



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

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Physique
Énergétique et Énergies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :
HACHEMI KOUCIA MOBARKA & HADDAR NAWEL

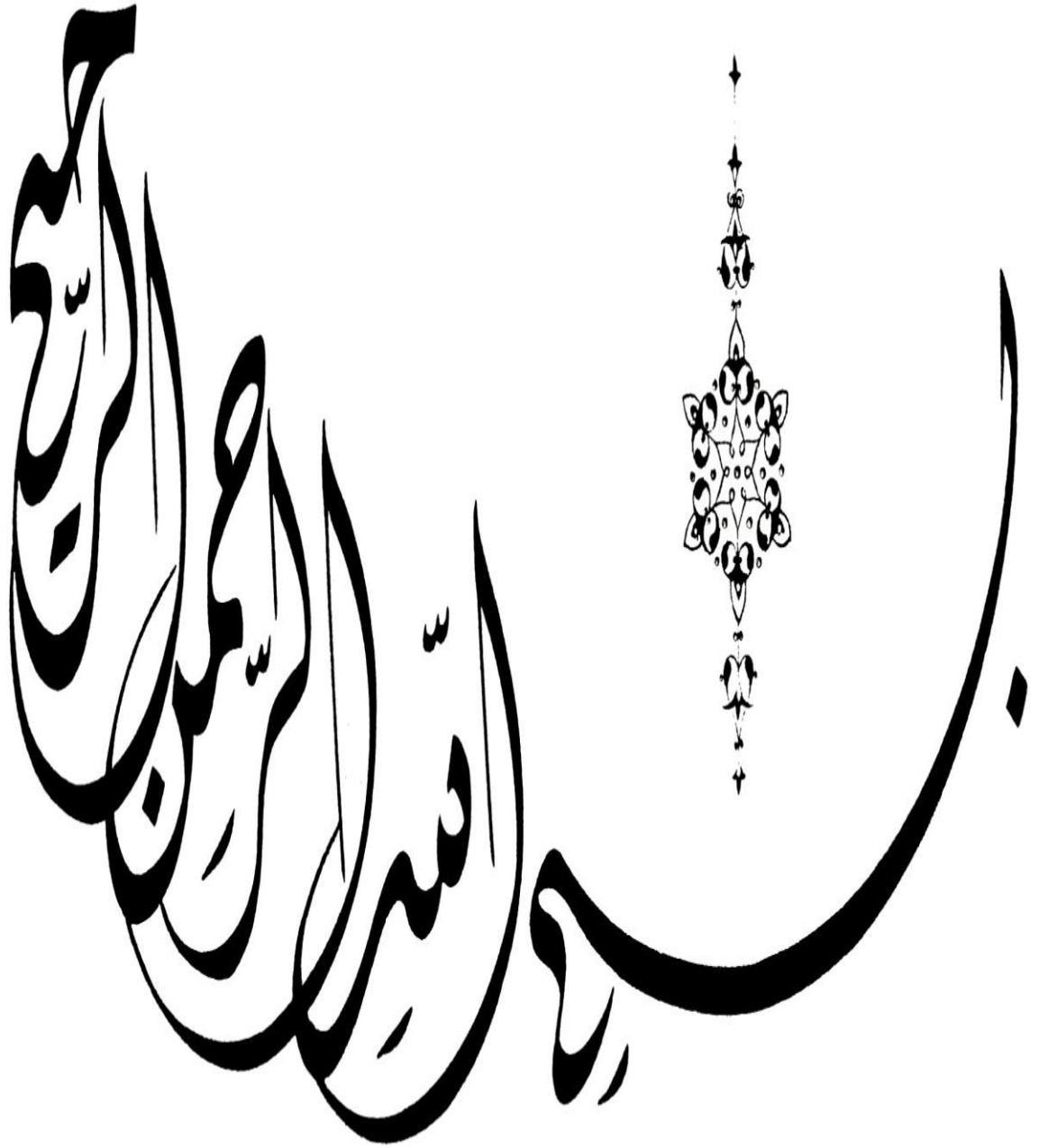
Le : 20-9-2020

L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique

Jury :

M ^{me}	Belhamra Nadjette	M.C.A.	Université M ^{ed} Khider Biskra	Président
Mr.	Rahmane Saâd	Pr.	Université M ^{ed} Khider Biskra	Rapporteur
M ^{me}	Kater Aicha	M.A.A	Université M ^{ed} Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020



DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

***A mes pArents qui ont sACrifiés pour moi,
pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours
témoigné et leur dévouement pour que je réussis
dAns mes études et mA vie.***

A mAmA Nora

A papa lazhar

A mes frères et mes sœurs

A mA belle sœur HachEmi Koucia mebaraça

A mes Amies

Et A tous ceux qui ont contribués de prêt ou de loin

A lA réALisAtion de ce trAvAil

Nawel

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A ma mère El Bey Fatima

A ma amie : Sadi Marieme

Ouissal Latra Heribi

&

A toute mes sœurs :

Djohaina, Rihana, Hdder Nawel, Zainb

&

Mon frère :

Sohaib

koucia

Remerciements

Nous remercierons en premier Dieu, de nous avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté de mener à terme ce présent travail.

*Nous sommes très reconnaissantes à Monsieur **Saâd Rahmane**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Biskra pour avoir accepté d'être notre directeur de mémoire, pour le suivi constant de ce travail pour ses critiques et ses conseils qui nous en permis d'évoluer et de comprendre le sujet concernant les couches minces de CuO, pour ces remarques toujours judicieuses et pertinentes et enfin pour ses qualités aussi bien humaines que scientifiques.*

*Nous avons un grand plaisir à remercier Madame **Belhamra Nadjette**, Maître de Conférence A à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*Nous voudrions remercier Madame **Kater Aïcha**, Maître Assistant A à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.*

*Et un grand remerciement aux doctorantes : **Sâadi Bothaina** et **Ben khatta Okba***

Nos remerciements vont également à tous ceux qui nous ont aidé soit de près soit de loin.

Sommaire

Introduction générale	
Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO	1
I.1. Pourquoi le choix des couches minces ?	1
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	1
I.2.1. Historique	1
I.2.2. Les oxydes métalliques	1
I.3. Généralités sur les TC	2
I.3.1. Qu'est-ce qu'un TCO ?	2
I.3.2. Physique de base des TCO	4
I.4. Oxyde de cuivre	7
I.4.1 Propriétés chimiques	7
I.4.2. Propriétés physiques	7
I.4.3. Propriétés structurales	9
I.4.4. Propriétés optiques de CuO	11
I.4.5 Propriétés électriques de CuO	12
I.5. Le choix de CuO	12
I.6. Les applications des couches minces d'oxyde de cuivre	13
I.6.1. Les photodétecteurs et les cellules solaires	13
I.6.2. Détecteurs de gaz	14
Références Bibliographiques	16
Chapitre II : TECHNIQUE DE DÉPOTS ET DE CARACTÉRISATIONS DES FILMS DE CuO	18
II.1. Techniques de déposition des couches minces de CuO	18
II.1.1 .Dépositions physiques en phase vapeur (PVD)	18
II.1.2. Dépositions chimiques en phase vapeur (CVD)	21
II.2. Méthodes de caractérisation des couches minces	26
II.2.1. Caractérisation structurales et morphologiques	26
II.2.2. Mesure de l'épaisseur: Méthode de la différence de la masse	29
II.2.3. Caractérisation Optiques	30
II.2.4. Caractérisation électriques	32
Références Bibliographiques	34
Chapitre III: Elaborations, Caractérisation, Résultats et discussions	36
III.1. Elaboration des couches mince en CuO par la technique spray pyrolyse	36
III.1.1. Choix et préparation du substrat	36
III.1.2. Préparation des solutions	37
III.1.3. Calcul de la masse en fonction de la concentration	37
III.1.4. Les conditions expérimentales	37
III.1.5 Étapes d'élaboration des films de CuO	38
III.2. Caractérisation, résultats et discussion	39
III.2.1. Test d'adhérence	39
III.2.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	39
III.2.3. Propriétés morphologiques	41
III.2.3.2. Analyse EDS	41
III.2.4. Propriétés structurales	42
III.2.5. Propriétés Optiques	45
III.2.6. Propriétés électrique	49
Références Bibliographiques	50
Conclusions Générale	51

Introduction générale

Les semi-conducteurs d'oxyde métallique sont des matériaux extrêmement attrayants en raison de leurs caractéristiques uniques propriétés matérielles. Ils sont connus pour être abondants dans la terre, respectueux de l'environnement, facile à synthétiser et rentable. Ces matériaux sont en général des semi-conducteurs à large gap, ils divisent en deux grandes familles la première concerne les types n (conduction par électrons) et la seconde famille regroupe 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.

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre sont disponibles sous deux formes stables: l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ces deux oxydes ont deux couleurs différentes. Des structures cristallines et des propriétés physiques différentes. Les deux oxydes sont étudiés comme candidat possibles pour des applications photovoltaïques en raison de leurs propriétés électriques et optiques favorables. Cu_2O est un semi-conducteur ayant un intervalle de bande de 1.8-2.6 eV et une structure cristalline cubique. D'autre part CuO est un semi-conducteur de type p ayant un intervalle de bande de 1.2-2 eV et une structure cristalline monoclinique.

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre pure par plusieurs techniques telles que: la pulvérisation cathodique [1], l'électrodéposition [2], le sol gel dip-coating [3] et spray pyrolyse [4] et on étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que: cellules solaires [5], détecteurs de gaz [6].

L'objectif de ce travail de mémoire est de maîtriser la synthèse des films d'oxyde de cuivre par la technique spray pneumatique, et d'étudier l'effet de temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

En plus d'une introduction générale sur le sujet, le manuscrit se compose de trois chapitres:

*Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique des oxydes transparents conducteurs (OTC) et particulièrement sur les couches minces de CuO avec quelques applications.

*Le deuxième chapitre expose les techniques expérimentales utilisées et comprend deux parties. On présente d'abord les différentes techniques d'élaboration des couches minces puis les techniques de caractérisations tels que la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopie UV-Visible et quatre points.

* Le dernier chapitre, présente d'une part la description de différentes étapes d'élaboration des films minces de CuO par notre système (spray pneumatique). D'autre part il est consacré à la discussion et l'interprétation de résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos films.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale dans la quelle nous notons tous les résultats significatifs que nous avons obtenus au cours du travail.

Références Bibliographiques :

[1] A.A. Ogwu a, T.H. Darma, E. Bouquerel. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Volume 24 Issue 1 September 2007.

[2] M. Keikhaei, M. Ichimura. Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 9931 – 9941.

[3] S.C. Ray. Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307-312.

[4] M. Lamri Zeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar. Materials Science in semiconductor processing 30(2015)645-650.

[5] M. Lamri Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi, F. Boutbakh, M. S. Aida, N. Attaf, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering Vol:9, No:10, 2015.

[6] Dengji Li, Xiaotao Zu, Dongyi Ao, Qingbo Tang, Yongqing Fu, Yuanjun Guo, Khan Bilawal, M. Bilal Faheem, Li Li, Sean Li, Yongliang Tang. sensors and actuators B.chemical 294(2019)55-61.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques,
les oxydes transparents conducteurs
et les couches minces de CuO

Le présent chapitre est une brève étude sur les couches minces d'oxydes de cuivre et son appartenance à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) et ses propriétés structurales, électriques, optiques et leurs applications les plus importantes dans divers domaines technologiques.

I.1. Pourquoi le choix des couches minces ?

Une couche mince est un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques 'nm' à quelques 'µm'. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques très souvent un tel petit nombre de couche atomique possède des propriétés très différentes par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise de même pour la conductivité [1].

Leurs avantages sont :

Utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques [2].

Minimisation des matériaux toxiques puisque la quantité est limitée [2].

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.2.1. Historique :

En 1907, Karl Baedeker a découvert l'oxyde de cadmium CdO, qui pouvait être considéré comme étant le premier oxyde qui semblait transparent et conducteur. Mais du point de vue industriel le premier TCO utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) généralement connu sous le nom d'ITO .Il a été développé dans le début des années 50 ,et restait parmi les matériaux offrant les meilleures performances optiques et électriques, il a été le TCO de choix pendant les 50 dernières années destiné pour des applications exigeant une conductivité et une transparence élevées dans la région visible [3].

La recherche au début des années 80 s'est focalisée sur les couches minces ZnO, les trois oxydes métalliques les plus étudiés depuis les années 70 jusqu'en 2008 sont l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain [4].

Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour incluant des oxydes mixtes. En 1997 Kawazo et al [5] étudié des couches minces de CuAlO_2 se distinguant des autres oxydes semi conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type p).

I.2.2. Les oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [4]. Les oxydes métalliques sont une classe importante de matériaux du point de vue scientifique et technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO.

Les propriétés physicochimiques des couches minces d'oxyde métallique sont étroitement liées aux processus de préparation et aux conditions de fonctionnement. En effet, il est possible d'obtenir des couches minces ayant une structure amorphe ou cristalline [6].

Le tableau I.1 présente quelques oxydes métalliques, leur bande interdite et leur nature conductrice.

Tableau I.1 : quelques oxydes métalliques, leur position dans le tableau périodique, la bande interdite, nature de conductivité [6].

Name	Position of the metal in the periodic table and nature	Bandgap (/eV)	Classification
WO ₃	Group 6 (VI); transition metal	2.6-3.1	Semiconductor (n type)
MnO	Group 7 (IV); transition metal	4.1	Semiconductor (n-type)
Mn ₃ O ₄	Group 7 (IV); transition metal	2.5	Semiconductor (p-type)
MnO ₂	Group 7 (IV); transition metal	β 0.26 γ 0.58-0.7	Semiconductor (n-type)
FeO	Group 8 (IV); transition metal	2.4-2.5	Semiconductor (p-type)
Fe ₃ O ₄	Group 8 (IV); transition metal	0.1	Metallic
Fe ₂ O ₃	Group 8 (IV); transition metal	α 2.2 γ 2.0	α = Semiconductor (n-type) γ = Semiconductor (n-type)
RuO ₂	Group 8 (V); transition metal	2.2	Semiconductor (Amphoteric)
CoO	Group 9 (IV); transition metal	2.4	Semiconductor (p-type)
Co ₃ O ₄	Group 9 (IV); transition metal	2.0-0.2	Semiconductor (p-type)
NiO	Group 10 (IV); transition metal	3.6-4.2	Semiconductor (p type)
CuO	Group 11 (IV); transition metal	1.2-1.8	Semiconductor (p type)
Cu ₂ O	Group 11 (IV); transition metal	2.1-2.2	Semiconductor (p-type)
ZnO	Group 12 (IV); poor metal	3.3-3.4	Semiconductor (n type)
CdO	Group 12 (V); poor metal	2.2-2.9	Semiconductor (n type)
Al ₂ O ₃	Group 13 (III); poor metal	6.0-8.8	Insulator
Ga ₂ O ₃	Group 13 (IV); poor metal	β 4.7-4.9	Semiconductor (n-type)

Auparavant, des recherches ont été consacrées aux oxydes métalliques avant de s'intéresser à leur aspect de couches minces ,ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain(SnO₂),

l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde de cadmuim (CdO).

Récemment, plusieurs couches minces d'oxydes métalliques ont émergé tels que l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO_2), l'oxyde de molybdène (MoO_2) et l'oxyde de cuivre (CuO) présentent une combinaison intéressante de propriétés multifonctionnelles optoélectroniques [6].

I.3. Généralités sur les TCO :

I.3.1. Qu'est-ce qu'un TCO ?

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée Eg. Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [4].

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80 %) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), voire plus) n'est possible ni dans un matériau métallique ou isolant ni dans un matériau semi conducteur intrinsèque parfaitement stœchiométrique.

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) combinent deux propriétés physiques ensemble, une transparence optique élevée et une conductivité électrique élevée. Ces propriétés sont généralement considérées comme s'excluant mutuellement, car les métaux à haute conductivité possèdent une propriété tandis que les isolants sont optiquement transparents, le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des porteurs d'électrons ou de trous libres dans un matériau ayant une bande interdite d'énergie suffisamment grande (c'est-à-dire $>3.1 \text{ eV}$) pour qui'il soit non absorbant ou transparent à la lumière visible [6], et ce par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes).

Un bon TCO doit avoir une transmittance très élevée dans la région optique visible et une faible résistivité. Ces deux paramètres sont très importants pour quantifier la qualité d'un TCO, ils dépendent de plusieurs facteurs : l'état morphologique de la structure, les défauts intrinsèques liés aux lacunes d'oxygène ainsi qu'aux interstitiels du métal, et extrinsèques liés au dopage. Les porteurs de charges sont généralement générés en dopant l'isolant avec des dopants appropriés et par des défauts [6].

Les TCOs sont utilisés dans une large gamme d'applications, essentiellement dans l'industrie optoélectronique comme fenêtres à faible émissivité, capteurs optiques, les contacts électriques transparents dans les cellules solaires, les écrans plats, les afficheurs à cristaux liquides et les écrans tactiles [3].

I.3.2. Physique de base des TCO

I.3.2.1. Conductivité électrique :

Les TCO sont des oxydes semi conducteurs à large bande interdite (E_g) avec une conductivité σ importante, cette conductivité est due soit à la non stœchiométrie principalement par l'introduction d'atomes de métal en excès en position interstitielle ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène, soit par des dopants extrinsèques parce qu'en l'absence de dopage, ces oxydes deviennent de très bons isolants.

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n, l'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stœchiométrique. Certains atomes d'oxygène quittent leur site en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} , c'est à dire des lacunes d'oxygène apparaissent pendant la croissance de la couche, les lacunes d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction, l'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction, une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction provoquant une ionisation des lacunes c'est la conduction due aux lacunes.

Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde selon le matériau ou le type de dopant le dopage peut être de substitution, de lacunes ou d'implantation interstitielles, dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantation accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p [4]. Il provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons émigrent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction.

Dans la littérature, on trouve que l'oxyde de zinc a été dopé avec plusieurs éléments, tels que l'Aluminium (Al), le Gallium (Ga), l'Indium (In), le Bore (B) et le Lithium (Li). Il en est de même pour le dioxyde d'étain (SnO_2), le dopage du ZnO par plusieurs éléments, on notera que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n.

Lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence[3]. la conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al [7]. Les recherches sur les TCOs de type p qui ont réussi sont ceux à structure appelé en anglais « delafossite » comme celle du $CuAlO_2$ trouvée par H. Hosono et al[8].

Les principaux matériaux de type n sont listés, avec leur conductivité et leur transmission dans le tableau I.2.

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO.

Tableau I.2 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible. [2]

Matériau	Épaisseur (nm)	σ (S/cm)	T(%)
ITO	300	11000	92
ZnO : Al	500	5000	85
ZnO : Al	200	8000	90
ZnO : Ga	600	4000	90
SnO ₂ : F	400	2000	87
CdO : Ga	300	110	80
TiO ₂ : Nb	250	200	75
Zn ₂ In ₂ O ₅	400	3500	85
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	500	5000	80
CdIn ₂ O ₄	380	500	80
Cd ₂ SnO ₄	200	5000	90

Les matériaux fondamentaux de type p aussi notés, avec leur conductivité et leur transmission dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques [2].

Composé	σ (S/cm)	Eg(ev)
CuAlO ₂	1	3.5
CuBO ₂	1.65	4.5
CuCrO ₂ :Mg	220	3.1
CuGaO ₂	6.3×10^{-2}	3.6
CuInO ₂ :Ga	2.8×10^{-3}	3.9
CuScO ₂	30	3.3
CuYO ₂ :Ga	1	3.5
AgCoO ₂	0.2	4.15
SrCu ₂ O ₂	3.9×10^{-3}	3.3
SrCu ₂ O ₂ :K	4.8×10^{-2}	3.25
LaCuOS	0.66	2.8
LaCuOSe	24	3.1
BaCu ₂ S ₂	17	2.3
ZnRh ₂ O ₄	0.7	2.1
Sr ₂ Cu ₂ ZnO ₂ S ₂ :Na	0.12	2.7

La conductivité électrique des couches minces de TCO de type n dépend de la densité électronique des électrons dans la bande de conduction et de leur mobilité, la conductivité électrique des TCO de type p dépend de la densité des trous dans la bande de valence et de leur mobilité :

$$\sigma = q n \mu_n \quad \text{pour les électrons} \quad \text{I.1}$$

$$\sigma = q p \mu_p \quad \text{pour les trous} \quad \text{I.2}$$

Où μ_n , μ_p sont respectivement la mobilité électronique et la mobilité des trous, n et p sont la densité de l'électron et du trou respectivement, q est la charge d'électron.

Les mobilités sont données par:

$$\mu_n = (q \tau_n) / m_e \quad \text{pour les électrons} \quad \text{I.3}$$

$$\mu_p = (q \tau_p) / m_h \quad \text{pour les trous} \quad \text{I.4}$$

Où τ_n , τ_p sont la durée de vie entre deux collisions et m_e , m_h sont la masse effective d'électron et de trou.

I.3.2.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau. Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre, plusieurs phénomènes se produisent. Certains du rayonnement lumineux peut être transmis à travers le milieu, certains seront absorbés, et certains seront réfléchis à l'interface sur la surface. De plus, l'intensité I_0 du faisceau incident à la surface des couches minces doit être égale à la somme des intensités des faisceaux transmis, absorbés et réfléchis, qui peuvent être écrits comme $I_0 = I_T + I_A + I_R$. Une autre forme de l'équation ci-dessus est $T + A + R = 1$, où T, A, R, respectivement, sont la transmittance (I_T / I_0), l'absorptivité (I_A / I_0) et la réflectivité (I_R / I_0) [6].

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs, lorsqu'on applique la théorie de dispersion au traitement d'un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres, si seule la première contribution prédomine, le matériau est un diélectrique, à l'opposé dans le second cas le matériau est un métal.

Pour les semi conducteurs, les deux contributions sont importantes, la première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible, le deuxième repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [9].

I.3.2.2.1 Absorption fondamentale :

A faible longueur d'onde l'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions interbandes des électrons, transitions dites fondamentales [11]. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction [4]. En utilisant la théorie de perturbations, on peut montrer que:

$$\alpha = C_r (h \nu - \Delta E_0)^r \quad \text{(I.5)}$$

Où α : le coefficient d'absorption et C_r est une constante.

r est égal $\frac{1}{2}$ pour les transitions électroniques directes ($\Delta E_0 = E_g$ appelé bande interdite optique), et égale à 2 pour les transitions indirectes permises ($\Delta E_0 = E_g \pm E_{ph}$, où E_{ph} est l'énergie des phonons).

I.3.2.2 Absorption des porteurs libres (modèle de drude)

A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude.

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = (2 \pi c) / \omega_p \quad (I.6)$$

où : c : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité.

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ϵ du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\epsilon = (n - i k)^2 \quad (I.7)$$

Les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k. Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au dessus de la valeur critique ($\omega < \omega_p$ ou $\lambda > \lambda_p$), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour $\omega < \omega_p$. Pour $\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$, la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite.

I.4. Oxyde de cuivre

Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, alors que dans des circonstances spéciales, certains composés de trivalent sont également rapportés. Il a été montré que ce cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre. Cependant, seule la phase oxyde de cuivre (CuO) est signalée comme matériau sensible aux gaz et présente un certain nombre de propriétés intéressantes [10].

Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite (Cu_4O_3), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de CuO et Cu_2O . D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [11]

I.4.1 Propriétés chimiques :

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu facilement en chauffant de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou du cuivre dans l'air à 1273-1373 K presque, l'oxyde cuivrique est formé comme suit:

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO.

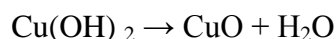


Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu₂O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc... [11]

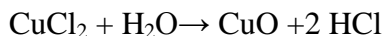
Mais dans la méthode industrielle il est préparé en chauffant le minerai de malachite, CuO est produit selon la réaction ci-dessous:



Obtention de l'Oxyde de Cuivre II (CuO) à partir de l'Hydroxyde de Cuivre: En chauffant de l'Hydroxyde de Cuivre, on peut obtenir de l'Oxyde de Cuivre II avec une pureté plus élevée. Le chauffage de l'Hydroxyde de Cuivre provoque une déshydratation qui permet d'obtenir de l'Oxyde de Cuivre II suivant la réaction chimique suivante [11]:



Obtention de l'Oxyde de Cuivre II à partir de chlorure de Cuivre suivant la réaction chimique suivante [12] :



I.4.2. Propriétés physiques :

Tableau I.4: Propriétés physiques du CuO [10]

Noms chimiques	Oxyde de cuivre (II) Oxyde cuivrique Monoxyde de cuivre Oxyde de cuivre (CuO)
forme	minérale est appelé "ténorite"
Apparence	poudre noire
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Masse moléculaire	79.55 g / mol
Densité	$\rho = 6,32 \text{ g / cm}^3$
Permittivité relative	12
Point de fusion	1134 ° C
semi-conducteur	Type p [12]
bande d'énergie interdite	directe de 1,9~ 2,1 eV [12]
Mobilité des trous	0.1-10(cm ² /V.s) [13]

I.4.3. Propriétés structurales :

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa Structure monoclinique [14] plus compliquée. La cellule monoclinique (groupe spatial C2/c) contient quatre molécules CuO, comme le montre la figure I.1. La coordination des atomes est que chaque atome a quatre voisins les plus proches de l'autre. Par exemple, dans le plan (110) (comme le montre la figure I.1), chaque atome de Cu (les grandes sphères turquoise) est lié à quatre atomes O les plus proches au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. Alors que, chaque atome O (les petites sphères rouges) est coordonné à quatre atomes de Cu sous la forme d'un désordre tétraèdre [6]. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I.1). La structure cristalline originale de CuO a été déterminée par Tunnel en 1933 et a ensuite été sophistiquée par des méthodes monocristallines de rayons X en 1970 [15].

Dans (Fig. I.2) la structure cristalline de CuO est représentée par une cellule unitaire

On dit que la croissance de la couche mince est fortement liée aux conditions de dépôt et à la méthode utilisée, où la validité de la parole est prouvée à travers le passé, dont certains sont mentionnés :

- Ooi et al [16] ont étudié l'effet du pourcentage d'oxygène sur les propriétés structurelles des couches minces d'oxyde cuprique (CuO) et ont trouvé trois différentes phases de couches minces d'oxyde de cuivre, à savoir : Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO. L'apparition de ces phases dépend fortement du pourcentage d'oxygène. Comme on peut le voir, à un plus faible pourcentage d'oxygène, des couches minces Cu_2O avec la structure cubique sont déposés et avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène des couches minces CuO pur avec la structure monoclinique sont élaborés.

- Ezenwa a déposé des couches minces de CuO par dépôt en bain chimique, il a trouvé que la température de recuit a un fort effet sur les propriétés structurelles des films déposés. L'augmentation de la température de recuit de 300 à 400 ° C entraîne le changement des phases et de la structure d'un mélange de phases Cu_2O et CuO à la formation de la phase CuO pure [10]. La même observation est trouvée pour les couches minces de CuO élaborées avec la méthode sol-gel [17].

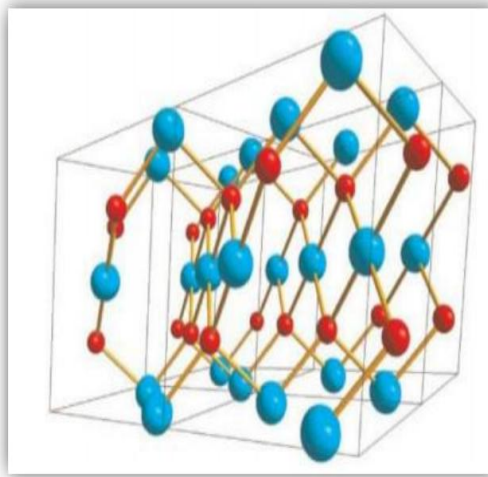


Figure I.1 : Structure cristalline de CuO (quatre cellules unitaires) [6].

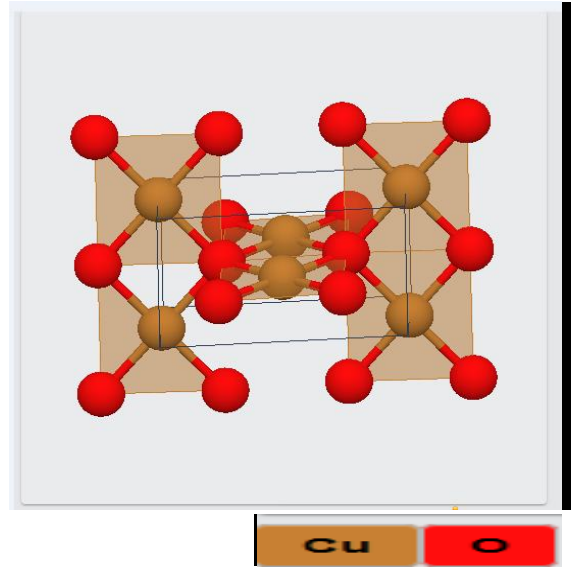


Figure I.2 : Structure cristalline de CuO une cellule unitaire [18]

Tableau I.5 : Croissance cristalline pour les couches minces de CuO élaborée par diverses techniques de dépôt [10].

Méthode de dépôt	Paramètre	Phase actuelle	Plan (hkl)
Pulvérisation RF réactive	Pourcentage d'oxygène		
	10 %	Cu ₂ O	(111) (200)
	20 %	Cu ₄ O ₃	(202)
	30 %	CuO	(-111)
	40 %	CuO	(-111)
bain chimique (CBD)	Température de recuit		
	non recuit	Cu ₂ O	(111)(200)(220)
	300 °C	CuO and Cu ₂ O	(111)(200)(220)
Sol-gel	Température de recuit		
	300 °C	Cu ₂ O	(200) (110)
	400 °C	CuO	(111) (002)
électrodéposition	Température du bain		
	45°C	CuO	(-111) (200)
	60°C	CuO	(220) (311)
	75°C	CuO	(222)
	90°C	CuO	

Les constantes de réseau et d'autres propriétés cristallographiques sont énumérées au tableau I.6.

Tableau I.6: Propriétés cristallographiques de CuO [15].

Groupe spatial	C2/c
Cellule d'unité	a = 4.6837 Å b = 3.4226 Å c = 5.1288 Å $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
Volume cellulaire	81.08 Å ³
Contenu cellulaire	4 [CuO]
Distances	
Cu-O	1.96 Å
Cu-Cu	2.62 Å
O-O	2.90 Å

I.4.4. Propriétés optiques de CuO:

Les propriétés optiques sont des paramètres importants pour les couches minces destinés aux dispositifs optoélectroniques. L'importance des propriétés optiques CuO provenant de leurs applications utiles en tant que couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite l'obtention d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire [10].

Les propriétés optiques sont également modifiées par les conditions de préparation. Indépendamment de la technique de dépôt, les films minces CuO ont une transparence comprise entre 0 et 80% [10].

L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,90 et 3 selon la méthode de dépôt et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [10].

- Gulen et al [19] ont également trouvé une augmentation de la transmittance des films avec l'augmentation des concentrations de dopage de Mn pour les films de CuO préparés par la méthode Silar. Ils ont trouvé que la transmittance augmentait rapidement de 10 à 80% avec la variation de la concentration de dopage Mn de 1 à 5% atomique.

- Une diminution de la transmittance avec diverses concentrations de précurseurs a été observée par R.Shabu et al [20]. Dans les couches minces de CuO préparées par la technique de pyrolyse par pulvérisation, la diminution de la transmittance des films déposés est probablement due à l'augmentation de la molarité de la solution. Mais en même temps, ils ont remarqué une augmentation de l'épaisseur du film qui peut être la principale raison de la diminution de la transmittance.

- Pour les couches minces de CuO déposées par l'électrodéposition, Dhanasekaran et al ont trouvé des valeurs d'indice de réfraction entre 2 et 3,5 lorsque la température du bain varie de 30 ° C à 90 ° C [21].

- Une augmentation de l'épaisseur du film conduit à la formation de films plus denses résultant en une augmentation de l'indice de réfraction comme a conclu Akaltun [22].

I.4.5 Propriétés électriques de CuO:

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre [11]. Les propriétés électriques du CuO pur sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants, comme les lacunes de cuivre et / ou d'oxygène. Il est bien connu que les lacunes en cuivre sont les défauts les plus dominants dans un oxyde cuprique non stœchiométrique en raison de la volatilité du cuivre. En effet, les lacunes en cuivre donnent lieu à des niveaux d'accepteurs peu profonds justes au-dessus de la bande de valence, ce qui conduit à un comportement de type p [10]. Il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 eV à 2 eV. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. En outre, par calcul au moyen de la DFT, on trouve que le CuO possède un gap indirect entre les points Γ (0 0 0) et C ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). La Figure I. 3 représente la structure de bande

électronique et la densité des états de CuO [10].

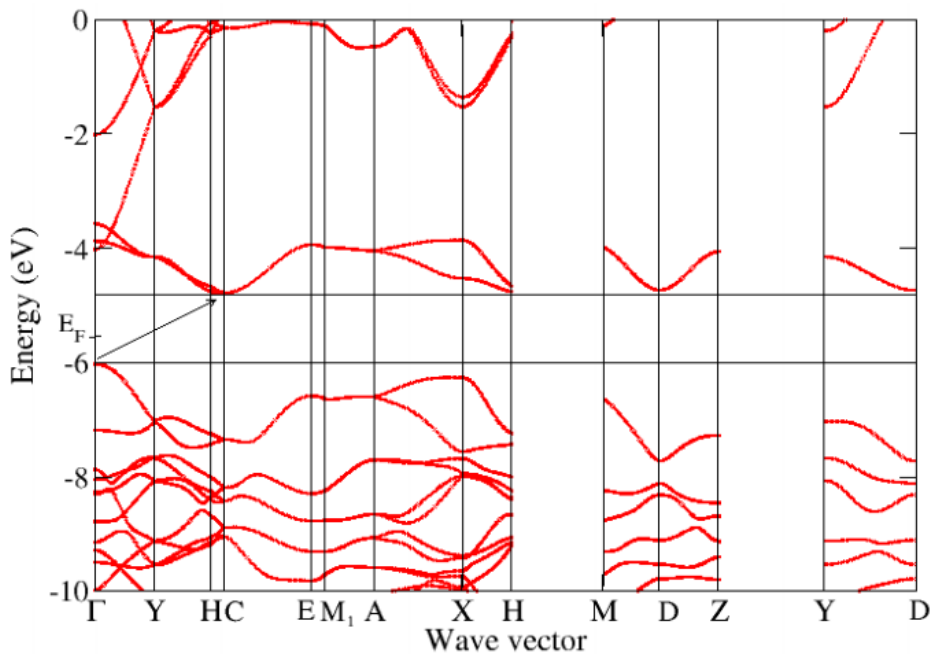


Figure I.3 : Structure de bande électronique et la densité des états de CuO calculés par la DFT (logiciel Siesta) [11]

Ce matériau qui présente une faible résistivité (de l'ordre de 0.05 Ω .cm) est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de 0,60 μ B [11].

I.5. Le choix de CuO :

Nous avons choisi dans notre étude l'oxyde de cuivre parce qu'il a des caractéristiques passionnantes, telle que l'abondance de ses composants dans la nature sa non-toxicité ainsi

que l'inhibition chimique, et il a été utilisé dans de nombreuses applications telles que les détecteurs ou les piles au lithium, et en particulier la cellule solaire.

I.6. Les applications des couches minces d'oxyde de cuivre:

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie nous allons présenter les principales utilisations des couches minces d'oxyde de cuivre.

I.6.1. Les photodétecteurs et les cellules solaires :

Il est certainement inutile de rappeler l'importance donnée aujourd'hui au développement des sources d'énergie renouvelable. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui suscite un vif intérêt. L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue utilisable. Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lorsque la première est mise en contact avec la deuxième les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que celle dopée p devient chargée négativement, il se crée alors un champ électrique, ce qui forme ce qu'on appelle une jonction p-n. L'ajout de contacts métallique sur les deux zones n et p forme une diode [3].

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, puis chacun fait passer un électron de bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairage, les photons vont générer des paires électrons trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électricité. Dans ce contexte, des chercheurs ont piégé des nano-fils dans des écarts de microélectrodes, utilisés comme des détecteurs UV. Ces photodétecteurs étaient remarquablement très sensibles à la lumière UV, même au-dessous du seuil de 10 nW/cm^2 [3].

Pour le cas des cellules solaires, la principale limitation est le coût du principal composant qu'est le silicium. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de cuivre CuO à cause de l'abondance naturelle de ses constituants, le faible coût de fabrication, sa stabilité et sa nature non toxique [3]. Une couche mince de CuO est candidat potentiel comme couche absorbante en raison de sa conduction de type p, bande interdite directe au-dessus de 1,4 eV spectre et coefficient d'absorption élevé dans le visible. L'efficacité de conversion théorique maximale des cellules solaires à base de CuO est d'environ 31%. De nombreux efforts ont été déployés pour fabriquer des cellules solaires en utilisant un oxyde actif comme couche active prometteuse en utilisant diverses techniques de dépôt telles que: électrodéposition, pulvérisation RF, sol-gel, et évaporation plasma.

L'efficacité des cellules solaires est également affectée par le type de la couche de fenêtre utilisée: ZnO, Cu₂O, ZnO: Sn. De nombreuses études visent à améliorer l'efficacité des cellules solaires en contrôlant les propriétés optiques et chimiques de la couche tampon.

Omayio et autres [8], ont fabriqué une cellule solaire à hétérojonction p-CuO / n-ZnO: Sn en utilisant un système d'enrobage sous vide, ils ont trouvé une efficacité solaire de conversion égale à 0,232% Ils ont démontré que la couche tampon ZnO dopée avec Sn améliore l'efficacité des cellules solaires.

L'effet du matériau de contact métallique sur la caractéristique photovoltaïque de la cellule solaire p-CuO / n-Si fabriquée par la technique de pulvérisation RF a également été rapporté. Ils ont conclu que pour les cellules solaires à base de CuO, l'utilisation du cuivre (Cu) comme contact avant atteint un rendement de conversion de 0,1%. Cependant, l'utilisation de l'aluminium (Al) comme contact frontal améliore l'efficacité de la cellule à 1,3%. De plus, l'utilisation de Cu comme couche intermédiaire entre le contact d'Al et la couche de CuO améliore considérablement l'efficacité de la cellule [10].

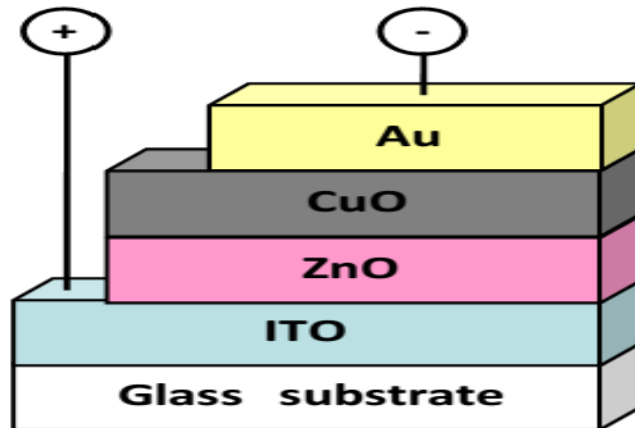


Figure I.3 : coupe transversale de cellules solaires en couches minces verre / ITO / ZnO / CuO.

I.6.2. Détecteurs de gaz :

Les détecteurs de gaz ont été mis au point de façon continue au cours des dernières décennies en raison de l'industrialisation croissante. En 1953, Brattain et Bardeen[23] découvrent que l'adsorption de gaz sur un semi-conducteur produit un changement dans la conductance électrique de son matériau. Le premier capteur de gaz disponible sur le marché a été introduit en 1968 par Taguchi [24] pour la détection des hydrocarbures. Depuis, des détecteurs de gaz ont été utilisés pour surveiller la pollution environnementale, la sécurité intérieure.....etc[21]

Pour de tels capteurs de gaz, le mécanisme de détection le plus largement accepté peut être expliqué par le changement de résistance, qui est causé par la réaction de surface lors de l'exposition à différentes atmosphères gazeuses, et cela est lié à leur composition, taille cristalline, et la structure Au cours des 60 dernières années, les mécanismes de détection de gaz ont été étudiés en fonction de divers matériaux (n-type, p-type), plusieurs techniques de

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO.

mesure, telles que: modulation thermique statique et dynamique, effets dopants, microstructures et nanostructures, etc. CuO est l'oxyde de cuivre le plus largement étudié en termes d'applications de détection. Il convient de souligner que Cu_2O et Cu_2O_3 ne sont pas des matériaux stables et ne peuvent être considérés comme des matériaux possibles pour des applications de détection de gaz. CuO est un semi-conducteur type p typique, et il a de nombreuses propriétés remarquables, par exemple: activité catalytique, propriétés optoélectroniques, grande stabilité, facilité d'accès et activité antibactérienne. CuO a une grande absorption du spectre solaire et peut donc être utilisé comme un matériau d'absorption idéal dans les cellules solaires parce que son bord d'absorption optique allant de 1,2 à 1,9 eV a une bonne correspondance avec le spectre solaire. De plus, les résultats ont montré que le CuO est stable sous l'exposition à divers gaz, et des changements relativement faibles de la résistivité de base ont été observés. Par conséquent, il a été utilisé dans diverses applications, notamment les cellules à énergie solaire, l'optoélectronique, la catalyse et les biocapteurs [25].

Références Bibliographiques :

- [1] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmuim (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de master, Université Mentouri-constantine (2009).
- [2] L. Mimoune , Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques ,mémoire de mastèr, Université Mohamed Kheider- Biskra (2018-2019).
- [3] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2015).
- [4] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation infra Rouge pour applications photovoltaïques, Thèse Doctorat de l'école nationale. Supérieure d'arts et métiers Paris Tech d'Angers(2009).
- [5] H.Kawazoe et al o,P-Type Electrical Conduction in Transparent Films of CuAlO_2 , vol.389,1997
- [6] S. Hettal, Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray, mémoire de master , Université Mohamed Khider -Biskra (2016-2017).
- [7] A.Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructure de films ZnO obtenus par ablation laser,Mémoire de Magistère, Université Mentouri-constantine Algérie (2010).
- [8] H. Hosono et al ,P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , Nature,389(1997) 939-942
- [9] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(2008).
- [10] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018).
- [11] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage (2013).
- [12] Kirdous Arezki, Bouchekhchchoukh Athmane, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre: application electrocatalytique sur l'acide, mémoire de master, université A. mira-Bejaïa (2012).
- [13] A.Gul , "ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications", Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 2012.
- [14] [12] M. Sara, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO_4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, magister en physique, Université Mentouri- constantine (2015).

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les oxydes métalliques, les oxydes transparents conducteurs et les couches minces de CuO.

- [15] F. CHAFI, Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Rabat (2017).
- [16] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 140 (2013) 243-248
- [17] Sekhar C. Ray , Preparation of copper oxide thin film by the sol gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ,68 (2001) 307-312
- [18] <https://materialsproject.org/materials/mp-704645/#>
- [19] Y. Gülen et al, Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method, *ceramics International*, 39 (2013) 6475–6480
- [20] R.Shabu et al, Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications, *Materials Research Bulletin* 68(2015)1–8
- [21] V. Dhanasekaran et al , Electrochemical deposition and characterization of cupric oxide thinfilms, *Thin Solid Films* ,520 (2012) 6608–6613
- [22] Y. Akaltun , Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films* ,594 Part A (2015) 30-34
- [23] H.Brattain, Surface Properties of Germanium, *The Bell system technical journal*, XXXII (january1953)
- [24] Naoyoshi Taguchi et al, GAS DETECTING DEVICE, United States Patent office (1970) , 3695848
- [25] Artur Raydosz, The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications. *Coatings* 2018, 8, 425.

Chapitre II

Techniques Dépositions et de Caractérisations
des couches minces de CuO

Dans ce chapitre on va citer les principales méthodes de déposition des couches minces et précisément celles des couches minces en oxyde de cuivre CuO et nous portons un intérêt particulier à la technique spray pyrolyse qui a été utilisée dans notre élaboration, et aussi les méthodes de caractérisations.

II.1. Techniques de déposition des couches minces de CuO :

Généralement les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux groupes basés sur la nature du processus physique et chimique de déposition.

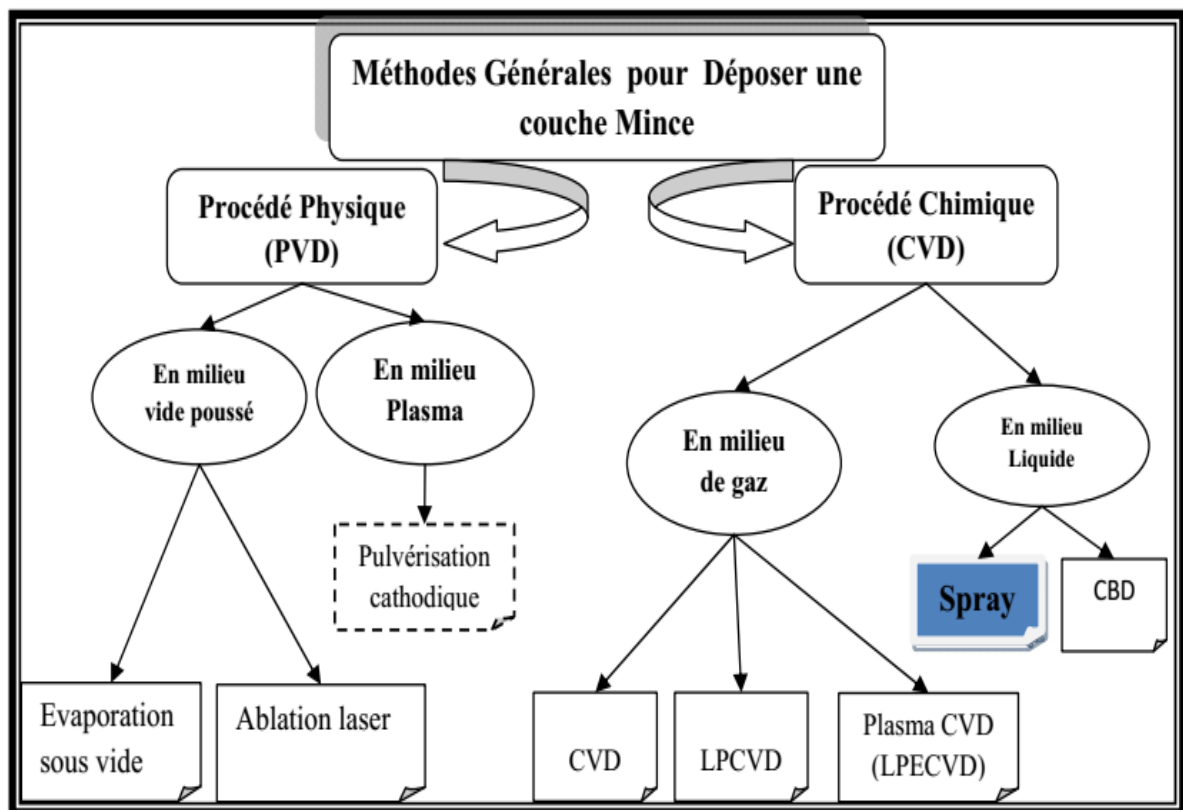


Figure II.1 : Techniques de dépôt des couches minces

Les couches minces en CuO sont réalisées par plusieurs méthodes de dépôts due à la variété des applications de ces couches minces .nous allons expliciter ci-dessous quelques méthodes de déposition

II.1.1 .Dépositions physiques en phase vapeur (PVD)

Le procédé PVD (déposition physique en phase vapeur, en français) est un procédé de déposition dans lequel les atomes ou molécules d'un matériau qui peut être un métal, un alliage, etc. vont former des couches minces avec des propriétés particulières sur les pièces à recouvrir. Cette méthode de déposition est une technique en voie sèche qui évite les rejets polluants. Les dépôts sous vide sont encore en plein essor et font l'objet de nombreuses recherches.les procédés par PVD regroupent essentiellement l'évaporation sous vide, l'ablation laser, et la pulvérisation cathodique. Toutes ces techniques ont le même principe qui peuvent être résumé en trois étapes fondamentales :

- La production de la vapeur des espèces à déposer dans la source.
- Le transport des espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- La condensation de ces espèces à la surface de substrat et la croissance du couche mince

II.1.1.1. L'évaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est une technique très utilisée pour l'obtention de couches minces. Le principe est de produire des vapeurs de divers métaux, puis de transporter ces vapeurs sous vide et de les déposer sur un substrat où elles se condensent. la température nécessaire pour l'évaporation est fournie par la source d'évaporation. La chaleur d'évaporation est obtenue dans ce cas par effet Joule par le passage d'un fort courant a travers la source. La qualité des dépôts obtenus par cette technique dépend de plusieurs paramètres. En effet la qualité du vide influe sur la trajectoire des atomes qui s'évaporent, plus le nombre de collisions que subissent ces atomes est grand plus l'homogénéité du film est moindre (Figure II.2). La formation d'un film mince sur un substrat solide commence lorsque les atomes de la vapeur entrent en interaction avec le substrat et forment des agrégats stables. La formation de ces derniers dépend de beaucoup de paramètres tels que la nature du matériau à évaporer, du substrat, de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation [1].

Des couches minces d'oxyde de cuivre ont été déposées par évaporation thermique de poudre d'oxyde cuivreux (Cu_2O). Des travaux antérieurs sur des films minces d'oxyde de cuivre évaporé thermiquement a été principalement réalisée par évaporation de cuivre pur dans une atmosphère d'oxygène [2].

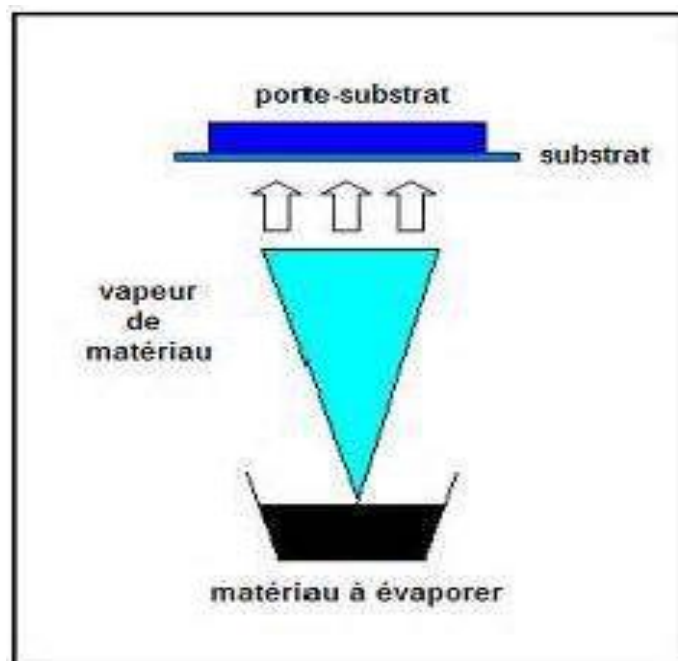


Figure II.2 : Schéma du principe de l'évaporation sous vide [3]

II.1.1.2. L'ablation laser (dépôt laser pulsé: PLD) :

La méthode de l'ablation laser dite PLD (Pulsed Laser Deposition) (figure II.3) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat, ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda=0.193 \mu\text{m}$) à l'infrarouge ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$).

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent varier d'un travail à un autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, on constate que, lors de l'utilisation d'un même type de laser, les conditions de dépôt sont assez proches [3].

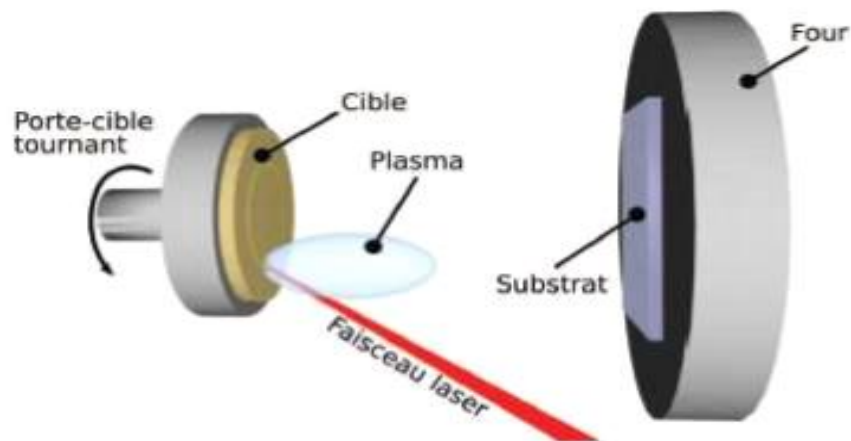


Figure II.3 : Schéma du principe de la technique Ablation laser [4]

II.1.1.3. La pulvérisation cathodique:

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge lumineuse. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat [5].

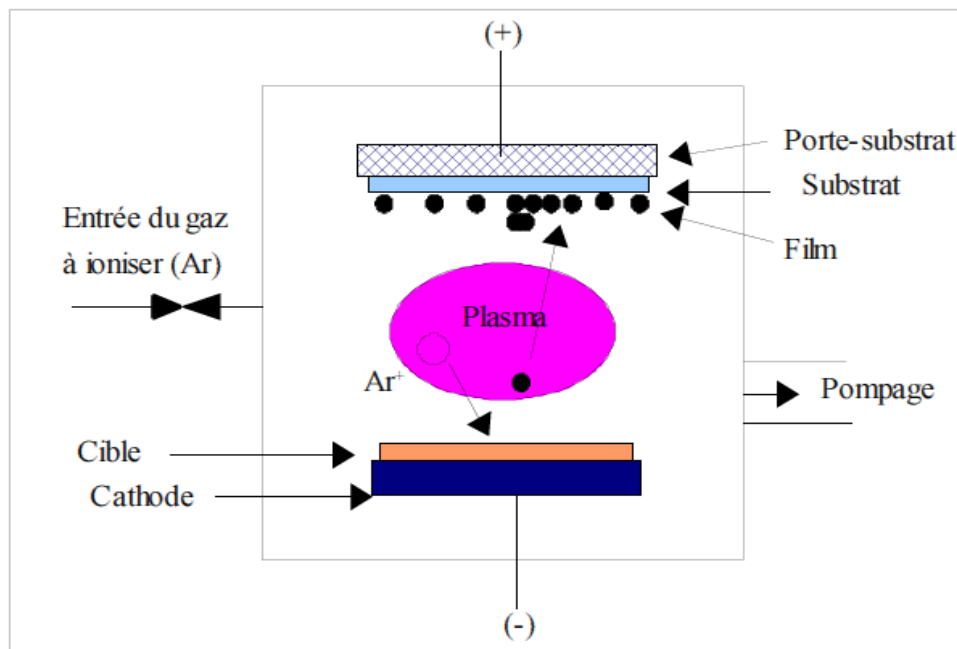


Figure II.4 : Schéma du principe de la Pulvérisation cathodique diode [6]

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la nature de la cible on distingue les modes suivants:

Pulvérisation par diode DC : la tension appliquée est continue, elle est adaptée pour la déposition des conducteurs.

Pulvérisation par diode RF : la tension appliquée est alternative (radiofréquence), elle est adaptée pour la déposition des isolants.

Pulvérisation Magnétron : Création d'un confinement magnétique par des aimants permanents distribués autour de la chambre, pour augmenter le rendement de l'ionisation [7].

II.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction [3].

Le procédé de déposition CVD activé thermiquement peut se résumer dans les étapes suivantes :

- Transportation du ou des espèces réactives en phase gazeuse vers le substrat.

- Adsorption des réactives sur la surface solide du substrat.
- Réaction en phase adsorbée, nucléation et croissance de la couche mince.
- Désorption des produits volatils secondaire de la réaction.
- Transportation des produits gazeux pour l'évacuation [7].

II.1.2.1. Le Sol-Gel :

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution, à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution [3].

On peut faire cette déposition par deux méthodes (figure II.5) :

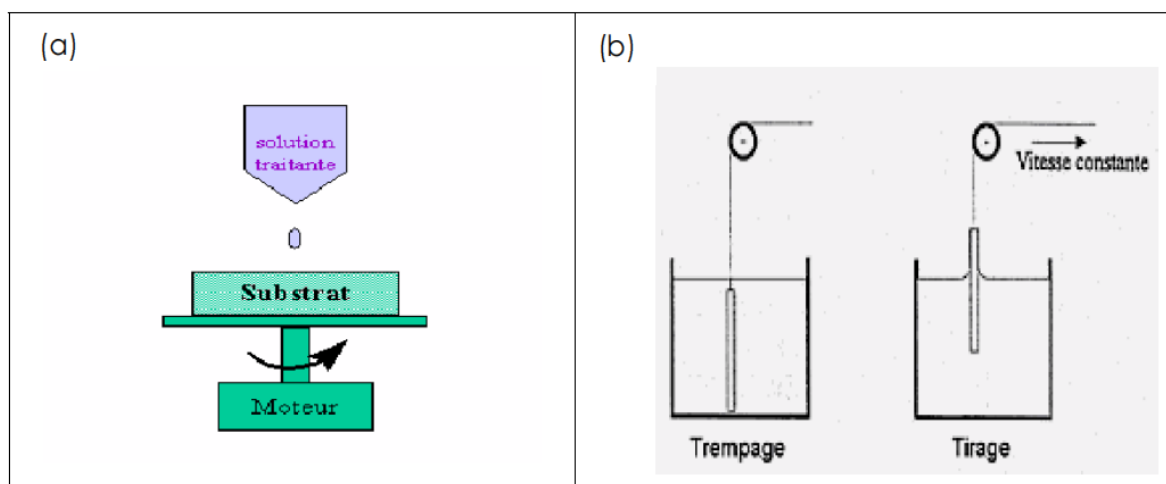


Figure II.5 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating [6].

-La méthode spin-coating ou centrifugation : dans un substrat rotatif par une tournette on verse le gel(ou le sol) pour le déposé, sous l'action de force centrifugeuse l'excès du liquide est éjecté. L'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de rotation du substrat et du temps de déposition [8].

- La méthode dip-coating ou trempé : On trempe un substrat dans la solution à déposer, puis on le retire avec une vitesse constante qui contrôle l'épaisseur de la couche mince déposée [9].

II.1.2.2. Le spray pyrolyse

II.1.2.2.1. Définition :

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz (spray pneumatique) ou en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique (spray ultrasonique). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt [3]. [10] Cette technique est utilisée dans la préparation des couches minces dense ou poreux, la production des poudres et les multicouches. Par contre aux autres techniques de déposition elle présente l'avantage d'être très simple, peu coûteuse, facile pour la préparation de couches minces avec différentes compositions, et permet surtout d'obtenir des couches de grande surface, donc elle est très sollicitée à l'échelle industrielle, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince [10],[11].

II.1.2.2.2. Le montage expérimental utilisé :

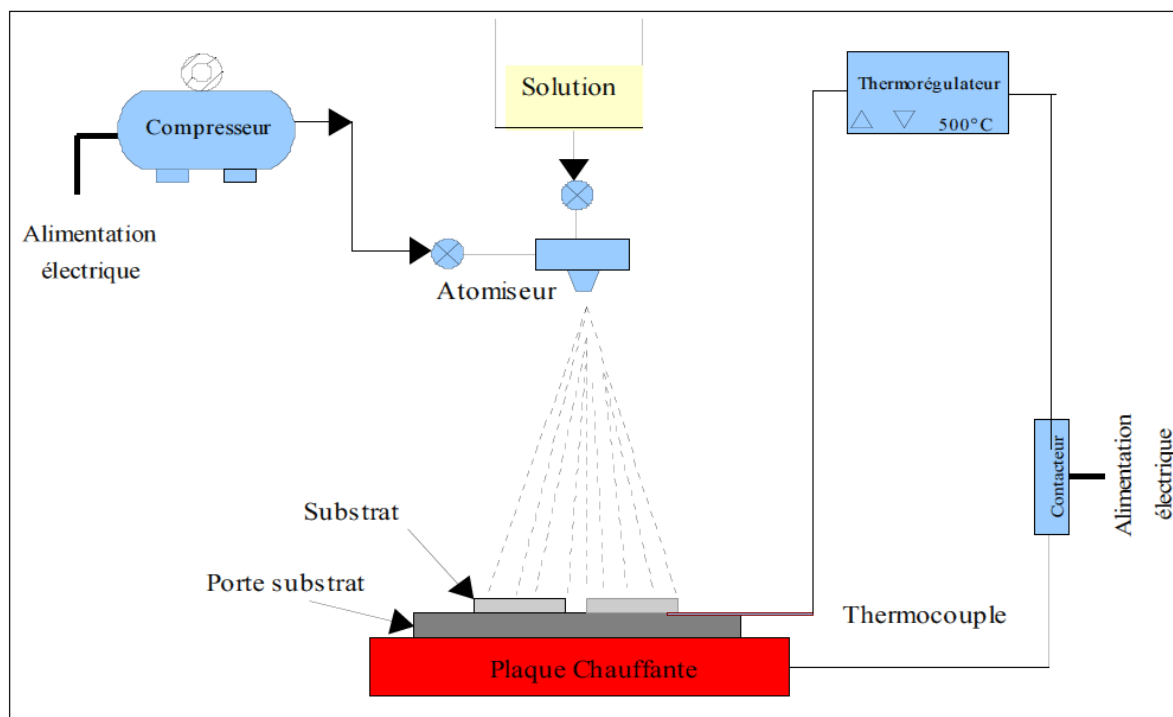


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental de la technique spray pyrolyse pneumatique

Les principaux éléments du montage sont :

- Le compresseur : pour comprimer le gaz porteur (sous une pression contrôlable), qui assure l'arrivée des gouttelettes générées par l'atomiseur vers le substrat.
- L'atomiseur : transforme la solution du départ sous l'effet de la pression en jet de gouttelettes.
- L'enceinte de la solution : en générale sous forme cylindrique, étanche et calorifugée : ayant deux ports : le premier lié au compresseur et le deuxième lié à l'atomiseur. On la place souvent sur un élévateur qui aide à contrôler la distance atomiseur-substrat.
- Le porte substrat : formé par une plaque chauffante munie d'un thermocouple et un contrôleur de température.
- Le chronomètre : pour définir le temps de la déposition.

II.1.2.2.3. Principe du procédé :

Le principe général du procédé spray pyrolyse est résumé dans les étapes suivantes :

1- La préparation de la solution dépend de la couche mince voulue. Comme précurseur, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs, et on dissout le précurseur dans un dissolvant comme l'eau distillée ou l'alcool. On peut ajouter par fois dans la solution de base une petite quantité d'acide pour avoir des solutions homogènes, ou bien la préchauffer pour accélérer la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

2- Échauffement du substrat pour permettre l'activation de la réaction chimique entre les composés.

3- La Pulvérisation est la vaporisation puis projection des composés réactifs de la solution de départ à l'aide d'un atomiseur. Il y a deux méthodes de pulvérisation : la pulvérisation pneumatique (production des gouttelettes par un gaz comprimé), et la pulvérisation ultrasonore (production des gouttelettes par des ondes ultrasonique)

4- la transportation des gouttelettes générées par l'atomiseur dans l'air ou bien dans une enceinte sous vide vers le substrat chauffé. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu' O_2 pour CuO.

5- La déposition de la couche mince se produit dans la technique CVD classique si la température de substrat chauffé dans des conditions expérimentales appropriées, provoque l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent [6].

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [6]:

- changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat

- changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique
- changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

II.1.2.2.4. La décomposition des gouttelettes de la solution précurseur :

La décomposition des gouttelettes dépend de la température de substrat, ce qui a mené Spitz et Viguié [11] à proposer les différents modes motionnés dans la figure II.7 :

- ✓ Processus A : à basse température, la gouttelette est directement projetée sur le substrat et s'étale pour se décomposer après l'évaporation du solvant.
- ✓ Processus B : le solvant s'évapore complètement à température élevée et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition et les réactions chimiques se produisent sans passer par la phase gazeuse.
- ✓ Processus C : à température plus élevée, le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne le substrat pour donner des précipités, qui à leur tour fondent et se vaporisent sans décomposition. La vapeur atteint le substrat chaud, s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit de la même manière que dans les procédés CVD.
- ✓ Processus D : à température très élevée, les vapeurs formées à proximité du porte substrat donnent lieu à une nucléation homogène pour former des fines particules solides qui se déposent sur le substrat.

Les processus A et D donnent lieux à des films poreux avec une très faible adhésion au substrat tandis que le processus C tend à produire des films denses avec une bonne adhésion, ce qui est très recherché dans les films minces [11].

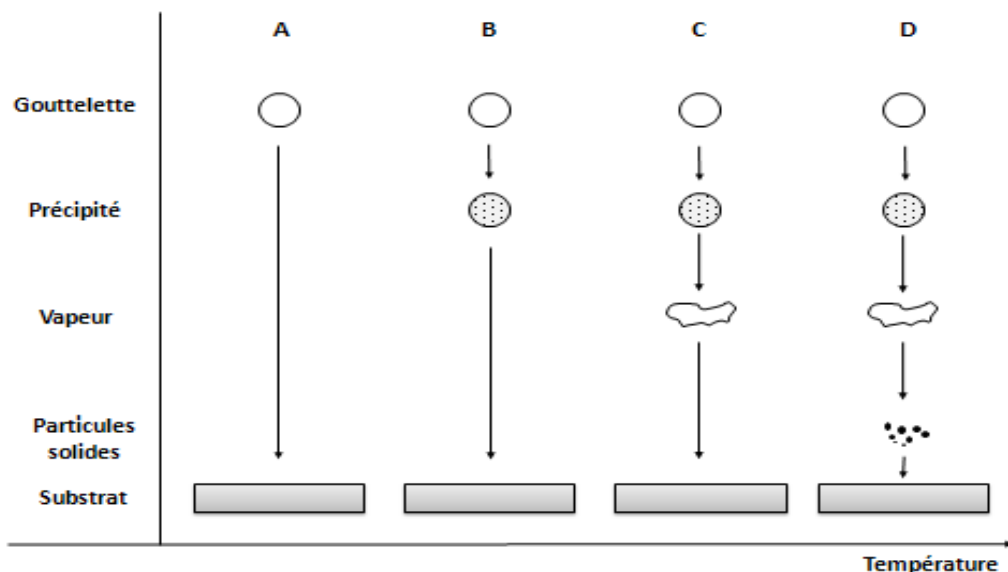


Figure II.7 : Les différents processus de décomposition du spray avec l'augmentation de la température du substrat [13].

II.2. Méthodes de caractérisation des couches minces

II.2.1. Caractérisation structurales et morphologiques :

II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant d'apporter des renseignements sur la structure cristallographique d'un matériau [1]. Cette technique est simple, qui fournit le moyen de l'identification : des différentes phases et leur distributions dans l'échantillon, la texture, l'évaluation de la taille moyennes des cristallites, le stress interne etc. Les rayons X sont des rayons électromagnétiques avec une longueur d'onde entre 0.5 et 50 Å comparable aux distances de séparation atomique [14].

Le principe de cette technique d'analyse (figure II.8) est d'envoyer un faisceau de rayons X émis par une source, sur l'échantillon à analyser sous un angle θ et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme [6].

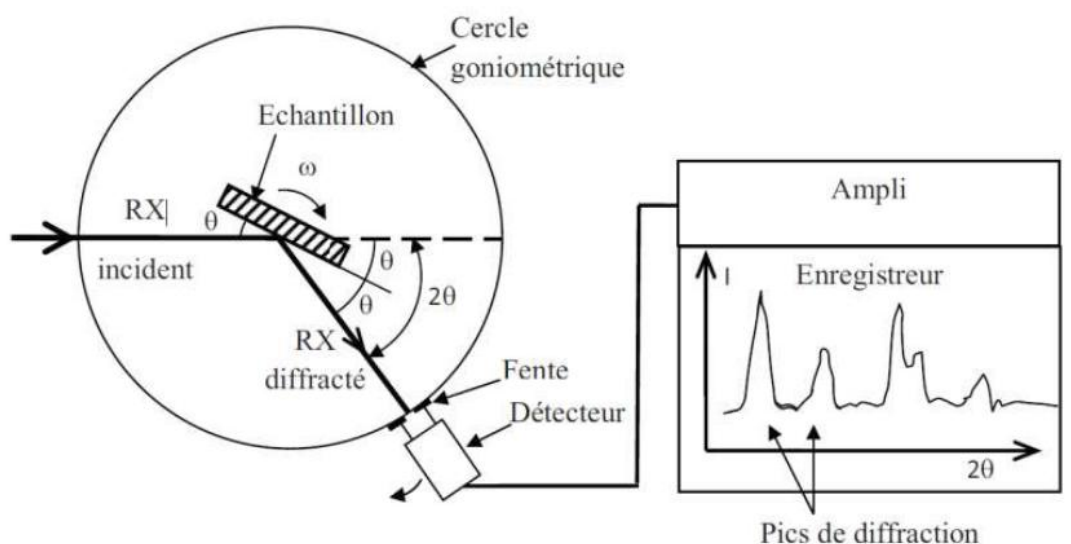


Figure II.8 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [10].

Le diffractomètre est utilisé en mode θ - 2θ . Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. La condition de diffraction se traduit par la loi de Bragg-Brentano. [3]

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{II.1}$$

Avec θ_{hkl} l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl), d_{hkl} la distance inter réticulaire entre les plans diffractant, λ la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de la diffraction.

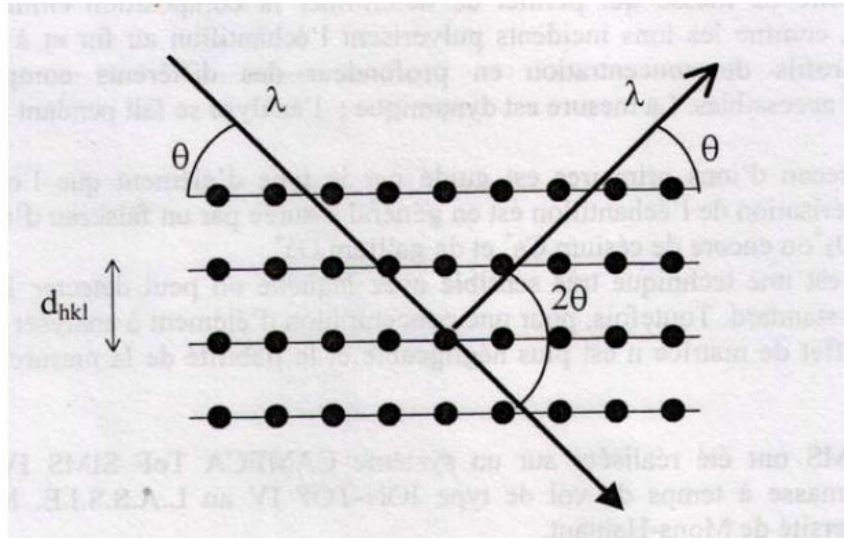


Figure II.9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

L'analyse des spectres de rayons X permet :

- 1-L'identification des composés et des phases établies par la comparaison des valeurs d_{hkl} (distance inter-réticulaires) et I_{hkl} (intensité) obtenue par DRX à celles des références JCPDS.
- 2-L'évaluation des paramètres de maille du réseau cristallin obtenues (a, b et c qui s'exprime à partir des distances d_{hkl} pour un système de réseau défini), par leurs comparaison avec les valeurs théoriques des références JCPDS ; afin d'avoir des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.
- 3- La mesure de la largeur de mi-hauteur $\beta = \Delta. (2\theta)$ montré dans la Figure II.10, des pics les plus intenses pour estimer la taille moyenne des cristallites D par la formules de Scherrer.

$$D = \frac{0.9. \lambda}{\beta. \cos \theta} \quad \text{II. 2}$$

Où D :La taille moyenne de cristallite (nm ou Å^0), λ est la longueur d'onde des rayons X utilisées, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

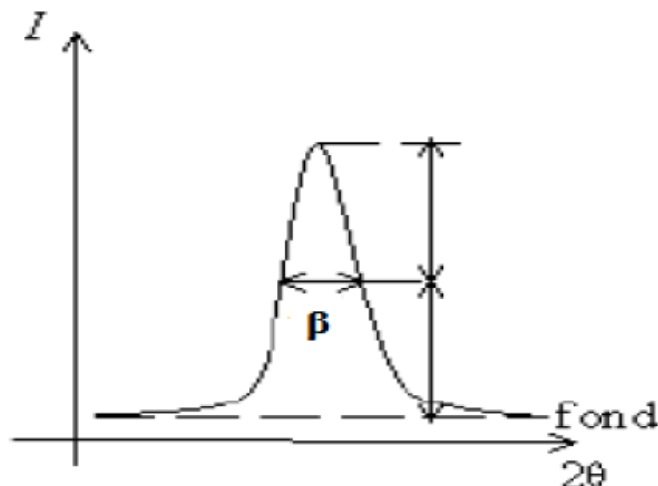


Figure II.10 : La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [15].

4- la détermination de la déformation ε par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{(\beta \cdot \cos\theta)}{4} \quad \text{II. 3}$$

Dans notre travail nous avons utilisés un appareillage du type Rigaku-MiniFlex 600 du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) à l'université de Biskra, les rayons ont été produit à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 15 mA.

II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'étude de la morphologie et la composition de la surface des couches minces. Cette technique ne nécessite pas une préparation de l'échantillon lors de la caractérisation. Cependant, l'échantillon doit être conducteur car les électrons ont une charge qui doit s'écouler à la terre. Pour les couches minces isolantes, la métallisation est nécessaire. La microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électron très fin accéléré par une anticathode qui balaye rectangulairement point par point la surface de l'échantillon observé à l'aide de deux bobines (Lentilles magnétiques). L'image de chaque point balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon). Un détecteur approprié est nécessaire à l'analyse de ces particules. L'image est réalisée par :

- Des électrons secondaires libérés par les atomes de l'échantillon. Cette émission de faible énergie renseigne sur la topographie de surface.
- Des électrons rétrodiffusés appartenant au faisceau incident et ayant subi des chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie proche permet d'obtenir un contraste de nature chimique du matériau analysé [16].

Le schéma de principe du microscope électronique à balayage est montré sur la (figure II.11).

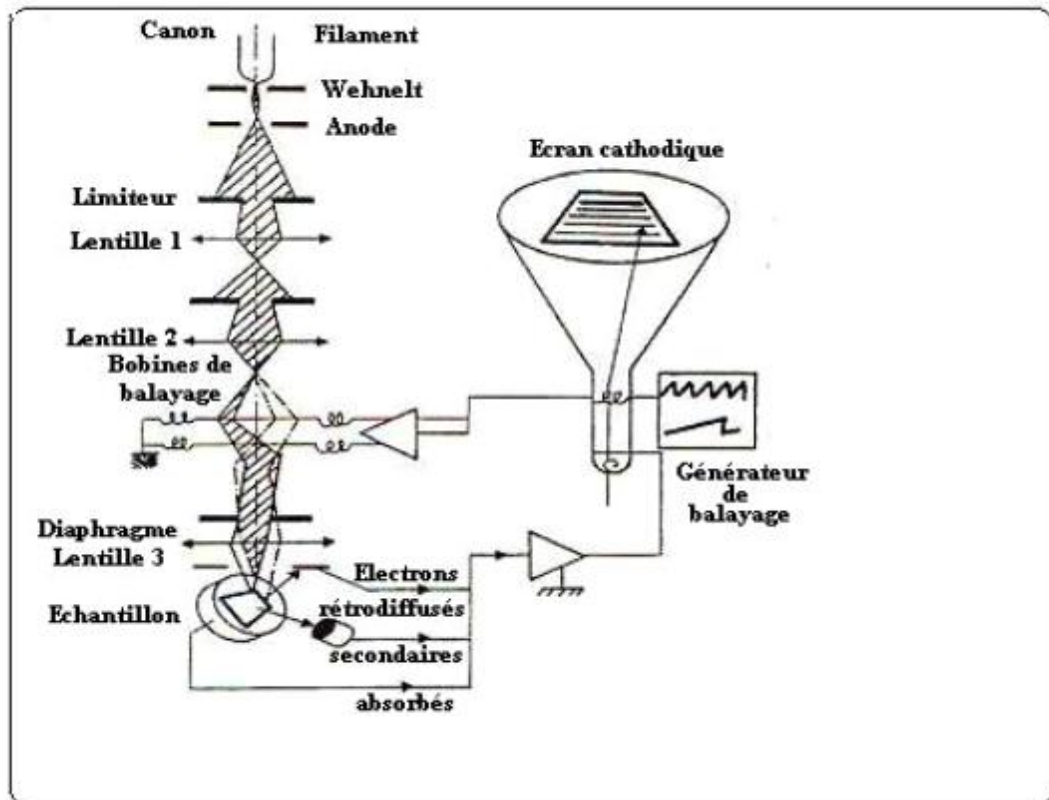


Figure II.11: Schéma de principe du microscope électronique à balayage [16].

II.2.2. Mesure de l'épaisseur : Méthode de la différence de la masse :

Dans l'investigation des propriétés de couches minces, l'épaisseur est la plus commun et important .parmi les différentes techniques utilisé dans l'estimation de l'épaisseur des couches minces : la méthode de la différence de la masse est la plus simple. On peut calculer l'épaisseur suivant cette simple relation :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad \text{II.4}$$

Où d : l'épaisseur, $\Delta m = m_2 - m_1$: La différence de la masse entre l'échantillon avant m_1 et après m_2 la déposition, ρ : La densité du matériau dans la forme bulk, m : la masse de la couche mince est mesuré utilisant une micro balance, A : La surface de la couche mince.

D'après la mesure de l'épaisseur, on peut calculer la vitesse de croissance (V_d) des couches minces déposées, selon la relation suivante :

$$V_d = d / t_d \quad \text{II.5}$$

Où V_d : La vitesse de déposition ou croissance, d : L'épaisseur de la couche mince, t_d : Le temps de déposition

II.2.3. Caractérisation Optiques

II.2.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule depuis un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (figure II.12) [3].

Dans notre cas on a utilisé le spectrophotomètre enregistreur du laboratoire de physique des couches minces et applications (Université de Biskra) de type JASCO V-770.

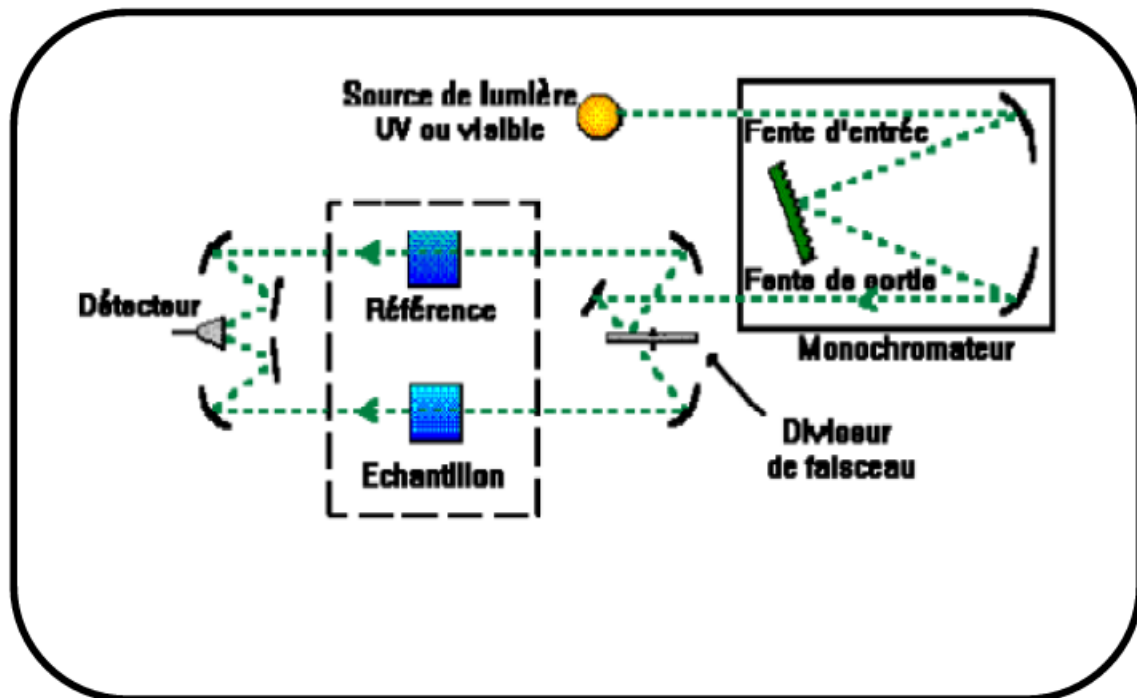


Figure II.12: Schéma de principe d'un spectrophotomètre [4] .

A partir de ces mesures on peut tracer les courbes de la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) d'où on peut déterminer plusieurs caractéristiques optiques telle que [17]:

- 1- **La largeur de la bande interdite (E_g)** : se déduit à partir de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$ qui est obtenue de transmission T, selon l'équation de Beer-Lambert [18]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad \text{II.6}$$

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln(100/T(\%)) \quad \text{II.7}$$

Où **T** : Transmission totale mesurée, et **d**: Épaisseur de l'échantillon.

L'absorption fondamentale, qui correspond à la transition électronique entre la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite E_g d'un semi-conducteur par la relation suivante :

$$(\alpha \cdot h\nu) = A (h\nu - E_g)^m \quad \text{II.8}$$

$$h\nu = 12400 / (\lambda) (\text{Å}^0) \quad \text{II.9}$$

Où **α** : Le coefficient d'absorption , **$h\nu$** : L'énergie des photons incidents, **A** et **m** : Constantes où **m** caractérise le type de transition optique et prend les valeurs 1/2 et 2 (1/2 pour les transitions directes permises où 2 pour les transitions indirectes autorisées).

En balayant tout le domaine d'énergie, le tracé de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E=h\nu$), et par la méthode d'extrapolation, l'intersection de la tangente avec l'axe des X (c'est-à-dire pour $(\alpha \cdot h\nu)^2=0$) [19], représente le gap optique E_g .

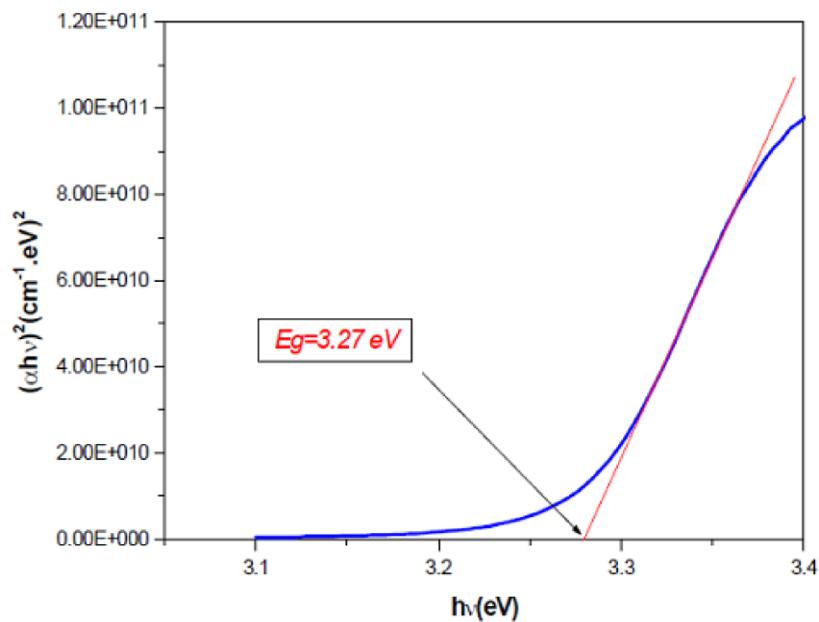


Figure II.13: Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc.

2- **L'énergie d'Urbach (E_{00})** : Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue D'urbach .D'après la loi d'urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [20]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp (h\nu / E_{00}) \quad \text{II.10}$$

Où α_0 : Constante.

On peut accéder la valeur de E_{00} , comme l'exemple de la figure II.14 :

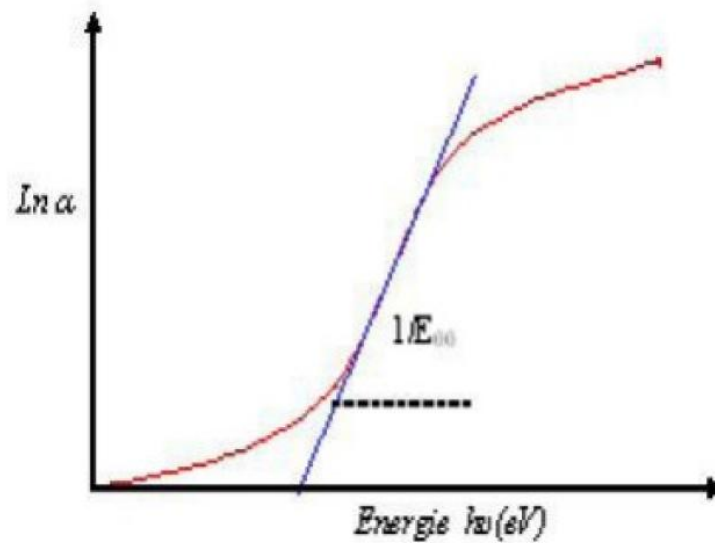


Figure II.14 : Détermination de l'énergie d'Urbach

II.2.4. Caractérisation électriques

II.2.4.1. La méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction [21]. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les points étant de 1 mm (figure II.15). Les deux points externes servent à l'injection d'un courant i , les deux autres servent à la prise de la chute de potentiel ΔV .

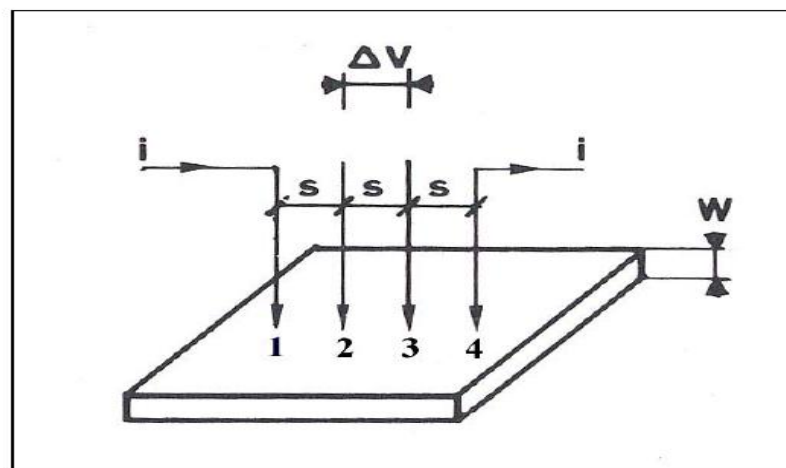


Figure II.15 : Méthode des quatre pointes.

La résistivité électrique est calculée d'après la relation suivante :

$$\rho = (\pi / \ln 2) d (\Delta V / i) = 4,53 d (\Delta V / i) \text{ (}\Omega\text{cm)} \quad \text{II.11}$$

$$\rho = 1 / \sigma \quad \text{II.12}$$

Chapitre II: Techniques de dépôts et de caractérisations des couches minces de CuO

Où ρ : Résistivité électrique (Ωcm), d : L'épaisseur de la couche mince, ΔV : Tension mesuré (V), i : Courant appliqué (A), σ : Conductivité électrique (Ωcm)⁻¹ ou bien (S/cm)

Tableau II.1: Propriétés typiques de CuO élaboré avec différentes méthodes.

Procédé	Epaisseur ou Vitesse de dépôt	Taille de cristallite (nm)	Transmission (%) UV-visible	Résistivité ρ ($\Omega\text{-cm}$)	Eg (eV)	Année	Référence
Sol-Gel dip-coating	-	-		-	2.10 eV (Cu ₂ O) 1.90 eV (Cu ₂ O)	2001	[22]
spray pyrolysis	-	84	-	-	1.84	2018	[23]
	1670 nm	17	-	0.0519	-	2013	[24]
	243 nm	31.20	Absorbants	242.71	2.02	2017	[15]
	163.3333 (nm/min)	17.3147		307.69	~1.43	2016	[25]
Pulvérisation magnétron DC	-	-		37.83	~2.06	2016	[26]
Ablation laser	-	-	40%-70%	-	1.7	2009	[27]

Références Bibliographiques :

- [1] S. Lamrani, 'Étude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodéposition', Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi ousou (2015-2016).
- [2] M.F. Al-Kuhaili, Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O), vacuum (2008) 623–629.
- [3] F. Kermiche, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri –Constantine (2015).
- [4] M. Kheloui, Elaboration de couches minces d'alumine par ablation laser et leurs caractérisations, mémoire de master, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes (2016).
- [5] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.
- [6] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(2008).
- [7] L. Mimoune , Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO₂ élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques ,mémoire de mastèr, Université Mohamed Kheider- Biskra (2018-2019).
- [8] F.C.Yong and N.S.Shiong, Sol-Gel Spin Coating Growth Of Gallium Nitride Thin Films A Simple Safe and Cheap Approach: Penerbit USM (**Universiti Sains Malaysia**), 2018.
- [9] M. A. Aegerter and M. Menning, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users: Springer US, 2004.
- [10] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2015).
- [11] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, mémoire de Magister, Université Mentouri – constantine (2005).
- [12] K. Baba, Développement et optimization du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc-Application aux cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Paris 13- France (2013).
- [14]Y. Benkhetta, Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra (2019).
- [15] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018).

Chapitre II: Techniques de dépôts et de caractérisations des couches minces de CuO

- [16] F. Cherrad, Elaboration des couches minces de Molybdène par voie électrolytique, caractérisation structurale et morphologique, Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar-Batna (2016).
- [17] Y. Goutel, Elaboration et Caractérisation des Couches minces d'Oxyde de nickel (NiO), mémoire de master, Université de Larbi Tébessi-Tébessa (2016).
- [18] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparés par Spray ultrasonique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri (2015).
- [19] D. Allouane, Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques, mémoire de Magister, Université Larbi Ben Mhidi-Oum Elbouaghi (2010).
- [20] A. Gahtar, 'Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique', Mémoire de magister, Centre Universitaire el oued (2010).
- [21] S. Dilmi et I. Tali, 'Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse', mémoire de master, Univ Mohamed Boudiaf - M'Sila (2017).
- [22] Sekhar C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307-312.
- [23] Soundararajan et al., Growth and characterization of spray pyrolysis via deposited Copper oxide thin film, Nanoscale Reports (2018) 9-12.
- [24] K. S. Wanjala et al., Optical and Electrical Characterization of CuO Thin Films as Absorber Material for Solar Cell Applications, American Journal of Condensed Matter Physics (2016) 1-6.
- [25] S. Hettal, Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray, mémoire de master, Université Mohamed Khider -Biskra (2016-2017).
- [26] M.T.S. Nair et al., Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, Applied Surface Science, 150 (1999) 143–151.
- [27] مسلم فاضل وهبة سلامة، دراسة الخصائص البصرية لاغشية اكاسيد النحاس محضرة بطريقة الترسيب بواسطة الليزر، مجلة جامعة النهريين (2019) 14- 19

Chapitre III

Elaborations, Caractérisation, Résultats et discussions

Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre CuO élaborées par la technique spray pyrolyse pneumatique les couches élaborées ont été caractérisés par différentes techniques tels que : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des couches minces, la diffraction des rayons X pour l'étude structurale (les paramètres structuraux ,la taille des grains et les déformations), la spectrophotométrie dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optique (la transmission, le gap optique et l'énergie d'Urbach,...),et la technique quatre pointes pour les mesures électrique.

III.1.Elaboration des couches mince en CuO par la technique spray pyrolyse

III.1.1. Choix et préparation du substrat

Le substrat choisi est un substrat en verre, pour les raisons suivantes :

- La transparence est nécessaire pour la caractérisation optique
- Il est isolant, par conséquent il permet d'effectuer des bonnes caractérisations électriques par la technique quatre pointes.
- Bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec la couche de CuO de manière à minimiser les contraintes thermique à l'interface couche- substrat
- Peu couteux

Les couches minces en CuO sont déposées sur un seul type de substrat en lame de verre rectangulaire, avec une surface de $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ découpés par un stylo à pointe en diamant et d'épaisseur égale presque à 1 mm.

Juste avant la déposition il faut nettoyer le substrat selon les étapes suivantes :

- Un bon rinçage à l'eau distillé
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Nettoyage a l'alcool pendant 5 min.
- Rinçage a l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage a l'aide d'un séchoir.

Ce nettoyage a pour raisons:

- Élimination les différentes contaminations de la surface : graisses, poussière, empreintes substance organiques et minérales qui empêchent des réactions et/ou des diffusions des atomes.
- Obtenir des couches minces relativement adhésives et homogènes.

Enfin, les substrats sont conservés dans des dossiers appropriés après le calcul du poids de chaque substrat et son enregistrement dans son propre presse-papiers.

III.1.2. Préparation des solutions

Pour la préparation des couches minces d'oxyde de cuivre CuO, nous avons utilisé le chlorure de cuivre hydraté (CuCl₂.2H₂O) comme source de cuivre que nous avons dissous dans 100 ml d'eau distillée (solvant) pour obtenir une solution homogène de 0.03 mol/litre.

Les différentes propriétés physico-chimiques d'élément utilisé à la préparation de nos échantillons sont récapitulées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de cuivre (II) hydraté

Nom	chlorure de cuivre hydraté
Formule chimique	CuCl ₂ . 2H ₂ O
Masse molaire (g /mol)	170.48
Apparence	Solide bleu vert
Masse volumique (g/cm³)	6.32

III.1.3. Calcul de la masse en fonction de la concentration :

Pour une concentration C on a :

$$C = n / V$$

Avec :

C : la concentration de la solution (mol/l).

n : Le nombre de mole (mole).

V : le volume du solvant (l).

$$n = m / M$$

m : la masse (g).

M : la masse molaire (g/mole).

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = m / (V*M)$$

$$m = C*V*M$$

III.1.4. Les conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de CuO sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les conditions expérimentales

Échantillon	Temps du dépôt (min)	Température du substrat(°c)	Volume (ml)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)
1	0.5	450	100	0.5	30
2	1				
3	2				
4	3				
5	4				
6	5				

III.1.5 Étapes d'élaboration des films de CuO :

Après avoir préparé à la fois le substrat et la solution, nous commençons directement le processus de dépôt en utilisant la technique de spray pneumatique. Cette dernière subit une série d'étapes:

- Le substrat doit être placé sur le support de substrat et chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts afin d'éviter le choc thermique des substrats.
- Après le chauffage, à l'aide d'un compresseur des fines gouttelettes sont pulvérisées sur le substrat chauffé ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, où le solvant s'évapore en raison de la température élevée et la couche de CuO se forme à la surface du substrat.

Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :

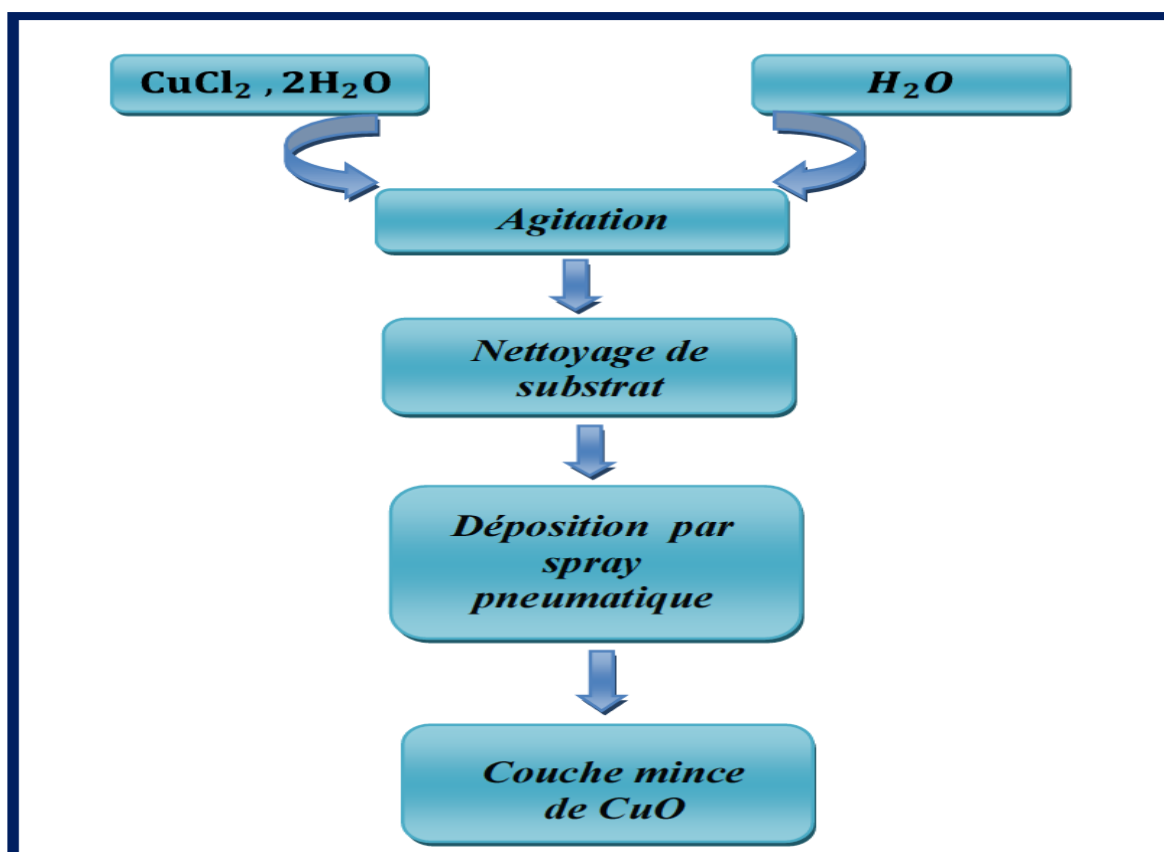


Figure III .1: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de CuO par spray

- À la fin du processus de dépôt, on arrête le processus de chauffage et on laisse le substrat se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, pour éviter les chocs thermiques susceptibles de briser le verre, puis retirés et pesés à nouveau.

Les couches élaborées sont de couleur marron de plus en plus foncées (moins transparentes) plus le temps du dépôt est élevée, comme le montre la figure III.2.

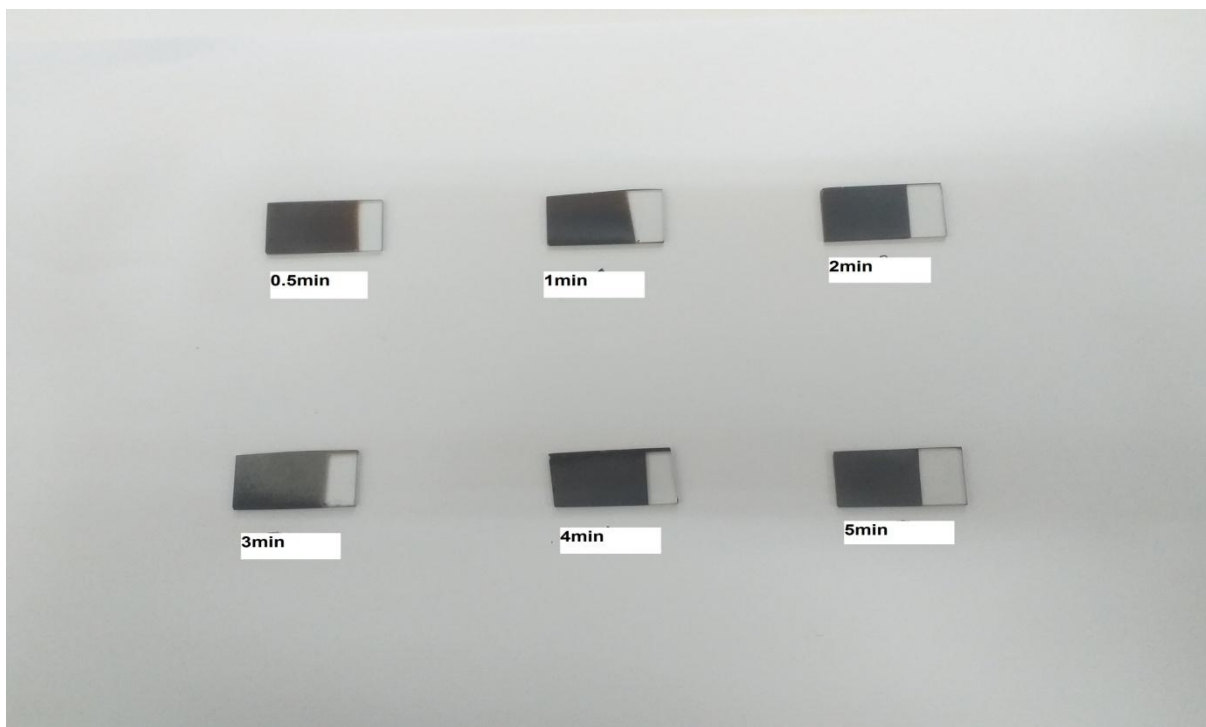


Figure III.2 : les échantillons de couches minces de CuO élaborés par Spray Pneumatique.

III.2. Caractérisation, résultats et discussion

III.2.1. Test d'adhérence

Il existe plusieurs façons de s'assurer qu'une couche mince est fermement fixée au substrat, on a utilisé la méthode du scotch test, qui a montré que nos films ont une bonne adhésion et ce qui permet la caractérisation par la suite.

III.2.2. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance

Dans cette étude, six échantillons de couches minces ont été élaborés par la technique spray pyrolyse à des différents temps du dépôts (t_d) 0.5 ,1 ,2 ,3 ,4 et 5 min.

On calcule l'épaisseur (d) de nos couches minces utilisant la méthode de la différence de la masse suivant la relation :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} = (m_2 - m_1) / \rho \cdot A$$

d : est l'épaisseur de la couche (nm).

m_2 : La masse de la lame après le dépôt.

m_1 : La masse de la lame avant le dépôt.

ρ : la densité du film.

A : la surface du substrat.

Puis on utilise la relation ci-dessous pour calculer la vitesse de croissance (V_d) :

$$V_d = d / t_d$$

Les détails de calcul sont présentés dans le tableau III.3, où $\rho = 6.32 \text{ g/cm}^3$ (densité de la couche mince).

Tableau III.3 : Différence de masse mesuré, épaisseurs et vitesses de croissance de chaque

$t_d(\text{min})$	$m_{1\text{moy}}(\text{g})$	$m_{2\text{moy}}(\text{g})$	$\Delta m \cdot 10^{-04}(\text{g})$	$d(\text{nm})$	$V_d(\text{nm/min})$
0,5	0,9428	0,9429	1,00	55,32442241	110,648845
1	0,9407	0,9409	2,40	132,7786138	132,778614
2	0,9308	0,9314	8,00	442,5953793	221,29769
3	0,9138	0,9153	15 ,00	829,8663362	276,622112
4	0,9205	0,9211	20,00	1106,488448	276,622112
5	0,9163	0,9197	34 ,00	1881,030362	376,206072

Sur la Figure III.3, nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches minces et la vitesse de dépôts en fonction du temps de dépôts.

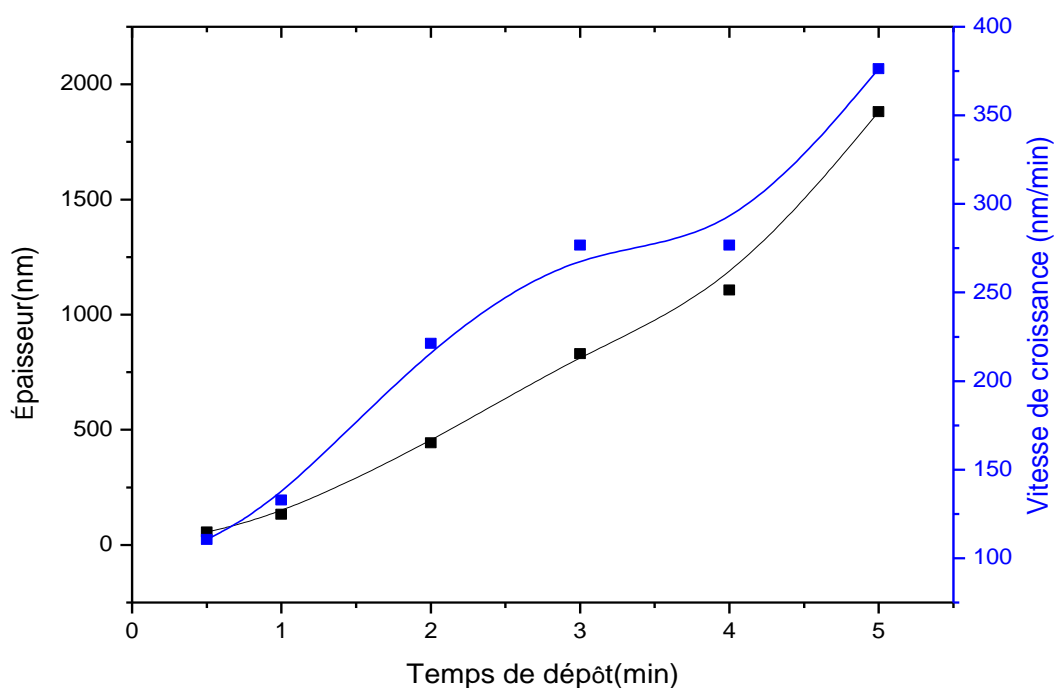


Figure III.3: variation de l'épaisseur et de la vitesse de dépôts en fonction de temps de dépôts.

Comme on peut le voir, le comportement de l'épaisseur et la vitesse de croissance sont similaires. Généralement l'épaisseur augmente avec le temps de dépôts car en effet avec l'augmentation du temps de dépôts il ya a plus de matière qui contribue à la formation du film. Cependant on note que le temps 0.5 min est critique, il correspond à la plus faible épaisseur. La cinétique de formation des films minces est gouvernée par la réaction en surface et le flux des espèces formant les films à basse temps de dépôts, la quantité de Cu arrivant est réduite les films sont peu denses, par contre à forte temps de dépôts le flux des atomes Cu est plus important ce qui a pour conséquence une vitesse de croissance élevée et un film plus épais.

III.2.3. Propriétés morphologiques:

III.2.3.1. La morphologie des couches de CuO :

Nous avons analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) la morphologie de surface des couches déposées à différents temps de dépôt. Le microscope électronique à balayage (MEB) est couplé à un système d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) qui permet de déterminer la composition chimique des échantillons.

Les images de la morphologie de la surface des échantillons préparés à différents temps de dépôt (2 et 4 min), obtenues par le MEB dans l'échelle de 2 μm sont représentées dans la figure III.4.

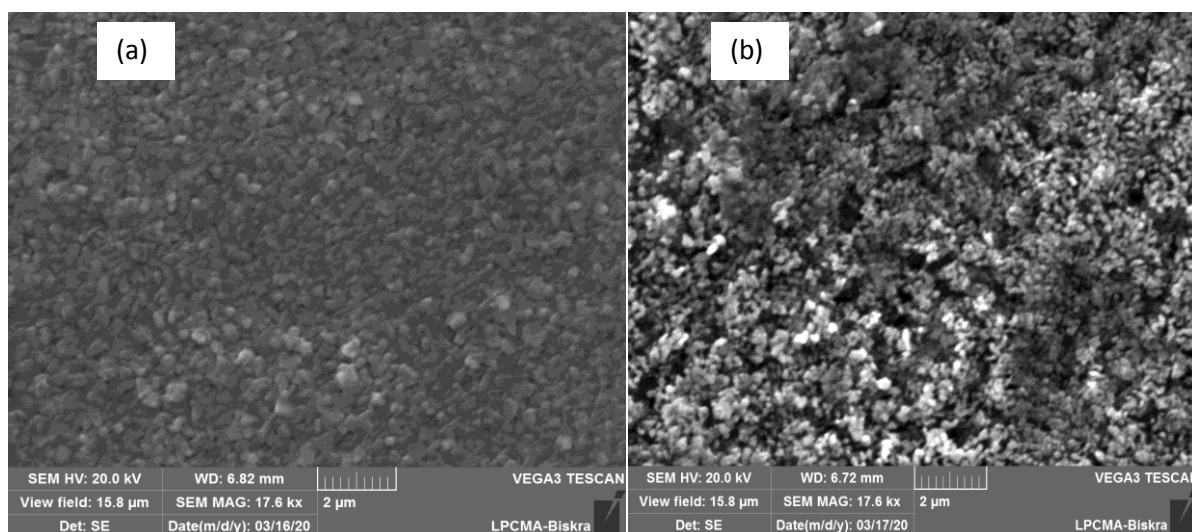


Figure III . 4: Image MEB de la couche mince élaborée à : a) $t_d=2$ min et b) $t_d=4$ min

Les images MEB montrent que les couches sont homogènes, et la surface ne présente pas de fissurations, des défauts ou des zones non couvertes qui peuvent être expliqués par la croissance complète.

III.2.3.2. Analyse EDS :

Le spectre EDS de la composition chimique de la couche déposée à 4 min est représenté sur la figure III.5. Là où l'on note la présence des pics caractéristiques des éléments fondamentaux O et Cu. Les autres éléments détectés sous forme de traces, avec de faibles quantités, sont le Si et Ca qui appartiennent au substrat de verre.

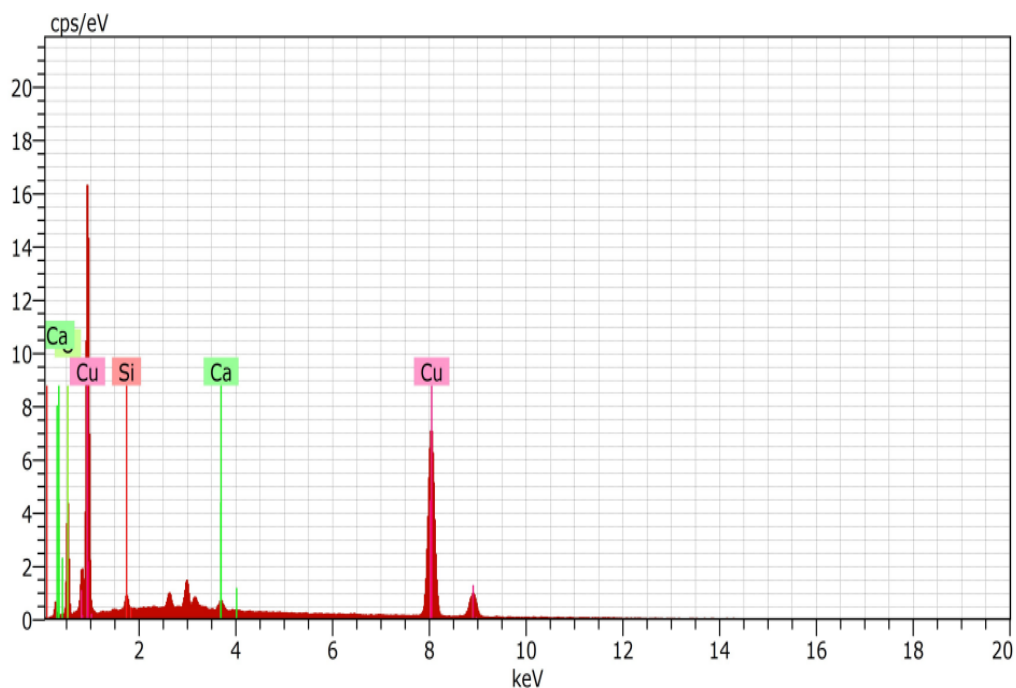


Figure III.5: spectres EDS des couches de CuO à temps de dépôt ($t_d = 4$ min)

III.2.4. Propriétés structurales :

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches mince de CuO sont présentés dans la Figure III.6.

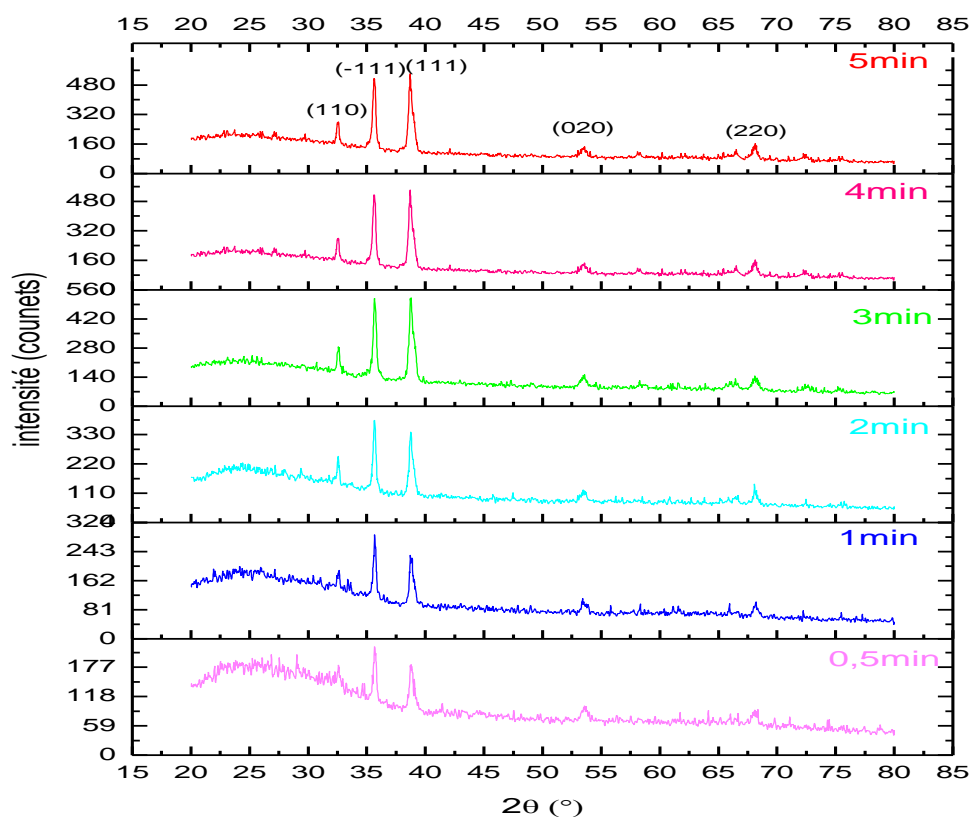


Figure III.6: Spectres de diffraction des rayons X des films de CuO à différents temps de dépôts.

La figure III.6 montre que le temps de dépôt joue un rôle significatif dans les propriétés structurales des couches minces en CuO. Il est clair que tous les films présentent de nombreux pics de diffraction indiquant que les films de CuO sont polycristallins à nature cristallisée dans la phase monoclinique ayant une symétrie du group d'espace (C_2/c), et ce par comparaison avec la base de données (carte JCPDS N° : 001-1117, figure III.7).

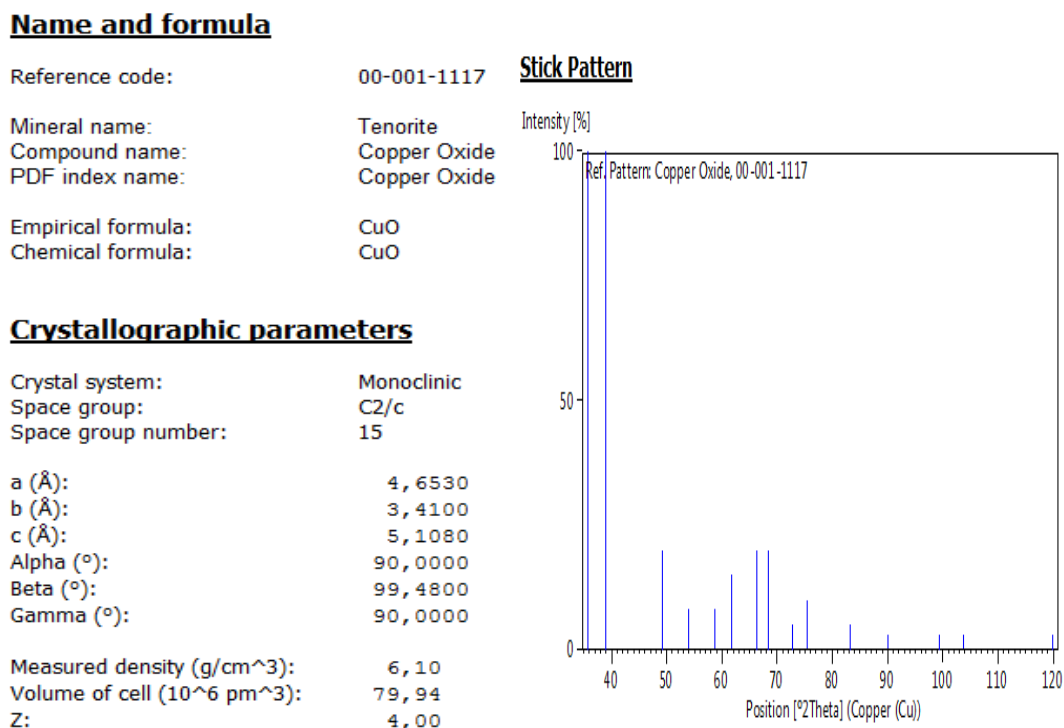


Figure III.7: Carte JCPDS N° : 001-1117

On remarque que tous les pics obtenus correspondent à la phase monoclinique du CuO aussi nous pouvons déduire que la couche préparée est pure et ne présente pas d'autres phases ni des impuretés comme le Cu₂O ou le Cu₄O₃.

Les deux pics les plus intenses, situés aux positions de diffractions $2\theta=35,70^\circ$ et $2\theta=38,74^\circ$ correspondent aux plans (-111) et (111) respectivement, présentent les orientations préférentielles ce qui correspond à la densité élevée des atomes dans les plans (111) et (-111), par conséquent, l'énergie de surface de ces plans était la plus faible. Où les atomes de films qui se sont déposés plus tard s'arrangeront dans la direction de la plus faible énergie pour libérer son excès d'énergie et d'atteindre l'état stable.

L'intensité du pic, la cristallinité de l'échantillon, dépend de l'épaisseur des films affectés par le temps de dépôts. Lorsque l'épaisseur des films augmente, l'intensité des pics de rayons X augment ainsi que la cristallinité des films à été améliorée, ceci est dû à la quantité de la matière qui diffracte.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" des films.

La taille des cristallites à été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics, en utilisant la formule de Scherrer.

La taille des cristallites et la déformation sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4: L'angle de Bragg, les directions (hkl), la taille des cristallites 'D' et la déformation 'ε' des couches minces élaborées à différents temps de dépôt.

t_d (min)	2Théta (°)	(h k l)	β (°)	D (nm)	D_{moy} (nm)	Déformation $\epsilon \times 10^{-3}$	$\epsilon_{moy} \times 10^{-3}$
0,5	35,7066	-111	0,22845	64,073	44,144	0,541436	0,987
	38,7418	111	0,37883	24,215		1,432637	
1	35,7091	-111	0,23793	61,402	42,549	0,564992	1,0145
	38,6916	111	0,38173	23,697		1,463958	
2	35,6639	-111	0,24619	61,498	42,514	0,564107	1,0192
	38,7312	111	0,38868	23,530		1,47434	
3	35,6574	-111	0,26699	57,0072	38,836	0,608544	1,1437
	38,7524	111	0,44528	20,665		1,678784	
4	35,7127	-111	0,267	54,565	37,370	0,635779	1,1776
	38,6674	111	0,44548	20,175		1,71951	
5	35,6838	-111	0,26558	56,107	37,903	0,618311	1,1897
	38,7092	111	0,46142	19,699		1,761074	

La figure III.8, présente la variation de la taille des cristallites et la déformation de nos échantillons en fonction de temps de dépôt.

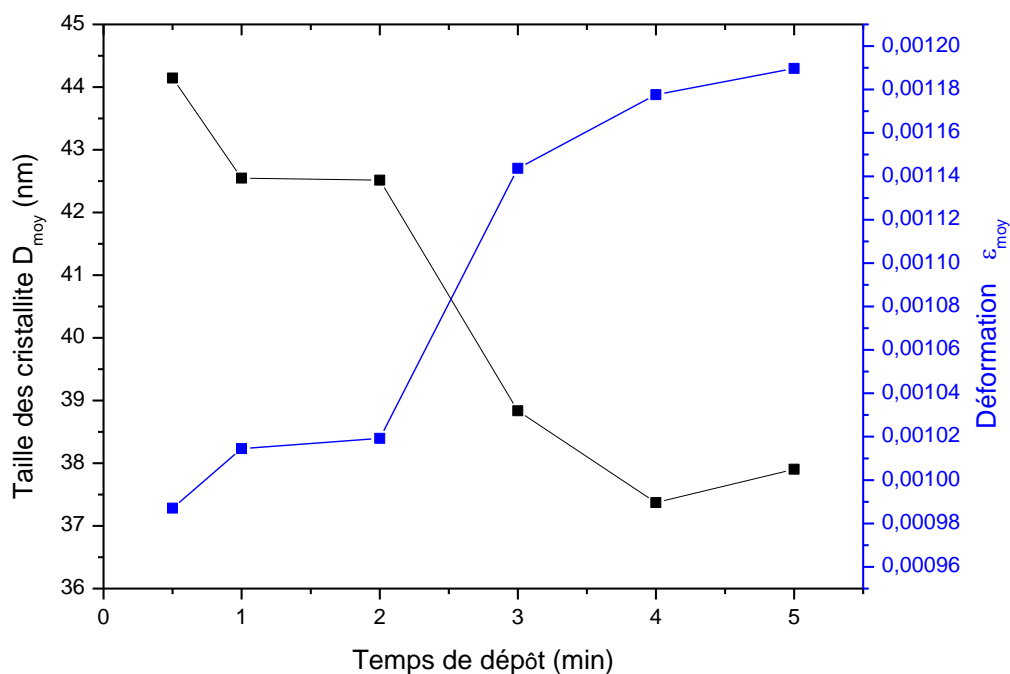


Figure III.8: Variation de la taille des cristallites et la déformation en fonction de temps de dépôt.

À partir de la figure III.8, on remarque une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de temps de dépôt, ceci est peut être dû à l'augmentation de la vitesse de croissance.

Les valeurs de la taille des cristallites de nos films varient entre 37,37 et 44,14 nm, ces valeurs sont similaires à celles trouvées par S. Derkaoui [1], Soundararajan et al [2] et K. S. Wanjala et al [3].

Sur la même figure nous avons rapporté l'évolution de déformation en fonction de temps de dépôt. On remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des cristallites, où autant qu'il y a une diminution dans la taille des grains, il y aura une augmentation dans la déformation, et ça dû par l'augmentation des joints des grains.

III.2.5. Propriétés Optiques:

Les propriétés optiques des films CuO ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (JASCO V-770 LPCMA- Univ-Biskra) à double faisceau piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 1200 nm. La figure III.9, présente la variation de la transmission des films de CuO en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôts (de 0.5 à 5 min).

En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

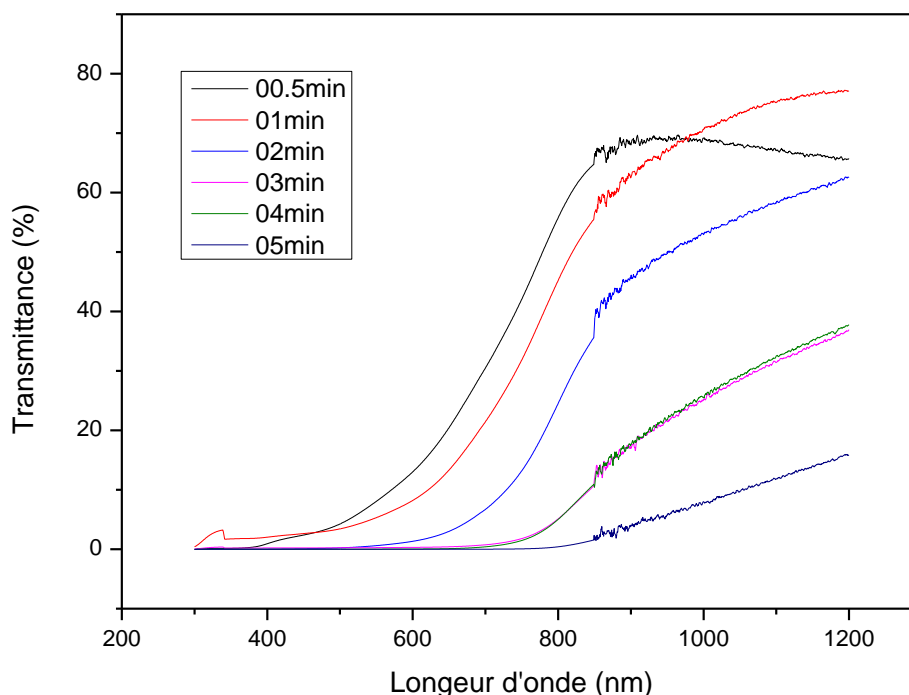


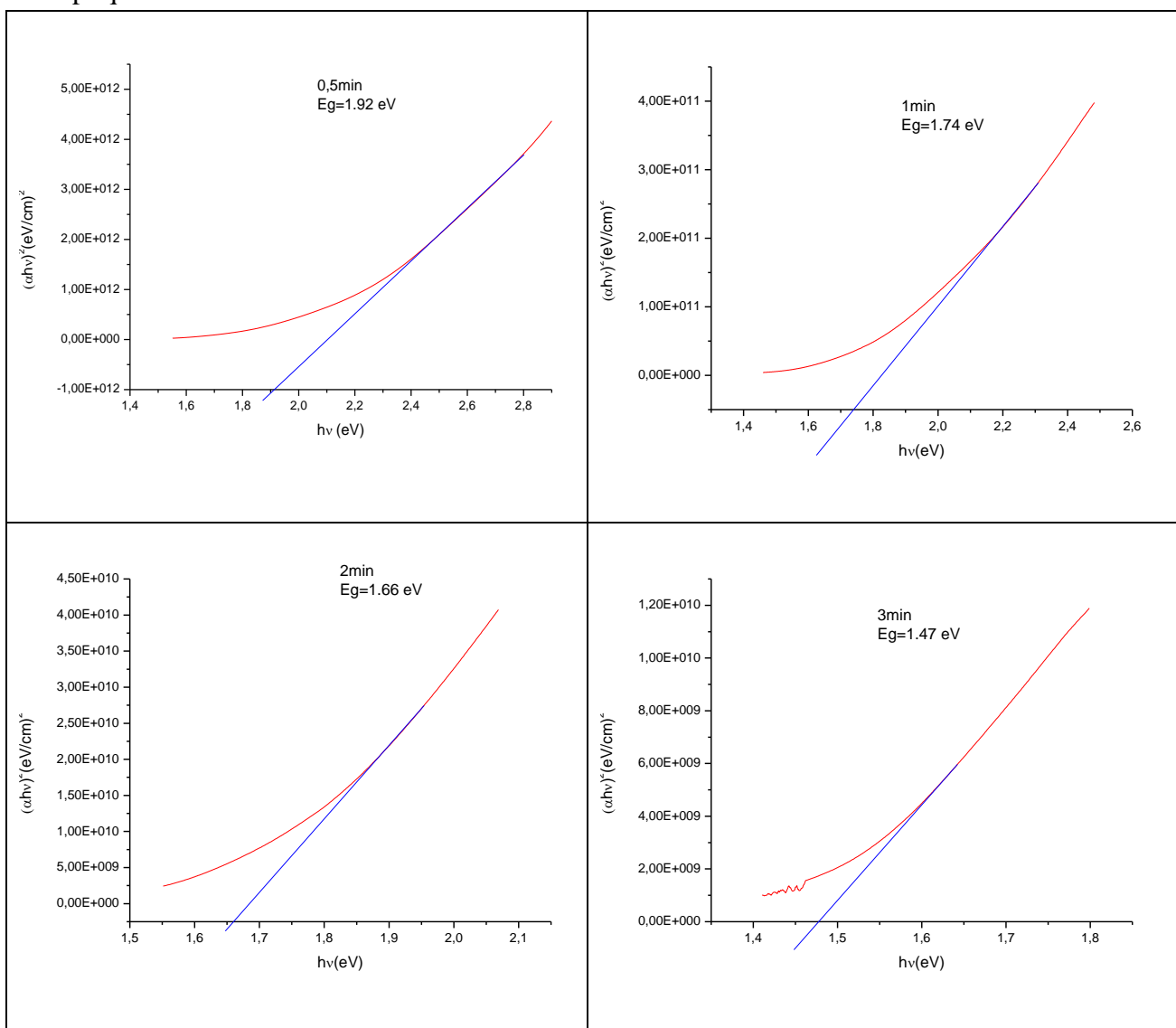
Figure III.9: Spectres de la transmittance des films de CuO en fonction de longueur d'onde préparés à différentes de temps de dépôt.

A partir des spectres de transmittance dans la région UV-visible-NIR des films de CuO préparés, nous pouvons diviser le spectre en:

Une région dans l'UV-visible où les films absorbent toute la lumière et une région dans le NIR où la transmittance des films est comprise entre 0 et 77 %. On peut voir que lorsque le temps de dépôts augmente, la transmittance diminue, ce comportement peut être dû à l'augmentation de l'épaisseur des films. La transmittance est une fonction de $(e^{-\alpha d})$, où d est l'épaisseur et α est le coefficient d'absorption. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur est alors suivie d'une diminution de la transmittance.

III.2.5.1. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g et le désordre E_{00} des films de CuO suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent. L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) avec l'axe des énergies permettent la détermination du gap optique.



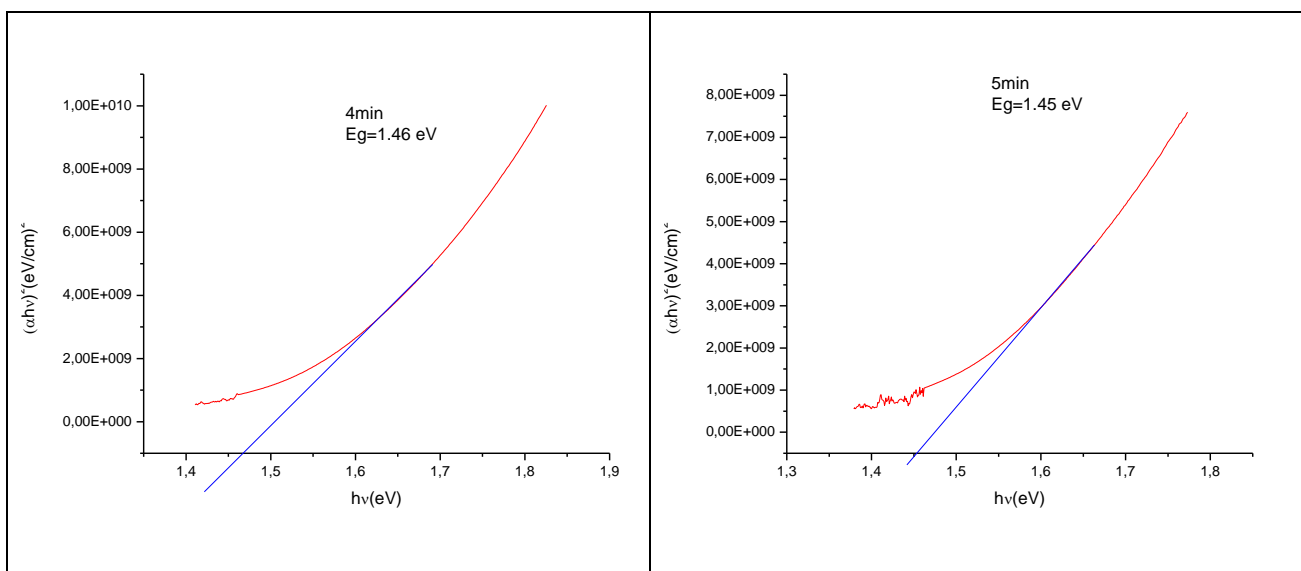


Figure III.10: Extrapolation des courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonctions de $(h\nu)$ des différentes couches minces élaborées à différents temps de dépôts.

Nous avons calculé la largeur de queue E_{00} (figure III.11)) dans les films CuO on utilisant la relation :

$$\alpha = \alpha_0 \exp ((h\nu)/ E_{00})$$

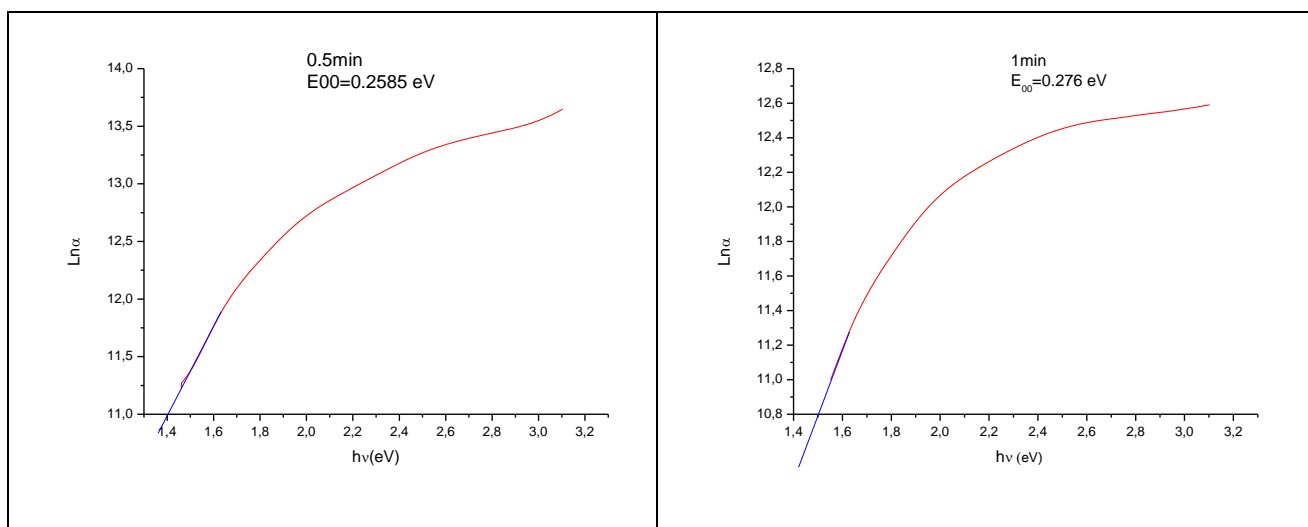


Figure III.11: Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de CuO 0.5 min et 1min

Les différents résultats de la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach obtenus des courbes précédentes (figure III. 10) et (figure III.11) sont présentés dans le tableau III.5 et tracer dans la figure III.12

Tableau III.5 : La largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_{00}) à différents temps de dépôts.

t_d (min)	E_g (eV)	E_{00} (eV)
0.5	1.96	0.2585
1	1.74	0.276
2	1.66	0.299
3	1.47	0.308
4	1.46	0.32
5	1.45	0.37

Comme il est évident de ce tableau, les valeurs de la bande interdite varient entre 1.45 et 1.96 eV ce qui est en accord avec la structure de la bande de CuO. Nos valeurs sont comparables à ceux trouvées par S.Hettal [4], Sekhar C [5] et S.C. Ray [6].

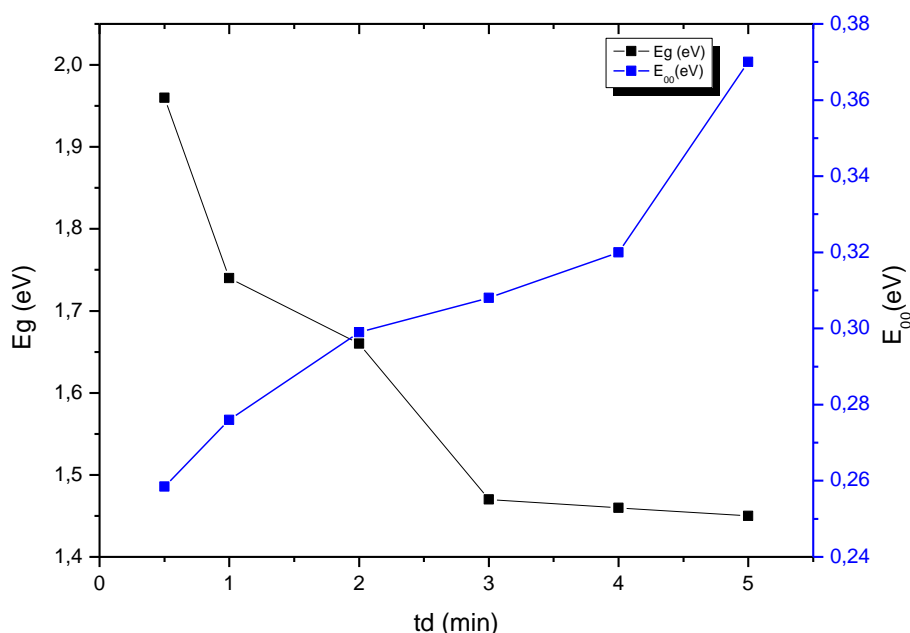


Figure III.12: Variation de la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach en fonction de temps de dépôt.

Il est clair que la variation de temps de dépôt de 1 min à 5min a une influence important sur la valeur du gap des échantillons ainsi que sur l'énergie d'Urbach. On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach et cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes.

On remarque que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation du temps de dépôt en raison de l'augmentation de l'épaisseur, ce qui provoque une augmentation de désordre ce qui peut être expliquées en termes de variation du taux de dépôt.

III.2.6. Propriétés électrique :

A l'aide de la méthode quatre points, on peut mesurer la conductivité électrique (σ) et la résistivité électrique (ρ) de nos couches de CuO en fonction de te temps de dépôt (t_d), les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : La résistance carrée (R_s), la résistivité électrique (ρ) et la conductivité électrique (σ) en fonction de temps de dépôt (t_d).

I (A)	V (V)	R_s (Ω)	ρ (Ω cm)	σ (Ω cm) ⁻¹	t_d (min)	d (nm)
5,00E-09	0,003	2,72E+06	1,50E+01	6,65E-02	0,5	55,32442241
5,00E-09	0,035	3,17E+07	4,21E+02	2,38E-03	1	132,7786138
5,00E-09	0,002	1,81E+06	8,02E+01	1,25E-02	2	442,5953793
5,00E-09	0,002	1,81E+06	1,50E+02	6,65E-03	3	829,8663362
5,00E-09	0,006	5,44E+06	6,01E+02	1,66E-03	4	1106,488448
5,00E-09	0,003	2,72E+06	5,11E+02	1,96E-03	5	1881,030362

L'évolution de la résistance carrée et la conductivité électrique en fonction du temps de dépôt est présentée sur la figure III.13.

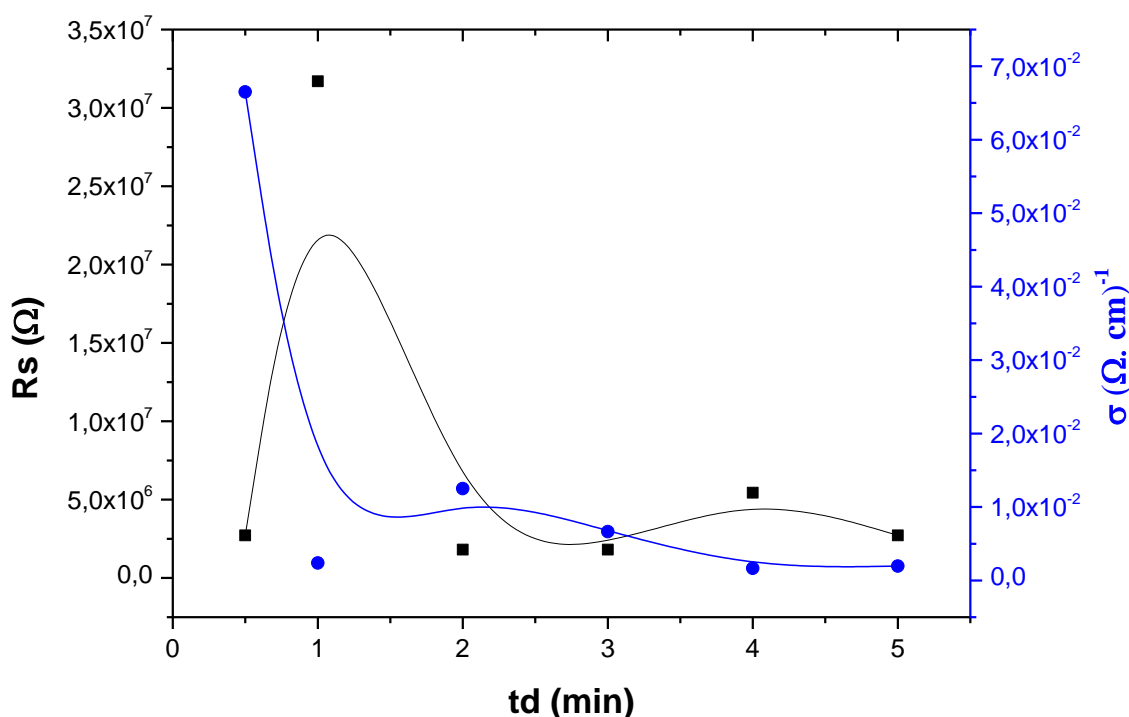


Figure III.13: La variation de la résistance carrée et de la conductivité électrique en fonction de temps de dépôt.

Pendant la première phase de dépôt (0.5 à 1min), la conductivité (σ) diminue rapidement jusqu'à des valeurs très petites pour rester, par la suite, relativement stable à des valeurs de l'ordre de $1 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Cela est dû à une diminution d'oxygène et /ou une augmentation d'atomes de cuivre en position interstitiel, ce qui diminue les porteurs de charge libres (les trous). Comme on peut corrélérer cette diminution à la diminution de la mobilité des trous en raison de l'augmentation des défauts.

Références Bibliographiques :

- [1] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018).
- [2] Soundararajan et al., Growth and characterization of spray pyrolysis via deposited Copper oxide thin film, Nanoscale Reports (2018) 9-12.
- [3] K. S. Wanjala et al., Optical and Electrical Characterization of CuO Thin Films as Absorber Material for Solar Cell Applications, American Journal of Condensed Matter Physics (2016) 1-6.
- [4] S. Hettal, Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray, mémoire de master, Université Mohamed Khider -Biskra (2016-2017).
- [5] Sekhar C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307-312.
- [6] S.C. Ray. Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307-312.

Conclusion générale

Le présent travail consiste à l'optimisation de temps de dépôt des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique. Le choix de cette technique est motivé par la simplicité du procédé, ses nombreux paramètres modulables qui contrôlent le procédé de dépôt selon l'étude envisagée et disponibilité au niveau du Laboratoire de Physique de Couches Minces et Applications (LPCMA) à l'Université de Biskra.

Dans le but d'investiguer l'influence de temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de CuO, afin d'améliorer les propriétés optoélectronique de ces derniers, nous avons élaboré des couches minces de CuO à différentes temps du dépôt (0.5 à 5 min). Par la suite ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation tel que : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie, la spectroscopie UV-Vis pour l'étude des propriétés optiques et on a mesuré la résistivité par la méthode quartes points.

L'étude structurale des films par DRX montre, que tous les films sont polycristallins à nature cristallisée dans la phase monoclinique ayant une symétrie du group d'espace (C_2/c) avec deux orientations cristallines préférentielles (-111) et (111) autour des angles (35.70°) et (38.74°) successivement. D'autre part l'analyse de ces derniers pics la taille des grains varie dans l'intervalle (37.37- 44.14 nm).

Le MEB confirme l'homogénéité de la surface de nos couches minces et la topographie de surface de CuO avait la structure de réseau.

L'étude optique par spectroscopie UV-Visible a montré deux régions dans le spectre de la transmittance, l'une dans l'UV-visible où les films absorbent toute la lumière et l'autre dans le NIR où la transmittance des films est comprise entre 0 et 77 %. La largeur de la bande interdite déduite est autour de (1.45-1.96 eV) et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.25 a 0.37 eV].

L'études électrique des couches minces de CuO montrent que la conductivité est comprise entre $6,65 \cdot 10^{-2}$ et $1,66 \cdot 10^{-3}$.

Enfin, et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations effectuées, on peut conclure que la technique spray pneumatique est une technique adaptée à l'élaboration des couches minces de CuO d'épaisseur supérieure à 50 nm avec de bonnes propriétés

structurelles, optiques et électriques. Elles sont considérées comme les plus prometteuses comme des films semi-conducteurs de type P pour des applications technologiques telles que les couches absorbantes dans les cellules solaires.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير زمن الترسيب على خصائص شرائح رقيقة من اوكسيد النحاس المحضرة باستخدام تقنية الرش بالهواء المضغوط على مساند زجاجية. حيث تم ترسيب هذه الشرائح عند ازمدة ترسيب مختلفة (0.5 – 5 دقيقة) مع تثبيت باقي الوسائط: درجة حرارة (450 درجة مئوية), تركيز المحلول (0.03مول/لتر), المسافة بين مخرج البخار والمسند (30سم) و الضغط (0.5 بار). بينت النتائج المتحصل عليها بعد توصيف العينات باستخدام: تقنية المطيافية في المجال المرئي وال فوق بنفسجي, انعراج الاشعة السينية, المجهر الالكتروني الماسح و طريقة الارباع أقطاب, أن زمن الترسيب 3 دقائق هو الزمن الأمثل لترسيب شريحة رقيقة نصف ناقلة من نوع P من اكسيد النحاس ذات خصائص بنيوية, مرفولوجية, ضوئية و كهربائية جيدة, و اعدة للتطبيقات الكروضوئية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة, الرش بالهواء المضغوط, أكسيد النحاس, زمن الترسيب, الخصائص.

Résumé

Dans ce travail on a étudié l'effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre CuO élaborées par la technique spray pneumatique sur des substrats en verre. Où ces couches ont été déposées à différents temps de dépôt (0.5-5 min) avec la fixation des autres paramètres tel que: la température du substrat (450 °C), la concentration de la solution (0,03 mol/litre), la distance bec-substrat (30 cm) et la pression (0,5 bar).

Les résultats obtenus à partir des caractérisations utiliser: spectroscopie UV-Visible, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et la méthode quatre pointe, ont montré que le temps de dépôt 3 minutes est l'optimal pour déposer une couche mince semi-conductrice type P d'oxyde de cuivre avec des bonne propriétés structurales, morphologique, optique et électrique, prometteuse pour des applications photovoltaïques.

Mots clés: Couches minces, Spray pneumatique, Oxyde de cuivre, Temps de dépôt, Propriétés.

Abstract:

In this work we studied the effect of deposition time on the properties of thin films of copper oxide CuO produced by the pneumatic spray technique on glass substrates. Where these layers were deposited at different deposition times (0.5-5 min) with the setting of other parameters such as: the temperature of the substrate (450 °C), the concentration of the solution (0.03 mol/liter), the spout-substrate distance (30 cm) and pressure (0.5 bar).

The results obtained from the characterizations used: UV-Visible spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the four-point method, showed that the deposition time 3 minutes is the optimum for depositing a thin film semiconductor P type of copper oxide with good structural, morphological, optical and electrical properties, promising for photovoltaic applications.

Key words: Thin films, Pneumatic spray, Copper oxide, Deposition time, properties.