.2 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme :  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme :  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,..

### 4. Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe ( $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,...) 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,  $H_2$  vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant ( $NO_2, O_3$ ) 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.

## **5. 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 permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Pour l'obtention des propriétés nanostructures les 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 :

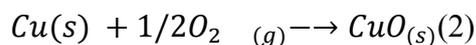
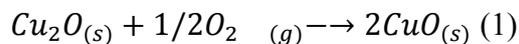
- ❖ *Une composition chimique bien définie.*
- ❖ *Une taille homogène.*
- ❖ *Une morphologie adaptée aux applications.*

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.

## **6. Les propriétés des oxydes que nous avons étudiés**

### **6.1. L'oxyde cuivrique « La Ténorite (CuO) »**

L'oxyde cuivrique se forme, théoriquement, soit par l'oxydation du  $Cu_2O$  suivant la réaction chimique décrite par l'équation 1, soit par l'oxydation du cuivre pur suivant la réaction décrite par l'équation 2. Mais cette dernière transformation n'est pas observée sous pression et températures standard, où seulement la phase  $Cu_2O$  est stable. Elle nécessite une pression d'oxygène supérieure à la pression de dissociation de  $CuO$ .



**Figure 1: Poudre d'oxyde de Cuivre.**

#### **6.1.1. Structure cristallographique**

L'oxyde ( $CuO$ ) 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 2**).

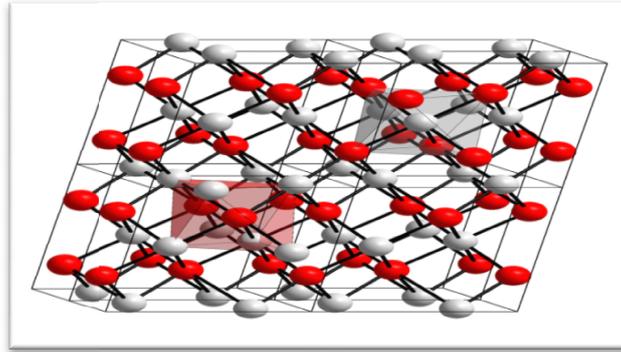


Figure 2: Représentation Schématique de la structure cristallographique de  $CuO$  [6].

La ténorite cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  avec des paramètres de maille définis dans le (Tableau 2).

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

Tableau 2:Données cristallographiques de la ténorite ( $CuO$ )

( $CuO$ )	La ténorite
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètre de maille( $\text{\AA}$ )	$a=4.6883;b=3.4229;c=5.1319 \beta=99.51^\circ$
Volume( $\text{\AA}^3$ )	81.22
Volume molaire ( $cm^3.mo1^{-1}$ )	12.21
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	6.505
Z	4

### 6.1.2. 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 un 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-stœchiométries, 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.(Tableau 3) Suivant présent les propriétés électrique de (CuO).

**Tableau 3: Les propriétés électrique de (CuO)[7].**

Préparations	Cristallinité	Conduction Type	Résistivité (ohm.cm)	carrier concentration ( $cm^{-3}$ )
<i>Frittage</i>	poly cristallin	P-type	16.00	$4.10^8$
<i>cracher</i>	poly cristallin	P-type	$10^{-2}$ --10	
<i>Frittage</i>	poly cristallin	P-type	2400at 300 K 15at 773 K	
<i>cvt</i>	monocristal	P-type	$2.10^3$	
<i>cvt</i>	monocristal	P-type	$10^3$	

### 6.1.3. Les Propriétés physiques

Les propriétés importantes de (CuO)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'oxydations de Cu<sub>2</sub>O, quand le (CuO)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 H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub>etO<sub>2</sub>,et dans (Tableau 4) suivant en citons quelque propriétés physique de (CuO).

**Tableau 4: Propriétés physique de (CuO)[8].**

<b>Densité</b>	<b>632g/cm<sup>3</sup></b>
<b>la masse moléculaire</b>	<b>79.545g/mol</b>
<b>constante de la maille à température ambiante</b>	<b>a=4.9 Å, b=3.42 Å, c=5.13 Å, β=99.54°</b>
<b>point de fusion</b>	<b>1134°C</b>
<b>la masse d'é dans la bande de conduction</b>	<b>(0.16-0.46) me</b>
<b>la masse de trou dans la bande de valence</b>	<b>(0.54-3.7) me</b>
<b>longueur de la liaison Cu –O</b>	<b>1.95 Å</b>
<b>longueur de la liaison O-O</b>	<b>2.62 Å</b>
<b>longueur de la liaison Cu - Cu</b>	<b>2.3 Å</b>
<b>largueur de la bande interdite (Eg)</b>	<b>(1.2-1.4) eV</b>

#### **6.1.4. Les application**

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 «micros batteries».

Dans ce cas, ce terme ne désigne qu'un seul élément d'accumulateur.

Les micros batteries 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  $mm^2$  à  $cm^2$ .

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 micros batteries 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 micros batteries 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 micros batteries 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-capteur autonomes, de plus, les micros batteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micro piles) 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 micros batteries au lithium est leur capacité surfacique, qui n'excède pas  $200 \mu A h. cm^{-2}$ .

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 micros batteries à basse température.

## **6.2. L'oxyde de nickel (NiO)**

L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule (NiO), il existe dans la nature sous forme d'octaèdres. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire [9].



**Figure 3: Poudre d'oxyde de nickel.**

6.2.1. Structure cristallographique

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type (NaCl) (Rock-Salt). Le paramètre de maille est de 0.417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [10]. (Figure 4)

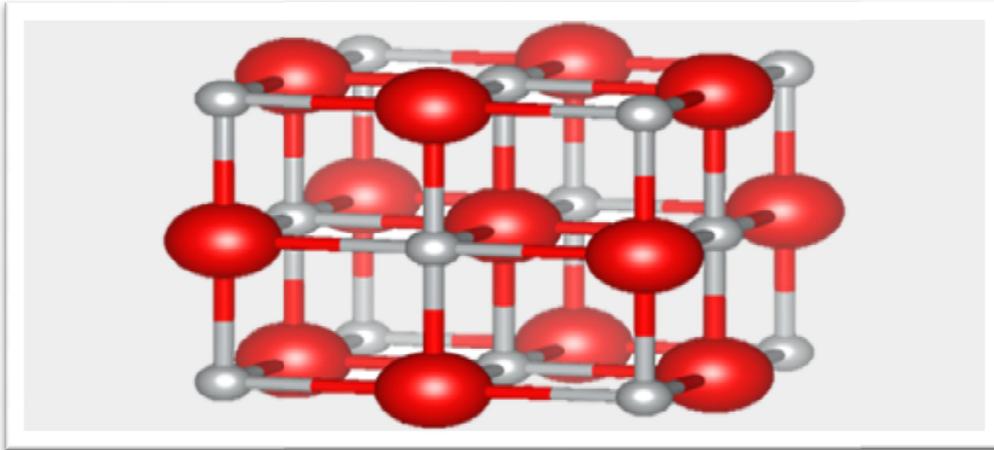


Figure 4: Représentation schématique de la structure cristallographique de (NiO).

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de l'oxyde de nickel (NiO) sont représentées sur (Tableau 5) suivant:

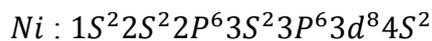
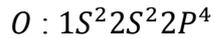
Tableau 5: Caractéristique cristallin graphiques principales du (NiO)

Paramètre de maille (Å)	$a = b = c = 4.177$
Numéro atomique moyen	18
Masse volumique (g/ cm <sup>3</sup> )	6.72
Masse molaire (g/ mol)	74.69
Masse atomique moyenne (g)	27.35
Température de fusion (°C)	1960
Point d'ébullition (°C)	>2000
Enthalpie de formation à 298 K (KJ / mol d'atomes)	-240
Enthalpie $S^0$ (JK <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	38
Solubilité dans l'eau à 200C (mg /L)	1.1

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux *CFC* comme on peut le voir sur la figure. À. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de *Ni* et de 50 % d'*O* et est non-polaire, donc stable.

### 6.2.2. Propriétés électriques

Le *NiO* est un semi-conducteur du groupe AVI BVIII. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le *NiO* a été sous de vastes enquêtes depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement affectée par *Ni* électrons 3d qui sont localisées dans l'espace, mais étalé sur une large gamme d'énergie en raison de forte répulsion coulombienne entre eux [11].

L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour les échantillons *NiO* augmente, regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (*NiO*). Du (Tableau 6)[12].

**Tableau 6: Quelques propriétés électriques de (*NiO*).**

Type de conductivité	P
Conductivité électrique ( $\Omega \cdot cm$ ) <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-1</sup>
Coefficient de Hall ( $cm^3 / C$ )	5 – 120
Densité de porteurs de charge ( $cm^{-3}$ )	10 <sup>17</sup> – 10 <sup>18</sup>
Mobilité ( $cm^2 / Vs$ )	0.1 – 7.6

### 6.2.3. Propriétés magnétiques

Dans les semi-conducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons

appartenant à la même orbitale atomique soient anti -parallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et accepteur sont parallèles.

Dans certains semi-conducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d). Pour l'oxyde de nickel, les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont antiparallèles ( $\theta = \pi$ ). C'est le cas des semi-conducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées [13].

#### **6.2.4. Les applications**

Des couches minces d'oxyde de nickel ont été utilisés en tant que:

- ❖ Un matériau antiferromagnétique.
- ❖ De type p des films conducteurs transparents.
- ❖ Électro catalyse.
- ❖ Électrode positive dans les batteries.
- ❖ Pile à combustible.
- ❖ Un matériau pour les dispositifs d'affichage électro chromes.
- ❖ Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- ❖ Absorbeur solaire thermique.
- ❖ Photo électrolyse.
- ❖ Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique.
- ❖ Mémoires résistives.
- ❖ Les dispositifs électro chromes.
- ❖ Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes [14].

### **6.2.5. L'utilisation de (NiO) à partir de leurs propriétés**

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application tels que :

#### **6.2.5.1. Propriétés magnétiques**

Film pour les dispositifs électrochimique, catalyseur dans les enregistrements

Magnétiques à haute densité [15]. Magnétorésistances (GMR) [16].

#### **6.2.5.2. Propriétés optiques**

Diode organique pour émettre lumière (OLED) [15].

#### **6.2.5.3. Propriétés électriques**

Cathode à pile, électrodes positives de piles alcalines et dans les composants électroniques et les céramiques, les amortisseurs thermiques [16].

#### **6.2.5.4. Propriétés chimiques**

L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en vénérie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique, sonde à gaz [15].

### **6.3. L'oxyde de zinc (ZnO)**

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO).

La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines.

Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [17].

C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

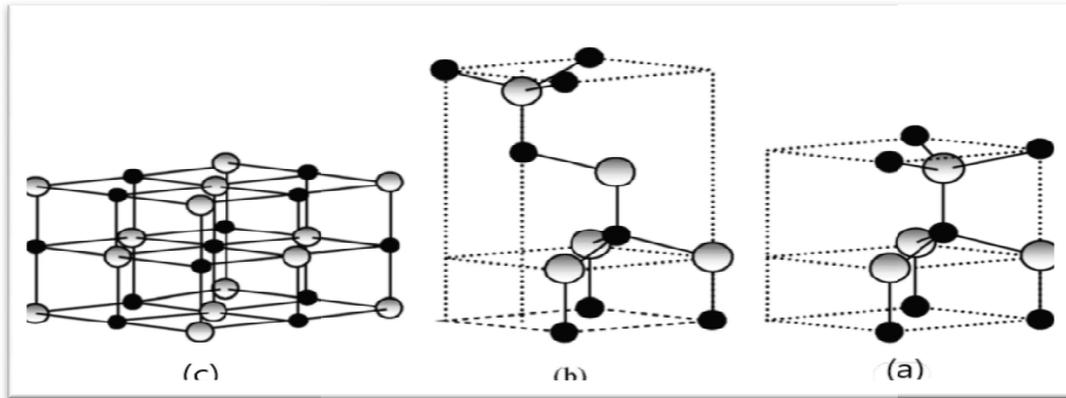


Figure 5: Poudre d'oxyde de zinc.

### 6.3.1. Structure cristallographique

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonale (B4), Zinc blende (B3) et la structure (*NaCl*) (B1). Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite (figure ) [18], cette structure est une structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque (*ZnO*) est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure I.3. b), et la structure Rock Salt (*NaCl*) est obtenue lorsque une pression hydrostatique (10-15 *GPa*) est appliquée sur la structure Wurtzite [19] (Figure 6). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. L'oxyde de zinc en phase hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'enchevêtrement de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $Zn^{+2}$  et l'autre de  $O^{-2}$  décalés d'un vecteur  $u = 0,379 c$  [18,20], et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [21].

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les voisins les plus proches dans la direction  $c$  légèrement différent de celui des trois autres voisins. Les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$  [22,23].



**Figure 6: Représentation des structures cristallines du ( $ZnO$ ): (a) hexagonale Wurtzite, (b) zinc blende, (c) rock salt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [24].**

D'après la référence [25], la structure cristallographique de ( $ZnO$ ), peut être considérée comme une structure relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène représentent seulement 40% de la structure volumétrique du cristal. Cela contribue à expliquer une partie des propriétés particulières de l'oxyde de zinc, qui liées à certains phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

### 6.3.2. Propriétés électriques

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, qui a des propriétés électriques très intéressantes. Les travaux de recherche [26,27] expliquent la grande conductivité des couches de ( $ZnO$ ) purs qui allant de  $10 - 4$  à  $10^5 \Omega cm$  par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de  $10^{18} m^{-3}$ , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [28,29].

Ceci peut être attribué à la déviation à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Les auteurs M. D. McClusky et al et K. Van Heusden et al [30,31] montrent que les lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n.

De plus, d'autres travaux avancent que la présence des électrons libres peut être due à l'hydrogène interstitiel comme un défaut donneur peu profond [32].

En fait, les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration, qui sont généralement déterminées par la technique d'effet Hall. Le tableau suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libre des couches (*ZnO*) en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

**Tableau 7: Propriétés électriques (*ZnO*).**

Méthode de Dépôt	Température du substrat	Type	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$n$ ( $cm^{-3}$ )	Réf
<i>Vaporisateur</i>	500	N	$1.62 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{15}$	[33]
	450	N	$6.00 \times 10^4$		[34]
	350	N	$2.70 \times 10^3$		[35]
<i>CVD</i>	500	N	$3.07 \times 10^{-3}$	$7.41 \times 10^{20}$	[36]
	320	N	$1.25 \times 10^{-1}$		[37]
	140	N	$7.31 \times 10^{-4}$		[38]
<i>PLD</i>	400	P	3	$1.6 \times 10^{17}$	[39]

D'après ce (Tableau 7) les propriétés électriques de (*ZnO*) sous forme de couches minces dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration. De plus, la technique Spray a montré qu'elle est susceptible de donner des films de (*ZnO*) avec des propriétés électriques comparables à celles obtenues en utilisant des méthodes plus sophistiquées (*CVD*).

### 6.3.3. Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI ayant un gap direct, possédant une largeur de bande interdite d'environ de 3.37eV sous forme massif à température ambiante. L'indice de réfraction à l'état massif est égal à 2 [40]. Une autre propriété importante du (*ZnO*) est sa forte transmittance, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline.

Sous forme de couche mince les propriétés optiques de (*ZnO*) dépendent des conditions de préparations, le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt utilisée, le type et la concentration du dopant, et le type du

substrat utilisé. A titre d'exemple, l'amélioration de la stœchiométrie d'oxyde de zinc mené à une augmentation du gap optique et à une diminution du coefficient d'absorption [41].

L'indice de réfraction de (*ZnO*) sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [42].

La bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,16eV et 3.39eV [43].

Le (**Tableau 8**) suivant représente quelques propriétés optiques de (*ZnO*) en fonction des conditions d'élaboration.

L'étude des propriétés de luminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

En raison de son efficacité élevée et de son énergie de liaison d'excitation (60 me V), la luminescence des couches minces de (*ZnO*) a été étudiée intensivement.

Les études théoriques et expérimentales, montrent que le (*ZnO*) possède des propriétés de photo luminescence (PL). En effet, l'émission UV ou l'émission exciton que à 380 nm due à la recombinaison de paires électrons trous, tandis que les émissions dans la partie du visible :

Le vert (2.5eV-525 nm) et le jaune (2.2 eV-564 nm), le bleu (2.88 eV -430 nm) [44,45], le rouge (1.9 eV -640 nm)[46], sont dues aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds tels que les intersites de zinc et les lacunes d'oxygène[47].

Tableau 8: Propriétés optiques de (ZnO).

Méthode de dépôt	Température du substrat	L'épaisseur (nm)	Transmittance %	$E_g$ (ev)	Réf
<i>Vaporisateur</i>	500	-	80	3.27	[33]
	420	210	98	3.31	[34]
	350	-	85	3.32	[35]
<i>CVD</i>	500	-	100	3.44	[36]
	320	460	85	3.28	[37]
	140	-	93	3.44	[38]
<i>PLD</i>	400	-	99.8	3.17	[39]

#### 6.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques

Grâce à ses propriétés surfaciques sous forme de couche mince, l'oxyde de zinc possède des propriétés très intéressantes pour des applications technologiques, tel que l'absorption de surface ; en effet les propriétés électriques de ce matériau varient en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [48].

L'aptitude d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). L'oxyde de Zinc a également les propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2CH_4$ ) [21, 48,49].

#### 6.3.5. Les application

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de (ZnO) jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

- ❖ Cellules photovoltaïques
- ❖ Capteur piézoélectrique
- ❖ Capteur de gaz

#### 6.3.6. Différents types de défauts

Les défauts présents dans les couches d'oxyde de Zinc sont reliés aux conditions et aux méthodes d'élaboration. On peut donner les défauts suivants :

- ❖ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ❖ -défauts linéaires (dislocations et joints de grains).
- ❖ -défauts plans (maclés, joints de grains).

#### 6.3.7. Les avantages

Les principaux avantages du (*ZnO*) sont :

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus hauts de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparées à 0.5 celle du (*GaAs*)).
- Plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs (60 me V) (émission légère stimulée exciton que jusqu'à 550K).
- Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour (*GaN*) (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ (GPa)}$  (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour (*ZnSe*), 32.60 pour la (*GaAs*), 51.37 pour le silicium.

**Références bibliographiques**

- [1]: **Clément Duval, Raymonde Duval**, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, (1978).
- [2]: **Sh river Atkins, Trad. André Pousse et J. Fisher**, Chimie inorganique, université De Boeck, 1993.
- [3]: **G. Korotcenkov, Métal oxydés for solide-state Ga sen sors**: Wyatt détermine Our Choie, Matériels Science and Engineering, Journal Article B: 1, (2007).
- [4]: **Cyril TROPIS, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nano particulaire** : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Université Toulouse III –Paul Sabatier, 2009
- [5]: **P.T. Moseley BCT**: Solid states Gags sen sors. Book. 1987
- [6]: **Sabbarghi S et al. Effectif température and time on morphologie of CuO nanoparticule dring synthèses in J. Nana Dimer 3(1)**, ISSN: 2008-8868, 2012.
- [7]: **National institue of technologie**, Synthèses and caractérisation of CuO/ Graphe ne oxydé composite.
- [8]: **Gagliano et al.** Ultra sono chemical-Assisted synthèses of CuO nano rads witz night.
- [9]: **S. Remâche**, « Élaboration et caractérisation de couches minces de Ni<sub>1-x</sub>Znx O », Mémoire de master, Université Larbi Tébessa-Tébessa (2014).
- [10]: **A. Bouboula**, « Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI (2008).
- [11]: **O. Ben gone, M. Alouane, P. Bbl. Och, J. Hegel**, Implémentation of the projection augmented-wave LDA+U méthode: Application to the électronique structure of NiO, Phys. Rêviev B 62 (2000) 16392–16401.
- [12]: **B. Cavillon**, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type pour application en cellules solaires à colorant », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).

- [13]: **S. Cap de ville**, « Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de micro bolomètres », Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [14]: **S.Gheurd** « caractérisation par calculs ab inti des propriétés physiques de l'oxyde de nickel  $NiO$  dopé par  $Zn$  », Mémoire de master, université Biskra, (2016).
- [15]: **H. Ben Zarrouk** «Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique ( $ZnO, NiO$ ) », thèse de magister, Université de Annaba, (2008).
- [16]: **S. Kashmiri** « Elaboration par spin casting et caractérisation des couches minces de  $NiO$  dopé en  $Zn$ .», mémoire de master, université de Biskra, (2016).
- [17]: **W. Y. Laing and A. D. Yoff**, “Transmission Spectral of  $ZnO$  Single Crystal” Phys. Revu. Let.Vol. 20, pp.59 – 8, (1968).
- [18]: **D.P. Norton, Y.W. He, M.P. Civil, K. IP, S.J. Parton, M.F. Chisholm and T. Steiner**, “ $ZnO$ : Goth, doping & procession” Materialstoday, vol.7, pp.34-40, (2004).
- [19]: **J. H. Guo, L. Vasières, P. C.**, “Polarization-dependent soft-x-ray absorption of Hooghly oriente  $ZnO$  microcode Arras” J. Phys.: Condensa. Mater, vol. 14, pp. 6969-6974, (2002).
- [20]: **T. Brouri**, “Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de  $ZnO$ ” Thèse de doctorat d'Université Paris-Est, (2011).
- [21]: **L. Yang**, “Caractérisation de couches minces de  $ZnO$  élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale, (2012).
- [22]: **Z. Messala, Z. Ouen noughib**, Déversa, Toquet, V. Harle, K. Konstantinos and N. Bou guiche, “Goth and caractéristiques of  $ZnO$  nano-agrégats électrode poste onto psi (1 1 1)” Apple Surface Science, vol. 257, pp. 616–621, (2010).
- [23]: **K. Laurent**, “Étude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nano fils d'oxydes métalliques ( $dBi2O3$  et  $ZnO$ ) synthétisés par voie électrochimique” Thèses Doctorat, Université Paris-Est, (2008).

- [24]: **E. H. Ki-Si and M. M. El combe**, “paramètres for the Wurtz ite structure of  $ZnS$  and  $ZnO$  usine Powder neutron diffraction ”Acta Crystallographique Section C Structural Chemistry, vol.45, pp.1869-1870, (1989).
- [25]: **J. Jousot-Dubien**, “ Nouveau Traité de Chimie Minérale” vol. 5, Masson & C 1962.
- [26]: **X. L. Xuan, S. P. Lau, and J. S. Chenab**, “Dépendance of Electric al and Optical propriétés of  $ZnO$  films on substrat température” Matériels Science in Semi-conducteur Proccession, vol. 4, pp. 617-620, (2001).
- [27]: **B. R. Ku mar., and T. S. RAO**, “Effet of substrat température on structural propriétés of nanostructure zinc oxydé tin films prépare by réactive magnétrons spitterez” Digest Journal of Nanomatériaux and Bio structures, vol. 6, pp. 1281-1287, (2011).
- [28]: **Z. Sek al**, “Atomes et liaisons chimiques” édition OPU, (1988).
- [29]: **W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, and J. Xu**, “Caractéristiques of  $ZnO:Zn$  phosphore tin films by post-déposition Ann Ealing” Nucal. Instrument. Méthodes Phys. RES. B, vol.169, pp.59, (2000).
- [30]: **M. D. McClusky, S.J. Joke la**, “Défets in  $ZnO$ ” J. App.Phys., vol.106, pp. 071101-071113, (2009).
- [31]: **K. Van Heusden, C. H. Seeger, W. L. Warren, D. R. Talent, J. A. Voigt**, “Corrélation Between photoluminescence and oxygène vacanciers in  $ZnO$  phosphores” App. Phys. Let.vol.68, pp.403–405 (1996).
- [32]: **C. G. V. d. Waller**, “Hydrogène as a Cause of Doping in Zinc Ovide” Physico Rêviez Lettres, vol. 85, pp. 2012, (2000).
- [33]: **J.-H.Lee, B.-W.Yeo, and B.-O. Park**, “Effets of the Ann Ealing trématent on Electric al and Optical propriétés of  $ZnO$  transparent conduction films by ultrasonique spray ING pyrolyses ” Thion Solid Films, vol. 457, pp. 333-337, (2004).
- [34]: **A. Zamier, F. Oum Ella, F. Le kif, A. Kabîr, S. Bou dj adar and M. S. Aida**, “A Novell Synthèses of Nanostructure  $ZnO$  via Thermal Oxydation of Zn Nano ires obstine by a Green Route” Met rial Science in Semi-conducteur Proccession, vol. 12, pp. 279-284, (2009).

- [35]: **T .P. Rao, M. C. S. Kummer, A. S'affabula, V. Ganesa, S.R. Barman and C. Sanjeeviraja**, “Physico propriétés of *ZnO* tin films déposte at .Varions substrat températures usine spray pyrolyses” *Physico B: Condensed Mater*, vol. 405, pp.2226-2231, (2010).
- [36]: **S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun**, “Propretés of poly Crystal line *ZnO* tin films by métal organique clérical évapore déposition,” *Journal of Crystal goth*, vol. 281, pp. 571-576, (2005).
- [37]: **B. H. Kong, S. K. Mo hanta, D. C. Kim**, “Optical and structural propriétés of *ZnO* tin films groin on varie substrat es by métal organique chemiecal évapore déposition vol.401, pp. 399–403, (2007).
- [38]: **S. Y. Mnong, and K. S. Lim**, “Improvisent of Electric al and Optical propriétés of *ZnO* tin films prépare by MOCVD usine UV light irradiation and in situ H-2 post- trématent” *Solari Énergie Matériels and Soler Cellas*, vol. 86, pp. 105-112, (2005).
- [39]: **J. Chaule Lee, V. Dutt, J. Yoon, J. Yi, J. Song and K. Hon Yoon**, “Superstrat p-i-n a Si : H Solari celles on texture *ZnO*: Al front transparent conduction oxydé” *Superlatives and Microstructures*, vol. 42, pp. 369-374, (2007).
- [40]: **Y. M. JIANG**, “Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur” Thèses Doctorat, Université Paris Sud, (1992).
- [41]: **G. Chang-XI, F. Zhuxi, and S.Chao-Shu**, “Ultraviolet Super-Radiation Luminescence of S Putte ring *ZnO* Film Under Cathode-Ray Excitation At.room Température” *Chines Physis Lettres*, vol. 16, p.146, (1999).
- [42]: **A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Masson, R.P.H. Chang, and T.J. Marks**, “Chmiel and tin- film stratégies for new transparent conduction oxydés” *MRS Bulletin*, vol. 25, pp. 45-51, (2000).
- [43]: **M. Robien, W. Henri on and M. Bar**, “Optical propriétés of *ZnO* tin films: Ion layer gras réaction compare to spitter déposition” *App. Phys.Let*, vol. 80, pp. 3518, (2002).
- [44]: **M. Liu, A. H. Kita, and P. Mâcher**, “Point défets and luminescence centres in zinc oxydé and zinc oxydé dope witz manganèse, ”*Journal of Luminescence*, vol. 54, pp. 35-42, (1992).

[45]: **Z. Fang, Y. Wang, D. Xu**, “Blue luminescent center in *ZnO* films déposé on silicone substrats” *Optical Matériels*, vol. 26, pp. 239-242, (1999).

[46]: **A. Douar, P. Priait, G. Scherer, K. None, R. Diaz, I. Chakib, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanine, A. Belmaachi, Z. Sekkat, A. Alaoui, A. Dinai, and M. Abd-Lefdil** “Investigation of the structural, Optical and Electric al prophéties of Nd-doped *ZnO* tin films déposé by spray pyrolyses” *The européen physico al journal appellez physiques*, vol. 61, p. 10304, (2013).

[47]: **J. Petersen, C. Brimons, M. Gallant**, “Optical prophéties of *ZnO* tin films prépare by sol–gel procès” vol. 40, pp. 239-241, (2009).

[48]: **A. Moustaghfir**, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc Application à la photo protection du polycarbonate” *Thèses Doctorat, Université Blaise pascal*.

[49]: **C. Boudaoud**, “Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique *ZnO* pour l’analyse d’humidité ”*Thèses Doctorat, Université M’entourai Constantine*, (2014).

# *Chapitre II*

*« Méthodes Physico-chimiques »*

## 1. Les différentes méthodes d'analyses utilisées

- ❖ La spectrophotométrie d'infrarouge (IR).
- ❖ La spectrophotométrie ultra-violet visible (UV/VIS).

## 2. La spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

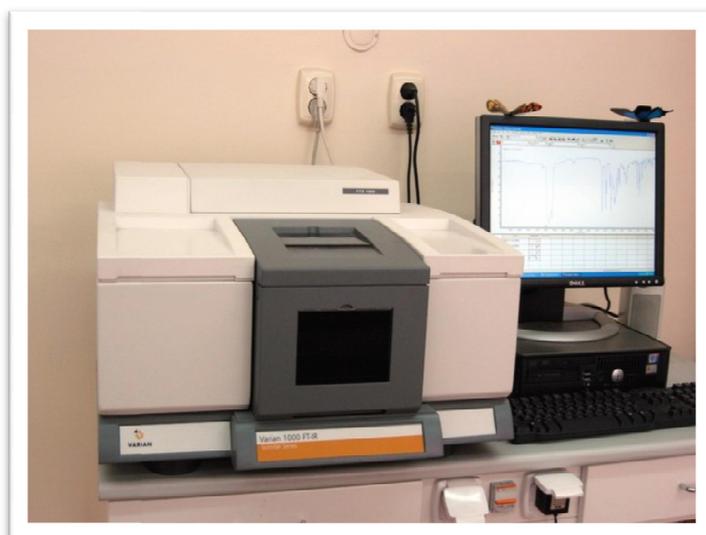


Figure 7: Spectrophotomètre infrarouge

### 2.1. Définition générale

Tout problème technique fait appel à une méthode analytique pour sa résolution, la spectrophotométrie d'infra rouge (IR), méthode utilisée pour notre sujet de mémoire celle-ci est utilisée principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule chimique.

Quand on soumit une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer.

Ceci a pour effet de modifier les distances inter atomiques, le nombre de vibrations possibles d'une molécule poly-atomique dissymétrique étant trop grand pour permettre une étude mathématique complète, la détermination par infrarouge des structures des composés organiques reste surtout empiriques.[1]

La région du spectre infrarouge s'étend de 0.75 à 300  $\mu\text{m}$ , mais la majorité des applications se situent entre 2.5 et 15  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'ondes de  $4000\text{cm}^{-1}$ .

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- ❖ *Vibration de valence ou d'élongation.*
- ❖ *Vibration de déformation angulaire.*

## 2.2. But de l'infrarouge

Grace à l'IR on peut détecter les impuretés dans le produit analysé ou contrôlé en comparaison avec le spectre de référence, la sensibilité de ce dernier aux structures moléculaires nous confère la possibilité de caractériser de nouveaux produits.[2]

## 2.3. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

En spectrophotométrie IR on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $625\text{ cm}^{-1}$ . lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations.

Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde, le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. [3]

## 2.4. Application de l'infrarouge

### 2.4.1. En analyse qualitative

Elle permet une identification des matières premières beaucoup plus sûre que les réactions colorées ou que la préparation de produits caractéristiques dont on mesure le point de fusion.

### 2.4.2. En analyses quantitative

L'infrarouge est une méthode beaucoup plus laborieuse et parfois c'est la seule utilisable.

## 2.5. Principales parties d'un spectrophotomètre IR

Il est composé des éléments suivants :

Source → Échantillon → Monochromateur → Détecteur → Ordinateur

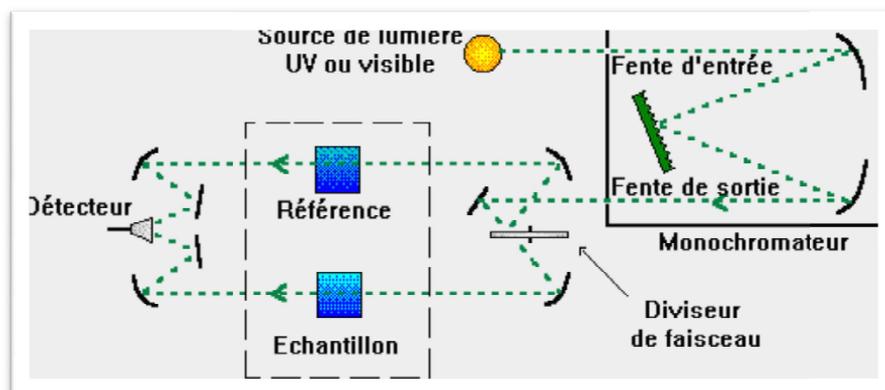


Schéma 1: les différentes parties d'un spectrophotomètre IR.

Tous les spectrophotomètres IR sont contrôlés par quatre paramètres :

- ❖ **SLIT-WITCH** : Contrôle de la résolution de l'instrument et l'admission de la radiation en monochromateur ainsi que le détecteur.
- ❖ **PERIODE** : C'est le temps de réponse en seconde au moins à 98% de groupe de signaux.
- ❖ **GAINS** : C'est un thermocouple, pour l'amplification des signaux.
- ❖ **SCANNING SPEED** : C'est la vitesse nécessaire pour l'enregistrement du spectre.

### 3. La spectrophotométrie ultra violet (UV-Visible)



Figure 8: La spectrophotométrie ultra- violet

#### 3.1. Définition générale

La spectroscopie d'absorption dans l'UV - visible est une méthode très commune dans les laboratoires.

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [1].

#### 3.2. Domaine spectral

La région de l'ultra violet s'étend de 10 à 380 nm, le domaine du proche ultraviolet accessible aux appareils munis d'une optique en quartz s'étend de 200 à 380 nm et celui de l'UV lointain au dessus de 200 nm.

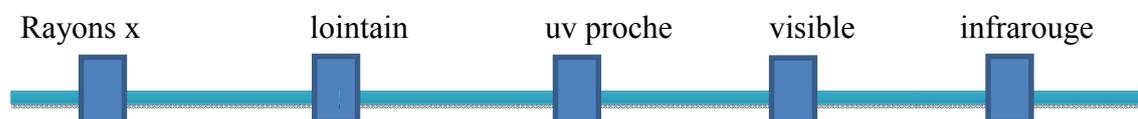


Schéma 2: Domaines d'absorption de l'UV-visible

#### 3.3. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

L'UV-visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore, surtout les molécules contenant au moins noyau aromatique ou un radical, aussi sur les composés hétérocyclique.

Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique parallèle traverse sous incidence normale un milieu absorbant homogène et constitué d'une solution de N composés dissous ne réagissent pas les uns sur les autres, l'absorbance de l'ensemble est égale à la somme des absorbances spécifiques. Lors de ce processus, la molécule passe de l'état fondamentale à l'état excité. La spectrophotométrie UV-visible s'occupe des électrons de valence, les transitions possibles seront les électrons des orbitales moléculaires liante ou non liante et orbitale moléculaire anti-liante.

#### **4. Techniques de caractérisation qui nous aident à étudier le bien de la matière**

- ❖ Diffraction des rayons X (**DRX**)
- ❖ Volumétrie d'adsorption d'azote (**BET**)
- ❖ Microscopie électronique à transmission (**MET**)
- ❖ Microscopie électronique à balayage (**MEB**)
- ❖ Dispersion d'énergie des rayons X (**EDS**)
- ❖ Analyse thermogravimétrique (**ATG**)
- ❖ Réduction à température programmée (**TPR**)
- ❖ Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (**XPS**)
- ❖ Analyse élémentaire (**AE**)
- ❖ Analyse élémentaire de carbone

**Références bibliographiques**

[1]: **Validation des méthodes d'analyse** /1996/INH.

[2]: **Dorothy A, All. Prépa** « Chapitre B3a. Spectroscopie infrarouge (IR) », Chimie 2ème année PC-PC\*, Hachette supérieur, 2004, disponible sur : [http://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/B3a\\_spectroscopie\\_IR.pdf](http://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/B3a_spectroscopie_IR.pdf)

[3]: **Bouanaka.F, 2008**, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression », Présenté pour obtenir le diplôme de magister en Electronique Université M'entourai Constantine

# *Chapitre III*

*« Résultats et Discussions »*

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus par différentes méthodes.

## 2. Mode opératoire

### 2.1. Les étapes de l'échantillonnage

#### 2.1.1. Préparation de la pastille

-2mg de la substance à analyser est mélangée ( $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ ) avec 200 mg de  $KBr$  dans un mortier en Agathe.

-Le mélange est finement broyé.

-on ajoute dans la pastilleuse et à l'aide d'une spatule la poudre que l'on étale d'une manière homogène.

-Avant de compresser la poudre pour fabriquer une pastille, on fait éliminer toute trace d'eau puis on met l'ensemble sous une pression de 8 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique.

-La formation de la pastille prend environ 5 minutes.



Figure 9: Les pastilles

-Au bout de ce temps, on extrait la pastille de la pastilleuse et on la place dans un support adapté au spectromètre.

#### 2.1.2. Analyse

-Après l'avoir placé dans un support adapté au spectromètre.

-en place un support pour votre appareil spectromètre infrarouge.

-Nous apportons le programme dans l'ordinateur de l'appareil infrarouge qui y est connecté.

-Nous attendons la période d'analyse pour obtenir les résultats.

« 'Les mêmes étapes pour faire l'analyse de spectromètre ultraviolet-visible ' »

### 3. Caractérisation des échantillons par la spectroscopie l'infrarouge (IR)

#### 3.1. Caractérisation des oxydes (*NiO*, *CuO*, *ZnO*)

##### 3.1.1. Oxyde de nickel

Le spectre infrarouge de (*NiO*) préparé obtenu dans la gamme de nombre d'onde 500-4050  $cm^{-1}$  est illustré dans le spectre.

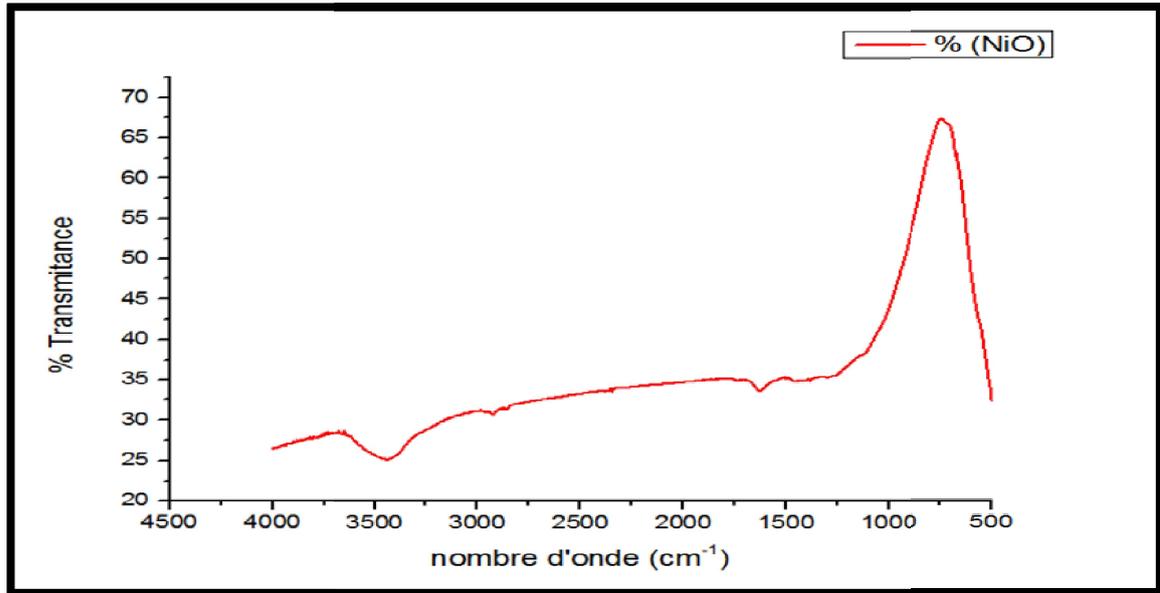


Figure 10: Spectre IR de (*NiO*)

##### 3.1.2. Oxyde de cuivre

Le spectre infrarouge de (*CuO*) préparé obtenu dans la gamme de nombre d'onde 500-4000  $cm^{-1}$  est présenté dans le spectre.

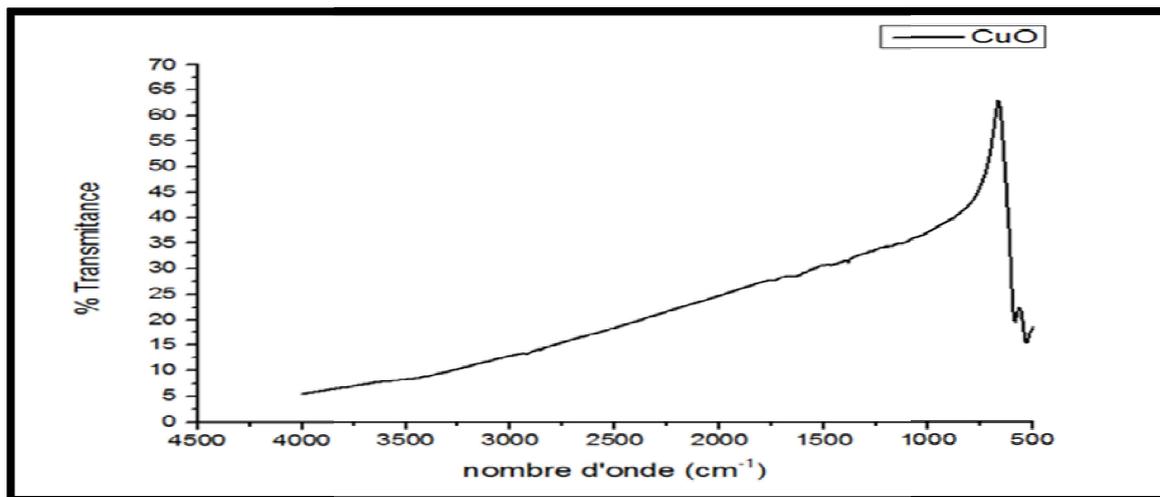


Figure 11: Spectre IR de (*CuO*)

### 3.1.3. Oxyde de zinc

Le spectre infrarouge de ( $ZnO$ ) préparé obtenu dans la gamme de nombre d'onde  $500-4050\text{cm}^{-1}$  est présenté dans le spectre.

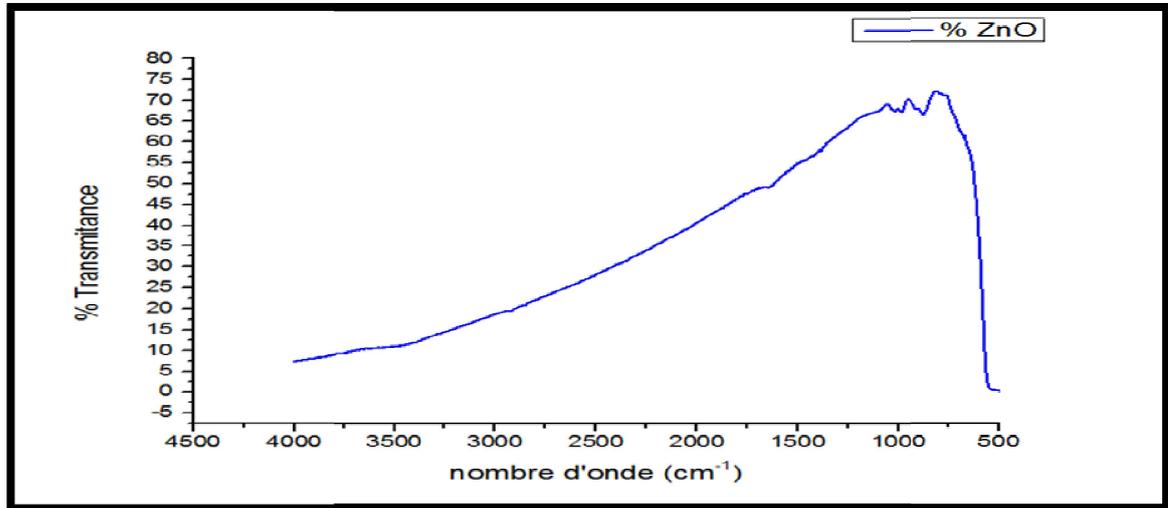


Figure 12: Spectre IR de ( $ZnO$ )

D'après ces figures nous observons que :

- ❖ Aucune bande au-dessus de  $500\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la liaison Ni-O n'est observée qui est en bon accord avec la littérature qui indique une vibration de Ni-O à 451 et  $480\text{ cm}^{-1}$ [1].
- ❖ Deux bandes fines entre  $500-700\text{ cm}^{-1}$  correspondantes à la vibration de la liaison  $Cu - O$ [2].
- ❖ Trois bandes dans l'intervalle  $700-1000\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la vibration de la liaison  $Zn - O$  et probablement  $O - H$ [3].

Ces résultats confirment bien les structures cristallines des composés oxydes  $ZnO$  (*wurtzite*),  $NiO$  (cubique) et  $CuO$  (monoclinique).

#### 4. Caractérisation des échantillons par la spectroscopie UV-visible

##### 4.1. Caractérisation des oxydes (*NiO*, *CuO*, *ZnO*)

##### 4.1.1. Oxyde de cuivre

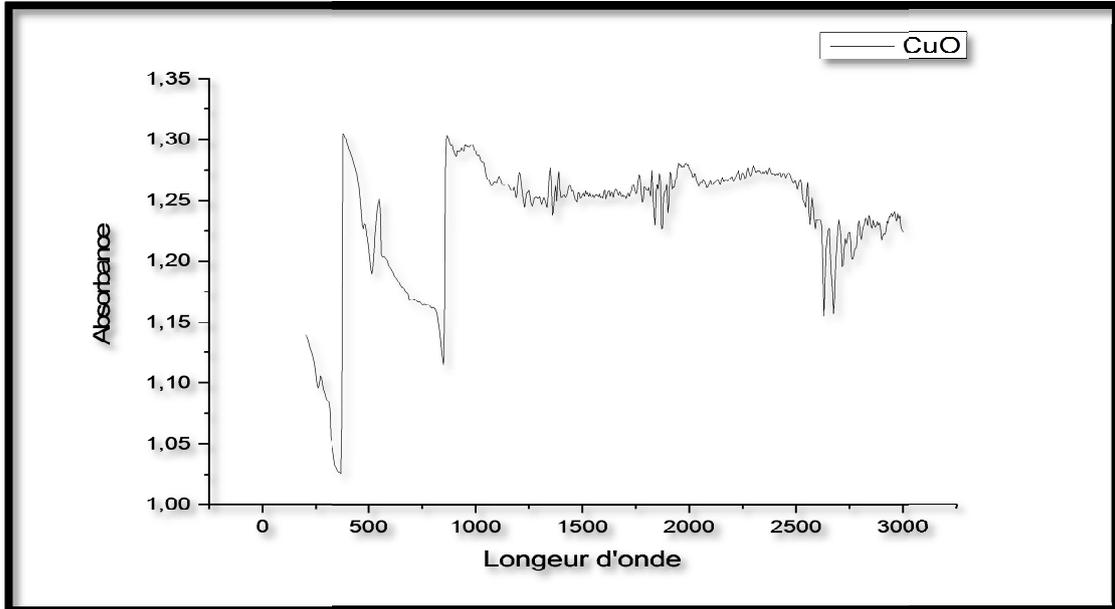


Figure 13: Spectre UV-visible (*CuO*)

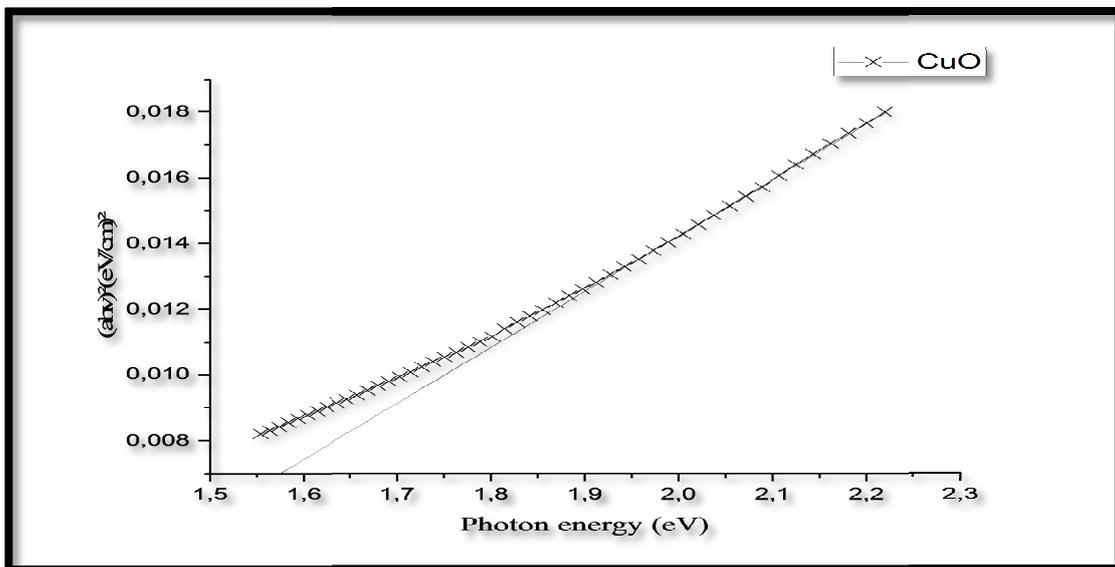


Figure 14: Variation de  $(ahv)^2$  en fonction de photon énergie

Une absorption maximale est observée vers 380 nm indiquant une transition intrinsèque de l'énergie de gap dans *CuO*[4].

Cette figure nous permet de déduire l'énergie de gap qui est de 1.57 eV pour *CuO*.

4.1.2. Oxyde de zinc

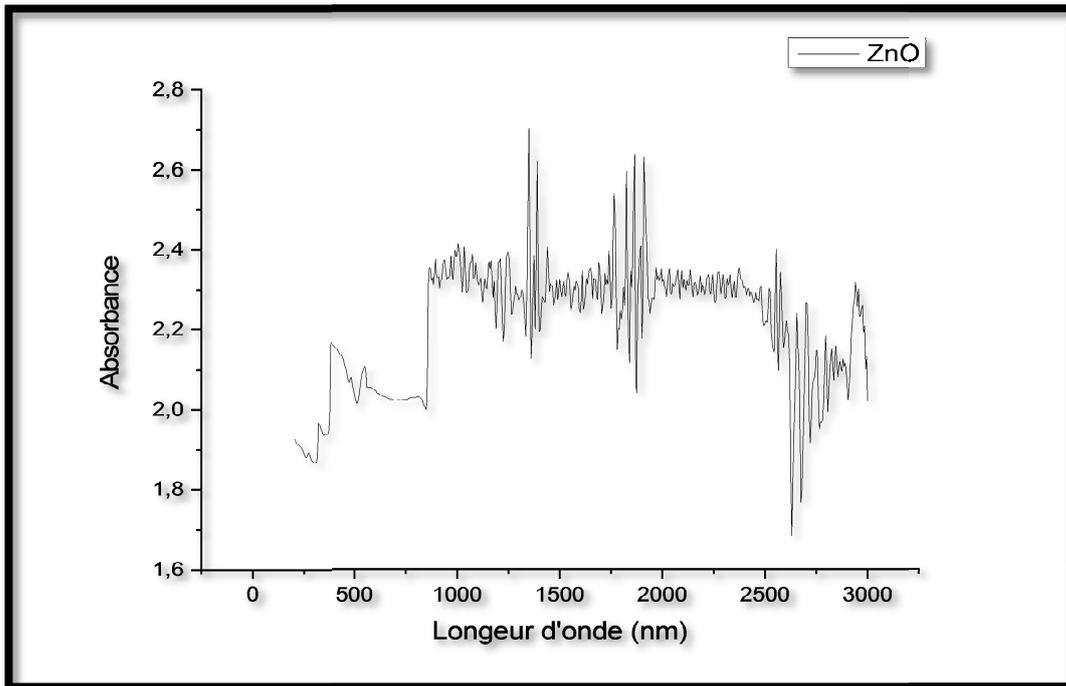


Figure 15: Spectre UV-visible (*ZnO*)

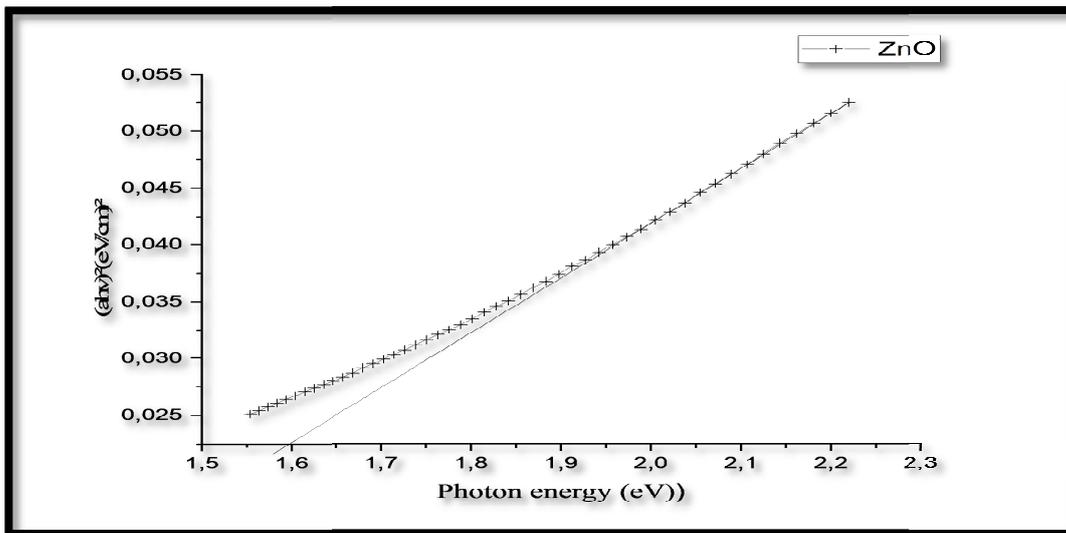


Figure 16: Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de photon énergie

L'échantillon présente une absorption caractéristique maximale de *ZnO* à 380 nm. Elle peut être attribuée à une absorption de band gap intrinsèque qui est due à une transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction ( $O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$ ) [6].

L'énergie de gap estimée est 1.6 eV.

4.1.3. Oxyde de nickel

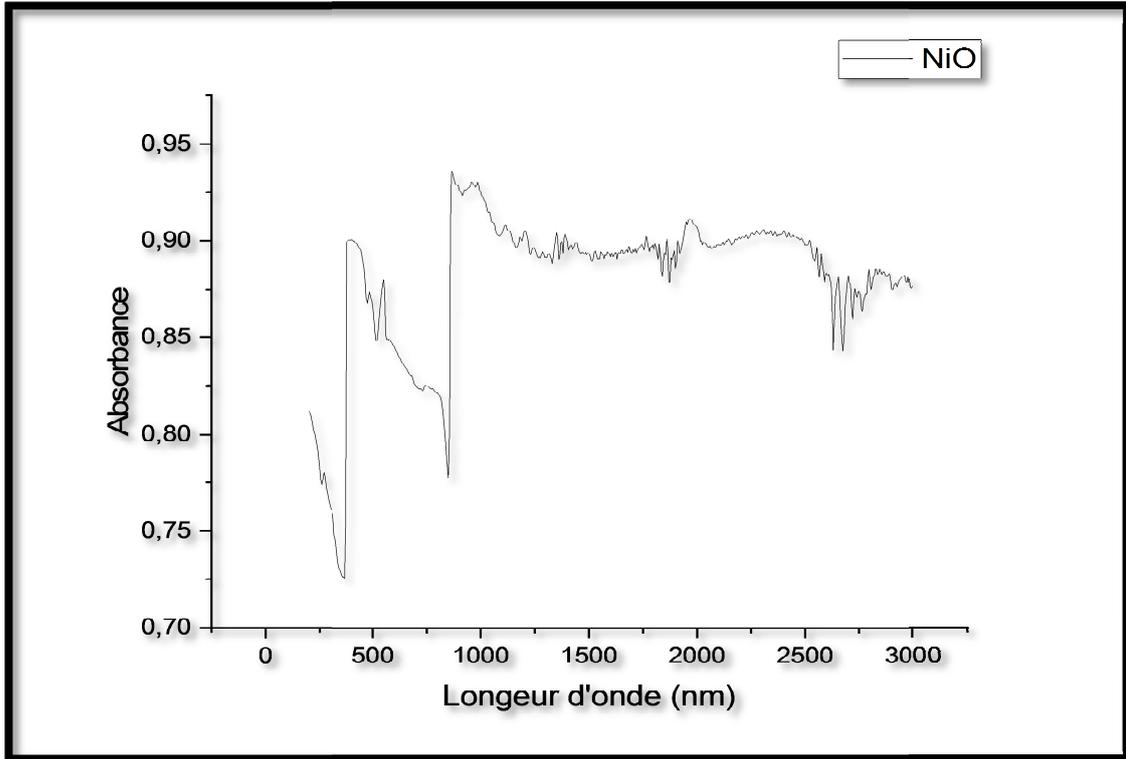


Figure 17: Spectre UV-visible (*NiO*)

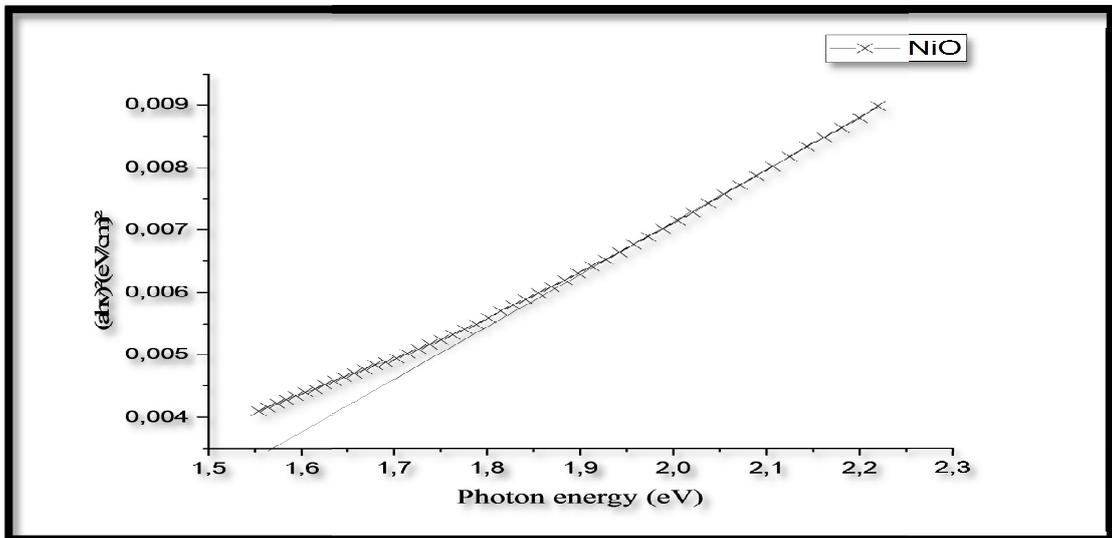


Figure 18: Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de photon énergie

L'échantillon présente une absorption maximale vers 385 nm confirmant la forte absorption de ce matériau qui est du à la transition de  $Ni^{+2}$  de l'état fondamental à l'état excité [5].

L'oxyde de nickel (*NiO*) à une énergie de gap a 1.56 eV

### **5. Comparaison les résultats obtenus avec les résultats théoriques**

Les oxydes  $CuO$  et  $NiO$  (semi-conducteur) de type P généralement avec un band gap compris entre 1.2 et 1.4 eV (Théoriquement) et résultat pratique les bands gaps des  $CuO$  et  $NiO$  sont 1.57 et 1.56 respectivement. On note que ces valeurs sont presque en accord avec les valeurs théoriques précédemment citées

Les valeurs appliquées sont relativement proches des valeurs théoriques

L'oxyde de zinc  $ZnO$  (semi-conducteur) de type n avec grand conductivité un band Gap entre 3.17 et 3.3 eV (théoriquement) et résultat pratique un band gap de  $ZnO$  et 1.6 EV

Quant aux valeurs de  $ZnO$ , la valeur pratique est inférieure et différente de la valeur théorique. Cela est dû à la possibilité d'erreurs lors de l'expérience ou à la pastille qui n'est pas suffisamment compressée avec des fissures et placée directement dans l'appareil  $UV - Vis$ .

**Références bibliographiques**

- [1]: **C. R.Rama, G. P. Geo, K. R. Chandran, R. R. Chandran, A. T. Helen, G. K. George, RSC Adv., 5, 76538-76547**
- [2]: **P. K. SINGH, P. KUMAR, M. HUSSAIN, A. K. DAS, G. C. NAYAK, Bull. Mater. Sci., Vol. 39, No. 2, April 2016, pp. 469–478.**
- [3]:**S. Mahalakshmi, N. Hema, P. P. Vijaya, Bionanoscience, 10 (2020), 112-121.**
- [4]: **S Felix, R. B. P. Chakkravarthy, A. N. Grace, International Conference on Materials Science and Technology (ICMST 2012) IOP Publishing**
- [5]:**R. Sathish Kumar,S. Johnson Jeyakumar, ·M. Jothibas,I. Kartharinal Punithavathy, · J. Prince Richard, J Mater Sci: Mater Electron, 28 (2017), 15668–15675**
- [6]: **AK. Zak, ME Abrishami, WH Abd Majid, R. Yousefi, SM Hosseini, Ceram Inter.(2011), 37, 393–398.**

« Conclusion générale »

## *Conclusion générale*

Les mesures réalisées par spectroscopie infrarouge ont permis de montrer que les spectres de la série de composés oxydes présentent des bandes caractéristiques entre 400 et 600  $cm^{-1}$  confirmant ainsi leur structures citées dans la littérature.

Les analyses par UV-visible pour les différents échantillons présentent des absorbances aux environ de 370-390 nm confirmant le type de transition électronique qui a lieu et les valeurs de band gap obtenus montrent la forte absorption de ces matériaux.

Ces valeurs nous permettent de conclure sur leur caractère semi-conducteur, donc de leurs bonnes conductivités et leurs possibles applications en photo catalysé, conversion de l'énergie thermique en électricité.

## **Résumé**

Cette étude vise à un bon audit et à la connaissance des propriétés les plus importantes que possède l'oxyde et de ses domaines d'utilisation et d'applications, en utilisant plusieurs techniques analytiques, les techniques de spectroscopie infrarouge et d'analyse ultraviolette visible.

Les oxydes étudiés présentent plusieurs avantages, dont les plus importants sont leur bonne conductivité et ses applications possibles en photo catalyse et conversion d'énergie thermique en électricité et dans le domaine des énergies renouvelables, et de la microélectronique.

## **Abstract**

This study aims at a good audit and knowledge of the most important properties that the oxide has and its fields of use and applications, using several analytical techniques, the techniques of infrared spectroscopy and visible ultraviolet analysis. .

The oxides studied have several advantages, the most important of which are their good conductivity and their possible applications in photo catalysis and conversion of thermal energy into electricity and in the field of renewable energies, and microelectronic