



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
Physique des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Belhamra Ferial
Saadi Bothaina

Le : Samedi 22 juin 2019

Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 élaborées par spray pneumatique

Jury :

Attaf Abdallah	Professeur	Université Med Khider-Biskra	Président
Sâad Rahmane	Professeur	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Khettar Aicha	M.A.«A»	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire merci ALLAH «اللهم لك الحمد والشكر».

Et parce que c'est lui qui nous a dit : «أن اشكر لي ولوالدي», je tiens à dire merci à maman qui a été toujours présente quand j'avais besoin et à mon cher papa, que Dieu ait son âme, qui a longtemps attendu pour ce travail.

À mes très chers frères et chères sœurs et leurs enfants et en particulier, ma sœur Nadjette qui m'a soutenue tout au long de mes études et n'oublie pas mon amie et ma sœur Bouthina.

Et à tous mes amies promo 2019, et à tous qui m'ont aidé.

Feriel

Dédicace

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 MAMAN RAltome

A mes frères et mes sœurs

A ma belle sœur Nadjette Belhamra

A mes amis

Et A tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin A LA réalisation de ce travail

Remerciements

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

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA, de l'Université Med Khider-Biskra.

Nous sommes très reconnaissantes à Monsieur Sâad 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., d'avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, ses critiques et ses conseils qui nous' en permis d'évoluer et de comprendre le sujet concernant les couches minces de CuAlO_2 , ainsi que ses connaissances scientifiques qui nous ont aidé à finaliser notre travail dans des bonnes conditions. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui nous' a permis de mener à bien ce travail.

Nous avons un grand plaisir à remercier Monsieur Attaf Abdallah, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir également accepté de présider le jury de cette mémoire.

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

Nous sommes également très reconnaissantes aux ingénieurs de laboratoire LPCMA, responsable de MEB Monsieur Gasmî Brahim et responsable de DRX madame Touhami. N'oublions pas le professeur Tebermacine qui nous a aidé pour faire les tests électriques de notre travail.

Et un grand remerciement aux doctorantes : Bencharef Zahia, Ben Chiha Khayra, Ben Messoud Wareda, Hettal Souheila et Kouidri Nabila.

Nous remercions aussi M Ahmed Reghis qui nous a aidés à l'impression de notre mémoire.

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

Introduction général	1
-----------------------------	---

Chapitre I : RCHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités SUR LES TCO	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèques et dopés.	4
I.1.2.1. Les TCO intrinsèques	4
I.1.2.2. Les TCO extrinsèques	4
I.1.3. Les applications des TCO	4
I.1.4. Propriétés des TCO	5
I.1.4.1. Propriétés électriques	5
I.1.4.2. Propriétés optiques	6
I.2. La structure délafossite	7
I.2.1. La Delafossite CuAlO₂	8
I.2.2. La structure de CuAlO₂	8
I.2.3. Exemple de synthèse et propriétés électrique et optique observées	10
I.2.4. Les applications de CuAlO₂	10
I.2.5.L'influence de la température du substrat sur les propriétés des CuAlO₂	11
Références	13

Chapitre II : TECHNIQUE DE DÉPÔTS ET DE CARACTÉRISATIONS DES FILMS DE CuAlO₂

II.1 Les différentes techniques de dépôt	15
II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	15
II.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	15
II.2. Synthèse du composé de CuAlO₂ délafossite	15
II.2.1. La pulvérisation	16
II.2.2. Ablation laser	17
II.2.3. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)	18
II.2.4. Le Sol-gel	18
II.2.5.La technique de pulvérisation chimique réactive spray	19
II.2.5.1. Technique d'un spray ultrasonique:	20
II.2.5.2.Technique d'un spray pneumatique	21
II.3. Méthodes de caractérisations	23
II.3.1. Diffraction des rayons X	23
II.3.2.Spectroscopie UV-Visible	26
II.3.3.Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
II.3.4.Mesures quatre pointes	30
Références	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Procédure expérimentale	35
III.1.1.Préparation des substrats	35
III.1.2 Préparation des solutions	35

III.1.3 Calcul de la masse en fonction de la concentration	36
III.1.4 Les conditions expérimentales	36
III.1.5 Etapes d'élaboration des films de CuAlO₂	37
III.2. Résultats expérimentaux et discussions	39
III.2.1.L'adhérence	39
III.2.2.L'épaisseur des films et la vitesse de croissance	39
III.2.4. Propriétés structurales	41
III.2.4. 1. Diffraction des rayons X	41
III.2.4.2.Taille des cristallites et déformation	44
III.2.5. Propriétés morphologie	46
III.2.5. 1.Analyse EDS	46
III.2.5. 2.La morphologie des couches de CuAlO₂	47
III.2.6. Propriétés optique	48
III.2.6.1.L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach	50
III.2.7. Propriétés électrique	52
Références	54
Conclusion	55

introduction générale

Parmi les matériaux qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO).

Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats. Actuellement, les meilleurs TCO sont tous de type **n** alors que les TCO de type **p** sont moins productif en raison des moindres propriétés électriques et optiques. Plus récemment, la découverte d'une conductivité électrique de type **p** dans ces TCO, en 1997, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique. Et plus particulièrement sur ceux à structure delafossite. Le delafossite CuAlO_2 est l'un des TCO de type **p** qui a fait l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Les films minces de CuAlO_2 peuvent être préparées par différentes manières tels que : PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur)...etc. Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces de CuAlO_2 dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse.

De ce fait, l'objectif de ce travail est de maîtriser la synthèse des films par la technique spray pneumatique et d'étudier l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces CuAlO_2 de type **p** afin d'optimiser ce paramètre, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

L'ensemble du travail est présenté à travers trois chapitres.

- Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique des oxydes transparents conducteurs de CuAlO_2 avec quelques applications.
- Le deuxième chapitre expose les techniques expérimentales utilisées et comprend deux parties. On présente d'abord les différents techniques d'élaboration des coches 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 CuAlO_2 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.

Chapitre I:
Recherche Bibliographique

I.1. Généralités sur les TCO

I.1.1. Définition

Les oxydes transparents conducteurs TCO sont des composés binaires ou triples contenant un ou deux des éléments métalliques qui se lient à l'oxygène, c'est-à-dire qu'ils sont similaires au transport de l'oxygène[1].

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue (Figure I.1). Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions[2].

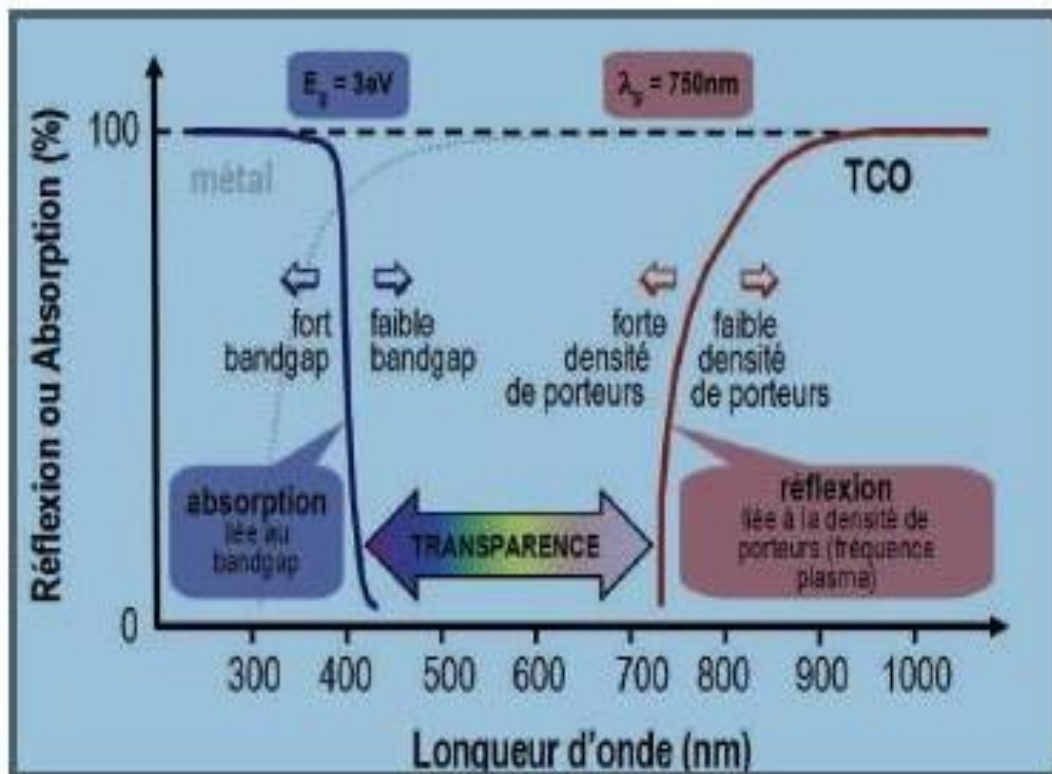


Figure I.1 : La transparence des matériaux dans le domaine du visible[2].

I.1.2. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèques et dopés

I.1.2.1. Les TCO intrinsèques

Un oxyde stœchiométrique est isolant, aussi la stœchiométrie parfaite n'existe pas dans les TCO, il y a toujours une non stœchiométrie due à l'excès du métal ou les lacunes d'oxygène. En effet, dans la structure cristalline, certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante en laissant derrière eux les lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} . Cela correspond à l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes. Les atomes du métal en excès occupent les sites interstitiels et participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

I.1.2.2. Les TCO extrinsèques (dopés)

✓ Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme: le fluor(F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium(Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In).

✓ Dopage de type p

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium azote Al-N et par l'azote N[3].

I.1.3. Les applications des TCO

Ces oxydes transparents conducteurs sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Écrans plats.
- Fenêtres antigel.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électrochromiques.

- Écrans de contrôle tactile.
- Protection électromagnétique.
- Dissipation des charges électrostatiques.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire[4].



Figure I.2 : Le marché des TCO [4].

I.1.4. Propriétés des TCO

I.1.4.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis 1970. Ces propriétés ont été décrites par des semiconducteurs à large gap :

La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs sont caractérisés par une large bande interdite, également appelée gap d'énergie, variant de 3 à 4,6 eV. Cette présentation dépend aux plusieurs facteurs, notamment: le type de composés en solution, la méthode d'élaboration et les conditions de dépôt expérimentales.

✓ Conductivité électriques σ

La physique des semi-conducteurs avec un grand gap énergétique décrit quelques propriétés électriques des oxydes conducteurs transparents. La conductivité σ est la plus importante de ces propriétés et son unité est donnée par $(\Omega.cm)^{-1}$. Comme ces matériaux sont des semi-conducteurs de type n, leur conductivité est donné par la relation suivante:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

q : charge électrique.

n : concentration de porteurs de charge.

μ : mobilité des porteurs de charge.

ρ : résistivité (Ω.cm).

✓ **Résistance de surface R_s**

De plus, les oxydes transparents conducteurs ont une caractéristique électrique importante appelée résistance de surface, qui est le rapport entre résistance et épaisseur de la couche mince, également appelée carré de résistivité, exprimé par (Ω). Cette propriété est donnée selon la relation suivante:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad \text{où } d \text{ est l'épaisseur de la couche} \quad (I.2)$$

✓ **Mobilité électrique μ**

La mobilité des porteurs de charge (électrons et trous) est un facteur important et influent dans le phénomène de conductivité électrique, ainsi que l'augmentation de ce facteur améliore les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs. Le mouvement cinétique dépend principalement de la dispersion des porteurs de charge dans le réseau cristallin du matériau, de sorte que la forte augmentation de la concentration des porteurs de charge réduit la valeur cinétique due à la collision entre eux et réduit donc leur mobilité.

La mobilité est définie par la relation suivante[1] :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^*v} \quad (I.3)$$

q : La charge raciale de l'électron et son unité est le coulomb (c).

τ : Le temps de relaxation (temps entre deux collisions successives de l'électron) et son unité est seconde(s).

m* : La masse effective de l'électron (Kg).

v : Vitesse de l'électron (m/s).

I.1.4.2. Propriétés optiques

Du au large gap, les couches minces de TCO doivent avoir un coefficient d'absorption très faible dans les régions du visible (Vis) et du proche infrarouge (PIR). La transmission dans l'UV est limitée par la largeur de la bande interdite d'énergie (E_{OPT}). La transparence optique de la couche de TCO déposée sur un substrat transparent est affectée non seulement par les paramètres optiques de la couche TCO mais aussi par les propriétés optiques du

substrat. L'amélioration des propriétés optiques des matériaux TCO est un facteur important pour augmenter la qualité commerciale des dispositifs optoélectroniques.

D'une façon générale, les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption), la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission) et la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion)[5].

✓ **L'absorption ou le facteur d'absorption (A)**

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (IA) et l'intensité lumineuse incidente (I0).

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \text{et} \quad A\% = A * 100 \quad (\text{I.4})$$

✓ **La transmission ou le facteur de transmission (T)**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (IT) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I0).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \text{et} \quad T\% = T * 100 \quad (\text{I.5})$$

✓ **La réflexion ou le facteur de réflexion (R)**

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de la surface (IR) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I0).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{et} \quad R\% = R * 100 \quad (\text{I.6})$$

I.2. La structure délafossite

La structure délafossite est une structure cristalline bidimensionnelle. En 1873, un oxyde mixte de cuivre et de fer (CuFeO_2) a été rapporté pour la première fois. On l'appelle délafossite en l'honneur du minéralogiste français Gabriel Delafosse. Elle représente une famille intéressante de matériaux de formule chimique AIBIIIO_2 , où A^+ représente le cation monovalent (tel que Cu^+ , Ag^+) et B^{3+} représente le cation trivalent (tel que Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , etc..). Cette structure présente un empilement alternatif des plans de cations A^+ (réseau triangulaire) et des couches d'octaèdres BO_6 partageant les arêtes. Les ions A^+ sont associés linéairement à deux ions oxydes de deux plans consécutifs et forment des groupements AO_2B . Chaque ion A^+ possède six proches voisins A^+ dans un plan parallèle à celui des plans de l'oxygène. Un tel arrangement atomique peut aisément donner naissance à des polytypes variés selon les séquences d'empilement compact qui peuvent être envisagées pour les plans de l'oxygène. Si l'on appelle O1, O2 et O3 les trois types de plan d'oxygène possibles, nous pouvons observer des séquences ... O1AO1-B-O2AO2-B ... (polytype 2H) ou ... O1AO1-BO2AO2-B-O3AO3-B ... (polytype 3R) correspondant

respectivement aux groupes d'espace P63/mmc et 3R. Parmi les oxydes delafossite basés sur le cuivre, le matériau le plus connu est CuAlO_2 [6].

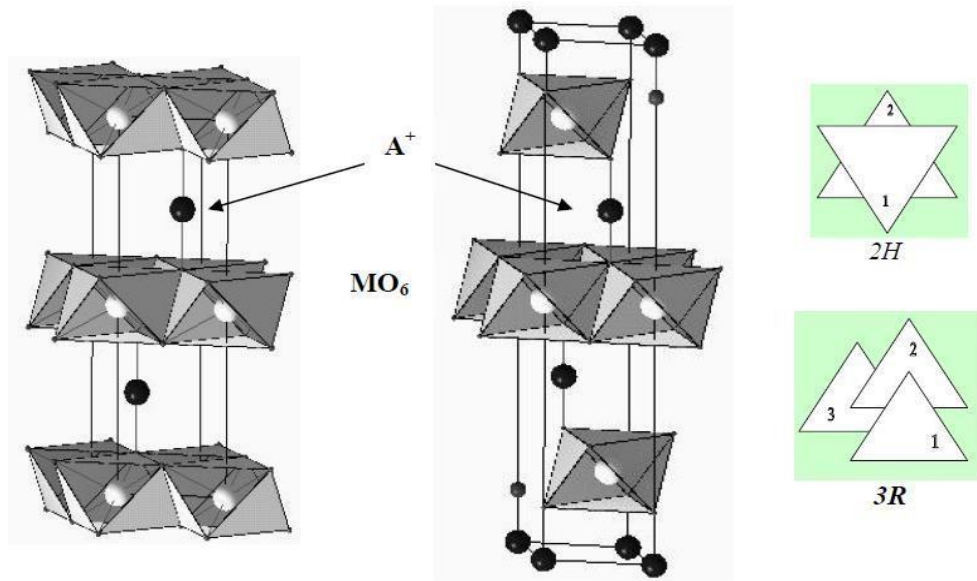


Figure I.3 : Structure de type delafossite: (a) polytype 2H, (b) polytype 3R, (c) représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes [6].

I.2.1. La Delafossite CuAlO_2

La Delafossite CuAlO_2 est un prototype d'oxyde conducteur transparent de type p[7]. Les films minces de CuAlO_2 de type p ont été fabriqués pour la première fois en 1997[8]. Le CuAlO_2 est un matériau technologiquement important ayant diverses applications, notamment des propriétés thermoélectriques supérieures. Sa structure cristallographique unique manifeste un environnement anisotrope pour les porteurs de charge et les phonons, ce qui est considéré comme la raison de l'amélioration du thermopower [9]. Ainsi, beaucoup d'efforts ont été consacrés jusqu'à présent à la fabrication de TCO de type p. En 1997, Kawazoe et al. [9] ont trouvé que la delafossite CuAlO_2 montre la conductivité de type p sans dopage intentionnel. Le CuAlO_2 est un matériau potentiel à appliquer pour une cellule solaire photovoltaïque efficace en utilisant une jonction p – n associée à un TCO de type n tel que le ZnO ou l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)[7] .

I.2.2. La structure de CuAlO_2

Les composés de structure CuAlO_2 peuvent présenter deux types structuraux, l'un rhomboédrique et l'autre hexagonal. Le polytype 3R consiste en un empilement «AaBbCcAaBbCc» le long de l'axe c et présente une symétrie rhomboédrique par rapport au groupe d'espace R3jm, tandis que le polytype 2H consiste en une autre séquence d'empilement «AaBbAaBb» dans le groupe d'espace P63 / mmc [10].

Composé	$R(M^{3+_{VI}})$	Polytype	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Référence
CuAlO ₂	0.535	3R	2.8571	16.940	[2]
		2H	2.8630	11.314	

✓ **La structure de 3R-CuAlO₂**

Le composé CuAlO₂ a une structure cristalline en forme de couche appartenant à la famille des Delafossites. La structure représentée sur la figure est composée de couches successives des structures à huit facettes de l'AlO₆ vertical sur l'axe c reliées à des supports de surfaces O-Cu-O parallèles à l'axe c. La construction cristalline est décrite pour une installation avec le type de groupe d'espace 3R [11].

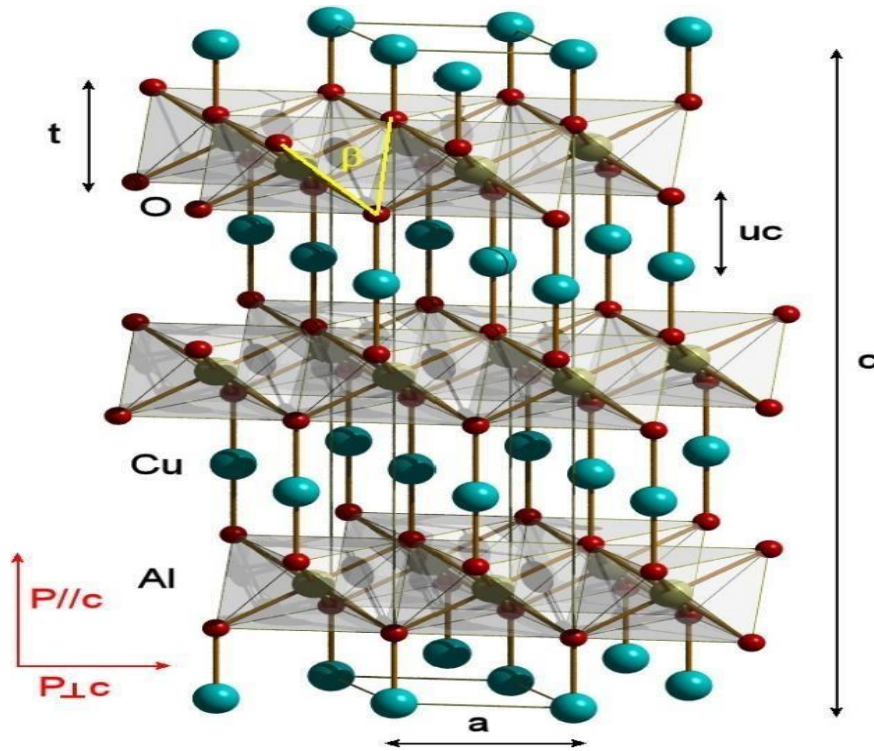


Figure I.4 : Construction cristalline du composite CuAlO₂ type 3R[11].

✓ **La structure de 2H-CuAlO₂**

L'atome de Cu est coordonné linéairement entre deux atomes d'oxygène, formant une structure en forme d'haltère parallèle à l'axe c. Les atomes d'oxygène de l'haltère O-Cu-O sont liés à Al. La coordination Al-O est telle qu'il en résulte une structure octaédrique à bords partagés Al centré dans le plan ab qui sépare la structure d'haltères CuO₂ [12].

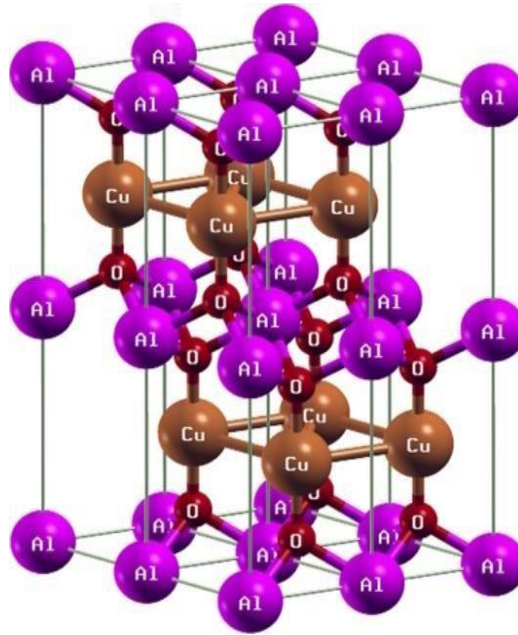


Figure I.5 : Cellule unitaire de 2H-CuAlO₂ [12].

I.2.3. Exemple de synthèse et propriétés électrique et optique observées

Dans cette partie, nous résumons quelques études menées sur le CuAlO₂ :

CuAlO₂ est un semi-conducteur de type p avec une mobilité de trou moyenne de $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Les mesures photoélectrochimiques révèlent que la bande interdite est indirectement autorisée à 1,65 eV [13]. La conductivité de type p à température ambiante ($\sigma \approx 1,7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a été rapportée la première fois par Benko et Koffyberg en 1984 [6]. Depuis, Kawazoe et al. ont élaboré d'abord CuAlO₂ sous forme de films minces transparents. Les propriétés obtenues étaient intéressantes, à savoir une mobilité de $10,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, une conductivité de $0,95 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, une densité de porteurs de $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et un gap de 3,5 eV [14].

CuAlO₂ a été obtenu à une température de 570 °C par la technique de spray, la transmission optique était 80% dans le domaine du visible et l'énergie de la bande interdite est comprise entre 3,34 et 3,87 eV [15]. En 2007 Kim et al ont préparés des films minces de CuAlO₂ par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons et par oxydation humide avec une résistivité de 5×10^{-3} à $4 \Omega \text{ cm}$, une transmission variait de 20 à 85% et un gap de 3,96– 4,20 eV [16].

I.2.4. Les applications de CuAlO₂

Le matériau CuAlO₂ a une grande variété d'applications :

- la technologie des dispositifs optoélectroniques.
- la réfrigération des dispositifs électroniques.
- la réduction de la lumière visible (photoélectrolyse de l'eau).
- la technologie à émission de champ et les diodes électroluminescentes (DEL).

- utilisé comme matériau thermoélectrique dans la production d'électricité et il est supérieur au PbTe et au Bi₂Te₃ lorsque en considérant la résistance thermique et la résistance à l'oxydation[17].

I.2.5. L'influence de la température du substrat sur les propriétés des CuAlO₂

La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. De nombreux articles ont traité l'effet de la température du substrat sur les propriétés microstructurales et physico-chimiques des couches minces CuAlO₂.

Des couches minces de CuAlO₂ ont été déposées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse pneumatique par Bouzidi C., et al [15]. Les dépôts ont été réalisés dans une plage de températures de substrat de 450-525 °C. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ces couches minces ont été étudiées. Ces propriétés sont fortement liées à la température du substrat et au rapport molaire [Cu] / [Al] r. L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la nature amorphe initiale des films ainsi déposés et la transition de phase en CuAlO₂ cristallin avec l'orientation préférentielle (1 0 1) lors du recuit à 570 °C. La transmission optique de 80% a été réalisée dans le spectre visible. Une énergie de bande interdite de CuAlO₂ dans la gamme de 3,34 à 3,87 eV a été trouvée par mesure optique en fonction de paramètres de déposition.

Des films d'oxyde d'aluminium et de cuivre ont été préparés par pulvérisation magnétron réactive à courant continu sous diverses températures de substrat comprises entre 303 et 648 K, par Reddy, A.S., et al. [18]. Les propriétés physiques des films étaient fortement affectées par la température du substrat. Les films formés à des températures de substrat <373 K étaient amorphes tandis que ceux déposés à des températures de substrat plus élevées (≥ 373 K) étaient de nature polycristalline. La taille des grains des films a augmenté de 14 à 45 nm avec l'augmentation de la température du substrat de 373 à 573 K. La diminution de la résistivité électrique de 34,1 à 1,95 (Ω .cm) avec l'augmentation de la température du substrat de 373 à 573 K était due à l'amélioration de la cristallinité des films. La mobilité de Hall la plus élevée de 9,4 cm² / V.s a été obtenue à une température de substrat de 573 K et une bande interdite optique de 3,46 eV à cette température.

Dans l'étude menée par Chen, C. [19], le film mince de CuAlO₂ a été préparé par la méthode sol-gel. Les effets de la température de recuit ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont montré que le film mince de CuAlO₂ avec un bon pic de diffraction était obtenu et l'analyse comparative a montré que le film mince présentait une bonne cristallinité à

une température de recuit de 950°C. Dans le même temps, la transmittance du film mince préparé a atteint 90% autour de 3000 nm et sa conductivité électrique était de $1,23 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Dans ces conditions expérimentales, la taille des grains cristallins du film mince a augmenté de 67 nm à 126 nm avec une vitesse de chauffage croissante, et la taille des grains cristallins du film mince a augmenté de 107 nm à 420 nm lorsque la durée de recuit a été prolongée.

Référence :

- [1] سارة ب.ع. دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة أكسيد الزنك (ZnO) المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري [1] p. 5. الرقيقة, أكسيد الزنك, 6102
- [2] Lalanne, m., etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p., 2010, Toulouse. p. 4.
- [3] Ouarda, B.M., L'effet du dopage par le fluor sur les propriétés des couches minces de l' SnO_2 élaboré par spray pneumatique, 2015/2016, mémoire de master Université Med Khider Biskra. p. 6-7.
- [4] Abdelaziz, T., Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray., 2013, Universit Mohamed Khider Biskra. p. 10.
- [5] Gatalle, S., Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 , 2016, Université Larbi Tébéssi - Tébéssa. p. 6.
- [6] Sun, H., Synthèse par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtements d'oxydes transparents conducteurs à base de CuCrO_2 de structure délafossite, 2016, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM). p. 20-21.
- [7] Hamada, I. and H. Katayama-Yoshida, Energetics of native defects in CuAlO_2 . Physica B: Condensed Matter, 2006. **376**: p. 808-811.
- [8] Jiang, H., et al., Effects of Mg substitution on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO_2 thin films. Journal of alloys and compounds, 2011. **509**(5): p. 1768-1773.
- [9] Banerjee, A. and S. Joo, Transition from mobility-activated small polaron to carrier density-activated conduction of sol-gel-derived highly-oriented CuAlO_2 thin film and enhanced thermoelectric properties. Ceramics International, 2018. **44**(6): p. 5950-5960.
- [10] Chavillon, B., Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant. , 2011, NANTES p. 39.
- [11] س.س. سعد, توصيف الخصائص التركيبية الكاسيد موصلية شنانة محضرة بطريفة ج. ا.ع. جبر. عداي. ع [11] Part (B) Scientific): p. 209-216. المجلد هالم. مجلة الهندسة والتكنولوجيا, 6102. 2(43)
- [12] Bhamu, K., et al., Electronic, optical and thermoelectric properties of 2H-CuAlO_2 : a first principles study. Journal of Electronic Materials, 2016. **45**(1): p. 615-623.
- [13] Benko, F. and F. Koffyberg, Opto-electronic properties of CuAlO_2 . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1984. **45**(1): p. 57-59.
- [14] Kawazoe, H., et al., P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . Nature, 1997. **389**(6654): p. 939.
- [15] Bouzidi, C., et al., Fabrication and characterization of CuAlO_2 transparent thin films prepared by spray technique. Materials Science and Engineering: B, 2005. **118**(1-3): p. 259-263.
- [16] Kim, D., et al., Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film. Thin Solid Films, 2007. **515**(12): p. 5103-5108.
- [17] Torkian, L. and M. Amini, Low temperature synthesis of delafossite (CuAlO_2) using aluminum nitrate. Materials Letters, 2009. **63**(6-7): p. 587-588.

- [18] Reddy, A.S., et al., Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered CuAlO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **474**(1-2): p. 401-405.
- [19] Chen, C., et al., Influence of Temperature on Surface Morphology and Photoelectric Performance of CuAlO₂ Thin Films. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018. **46**(10): p. e1887-e1892.

Chapitre II:

***Technique de dépôts et de
caractérisations des films de CuAlO_2***

II.1 Les différentes techniques de dépôt

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces: les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la déposition en phase vapeur ou CVD.

Le diagramme ci-dessous montre quelques méthodes chimiques et physiques, pour l'élaboration des couches minces.

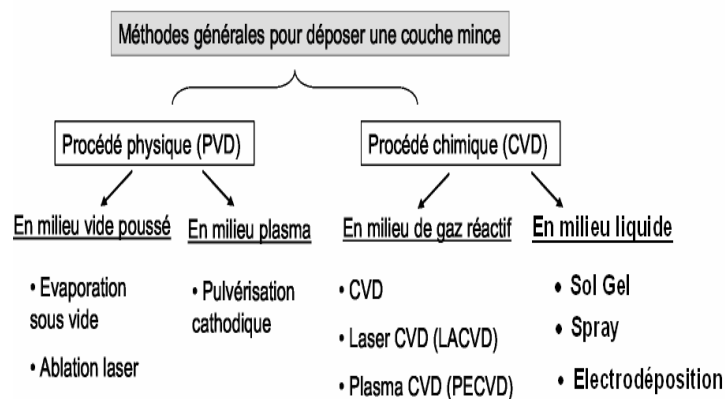


Figure II. 1 : Techniques de dépôt des couches minces [1]

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

Ces méthodes sous vide plus ou moins poussé permettent de déposer un film solide à la surface d'un substrat par le transfert en phase vapeur du matériau précurseur. pour obtenir un dépôt cristallisé. Les principales techniques sont l'évaporation, la pulvérisation et l'ablation laser[2].

II.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD consiste à mettre un ou plusieurs composés volatils ; précurseurs du matériau à déposer; en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer directement une réaction chimique sur le substrat, donnant ainsi une couche solide[3].

II.2 Synthèse du composé de CuAlO_2 délafossite

Il existe de nombreuses méthodes appliquées à la préparation de CuAlO_2 à structure délafossite. De manière classique, ils impliquent généralement soit méthodes sous vide par exemple l'évaporation thermique et la pulvérisation. Dans certains cas, méthodes permettent

le dépôt d'un film via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse, par exemple la méthode PECVD et MOCVD, soit en milieu liquide par exemple sol-gel et spray. Une brève description des différentes méthodes est donnée ci-dessous.

II.2.1. La pulvérisation

Normalement, il existe deux modes d'alimentation du système de pulvérisation; polarisation DC et RF. Dans le système de pulvérisation cathodique à courant continu, une tension continue est appliquée entre la cathode et l'anode. Cette méthode est limitée aux matériaux conducteurs. La pulvérisation cathodique à haute fréquence convient aux matériaux conducteurs et non conducteurs; un générateur haute fréquence (13,56 MHz) est connecté entre les électrodes du système. La pulvérisation magnétron est un processus dans lequel la source de pulvérisation utilise un champ magnétique à la surface de la cible de pulvérisation. La pulvérisation magnétron est particulièrement utile lorsque des vitesses de dépôt élevées et des températures de substrat basses sont requises[4].

Zhang, Y., et al. [5] ont préparé des couches minces de Cu-Al-O sur des substrats de silicium et de quartz par pulvérisation au magnétron à haute fréquence. Le film recuit à 900 °C est principalement composé de phase CuAlO_2 , présentant ainsi les propriétés optiques optimales avec une résistivité électrique de 79,7 $\Omega\cdot\text{cm}$ à la température ambiante et une transmittance optique de 80% dans la région visible. Les bandes interdites optiques directes des films sont comprises entre 3,3 et 3,8 eV en fonction de la température de recuit.

Des couches minces conductrices transparentes de type P d'aluminate de cuivre ont été préparées par pulvérisation cathodique réactive d'une cible préfabriquée ayant un rapport atomique de 1:1 de Cu et d'Al. Les films de CuAlO_2 ont été déposés sur du Si (400) et des substrats de verre. La température du substrat était de 475 °K. Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des films montraient les pics pouvant être attribués à ceux du CuAlO_2 cristallin. Les mesures UV – Visible ont montré une grande transparence des films dans le domaine visible. Des bandes interdites directes et indirectes ont été trouvées et leurs valeurs estimées correspondantes étaient respectivement de 3,75 et 1,85 eV. La conductivité du film à la température ambiante était assez élevée et était de l'ordre de $0,22 (\text{S cm})^{-1}$ tandis que l'énergie d'activation était de 0,25 eV [6].

Tableau II.1 : Quelques propriétés de CuAlO_2 élaboré par Pulvérisation Cathodique (Sputtering).

Procédé	E_g (eV) ou Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ou Conductivité ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	Année et Ref
pulvérisation magnétron radio fréquence (RF)	3.3–3.8 eV	80	79.7 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2013 [5]
Pulvérisation magnétron à fréquence réactive	3.95 eV	70	0.15 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	2010 [7]
Pulvérisation cathodique réactive	3.75 eV	/	0.22 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	[6]
pulvérisation magnétron	3.30 eV	/	6.8×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	2011 [8]
pulvérisation magnétron réactive à courant continu	14-45nm 3.46 Ev	/	34.1-1.95 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2008 [9]

II.2.2. Ablation laser

Cette technique utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat.

Des films minces de CuAlO_2 monophasés ont été préparés par dépôt au laser pulsé. La transmittance moyenne du film d'environ 50 nm d'épaisseur dans la zone visible est d'environ 60% et la bande interdite optique directe est d'environ 3,43 eV. Le film monophasé a une résistivité de 99,2 Ωcm à 300 K [10].

Tableau II. 2 : Quelques propriétés de CuAlO_2 préparé par Ablation Laser (PLD).

Procédé	E_g (eV) ou Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ou Conductivité ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	Année et Ref.
PLD	50nm 3,43eV	60	99.2 Ωcm	2007 [10]
	280 nm	/	0.3 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	2007
	3.43-3.45	/	11.45 Ωcm	[11]

II.2.3. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

Ces méthodes permettent le dépôt d'un film solide à la surface d'un substrat chauffé via une ou plusieurs réactions chimiques en phase gazeuse. Les précurseurs vaporisés (qui peuvent être au départ en phase solide, liquide ou gazeuse) sont injectés dans un réacteur où le transport de matière est toujours effectué en phase vapeur. Pour le dépôt de couches minces ferroélectriques, la technique de CVD la plus courante est la MOCVD (Metal-Organic CVD) : les précurseurs sont des composés organométalliques sous forme liquide ou solide (et mis en solution dans un solvant approprié). La CVD peut également être assistée par un plasma (Plasma Enhanced CVD), qui en fournissant de l'énergie aux espèces incidentes permet d'abaisser la température du substrat. Un des avantages de la CVD est qu'elle permet de déposer des films sur des surfaces irrégulières, avec des vitesses assez élevées[2].

Des oxyde de cuivre et d'aluminium transparent de type p ont été déposés par dépôt en phase vapeur par un procédé métal-organique enrichi par plasma. Les particules ont été cultivées sur des substrats de quartz monocristallins coupés en z, à une température de substrat de 450 °C. Le CuAlO_2 cristallin a été trouvé dominant dans les tubes, et le meilleur film conducteur, avec une conductivité à la température ambiante de 0,289 S cm⁻¹ et une transparence de 80%, s'est avéré présenter un rapport Cu / Al de $1,4 \pm 0,3$. De plus, le mécanisme de conduction de type p de l'oxyde d'aluminium et de cuivre a été discuté [12].

Tableau II. 3 : Quelques propriétés de CuAlO_2 préparé par voie Chimique en Phase Vapeur.

Procédé	Eg (eV) ou Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ou Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Année et Ref.
PE-MOCVD	2,9-4,6eV	80	0.289 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	2005 [12]
PE-MOCVD	3,77-3,93eV	60	5 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2000 [13]
CVD	3,75eV	/	11,45 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2000 [14]

II.2.4. Le Sol-gel

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de couches minces. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de

traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique[3].

Des films de CuAlO₂ ont été déposés sur des substrats de verre propres par la technique de sol – gel. Lorsque la température post-recuit a dépassé 375 ° C, le diagramme de diffraction des rayons X montre les pics de diffraction de CuAlO₂ rhomboédrique. Les films ont présenté une transmission optique supérieure à 75%. Une bande interdite optique dans la plage de 3,43 à 3,75 eV a été obtenue pour les films recuits à différentes températures. La résistivité des films a diminué de 25,0 à 2,0 (Ω.cm) à mesure que la température de recuit augmentait [15].

Tableau II.4 : Quelques propriétés de CuAlO₂ élaboré par voie Sol-Gel.

Procédé	Eg (eV) et/ou Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité (Ω .cm) ou Conductivité (Ω .cm) ⁻¹	Année et Ref.
Sol-gel	3.43 eV et 310 nm	79	15 (Ωcm)	2012 [16]
sol-gel	107 nm to 420 nm	90	1.23 (Ω.cm) ⁻¹	2018 [17]
Sol-gel	3.43–3.75 eV	75	25.0 to 2.0 (Ω cm)	2012 [15]
Sol-gel	3.94 Ev	/	4.0 10 ³ (Ω .cm) ⁻¹	2011 [18]

II.2.5. La technique de pulvérisation chimique réactive spray

C'est un processus technique de traitement qu'est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures (nitrates ou acétates) qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante[19] :



*Me :c'est le métal.

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

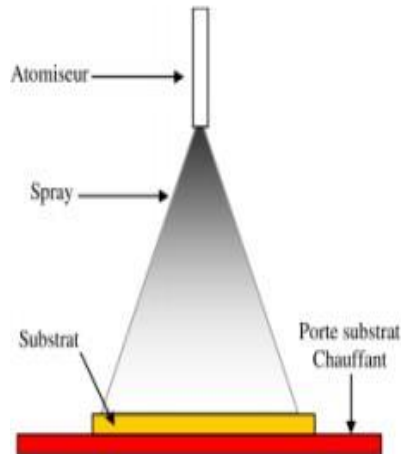


Figure II.2 : Schéma représentatif du principe de dépôt par spray pyrolyse[20].

En générale, les systèmes utilisés pour produire un jet en spray se classent en deux catégories.

II.2.5.1. Technique d'un spray ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines dépendent du diamètre de l'atomiseur. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre 250 et 400°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 ...) qui se dépose sur le substrat[21].



Figure II.3 : Spray ultrasonique[22] .

II.2.5.2. Technique d'un spray pneumatique

C'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

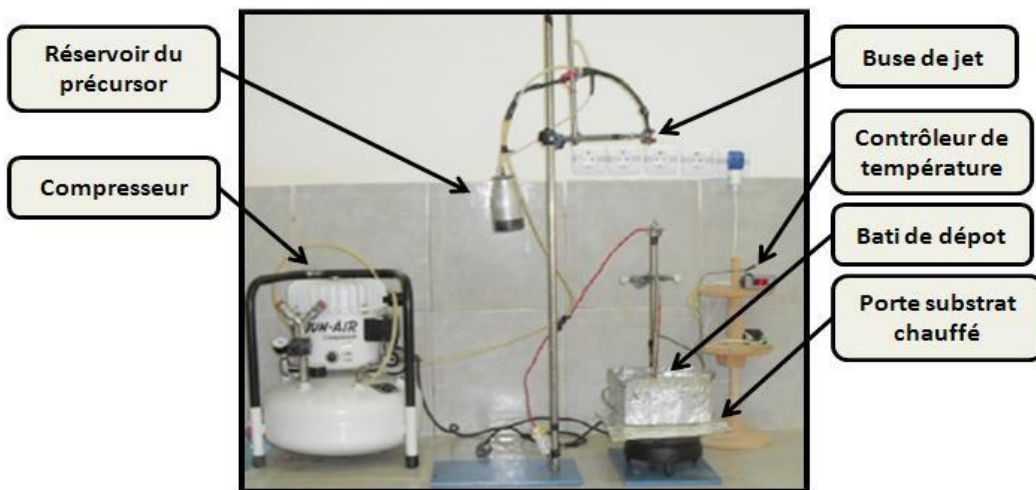


Figure II.4 : Spray pneumatique[22].

✓ Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un compresseur (ou un générateur ultrasonique) et un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, de 50 Torr environ.

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée

Comme suit:

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de Pyrolyse.

✓ Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants.

✓ Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique par gravitation, etc. Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que O_2 pour CuAlO_2 . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les

réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur.

✓ Réaction sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (à des hautes températures), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche[23].

Tableau II. 5 : Quelques propriétés de CuAlO_2 élaboré par spray.

Procédé	E_g (eV) ou Epaisseur (nm)	Transmission (%)	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$) ou Conductivité ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Année et Ref.
spray	(3.4-3.1) eV	74	/	2015 [24]
	3.34–3.87 eV	80	/	2005 [25]
pyrolysis	4.1 eV	80	/	2016 [26]

II.3. Méthodes de caractérisations

La caractérisation physique des couches minces est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la spectrophotométrie UV-visible pour détermine les propriétés optiques et les mesures de la conductivité électrique ainsi que La microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation morphologique. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

II.3.1. Diffraction des rayons X

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-X ont été produits 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 40kV et un courant de 15 mA.

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature, est la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes). L'état cristallin, est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue, des plans parallèles, et équidistants que l'on nomme plans réticulaires, et sont identifiés par les indices de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

✓ principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la (Figure II.5) [27].

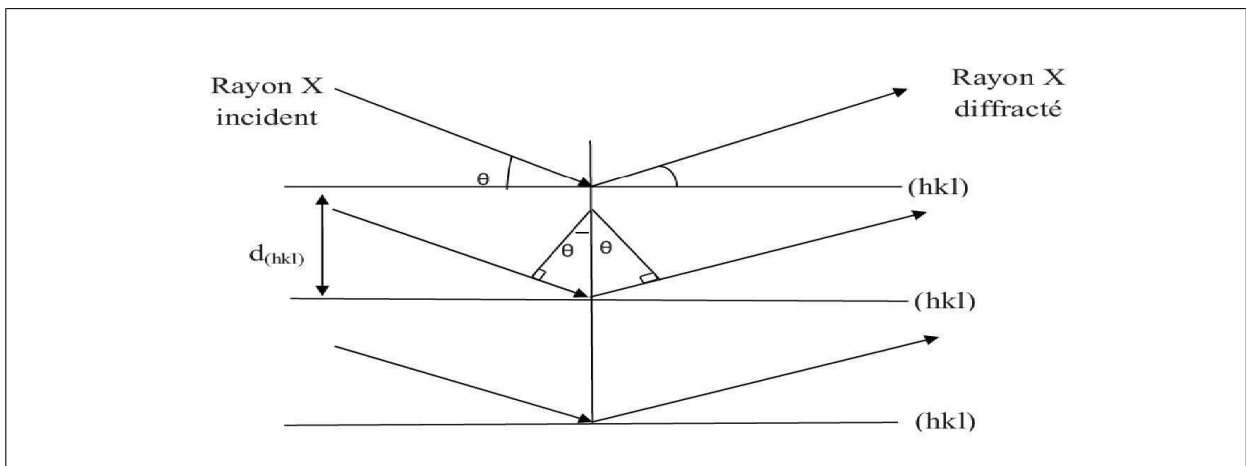


Figure II.5: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h,k et l[28].

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

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

Ou :

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

n: indice de diffraction

d_{hkl} : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant

θ : l'angle qui est mesuré à partir du plan.

Le diffractogramme est un enregistreur d'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Figure II.6). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse, angulaire ω tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2ω .

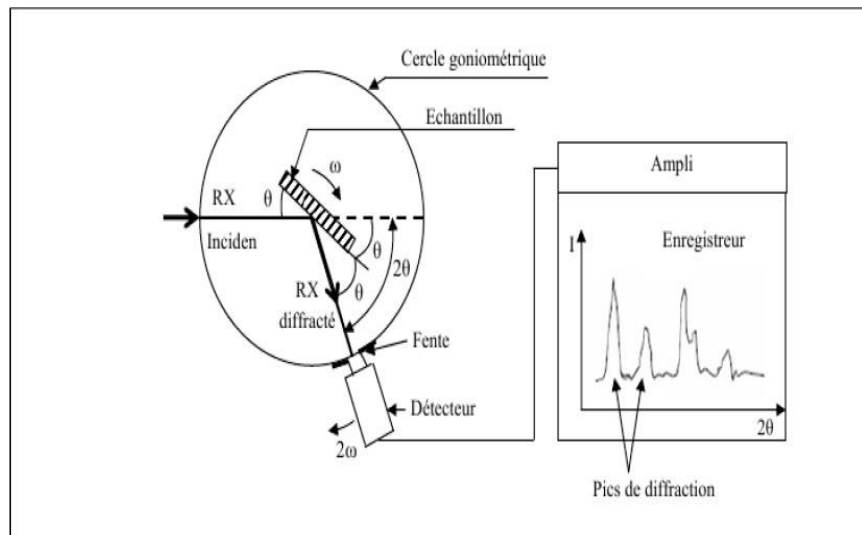


Figure II.6 : Principe d'une diffraction à deux cercles

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- * La ou les phases cristallines (position des pics) ;
- * La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- * Les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- * L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

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

Ou :

D : la taille moyenne des cristallites

β : largeur des pics à mi-hauteur

θ : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad)

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å) [27].

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-1100 nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g) de la couche mince, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et de conduction et l'indice de réfraction.

✓ Principe:

Il consiste à mesurer l'intensité (I) transmise à travers la couche mince pour toute une gamme de longueurs d'onde λ (200 -1100 nm). Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV, le visible et le proche IR sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. La sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et $I(\lambda)$ est mesuré après l'échantillon.

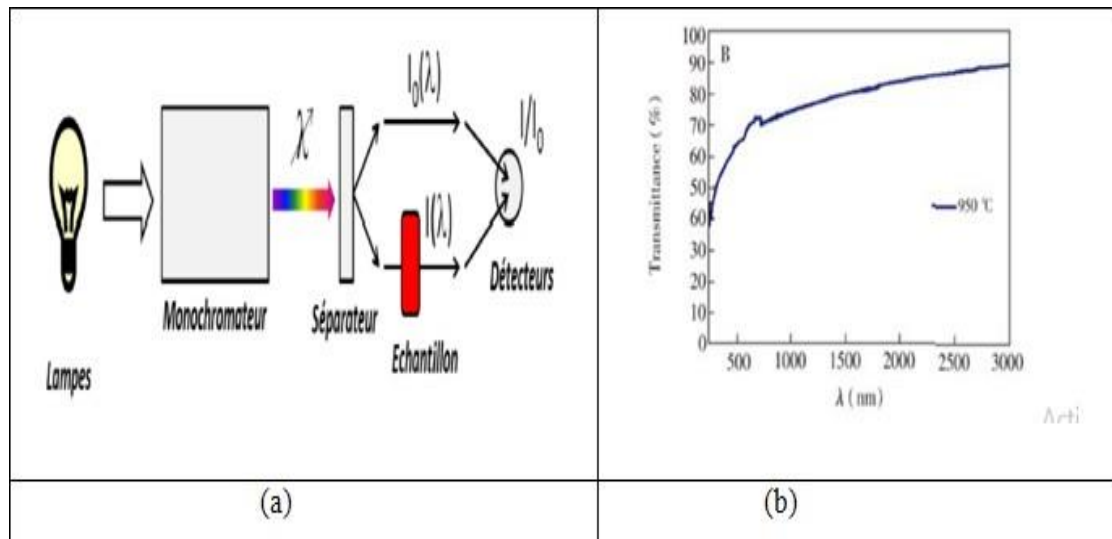


Figure II.7: (a) Principe des mesures de transmission UV-VIS[29]. (b) Exemple d'un spectre de transmission pour une couche mince CuAlO_2 [17].

Un exemple de ce genre de mesure est reporté sur la figure II.7. les valeurs sont corrigées de l'absorption du substrat. La technique permet de quantifier la transparence des échantillons dans le visible et la forte décroissance de la transmission aux courtes longueurs d'onde est

associée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction dans les semi-conducteurs.

Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont d'une part la valeur du gap pour un semi-conducteur et d'autre part de savoir si le bas de la bande de conduction est en coïncidence avec le haut de la bande de valence (gap direct) ou non (gap indirect). Par ailleurs, les oscillations présentent dans le visible et proche IR sont reliées à l'épaisseur du film, mais ne se voient que lorsque le film est relativement épais (plusieurs centaines de nanomètres) [28].

✓ Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.8).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

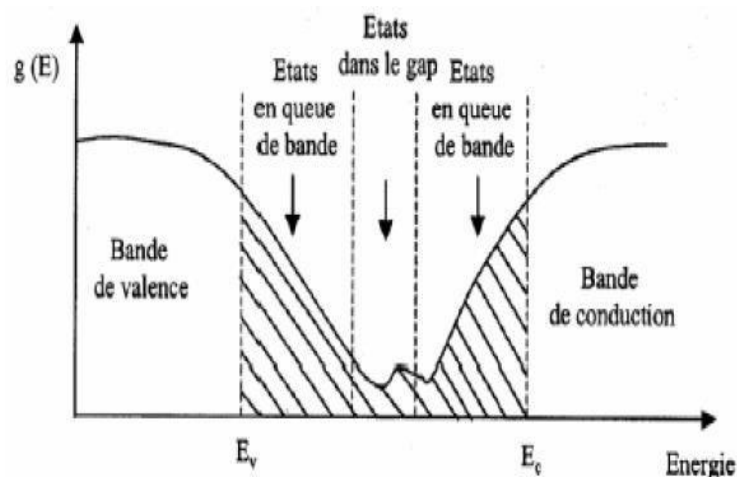


Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes: Empiètement des queues dans les bandes[30].

✓ **Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (E_g)**

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^m \quad (\text{II.3})$$

Où :

α : Coefficient d'absorption.

d : Epaisseur de films.

T : Transmission de films.

m et A : Constantes ou m caractérise le type de transition optique et prend les valeurs 1/2, 2 (1/2 pour les transitions directes permises ou 2 pour les transitions indirectes autorisées).

E_g : Gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie d'un photon en eV :
$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.4})$$

En balayant tout le domaine d'énergie, le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ 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 $(\alpha h\nu)^2=0$), représente le gap optique E_g [31].

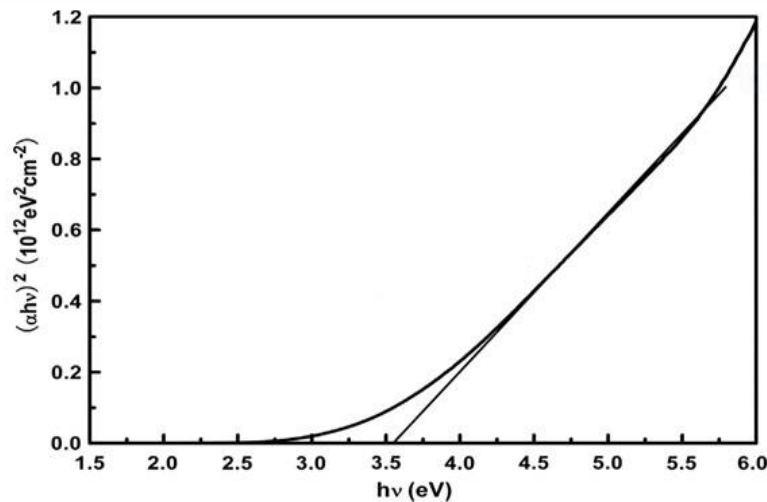


Figure II.9 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour la couche mince de CuAlO_2 [32].

✓ **L'énergie d'Urbach**

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.5})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.6})$$

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB en français et SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique très répandue dans de nombreuses disciplines (notamment en physique, chimie, biologie, médecine...) permettant principalement d'observer la morphologie d'échantillons. Son utilisation ne se limite pas à cela, puisque cette technique permet également de donner des informations sur la composition des couches (EDS : spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X).

Son intérêt est de permettre des résolutions allant jusqu'à l'ordre de quelques nanomètres, contrairement à un microscope optique dont la résolution ne peut pas descendre en-dessous de 400 nm, longueur d'onde la plus courte possible pour un rayonnement visible. Le principe du microscope électronique à balayage repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons par une cathode, dit faisceau incident. Un système de bobines (qui se comportent comme des lentilles pour les ondes électroniques) permet de faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le point de convergence se déplace de manière à balayer la surface de l'échantillon. Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon sur une profondeur qui augmente avec leur énergie et diminue avec le numéro atomique moyen de celui-ci. Les électrons incidents peuvent interagir de plusieurs manières avec l'échantillon (Figure II.10). Ces interactions conduisent à l'émission de nouveaux faisceaux d'électrons ou bien de photons, chaque faisceau possédant sa propre énergie, sa propre localisation dans l'espace et donnant des renseignements spécifiques sur l'échantillon.

Les trois faisceaux les plus importants et donc détectés par la plupart des microscopes électroniques à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et les rayons X. Pour pouvoir être observé, chaque faisceau nécessite l'utilisation d'un détecteur spécifique.

En chaque point, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés comptent le nombre de particules recueillies, qui sont ensuite cartographiées. Classiquement, une cartographie affiche sur un écran la quantité de particules détectées en chaque point, en représentant chacun d'entre eux par un pixel affiché en niveau de gris (ou bien une couleur spécifique) différent suivant la quantité de particules détectées. Les détecteurs de rayons X comptent le nombre de photons recueillis mais également leur énergie/longueur d'onde sur l'ensemble de la surface balayée[29].

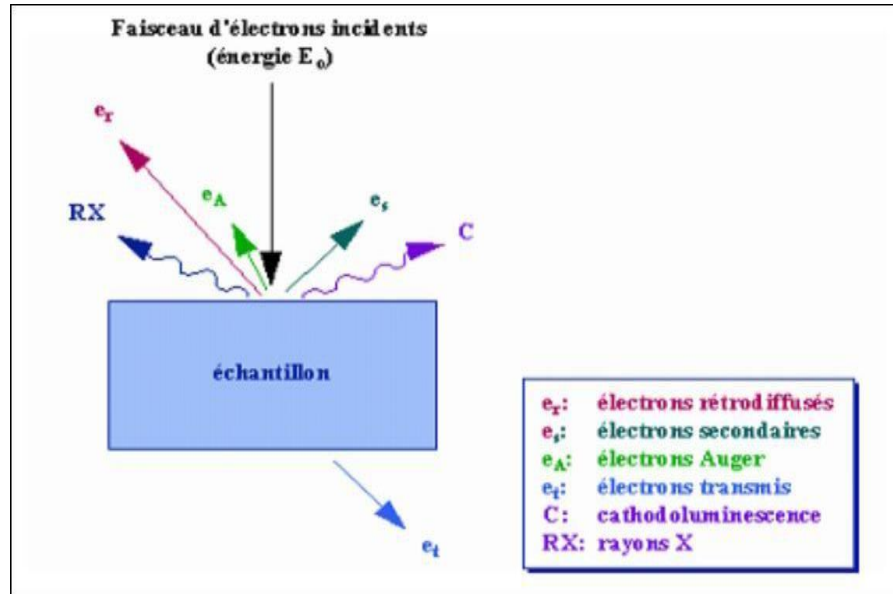


Figure II.10 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon[33].

II.3.4. Mesures quatre points

La mesure électrique par 4 points nous a permis de déterminer la résistivité (ρ) des couches minces déposées. Dans cette technique, une sonde de quatre contacts métalliques alignés est mise en contact sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes, et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes comme illustré sur la (Figure II. 8). Le rapport U/I permet de déterminer la résistivité par la

$$\text{formule suivante : } \rho = \frac{U}{I} \cdot e \cdot k_f \quad (\text{II.7})$$

Où ρ est la résistivité en Ωcm , U la tension collectée en V , I l'intensité du courant appliqué en A , e l'épaisseur de la couche mince en cm et K_f le facteur de forme, calculé en fonction des paramètres de la sonde 4 points et de la dimension de l'échantillon.

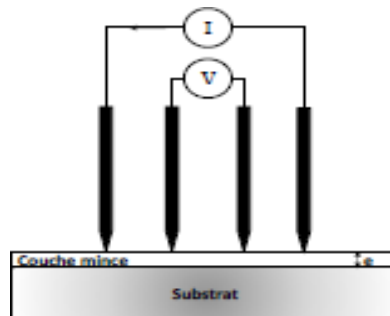


Figure II. 11 :Dispositif de mesure électrique quatre points[34]

Références :

- [1] Silia, M.F. and M.R.M. Akli, *Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique*, 2016, Université Abderrahmane Mira - Béjaia. p. 14.
- [2] REYMOND, V., *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO_3 : optimisation des propriétés diélectriques*, 2004, Bordeaux I. p. 20.
- [3] Saâd, A., *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques*, 2015, Sétif 1. p. 34.
- [4] R, M., *Characterisation of Transparent Conducting Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition and RF Magnetron Sputtering*, 2006, Kerala, India.
- [5] Zhang, Y., et al., *Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013. **74**(12): p. 1672-1677.
- [6] Banerjee, A., R. Maity, and K. Chattopadhyay, *Preparation of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin films by reactive DC sputtering*. *Materials Letters*, 2004. **58**(1-2): p. 10-13.
- [7] Saha, B., et al., *Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film synthesized by reactive radio frequency magnetron sputtering technique*. *Indian Journal of Physics*, 2010. **84**(10): p. 1341-1346.
- [8] Chen, H.-Y. and M.-W. Tsai, *Delafossite- CuAlO_2 films prepared by annealing of amorphous Cu–Al–O films at high temperature under controlled atmosphere*. *Thin Solid Films*, 2011. **519**(18): p. 5966-5970.
- [9] Reddy, A.S., et al., *Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered CuAlO_2 films*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **474**(1-2): p. 401-405.
- [10] Deng, Z., et al., *The influence of growth temperature and oxygen on the phase compositions of CuAlO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **466**(1-2): p. 408-411.
- [11] Zou, Y., et al., *Structural, electrical and optical properties of Mg-doped CuAlO_2 films by pulsed laser deposition*. *RSC Advances*, 2014. **4**(78): p. 41294-41300.

- [12] Cai, J. and H. Gong, The influence of Cu/ Al ratio on properties of chemical-vapor-deposition-grown p-type Cu–Al–O transparent semiconducting films. *Journal of applied physics*, 2005. **98**(3): p. 033707.
- [13] Wang, Y., et al., Optical and electrical properties of p-type transparent conducting Cu–Al–O thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 2001. **85**(2-3): p. 131-134.
- [14] Gong, H., Y. Wang, and Y. Luo, Nanocrystalline p-type transparent Cu–Al–O semiconductor prepared by chemical-vapor deposition with Cu (acac)₂ and Al (acac)₃ precursors. *Applied Physics Letters*, 2000. **76**(26): p. 3959-3961.
- [15] Murali, K. and M. Balasubramanian, Properties of CuAlO₂ thin films deposited by polyacrylamide gel route. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013. **16**(1): p. 38-42.
- [16] Ren, Y., et al., Preparation of CuAlO₂ thin films with high transparency and low resistivity using sol–gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, 2012. **61**(3): p. 565-569.
- [17] Chen, C., et al., Influence of Temperature on Surface Morphology and Photoelectric Performance of CuAlO₂ Thin Films. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018. **46**(10): p. e1887-e1892.
- [18] Banerjee, A., K.K. Chattopadhyay, and S.W. Joo, Wet-chemical dip-coating preparation of highly oriented copper–aluminum oxide thin film and its opto-electrical characterization. *Physica B: Condensed Matter*, 2011. **406**(2): p. 220-224.
- [19] Abdellatif, B., Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires, 2012/2013, Université Mohamed Chérif Messadia -SOUK AHRAS – . p. 16.
- [20] Kamli, K., Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des applications photovoltaïques, 2017, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. p. 23.
- [21] Takieddine, T., L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, 2013/2014, Université Med Khider Biskra. p. 71.
- [22] Thabet, A., Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray., 2013, Université de Biskra - Mohamed Khider. p. 28-29.

- [23] Ouarda, B.M., L'effet du dopage par le fluor sur les propriétés des couches minces de l'SnO₂ élaboré par spray pneumatique, 2015/2016, Université Med Khider Biskra. p. 6-7.
- [24] Hassan, A.A. and N.F.A. Al-Rasheed, Laser annealing effect on the optical properties of CuAlO₂ thin film. Engineering and Technology Journal, 2015. **33**(5 Part (B) Scientific): p. 908-917.
- [25] Bouzidi, C., et al., Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique. Materials Science and Engineering: B, 2005. **118**(1-3): p. 259-263.
- [26] Kirupa, E.A., A.M.E. Raj, and C. Ravidhas, Influence of substrate temperature on crystalline copper aluminium oxide thin films synthesized through chemical spray pyrolysis (CSP) technique. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **27**(9): p. 8991-8995.
- [27] Arezki, K. and B. Athmane, ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE CUIVRE APPLICATION ELECTROCATALYTIQUE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE, 2012, Université A. MIRA - Bejaïa -. p. 22.
- [28] DALILA, A., 2laboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique des tinées à des appmications optoélectroniques, 2010, Larbi Ben M4hidi d'oum El Bouaghi. p. 43.
- [29] et, J.-L.D. and c.-e.p.M.d.C.J. AREVALO, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, 2015, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. p. 75.
- [30] RAHMANE, S., ELABORATION ET CHARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON, 2008, Universite Mohamed Kheider - Biskra. p. 148-149.
- [31] SALAH, B., Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, 2015, Université de Frères Mentouri Constantine. p. 52.
- [32] Bergerot, L., Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, 2015, Université Grenoble Alpes.

- [33] Samra, g., L'effet du taux de dopage par le titane sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray pneumatique, 2017/2018, Université Med Khider Biskra. p. 42.
- [34] Baba, K., Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques. , 2013, Université PARIS 13 Institut Galilée. p. 78.

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1. Procédure expérimentale

III.1.1. Préparation des substrats

Avant la déposition des couches il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur constant) de la couche déposée sur le substrat. Il est nécessaire, de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des substrats de verre est décrit par les étapes suivantes :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Nettoyage à l'alcool pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 5 min.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Après cela, 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-aluminium CuAlO_2 , nous avons utilisé le chlorure de cuivre hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure d'aluminium (AlCl_3) comme source de cuivre et d'aluminium avec des concentrations de (60% :40%) respectivement, ce mélange est dissous dans l'eau distillé (dissolvant) pour obtenir une solution homogène de 0.02 Mol/litre. L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de la température du substrat (200°C - 550°C), sur les diverses propriétés des couches minces de CuAlO_2 .

Les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés à la préparation de nos échantillons sont récapitulées dans le tableau (III.1 et III.2).

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

Nom	chlorure de cuivre hydraté
Formule chimique	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g /mol)	170.48
Apparence	Solide bleu vert
Masse volumique (g/cm³)	6.32

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du chlorure d'Aluminium.

Nom	chlorure d'Aluminium
Formule chimique	AlCl_3
Masse molaire (g /mol)	133,341
Apparence	solide jaune pâle
Masse volumique (g/cm³)	2.7

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

Pour une concentration C on a :

$$C = n / V \quad (\text{III.1})$$

Avec :

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

n : Le nombre de mole (mole).

V : le volume du solvant (ml).

$$n = m / M \quad (\text{III.2})$$

m : la masse (g).

M : la masse molaire (g/mole).

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = m / (V \cdot M) \quad (\text{III.3})$$

$$M = C \cdot V \cdot M \quad (\text{III.4})$$

III.1.4 Les conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de CuAlO_2 sont représentées dans le tableau suivant :

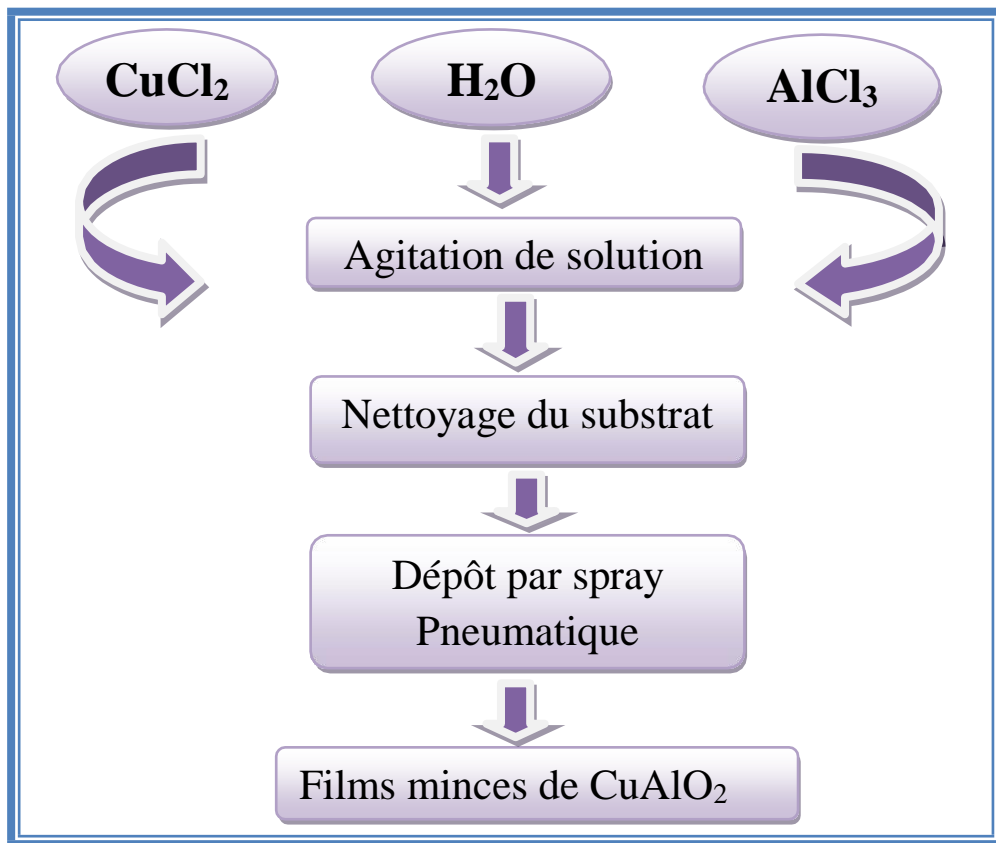
Tableau III.3 : Les conditions expérimentales

échantillon	Température du substrat (° C)	Temps de dépôt (min)	Volume (ml)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)
1	200	3	50	1	30
2	250				
3	300				
4	350				
5	400				
6	450				
7	500				
8	550				

III.1.5 Étapes d'élaboration des films de CuAlO_2

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 (250-550 ° C) 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 CuAlO_2 se forme à la surface du substrat .
- Ces étapes sont résumées dans la figure ci-dessous :



- ✓ 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 la température du substrat est élevée, comme le montre la figure III.1.

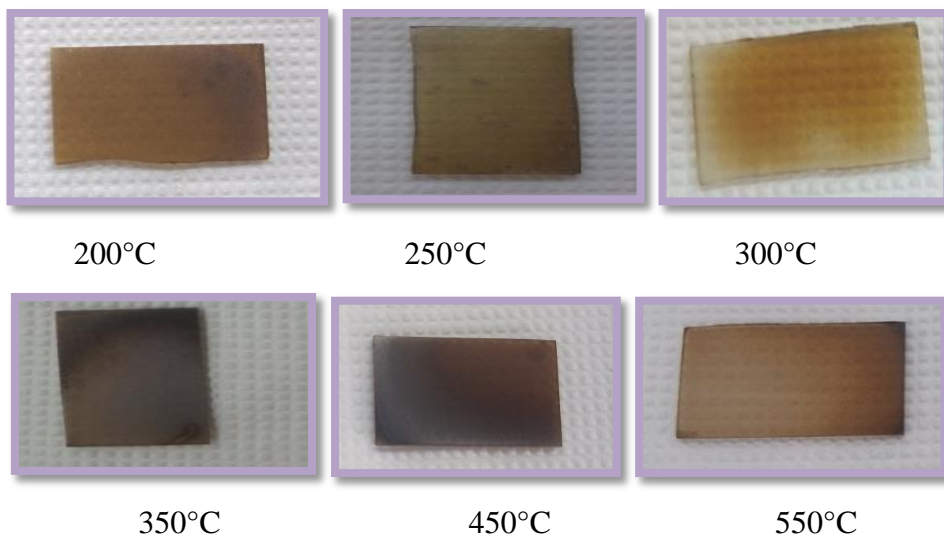


Figure III.1 : Les couches minces de CuAlO_2 déposées à déférente température.

III.2. Résultats expérimentaux et discussions

III.2.1.L'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. Sauf la couche déposée à 200 °C qui a présenté un aspect huileux juste après le dépôt et une mauvaise adhérence, ce qui est due à la température qui n'est pas suffisante pour que la réaction chimique soit complète.

III.2.2.L'épaisseur des films et la vitesse de croissance

Pour mesurer l'épaisseur des couches minces, nous avons utilisé la méthode gravimétrique approximative. Le substrat est pesé par une balance électrique sensible avant et après le dépôt, la différence de poids entre eux étant le poids de la couche mince sur le substrat, et en appliquant la relation suivante on obtient l'épaisseur:

$$d = \frac{m' - m}{\rho \cdot A} = \frac{\Delta m}{\rho A} \quad (\text{III.6})$$

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

m' : La masse de la lame après le dépôt.

m : La masse de la lame avant le dépôt.

ρ : la densité du film.

A: la surface du substrat.

Nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la température du substrat dans la Figure(III.2).

Tableau III.4: L'épaisseur et la vitesse de croissance des couches minces de CuAlO₂ déposées à différentes température du substrat.

Echantillons	Température du substrat (° C)	Epaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm /min)
1	200	947,447	315,81567
2	250	836,410	278,8033
3	300	688,764	229,588
4	350	399,554	133,18467
5	400	381,309	127,103
6	450	458,068	152,68933
7	500	486,922	162,30733
8	550	312,456	104,152

L'épaisseur a la même variation du taux de dépôt (c'est le rapport de l'épaisseur de film sur le temps de dépôt ($v=d/t$)) en fonction de la température. Comme on peut le voir, les deux grandeurs diminuent avec l'augmentation de la température, est-ce malgré le fait que la cinétique de la réaction formant le CuAlO_2 devrait augmenter avec la température car l'énergie thermique disponible augmente avec la température et a pour effet d'accélérer les réactions chimiques. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de v est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de la vitesse de déposition.

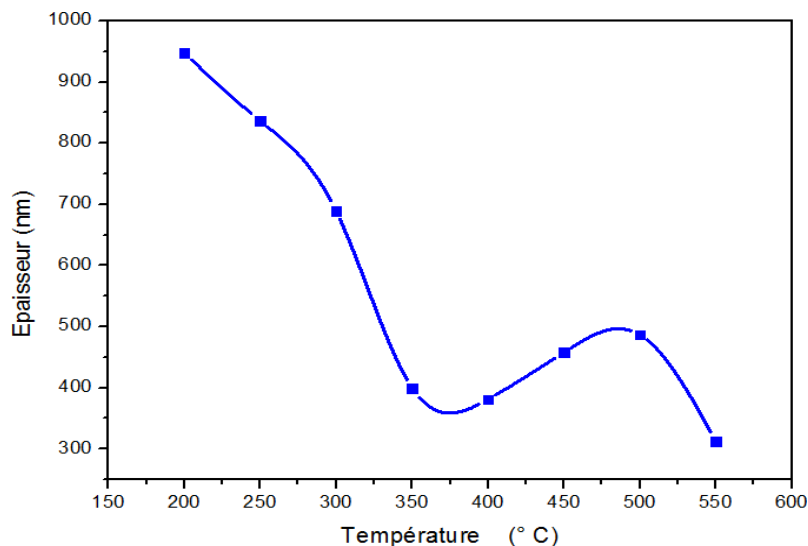


Figure III.2: Variation d'épaisseur avec la Température du substrat.

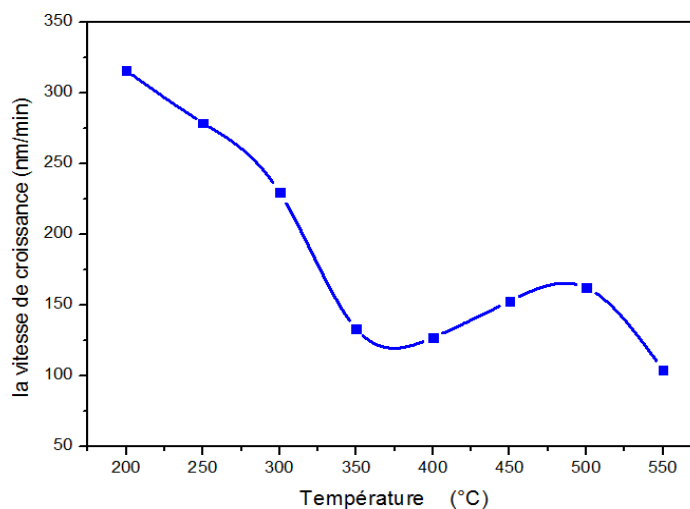


Figure III.3: Variation la vitesse de croissance avec la Température du substrat.

III.2.4. Propriétés structurales

III.2.4. 1. Diffraction des rayons X

A partir des spectres de diffraction des rayons X figure III.4, on peut remarquer une bonne résolution des pics ce qui témoigne de la bonne qualité des cristallites de nos films. Ces spectres sont comparés avec les fiches ASTM d'oxyde de CuAlO_2 , CuO et Al_2O_3 , afin de réaliser l'indexation de nos pics de diffraction, ainsi que de déterminer les différents paramètres structuraux de ce matériau.

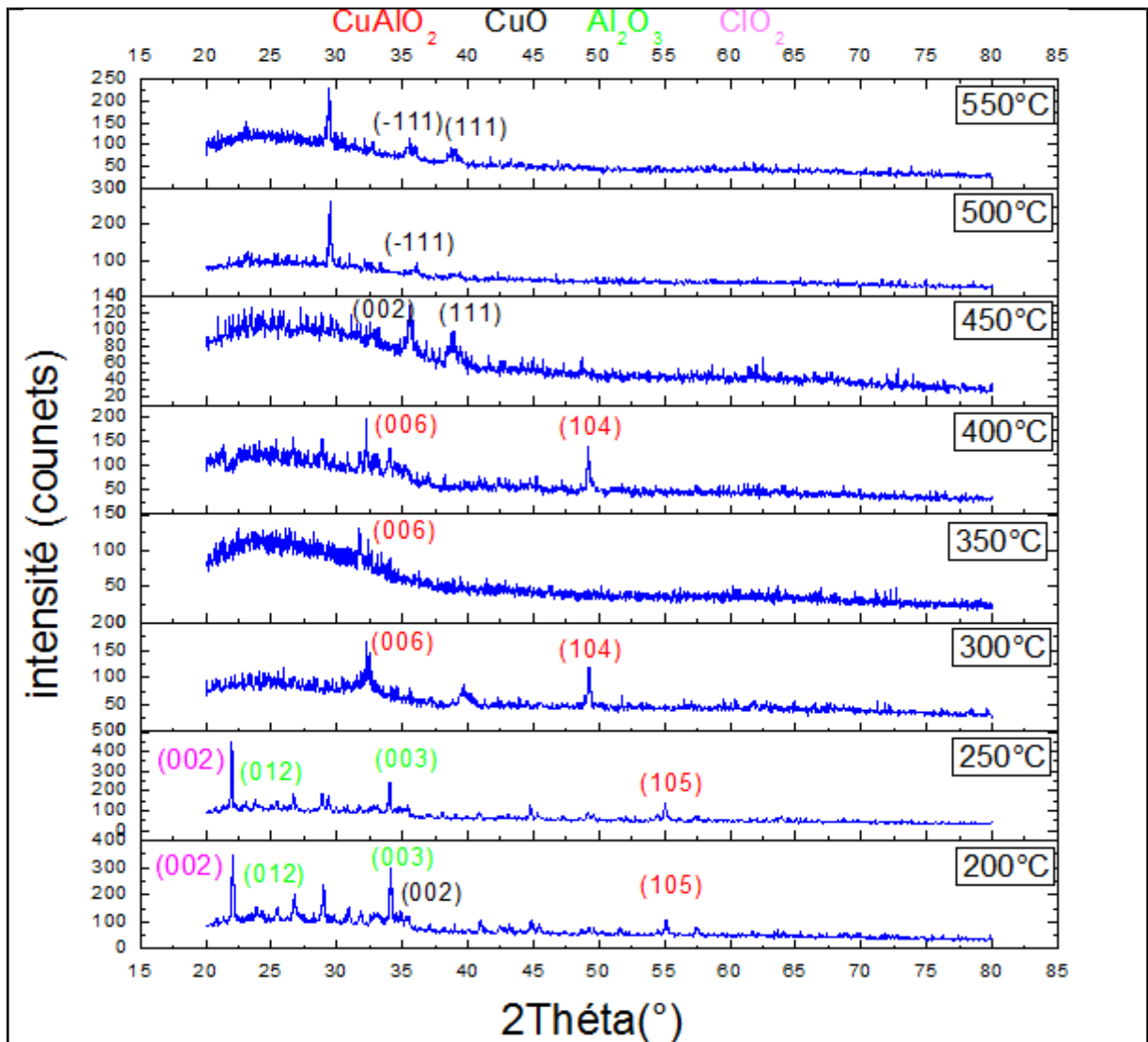


Figure III.4 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de CuAlO_2 pour différentes température du substrat.

L'analyse DRX (Figure III.4) montre que la température du substrat joue un rôle important et influe significativement sur les propriétés structurales des films de CuAlO_2 .

D'après les résultats obtenus, nous observons qu'à basse températures 200 °C et 250°C, l'existence de différentes phases telles que CuO dans l'angle 35,492° correspondant (002). La phase Al₂O₃ caractérisée par les deux pics à 26,780° et 34,103° correspondants aux plans (012) et (003) respectivement. Ainsi que la phase de croissance de CuAlO₂ qui apparaît à 55,112° correspondant (105). L'apparition un seul pic à 22,040° qui correspondant à plan (002) du ClO₂, est interprété par la réaction chimique qu'elle n'est probablement pas complète à basse température. Ceci montre que les basses températures ne conviennent pas à la formation de la delafossite de CuAlO₂.

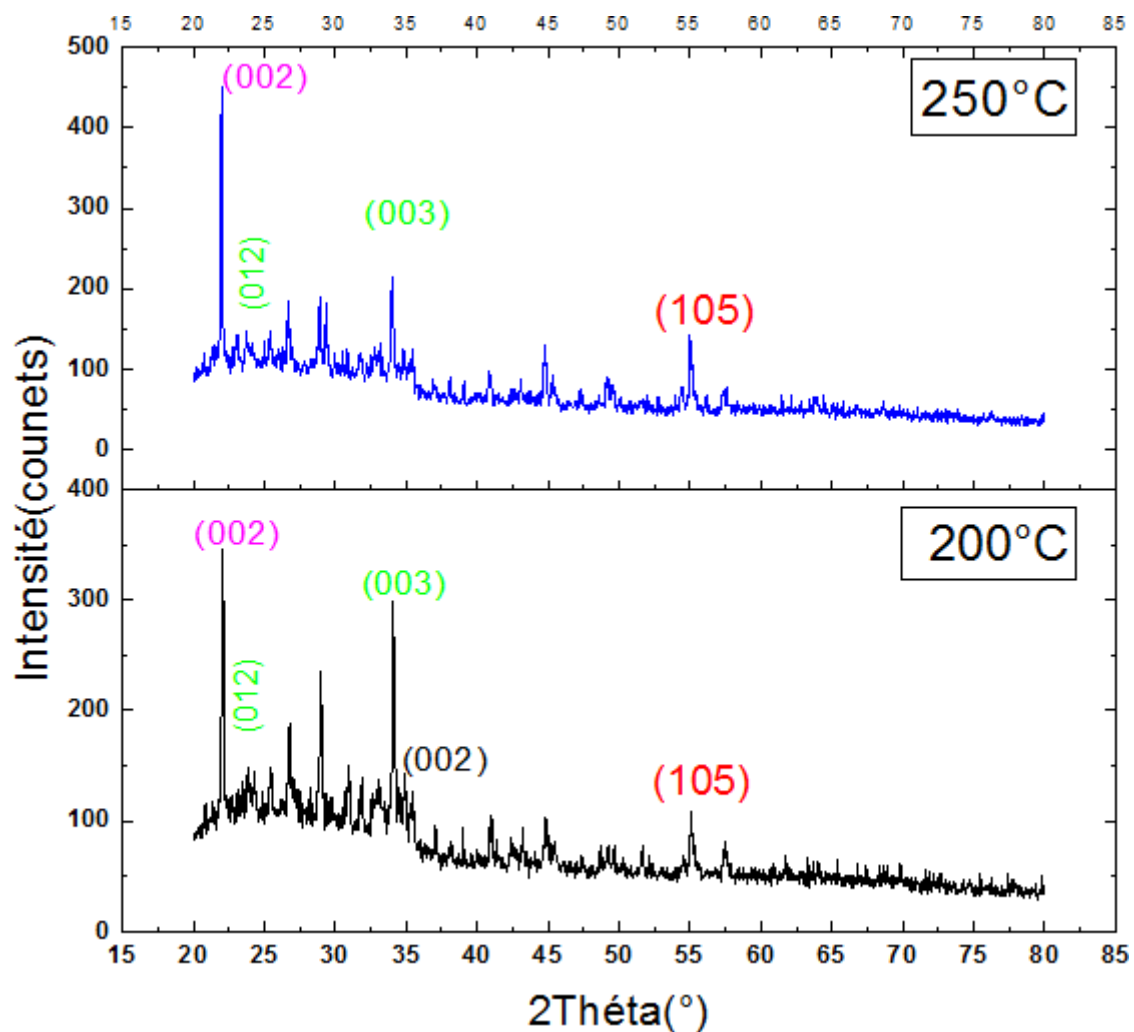


Figure III.5 : Spectres de diffraction des rayons X des films minces de CuAlO₂ déposés à 200°C et 250°C.

À des températures comprises entre 300 °C et 400 °C, les échantillons préparés présentent des pics distincts, aux angles 32, 223 ° et 49,196 ° qui correspondent aux plans (006) et (104), caractéristiques de la phase delafossite CuAlO₂.

Dans cette gamme de température, il est clair que la température est suffisante pour préparer la delafossite de CuAlO_2 , ce qui est en accord avec le travail d'Ashlyn Kirupa et al [2], qui ont trouvé que la température de dépôt 300°C était suffisante pour préparer des films de CuAlO_2 sans ajouter des traitements thermiques.

Par comparaison des spectres de diffraction des rayons X des couches préparées pour CuAlO_2 avec le fichier ASTM (Carte n°(00-009-0185)), les pics révèlent que les films déposés sont composés d'une phase CuAlO_2 à structure cristalline rhomboédrique, nos résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [3,4,5].

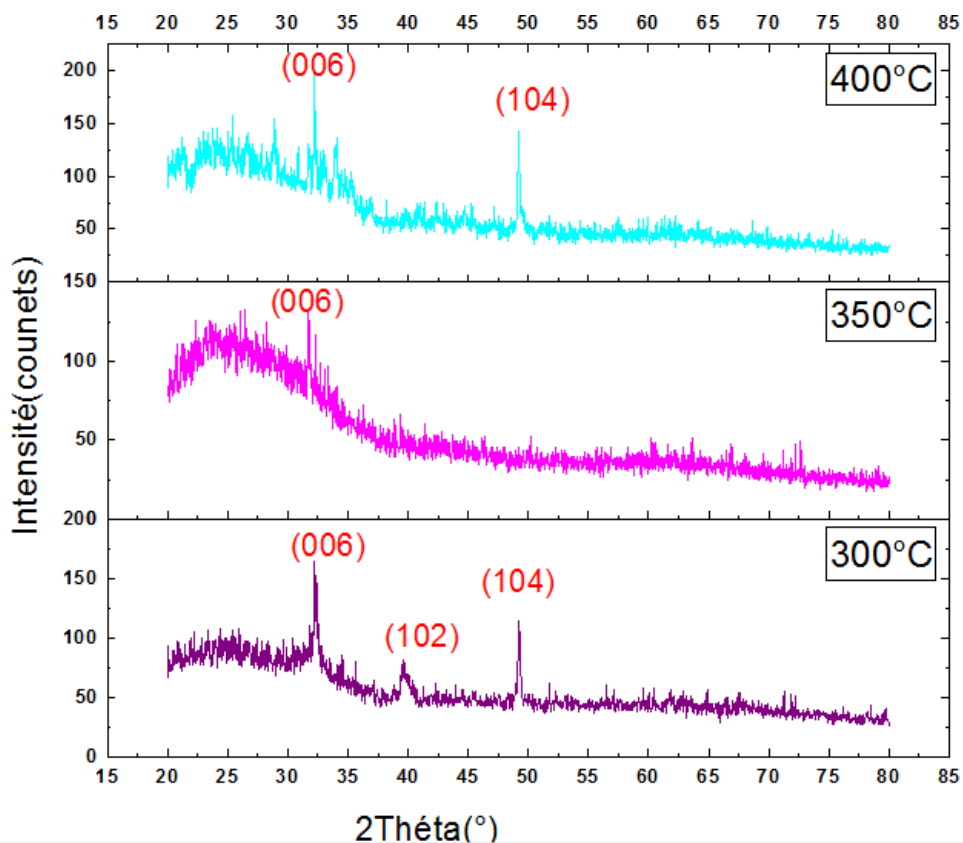
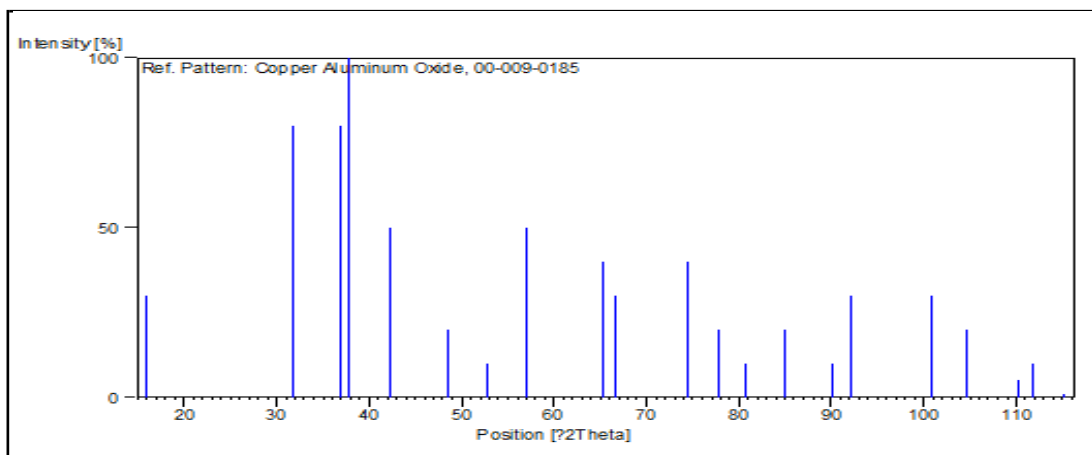


Figure III.6 : Schémas de diffraction des rayons X des films minces de CuAlO_2 à Température 300°C , 350°C et 400°C .



A haute température 400 à 550 °C la structure CuAlO_2 disparaît et les pics révèlent que les films déposés sont composés d'une phase CuO à structure cristalline monoclinique fichier ASTM (Carte n°(00-001-1117)).

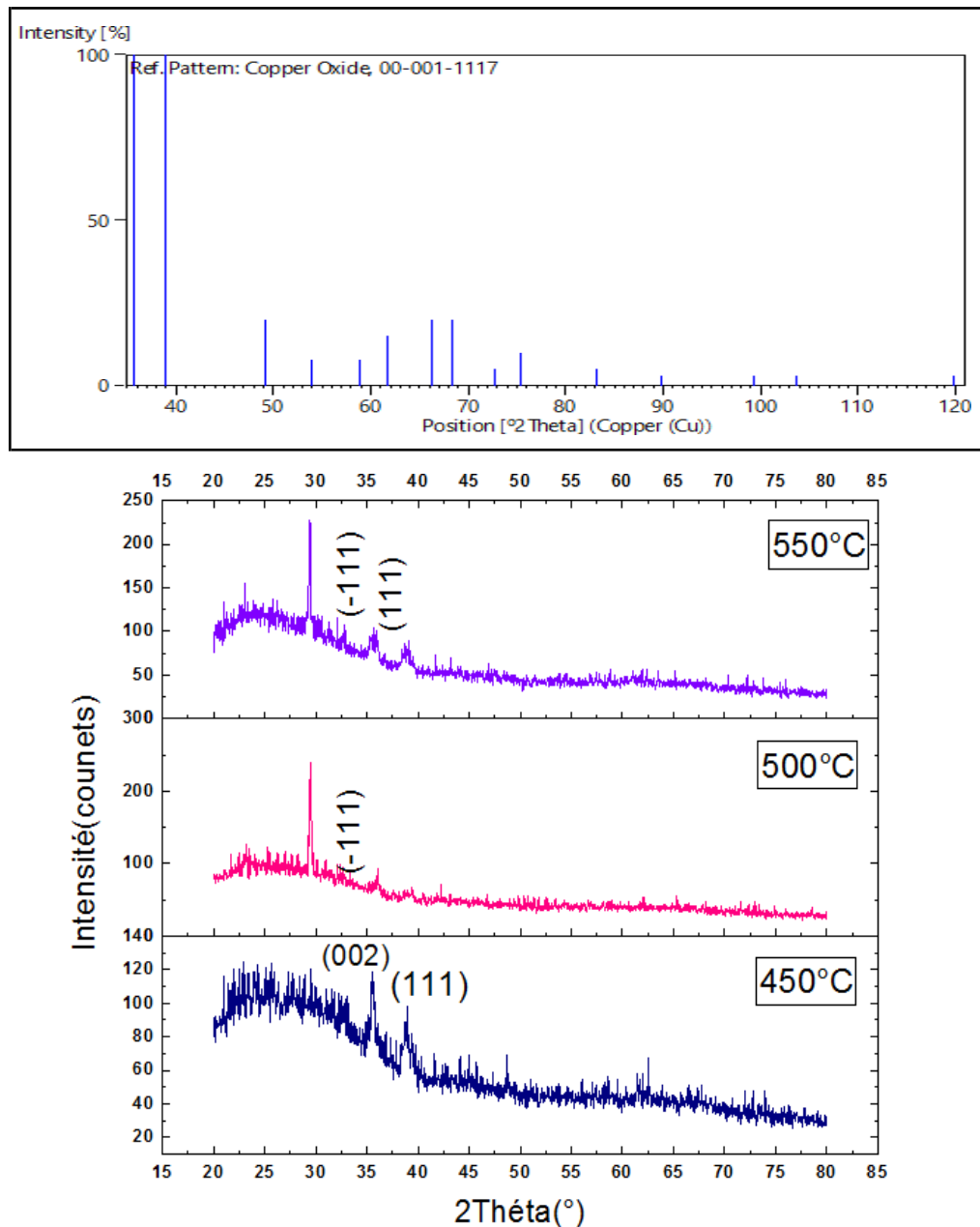


Figure III.7 : Schémas de diffraction des rayons X des films minces de CuAlO_2 à Température 450°C ,500°C et550°C.

III.2.4.2.Taille des cristallites et déformation

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites "D" des films. La taille des cristallites a 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.5 et figure III.8.

Tableau III.5: La taille des cristallites et la déformation avec la température du substrat.

Température du substrat (° C)	La taille des cristallites D (nm)	D _{moy} (nm)	La déformation ξ
200	D(002)=58.779	64.597	6.072*10 [^] (-4)
	D(300)=70.415		
250	D(002)=58.775	59.555	6.698 *10 [^] (-4)
	D(003)=60.336		
300	D(006)=46.728	60.383	6.054*10 [^] (-4)
	D(104)=74.039		
350	D(006)=43.048	43.048	8.058*10 [^] (-4)
400	D(006)=105.154	84.228	4.607*10 [^] (-4)
	D(104)=63.456		
450	D(002)= 31.426	24.639	1.526*10 [^] (-3)
	D(111)=17.851		
500	D(-111)=17.699	17.699	1.959*10 [^] (-3)
550	D(-111)=10.609	10.609	3.269*10 [^] (-3)

On remarque d'une manière générale que la taille des cristallites augmente jusqu'à la valeur 84.228 nm en fonction de l'augmentation de la température jusqu'à 400 °C. Sur la même figure nous avons rapporté l'évolution de déformation en fonction de la température du substrat. On remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des cristallites, où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des cristallites, donc une amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans la déformation, et ça dû par la diminution des joints des grains. Ensuite après 400 °C-nous remarquons une diminution de la taille des cristallites jusqu'à 10,609 nm cette diminution revient à l'augmentation de la déformation.

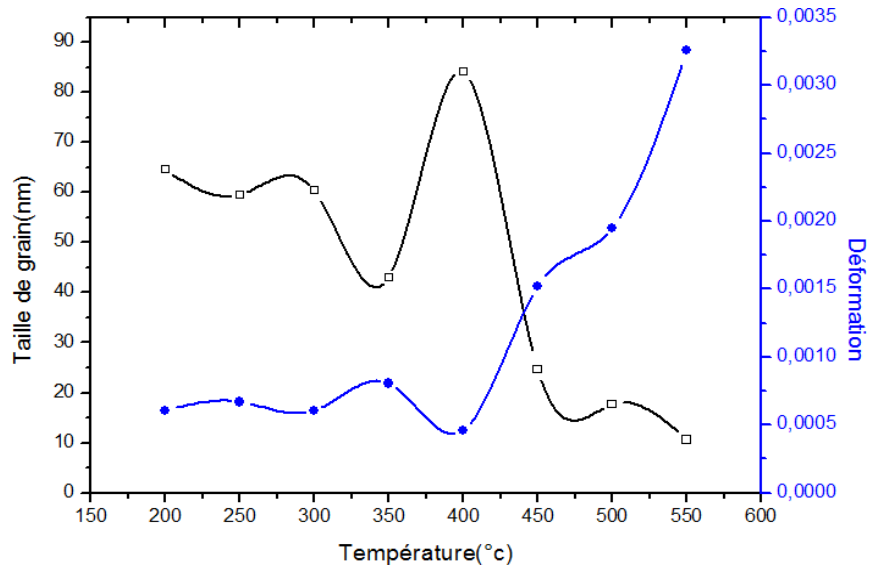


Figure III.8. : Variation de la taille des cristallites et la déformation avec la température du substrat.

III.2.5. Propriétés morphologie

III.2.5. 1. Analyse EDS

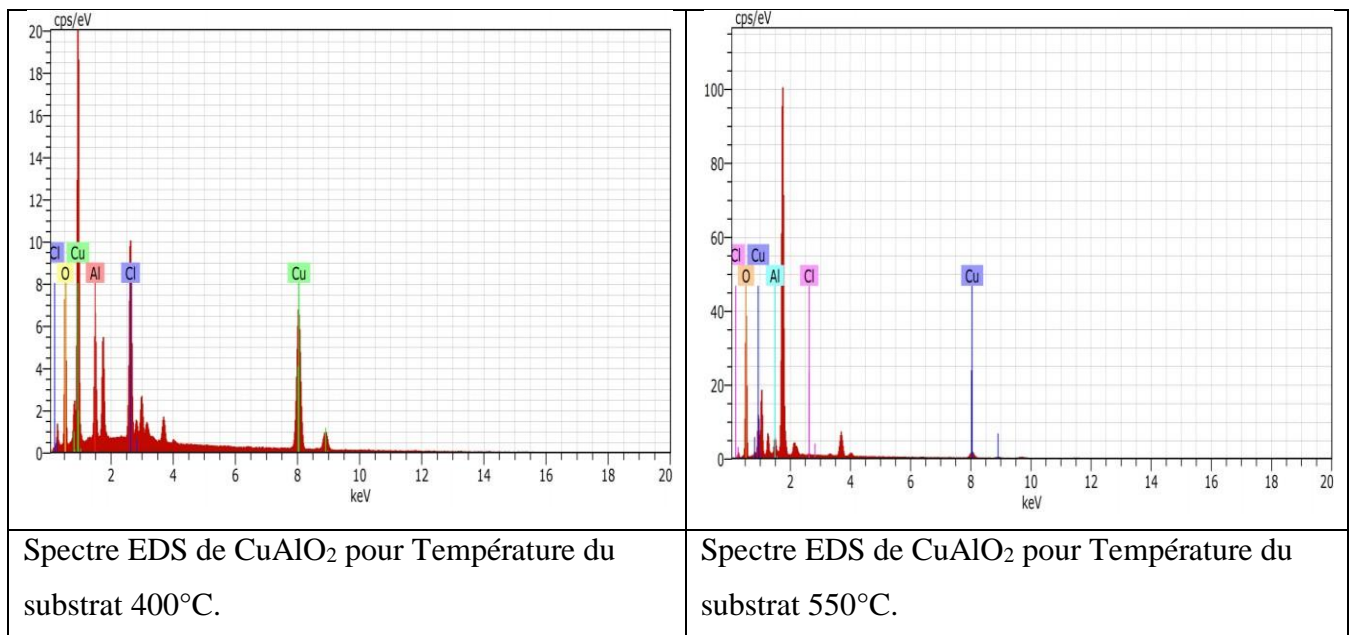


Figure III.9 : Spectre EDS de CuAlO_2 pour des températures du substrat 400°C et 550°C.

Nous avons analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) la morphologie de surface des couches déposées à différentes températures de substrat. 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. Sur la figure III.9 nous avons présentés des spectres d'EDS pour les couches déposées à 400 et 550 °C.

Comme on peut le voir, des pics associés aux éléments Cu, Al et O sont présents, ce sont les éléments essentiels dans la composition de nos couches.

Le pourcentage atomique des éléments de nos couches est reporté dans le Tableau 4. En remarque que le pourcentage atomique de Cl est intéressant à basse température ce qui confirme que la réaction chimique n'est pas complète à basse température, ceci est en bon accord avec les résultats de DRX. Ce pourcentage diminue significativement avec l'augmentation de la température en raison de l'évaporation. En revanche, il y a une augmentation de pourcentage atomique de l'oxygène (O) avec l'augmentation de la température ceci confirme la formation de films de CuAlO_2 avec un excès d'oxygène. Cet excès d'oxygène est nécessaire pour obtenir de bonnes caractéristiques de type p[1].

Tableau 4 : Le pourcentage atomique des éléments (Cu, Al, O et Cl).

Température du substrat (°C)	Pourcentage Atomique			
	Cu	Al	O	Cl
200	22,67	7,66	22,46	47,21
300	25,45	7,07	37,84	29,64
400	29,76	11,68	47,40	11,16
500	26,71	17,58	52,25	3,47
550	5,96	6,33	87,52	0,19

III.2.5. 2.La morphologie des couches de CuAlO_2

L'étude de la topographie de surface en fonction de la température (Figure III.10) montre que la surface présente des perturbations dont la morphologie est bien corrélée à la température.

A basse température, la structure est turbulente en raison d'une mauvaise cristallisation, ce qui est confirmé par la diffraction du rayonnement X, où la température n'est pas suffisante pour cristalliser et former une couche de CuAlO_2 . A 400 °C on observe la topographie de surface avait la structure de réseau cela correspond aux résultats obtenus par Madhav Singh et al [6]. La formation de la structure de réseau est due aux interactions telles que van der Waals,

dipôle – dipole, forces électrostatiques et interactions hydrophiles. Les forces naturelles dans le système augmentent l'énergie de surface. Afin de minimiser l'énergie de surface, le système entre dans sa phase la plus stable, ce qui entraîne la création d'une morphologie de mise en réseau. À mesure que la température augmente la structure des réseaux disparaît.

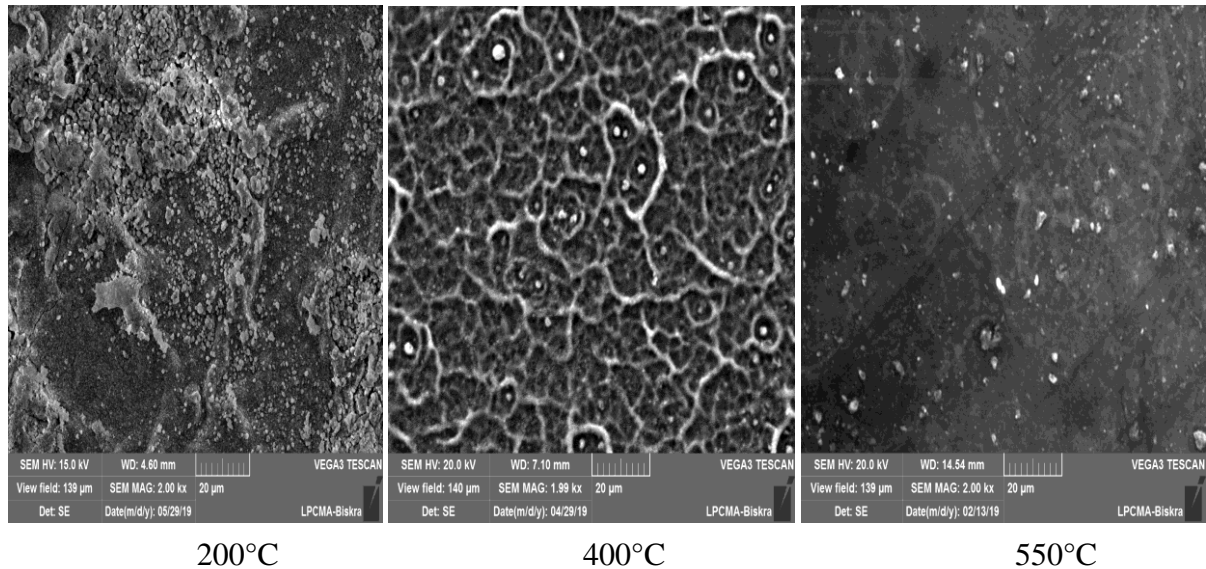


Figure III.10: La topographie de surface en fonction de la température.

III.2.6. Propriétés optique

Les propriétés optiques des films CuAlO₂ 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 250 à 2700 nm. La figure III.11, présente la variation de la transmission des films de CuAlO₂ en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différentes températures de substrat (de 300 à 550°C). En effet, comme il a été détaillé dans (Chapitre II), l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.

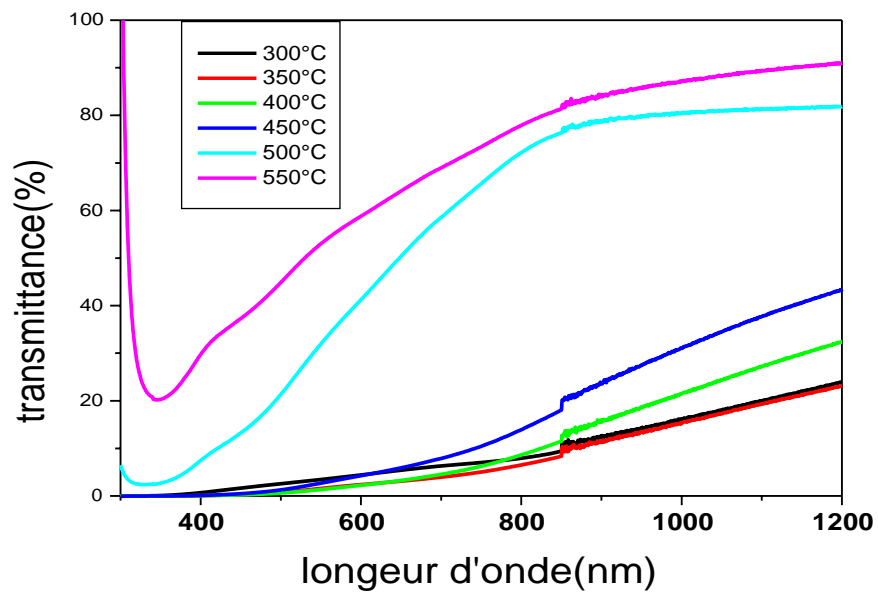


Figure III.11.: Spectres de transmission de CuAlO_2 en fonction de la longueur d'onde.

La figure III.11 représente la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme (300-1200 nm) des couches de CuAlO_2 déposés à différentes températures des substrats. D'après cette figure, nous remarquons que la transmittance dans le visible augmente avec l'augmentation de la température (300 à 550°C). Cette augmentation de la transmittance est due à la diminution de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T = \exp(-\alpha(\lambda).d) \quad (\text{III.7})$$

Nous divisons le spectre de transmission en deux régions:

*Une région de forte transparence située entre (750 et 1200 nm), la valeur de la transmission est entre de 75 à 87%, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de (487 à 312nm).

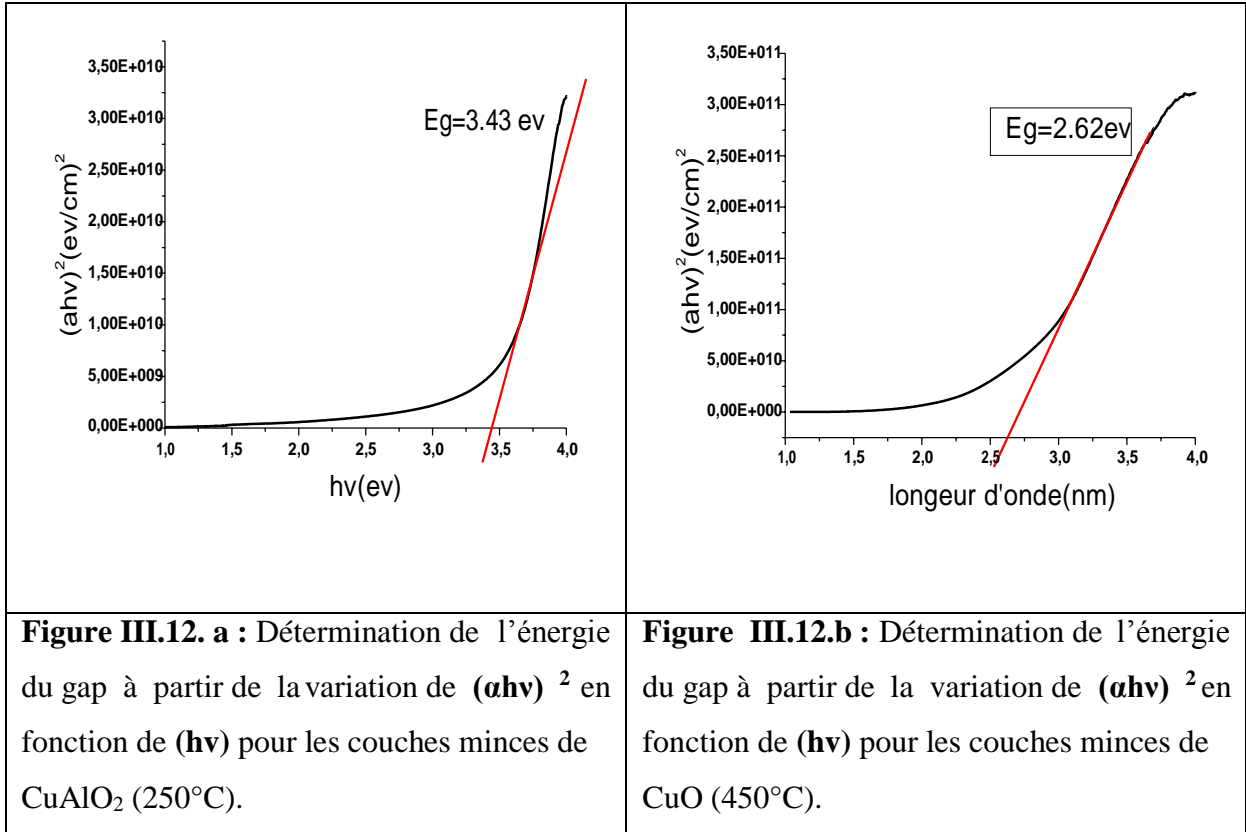
Et (10 à 20%) dans la température (300 à 450°C). Ceci est expliqué par la morphologie de l'échantillon et les rayons X.

*Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale indiquant que le matériau est semi-conducteur avec une large bande interdite, C'est aussi dû à la transition électronique inter bande.

III.2.6.1. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_u (E_{00}) des films de CuAlO_2 suivant les méthodes détaillées dans le chapitre précédent.

La variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) est représentée dans la figure (III.12) L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies permet la détermination du gap optique.



Nous avons calculé le largeur de queue E_{00} (figure III.13)) dans les films CuAlO_2 on utilisant la relation (2)

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.8})$$

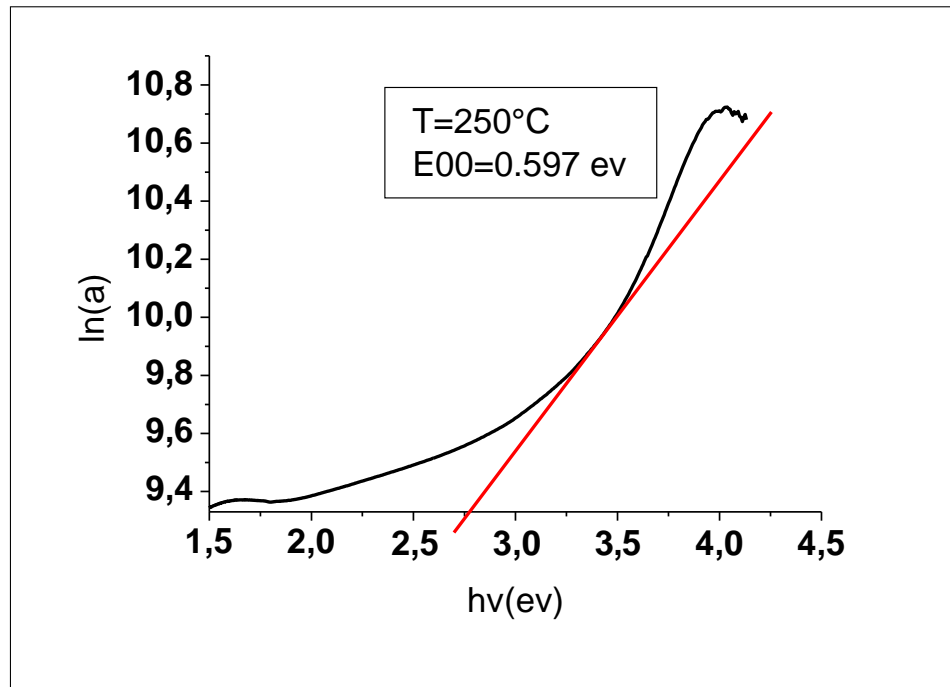


Figure III.13.: Détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de (hv) pour les couches minces de CuAlO_2 dans 250°C .

La variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de la température sont illustrées dans la figure (III.14).

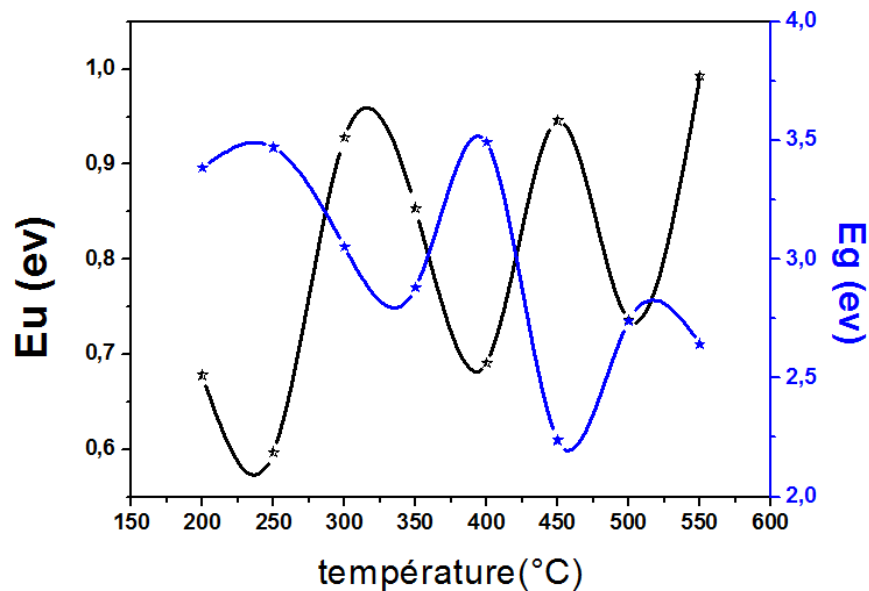


Figure III.14 : La variation de l'énergie de gap optique et l'énergie d'Urbach en fonction de la température de substrat.

Il est clair qu'une variation de la température entre $(300 \text{ à } 550^\circ\text{C})$ a un effet significatif sur la valeur de E_g et de E_u , où nous observons une variation inverse entre E_g et E_u .

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de CuAlO_2 se situent entre **3 à 4 eV** dans la température (200 à 400°C). Elles sont proches des valeurs annoncées par d'autres auteurs [7,8 ,9] mais les valeurs de la bande interdite de couche CuO dans les limites de **2 eV** dans la température (450 à 550°C), elles sont proches des valeurs annoncées par d'autres auteurs[2].

III.2.7. Propriétés électrique

A l'aide de la méthode quatre pointes, on peut mesurer la conductivité électrique et la résistivité électrique (ρ) de nos couches de CuAlO_2 en fonction de la température, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Évolution de la conductivité et la résistivité électrique avec la température de substrat.

La température de substrat (°C)	Résistivité électrique (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
200	36.4816	0.0274
250	33.7220	0.0296
300	53.3091	0.0187
350	27.1779	0.0367
400	8.3344	0.1199
450	30.2916	0.0330
550	18.9666	0.0522

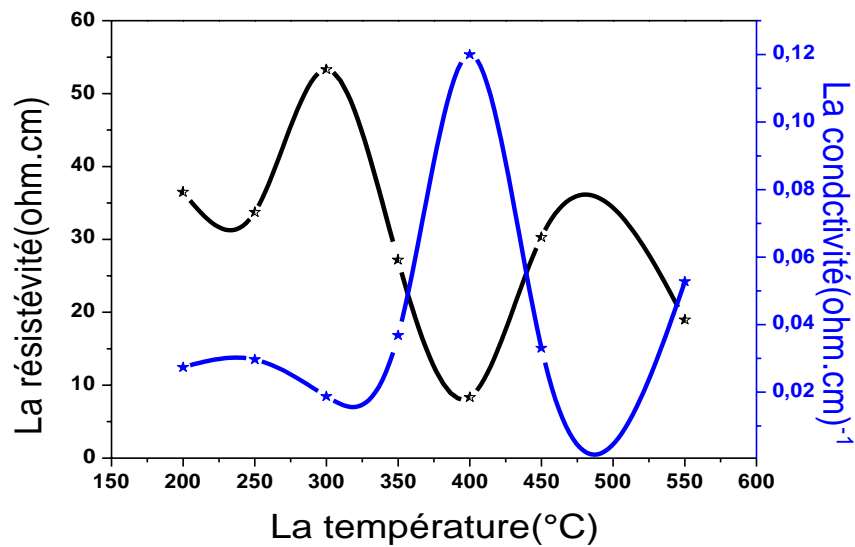


Figure III.15: La variation de la résistivité et de la conductivité en fonction de la température de substrat.

La figure III.15 représente l'effet de la température sur la conductivité et la résistivité électrique de la couche de CuAlO_2 .

D'après cette figure, nous remarquons que la conductivité électrique augmente jusqu'à la valeur $0.12 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de la température du substrat (200 à 400°C). Puis diminue à des valeurs de l'ordre de $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour des températures supérieures à 400 °C. Le changement de conductivité étant lié à la présence des défauts cristallins, c'est-à-dire à l'hétérogénéité de la couche et à la cinétique des porteurs de charges (trous).

Dans un premier temps l'augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation des porteurs de charge libres (les trous) dans les couches et peut être expliquée par la réduction des contraintes, ce qui entraîne une expansion de la taille des cristallites et donc une augmentation de la mobilité des trous, L'augmentation des défauts et la diminution de la taille des cristallites au delà de 400 °C influe sur la mobilité des porteurs, se qui implique la chute de la conductivité.

Référence

- [1] Hassan, A.A. and N.F.A. Al-Rushed, Structural and Optical Properties of CuAlO₂ Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis. *Engineering and Technology Journal*, 2015. **33**(4 Part (B) Scientific): p. 602-611.
- [2] Kirupa, E.A., A.M.E. Raj, and C. Ravidhas, Influence of substrate temperature on crystalline copper aluminium oxide thin films synthesized through chemical spray pyrolysis (CSP) technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. **27**(9): p. 8991-8995.
- [3] Bouzidi, C., et al., Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique. *Materials Science and Engineering: B*, 2005. **118**(1-3): p. 259-263.
- [4] Banerjee, A., R. Maity, and K. Chattopadhyay, Preparation of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin films by reactive DC sputtering. *Materials Letters*, 2004. **58**(1-2): p. 10-13.
- [5] S. Iping, Zainovia Lockman, S.D. Hutagalung¹, A. Kamsul, Atsunori Matsuda, *Materials Science and Engineering* 18 (2011) 082022.
- [6] Singh, M., A.R. Rao, and V. Dutta, Effect of pH on structural and morphological properties of spray deposited p-type transparent conducting oxide CuAlO₂ thin films. *Materials Letters*, 2008. **62**(21-22): p. 3613-3616.
- [7] Zhang, Y., et al., Effect of annealing temperature on the microstructure and optical-electrical properties of Cu–Al–O thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013. **74**(12): p. 1672-1677.
- [8] Banerjee, A., R. Maity, and K. Chattopadhyay, Preparation of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin films by reactive DC sputtering. *Materials Letters*, 2004. **58**(1-2): p. 10-13.
- [9] Chen, H.-Y. and M.-W. Tsai, Delafossite-CuAlO₂ films prepared by annealing of amorphous Cu–Al–O films at high temperature under controlled atmosphere. *Thin Solid Films*, 2011. **519**(18): p. 5966-5970.
- [10] Mageshwari, K. and R. Sathyamoorthy, Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013. **16**(2): p. 337-343.

Conclusion général

Le présent travail consiste à l'optimisation de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 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 la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de CuAlO_2 , afin d'améliorer les propriétés optoélectronique de ces derniers, nous avons élaboré des couches minces de CuAlO_2 à différentes température du substrat (200 à 550 °C). 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 examiné la résistivité par la méthode quartes points.

- ✓ L'étude structurale des films par DRX montre, que tous les films sont polycristallins, et la phase change avec la variation de la température. On a obtenue la phase delafossite de CuAlO_2 à une température de 300 à 400°C avec une structure rhombohedral et des orientations selon les pic (006) et (104). D'autre part l'analyse de ces derniers pics la taille des grains varie dans l'intervalle (43.048 – 84.228 nm).
- ✓ L'étude de la morphologie des couches en fonction de la température montre que la topographie de surface de CuAlO_2 avait la structure de réseau.
- ✓ L'étude optique par spectroscopie UV-Visible a montré que nos couches déposées à haute température (CuO) ont une transmission moyenne élevée de l'ordre de 87 % dans la région visible, par contre les films de délafossité ont une absorption élevée dans cette région. La largeur de la bande interdite déduite est autour de (3-4 eV) et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [0.59 à 0.99 eV].
- ✓ L'étude électrique des couches minces de CuAlO_2 montrent que la conductivité varie avec l'augmentation de la température du substrat. La valeur optimale obtenue $0.12 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ est pour la température 400 °C.

Enfin et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations menées on peut conclure que la couche de CuAlO_2 déposé à une température de 400°C a les meilleures propriétés, elle est considérée comme la plus prometteuse comme semi-conducteurs de type p pour des

applications technologiques telles que la technologie à émission de champ, les diodes électroluminescentes (LED) et pour les cellules solaires.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre-aluminium CuAlO_2 sur des substrats de verre par spray pneumatique. Nous avons utilisé des concentrations de chlorure d'aluminium (AlCl_3) et chlorure de cuivre (CuCl_2) respectivement de (40 et 60%). L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces CuAlO_2 , où on a varié la température (200-550°C) notons que les autres paramètres, tels que le temps de dépôt (3min), la distance bec-substrat (30cm) la pression (1bar) et la molarité (0.02mol/l) sont fixes.

Les résultats obtenus après caractérisation par : DRX, MEB, EDX, UV-Visible et quatre pointes des films, montre que la température 400 °C est la température optimale pour obtenir des films de CuAlO_2 de bonne propriétés optoélectroniques. Avec une structure rhombohedral, la taille des cristallites 84.228 nm, une conductivité maximale $19.1 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, une bonne morphology, avec une transmittance dans la gamme visible dans la moyenne de l'ordre de 20 %. Ce qui fait d'elle une couche prometteuse comme semi-conducteurs de type P pour des applications photovoltaïques.

Mots clés: couches minces, CuAlO_2 , spray pneumatique, température de substrats,

ملخص

قمنا في هذا العمل بترسيب شرائح رقيقة لأكسيد النحاس-الألمنيوم (CuAlO_2) بتقنية الرش الكيميائي الحراري بالهواء المضغوط على مساند زجاجية. حيث استعملنا تراكيز من كلوريد الألمنيوم (AlCl_3) و كلوريد النحاس (CuCl_2) بنسبة (40-60%) على التوالي، الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير درجة حرارة الركيزة على الخصائص الضوئية، البنيوية والكهربائية لأكسيد النحاس-الألمنيوم CuAlO_2 مع تثبيت الوسائط الأخرى : زمن الترسيب (3min)، المسافة بين مخرج البخار و المسند (30cm)، الضغط (1bar) والتركيز (0.02مول/لتر) توضح النتائج المتحصل عليها بعد التشخيص بواسطة: إنعراج الأشعة السينية و المجهر الإلكتروني الماسح، المطيافية في المجال المرئي و فوق بنفسجي و طريقة الأربع نقاط لهذه الشرائح أن درجة الحرارة 400°C هي درجة الحرارة المثلى للحصول على أفلام CuAlO_2 ذات الخصائص الإلكترونية البصرية الجيدة. مع بنية المعينية المستقيمة، حجم البلورية 228.84 نانومتر، الموصلية القصوى $1.19 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ، مورفولوجيا جيدة ، مع نفاذية في المجال المرئي في المتوسط من أجل 20 %. هذا يجعلها طبقة واعدة كأشباه الموصلات من النوع P للتطبيقات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، CuAlO_2 ، الرش البنوماتيكي، درجة حرارة المسند، الخصائص.