

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider –Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la
Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و
الحياة
قسم : علوم المادة
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat es Sciences en : PHYSIQUE
Spécialité (Option) : Physique des Matériaux

Intitulé

Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre

Présentée par :

Trir Hamza

Devant le jury composé de :

Lakel Said	Professeur	Université de Biskra	Président
Sengouga Nouredine	Professeur	Université de Biskra	Encadreur
Attaf Nadhir	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Benhaoua Boubaker	Professeur	Université El-Oued	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ وَ الصَّلَاةُ وَ السَّلَامُ عَلَى أَشْرَفِ الْمُرْسَلِينَ نَبِيِّنَا مُحَمَّدٍ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَ سَلَّمَ

Elhamdoulillah, merci à **ALLAH** de m'avoir guidé dans le chemin droit, de m'avoir aidé à achever ce travail. De plus je le remercie de m'avoir octroyé la capacité physique et morale de mener à terme ce modeste projet.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse monsieur **Sengouga Nouredine**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, d'avoir encadré cette thèse, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je suis honoré que Monsieur **Lakel Said**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs **Nadhira Attaf**, Professeur à l'Université de Constantine 1, et **Benhaoua Boubaker**, Professeur à l'Université El-Oued, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs **Toufik Tibermacine**, Directeur du Laboratoire des Matériaux Semiconducteurs et Métalliques (LMSM) de l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour son aide et son soutien, sa disponibilité tout au long de cette thèse, **Djelloul Abdelkader**, Professeur à l'Université de Khenchela, pour m'avoir accueilli au sein dans son laboratoire, Structure, Propriétés et Interactions interatomiques (LaSPIA²) et **Lamia Radjehi**, pour les dépôts par spray et qui ont contribué à mener ce travail à terme, **Yacine Aoun**, enseignant à l'Université El-Oued, **Walid Filali**, Maître de recherche au Centre de Développement des Techniques Avancées - Alger (CDTA), pour son aide et sa disponibilité à effectuer les analyses structurales (DRX) et l'analyse morphologique des échantillons par la microscopie électronique à balayage SEM.

J'exprime mes remerciements au Professeur **Suleyman Ozcelik**, Directeur du Centre de Recherche des Applications Photoniques et à toute son équipe, pour

m'avoir accueilli au sein dans son laboratoire et à effectuer des mesures électriques. J'adresse également mes vifs remerciements au Dr. **Selin Piravadili Mucur**, Maître de recherche au centre de recherche TÜBİTAK Marmara, pour son aide aux observations AFM.

Je remercie en particulier tous mes amis et mes collègues **Yassine Djebbari, Mohamed Nadhir Khalefa, Abdlazize Thabet, Zinelabidine Hebal, Azzeddine Charef, Ammar Drissi, Abderrahmane Gana, Mohamed Taher Bouzaher, Mostefa Ababsa, Amira Chorfi, Siham Chaouch Khouane, Ilyèsse Chebah** et **Abdelmalik Ouamane** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublier de manifester ma gratitude à l'égard de tous ceux qui m'ont, un jour, offert leurs services ; **Hayate Benmachiche**, Chef de laboratoire de chimie et **Saida Seghirou**, Chef de laboratoire de physique, **Radhia Naili**, Chef de laboratoire de chimie et **Mourad Dkhili**, Ingénieur au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

Je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à cette thèse, que ce soit scientifiquement ou par leurs encouragements ou affection. Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, tant matériellement que moralement.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation spécialement à tous les membres de ma famille, mes chers parents, mes chers frères (Khaled, Adel, Nabil, et Abdelouahed), à mes neveux et ma nièce (Abdellah, Mohammed Anas Abderrahmane et Nour Elhouda), à ma femme (Aouatef Salem), à mon cher oncle (Boubakeur Trir) et à tous les membres de ma grande famille, à tous mes enseignants, pour leurs affections, leurs encouragements et leurs soutiens, et à tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Table des matières

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	VI
Symboles	VII
Introduction générale	1
Chapitre I : Dépôts des couches minces	4
I.1. Introduction	4
I.2. Les Couches Minces	4
I.2.1. Notion de couche mince	4
I.2.2. Les étapes de formation d'une couche mince	5
I.2.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces	6
I.2.3.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	7
I.2.3.2. Les dépôts par voie chimique	16
I.3. Domaines d'applications des couches minces	22
Références	23
CHAPITRE II : L'oxyde du zinc et l'oxyde de cuivre	33
II.1. Introduction	33
II.2. L'oxyde de zinc (ZnO)	33
II.2.1. Structure cristalline	34
II.2.2. Propriétés optiques	36
II.2.3. Propriétés électriques	37
II.2.4. Propriétés de photoluminescence	39
II.2.5. Propriétés chimiques et catalytiques	39
II.2.6. Méthodes d'élaboration du ZnO	40
II.2.7. Utilisation du ZnO en couche mince	40
II.3. L'oxyde de cuivre (I) (Cu₂O)	41
II.3.1. Structure cristalline	42
II.3.2. Propriétés optiques	43
II.3.3. Propriétés électriques	44
II.3.4. Propriétés catalytiques	44
II.3.5. Photo-activité du Cu₂O	45
II.3.6. Applications du Cu₂O	45

II.3.6.1. Cellules solaires et diodes Electro-luminescentes (LEDs).....	45
II.3.6.2. Applications photo-catalytiques	47
II.3.6.3. Applications électrochimiques	48
II.3.6.4. Dispositifs électro-chromiques.....	49
II.3.6.5. Capteurs	49
II.3.6.6. Méthodes d'élaboration de Cu ₂ O	50
Références	51
CHAPITRE III : Dispositifs et techniques de caractérisation	59
III.1. Introduction	59
III.2. Réalisation des dépôts	59
III.2.1. Elaboration des films de ZnO :Ga et Cu₂O par Spray Pyrolyse.....	59
III.2.1.1 Choix de technique spray ultrasonique	59
III.2.1.2. Principe général du procédé spray	60
III.2.1.3. Mécanisme de déposition	61
III.2.1.4. Montage expérimental utilisé	62
III.2.1.5. Procédure Expérimentale.....	63
III.2.1.6. Préparation des substrats.....	63
III.2.1.7. Préparation des solutions sources (les précurseurs)	65
III.2.1.8. Procédure de dépôt.....	66
III.2.1.9. Conditions expérimentales	66
III.2.2. Elaboration des films de Cu_xO_y par Pulvérisation Magnétron.....	67
III.2.2.1. Elaboration	67
III.2.2.2. Nature des substrats utilisés.....	68
III.2.2.3. Détail Expérimental	68
III.3. Les techniques de caractérisation.....	69
III.3.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	70
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
III.3.3. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible	74
III.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	77
III.3.5. Caractérisation courant-tension	78
III.3.6. Traitement de recuit	81
Références	82
CHAPITRE IV : Résultats et discussions.....	83
IV.1. Introduction	83

IV.2. Caractérisation des films de Cu_xO_y préparés par Pulvérisation Magnétron	83
IV.2.1. Structure des films d'oxyde de cuivre	83
IV.2.2. Morphologie des films Cu_xO avec différents débits d'oxygène	85
IV.2.3. Propriétés optiques	86
IV.2.4. Propriétés électriques	88
IV.3. Conclusions	90
IV.4. Caractérisation des films de $ZnO:Ga$ et Cu_2O préparés par Spray Pyrolyse	90
IV.4.1. Caractérisation des films de ZnO	91
IV.4.1.1. Analyse structurale	91
IV.4.1.2. Morphologie	92
IV.4.1.3. Propriétés optiques	93
IV.4.2. Caractérisation des films de Cu_2O	101
IV.4.2.1. Analyse structurale	103
IV.4.2.2. Propriétés optiques	104
IV.4.2.3. Analyse du spectre infrarouge à transformée de Fourier de Cu_2O	105
IV.4.2.4. Morphologie de Cu_2O	106
IV.4.3. Caractérisation de la jonction $Cu_2O/ZnO:Ga$	107
IV.4.3.1. Analyse structurale	107
IV.4.3.2. Etude des propriétés optique de la jonction ZnO/Cu_2O	107
IV.5. Conclusion	110
Références	111
Conclusion Générale et Perspectives	114

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.

Figure I.2: Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces.

Figure I.3: Bâti de dépôt par évaporation thermique.

Figure I.4: Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électrons.

Figure I.5: Schéma du principe de l'ablation laser.

Figure I.6: Schéma présentant les différents processus intervenant dans la croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

Figure I.7: Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

Figure I.8: Le magnétron traditionnel plan circulaire.

Figure I.9: Principe du dépôt de films minces par PECVD.

Figure I.10: Principe du dépôt de films minces par MOCVD.

Figure I.11: Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating,
b) dip-coating.

Figure I.12: Schéma de principe de la technique du spray pyrolyse.

Figure I.13: Synthèse électrochimique : montage classique à trois électrodes.

CHAPITRE II

Figure II.1: l'évaluation de nombre de publications étudiés le ZnO dans les dix dernières années.

Figure II.2: la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite) de ZnO.

Figure II.3: Structure cristallographique de Cu₂O a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu₂O.

LISTE DES FIGURES

Figure II.4: Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire.

Figure II.5: Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les "Cu₂O pour les transistors" et "Cu₂O pour les cellules solaires" (selon la source Web of Science).

Figure II.6: Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu₂O sous illumination.

CHAPITRE III

Figure III.1: Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz.

Figure III.2: Dispositif de dépôt de couches minces par procédé pyrosol.

Figure III.3: Etape de rinçages des substrats.

Figure III.4: Dispositif de pulvérisation MP450 avec un schéma représentatif ; (a) et (b).

Figure III.5: Principe de diffraction des rayons X.

Figure III.6: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident).

Figure III.7: Diffractomètre de rayons X de type BRUKER AXE.

Figure III.8: Microscopie électronique à balayage : interaction entre les électrons et l'échantillon.

Figure III.9: Vue du MEB « JEOL, model JSM 6360LV microscope électronique à balayage à effet de champ ».

Figure III.10: Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

Figure III.11: Spectrophotomètre UV-Visible Filmetrics de type F10-RT-UV.

Figure III.12: Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

Figure III.13.a: Schéma d'hétérostructure du dispositif réalisé ITO | ZnO: Ga | Cu₂O | Au.

LISTE DES FIGURES

Figure III.13.b: Banc de pulvérisation des plots d'or en forme de disque de 1mm de diamètre.

Figure III.14: Montage expérimental utilisé lors de mesure caractérisation courant-tension (a : Les fils de contacts, b : La pâte d'argent, c : Keithley 4200-SCS, d : La courbe courant-tension I-V à l'obscurité, e : Les sondes de cathode (+) et anode (-), f : La mesure I-V à l'éclairement.

Figure III.15: Four de recuit utilisant du mélange gazeux N_2 / H_2 .

Figure III.16: Images d'un four tubulaire sous vide (CRNA).

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxyde de cuivre déposés à une pression totale de 0,5 Pa avec un débit d'oxygène de 10, 16, 18, 20, 25 et 30 sccm.

Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X et images AFM de films minces Cu_xO ; a) Cu_2O ; b) CuO .

Figure IV.3: Microstructures MEB (gauche) et AFM (droite) obtenues à partir de (a) Cu_2O ; (b) Cu_4O_3 ; et (c) des films CuO , respectivement 10 sccm O_2 , 20 sccm O_2 , et 30 sccm O_2 .

Figure IV.4: Les spectres de transmittance des films minces de Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO déposés sous divers débits d'oxygène PO_2 . Des exemples du tracé de $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie photonique (hv) de la couche pulvérisée Cu_2O à 10 sccm sont présentés dans l'encart.

Figure IV.5: Variation de la bande interdite et de l'épaisseur du film mince déposé avec la pression d'oxygène.

Figure IV.6: L'évolution de la résistivité des couches minces déposées avec l'augmentation du débit d'oxygène.

Figure IV.7: Spectre de diffraction des rayons-X de couche mince de ZnO pur.

Figure IV.8: Spectre de diffraction des rayons-X de couche mince de $ZnO:Ga$.

LISTE DES FIGURES

Figure IV.9: Micrographies MEB des films minces de ZnO dopé et image MEB de la coupe transversale.

Figure IV.10: Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc pur déposée sur du verre.

Figure IV.11: Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc dopé Ga déposée sur du verre.

Figure IV.12: Indice de réfraction de ZnO:Ga en fonction de la longueur d'onde.

Figure IV.13: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode absorbance du produit gratté des couches minces de ZnO.

Figure IV.14: Spectres de diffraction des rayons X optique d'une couche d'oxyde de cuivre déposée sur du verre pour les deux expériences ; a) réduction par CO, b) réduction par traitement thermique sous vide.

Figure IV.15: Spectre de transmission optique d'une couche Cu₂O déposée sur du verre.

Figure IV.16: Indice de réfraction de Cu₂O en fonction de la longueur d'onde.

Figure IV.17: Spectre FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) de Cu₂O. Comparaison des spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode absorbance des poudres Cu₂O, CuO et du produit gratté des couches minces de Cu₂O.

Figure IV.18: Micrographies MEB des films minces de Cu₂O et image MEB transversale.

Figure IV.19: Spectre de diffraction des rayons-X de la jonction Cu₂O/ZnO.

Figure IV.20: Spectre de transmission optique d'une jonction ZnO/Cu₂O déposée sur du verre.

Figure IV.21: Indice de réfraction de ZnO/Cu₂O en fonction de la longueur d'onde.

Figure IV.22: Effet de la température de recuit sur la caractérisation I-V d'une jonction ZnO: Ga / Cu₂O sur (a) l'obscurité et (b) l'illumination.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Compilation des données électriques des couches minces ZnO avec divers dopants déposées par la méthode de pulvérisation.

CHAPITRE II

Tableau II.1: Données structurales de ZnO.

Tableau II.2: Quelques propriétés optiques de ZnO.

Tableau II.3: Quelques propriétés électriques de ZnO.

Tableau II.4: Propriétés physiques de Cu₂O.

CHAPITRE III

Tableau III.1: Les paramètres ajustables de condition de dépôt.

Tableau III.1: Les conditions de dépôt des films d'oxyde de cuivre préparés.

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_C = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$).

Tableau IV.2: Paramètres de dispersion des films ZnO :Ga obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

Tableau IV.3: Paramètres de dispersion des films de Cu₂O obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

Tableau IV.4: Paramètres de dispersion de ZnO/Cu₂O obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

Symboles

Symboles

- C : Concentration de précurseur (mol.l^{-1})
- E : Energie (eV)
- E_g : Gap optique (eV)
- E_C : Energie du bas de la bande de conduction (eV)
- E_V : Energie du sommet de la bande de valence (eV)
- E_F : Energie du niveau de Fermi (eV)
- M : Masse molaire (g.mol^{-1})
- m^* : Masse effective des porteurs de charge (m_0)
- m_e^* : Masse effective des électrons (m_0)
- m_h^* : Masse effective des trous (m_0)
- N_A : Nombre d'accepteurs (cm^{-3})
- N_{A^+} : Nombre d'accepteurs ionisés (cm^{-3})
- N_D : Nombre de donneurs (cm^{-3})
- N_{D^+} : Nombre de donneurs ionisés (cm^{-3})
- N_C : Densité effective d'états dans la bande de conduction (cm^{-3})
- N_V : Densité effective d'états dans la bande de valence (cm^{-3})
- n : Densité volumique d'électrons (cm^{-3})
- p : Densité volumique de trous (cm^{-3})
- P : Pression totale (Pa)
- $P(\text{O}_2)$ ou PO_2 : Pression partielle d'oxygène (Scm)
- R : Résistance électrique (Ω)
- T : Température (K ou $^\circ\text{C}$)
- λ : Longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique (nm ou \AA)
- μ : Mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- μ_n : Mobilité des électrons ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- μ_p : Mobilité des trous ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- ν : Fréquence d'un rayonnement électromagnétique (s^{-1} ou Hz)
- ρ : Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)
- σ : Conductivité, inverse de la résistivité ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
- τ : Durée moyenne entre les collisions de charge (s)

Introduction générale

Introduction générale

Le développement technologique considérable, au cours de ces dernières années, dans les domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, l'environnement et le photovoltaïque, a contribué à l'apparition de nouvelles voies de recherche visant à développer des matériaux à faible coût présentant à la fois de bonnes propriétés électriques et optiques. C'est dans ce cadre que les oxydes transparents conducteurs sont apparus. Un meilleur dispositif pourrait être une cellule solaire basée sur hétérojonction des oxydes conducteurs transparents tels que TCO/Cu₂O et de nombreux exemples ont été démontrés en utilisant TCO à base de ZnO, In₂O₃, SnO₂, et CdO.

L'hétérojonction Cu₂O/ZnO est l'un des candidats les plus attrayantes en raison de l'alignement relativement favorable des bords de la bande de conduction [1] et de l'existence de technologies de fabrication à faible coût bien développées de ZnO intrinsèque ainsi que de TCO comme ZnO: Al, ZnO : Ga [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) élément de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) a retenu l'attention des chercheurs dans divers domaines d'applications en raison à la fois, de son faible coût, de sa non-toxicité et de son abondance sur terre ; en sus de ses diverses et remarquables propriétés (optiques, électriques, piézo-électriques, magnétiques) associées à une bonne sensibilité à certains gaz. Il demeure très présent dans le domaine de l'électronique, des capteurs de gaz, des cellules solaires, des dispositifs électroniques tels que les transistors (TTFT) et les photo-détecteurs UV [3].

Dans la littérature, il existe de nombreux rapports sur les cellules solaires à base d'oxyde cuivreux (Cu₂O) comme couche active [4-10]. Cet oxyde présente une bande interdite de largeur étroite (2.1 eV) [4] et un grand coefficient d'absorption [5]. En revanche, sa transmission dans le domaine du visible est relativement faible pour des applications TCO mais peut être intéressante pour des applications photovoltaïques [6-8], en utilisant ce matériau comme absorbeur.

Bien que la limite théorique de l'efficacité de conversion de l'énergie d'une cellule solaire Cu₂O est d'environ 20% (il suffit de considérer la recombinaison radiative), la plus grande efficacité obtenue jusqu'à présent sur ce substrat est de 1.76% [4, 11]. Cela est dû à une quantité très limitée de travaux consacré à ce semiconducteur. L'optimisation de cellules solaires Cu₂O est ralentie par le manque de compréhension claire des propriétés

électroniques et thermodynamiques de ses défauts ponctuels intrinsèques et par les difficultés dans les procédés de dopage. Cu_2O est spontanément un semiconducteur de type p, car il contient des lacunes de cuivre chargés négativement et probablement d'oxygène interstitiel [12].

Un grand nombre d'éléments ont été testés sous forme d'impuretés de dopage. Jusqu'à présent, la conductivité de type n n'est pas démontrée et une explication possible de ce résultat négatif est basé sur le mécanisme d'auto-compensation [13] ou de la faible solubilité des impuretés du dopage essayé jusqu'ici [14]. Au lieu de cela certains éléments tels que le N [15], Cl [4], et Si [16] permettent la promotion d'un incrément en conductivité de type p, mais la technologie de dopage est encore loin d'être bien évaluée pour chacun d'eux; également le mécanisme physique menant au dopage de type p n'est pas clairement compris, sauf pour le cas de N. En l'absence de tout moyen de faire une homojonction p-n, les dispositifs avec les rendements photovoltaïques les plus élevés étaient des cellules solaires basées sur un contact métal- Cu_2O de type Schottky. Néanmoins, il est généralement admis que leur efficacité ne peut pas être améliorée [17] et aussi leur stabilité n'est pas évaluée [6].

Les propriétés des couches minces de ZnO et de Cu_2O , sont fortement dépendantes de la géométrie et de la technique de croissance spécifique, des conditions d'élaboration, telles que la composition de la phase gazeuse du plasma et surtout de l'incidence du taux d'oxygène, de la température de dépôt, du type de substrat et des conditions de traitement. Ces oxydes peuvent être déposés par une variété de techniques telles que la pulvérisation radiofréquence (RF), la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (DC) [18, 19], le dépôt par laser pulsé (PLD) [20] et l'épitaxie par jets moléculaires [21], dépôt chimique en phase vapeur [22], dépôt électrochimique [23,24], oxydation anodique [25], dépôt de couche atomique (ALD) [26], spray pyrolyse [27]. Parmi elles, la pulvérisation cathodique à courant continu et le dépôt par spray pyrolyse se sont révélées très efficaces pour le dépôt de films (ZnO , Cu_2O) à basse température, caractérisés par une bonne pureté, une composition contrôlée, une densité élevée, associées à une très grande adhérence au substrat comme rapportés dans la littérature [20, 28-32].

Dans le cadre de ce travail, la maîtrise des deux techniques de dépôt choisies ont permis de fabriquer des structures et des couches à base de ZnO dopé et non dopé et de

Cu₂O, aux propriétés (structurelles, optiques et électriques) très intéressantes pour des applications TCO & photovoltaïque.

La stratégie pour mener à bien ce travail, consiste d'abord en :

- Le choix et l'optimisation du système d'élaboration de couches minces de Cu₂O.
- Dépôts de couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé au gallium (GZO) et des couches minces de Cu₂O par la technique de pulvérisation ultrasonique.
- Dépôts de couches minces de Cu₂O par la technique de pulvérisation cathodique DC dans les conditions de pression d'oxygène variables en maintenant la pression d'argon fixe.
- Réalisation de structures à base des oxydes étudiés de type (GZO/Cu₂O) par une méthode simple et pas chère.
- L'étude de l'effet de la température de recuit sur la caractérisation I (V) à l'obscurité et sous éclairage de l'hétérojonction ZnO:Ga/Cu₂O élaborée par le Système de Pulvérisation Ultrasonique.
- Test d'application des couches et des structures élaborées.

La présente thèse s'articule autour des chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré aux notions de couches minces, aux techniques de leur élaboration et aux oxydes transparents conducteurs.

Le deuxième chapitre présente une revue bibliographique dans laquelle nous décrivons brièvement les différentes propriétés des couches minces de ZnO et Cu₂O et les applications de ces derniers et également aux techniques de dépôt des couches minces de ZnO, GZO et Cu₂O.

Au troisième chapitre, nous présentons la méthode d'élaboration des couches minces de ZnO et Cu₂O et la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Le dernier chapitre est réservé à exposer les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques) sur les couches minces de ZnO et Cu₂O et l'hétérostructure à base ITO/GZO/Cu₂O élaborées par la technique de spray pyrolyse et les discussions.

Enfin, la thèse se termine par une conclusion qui résume les différents résultats obtenue dans ce travail et une perspective future de tels films et hétérostructures.

Chapitre I :

Dépôts des couches minces

Chapitre I : Dépôts des couches minces

I.1. Introduction

Historiquement, les premières couches minces ont été élaborées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat.

Actuellement, les techniques de dépôt ont trop évoluées suivant la croissance de la demande industrielle dans différentes disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical..., exigeant sans cesse l'utilisation de nouveaux matériaux de toutes sortes: isolants, semi-conducteurs, conducteurs, supraconducteurs..., ainsi que de nouvelles structures allant du mono jusqu'aux multicouches. Ce chapitre donc fait le point sur les techniques de déposition des couches minces. Dans un premier temps, nous y abordons les étapes de formation d'une couche mince, ainsi que le mécanisme de croissance des couches minces. Le chapitre se termine par les différents domaines d'applications des couches minces.

I.2. Les Couches Minces

I.2.1. Notion de couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, électriques et optiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [33].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est qu'elle est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant, amorphe tel que le verre ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [34,33]. De ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince, il résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction [33].

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition [35,36], le type de substrat [37,38], la température du substrat [39-41], la température du recuit [42-44], le temps de dépôt [34,41], la concentration de la solution [45,46], le dopage [47-52], et l'épaisseur du film déposé [53,54].

I.2.2. Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [56,55] :

- **La source**

La source constitue le matériau de base du film mince à élaborer qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

- **Le transport**

Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

- **Le dépôt**

Le dépôt du film est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure I.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [33,55].

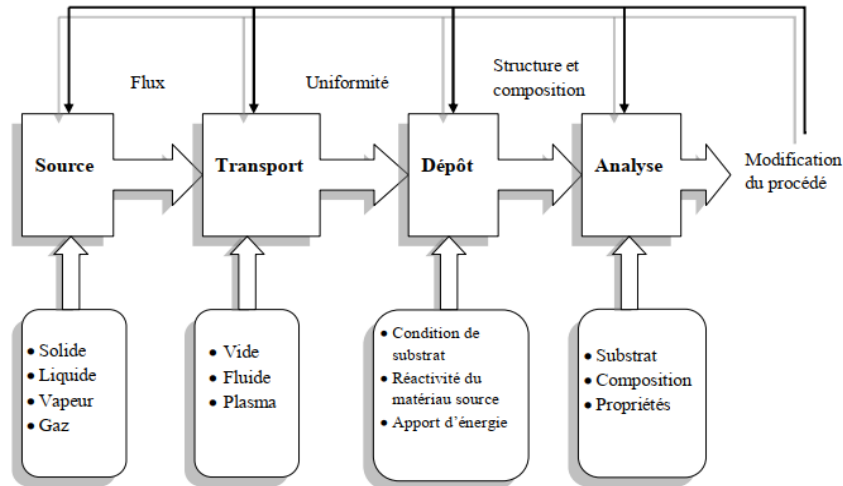


Figure I.1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [33].

La dernière étape dans le processus de fabrication est l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent l'optimisation du procédé d'élaboration utilisé. En ce qui concerne les deux matériaux que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse, notamment l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (Cu₂O), plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées pour les avoir sous forme de couches minces destinées à de multiples applications.

I.2.3. Les méthodes d'élaboration des couches minces

La grande variété de techniques de dépôt des couches minces est due à la diversité de leurs applications, nous décrirons ci-après les principales utilisées. Elles peuvent être obtenues par voie physique ou par voie chimique, en phase vapeur ou en phase liquide. Parmi les méthodes physiques, les plus connues sont : la pulvérisation sous toutes ses formes [57,58,35,59], l'évaporation par effet joule [44,60,61], l'évaporation par faisceau d'électrons [62], et l'ablation laser [63]. Les méthodes chimiques sont utilisées dans deux types de dépôts : en phase vapeur [57,64] ou en solution, le procédé Sol-Gel [65], l'électrodéposition [54], et la technique pulvérisation chimique réactive (spray)

[57,66,67]. La figure I.2, résume le classement de toutes ces méthodes. Un des avantages de ces techniques est qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [68].

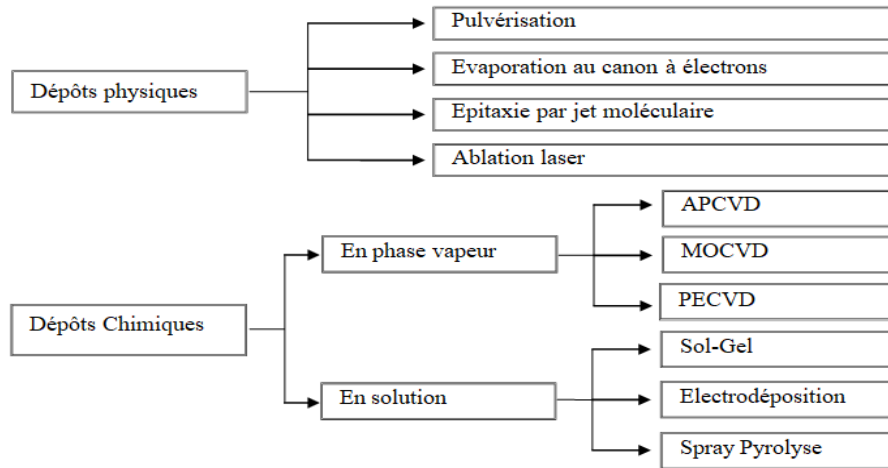


Figure I.2 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces [33,69].

I.2.3.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée. Autrement dit, Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs qui proviennent d'un phénomène purement physique pour réaliser un dépôt sur substrats.

Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement.

I.2.3.1.a. Évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [70] dans le but d'augmenter sa vitesse. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset en tungstène. La température d'évaporation de ce matériau étant bien inférieure à la température de fusion du creuset en tungstène. La

figure ci-dessous (Figure I.3) montre le principe de cette technique; l'enceinte est généralement en verre, en quartz ou en acier inoxydable. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), dans certain évaporateur, les substrats sont animés d'un mouvement de rotation lors de l'opération de déposition.

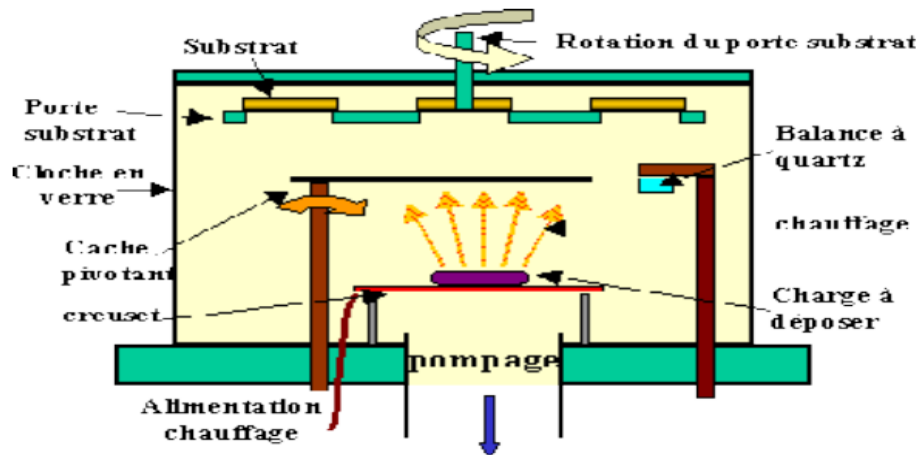


Figure I.3 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [71].

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, une balance en quartz est utilisée et qui détectera la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée. C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [57] :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitéxie par jets moléculaires [57,72]. Cependant, elle ne convient

pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [73-75].

a) Le chauffage par effet joule

Les formes les plus simples de sources d'évaporation sont des fils et des feuilles de matériaux réfractaires (Mo, Ta, W). Comme les résistances électriques de ces sources sont faibles, il faut les chauffer à partir d'une alimentation électrique de basse tension et à fort courant (par exemple 0-5 V et 0-400 A ou bien 2 kW en courant alternatif) [55]. On peut obtenir la couche de ZnO, par évaporation thermique, à partir de l'oxyde de zinc en poudre après recuit sous une atmosphère d'air [33].

b) Le chauffage par faisceau d'électrons

Le principe de la méthode est présenté sur la figure I.4. Le faisceau d'électrons généré par un filament de tungstène (W) est défléchi par un électroaimant vers le creuset contenant le matériau. Le faisceau d'électrons produit un échauffement local, donc une succession d'évaporations (flash) ce qui évite de détruire la stœchiométrie du matériau [33].

Cette technique présente deux avantages importants [33] :

- Il est facile de contrôler la puissance appliquée, donc la vitesse d'évaporation, Par conséquent, le dépôt sur les substrats peut être facilement contrôlé dans une plage de vitesses étendue, de très faibles à très importantes.
- Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau, ce qui élimine les problèmes dus aux contaminations par le creuset.

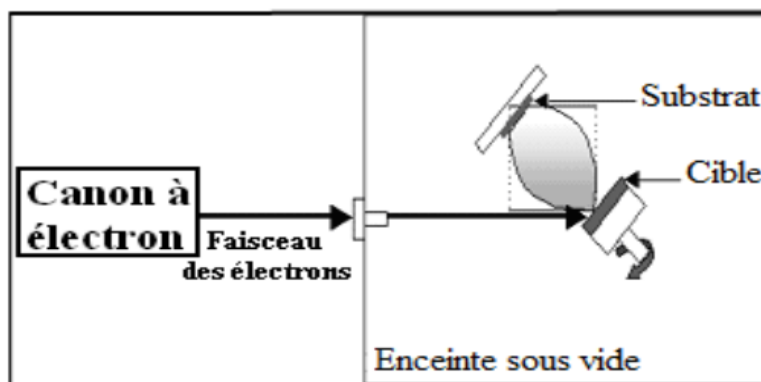


Figure I.4 : Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électrons.

I.2.3.1.b. Le chauffage par faisceau laser concentré ou « ablation laser »

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis.

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat, la figure ci-dessus (Figure I.5) représente le schéma de principe de la base de l'ablation laser. Parmi les avantages de cette méthode est que des cibles de très petites dimensions sont utilisées et l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés et ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes.

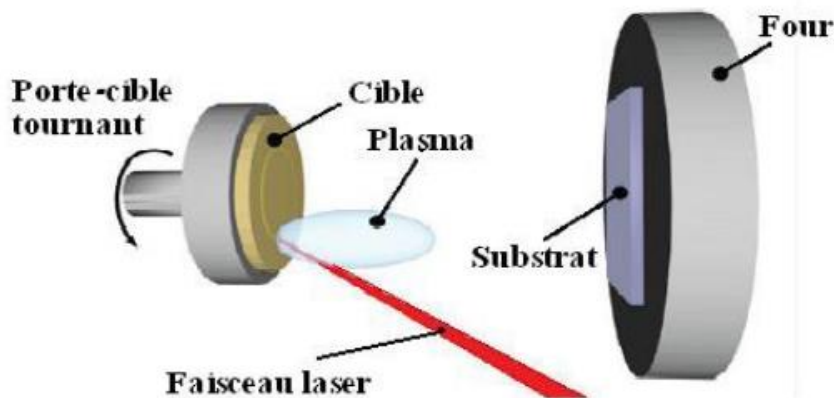


Figure I.5 : Schéma du principe de l'ablation laser [76].

I.2.3.1.c. Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (pour Molecular Beam Epitaxy), développée dans les années 1970 aux Etats-Unis, est une technique de croissance de couches minces cristallines sur un substrat monocristallin. La technique MBE assure un contrôle très fin de la composition et de l'épaisseur des couches (jusqu'à la fraction de monocouche). Elle permet de réaliser des couches avec très peu de défauts structuraux.

Elle est parfaitement adaptée pour le développement et l'ingénierie de nouveaux matériaux artificiels. On distingue deux types d'épitaxie, chacune a son importance dans le cadre des différentes applications. L'homoépitaxie se rapporte au cas où la couche et le substrat sont du même matériau, par exemple le dépôt de couches minces de silicium (Si) sur un substrat de silicium. Le second type d'épitaxie est par opposition à la précédente l'hétéroépitaxie qui se réfère au cas où la couche et le substrat sont constitués de matériaux différents [77]. Cette technique est particulièrement intéressante pour réaliser des échantillons bien cristallisés et monocristallins, des systèmes multicouches, de couches très minces à base de semiconducteurs ou de couches magnétiques. Par rapport aux autres techniques exposées, il s'agit de celle qui donne les couches minces les mieux cristallisées et atteignant des épaisseurs aussi minces que des fractions de monocouches. De plus cette technique permet d'avoir [33]:

- ✓ Un bon état de surface : rugosité inférieurs à 10 Å.
- ✓ L'obtention de variations de dopage et/ou de compositions abruptes.
- ✓ D'opérer à une température de substrat relativement faible, ce qui permet d'éviter des phénomènes de diffusion couche-substrat.
- ✓ Un bon contrôle de la vitesse de croissance.
- ✓ Une pureté des dépôts liée à la technique se faisant sous ultra-vide.

La maîtrise de la croissance nécessite de contrôler l'état structural, morphologique et physicochimique de la couche in situ (RHEED) et ex-situ (XPS, PL, etc). Le principe de la croissance cristalline est de mettre en contact des éléments se trouvant sous forme de phase vapeur avec un substrat dont la température est inférieure à celle de l'équilibre entre les phases vapeur et solide de l'élément considéré. Un processus de condensation a alors lieu à la surface du substrat [78]. Les principaux mécanismes mis en jeu au cours de la croissance sont (figure I.6) :

- La condensation ou l'adsorption des atomes sur la surface de l'échantillon.
- La migration des atomes en surface ou diffusion.
- La formation de liaisons chimiques entre les atomes adsorbés et la surface qui conduit à leur incorporation.
- La ré-évaporation ou la désorption thermique des espèces non incorporées dans le réseau cristallin.

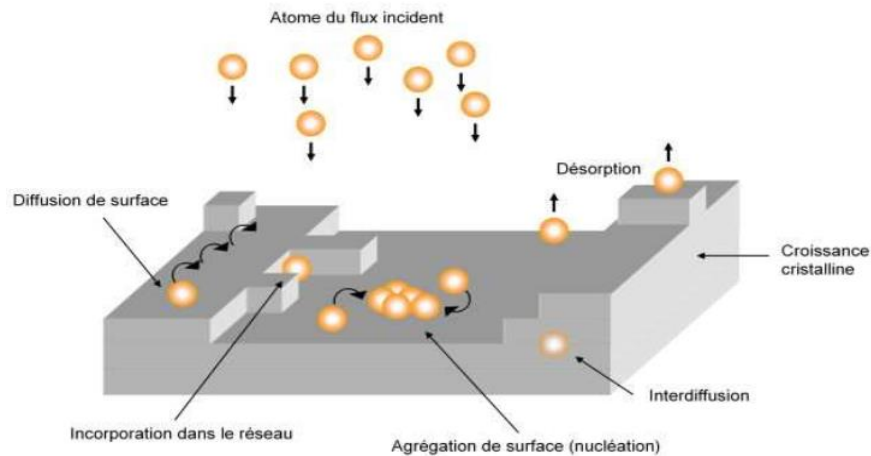


Figure I.6 : Schéma présentant les différents processus intervenant dans la croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) [79].

Le mécanisme de la croissance épitaxiale est donc l'incorporation d'adatoms en surface d'un substrat, adatoms qui, faiblement liés, sont très mobiles. La surface réelle d'un cristal présente des sites d'incorporation de natures différentes, tels que des marches atomiques et des agrégats de nucléation. Contrairement à d'autres méthodes d'élaboration, la croissance par épitaxie par jets moléculaires peut avoir lieu dans des conditions de non équilibre thermodynamique, et être alors largement dépendante de facteurs cinétiques.

I.2.3.1.d. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (en l'anglais: sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par W. R. Grove [80], où il a observé la création sur les parois d'un tube à décharge, un dépôt du métal constituant les électrodes. C'est seulement qu'aux années 50, que l'utilisation de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces s'est concrétisé. La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés, une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat.

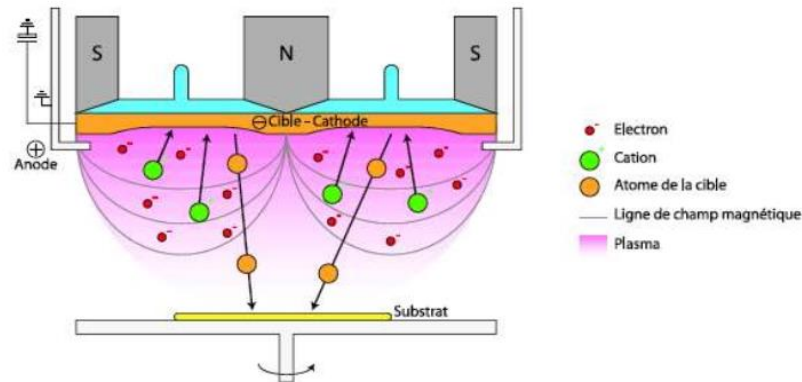


Figure I.7: Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron [81].

Dans cette technique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes dans un milieu gazeux. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent de l'Argon pour les raisons suivantes :

- Sa grande énergie d'ionisation (facilite l'amorçage du plasma).
- La masse moyenne de ces atomes, puisque le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal, si les masses des atomes sont proches.
- Sa très faible réactivité chimique.
- Son faible coût.

Pour remédier aux inconvénients de la décharge DC, la cible a été équipée d'un dispositif magnétron [82, 83], constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté pour autoriser l'effet magnétron, alors les lignes de champ se forment ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'Argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 10^{-3} mbar, donc il est ainsi possible de déposer à une pression plus basse, ce qui favorise la synthèse de couches denses [84].

I.2.3.1.d.α. La pulvérisation cathodique en courant continu

C'est une technique qui permet de déposer des couches minces à partir de matériaux conducteurs. Ici, le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel. La figure I.8 montre le mécanisme qui est le suivant : les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants, sont accélérés par le champ électrique appliqué entre deux électrodes, puis vont percuter des atomes ou des molécules de gaz et les ioniser lors du choc. Les ions positifs créés, accélérés par le champ électrique, pulvérisent la cible positionnée sur la cathode du dispositif. L'impact des ions sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou de molécules de la cible. Il est également à l'origine de l'émission d'électrons secondaires qui contribuent à l'entretien du plasma. Lors de l'impact, les ions du plasma se neutralisent, puisque la cible récupère les électrons manquant par l'intermédiaire du circuit extérieur.

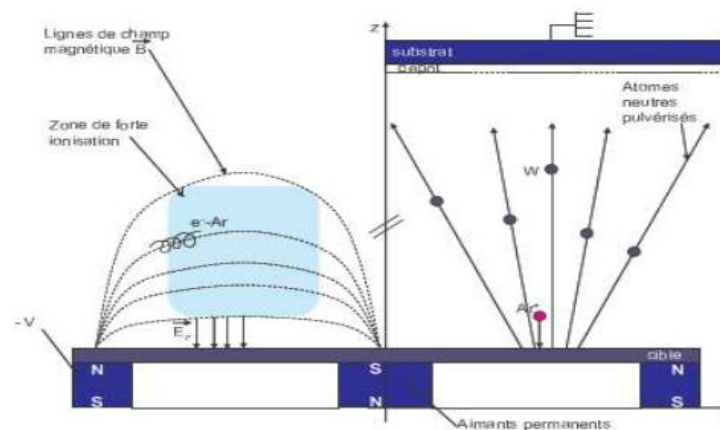


Figure I.8 : Le magnétron traditionnel plan circulaire [84].

En pulvérisation cathodique nous distinguons deux types : la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre (le vide est de l'ordre 10^{-6} Torr). Le gaz d'Argon pur est injecté ensuite pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, puisque on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'Argon, par exemple de l'Oxygène (O_2) ou de l'Azote (N_2). On note que la cible utilisée peut être constituée d'un ou de plusieurs éléments. Suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante), on distingue différents types de systèmes de pulvérisation cathodique : la diode à courant continu, la triode à courant continu, et à haute fréquence [85].

L'avantage de cette technique c'est qu'elle permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ambiante, surtout les matériaux difficiles à évaporer, mais bien entendu ne permet pas la pulvérisation des solides organiques à cause de l'augmentation de la température comme les polymères. L'inconvénient est que les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage [85]

I.2.3.1.d.β. La pulvérisation cathodique à haute fréquence

Dans cette technique, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence variable et très intense. Le principe de fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions dans un champ électrique à haute fréquence. Sous l'action du champ électrique une polarisation négative de la cible, couplée de manière capacitive à un générateur à haute fréquence, est créée. En raison de la différence de mobilité et durant les premières oscillations du champ à haute fréquence, le courant électronique est bien supérieur au courant ionique, créant ainsi une polarisation négative sur la surface de la cible. Au bout de quelques alternances, les courants ioniques et électroniques s'équilibrent et une tension négative appelée tension d'auto polarisation se développe au niveau de la cible. C'est cette tension qu'est à l'origine du bombardement de la cible par les ions du plasma [86].

I.2.3.1.d.γ. La pulvérisation réactive

Ici, le gaz neutre est remplacé totalement ou partiellement par un gaz réactif. Les couches minces obtenues sont composées d'une combinaison des atomes de la cible et des atomes du gaz réactif. Par exemple, un oxyde peut être obtenu par pulvérisation d'une cible métallique, si de l'Oxygène est ajouté au gaz de décharge [86]. Le tableau ci-dessous présente une liste compilée des propriétés électriques des films ZnO dopés, déposés par la méthode de pulvérisation.

Tableau I.1 : Compilation des données électriques des couches minces ZnO avec divers dopants déposées par la méthode de pulvérisation [87].

Dopant	Cible	$\rho(\times 10^{-4})$ [$\Omega.cm$]	$n(\times 10^{20})$ [cm^{-3}]	μ [$cm^2/V.s$]	Référence
Al	Zn:Al	4.2	2.6	57	Jägeret al. [88]
Al	Zn:Al	4.0	4.9	32	Jägeret al. [88]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	7.7	4.2	19.5	Menneret al. [89]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.9	5.9	20	Menneret al. [89]
Al	ZnO:Al	6.5	6.5	15	Cebullaet al. [90]
Al	ZnO:Al	14	4.0	10	Cebullaet al. [90]
Al	ZnAl	2.7	8.4	28	Kluthet al. [91]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	1.9	11.0	30	Tominagaet al. [92]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	4.7	7.5	15	Park et al. [93]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	2.8	5.8	39	Löfflet al. [94]
Al	ZnO:Al	4.5	8.0	17	Ellmeret al. [95]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	3.6	5.6	37	Nakadaet al. [96]
B	ZnO + B ₂ H ₆	4.0	2.6	60	Nakadaet al. [96]
B et Al	ZnO:A ₁ B ₁₂	6.5	2.4	40	Nakadaet al. [96]
Al	ZnAl	2.7	4.3	53	Schäffleret al. [97]
Al	ZnO : Al	5.3	5.6	20	Konishiet al. [98]
Al	ZnAl	2.5	7.0	36	Mauchet al. [99]
In	ZnIn	14			Igasakiet al. [100]
Al	ZnO:A ₁₂ O ₃	1.4	13.0	34	Choi et al. [101]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.9	15.0	7	Jin et al. [102]
Al	ZnO:Al	5.4	4.5	26	Minamiet al. [103]
Si	ZnO:SiO ₂	3.9			Minamiet al. [103]
In	ZnO:In ₂ O ₃	3.0			Qiu et al. [104]
Al	Zn:Al ₂ O ₃	1.9	15	22	Minamiet al. [105]
B	ZnO:B ₂ O ₃	6.4	2.5	39	Minamiet al. [105]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.1	4.4	28	Minamiet al. [105]
In	ZnO:In ₂ O ₃	8.1	4.0	20	Minamiet al. [105]
Défauts	ZnO (Ar+H ₂)	20	2.0	16	Webb et al. [106]

I.2.3.2. Les dépôts par voie chimique

Dans ce type de techniques le matériau déposé résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule. En fonction de la nature de la source (précurseurs) utilisée le dépôt par voie chimique peut se réaliser en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide.

I.2.3.2.a. Dépôt par voie chimique en milieu de gaz réactif

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer (espèces de

réactants contenant les matériaux à déposer) sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeu, tel que la température de dépôt, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils,...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique. Il existe plusieurs types de techniques CVD dont on peut citer [37] :

- **Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) :**

C'est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique [55]. Il s'en suit alors une réaction chimique, à la surface du substrat, entre les produits de réaction de décomposition ce qui entraîne la formation d'un film solide. La température du substrat est souvent de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. Dont, une très haute température peut être un frein d'utilisation. C'est pourquoi on aide la décomposition thermique avec la décomposition dans un plasma. L'utilisation d'un plasma permet de générer les espèces réactives par des collisions électron-molécule ou molécule-molécule. Quant aux produits gazeux de la réaction, ils sont éliminés par le pompage de la chambre (Figure I.9) [33].

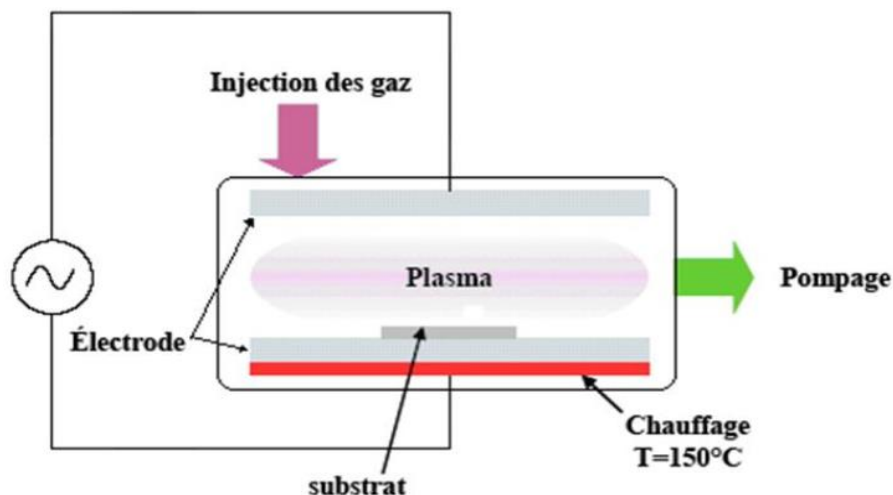


Figure I.9 : Principe du dépôt de films minces par PECVD [107].

- **Dépôt chimique métal organique en phase vapeur (MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) :**

A pression atmosphérique ou à basse pression [108,109], est une technique héritée de la microélectronique où de nombreux dépôts de surface sont réalisés en CVD comme le

polysilicium ou la silice à basse température. Ce procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat (Figure I.10).

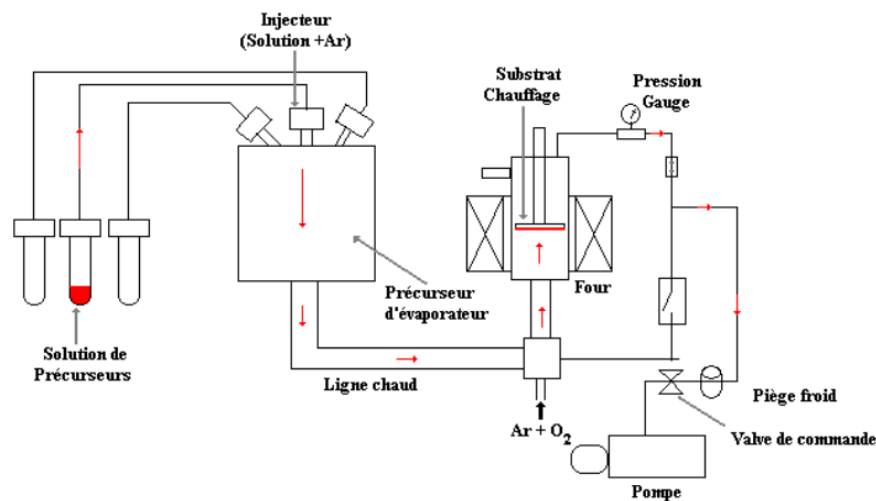


Figure I.10 : Principe du dépôt de films minces par MOCVD [33].

- Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition).
- Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression (LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition).
- Dépôt chimique de couches atomiques en phase vapeur (ALCVD : Atomique Layer Chemical Vapor Deposition) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives.

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz.

I.2.3.2.b. Dépôt par voie chimique (CVD) liquide

a) Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel (Figure I.11) 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 [110].

Les avantages de cette technique c'est qu'elle permet d'obtenir des couches minces homogènes et de très grande pureté, liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Aussi, cette technique permet de contrôler la porosité des matériaux et la taille des nanoparticules obtenues, la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques, ainsi qu'un traitement thermique à des températures basses et cela en garantissant des performances optiques élevées [111].

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que ce procédé nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux, et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle [110].

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

- La centrifugation (en anglais : spin-coating) :

Consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge [112]. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

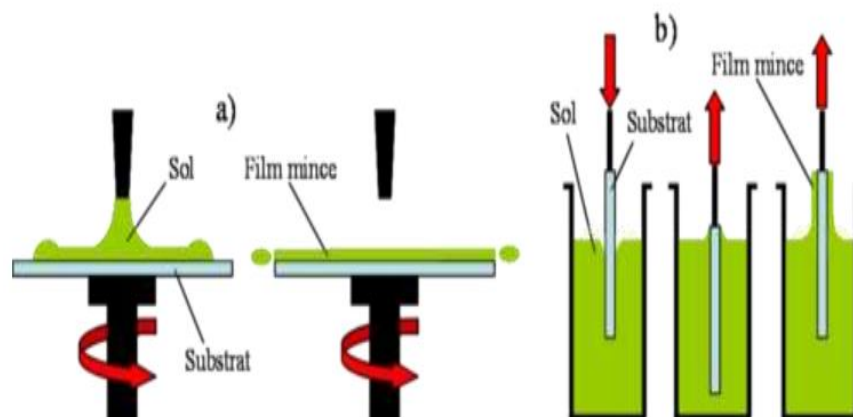


Figure I.11 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating, b) dip-coating [112].

➤ L'émersion (en anglais : dip-coating) :

Consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution [113]. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées.

b) Méthode de spray pyrolyse

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol ou spray pyrolysis consiste à faire réagir un précurseur ou un mélange de précurseurs liquides sous forme d'aérosol de fines gouttelettes sur un substrat par chauffage. Le principe général de cette technique est schématisé sur la figure I.12, ce processus comporte plusieurs étapes [114]: (i) la génération de microgouttelettes du précurseur liquide, (ii) l'évaporation du solvant, (iii) la condensation du soluté, (iv) la décomposition et la réaction du soluté, et (v) le frittage des particules solides. C'est une technique largement utilisée pour l'élaboration des poudres ou des films en raison de sa simplicité, sa rentabilité et la possibilité de déposer sur une large surface.

Les propriétés des films élaborés par spray pyrolysis dépendent du débit d'aérosol, de la température du substrat, de la taille des gouttelettes et du rapport anion-cation, tandis que l'épaisseur de ces films dépend de la distance entre le substrat et la buse de pulvérisation, la température du substrat, la concentration et la qualité de la solution précurseur à pulvériser [115].

La génération d'un aérosol de fines gouttelettes est une étape importante dans les procédés spray pyrolysis. 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. En effet le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

• **La pulvérisation**

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour atomiser la solution de précurseurs et générer un spray, les plus utilisées sont :

- L'atomisation par jet pneumatique :

C'est pulvérisation assistée d'un compresseur, la production du brouillard ou l'atomisation se fait par l'action d'un gaz comprimé sur un jet fin de solution liquide. Ce jet est pulvérisé par le flux du gaz qui force le liquide vers l'extérieur de l'atomiseur à travers un ou plusieurs orifices étroits formant des gouttelettes plus au moins fines. La taille des gouttes dépend des débits de gaz et du liquide, de la tension de surface du liquide et du diamètre des orifices.

- L'atomisation ultrasonique :

Le principe de cette méthode est de générer un aérosol de fines gouttelettes en soumettant la solution à des vibrations haute fréquence d'un transducteur ultrasonique. Les gouttelettes obtenues par ultrasons ont une taille plus petite et une distribution de diamètres plus petite par rapport aux autres techniques.

• La pyrolyse

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, 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 [116].

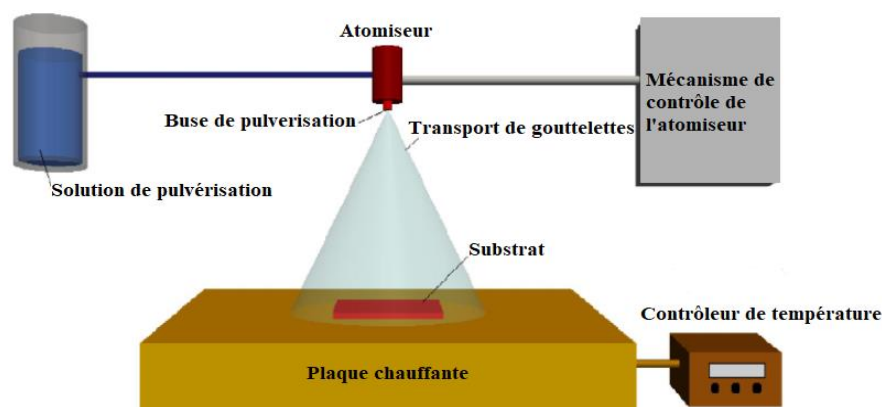


Figure I.12 : Schéma de principe de la technique du spray pyrolyse [116].

c) Électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à déposer une couche mince sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le principe de cette méthode consiste à établir un courant électrique entre une électrode métallique et le substrat à travers une solution électrolytique contenant les ions du métal à déposer. Le dépôt métallique résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche métallique adéquate est présente à la surface du substrat. La figure I.13 représente un montage classique à trois électrodes de cette technique. La vitesse et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée), etc. Les dépôts peuvent être réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle de la composition de la solution fait espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [37,117].

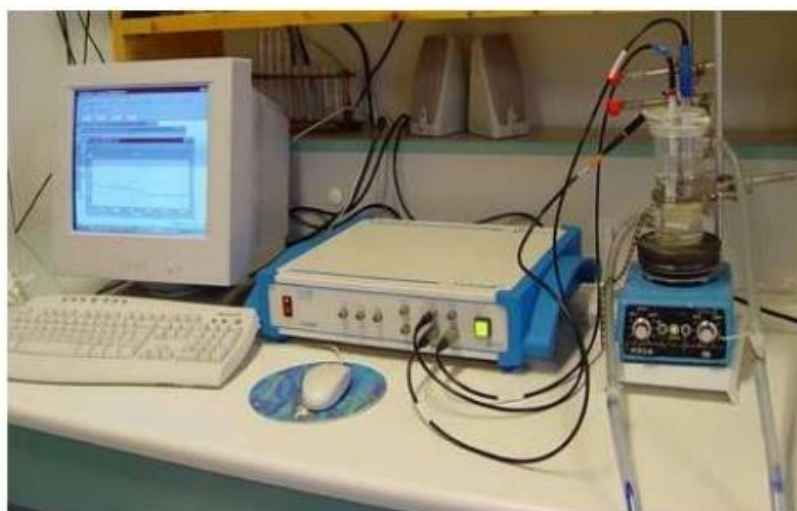


Figure I.13: Synthèse électrochimique : montage classique à trois électrodes [118].

I.3. Domaines d'applications des couches minces

Les applications des couches minces sont innombrables. Certaines sont encore du domaine de la recherche. On peut, en première approche, citer les applications suivantes [57,33,55] :

- ✓ **Applications économique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.
- ✓ **Applications optiques** : optique pour lasers (réflexion et transmission), couches sur verre pour constructions d'immeubles, miroirs pour automobiles (rétroviseurs), couches réfléchissantes et anti-reflets, couches optiques absorbantes, couches absorbantes sélectives, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), lunetterie, codeurs,...
- ✓ **Applications électriques** : conducteurs électriques, contacts électriques, transistors, circuits intégrés, électronique, métallisation de la surface, par exemple; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage (MEB), isolants électriques, matériaux supraconducteurs à température de transition élevée,...
- ✓ **Applications mécaniques** : couches lubrifiantes antifrictions, couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe,...
- ✓ **Applications chimiques** : capteur de gaz, couches résistant à la corrosion, catalytiques, dépôt sur pièces de montures et de réacteurs, dépôt sur matériels marins,...
- ✓ **Applications décoratives** : bijouterie, montures de lunettes, horlogerie, pièces pour automobile,...
- ✓ **Applications biomédicales** : protection des pièces implantées dans le corps humain telles que les valves cardiaques, les prothèses diverses (hanches, genoux, etc.),...

Références

- [1] S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini, Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2226–2231.
- [2] M. Willander, O. Nur, Q. Zhao, L. Yang, M. Lorenz, B. Cao, J.Z. Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers, *Nanotechnology* 20 (2009) 332001.
- [3] Hatem Moussa, « Influence de l'association de quantum dots ZnO avec des ions Cu²⁺ sur leur (photo)toxicité. Nouveaux matériaux ZnO/rGO pour la photocatalyse solaire », Thèse de Doctorat, mars 2016, université de lorraine, France.
- [4] L. C. Olsen, F. W. Addis, and W. Miller, *Sol. Cells* 7, 247 (1982).

- [5] D. Trivich, E. Y. Wang, R. J. Komp, and A. S. Kakar, *Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, DC, 1978 (IEEE, New York, 1978), p. 174.
- [6] T. Minami, H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, and H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 43A, L917 (2004).
- [7] T. Minami, T. Miyata, K. Ihara, Y. Minamino, and S. Tsukada, *Thin Solid Films* 494, 47 (2006).
- [8] J. Herion, E. A. Niekisch, and G. Scharl, *Sol. Energy Mater.* 4, 101 (1980).
- [9] L. Papadimitriou, N. A. Economou, and D. Trivich, *Sol. Cells* 3, 73 (1981).
- [10] W. M. Sears, E. Fortin, and J. B. Webb, *Thin Solid Films* 103, 303 (1983).
- [11] R. J. Iwanowski and D. Trivich, *Phys. Status Solidi A* 95, 735 (1996).
- [12] O. Porat and I. Riess, *Solid State Ionics* 81, 29 (1995).
- [13] Y. Tsur and I. Riess, *Phys. Rev. B* 60, 8138 (1999).
- [14] Y. Tsur and I. Riess, *Z. Phys. Chem.* 207, 181 (1998).
- [15] S. Ishizuka, S. Kato, T. Maruyama, and K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 40, 2765 (2001).
- [16] S. Ishizuka, S. Kato, Ishizuka Y. Okamoto, and K. Akimoto, *Appl. Phys. Lett.* 80, 950 (2002).
- [17] L. C. Olsen, R. C. Bohara, and M. W. Urie, *Appl. Phys. Lett.* 34, 47 (1979).
- [18] R. Nandi, S.S. Major, *Appl. Surf. Sci.* 399 (March 2017) 305-312.
- [19] M. Mosca, R. Macaluso, C. Calì, R. Butté, S. Nicolay, E. Feltn, D. Martin, N. Grandjean, *Thin Solid Films.* 53 (2013)55.
- [20] R. Macaluso, M. Mosca, C. Calì, F. Di Franco, M. Santamaria, F. Di Quarto, and J.-L. Reverchon, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 164508.
- [21] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, *Mater. Sci. Eng. B.* 75 (2000) 190.
- [22] S. Eisermann, A. Kronenberger, A. Laufer, J. Bieber, G. Haas, S. Lautenschläger, G. Himm, P.J. Klar, B.K. Meyer, Copper oxide thin films by chemical vapor deposition: synthesis, characterization and electrical properties, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 531–536.
- [23] J. Cui, U.J. Gibson, A simple two-step electrodeposition of Cu₂O/ZnO nanopillar solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6408–6412.
- [24] S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini, Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2226–2231.

- [25] L. Abrantes, L. Castillo, C. Norman, L. Peter, A photoelectrochemical study of the anodic oxidation of copper in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 163 (1984) 209–221.
- [26] S.W. Lee, Y.S. Lee, J. Heo, S.C. Siah, D. Chua, R.E. Brandt, S.B. Kim, J.P. Mailoa, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Improved Cu₂O-based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p–n junction, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014).
- [27] T. Kosugi, S. Kaneko, Novel spray—pyrolysis deposition of cuprous oxide thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3117–3124.
- [28] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research*, 88 (2016) 428–448.
- [29] A. Di Mauro, M. E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: from thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 69 (2017) 44–51.
- [30] Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang, D. Gao, and A.-W. Xu, Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, 114, (2010) 5073–5079.
- [31] Z.G. Niu, Reduced graphene oxide-cuprous hybrid nanopowders: hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 23 (2014) 78–84.
- [32] X. Liu, M. Xu, X. Zhang, W. Wang, X. Feng, A. Song, Pulsed-laser deposited, singlecrystalline Cu₂O films with low resistivity achieved through manipulating the oxygen pressure, *Applied Surface Science* 435 (2018) 305–311.
- [33] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2003).
- [34] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2009).
- [35] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 293–296.
- [36] J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M.E. Pemble, I.M. Povey, A comparison of

different spray chemical vapour deposition methods for the production of undoped ZnO thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1129–1135.

[37] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie SolGel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).

[38] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2013).

[39] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424–434.

[40] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006–6.

[41] E. Çetinörgü, C. Gümüş, and R. Esen, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1688–1693.

[42] J.-H. Lim, K.-K. Kim, D.-K. Hwang, H.-S. Kim, J.-Y. Oh, S.-J. Park, Formation and effect of thermal annealing for low-resistance Ni/Au ohmic contact to phosphorousdoped p-type ZnO, *J. Electrochem. Soc.* 152 (3) (2005) G179–G181.

[43] J.H. Lee, B.O. Park, Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 242–245.

[44] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5594–5597.

[45] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, N. Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications, *J. New Technol. Mater.* 1(0) (2011) 39–43.

[46] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, W. Daranfah, Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 415–418.

[47] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, Spin-coated Gadoped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 035102–6.

- [48] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607–613.
- [49] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process, *Opt. Mater.* 22 (2003) 345–351.
- [50] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942–1949.
- [51] S. Thakur, J. Kumar, J. Sharma, N. Sharma, P. Kumar, Structural and optical study of nickel doped ZnO nanoparticles and thin films for dye sensitized solar cell applications, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (7-8) (2013) 989–994.
- [52] S. Goldsmith, Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3993–3999.
- [53] H-L Chen, Y-M Lu, W-S Hwang, Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films, *Mater. Trans.* 46 (4) (2005) 872–879.
- [54] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloy. Compd.* 489 (2010) 667–673.
- [55] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide*, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [56] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [57] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [58] A.M. Reddy, A.S. Reddy, P.S. Reddy, Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Vac.* 85(10) (2011) 949–954.
- [59] M. Guziewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J.Z. Domagala, W. Rzodkiewicz, B.S. Witkowski, K. Golaszewska, R. Kruszka, M. Ekielski, A. Piotrowska, Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering, *Opt. Appl.* XLI(2) (2011) 231–240.
- [60] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches

minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).

[61] R.Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, Fabrication and characterization of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique, *Microelectron. J.* 36 (2005) 694–699.

[62] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated NiO thin films, *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* 1 (2014) 16–20.

[63] Syed Farid Uddin Farhad, Richard F Webster, David Cherns, Electron microscopy and diffraction studies of pulsed laser deposited cuprous oxide thin films grown at low substrate temperatures, *Materialia* 3 (2018) 230–238.

[64] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 127–135.

[65] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 372 (2000) 30–36.

[66] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518–3520.

[67] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub, Structural, optical and electrical characterization of transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 9–12.

[68] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale, Lausanne (2003).

[69] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).

[70] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.

[71] H. Chenoufi, Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion, Thèse de Magister en Electrotechnique, Université de Batna, (2005).

[72] J. J. Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4 (1989) 1655–1660.

- [73] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404.
- [74] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, *Thin Solid Films*, 357 (1999) 98.
- [75] A. A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys*, 81 (2003) 56.
- [76] Sylvain Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2008) 9.
- [77] F. Fossard, Spectroscopie infrarouge des fils et boîtes quantiques d'InAs/InAlAs/InP (001), Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud UFR scientifique d'Orsay (2002).
- [78] R. Kerne et al, Basic mechanisms in the early stages of epitaxy, Kaldis, Amsterdam (1979).
- [79] D. Bordel, Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (2007).
- [80] W. R. Grove, « On the electrochemical polarity of gases », *Philos. T. Roy. Soc. B* (London), 142 (1852) 87–102.
- [81] G. Schelcher, Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micros et nanosystèmes, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris XI (2012) 40-41.
- [82] F. M. Penning, *Physica* 3 (1936) 873.
- [83] F. M. Penning, US Patent 2-146-025 (1939).
- [84] P. Plantin, Dépôts multicouches Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2006) 17.
- [85] J. Yan-mei, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1996) 23.
- [86] Y. Hamon, Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2004) 35.
- [87] L. Wellington Rieth, Sputter deposition of ZnO thin films, Thèse de doctorat, Université de Florida (USA) (2001) 25.
- [88] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Bräuer, *Surface and Coatings Technology* 98 (1-3) (1998) 1304-1314.
- [89] R. Menner, R. Schäffler, B. Sprecher, and B. Dimmler, *Proceedings of the 2nd World Conference Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conference*, Vienna (1998).
- [90] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, *Journal of Applied Physics* 83 (2) (1998) 1087-1095.
- [91] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H. W. Schock, *Proceedings of the 2nd International Conference Coating Glass*, Saarbücken, Germany (1998).

- [92] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films* 334 (1998) 35-39.
- [93] K. C. Park, D. Y. Ma, Kim, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201-209.
- [94] A. Löffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, H. Wagner, *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997)*.
- [95] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schiek, S. Fiechter, *Thin Solid Films* 247 (1994) 15-23.
- [96] T. Nakada, N. Murakami, A. Kunioka, *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands (1994)*.
- [97] R. Schäffler, H. W. Schock, *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville (KY) (1993)*.
- [98] R. Konishi, K. Noda, H. Harada, H. Sasakura, *Journal of Crystal Growth* 117 (1992) 939-942.
- [99] R. H. Mauch, H. W. Schock, *Proceedings of the Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal (1991)*.
- [100] Y. Igasaki, H. Saito, *Journal of Applied Physics* 70 (7) (1991) 3613-3619.
- [101] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, K. H. Yoon, *Thin Solid Films* 193/194 (1990) 712.
- [102] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* 64 (1988) 5117-5131.
- [103] T. Minami, H. Sato, T. Sonoda, H. Nanto, S. Takata, *Thin Solid Films* 171 (1989) 307-311.
- [104] S. N. Qiu, C. X. Qiu, and I. Shih, *Solar Energy Materials* 15 (1987) 261.
- [105] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (10) (1985) L781-L784.
- [106] J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, *Applied Physics Letters* 39 (1981) 640-642.
- [107] E. H. Oubensaid, *Elaboration et structuration d'empilements Co/Al₂O₃/Co/Ni₈₀/Fe₂₀ par pulvérisation ionique*, Thèse de doctorat, Université de Paris XI-Orsay (2006).
- [108] S. Y. Myong, K.S. Lim, *Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H₂ post-treatment*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (1) (2005) 105-112.
- [109] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

- [110] C. Mastail, Thèse doctorat : « Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique », Université Toulouse III – Paul Sabatier (2010) 33,36.
- [111] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259-341.
- [112] I. Ivanov, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7273.
- [113] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939.
- [114] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5249-5254.
- [115] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [116] L. Falter Francis, *Mater. Manuf. Processes.* 12, 963 (1997).
- [117] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [118] http://www2.univ-mlv.fr/lpmdi/NM/NM_themes_pop.php

CHAPITRE II :

L'oxyde du zinc et l'oxyde de cuivre

CHAPITRE II : L'oxyde du zinc et l'oxyde de cuivre**II.1. Introduction**

Les TCO sont des matériaux connus par leurs doubles propriétés, la transparence optique dans le visible et la bonne conduction électrique, ont eu lieu dès 1907 [119] et plus particulièrement en 1956 pour l'oxyde d'étain SnO_2 [120]. Les TCO connus étaient de type n, ce n'est qu'en 1997 que l'on s'est intéressé à la conductivité de type P dans un matériau transparent (CuAlO_2). Depuis la découverte de leurs propriétés exceptionnelles, les TCO ont vu une intensive activité de recherche avec un nombre croissant de publications depuis les années 80 à ce jour. En raison de leurs bonnes propriétés, les principaux TCO étudiés, sont l'oxyde d'indium (sous forme ITO Oxyde d'Indium dopé à l'Etain) et l'oxyde d'étain (SnO_2) [121]. L'objectif principal dans ce chapitre est de présenter les propriétés fondamentales des matériaux que nous avons étudiés dans ce travail, en l'occurrence : l'Oxyde de Zinc (ZnO) et le monoxyde de cuivre (I) (Cu_2O) qui appartiennent à la famille des TCO (Oxydes Conducteurs Transparents).

II.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO est récemment apparu comme concurrent sérieux de ces matériaux pour son application en optoélectronique en tant qu'émetteur dans l'UV (diodes électroluminescentes LED) et en tant qu'électrode transparente dans les cellules solaires [122]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite du groupe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$, étudié depuis les années 50. Dopé, il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en films minces dans des conditions adéquates, il présente une conductivité électrique relativement élevée associée à une transparence optique importante. Cet oxyde a reçu depuis toujours un intérêt particulier de par ses nombreuses propriétés: optiques, électriques, piézo-électriques, magnétiques, sensibilité à certains gaz....

La figure II.1 présente l'évaluation de nombre de publications parues sur le ZnO durant les dix dernières années.

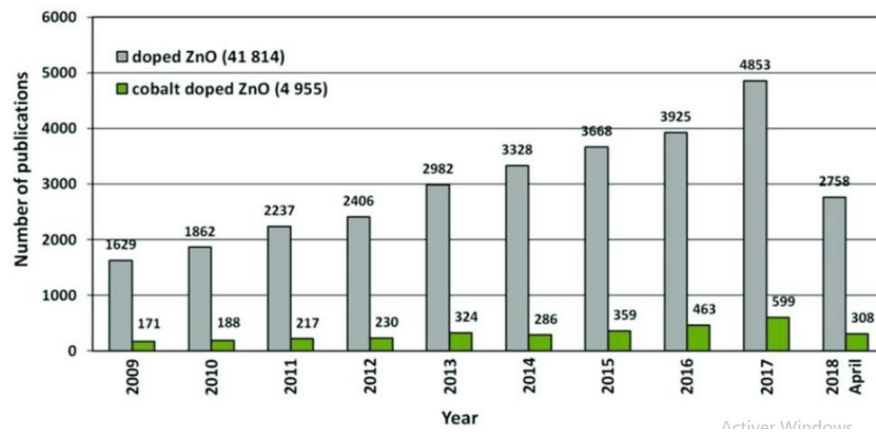


Figure II.1: l'évaluation de nombre de publications étudiés le ZnO dans les dix dernières années.

II.2.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc (ZnO) dans la nature est connu sous le nom de Zincite, il peut cristalliser en trois phases (structures) selon les conditions de dépôt, la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), la phase cubique B3 (Blende) et la structure B1 Rocksalt (NaCl). Il est très connu dans la phase hexagonale compacte (Wurtzite) qui est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions normales (température ambiante, Pression atmosphérique) avec des paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$. La phase cubique (Blende) est obtenue lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, par contre la structure cubique face centrée (CFC) ou Rocksalt (NaCl) est une phase métastable, elle est obtenue quand il est élaboré à hautes pressions (10-15 GPa) [123].

La figure II.2 présente la structure Wurtzite du ZnO (symétrie de groupe d'espace P63mc), dans cette structure, les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b [124] : Zn : (0, 0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2) et O : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2) avec $u = 0,375$.

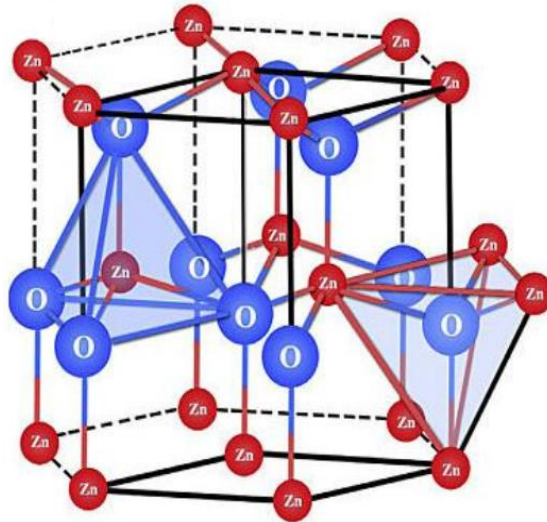


Figure II.2: la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) de ZnO.

Les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [125,126], où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre, de même qu'un oxygène est entouré de 4 atomes de zinc.

Tableau II.1: Données structurales de ZnO [127].

Réseau	Hexagonale Wurtzite		
Paramètre de maille	$a = 3.250 \text{ \AA}$ $c/a = 1.602$ $c = 5.206 \text{ \AA}$		
Distance entre $O^{2-} - Zn^{2+}$ (les plus proches voisins)	Suivent l'axe $cd = 1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1.98 \text{ \AA}$		
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 \AA	O neutre = 0.66 \AA
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0.70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1.32 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1.24 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$		

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées ci-dessous dans le tableau II.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon de 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité électrique, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [128].

La condition de stabilité de cette structure est donnée dans le modèle des sphères dures par la relation suivante [129]:

$$0.225 \leq R_c/R_a \leq 0.414 \quad (II.1)$$

R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = 8/3 c ; a/c = 2\sqrt{2}/3 \quad (II.2)$$

$$R_a < \langle \quad (II.3)$$

Comme la structure HC dérive de la structure CFC. De la blende, on a aussi:

$$R_c/R_a \leq 0.414 \quad (II.4)$$

II.2.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap 3.4 eV, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_0 ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . ZnO a un indice de réfraction de l'ordre 2 [130] et il présente une

forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Les propriétés optiques de ZnO sous forme de couche mince varient en fonction des conditions de dépôt, sa transparence peut atteindre jusqu'à 90% [131,132]. Quelques optiques principales du ZnO sont reportées dans le tableau II.2.

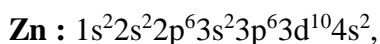
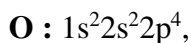
Tableau II.2: Quelques propriétés optiques de ZnO [37].

Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8–1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013–2.029
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

II.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [133,134]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes [135] :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons.

Tableau II.3: Quelques propriétés électriques de ZnO [140-142].

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k (eV)	3.4
Largeur de la bande interdite à 300 k (eV)	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et p
Conductivité électrique ($(\Omega.cm)^{-1}$)	$10^{-6}-10^2$
Densité de porteurs de charges (cm^{-3})	$10^{15}-10^{21}$
Densité d'états dans BC (cm^{-3})	$3.71 \cdot 10^{18}$
Densité d'états dans BV (cm^{-3})	$1.16 \cdot 10^{19}$
Mobilité des électrons ($cm^2/V.s$)	02-200
Mobilité des trous ($cm^2/V.s$)	5-50
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Vitesse thermique des électrons ($cm.s^{-1}$)	$2.2 \cdot 10^7$
Vitesse thermique des trous ($cm.s^{-1}$)	$1.5 \cdot 10^7$
Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	$\begin{cases} \epsilon_{//} = 8.7 \\ \epsilon_{\perp} = 7.8 \end{cases}$

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [136]. La résistivité électrique de l'oxyde de zinc est de l'ordre 1-100 $\Omega.cm$ [137]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [138,139]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du

tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

II.2.4. Propriétés de photoluminescence

La photoluminescence est l'émission de la lumière par un semiconducteur lorsqu'il est excité par un faisceau de lumière. L'émission des couches de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité de luminescence élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) [143]. Deux émissions principales ont été observées dans le ZnO, la première dans l'UV, est attribuée à la recombinaison des excitons. La deuxième dans le visible est liée aux défauts dans le matériau tels que les sites vacants de Zinc (V_{Zn}), d'oxygène (V_O), le zinc et l'oxygène interstitiels (Zn_i , O_i) et les anti-sites de Zinc et d'oxygène (Zn_O , O_{Zn}). La plupart des études sur la luminescence visible ont porté sur les émissions verte et jaune, mais très peu concernent le bleu car il est rare d'observer des bandes bleues d'intensité significative [144]. Zeng et al. ont mis en évidence cette émission bleue sur des échantillons préparés par des méthodes de synthèse non-stœchiométriques [144, 145].

D'autre part, Pawar et al. [145] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3eV$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La photoluminescence peut nous informer sur la nature et les niveaux des défauts dans le matériau [132].

II.2.5. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est un matériau qui possède également des propriétés photocatalytiques. Leur efficacité dépend des conditions et des techniques d'élaboration. Les potentiels de bande de valence (BV) ($\sim 2,30$ V) et de bande de conduction (BC) ($-0,83$ VSCE) de ZnO mesurés électro-chimiquement en solution neutre (Na_2SO_4 , 0,1 M, $pH\sim 7$) par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) sont importants pour la conversion de l'énergie solaire [147]. Le procédé d'oxydation avancé (AOP) nécessite des radicaux $O_2 \cdot$ et / ou $OH \cdot$ qui doivent minéraliser les colorants. La photo-catalyse est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur qui génère des paires électron-trou (e^- / h^+) impliquées dans la formation des radicaux libres $\cdot OH$ et $\cdot O_2$, respectivement dans BV et BC de semi-conducteurs à large bande comme ZnO, capable de subir la minéralisation de composés

organiques [131]. ZnO est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols.

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [109]. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [109].

II.2.6. Méthodes d'élaboration du ZnO

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [148-150], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [151,152], l'ablation laser [153] et la pulvérisation cathodique [154]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [155], la méthode électrochimique [156], et enfin le procédé de spray pyrolysis [157].

II.2.7. Utilisation du ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [158], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les

traitements d'image [146]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour son utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé.

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [159]. Nanto et al [160], ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques (diodes électroluminescentes), dans les cellules solaires et les photopiles [161,162]. Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la micro-électronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs.

Un autre domaine, extrêmement intéressant pour le ZnO, réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [163]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications dans les transistors à effet de champs magnétique. On le trouve aussi dans : les cellules solaires, l'industrie textile et dans les applications pharmaceutiques et cosmétiques : tel que les biocapteurs, le traitement des tumeurs, la thérapie génique et l'administration de médicaments [164].

II.3. L'oxyde de cuivre (I) (Cu₂O)

Le Cu₂O a été le premier oxyde semi-conducteur connu. Ses propriétés semiconductrices ont été découvertes en 1917 grâce aux travaux de Kennard [165]. Le Cu₂O n'a pas cessé d'attirer l'attention de beaucoup de chercheurs dans le domaine du photovoltaïque puisqu'il a été utilisé pendant de longues années comme absorbeur de lumière dans les cellules solaires [166,167].

II.3.1. Structure cristalline

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O (cuprite ou oxyde cuivreux) possède naturellement une phase stable du système binaire cuivre-oxygène qui cristallise dans une structure cubique simple avec un paramètre de maille $a = 4,2696 \text{ \AA}$ [168], qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux (Figure II.3) : un réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré (CC) formé par les anions O^{2-} . Tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre.

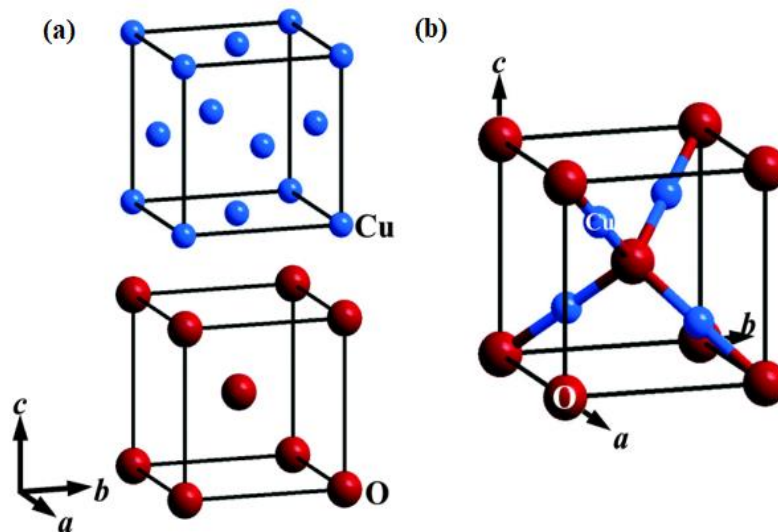


Figure II.3: Structure cristallographique de Cu_2O a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O [169].

La distance entre les atomes proches voisins de Cu-O est de $1,85 \text{ \AA}$, O-O est de $3,68 \text{ \AA}$ et Cu-Cu est de $3,02 \text{ \AA}$. Cette structure crée un oxyde avec une densité de $6,10 \text{ g.cm}^{-3}$ et une masse molaire de $143,09 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans les conditions de stœchiométrie, la concentration en cuivre est respectivement deux fois plus élevée que la concentration en oxygène, $5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ et $2,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [170].

Quelques propriétés physiques de Cu_2O sont réunies Tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés physiques de Cu₂O (d'après [171], [172], [173]).

Masse volumique	6,10 g cm ⁻³
Masse moléculaire	143.092 g mol ⁻¹
Paramètre de maille à la température ambiante	Cubique a = 4,27 Å
Point de fusion	1508 K
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,98 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,58 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,84 Å
Longueur de la liaison O-O	3,68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02 Å
Capacité de chaleur spécifique (C_p)	70 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Conductivité thermique (k)	4,5 W K ⁻¹ m ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	2,5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Diffusivité thermique (α)	0,015 cm ² s ⁻¹

II.3.2. Propriétés optiques

Le Cu₂O possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis l'année 1917 grâce aux travaux de Kennard et al. [174]. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de Grondahl [175], qui l'utilisait pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu. En particulier, le Cu₂O a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé vers la fin des années 40.

Sa large bande interdite de 2,137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. De plus, pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu₂O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque [176–178] et l'électronique transparente [179,180], avec soit le

développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

II.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre Cu_2O est un semiconducteur qui possède une conductivité électrique naturelle (intrinsèque) de type p avec une bande interdite directe de l'ordre de 2 eV à la température ambiante. L'origine de conductivité de type p dans Cu_2O sont les défauts intrinsèques présents dans le matériau [181], ces défauts peuvent avoir des origines différentes: déficience en cations, oxygène interstitiel ou vacant, le cuivre interstitiel, barrière de Schottky ou simplement le défaut électron-trou [182, 183]. Se basant sur des prévisions théoriques [63], les lacunes de cuivre, V_{Cu} , sont considérées comme le défaut le plus favorable, comparé aux défauts d'oxygène interstitiels, O_i , dont la concentration peut atteindre 10^{20}cm^{-3} . Les propriétés électriques de l'oxyde de cuivre peuvent être modifiées en variant les conditions de dépôt. De même, un traitement thermique après la croissance des cristaux de Cu_2O peut changer les propriétés électriques des cristaux. Dans ce stade, différentes études rapportent que des traitements de recuit post-dépôt dans des conditions oxydantes augmentent la concentration des lacunes de cuivre [185-187]. En fait, à des températures inférieures à 300°C , les couches minces de Cu_2O présentent augmentation de la mobilité des trous et une diminution de la résistivité due à la génération de trous [185, 186].

De plus, la transmittance peut être augmentée par ces traitements thermiques par une élimination partielle de la queue de bande des défauts, provoquant un élargissement de la bande interdite optique [186]. À des températures supérieures à 300°C , une phase parasite de CuO commence à se former [170].

Les valeurs de la mobilité dans le Cu_2O peuvent atteindre $100\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les monocristaux [188], faisant de ce matériau l'un des rares oxydes à mobilité de type p élevée.

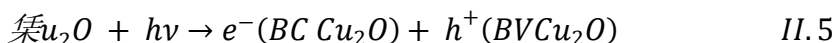
II.3.4. Propriétés catalytiques

L'oxyde de cuivre (Cu_2O), a attiré l'attention dans l'application de fractionnement de l'eau, dans la conversion de l'énergie solaire et l'assainissement environnemental photocatalytique sous irradiation à la lumière visible en raison de sa bande interdite directe (2,2

eV), de sa faible toxicité et de sa bonne acceptabilité environnementale [189-196]. De plus, comme les potentiels d'électrode standard de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ (0.160 eV) sont plus négatifs que ceux d' $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ (0.695 eV), il est possible pour le Cu_2O d'activer l'oxygène pour générer des espèces réactives d'oxygène (ROS). Il est bien connu que le défaut d'oxygène joue un rôle important dans les processus d'activation de l'oxygène moléculaire, car il peut agir comme site d'adsorption, entraînant une amélioration des performances d'activation [197].

II.3.5. Photo-activité du Cu_2O

L'oxyde de cuivre est caractérisé par la présence du phénomène de photo-activité. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a une absorption de ces photons avec une création de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres e^- dans la bande de conduction et en trous h^+ dans la bande de valence de Cu_2O [198].



Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque ou pour provoquer des réactions chimiques, la photocatalyse, pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau.

II.3.6. Applications du Cu_2O

L'oxyde de cuivre est utilisé dans un large domaine d'applications, comme les cellules solaires et les diodes électro-luminescentes (LEDs), les applications électrochimiques, les dispositifs électro-chromiques et les capteurs.

II.3.6.1. Cellules solaires et diodes Electro-luminescentes (LEDs)

Les nanostructures de Cu_2O représentent un bon candidat pour développer des dispositifs optiques, comme les cellules solaires à hétérojonctions et les diodes électroluminescentes (LEDs). Ils ont attiré l'attention grâce à leur efficacité de conversion de l'énergie de 18 % et leur coefficient d'absorption qui dépasse celui de Si monocristallin [199, 200]. Il est possible d'obtenir des cellules solaires à hétérojonctions en raccordant un semi-conducteur de type p avec un semi-conducteur de type n comme le ZnO [199, 201], le CdO [202] ou le TiO_2 [203, 204]. Parmi ces matériaux, le ZnO est le plus stable et possède un faible désaccord de maille (7.6 %) entre la structure cristalline de ZnO (002) et

le Cu_2O (111) [201, 205]. La plus grande efficacité reportée pour une hétérojonction de $\text{ZnO-Cu}_2\text{O}$ selon les travaux de Minami et al. [206] était de 3.83 % (Figure II.4).

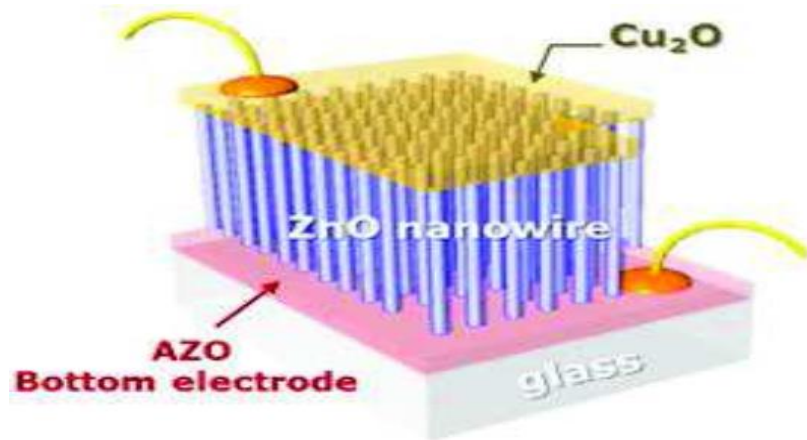


Figure II.4: Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire [207].

D'autre part, le Cu_2O a été largement utilisé dans les diodes électro-luminescentes organiques (OLEDs) [208, 209]. Pour augmenter leur efficacité, il est important d'optimiser les capacités d'injection des porteurs à l'interface des couches actifs et de l'anode. Kim et al. ont rapporté l'intérêt d'utilisation d'un mixte de stœchiométrie de CuO et Cu_2O pour augmenter le rendement du (OLED) [208], le mélange stœchiométrique de Cu_xO contient une forte densité de défauts, notamment, les lacunes d'oxygène ou les atomes d'oxygène non liés, qui agissent comme des états extra-énergétiques au sein du gap de la couche de Cu_xO .

La figure II.5 montre l'évolution des publications liées à l'application du Cu_2O dans les cellules photovoltaïques et dans les transistors. Il apparaît que le Cu_2O a été employé dans les cellules solaires dès 1979. Cela vient du fait qu'il a longtemps été utilisé comme absorbant dans les cellules solaires. Par contre, en intéressant à la transparence de ce matériau pour les applications dans les transistors. Malgré tout, les publications anciennes à ce sujet (avant l'année 2000) ne mentionnent pas la transparence des couches minces de Cu_2O , du fait que la transmittance élevée de telles couches dans le visible n'avait pas encore été découvertes. À partir de l'année 2000 et quelle que soit l'application visée, nous avons observé une croissance exponentielle de la recherche sur le Cu_2O pour l'utiliser dans les transistors. En particulier, il y a eu plus de recherches depuis l'année 2010 que jusqu'à l'année 2014. Cela montre que le Cu_2O suscite aujourd'hui un grand intérêt.

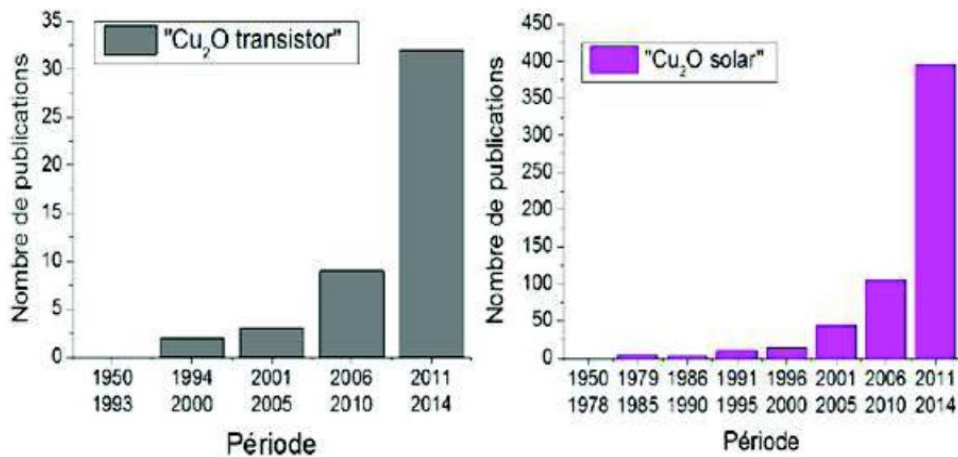


Figure II.5: Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les "Cu₂O pour les transistors" et "Cu₂O pour les cellules solaires" (selon la source Web of Science) [210].

II.3.6.2. Applications photo-catalytiques

L'activité photo-catalytique du Cu₂O est un processus bien connu et employé à cause de sa faible énergie de gap et son coût bas. Il est utilisé pour dégrader la contamination organique et la décomposition de l'eau [211-214]. Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photo-catalyseurs) en contact avec un liquide ou un gaz. Lorsqu'un semi-conducteur illuminé, il absorbe une lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite. Un électron (e⁻) est éjecté de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC en générant simultanément un trou (h⁺) dans la BV.

Les paires électron/trous photo-excités diffusent vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec les molécules acceptuses (A) ou les donneuses (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface pour produire des radicaux libres très réactifs (OH[•]) et (O₂⁻). Ces radicaux sont capable de minéraliser la plus part des molécules organiques [211]. Le principe simplifié de la photo-catalyse est schématisé dans la figure II.6.

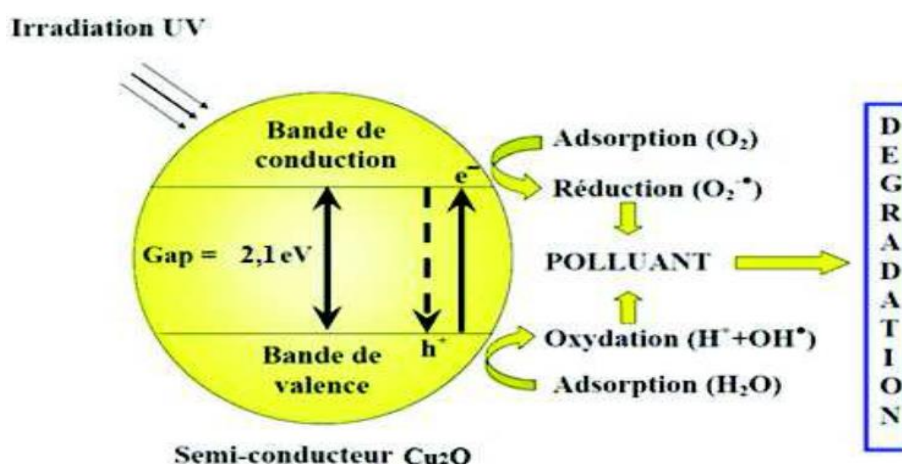


Figure II.6: Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu_2O sous illumination.

Le facteur principal qui limite l'activité photo-catalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme d'une chaleur (recombinaisons radiatives) [212, 215]. Pour résoudre ce problème, le Cu_2O est généralement couplé avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions, dont l'un des bons candidats est le TiO_2 [215, 216]. Barreca et al ont démontré une excellente performance de Cu_2O photo-catalyseur pour la production de H_2 en présence du méthanol [211], ils ont supposé que le méthanol empêche la recombinaison d'électron-trou et se comporte comme une source d'hydrogène [211].

II.3.6.3. Applications électrochimiques

L'utilisation de Cu_2O comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique ($> 350 \text{ mA h g}^{-1}$ pour le Cu_2O) et son coût bas [217-219]. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de Cu_2O /graphène [217, 220-222]. Xu et al. ont reporté une excellente capacité réversible de 1100 mA.h.g^{-1} avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O ($\sim 200 \text{ nm}$) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de Li^+ [222].

II.3.6.4. Dispositifs électro-chromiques

Ces systèmes ont permis de moduler la transmission du flux lumineux puisque les matériaux électro-chromiques ont la propriété de changer sa couleur lorsqu'ils soumettent à un champ électrique. Les systèmes électro-chromiques à base des nanostructures de Cu_2O comme les fenêtres intelligentes et les systèmes d'affichage optique ont été étudiés depuis l'année 1990 [223]. Il a été démontré que le Cu_2O manifeste un électro-chromisme cathodique, transparent sous l'illumination visible dans leur état oxydé et noir dans leur état réduit lors de l'insertion des cations comme H^+ , Li^+ et Na^+ [223-226]. En générale, le processus électro-chromique correspond à la conversion du Cu_2O (transparent) au CuO (noir) par un processus d'oxydoréduction réversible [224, 226]. A ce jour, la meilleure efficacité de la coloration obtenue par les nanostructures de Cu_2O a atteint $37 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, qui est représenté d'un quart de celle obtenue en utilisant des nano-poreux de WO_3 ($141.5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) [224]. Malheureusement, les nanostructures de Cu_2O exigent un grand voltage de coloration et manifeste une faible stabilité [225].

II.3.6.5. Capteurs

Le Cu_2O possède également d'autres propriétés intéressantes pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique, bio et de gaz. Il est aussi utilisé dans les photo-détecteurs en raison de sa faible bande interdite et ses propriétés optoélectroniques [227-229]. Sahoo et al. ont montré l'excellente performance des photodétecteurs à base des nanotubes de Cu_2O [228], ils ont adopté la technique métal/semiconducteur/métal (MSM) pour la détection des photons sous des conditions d'obscurité et d'illumination.

Le Cu_xO offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semiconducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés.

Les particules catalytiques comme le Pd [230], Au [231], Pt [232] et l'Ag [232] attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits. Les

couches minces de Cu_2O ont été démontrées avoir une grande sensibilité aux divers gaz, notamment le $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [233], CO [234], NO_2 [235], H_2S [236].

Egalement, le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, en l'occurrence les capteurs de Glucose [237], la plus part de ces capteurs nécessite l'utilisation de l'enzyme oxydase de glucose.

II.3.6.6. Méthodes d'élaboration de Cu_2O

Il est essentiel de faire une recherche sur le rapport entre les propriétés des oxydes métalliques et leurs méthodes de préparation. Car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte différentes propriétés physiques, électriques et optiques cela est dû au changement de la structure, la morphologie et la nature des impuretés qui sont présente. Les couches minces de Cu_2O peuvent être élaborées via des techniques très diverses à savoir déposition chimique en phase vapeur (CVD) [238], dépôt par bain chimique [239], oxydation du cuivre métallique [240], ablation laser [241], pulvérisation cathodique [242] et déposition par voie électrochimique [243, 244].

- La déposition par CVD est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette méthode permet d'obtenir des croissances rapides de Cu_2O pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre et, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles.

- La méthode du bain chimique est la plus rare. Elle est relativement semblable au dépôt chimique en phase vapeur si ce n'est que la réaction de dépôt se fait en phase liquide et non en phase vapeur. Cette méthode permet de déposer des films homogènes sans recourir à un équipement onéreux et à basse température, le tout de manière reproductible, mais à condition qu'il existe une réaction permettant de déposer le matériau souhaité, sur le substrat souhaité, et dans les conditions voulues. Cette méthode présente le défaut de produire une grande quantité de déchets.

- Une autre méthode consiste à oxyder le cuivre métallique en Cu_2O . Elle dépend donc fortement de la couche initiale de cuivre métallique. Aussi, soit l'échantillon de cuivre

est particulièrement épais et seule la surface est oxydée, et donc le substrat est le cuivre métallique, soit la couche initiale de cuivre est une couche mince qui doit donc être préalablement obtenue via une autre méthode qui, dans la plupart des cas, peut être adaptée pour déposer directement le Cu_2O . Cette méthode existe mais est assez spécifique.

- Il apparaît que les méthodes chimiques sont plus fréquentes, à l'exception du dépôt par bain chimique qui est rare, tandis que les méthodes purement physiques (pulvérisation cathodique et ablation laser) sont moins utilisées. Ceci peut s'expliquer par le coût plus élevé de ces méthodes. Dans la mesure où Cu_2O est un oxyde simple, il est plus intéressant d'essayer de l'obtenir avec des méthodes moins onéreuses, notamment pour les applications dans les cellules solaires, les méthodes physiques étant plus adaptées pour des composés complexes impossibles ou très difficiles à obtenir via d'autres méthodes.

- Dans les dernières années, la méthode de spray pyrolyse est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces d'oxyde semi-conducteur. Ses principaux avantages sont la possibilité de déposer un large choix de matériaux, possibilité de déposer un large choix de matériaux, faible coût, on peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats et de donner des couches plus homogènes...Ce sont des avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail.

Références

[119] K. Bädeker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, Ann. Phys. 327 (1907) 749–766.

[120] Thelen, A., König, H. Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten, Naturwissenschaften. 43 (1956) 297–298.

[121] ZEBBAR- Rezgui- Nacéra, Elaboration et caractérisation de couches minces et d'hétérostructures à base de ZnO , Thèse de Doctorat d'Etat, décembre 2010, USTHB, Algérie.

[122] T. Minami, New n-type transparent conducting oxides, MRS Bulletin 25/8 (2000) 38.

[123] Tayeb BROURI, "Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO ", Thèse de Doctorat, mai 2011, Université Paris-Est, France.

- [124] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349.
- [125] Seebeck, T.J., Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, *Annalen der Physik*, 1826. 82(2), p. 133-160.
- [126] Velmre, E., Thomas Johann Seebeck, *Proceeding Estonian Academy of science and engeneering*, 2007. 13(4): p. 276-282.
- [127] 31. Tang, G., et al., Synthesis and Thermoelectric Properties of In and Pr Double-Filled Skutterudites In (x) Pr (y) Co₄Sb₁₂, *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(2), p. 435-438.
- [128] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phys.I. III France* 4, (1994)1243-1251.
- [129] Boughalout Abderrahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation DC, Thèse de Magister, Juillet 2010, USTHB, Algérie.
- [130] Abdel-Sattar Gadallah, and M. M. El-Nahass, *Advances in Condensed Matter Physics Volume 2013* (2013), Article ID 234546, 11 pages.
- [131] Alexandre Ma, Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse, décembre 2015, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, France.
- [132] A. Boughelout, N. Zebbar, R. Macaluso, Z. Zohour, A. Bensouilah, A. Zaffora, M.S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, Rhodamine (B) photocatalysis under solar light on high crystalline ZnO films grown by home-made DC sputtering, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 174 (2018) 77–85.
- [133] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [134] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [135] C. Badre, Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2007).
- [136] M.Benhaliliba, C.E.Benouis, K.Boubaker, M.Amlouk and A.Amlouk, " A New Guide to Thermally Optimized doped Oxides Monolayer Spray-Grown Solar Cells: The AmloukBoubaker Optothermal Expansivity ψ_{AB} " edited by Leonid A Kosyachenko, Published:In Tech, pp. 27–41, 2011. www.intechweb.org.

- [137] M. Benhaliliba, A. Ayeshamariam, Nanostructured thin films and devices based on metallic oxides grown by facile routes, NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY Book, edited by Professor Waqar Ahmed University of Central Lancashire, United Kingdom, ISBN 978-1-910086-16-2, Published in September 2016 by: One Central Press Ltd One Central Park UNITED KINGDOM. www.onecentralpress.com.
- [138] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 80 (2002) 3518.
- [139] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, Journal of. Physics D: Applied. Physics, 31 (1998) 19.
- [140] T. P. Rao, M. C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, Phys. B 405 (2010) 2226–2231.
- [141] N. Chahmat, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de doctorat, Université Badji MokhtarAnnaba, (2014).
- [142] H.Q. Chiang, Development of oxide semiconductors: materials, devices, and integration, Thèse de doctorat, Oregon State University (2007).
- [143] Alioune Aidara Diouf, Étude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de zno épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de zno dopés par des impuretés magnétiques, Thèse de Doctorat, Juillet 2017, université cheikh anta diop de dakar, sénégal.
- [144] Zeng H., Duan G., Li Y., Yang S., Xu X., Cai W. Advanced Functional Materials 20 (2010) 561-572.
- [145] Francia HAQUE, Réactivité de nanoparticules d'oxydes d'orientations définies, Octobre 2015, Université Pierre et Marie Curie, France.
- [146] S.S. Lin, J.-L. Huang, Surf. Coat, Technol, 185 (2004) 222.
- [147] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992) 3469-72.
- [148] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Thin Solid Films, 403 (2002) 485.
- [149] J. D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, Y.D. Ye, Applied Physics A, 81 (2005) 809.

- [150] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, *Thin Solid Films*, 449 (2004) 12.
- [151] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [152] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 33.
- [153] B. J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, 366 (2000) 107.
- [154] Q. P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [155] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 78 (2002) 170.
- [156] S. Peulon, D. Lincot, *Journal of the Electrchemical Society*, 145 (1998) 864.
- [157] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters*, 57 (2002) 573.
- [158] C. H. Lee, L. Y. Lin, *Thin Solid films*, *App. Surf .Sci.* 92 (1996) 163-166.
- [159] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [160] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [161] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [162] S. J. Chen, Y. C.Liu, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of Crystal Growth*, 240 (May 2002) 467-472.
- [163] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur ; traitement de surface M5,4* (1989), 1655-1660.
- [164] Hatem Moussa, Influence de l'association de quantum dots ZnO avec des ions Cu²⁺ sur leur (photo) toxicité. Nouveaux matériaux ZnO/rGO pour la photocatalyse solaire, Thèse de Doctorat, mars 2016, l'Université de Lorraine France et l'Université de Carthage Tunisie.
- [165] E. H. Kennard and E. O. Dieterich, "An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide," *Phys. Rev.*, 9 (1917) 58–63.
- [166] B. RAI, *Sol. Cells*, 25 (1988) 265–272.
- [167] J. Cui and U. J. Gibson, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6408–6412.
- [168] SANA KOUSSI DAOUD, Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides, Thèse de Doctorat, Décembre 2016, Université Pierre et Marie Curie, France.
- [169] X. Wu, H. Bai, J. Zhang, F. Chen, and G. Shi, "Copper hydroxide nanoneedle and nanotube arrays fabricated by anodization of copper," *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22836–22842.

- [170] S. Lany, Phys. Rev. B, 87 (2013) 085112.
- [171] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink and G. A. Sawatzky, « Electronic structure of Cu₂O and CuO », Phys. Rev. B, 38 (1988) 11322-11330.
- [172] R. Restori and D. Schwarzenbach, « Charge density in cuprite, Cu₂O », Acta Cryst. (1986) B42:201-208.
- [173] K. Borgohain, N. Murase and S. Mahamuni, « Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles », J. Appl. Phys. (2002) 92:1292-1297.
- [174] E. H. Kennard, E. O. Dieterich., Phys. Rev. 9 (1917) 58.
- [175] L. O. Grondahl, Science. 64 (1926) 306.
- [176] L. C. Chen, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1172.
- [177] Y. Luo, L. Wang, Y. Zou, X. Sheng, L. Chang, D. Yang, Electrochem. Solid State Lett. 15 (2012) H34.
- [178] H. Wei, H. Gong, Y. Wang, X. Hu, L. Chen, H. Xu, P. Liu, B. Cao, Crystengcomm. 13 (2011) 6065.
- [179] D.W. Nam, I.T. Cho, J.H. Lee, E.S. Cho, J. Sohn, S.H. Song, H.I. Kwon, J. Vac. Sci. Technol. B. 30 (2012) 0605.
- [180] E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, E. Elamurugu, R. Barros, G. Goncalves, S.H.K. Park, C-S. Hwang, R. Martins, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 239902.
- [181] M. Nolan and S.D. Elliott, The p-type conduction mechanism in Cu₂O: a first principles study, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 5350–5358.
- [182] F. Biccari, C. Malerba, A. Mittiga, Defects and Doping in Cu₂O: General Properties and Applications. 688774(2009) 1–28.
- [183] J. H. Park, K. Natesan, Oxid. Met., 39 (1993) 411–435.
- [184] P. A. Korzhavyi, B. Johansson, Swedish Nucl. Fuel Waste Manag. Co 2011, Technical (October).
- [185] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, Appl. Surf. Sci. 254 (13) (2008) 3949–3954.
- [186] Wang, Y.; Miska, P.; Pilloud, D.; Horwat, D.; Mücklich, F.; Pierson, J. Appl. Phys. 2014, 115 (7) 2–7.
- [187] Johan, M. R.; Suan, M. S. M.; Hawari, N. L.; Ching, H. A. Int. J. Electrochem. Sci. 2011, 6 (12), 6094–6104.
- [188] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 93 (20) (2008) 202107.
- [189] C. H. Ng, W.Y. Fan, Journal of Physical Chemistry B. 110 (2006) 20801.

- [190] C. H. Kuo, C.H. Chen, M. Huang, *Advanced Functional Materials*. 17 (2007) 3773-3780.
- [191] M. A. Mahmoud, W. Qian, M.A. Elsayed, *Nano Letters*. 11 (2011) 3285-3289.
- [192] A. Radi, D. Pradhan, Y. Sohn, K.T. Leung, *Acs Nano*. 4 (2012) 1553.
- [193] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo, K. Domen, *Chemical Communications*, 29 (1998).
- [194] D. A. Svintsitskiy, A.I. Stadnichenko, D.V. Demidov, S.V. Koscheev, A.I. Boronin, *Appl Surf Sci*. 257 (2011) 8542-8549.
- [195] Z. G. Zang, A. Nakamura, J. Temmyo, *Optics Express*, 21.9 (2013) 11448-56.
- [196] Z. G. Zang, A. Nakamura, J. Temmyo, *Materials Letters*, 92 (2013) 188-191.
- [197] F. Zhang, G. Dong, M. Wang, Y. Zeng, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 444 (2018) 559-568.
- [198] Y. G. Zhang, L.L. Ma, J.L. Li, Y. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2006) 6264.
- [199] A. S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, S. Balendhran, A.P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 21767.
- [200] S. M. Sze, K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, New York, USA, (2007).
- [201] M. Izaki, T. Shinagawa, K.T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 3326.
- [202] Y. Hames and S. E. San, *Sol. Energy*, 77 (2004) 291.
- [203] D. Li, C.J. Chien, S. Deora, P.C. Chang, E. Moulin, J.G. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, 501 (2011) 446.
- [204] M. Wang, L. Sun, Z. Lin, J. Cai, K. Xie and C. Lin, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1211.
- [205] B. M. Fariza, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase and M. Izaki, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 2261.
- [206] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 62301.
- [207] Y. H. Ok, K.R. Lee, B.O. Jung, Y.H. Kwon, H.K. Cho, *Thin Solid Films*, 570 (2014) 282.
- [208] S. Kim, K. Hong, K. Kim, I. Lee, J.-L. Lee, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 2039.
- [209] G. B. Murdoch, M. Greiner, M.G. Helander, Z.B. Wang, Z.H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 083309.
- [210] L. Bergerot, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France (2015).

- [211] D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini, E. Tondello, *ChemSusChem*, 2 (2009) 230.
- [212] Z. Zheng, B. Huang, Z. Wang, M. Guo, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, Y. Dai, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 14448.
- [213] S. P. Meshram, P.V. Adhyapak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Chem. Eng. J.*, 204–206 (2012) 158.
- [214] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Chem. Commun.*, 103 (1999) 1069.
- [215] G. K. Mor, O.K. Varghese, R.H.T. Wilke, S. Sharma, K. Shankar, T.J. Latempa, K.S. Choi, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 8 (2008) 1906.
- [216] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77 (2003) 229.
- [217] B. Wang, X.L. Wu, C.-Y. Shu, Y.G. Guo, C.-R. Wang, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 10661.
- [218] J. Y. Xiang, J.P. Tu, L. Zhang, Y. Zhou, X.L. Wang, S.J. Shi, *J. Power Sources*, 195 (2010) 313.
- [219] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy Environ. Sci*, 4 (2011) 2682.
- [220] Y.J. Mai, X.L. Wang, J.Y. Xiang, Y.Q. Qiao, D. Zhang, C.D. Gu, J.P. Tu, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2306.
- [221] J. Zhou, L. Ma, H. Song, B. Wu, X. Chen, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1357.
- [222] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2486.
- [223] N. Özer, F. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 30 (1993) 13.
- [224] R. Neskovska, M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 4717.
- [225] M. Ristova, R. Neskovska, V. Mirčeski, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 1361.
- [226] O. Akhavan, H. Tohidi and A. Z. Moshfegh, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 6700.
- [227] S.B. Wang, C.H. Hsiao, S.J. Chang, K.T. Lam, K.H. Wen, S.C. Hung, S.J. Young, B.R. Huang, *Sens. Actuators, A*, 171 (2011) 207.
- [228] S. Sahoo, S. Husale, B. Colwill, T.-M. Lu, S. Nayak, P.M. Ajayan, *ACS Nano*, 3 (2009) 3935.
- [229] S. Manna, K. Das, S.K. De, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 1536.
- [230] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim and C. Lee, *Sens. Actuators, B*, 161 (2012) 594.
- [231] X. Gou, G. Wang, J. Yang, J. Park and D. Wexler, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 965.

- [232] G. X. Zhu, H. Xu, Y. Y. Xiao, Y. J. Liu, A. H. Yuan, X. P. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 744.
- [233] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello, *Sens. Actuators, B*, 141 (2009) 270.
- [234] Y. S. Kim, I. S. Hwang, S.J. Kim, C.Y. Lee, J. H. Lee, *Sens. Actuators, B*, 135 (2008) 298.
- [235] D.D. Li, J. Hu, R. Q. Wu, J. G. Lu, *Nanotechnology*, 21 (2010) 485502.
- [236] F. Zhang, A. W. Zhu, Y. P. Luo, Y. Tian, J. H. Yang, Y. Qin, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 19214.
- [237] S. Park, H. Boo, T. D. Chung, *Anal. Chim. Acta*, 556 (2006) 46.
- [238] N. Gupta, R. Singh, F. Wu, J. Narayan, C. McMillen, G. F. Alapatt, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 1740.
- [239] P.B. Ahirrao, B.R. Sankapal, R.S. Patil, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5551.
- [240] K.V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R. P. Gandhirarnan, R. Groarke, P.J. McNally, *Mater. Lett.* 71 (2012) 160.
- [241] M. Ivill, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, J.D. Budai, *Solid-State Electron.* 47 (2003) 2215.
- [242] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mucklich, J.F. Pierson, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 073505.
- [243] G. Riveros, A. Garmendia, D. Ramirez, M. Tejos, P. Grez, H. Gomez, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D28.
- [244] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 82 (2012) 402.

CHAPITRE III :

Dispositif et techniques de caractérisation

CHAPITRE III : Dispositifs et techniques de caractérisation**III.1. Introduction**

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première partie, nous décrirons les méthodes utilisées qui conduisent à la formation des différents oxydes déposés, notamment sous forme de couches minces, tandis que dans la seconde partie nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse, les techniques d'analyse de surface, à savoir, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage qu'ils jouent un rôle important dans la caractérisation morphologique et structurale des films, les techniques optiques, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), et les mesures électriques (technique de caractérisation courant-tension) des nos films. Nous pourrions ainsi justifier du choix du procédé que nous avons retenu.

III.2. Réalisation des dépôts**III.2.1. Elaboration des films de ZnO :Ga et Cu₂O par Spray Pyrolyse****III.2.1.1 Choix de technique spray ultrasonique**

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces de Cu₂O et ZnO dopé ou non dopé mais nous avons choisi dans la première partie de notre travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- C'est une technique très simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- Une excellente adhérence.
- C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- Elle est industrialisable.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.

- C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs.
- Toute la technique est pareille.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- ✓ Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes.
- ✓ Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- ✓ Possibilité de pulvériser de très petits débits.
- ✓ Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant
- ✓ le flux de ce gaz; très faible consommation d'énergie qualité.

La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [246] et dans la production de pile solaire [247]. Ce sont quelques avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail.

III.2.1.2. Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

III.2.1.3. Mécanisme de déposition

Les gouttelettes fines pulvérisées sont transportées dans l'aérosol et évaporées. Lors du transport, il est important qu'autant de gouttelettes arrivent à être transportées sur la surface sans former de poudre ou de particules. Viguié et Spitz ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat.

- ◆ **processus A** : les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- ◆ **processus B** : il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud.
- ◆ **processus C** : le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux), ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.
- ◆ **processus D** : à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il arrive sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation.

La figure III.1 permet de matérialiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse est de type A ou B, plus particulièrement de type A dans notre cas, où tous nos films minces sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe d'environ 400°C et 300°C pour le ZnO et Cu₂O respectivement.

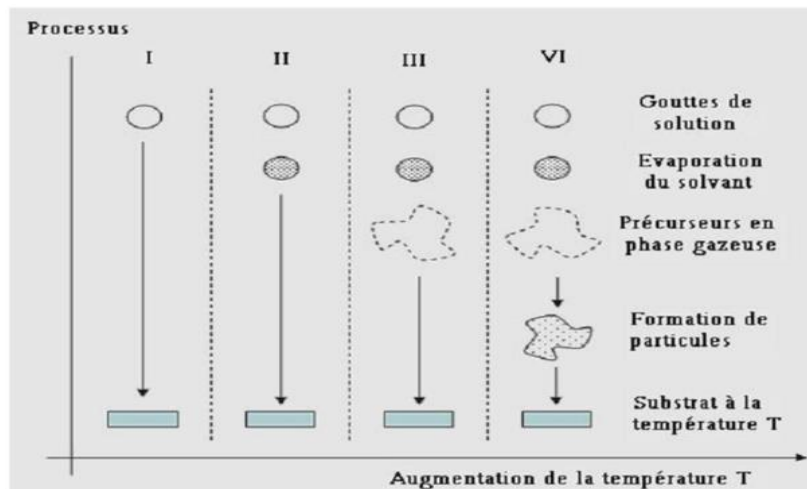


Figure III.1: Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz.

III.2.1.4. Montage expérimental utilisé

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique. Le dispositif de dépôt des couches minces utilisé est monté au Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter Atomiques (LASPI2A) de l'Université Abbès Laghrour Khenchela. La technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Cette technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur semble être très simple et relativement rentable, particulièrement en ce qui concerne le coût de l'équipement. Ce dernier se compose de (figure III.2) [248] :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
3. Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température
4. Bloc de mesure de la température
5. Chambre à compte-gouttes
6. Rampe à molette qui régule le débit
7. Flacon porte solution

La méthode de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP) utilise des précurseurs organométalliques sur le substrat chauffé. Pour le dépôt de ZnO et de Cu₂O, nous avons utilisé deux types de solutions :

Acétate de Zinc (C₄H₆O₄Zn. 2H₂O) et Acétate de Cuivre (C₄H₆O₄Cu. H₂O), les solutions utilisées ont une grande pureté chimique. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

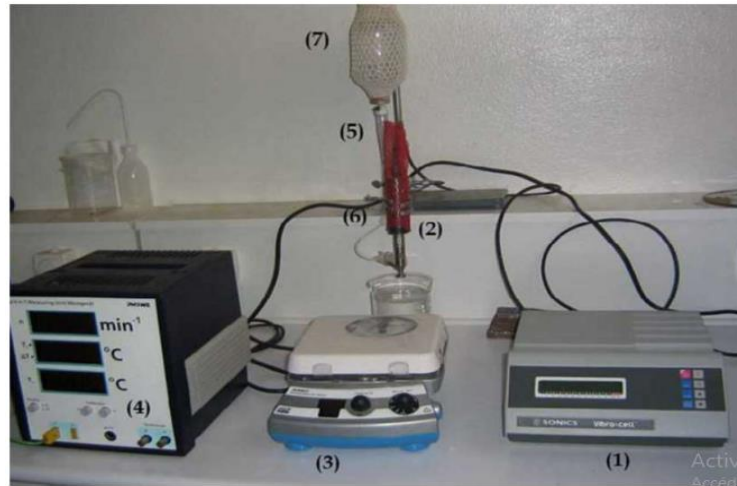


Figure III.2: Dispositif de dépôt de couches minces par procédé pyrosol.

III.2.1.5. Procédure Expérimentale

Pour effectuer un dépôt des couches il est inévitable de passer sur l'étape préparation de dépôt qui est basé sur le choix des substrats. Pour les deux matériaux ZnO et Cu₂O nous avons suivi la même procédure pour la préparation des substrats.

III.2.1.6. Préparation des substrats

III.2.1.6.a. Choix du substrat de dépôt

Dans notre travail nous utilisons deux types des substrats : verre optique et substrat ITO. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en surface carrée. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [249], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour sa transparence qui s'adapte aussi bien pour les caractérisations optique et électrique des films minces et pour des raisons économiques.

III.2.1.6.b. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par la suite celle de l'échantillon élaboré dépend fortement de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil nu, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

En vue d'élaborer des couches minces de ZnO propres ; il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats du fait que les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats consiste, tout d'abord, à tremper les substrats pendant 15 minutes dans un bain à ultrason comme il est indiqué dans la figure III.3, dans des solvants différents :

- Lavage dans l'acétone (CH_3COCH_3).
- Lavage dans le méthanol (CH_3OH) à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.

Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et en enfin, Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.



Figure III.3: Etape de rinçages des substrats.

La géométrie choisie pour envoyer le jet sur les substrats est de disposer le porte-substrat verticalement. Il faut éviter de toucher la surface du substrat, pour prévenir toute

contamination pour assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée [250].

III.2.1.7. Préparation des solutions sources (les précurseurs)

Dans notre travail, nous avons utilisé les solutions suivantes :

a. Le dépôt des couches minces de ZnO :

- Sources de zinc : Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) dont la masse moléculaire $M_{AZD}=219.49$ g/mol. L'acétate de zinc est révélé un composé organométallique préférable pour la croissance des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé pyrosol. Plusieurs solvants sont utilisés : éthanol pur, mélange éthanol-eau mais seul l'acétate de zinc dissout dans du méthanol nous a permis d'obtenir des couches minces ZnO de bonne qualité, d'une part. D'autre part, nous avons utilisé le méthanol pur au lieu de l'eau distillée parce que les précurseurs dissous dans l'eau distillée ont donné des dépôts avec un aspect blanchâtre (un voile blanc).

- Sources de gallium : Nitrate de gallium ($Ga(NO_3)_3$) dont la masse moléculaire $M_{NG}=255.73$ g/mol. La concentration en gallium, définie par $[Ga] / [Zn + Ga]$, était constante de 2%.

b. Le dépôt des couches minces de Cu_2O :

- Sources de cuivre : Acétate de cuivre ($C_4H_6O_4Cu \cdot H_2O$) dont la masse moléculaire $M_{ACM}=199.65$ g/mol.

Ces précurseurs sont dissous dans un mélange de l'eau distillée et 2-propanol comme solvant selon les différentes molarités désirés. Tous les couches minces de notre hétérojonction qui comprennent l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre ont été déposées sous air et sur des substrats de verre à des Conditions expérimentales bien déterminés de la température et le temps de dépôt. La température du substrat est commandée électroniquement et contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

III.2.1.8. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on fixe le débit de la solution (l'amplitude) du signal ultrason et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues), des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composé, le dissolvants évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couches mince. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidis au-dessus du port substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère nos échantillons.

III.2.1.9. Conditions expérimentales

Il est important de noter tous les paramètres expérimentaux qui sont modulables peuvent avoir une influence sur les propriétés des couches déposées. Il s'agit de la nature de précurseur, le taux de dopage, la nature du solvant, la concentration de la solution, la nature du substrat, température de dépôt, la distance bec-substrat, le débit de pulvérisation et le temps de dépôt. Les variations de ces conditions ont une influence sur la cinétique de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches. Dans le prochain chapitre, on étudiera avec plus de détails, l'effet de la température de recuit sur la caractérisation I-V à l'obscurité et sous éclaircissement de l'hétérojonction ZnO: Ga / Cu₂O déposée par la technique de spray pyrolyse, les températures de recuit (T_r) étaient comprises entre 300 et 450 °C et en fixant tous les autres paramètres expérimentaux (T_s , C , d_{B-S} , ϕ_s , et t_D). Notre étude a été faite en utilisant les paramètres ajustables résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les paramètres ajustables de condition de dépôt.

	ZnO	Cu ₂ O
Température de substrat (°C)	450	300
Molarité de la solution (mol/l)	0.05	0.02
Distance bec-substrat (cm)	10	10
Débit de pulvérisation (ml/min)	1	1
temps de dépôt (min)	20	30
Nature de précurseur	Zn (CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O Ga(NO ₃) ₃	Cu (CH ₃ COO) ₂ . H ₂ O
Nature de solvant	Méthanol	Eau distillée propanol-2
Substrat utilisé	verre / ITO	verre / ITO

III.2.2. Elaboration des films de Cu_xO_y par Pulvérisation Magnétron

III.2.2.1. Elaboration

Au cours de cette étude, un réacteur de dépôt de type Plassys-MP450 a été utilisé pour la réalisation des films Cu_xO_y (Figure III.4). Le réacteur Plassys-MP450 permet la mise en place de deux cibles rectangulaires de dimensions 200x100x6 mm³ placées verticalement. Un vide de l'ordre de 10⁻⁴ Pa est atteint grâce à un système de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire. Les gaz sont introduits et contrôlés à l'aide des débitmètres massiques de marque Tylan. Afin de permettre le décapage et la polarisation du substrat, le porte échantillon est relié à une génératrice radiofréquence RFPP-RF5S. Ce réacteur a été utilisé pour l'élaboration des alliages à partir d'une cible alliée de composition chimique de l'alliage à déposer.

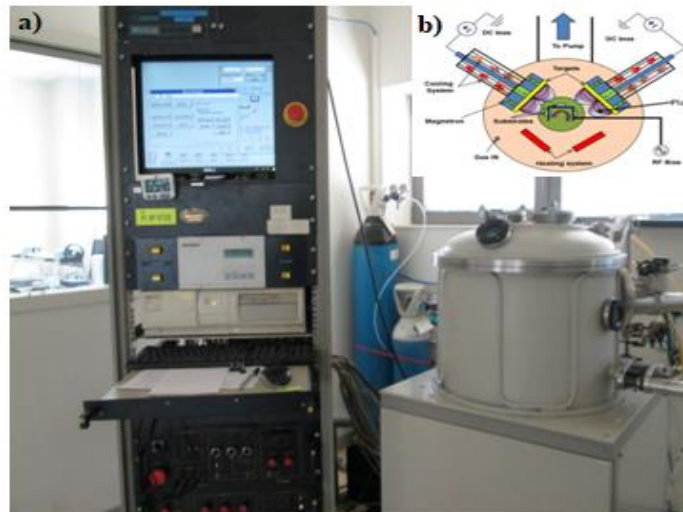


Figure III.4: Dispositif de pulvérisation MP450 avec un schéma représentatif ; (a) et (b).

III.2.2.2. Nature des substrats utilisés

Les films sont déposés sur deux types de substrats, dont la nature est liée au type de caractérisation. Des lames de verres de dimensions $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ sont utilisées pour les caractérisations par DRX, UV-visible et AFM. Des wafers de silicium ont été également utilisés pour effectuer les observations au microscope électronique à balayage (MEB). Ces substrats sont nettoyés à l'éthanol et l'acétone dans un bain à ultrasons, puis séchés à l'air chaud avant d'être mis dans l'enceinte. Afin d'enlever tous les éléments qui pourraient altérer la qualité de l'adhérence des films, un décapage ionique à une puissance de 200W et une pression d'argon de 1 Pa est effectué pendant 20 min avant chaque dépôt.

III.2.2.3. Détail Expérimental

Des couches minces d'oxyde de cuivre ont été déposées sur des substrats en verre (lames de microscopie) et des substrats en silicium (100) par pulvérisation cathodique réactive DC dans un plasma de mélange gazeux d'argon et d'oxygène Ar – O₂ de haute pureté (99,995%) ont été utilisés respectivement comme gaz de pulvérisation et comme gaz réactif. Pendant le dépôt, aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué aux substrats et la température de dépôt était proche de la température ambiante. Le débit d'argon a été fixé à 35 centimètres cubes standard par minute (scm), tandis que le débit d'oxygène variait entre 10 et 30 scm. Des couches minces ont été déposées à la pression de pulvérisation totale de 0,5 Pa en modifiant la vitesse de pompage via un papillon des gaz. Une alimentation CC pulsée a été utilisée pour pulvériser la cible en cuivre (50 mm de diamètre

et 3 mm d'épaisseur avec une pureté de 99,99%). Le courant appliqué à la cible était fixé à 1 A, la fréquence et le temps d'arrêt étaient respectivement de 50 kHz et 4 s. La distance entre le substrat et la cible a été fixée à 60 mm. Les deux types de substrat (verre et silicium) ont été nettoyés de manière séquentielle dans l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée. Les paramètres de dépôt étudiés sont indiqués dans le Tableau III.2.

Tableau III.2: Les conditions de dépôt des films d'oxyde de cuivre préparés.

Intensité de pulvérisation	1 A
Température du substrat	Température ambiante
Pression de dépôt	0.5 Pa
Vide secondaire	1.10^{-5} mbar
Temps de dépôt	20 minutes
Débit d'Oxygène	De 10 à 30 sccm
Débit d'Argon	35 sccm

III.3. Les techniques de caractérisation

Afin d'évaluer l'impact des paramètres de croissance sur les propriétés physiques des couches minces du composé binaire, plusieurs méthodes de caractérisations à différentes échelles ont été adoptées. Sur le plan structural, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline, La microscopie électronique à balayage MEB pour l'étude de la morphologie de surface. Le spectrophotomètre de type (UV-Perkin Elmer) a pour la mesure de la transmittance. Cette dernière permet d'en déduire la valeur du gap optique et le coefficient d'absorption. La mesure électrique a été utilisée pour la représentation des caractéristiques I(V) de la structure Au/Cu₂O/ZnO/ITO dans l'obscurité et à la lumière. Nous donnons description rapide sur le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation cristallographique, optiques, morphologique et électriques des différentes couches minces réalisées.

III.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique analytique polyvalente et non destructive, universellement utilisée, basé sur la double nature des rayons X onde/particule. Dans le cas des couches minces, elle permet d'obtenir des informations sur les matériaux cristallins, tels que la structure cristallographique, l'état de contrainte et déduire les paramètres de maille, le désaccord de maille, l'orientation cristalline ou encore la taille moyenne des cristallites. On utilise une source de rayons X car la longueur d'onde de ce rayonnement est de l'ordre de grandeur des distance interatomiques (quelques Å). Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X arrive sur l'échantillon sous un certain angle par rapport à la surface, les rayons diffusés génèrent des interférences constructives et destructives des ondes sphériques résultant de l'interaction de l'onde plane incidente avec les atomes (Figure III.5). La diffraction des rayons X peut être décrite par la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{III. 7}$$

d_{hkl} : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons X.

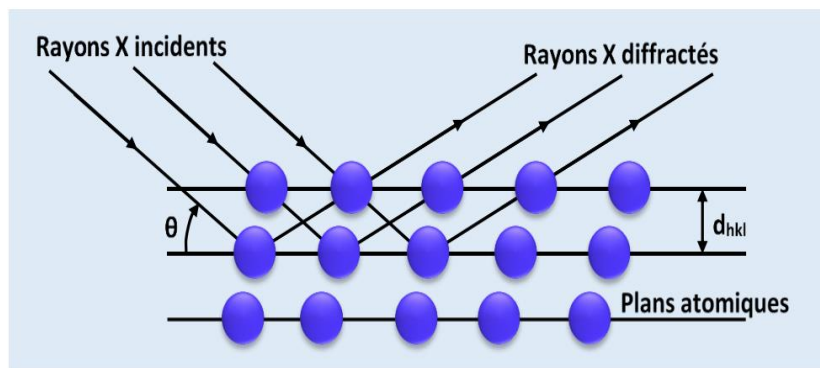


Figure III.5: Principe de diffraction des rayons X.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl) (Figure III.6). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM–American Society for Testing Materials).

Le calcul de la taille des grains peut être réalisé grâce à la méthode de Scherrer [251,252] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{III.8}$$

D : est la taille des grains,

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

$\Delta(2\theta) = \beta$: est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et

θ : est la position du pic de diffraction considéré.

Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

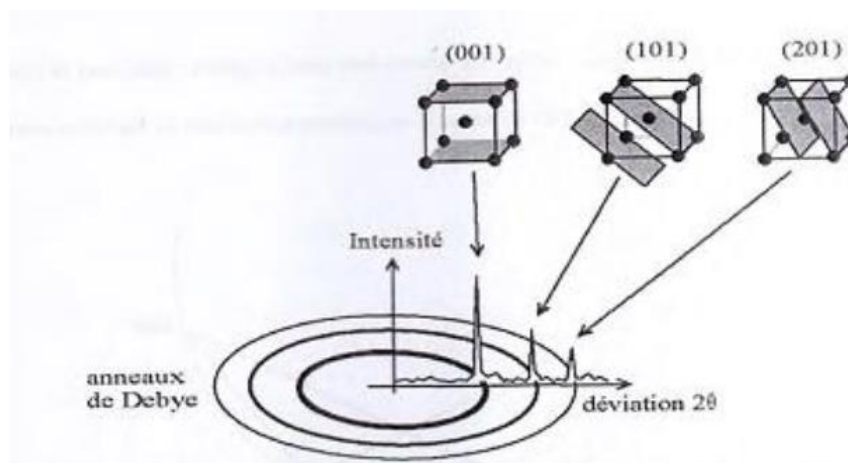


Figure III. 6: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident).

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de type BRUKER AXE (figure III. 7), équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur Lynxeye avec une ouverture de détection de 20 à 80°. La source de radiation en $\text{CuK}_{\alpha 1}$ a une longueur d'onde de 0,15406 nm en appliquant sur la cathode

une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Cette géométrie (θ - 2θ) permet de sonder des familles de plans parallèles à la surface et d'estimer la taille moyenne des grains.

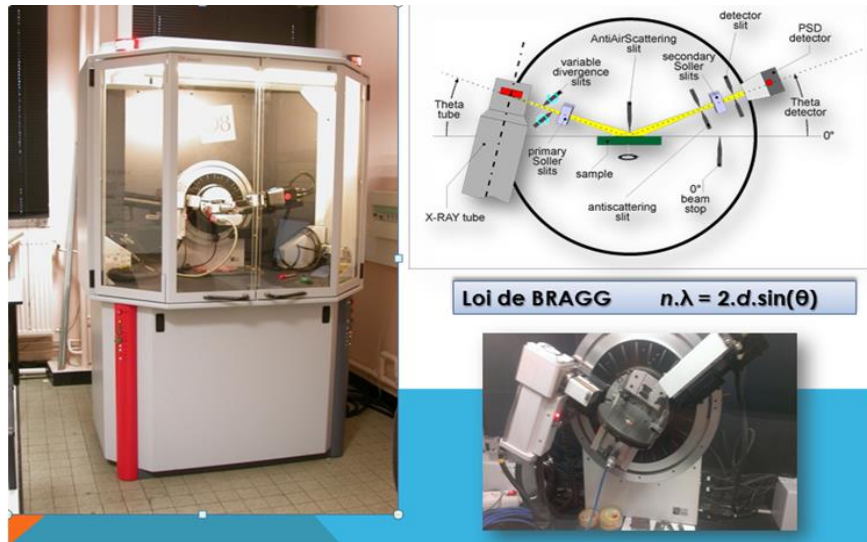


Figure III.7: Diffractomètre de rayons X de type BRUKER AXE.

III.3.2. 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.

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 III.8). 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.

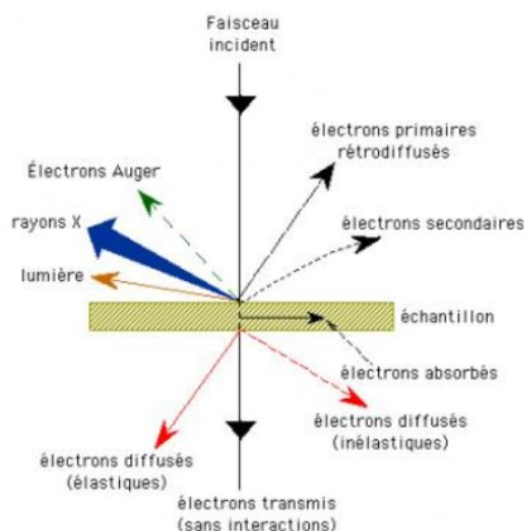


Figure III.8: Microscopie électronique à balayage : interaction entre les électrons et l'échantillon. Source :

http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage

Les micrographies MEB ont été prises à l'aide d'un appareil de type « JEOL, model JSM 6360LV microscope électronique à balayage à effet de champ » au Centre de développement des technologies avancées (CDTA), Alger, Figure III.9.



Figure III.9: Vue du MEB «JEOL, model JSM 6360LV microscope électronique à balayage à effet de champ».

(Centre de développement des technologies avancées (CDTA), Alger)

III.3.3. Spectroscopie Ultra-Violet-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Cette technique nous a permis d'évaluer la qualité optique des couches minces déposées sur des substrats de verre transparents notamment la transmittance dans le domaine du visible. Ainsi les transitions d'excitation possibles de l'état fondamental à l'état excité seront observées sur le spectre. Cette technique permet de sonder les transitions d'excitations. La transmittance T est définie comme le rapport des intensités de la lumière transmise I_t et la lumière incidente I_0 . La réflectance spéculaire R est le rapport des intensités de la lumière réfléchie I_r et la lumière incidente I_0 . Le schéma du principe de fonctionnement du spectrophotomètre est représenté sur la Figure III.10.

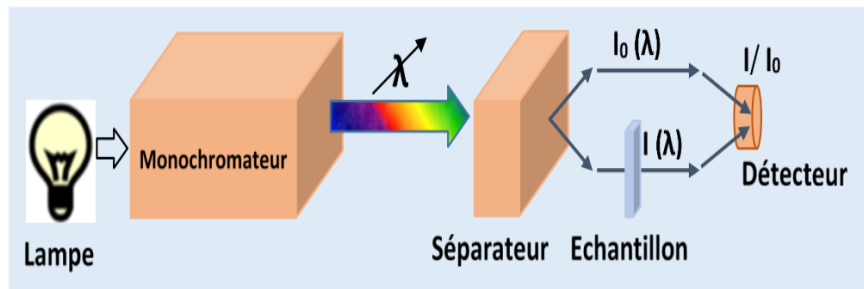


Figure III.10: Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

Dans notre cas, et pour déterminer la transmittance des diverses couches, nous avons utilisé un spectromètre enregistreur UV-Vis Filmetrics de type F10-RT-UV, avec lequel on a fait les mesures de transmittance, absorbance et réflectance de nos films, dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 1100 nm. (Figure III.11) En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap optique de Tauc) et l'indice de réfraction [253, 254].



Figure III.11: Spectrophotomètre UV-Visible Perkin-Elmer.
(Université de Batna 2).

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d}$$

III. 9

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{III.10} \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{III.11}$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [255] :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad \text{III.12}$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [255].

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure III.12).

$$E = h\nu ; \text{ sachant que : } \quad h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad \text{III.13}$$

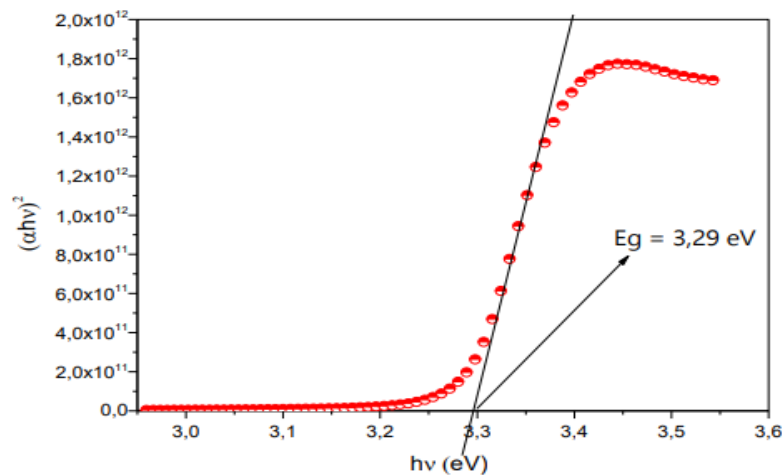


Figure III.12: Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

III.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie FTIR pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une technique permettant d'obtenir des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales des échantillons. Elle se base sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la matière, qui est due aux vibrations des liaisons chimiques. Il y a absorption lorsque les vibrations des liaisons chimiques entrent en résonance avec le rayonnement infrarouge, qui est maximale lorsque ce rayonnement et la vibration ont la même énergie. Ainsi un rayon infrarouge est absorbé s'il existe dans l'échantillon des liaisons dont les vibrations ont la même énergie.

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, un faisceau infrarouge traverse l'échantillon. La particularité de cette méthode, par rapport à des spectromètres classiques, est que le faisceau n'est pas monochromatique, mais est au contraire constitué de multiples longueurs d'onde. L'appareil envoie un faisceau constitué de multiples longueurs d'onde sélectionnées parmi l'ensemble de la gamme spectrale mesurée, mesure l'absorption de ce faisceau, choisit d'autres longueurs d'onde, et répète l'opération. À la fin, l'appareil effectue un traitement de l'ensemble des données ainsi obtenues faisant intervenir la transformée de Fourier, qui permet de retrouver l'absorption pour chaque longueur d'onde. L'intérêt de cette méthode est un gain important en rapidité puisque plusieurs longueurs d'onde sont analysées simultanément au lieu d'être chacune analysée séparément.

- Plusieurs conditions sont à respecter si nous souhaitons obtenir des mesures fiables:

Il est essentiel, avant toute mesure, de commencer par une mesure sans échantillon dans l'appareil pour obtenir un spectre de référence appelé background.

- Le substrat doit être transparent aux infrarouges dans la gamme spectrale étudiée.

Dans le cadre de cette thèse, les spectres IR en transformé de fourrier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCOFT/IR4100 à mono faisceau équipé d'un micro - ordinateur.

La spectroscopie Infrarouge est utilisée en mode transmission sur des pastilles en KBr pour les poudres de ZnO et Cu₂O et sur des films minces dans le cas d'hétérojonction ZnO/Cu₂O. En ce qui concerne la préparation des échantillons, les conditions expérimentales sont : 2mg de l'échantillon dilué dans 200 mg de KBr.

III.3.5. Caractérisation courant-tension

Dans le but d'étudier les propriétés de la jonction ZnO:Ga/Cu₂O, des mesures de courant-tension ont été effectuées. Ces mesures sont une bonne source d'information sur les propriétés de la jonction et permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de hétérojonction ZnO/Cu₂O. Afin d'effectuer les mesures de courant-tension (I-V) suivant le schéma de la figure. III.13.a, des plots d'or en forme de disque de 1mm de diamètre, ont été déposés sur la face avant de la structure Cu₂O/ZnO au sein du laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Université de Constantine-1 sous la supervision et l'assistance du Professeur Nadhir Attaf (figure. III.13.b).

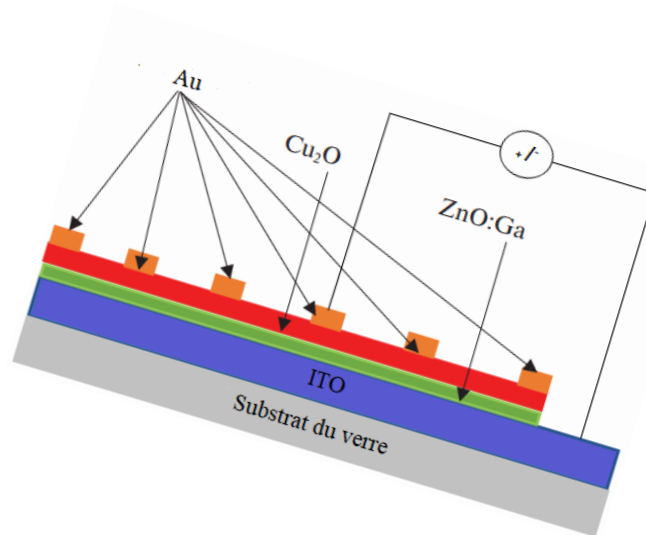


Figure III.13.a: Schéma d'hétérostructure du dispositif réalisé ITO | ZnO: Ga | Cu₂O | Au.



Figure. III.13.b: Banc de pulvérisation des plots d'or en forme de disque de 1mm de diamètre.

Les mesures de caractérisation courant-tension de nos échantillons à l'obscurité ont été faites au sein de notre laboratoire (LMSM) des Matériaux Semiconducteurs et Métalliques de l'Université Mohamed Khider de Biskra à partir d'un équipement a été assemblé par Dr. Tibermacine Toufik, qui a également conçu les programmes permettant de piloter l'équipement et de suivre la résistance à l'aide du logiciel LabVIEW. Cet équipement est constitué de deux parties:

1. PC munis du logiciel LabVIEW, c'est le programme de contrôle et d'acquisition conçu au sein de notre laboratoire qui est connecté à un Keithley 2400 (SourceMètre) pour suivre l'évolution de courant en fonction de la tension.
2. Un multimètre Keithley, utilisé comme voltmètre. Il est relié à deux pointes qui sont en contact direct avec l'échantillon, permettant de mesurer la variation du courant en fonction de tension de celui-ci.

Quant aux fils de contact et aux mesures électriques sous éclairage, ils ont été réalisés au sein du Centre d'Application et de Recherche Photonique, Ankara-Turquie, le laboratoire de mesures électriques I-V. Les caractéristiques courant-tension (I-V) de nos échantillons ont été déterminées en utilisant l'analyseur de paramètres semiconducteurs Keithley 4200 sous un éclairage AM 1.5G, 1 soleil ($0,1\text{W}/\text{cm}^2$) fourni par le simulateur solaire Newport Oriel-Sol1A. D'après le montage expérimental utilisé lors des mesures électriques (Figure III.14), la variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant I mesuré, à l'aide de l'appareillage utilisé qui permet de visualiser directement la courbe I-V. Alors les courbes ont la forme caractéristique de diode.

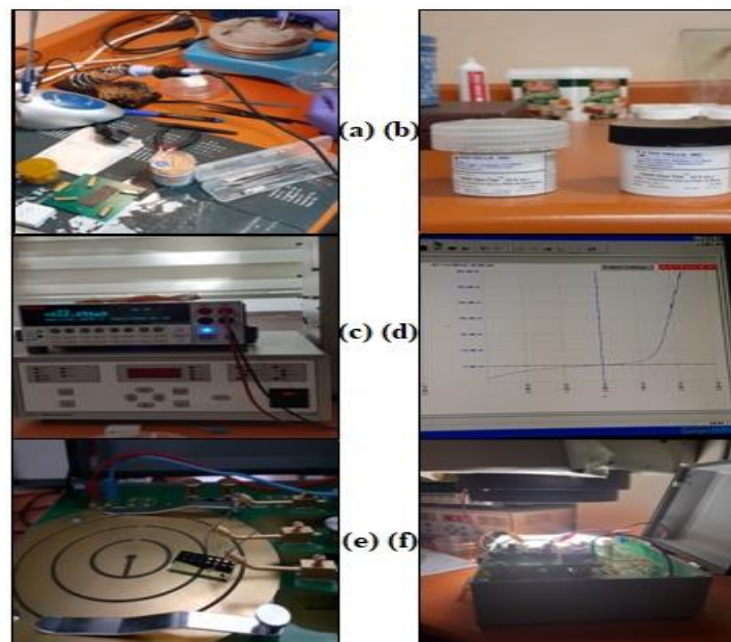


Figure III.14: Montage expérimental utilisé lors de mesure caractérisation courant-tension (a : Les fils de contacts, b : La pâte d'argent, c : Keithley 4200-SCS, d : La courbe courant-tension I-V à l'obscurité, e : Les sondes de cathode (+) et anode (-), f : La mesure I-V à l'éclairage.

III.3.6. Traitement de recuit

Les améliorations des performances optiques et électriques des matériaux à base d'oxyde peuvent, en général, être obtenues par des traitements de recuit après dépôt [256]. Dans notre cas, pour améliorer les performances du dispositif photovoltaïque à base de Cu_2O préparé par pulvérisation ultrasonique, notamment l'hétérostructure $\text{ZnO: Ga/Cu}_2\text{O}$, un traitement de recuit à été effectué dans l'intervalle de température 350-450°C à l'aide d'un four de recuit utilisant du mélange gazeux (N_2 / H_2) préconisée pour éviter la libération d'espèces gazeuses (CDTA, Alger) (Figure III.15). En effet, lors d'un recuit sous atmosphère sèche, oxydante ou non, un dégagement d'espèces gazeuses se produit et rend la couche inutilisable [257]. Afin de transformer les couches minces de CuO en Cu_2O , un four tubulaire sous vide (CRNA, Alger) (Figure III.16) à été utilisé. Après les recuits, les échantillons ont été laissés à refroidir à température ambiante avant d'être exposés à l'air.

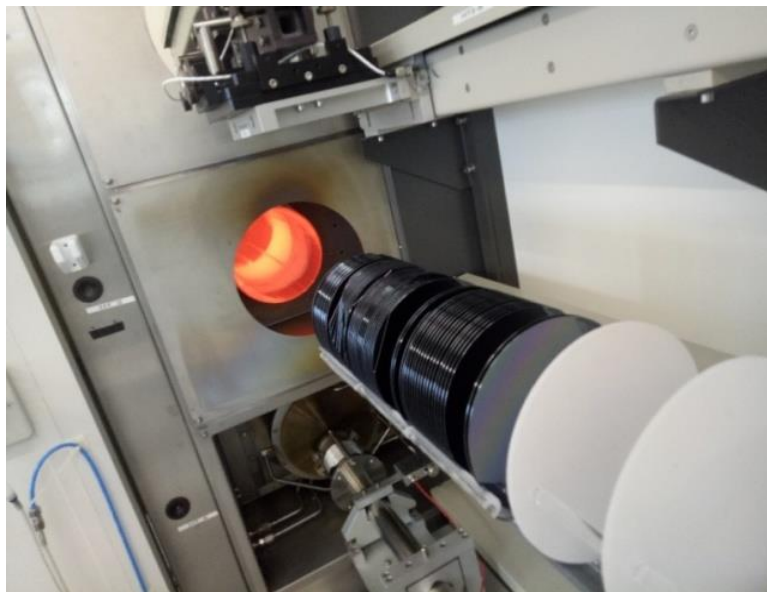


Figure III.15: Four de recuit utilisant du mélange gazeux N_2 / H_2 .



Figure III.16: Images d'un four tubulaire sous vide (CRNA).

Références

- [245] J. M. Mochel, US.Patent 2, 564, (1951)707.
- [246] J. E. Hill and R. R. Chamberlin, US patent 3, 148, (1964) 84.
- [247] Bouzid khedidja, «Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolysepulvérisation par ultrasons et applications», Thèse de DOCTORAT, Université Kasdi Merbah (2012).
- [248] A. Bouhalouane, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [249] F. Sehlan, A. Ramírez, E. Torres, A. Zehe, Analyse des surfaces des couches épitaxiales isolantes de CaF₂ sur des substrats de (111) Si, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 5 (1) (2007) 913–920.
- [250] L. A. Goodman, RCA Rev. 35, (1974), 613.
- [251] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater, (1981), 6-11.
- [252] M. Maâche, “Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse” Université de Biskra, (2005).

[253] G. Huertas, “Etude de Nouveaux Matériaux D’électrode Positive et d’électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium”, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

[254] Taabouche Adel, «Contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).

[255] Wang, Y.; Miska, P.; Pilloud, D.; Horwat, D.; Mücklich, F.; Pierson, J. F. Transmittance Enhancement and Optical Band Gap Widening of Cu₂O Thin Films after Air Annealing. *J. Appl. Phys.* 2014, 115 (7), 2–7.

[256] H. Takeushi et al, *J. Electrochem. Soc. : Solid state science and technology*, 131, 403 (1980).

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

CHAPITRE IV : Résultats et discussions**IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre de la thèse, nos résultats seront présentés en deux parties basées sur la technique de dépôt des films. Dans la première partie, nous avons étudié la croissance sélective des trois couches minces d'oxyde de cuivre par pulvérisation magnétron DC sous différentes pressions partielles d'oxygène sur des substrats en verre et en silicium à température ambiante. L'influence du débit d'oxygène sur la structure de la phase, la morphologie, les propriétés optiques et électriques des couches minces a été étudiée. Quant à la deuxième partie, des films d'oxyde cuivreux ont également été déposés par procédé de spray pyrolyse ultrasonique sur substrat de verre et sur le GZO pour la conception d'une jonction p-n, leurs propriétés et l'effet de la température de recuit sur les propriétés de la jonction ont été étudiés.

IV.2. Caractérisation des films de Cu_xO_y préparés par Pulvérisation Magnétron**IV.2.1. Structure des films d'oxyde de cuivre**

La Figure IV.1 montre les diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxyde de cuivre déposés sur un substrat en verre à une pression totale de 0,5 Pa avec différents débits d'oxygène (10, 16, 18, 20, 25 et 30 sccm). En fonction du débit d'oxygène, la largeur du pic de diffraction est élevée, indiquant le dépôt d'oxydes de granulométrie à l'échelle nanométrique. De plus, l'utilisation d'une faible pression de dépôt (0,5 Pa) induit des matériaux à haute contrainte et la position des pics de diffraction peut être affectée par cette contrainte. Enfin, les trois phases d'oxyde de cuivre présentant des pics de diffraction proches de 36° , l'attribution du pic de diffraction en fonction du débit d'oxygène est une tâche difficile. Le pic de diffraction (1 1 1) de Cu_2O est situé à $36,428^\circ$ [JCPDS 04-007-9767], tandis que les pics de diffraction (2 0 2) et (0 0 4) de Cu_4O_3 sont respectivement à $35,787^\circ$ et $36,342^\circ$ [JCPDS 04-007-2184]. De plus, les pics de diffraction (0 0 2) et (2 0 0) de CuO sont situés respectivement à $35,468^\circ$ et $42,235^\circ$ [JCPDS 04-007-1375].

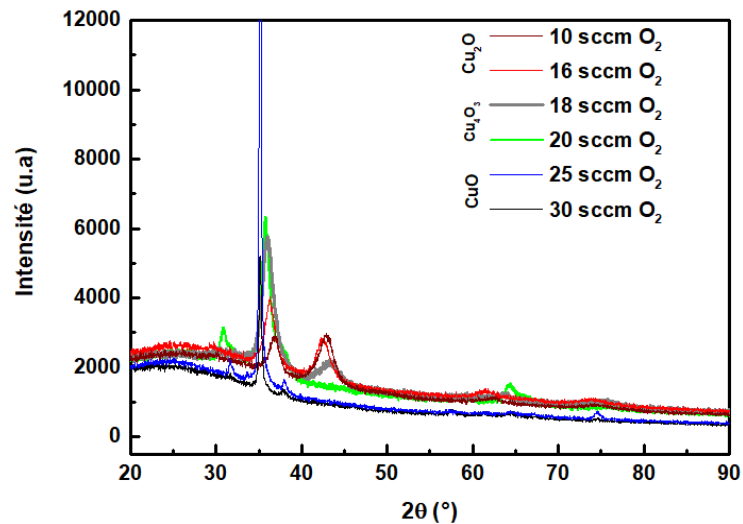
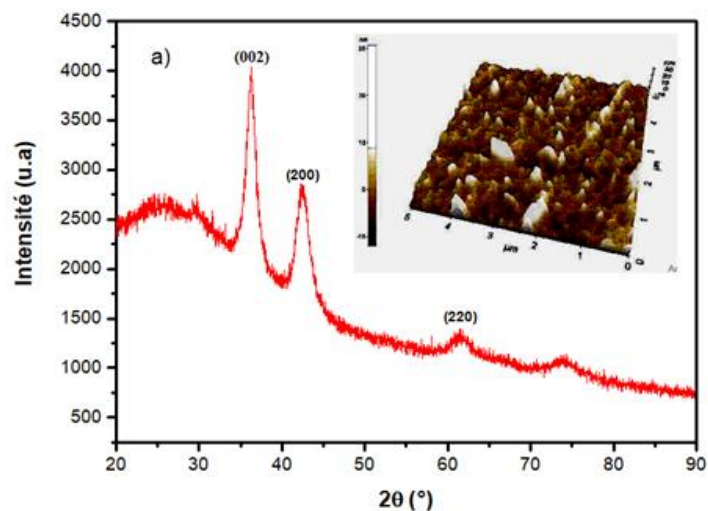


Figure IV.1: Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxyde de cuivre déposés à une pression totale de 0,5 Pa avec un débit d'oxygène de 10, 16, 18, 20, 25 et 30 sccm.

Cependant, l'augmentation du débit d'oxygène dans la chambre de dépôt devrait induire une augmentation de la concentration en oxygène des films déposés, ce qui peut être une indication utile pour attribuer le diffractogramme aux rayons X. Pour un débit d'oxygène fixé à 16 sccm, le pic faible d'intensité proche de $42,3^\circ$ a été attribué au pic de diffraction (2 0 0) de la cuprite (Cu_2O). Cet échantillon présente également un pic de diffraction plus intense proche de $36,3^\circ$ qui peut être attribué soit au (1 1 1) pic de diffraction de Cu_2O , soit au (0 0 4) de Cu_4O_3 .

Par conséquent, il semble que l'utilisation de la diffraction des rayons X (XRD) comme seule méthode de caractérisation n'est pas pertinente pour distinguer clairement les structures de phase dans ces films minces polycristallins d'oxyde de cuivre binaire.



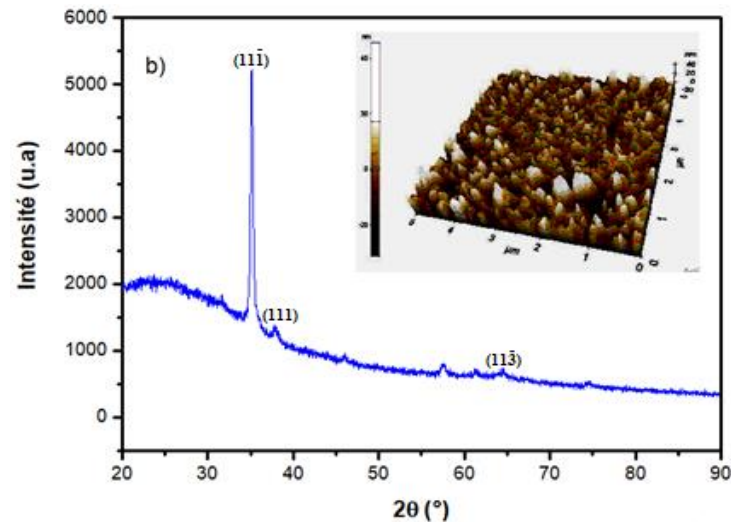


Figure IV.2: Diffractogrammes des rayons X et images AFM de films minces Cu_xO ; a) Cu_2O ; b) CuO .

IV.2.2. Morphologie des films Cu_xO avec différents débits d'oxygène

La Figure IV.3 montre des images AFM et MEB de Cu_xO_y déposées sur des substrats de Si sous des flux d'oxygène de 10, 20 et 30 sccm révélant leurs épaisseurs et leur topographie de surface lisse. Il est clairement évident que la morphologie des films déposés change avec le débit d'oxygène. La surface du film de Cu_2O déposé avec 10 sccm O_2 est très lisse avec une rugosité quadratique moyenne (RMS) de $\sim 1,8$ nm. La surface de ce film est constituée de grains uniformément distribués et serrés avec une taille moyenne de 31 nm. De plus, quelques grains plus gros d'une taille maximale de ~ 93 nm ont également été observés. Cependant, un examen plus approfondi de cette microstructure met en évidence quelques fissures nanostructurées à la surface. Ces fractures sont clairement visibles dans les microstructures MEB. Lorsque la pression partielle d' O_2 est augmentée à 20 sccm, les films cristallisent avec la phase Cu_4O_3 et la rugosité RMS est augmentée à $\sim 4,7$ nm. La surface est composée d'amas de grains distribués de façon aléatoire, ce qui suggère qu'ils sont tassés de manière lâche dans différentes couches. La taille moyenne des grains est augmentée à ~ 42 nm, avec quelques grains aussi gros que ~ 100 nm. L'augmentation de la taille des grains a également été mise en évidence par l'analyse MEB (Figure IV.4, colonne gauche), ce qui suggère probablement la formation de différentes couches. Lorsque la $P\text{O}_2$ est encore augmenté à 25 sccm (phase CuO), la microstructure de surface a été considérablement modifiée. Une diminution significative de la rugosité RMS à $\sim 2,4$ nm suggère une augmentation du lissé de surface, avec une uniformité plus élevée dans la

distribution de la taille des grains (~ 29 nm). Cependant, quelques grains de taille 90 nm sont encore visibles. Lorsque PO_2 est augmenté à 30 sccm, les films cristallisent toujours avec la phase CuO. La microstructure obtenue à partir de MEB corrobore également les données de microstructure AFM et DRX (Figure IV.2).

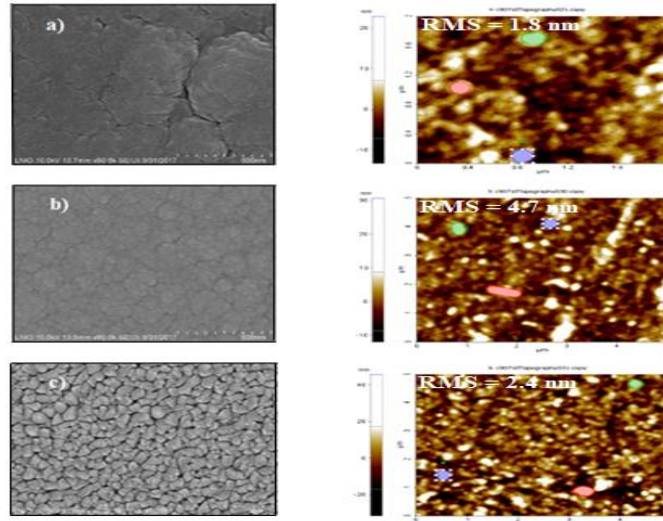


Figure IV.3: Microstructures MEB (gauche) et AFM (droite) obtenues à partir de (a) Cu_2O ; (b) Cu_4O_3 ; et (c) des films CuO, respectivement 10 sccm O_2 , 20 sccm O_2 , et 30 sccm O_2 .

IV.2.3. Propriétés optiques

Les spectres de transmittance optique des films déposés (10–30 sccm) dans la gamme de longueurs d'onde 400 nm à 2500 nm sont présentés sur Figure IV.4. Les franges d'interférence bien définies sont observées dans les spectres de tous les films. Ces franges sont dues à l'interférence entre le film et la surface du substrat. Les spectres obtenus montrent une absorption complète dans la région UV, une faible transmittance inférieur à 25%. Dans la région visible (pour les films de 25 sccm et 30 sccm) qui augmente jusqu'à 80% dans la région IR (pour 10 sccm). La diminution de la transmittance avec l'augmentation de la PO_2 est due à l'augmentation de l'épaisseur du film. Le décalage du bord d'absorption est observé vers un côté de longueur d'onde plus élevée lorsque la PO_2 de dépôt est augmentée de 10 sccm à 30 sccm. Le décalage obtenu peut être expliqué en prenant en compte l'épaisseur / la taille des grains et les changements de phase dans les films [257].

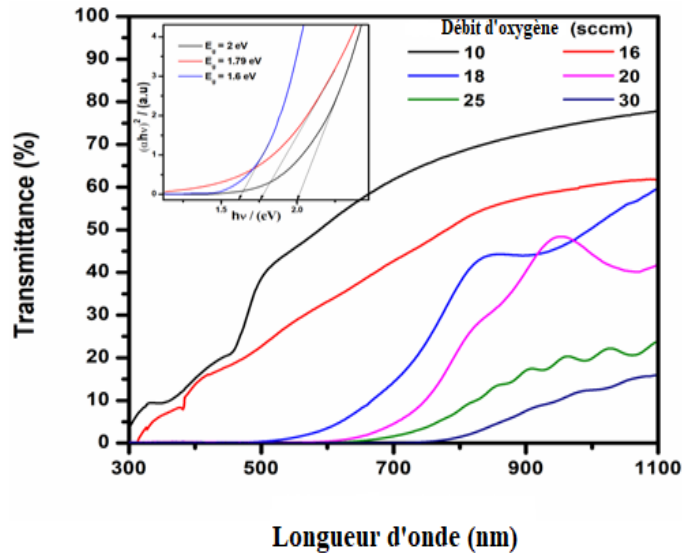


Figure IV.4: Les spectres de transmittance des films minces de Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO déposés sous divers débits d'oxygène PO_2 . Des exemples du tracé de $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie photonique (hv) de la couche pulvérisée Cu_2O à 10 sccm sont présentés dans l'encart.

Les bandes interdites optiques de Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO ont également été analysées. En utilisant la relation de Tauc, on peut estimer les valeurs E_g à partir de la transmittance et de la réflectance [258,259]:

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \tag{IV.1}$$

Où hv est l'énergie du photon incident, et A est une constante liée aux matériaux. Les grandeurs de n sont considérées comme 2, 1/2, 3 et 3/2 correspondant respectivement aux transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites.

Pour CuO , la bande interdite indirecte est considérée, donc $n = 1/2$. De plus, Cu_2O et Cu_4O_3 sont supposés faire une transition directe, donc $n = 2$ est considéré [260-262]. Le coefficient d'absorption α peut être obtenu sur la base de la relation suivante:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \tag{IV.2}$$

Où d est l'épaisseur du film, et R et T sont la réflectance et la transmittance.

Les valeurs optiques E_g calculées peuvent être obtenues à $2,00 \pm 0,1$ eV, $1,81 \pm 0,02$ eV et $1,5 \pm 0,01$ eV pour Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO , respectivement. Ceux-ci sont cohérents avec les résultats précédemment rapportés [257,263]. De plus, les résultats mesurés de la bande interdite indiquent que, bien que les morphologies des films sous différentes pressions partielles d' O_2 soient différentes, la valeur de la bande interdite de chaque type d'oxyde de cuivre monophasé reste presque constante. Cela nous informe que la bande interdite des films binaires d'oxyde de cuivre peut être réglée en contrôlant le rapport $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}_4\text{O}_3 / \text{CuO}$ dans la phase mixte.

La variation de la bande interdite et de l'épaisseur du film mince déposé avec la pression d'oxygène est représentée sur la Figure IV.5. Les études indiquent que la bande interdite du film déposé par pulvérisation est affectée par l'épaisseur du film.

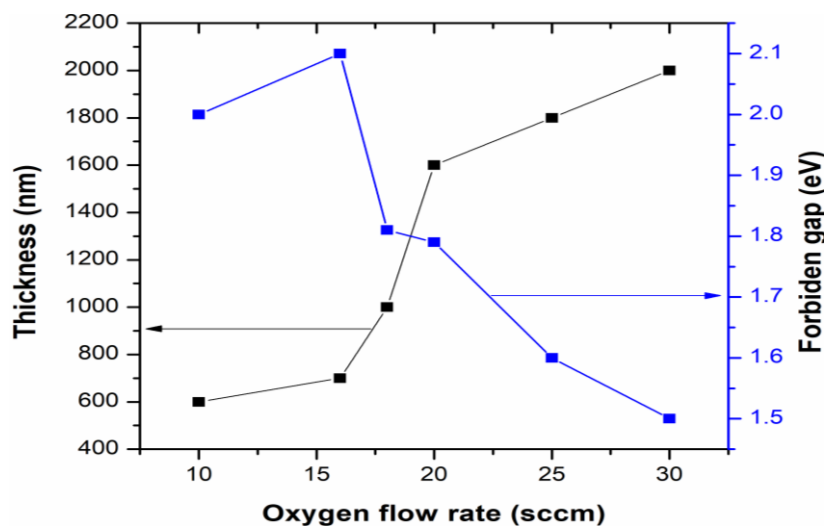


Figure IV.5: Variation de la bande interdite et de l'épaisseur du film mince déposé avec la pression d'oxygène.

IV.2.4. Propriétés électriques

La résistivité électrique des films préparés a été mesurée par la méthode à quatre points. La résistivité a été déterminée en mesurant le rapport de la chute de tension (V) des deux sondes internes au courant appliqué (I) mesuré à partir des deux sondes externes. La Figure IV.6 présente l'évolution de la résistivité des couches minces déposées avec l'augmentation du débit d'oxygène. Les deux exigences de base pour les matériaux à utiliser comme fenêtres de cellules solaires sont une transmittance optique élevée et la résistivité électrique faible. Malgré la transmittance optique d'oxyde de cuivre est élevée

dans le visible, l'oxyde cuivreux est connu pour avoir une résistivité électrique élevée qui varie selon la méthode de préparation.

Les résistivités électriques observées ont diminué avec l'augmentation des débits d'oxygène. Nous avons observé une résistivité initiale élevée dans des films identifiés comme étant du Cu_2O . La raison de cette augmentation de la résistivité avec l'augmentation des débits d'oxygène n'est pas entièrement comprise, mais nous soupçonnons que les films initiaux de Cu_2O formés dans la plage de 10 à 16 sccm ne sont pas stœchiométriques, ce qui peut être identifié comme un mélange de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_4\text{O}_3$, mais approche la stœchiométrie complète avec l'augmentation des débits d'oxygène pendant le dépôt. Cette diminution initiale de la résistivité a été associée à des sites initiaux de Cu_4O_3 agissant comme des défauts électriquement neutres en remplaçant les lacunes d'ions cuivre électriquement actives présentes dans les films de Cu_2O .

Enfin, nous avons obtenu des films CuO avec une résistivité assez faible ce qui correspond à une pression partielle de 30 sccm, similaire à celle qu'ils associaient au non stœchiométrie [264].

Nous avons observé donc que le facteur prédominant contrôlant les propriétés structurales, optiques et morphologiques observées des films d'oxyde de cuivre est le débit d'entrée d'oxygène pendant le processus de dépôt des films. Cependant, le débit d'oxygène pendant le dépôt a également eu un effet significatif sur la résistivité électrique des films.

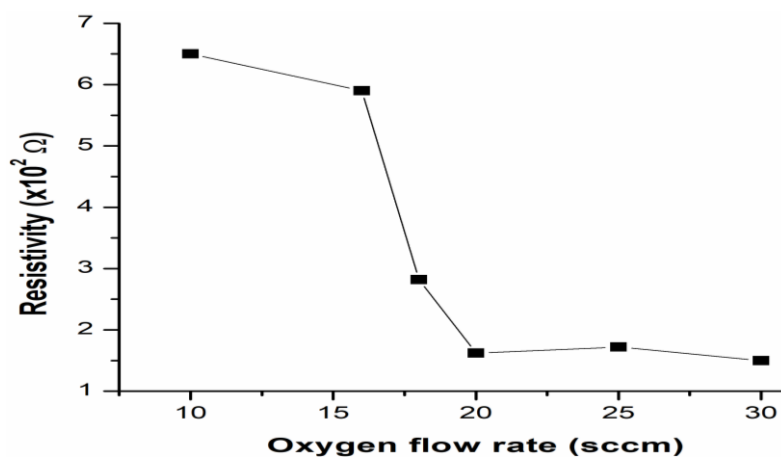


Figure IV.6: L'évolution de la résistivité des couches minces déposées avec l'augmentation du débit d'oxygène.

IV.3. Conclusions

Dans cette partie, les conditions d'élaboration des couches déposées par pulvérisation cathodique magnétron ont été présentées. Les trois oxydes de cuivre binaires ont été synthétisés sur des substrats en verre et en silicium par pulvérisation magnétron réactive à température ambiante. La structure de phase et les morphologies de Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO ont été établies par analyse structurale en utilisant DRX et MEB. A un débit d'argon fixe de 35 sccm, l'augmentation de la pression partielle d' O_2 influence la morphologie des films déposés.

La résistivité électrique des films de Cu_2O varie avec la variation du débit d'oxygène et de l'épaisseur. Nous avons rapporté le résultat de notre étude sur la façon dont le débit d'oxygène dans la plage de 10 sccm à 30 sccm, pendant le processus de pulvérisation magnétron, affecte la résistivité électrique, la transmission optique et la bande interdite optique des films. De plus, les résultats mesurés indiquent que le film de Cu_2O avec la plus grande résistivité a la plus grande bande interdite, tandis que le film de CuO avec la moins de résistivité a la plus petite bande interdite. L'étude optique montre que les films de Cu_2O absorbent fortement dans le domaine visible.

L'énergie de bande interdite diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et du débit d'oxygène pour les films de Cu_2O . On pense qu'en raison de ces propriétés, les couches minces de Cu_2O sont prometteuses pour les applications optoélectroniques et peuvent être utilisées comme matériau absorbant dans les applications photovoltaïques.

IV.4. Caractérisation des films de ZnO:Ga et Cu_2O préparés par Spray Pyrolyse

Nous présentons dans cette deuxième partie les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre déposées par la technique de spray ultrasonique. L'influence de la température de recuit sur les propriétés électriques de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO:Ga}$ a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, ainsi qu'à diverses autres méthodes physiques, pour étudier les autres propriétés physiques (optiques et électriques). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le chapitre III.

IV.4.1. Caractérisation des films de ZnO

IV.4.1.1. Analyse structurale

Sur les figures IV.7 et IV.8 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pur et dopé au gallium (2% at). La croissance des films est sensible à la nature du dopant. Indépendamment de la technique de dépôt, il est généralement rapporté que les couches minces de ZnO se développent suivant la direction (002) [265, 266].

Pour l'ensemble des films, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Les films présentent un ZnO à structure wurtzite pure (carte JCPDS n ° 36-1451). Les pics de diffraction des rayons X correspondants pour les plans (100), (002) et (101) à 31,7 °, 34,4 ° et 36,2 ° confirment la formation de la structure wurtzite de ZnO.

Le pic relatif à l'orientation [101] est plus intense par rapport aux directions [002] et [100]. Une fois la couche de ZnO dopée au gallium, on assiste à une augmentation de l'intensité des pics. De plus, nous observons que le pic relatif à l'orientation [100] qui est situé autour de l'angle 31.7° augmente progressivement leur intensité pour devenir le pic le plus intense. Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline de couche ZnO : Ga, et qui signifie que l'axe cristallographique a, perpendiculaire au substrat, et la croissance de couche ZnO:Ga. Cette croissance commence par se faire aussi suivant la diminution de l'intensité des autres plans (002), (101) [267,268]. L'intensité des pics de diffraction diminue avec le dopage au Ga, cela indique que l'incorporation de Ga influe sur la cristallisation de ZnO et peut former des contraintes résultant de la différence des rayons ioniques du zinc et du dopant [269].

À des niveaux de dopage un peu élevés, les dopants peuvent également séparer les joints de grains, affectant la croissance cristalline [270]. Autrement dit le dopage de ZnO au gallium (2%) modifie significativement l'orientation préférentielle.

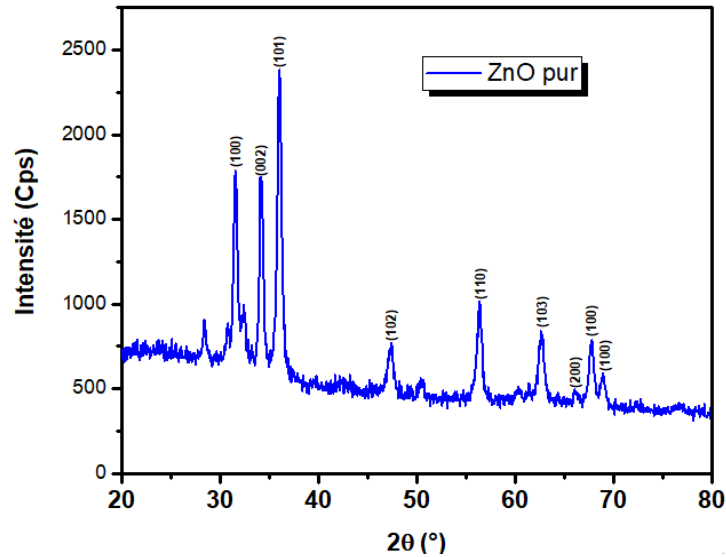


Figure IV.7: Spectre de diffraction des rayons-X de couche mince de ZnO pur.

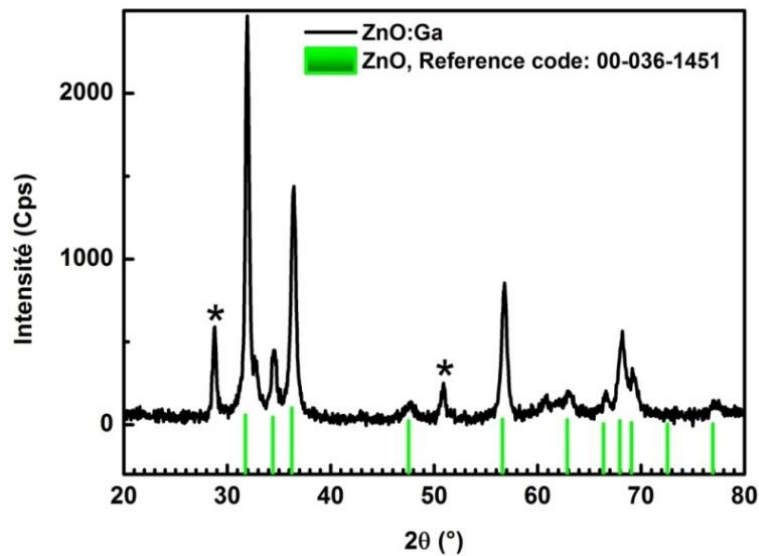


Figure IV.8: Spectre de diffraction des rayons-X de couche mince de ZnO:Ga.

Cette modification de l'orientation préférentielle présente aussi un décalage par rapport à la position de pic de ZnO non dopé qui correspond l'angle 34° , présenté sur la fiche JCDN°36-1451. Ces décalages indiquent la présence de contraintes dans les couches déposées.

IV.4.1.2. Morphologie

Les surfaces de nos couches ont été révélées par microscopie électronique à balayage. L'observation des surfaces des films en MEB permet à la fois de vérifier la

rugosité de surface, la morphologie des couches, l'homogénéité des films, et la structure que l'analyse qualitative des couches.

Sur la Figure IV.9 nous avons rapportés les micrographes des surfaces extérieurs des films de ZnO: Ga déposés sur un substrat du verre avec une coupe transversale.

La morphologie des films pour nos échantillons montre une morphologie dense contenant des agrégats sphériques de différentes tailles et formes indiquant une rugosité apparente bien observés. Dans la micrographie, les impacts des dernières gouttelettes sont clairement visibles, leur forme et leur taille dépendent de la nature du dopant. La dynamique d'étalement d'une goutte impactant un substrat rapidement est un phénomène complexe.

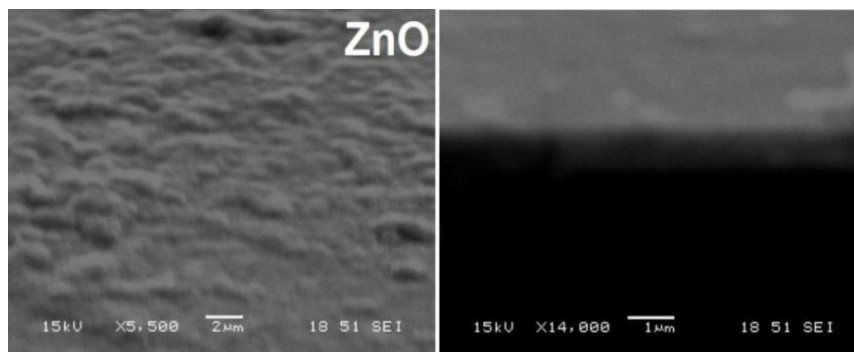


Figure IV.9: Micrographies MEB des films minces de ZnO dopé et image MEB de la coupe transversale.

Quand une goutte atterri sur la surface de verre avec une vitesse élevée, elle devient aplatie près de la surface et prend une forme spécifique et cela peut affecter sa collision avec l'apparition de certaines fissures. Après l'impact, elle s'étale radialement jusqu'à ce qu'elle transfère toute son énergie cinétique à l'énergie de surface, en revanche, la goutte change de forme, ceci est dû à la tension superficielle. La surface chauffée vaporise le solvant de la gouttelette (la partie en contact avec la surface chaude).

IV.4.1.3. Propriétés optiques

IV.4.3.1.a. Transmittance

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV visible et son exploitation pour le calcul du gap optique, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Sur les Figures (IV.10 et IV.11), nous avons regroupé les spectres de

transmission optique des films ZnO pur et ZnO dopé élaborés avec un taux de dopage 2 % au Ga, respectivement. Comme on peut le voir sur ces figures la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, l'allure générale des spectres se ressemble, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 80% dans le visible avec une valeur obtenue à 2 % de gallium. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ce qui indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniformes [271]. D'autre part, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique interbande. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies avec le dopage. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les matériaux [272]. Ces résultats montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent dans les cellules solaires.

A partir de la région de chute de la transmittance ($\sim 400\text{ nm}$), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [273,274].

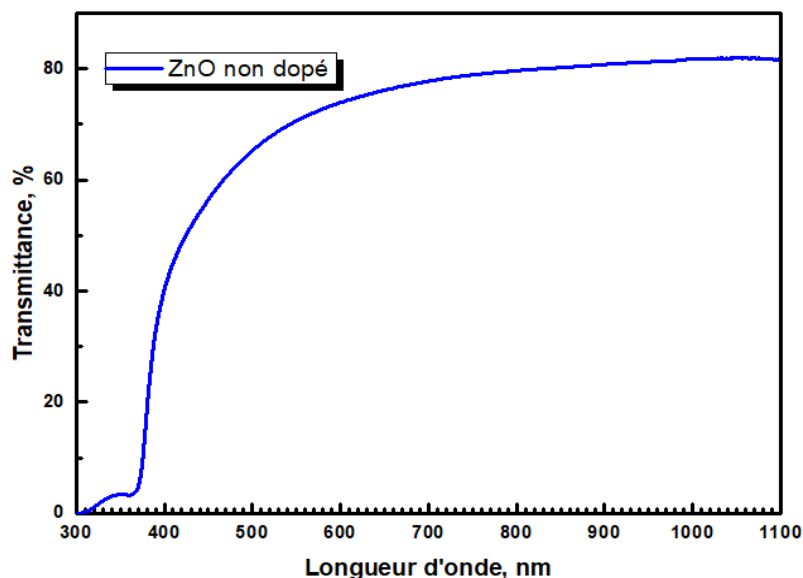


Figure IV.10: Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc pur déposée sur du verre.

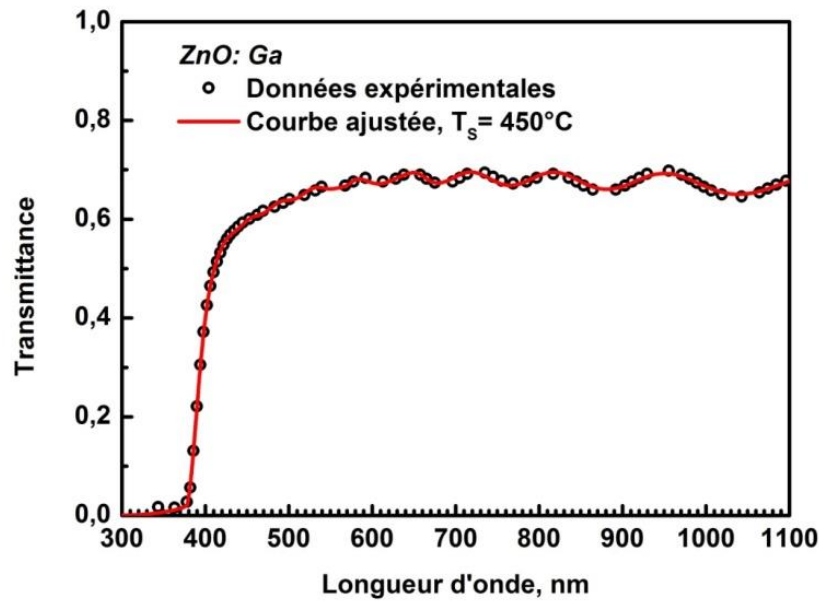


Figure IV.11: Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc dopé Ga déposée sur du verre.

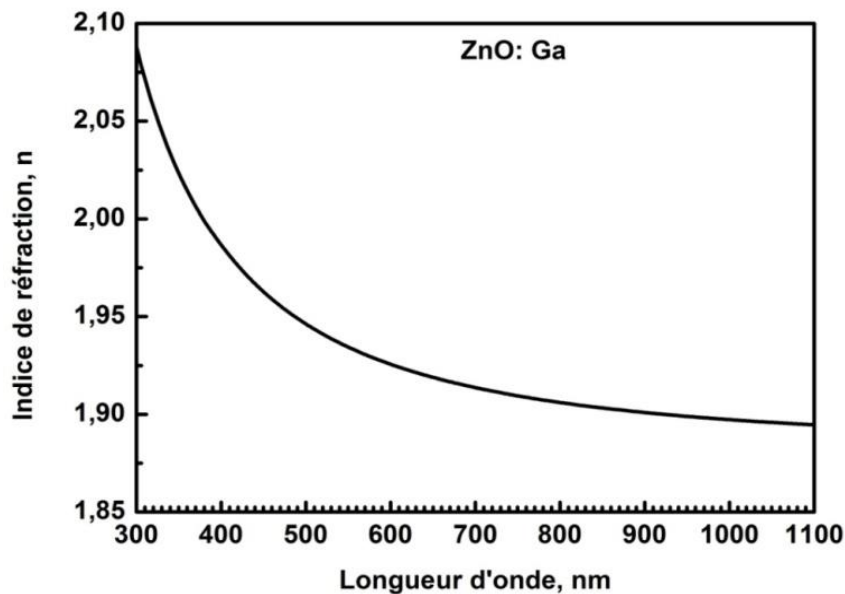


Figure IV.12: Indice de réfraction de ZnO:Ga en fonction de la longueur d'onde.

IV.4.3.1.b. Traitement des spectres de transmittance UV/visible

La Figure IV.12 présente l'indice de réfraction de ZnO:Ga en fonction de la longueur d'onde. La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans les communications optiques ainsi que la conception des composants optiques. Cependant, il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la région transparente (coefficient d'extinction $k \sim 0$). Les paramètres de dispersion ont été évalués en

utilisant l'ajustement du modèle basé sur un seul oscillateur proposé par Wemple et DiDomenico [275] suivant la forme :

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_d^2 - E^2) \quad IV.3$$

Où $E = hc / \lambda$ est l'énergie du photon, E_0 l'énergie de l'oscillateur harmonique et E_d est l'énergie de dispersion. Il a été trouvé que le paramètre E_d qui est une mesure de l'intensité des transitions optiques inter bandes obéit à la relation empirique simple $E_d = \beta N_c Z_a N_e$, où N_c est le nombre de coordination du cation plus proche voisin de l'anion, Z_a est la valence chimique formelle de l'anion, N_e est le nombre effectif de la valence électronique de l'anion (usuellement $N_e = 8$) pour $\beta_i = 0.26 \pm 0.04 \text{ eV}$. Les valeurs de E_0 , E_d et β du ZnO sont listés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Paramètres de dispersion de la structure ZnO Wurtzite ($N_c = 4$, $Z_a = 2$, $N_e = 8$). [275].

Cristal	E_0 (eV)	E_d (eV)	M_{-1}	$M_{-3}, 10^{-2}$ (eV) ⁻²	n_∞	n a 598 nm	β (eV)
ZnO	6.4	17.1	2.672	6.523	1.916	1.996	0.27

La dispersion de l'indice de réfraction peut être analysée par la relation :

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2} \quad IV.4$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, S_0 est l'intensité moyenne de l'oscillateur de la bande d'absorption avec la longueur d'onde de résonance λ_0 qui est une longueur d'onde moyenne de l'oscillateur. L'équation (1) peut être transformée en :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_\infty^2 - 1) \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad IV.5$$

Où n et λ_0 sont l'indice de réfraction haute fréquences et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement.

Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction $k \neq 0$) les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_\infty^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad IV.6$$

Dans les cas où l'absorbance d'un système chimique révèle une bande d'absorption d'une forme simple, une transition électronique est adaptée à décrire la même bande correctement. Un profil de simple gaussienne centrée sur la transition verticale en question est encore utilisé pour reproduire la structure de cette bande d'absorption. Cela suppose une transition électronique verticale entre l'état S_i et l'état S_j , une transition électronique en longueur d'onde $\lambda_{i \rightarrow j}$ et intensité d'oscillateur $f_{i \rightarrow j}$, l'expression des spectres des bandes résultant $\alpha_{i \rightarrow j}$ est proportionnel à une fonction gaussienne tel que [276]:

$$\alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\xi' \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i \rightarrow j})^2}{\xi'^2}\right) \xi' = \frac{\xi}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad IV.7$$

Où ξ représente la largeur à la mi-hauteur de la fonction gaussienne ou la largeur de bande. Ce paramètre est choisi empiriquement par comparaison avec l'expérience.

Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impureté, le coefficient d'absorption α de la solution solide peut être considéré comme la somme $\alpha = \alpha_h + \alpha_i$, où α_h est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que α_i est la contribution de l'ion impureté dans le coefficient d'absorption. Pour ZnO : Co, α_h est équivalent au coefficient d'absorption de ZnO non dopé. Le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression $4\pi k/\lambda$.

Le coefficient d'extinction k dans la région transparente ($\lambda \geq \lambda_g$) est [276]:

$$k = k_0 \frac{(\exp(B \lambda_g / \lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{\lambda}{4\pi} \left[\alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \right] \quad IV.8$$

Où λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption (E_g (eV) = 1239.8/ λ_g (nm)), i -l'état de base, j -l'état excité et q est le nombre des états excités. Le coefficient d'extinction k dans la région des transitions interbandes ($\lambda \leq \lambda_g$) est :

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_g} \right)^r + k_0 \quad IV.9$$

Où k_0 , k_1 , B , et λ_g , sont les paramètres d'ajustage et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirects et interdites indirectes respectivement [277,278]. Pour ZnO, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Dans le but de calculer les constantes optiques à partir des données, on a besoin d'une formule qui relie les valeurs mesurées $T(\lambda)$ et l'épaisseur d à les composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction $N=n-ik$ pour une couche absorbante sur un substrat transparent. L'approche ordinaire consiste à considérer la réflexion et la transmission de la lumière vaux trois interfaces air/couche/substrat/air de la structure multicouches et exprimer les résultats en termes de coefficients de Fresnel.

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0=1$. En prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la transmittance $T(\lambda)$ pour une incidence normale est donnée par [276,279,280] :

$$T = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad IV.10$$

Où,

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] [(n+1)(n+n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2\eta [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi - 2k\eta [2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin \varphi$$

$$D = \eta^2 [(n-1)^2 + k^2] [(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda$$

$$\chi = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

$$\gamma = \exp\left[-\frac{1}{2}(2\pi\sigma/\lambda)^2(1-n)^2\right], \quad \eta = \exp\left[-2(2\pi\sigma/\lambda)^2\right]$$

Où σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (3), (5) et (6) dans l'équation (7), la valeur théorique de la transmittance correspondant à $T_{\text{Théo}}$ peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ($T_{\text{théo}}$) par l'éq. IV.10 par une combinaison du modèle de Wemple-DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrés ($|T_{\text{exp}} - T_{\text{théo}}|$) générées par des valeurs différentes d'épaisseurs (d) et de longueurs d'onde du gap (λ_g) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes n et k , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie du bande-gap peuvent être calculées. L'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [276] est :

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad \text{IV.11}$$

Tableau IV.2: Paramètres de dispersion des films ZnO :Ga obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

	Epaisseur, nm	E_g , eV	n_a 598 nm	n_∞	σ , nm
ZnO:Ga	1540	3.27	1.92	1.88	113

IV.4.3.1.c. Analyse de spectre infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre FTIR consigné en Figure IV.13 montre une série de bandes d'absorption dans la gamme $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (soit en énergie: 49.6-495.9 meV). Cette région spectrale renferme un nombre important de modes impliquant une liaison aussi bien carbone hydrogène que carbone oxygène. L'hydrogène lié à l'oxygène et la liaison entre Zn-O (442 cm^{-1}) est clairement représentée avec d'important écart par rapport au processus de la poudre de ZnO (437.33 cm^{-1}).

Une large région d'absorption asymétrique dont le pic se situe aux environs de 3440 cm^{-1} est probablement due aux modes d'étirements du groupe hydroxyle OH qui résulte de la nature hygroscopique de ZnO. Les calculs théoriques prévoient des vibrations O-H dans ZnO dans une gamme allant de 3216 cm^{-1} à 3644 cm^{-1} qui est fonction du nombre et de la configuration des atomes d'hydrogène [281]. Trois pics de très faibles intensités situés à 2850 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} sont dus aux vibrations élastiques C-H des groupes alcanes. Ces pics spécifiques sont en bonne corrélation avec les fréquences observées pour l'élongation (stretching) C-H₂ symétrique ($2855 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$), l'élongation C-H₂ antisymétrique ($2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) et l'élongation C-H₃ antisymétrique ($2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) des hydrocarbures saturés [282, 283].

Les pics observés respectivement à 1362 cm^{-1} et 1585 cm^{-1} sont dus aux élongations asymétrique et symétrique du carboxylate de Zinc ($-\text{COO}^-$) [284]. Le petit pic qui se situe à 1081 cm^{-1} représente la déformation C=O. L'absorption à $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ est due à la présence de CO₂ moléculaire dans l'air.

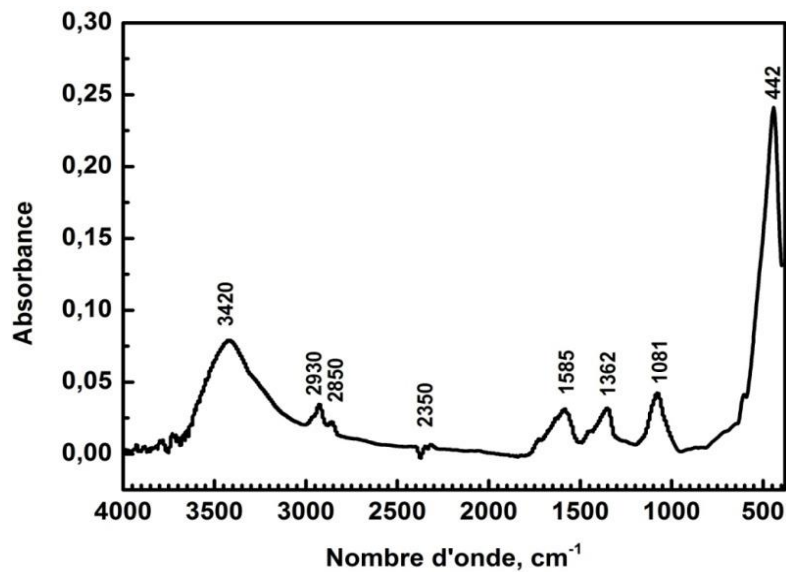


Figure IV.13: Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode absorbance du produit gratté des couches minces de ZnO.

IV.4.2. Caractérisation des films de Cu₂O

Après avoir déposé les couches minces d'oxydes de Zinc dopées au gallium (ZnO : Ga), dans cette deuxième partie, il convient de noter que les couches minces d'oxyde de cuivre I (Cu₂O) ont été préparées dans deux expériences qu'on va présenter ci-dessous.

- **1^{ère} expérience :**

Données : masses molaires en g.mol⁻¹ M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(H) = 1 ; M(Cu) = 63,5

1. Le glucose CH₂OH– (CHOH)₄– CHO est un sucre réducteur, donc peut être oxydé car il contient un groupement fonctionnel aldéhyde – CHO qui peut être oxydé en groupe acide.

2. On écrit les demi-équations :

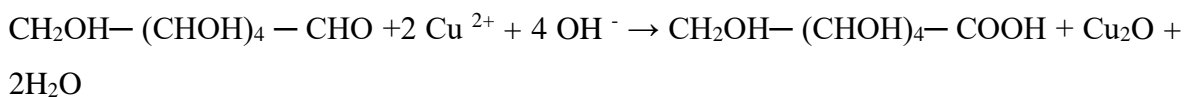
Oxydation de l'aldéhyde



Réduction de la liqueur de Fehling :



Bilan



3. Dans l'équation bilan on remarque que **1 mol** de glucose donne **1 mol** d'oxyde de cuivre (I). De même **n mol** de glucose donnent **n mol** d'oxyde de cuivre (I).

- On cherche n le nombre de mol de glucose contenu dans le volume V au taux t (en g.L⁻¹)

$$n = \frac{V \cdot t}{M} \quad (M, \text{ masse molaire du glucose de formule brute } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

Sur la base de ces données, une solution de précurseur d'acétate de cuivre monohydraté 0,02 M ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et 0,03 M de glucose dissous dans l'eau et l'isopropanol (rapport de mélange 4: 1) ont été pulvérisées par la buse à ultrasons sur le substrat qui a été maintenu à 300 °C à l'aide d'une plaque chauffante. Le volume total de précurseur pulvérisé était de 30 ml.

- 2^{ème} expérience :

Les articles de revue récents sur l'oxyde de cuivre font clairement ressortir l'état actuel des connaissances sur les propriétés optiques et électriques et les applications des oxydes de cuivre. La conductivité de type p dans ces oxydes provient de l'existence de lacunes en Cu chargées négativement.

Les films minces de Cu_2O peuvent être synthétisés à partir du recuit sous vide de films minces de CuO. Différentes conditions de recuit donnent des phases mixtes d'oxyde de cuivre avec des propriétés physiques variables. Il existe plusieurs rapports sur le recuit de CuO dans l'air ou sous vide. Des rapports récents montrent que (i) le recuit de CuO sous vide (à 500 °C en Cu_2O) améliore les performances optiques (transmittance 55% dans la partie visible du spectre) et électrique (mobilité 47 cm² / Vs) et (ii) le recuit de Cu_2O dans l'air (dans la plage de température 180 - 320 °C) montre une augmentation de la transmittance (~ 60%) dans la zone visible. Tous les efforts de préparation de couches minces de Cu_2O sont concentrés pour obtenir de meilleures propriétés électriques et optiques. La croissance de films minces de Cu_2O sur des substrats transparents (comme le verre) avec une transparence optique raisonnable et une mobilité élevée des trous (comme requis dans les applications électroniques transparentes) est toujours un défi.

Dans cette expérience, des films minces de Cu_2O optiquement transparents et conducteurs de trous sur des substrats de verre ont été synthétisés par recuit sous vide (5 ×

10^{-6} mbar à 700 K pendant 1 heure) de films minces de CuO déposés par spray pyrolyse ultrasonique (à 300 K) à l'aide d'un four tubulaire (voir chapitre III). Le recuit sous vide de CuO montre des propriétés structurales et optiques améliorées pour les films minces de Cu_2O .

IV.4.2.1. Analyse structurale

Sur la Figure IV.14 nous avons rapporté les spectres de diffraction des rayons X du Cu_2O pour les deux expériences. Nous avons observé que le pic de diffraction (1 1 1) de Cu_2O qui est situé autour de l'angle $36,650^\circ$ [JCPDS 00-001-1142] est devenu plus intense à celui relatif au CuO réduit en Cu_2O par le glucose. De plus, le FWHM est devenu plus petit pour l'échantillon qui ayant subi un traitement thermique de recuit sous vide, ce qui indique que la taille de grains de Cu_2O avait agrandi.

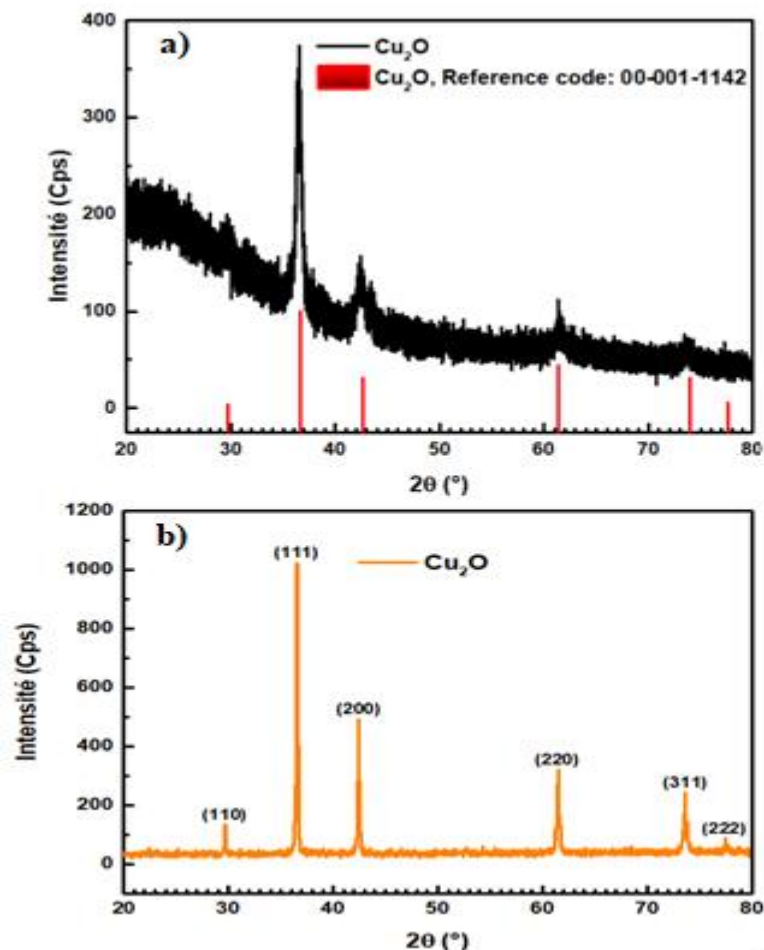


Figure IV.14: Spectres de diffraction des rayons X optique d'une couche d'oxyde de cuivre déposée sur du verre pour les deux expériences ; a) réduction par glucose, b) réduction par traitement thermique sous vide.

En outre, la croissance des intensités commence par se faire aussi suivant les autres plans de Cu_2O , ceux-ci fournissent une preuve supplémentaire de l'amélioration de la cristallinité des couches de Cu_2O en conséquence.

IV.4.2.2. Propriétés optiques

Des mesures optiques de transmittance ont été effectuées sur une couche mince de Cu_2O afin de déterminer la largeur de bande interdite optique. Un spectre typique de transmission de la couche de Cu_2O est représenté sur la Figure IV.15 avec l'absorption de la lumière complète au-dessous de 500 nm, correspondant à une énergie de 2,65 eV.

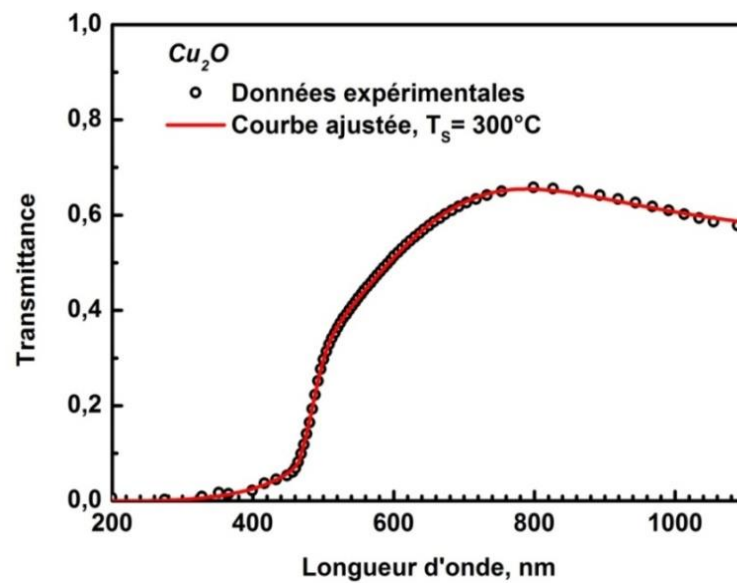


Figure IV.15: Spectre de transmission optique d'une couche Cu_2O déposée sur du verre.

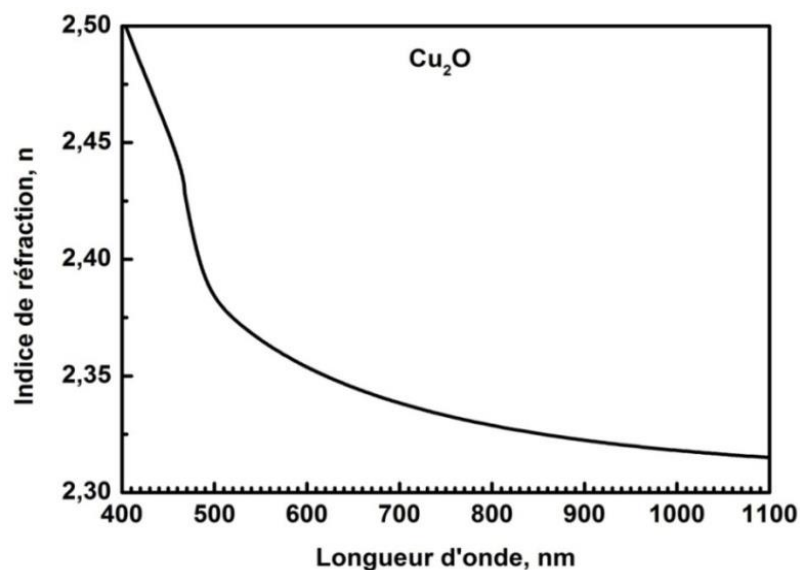


Figure IV.16: Indice de réfraction de Cu_2O en fonction de la longueur d'onde.

L'indice de réfraction de Cu_2O en fonction de la longueur d'onde est présenté dans la Figure IV.16. Les mesures des paramètres de dispersion des films de Cu_2O obtenues par ajustement des données expérimentales sont mentionnées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres de dispersion des films de Cu_2O obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

	Epaisseur, nm	E_g , eV	n_a 598 nm	n_∞	σ , nm
Cu_2O	154	2.65	2.35	2.29	28

IV.4.2.3. Analyse du spectre infrarouge à transformée de Fourier de Cu_2O

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier complète les informations obtenues par DRX et MEB. C'est la combinaison de l'ensemble des données qui nous permet de comprendre, analyser et affiner plus efficacement la structure des films.

Les mesures de spectroscopie infrarouge sont réalisées à température ambiante au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer à transformée de Fourier, avec une résolution de 8 cm^{-1} . Tous les spectres sont enregistrés en mode absorbance. L'appareil est équipé d'un système de réduction du trajet optique dans l'air afin de minimiser les perturbations liées à l'air ambiant (humidité, CO_2). De la Figure IV.17, On constate que la forte bande d'absorbance à 623 cm^{-1} (625 cm^{-1} pour la poudre) est attribuée à l'élongation de cuivre (I)-O (Cu_2O) et le spectre confirme également l'absence d'oxyde de cuivre (CuO), dont les bandes sont autour de 577 et 531 cm^{-1} .

Une large région d'absorption asymétrique dont le pic se situe aux environs de 3440 cm^{-1} est due aux modes d'étirements du groupe hydroxyle OH qui résulte de la nature hygroscopique de Cu_2O . Trois pics de très faibles intensités situés à 2850 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} sont dus aux vibrations élastiques C-H des groupes alcanes.

Le petit pic qui se situe à 1081 cm^{-1} représente la déformation C=O. L'absorption à $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ est dû à la présence de CO_2 moléculaire dans l'air.

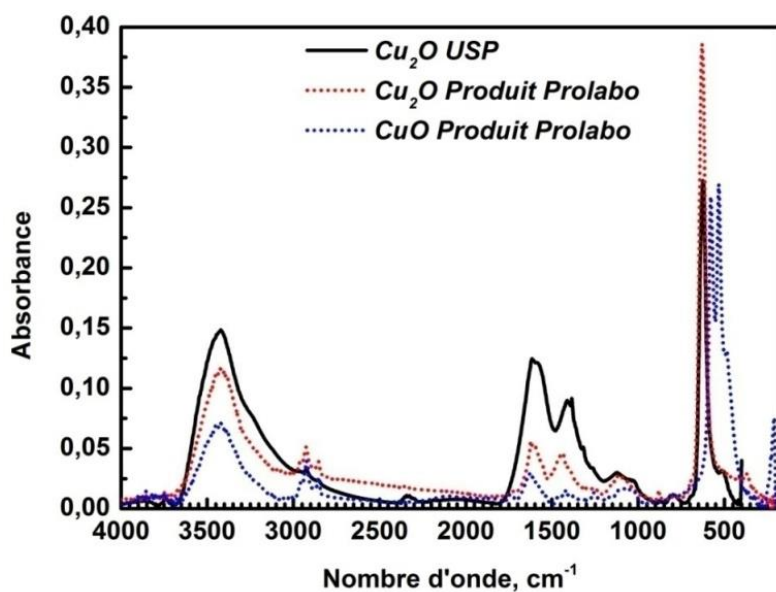


Figure IV.17: Spectre FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) de Cu₂O. Comparaison des spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode absorbance des poudres Cu₂O, CuO et du produit gratté des couches minces de Cu₂O.

IV.4.2.4. Morphologie de Cu₂O

La Figure IV.18 représente les photos obtenues par MEB des films minces de Cu₂O formés sur des substrats de verre par le procédé spray ultrasonique. La Figure IV.18 (a), montre que la couche d'oxyde est plus uniforme et régulière avec une épaisseur qui varié entre 1 μm à 2 μm. D'après la même figure (c et d), on voit des fissures et des fentes étroites qui apparaissent à la surface de la couche d'oxyde. Il est remarquable à partir de ces images que les épaisseurs vont de 2 μm à 5 μm

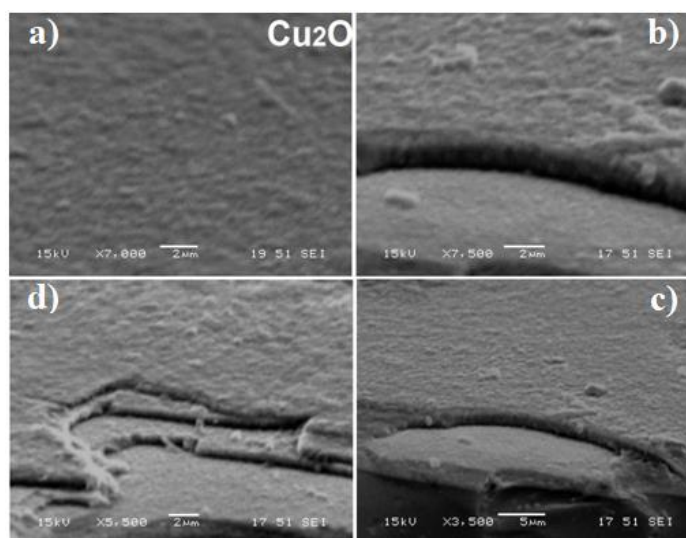


Figure IV.18: Micrographies MEB des films minces de Cu₂O et image MEB transversale.

IV.4.3. Caractérisation de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Ga}$

Dans cette dernière partie, l'étude des propriétés structurales, optiques et l'effet de la température de recuit sur les propriétés électriques de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Ga}$ a été étudié.

IV.4.3.1. Analyse structurale

La Figure IV.19 représente le spectre de diffraction des rayons-X de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Ga}$. Comme le montre cette figure, on peut confirmer que les films qui constituent le composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ sont identifiés comme phases bien cristallisés. Tandis que les autres phases désignées par (*) peuvent être correspondent au gallium (?).

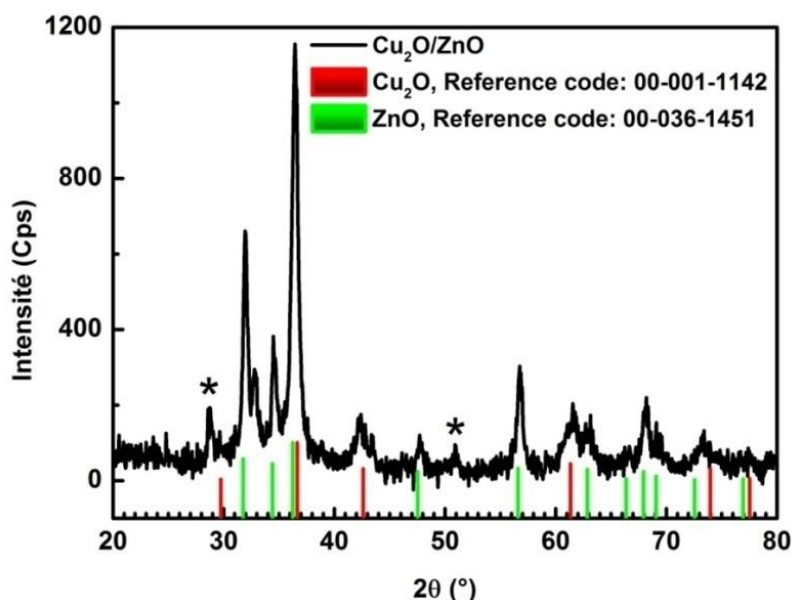


Figure IV.19: Spectre de diffraction des rayons-X de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

IV.4.3.2. Etude des propriétés optique de la jonction $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$

Les figures (IV. 20 et IV. 21) montrent le spectre de transmittance UV-vis et l'indice de réfraction de $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ en fonction de la longueur d'onde. La forte absorbance de ZnO commence à environ 380 nm et n'a pas d'absorbance significative de la lumière visible en raison de sa large bande interdite (~ 3.3 eV), le film Cu_2O pur montre une absorbance large et forte d'environ 468 nm à la région UV en raison de sa bande étroite (~ 2.5 eV) ; Cependant, l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ montre un décalage vers le rouge du pic d'absorbance et présente une large bande d'absorption de 600 nm à la région UV, ce qui indique une photo-absorption efficace.

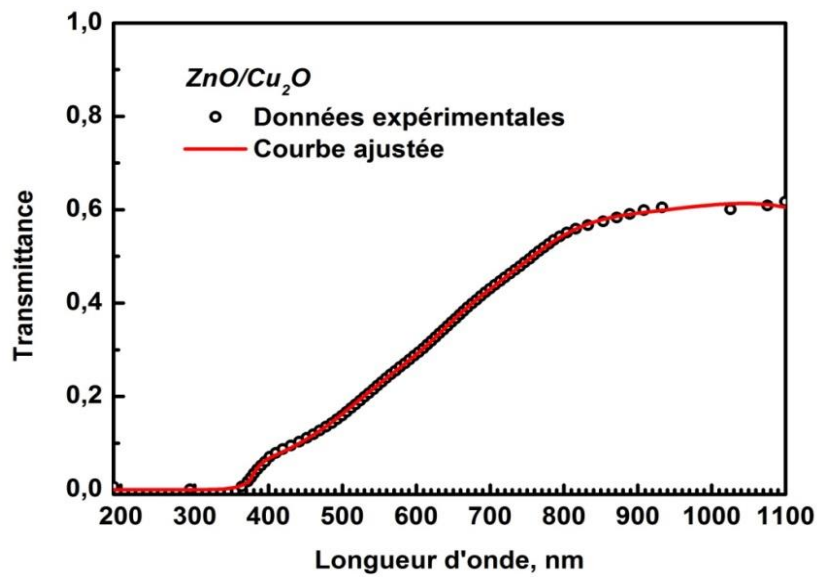


Figure IV.20: Spectre de transmission optique d'une jonction ZnO/Cu₂O déposée sur du verre.

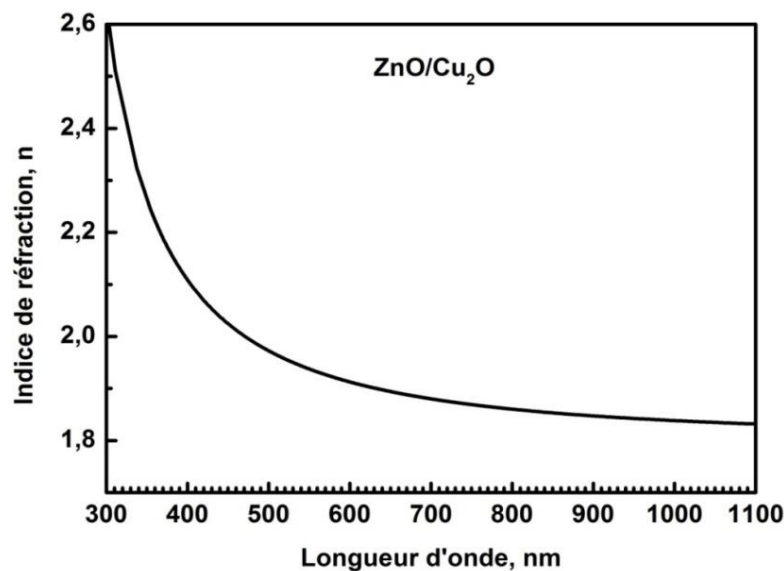


Figure IV.21: Indice de réfraction de ZnO/Cu₂O en fonction de la longueur d'onde.

Le taux d'absorption croît rapidement à environ 400nm, qui est attribué à l'absorption synergique de ZnO. L'hétérojonction Cu₂O/ZnO préparée montre une absorbance dans le domaine de la lumière visible (400-600 nm) qui est très important pour les nombreuses utilisations de la lumière du soleil. Les mesures des paramètres de dispersion de ZnO/Cu₂O obtenues par ajustement des données expérimentales sont mentionnées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4: Paramètres de dispersion de ZnO/Cu₂O obtenus par ajustement des données expérimentales avec Eq. IV.10.

	Epaisseur, nm	E _g , eV	n a 598 nm	n_{∞}	σ , nm
ZnO/Cu ₂ O	650	3.29	1.91	1.80	96

IV.4.3.3. Etude des caractéristiques I-V de Cu₂O/ZnO :Ga

Les caractéristiques courant-tension I (V) de l'hétérojonction ZnO: Ga/Cu₂O réalisée pour différentes températures de recuit sont représentées sur la Figure IV.22-a et IV.22-b, à l'obscurité et sous éclairage, respectivement. Les propriétés des diodes sont clairement visibles pour tous les échantillons. La température de recuit est un paramètre fondamental dans la détermination du fonctionnement des dispositifs à semi-conducteurs. Dans le cas de la jonction PN le courant de saturation est essentiellement dû aux porteurs minoritaires générés par agitation thermique. Ce courant de saturation sera donc particulièrement sensible à la température.

La température de recuit joue, sur le nombre de porteurs minoritaires dans un semi-conducteur intrinsèque qui pourra être exploité en tant que capteur de température résistif, tandis que dans un semi-conducteur extrinsèque la température ne permettra que de moduler le courant de porteurs minoritaires traversant une jonction.

Pour les caractéristiques à l'obscurité, la qualité de l'hétérojonction s'améliore avec l'augmentation de la température de recuit. Le premier taux de rectification augmente et le courant passant diminue. Cela peut être dû à une conductivité et une cristallinité améliorées des matériaux constitutifs et donc à la qualité de l'hétérojonction. Par conséquent, les caractéristiques dans l'éclairage s'améliorent également. Cela indique également que cette structure peut être un dispositif utile pour la conversion photovoltaïque. Il est également important de mentionner que les caractéristiques I (V) à l'obscurité et sous éclairage obtenues sont similaires à ce que l'on voit habituellement dans d'autres travaux, par exemple [285].

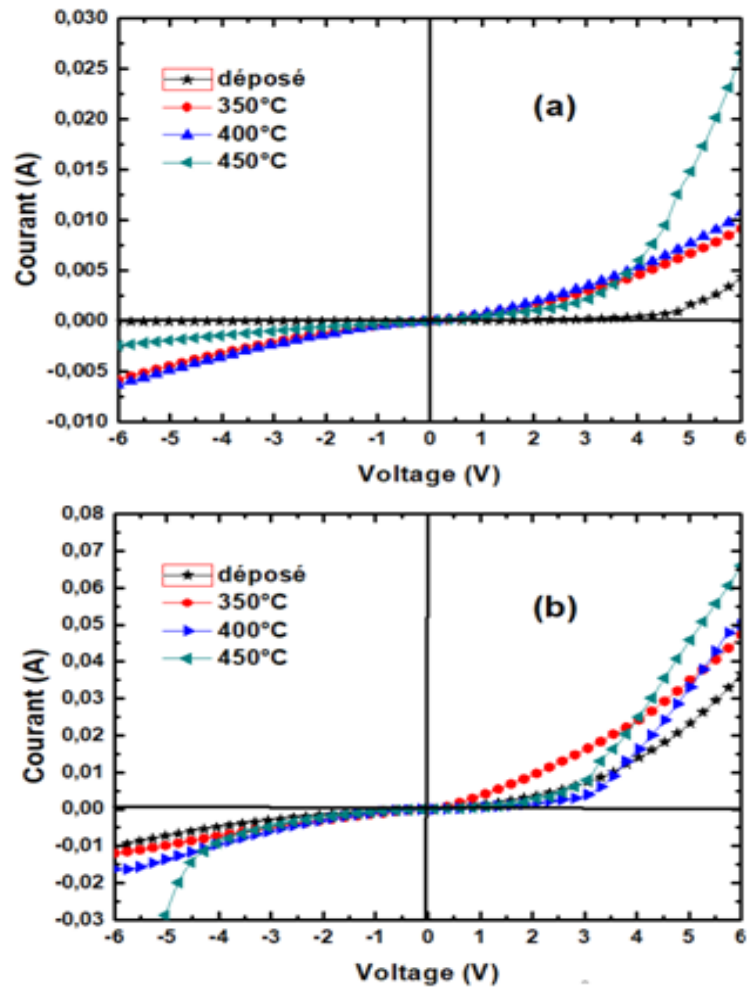


Figure IV.22: Effet de la température de recuit sur la caractérisation I-V d'une jonction ZnO: Ga / Cu₂O sur (a) l'obscurité et (b) l'illumination.

IV.5. Conclusion

En résumé, nous avons utilisé la technique Spray Pyrolysis pour déposer des hétérojonctions en couches minces de GZO/Cu₂O sur du verre à une température de 450 °C pour les films ZnO et GZO et à une température de 300°C pour les films de Cu₂O. L'étude des propriétés structurale par la diffraction des rayons X montre que les couches de ZnO et de Cu₂O sont bien cristallisées. Toutes les couches de ZnO sont transparentes dans la gamme des longueurs d'ondes visibles avec une transmittance supérieure à 80%. Les mesures courant-tension I-V à différents températures montrent des comportements remarquables de diodes.

Références

- [257] Weifeng Zheng, Yue Chen, Xihong Peng, Kehua Zhong, Yingbin Lin, Zhigao Huang, The Phase Evolution and Physical Properties of Binary Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Materials*11 (2018), 1253, doi.org/10.3390/ma11071253
- [258] Sukdev Dolai, Shirsendu N. Das, Shamima Hussain, Radhaballabh B. Bhar, Arun Kumar Pal, Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c.sputtering technique, *Vacuum*141 (2017), pp 296-306, doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.033
- [259] Jiantuo Gan, Vishnukanthan Venkatachalapathy, Bengt Gunnar Svensson, Edouard V. Monakhov, Influence of target power on properties of Cu_xO thin films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*594 (2015), pp 250-255, doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.029
- [260] Markus Heinemann, Bianca Eifert, Christian Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃, *Phys. Rev. B*87 (2013), 115111, doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111
- [261] Yong Wang, Stephan Lany, Jaâfar Ghanbaja, Yannick Fagot-Revurat, Yuanping Chen, Flavio A. Soldera, David Horwat, Frank Mücklich, Jean-François Pierson, Electronic structures of Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃: A joint experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*94 (2016), 245418, doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245418
- [262] Claudia Rödl, Francesco Sottile, Lucia Reining, Quasiparticle excitations in the photo emission spectrum of CuO from first principles: A GW study. *Phys. Rev. B*91 (2015), 045102, doi.org/10.1103/PhysRevB.91.045102
- [263] Dhanya S Murali and Subrahmanyam Aryasomayajula, Synthesis of low resistive p type Cu₄O₃ thin films by DC reactive magnetron sputtering and conversion of Cu₄O₃ into CuO by laser irradiation, *J. Phys. D, Appl. Phys*49 (2016), 375102, doi.org/10.1088/0022-3727/49/37/375102
- [264] Kasra Kardarian, Daniela Nunes, Paolo Maria Sberna, Adam Ginsburg, David A. Keller, Joana Vaz Pinto, Jonas Deuermeier, Assaf Y. Anderson, Arie Zaban, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂/Cu₂O heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*147 (2016), pp 27-36, doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.041
- [265] B. J. Lokhande, P. S. Patil and M. D. Uplane, *Mater.Lett.*, 57 (2003) 573.

- [266] Y. Nakanishi, A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.*, 142(1999) 233.
- [267] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Wu and X. Gao, *Solid State Communs*, 132 (2004) 75.
- [268] D. J. Goyal, C. Agshe, M. G. Takwale., V. G. Bhide, S. Mahamuni and S. K. J. Kulkarni, *Mater. Res.*, 8 (1993) 1052.
- [269] P. K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, Ch. Lee, Y. Hong, Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 35102-35107.
- [270] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 426, no. 1-2, pp. 94-99, Feb. 2003.
- [271] K. J. Klabunde, *Thin films from free atoms and particles* ; Academic Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers (1985).
- [272] O. A. Omar, H. F. Radaie, W. F. Fikry. *Journal of materials science : material in electronics* 1, 79-81 (1990).
- [273] E. Stauffer, *Science & Justice* 43, 29-40 (2003).
- [274] F. Caillaud, A. Smith & J.F. Baumard, *Jour. Of Europ. Ceram. Societ.* 9, 447-452 (1992).
- [275] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338-1351.
- [276] S. Roguai, A. Djelloul, C. Nouveau, T. Souier, A.A. Dakhel, and M. Bououdina, Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of co-doped Zn 0.90 Co 0.05 M 0.05 O (M Al, Cu, Cd, Na) films, *Journal of Alloys and Compounds*, 599 (2014) 150-158.
- [277] Q.H. Li, D.L. Zhu, W.J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922-2926.
- [278] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1237-1239.
- [279] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214-1222.
- [280] A.K.S. Aqili, A. Maqsood, *Appl. Opt.* 41 (1) (2002) 218-224.
- [281] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Phys. Rev. B* 66, 165205 (2002).
- [282] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberly , 3rd ed. (Academic Press, New York, 1990), p. 546.
- [283] G.-C. Yi and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* 70, 357 (1997).

[284] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed. (Wiley, New York, 2001), p. 347.

[285] A. Bhaumik, A. Haque, P. Karnati, M. F. N. Taufique, R. Patel, and K. Ghosh, *Thin Solid Films* 572, 126 (2014).

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Notre travail étudie l'élaboration ainsi que la caractérisation structurales, optiques et électriques des couches minces de $Cu_2O/ZnO:Ga$. Le choix du type de ces deux semi-conducteurs qui forment le système qu'on a étudié revient à leurs caractéristiques optiques intéressantes en l'occurrence ; le coefficient d'absorption et la largeur de bande interdite qui permettent un meilleur recouvrement du spectre solaire.

Tout d'abord, on a élaboré des couches minces de $ZnO :Ga$ d'épaisseur de l'ordre de $1\mu m$ par pulvérisation ultrasonique. A l'état de dépôt, la couche mince est cristalline avec une composition proche de la stœchiométrie. La diffraction de rayons X montre la présence de la phase zincite accompagnée des pics qui indiquent une phase secondaire dépendant de l'élément dopant (Ga).

Dans une deuxième étape, les couches minces de Cu_2O ont été élaborées sur les substrats de $ZnO :Ga$. Dans le but de traiter le problème de la non cristallinité et la non stœchiométrie, des traitements thermique et chimique ont été effectués sur les couches minces de CuO . Avant le recuit, la couche de CuO présente un excès de O. Et pour diminuer la quantité de O dans le matériau, nous avons premièrement effectué un recuit à une température de $570^\circ C$ sous vide primaire (10^{-2} mbar).Après ce recuit, l'étude par rayons X a montré que le film présente une structure cristalline de Cu_2O avec l'augmentation de l'intensité du pic dominant ainsi que les autres pics.

Une étude intensive sur l'effet de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt sur les différentes propriétés (structurales, optique, électrique...etc.) de couches minces de Cu_2O a été menée. Les films de Cu_2O ont été déposés en utilisant un système de pulvérisation cathodique DC, à température ambiante dans les conditions bien définies et d'une pression de travail de 0.5 Pa. Les films obtenus présentent de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques.

L'effet de l'oxygène sur les propriétés de Cu_2O préparés par la pulvérisation cathodique DC peut être divisé en trois domaines. A la pression partielle d'oxygène de 10 sccm à 16 sccm, les films déposés sont cristallisés dans la phase Cu_2O , au-delà de la pression de 16 sccm d' O_2 , les films commencent à se cristalliser dans la phase Cu_4O_3 jusqu'à la pression de 25 sccm où apparaît une troisième phase (CuO).

Conclusion Générale et Perspectives

La seconde partie de ce travail a été consacrée aux propriétés physiques des échantillons du système $Cu_2O/ZnO :Ga$. Les couches minces de ce système ont été préparées par pulvérisation ultrasonique en respectant le taux x du Ga ($x = 2$). Nous avons constaté que les propriétés de l'un des composés (ZnO) du système $Cu_2O/ZnO :Ga$ sont influencées par le taux de gallium contenu dans la couche.

La diffraction des rayons X a révélé une structure Zincite avec une orientation préférentielle suivant la direction $\langle 100 \rangle$, avec un décalage des pics principaux vers les grands angles. Pour la cuprite (Cu_2O), l'orientation préférentielle est selon la direction $\langle 111 \rangle$. Les paramètres cristallins déterminés sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Les mesures de transmission ont permis la détermination de plusieurs paramètres optiques. Les valeurs de bandes interdites sont respectivement d'environ de 3.27 eV, 2.65 eV et 3.29 eV pour le $ZnO :Ga$, Cu_2O et $Cu_2O/ZnO :Ga$.

D'autres paramètres optiques relatifs aux trois composés $ZnO :Ga / Cu_2O$ et $Cu_2O/ZnO :Ga$ à savoir: le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) et la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface (σ) ont été déterminés à partir des mesures de transmission en utilisant la méthode de *Swanepoel*. Ces paramètres présentent une décroissance avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour des grandes longueurs d'onde, des valeurs plus faibles de k ont été signalées indiquant la haute transparence des couches, quant au paramètre n il présente des valeurs proches de 3.

Un nombre important de moyens techniques a été utilisé (dans différents sites) pour identifier les propriétés de nos couches minces. Cependant, nous n'avons pas pu mettre l'accent sur plusieurs points qui n'ont pas pu être analysés en profondeur. Dans ce travail l'influence de débit d' O_2 a été étudiée mais d'autres paramètres peuvent être étudiés comme l'épaisseur.

Enfin, les différentes perspectives que l'on peut envisager pour la suite de ce travail sont:

- ✓ Le suivi de l'évolution de la microstructure, le gap optique, de la résistivité et le comportement magnétique en fonction de l'épaisseur des films.
- ✓ Les mesures de la résistivité par l'effet Hall, cette technique mesure

Conclusion Générale et Perspectives

également la résistivité mais permet principalement de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films.

- ✓ L'étude de la stabilité thermique, notamment l'effet des recuits sous vides et sous air sur les propriétés magnétiques des oxydes de cuivre.
- ✓ Effectuer des caractérisations optiques qui expliquent la relation entre de la photoluminescence et l'épaisseur des couches minces de ZnO.
- ✓ La détermination de la concentration d'atomes de gallium dans les couches de ZnO par l'EDX, et d'autres mesures RBS ou SIMS pour mieux voir l'effet du dopant.
- ✓ Amélioration le rendement de la cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ par simulation en variant les conditions de travail et en faisant d'autres matériaux entre eux comme les pérovskites.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تصميم مركبات إلكترونية ضوئية تعتمد على أكسيد النحاس المصنوع عن طريق ترسيب طبقة من أكسيد موصل شفاف (TCO) و هو ZnO: Ga و Cu₂O كطبقة ماصة. تم طلاء أغشية Cu₂O بجودة جيدة على أفلام TCO المحضرة بالرش الحراري بالموجات فوق الصوتية على ركائز زجاجية. تمثل هذه المركبات نقطة انطلاق جيدة لتطوير الخلايا الشمسية بتكلفة منخفضة للغاية. تم استخدام العديد من التقنيات لتوصيف الأغشية الرقيقة لـ ZnO: Ga و Cu₂O. تم تحليل الخواص الضوئية للطبقات المودعة بواسطة القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. تم تحضير أغشية رقيقة من أشباه الموصلات Cu_xO_y ثنائية من النوع P لمعدلات تدفق أكسجين مختلفة (PO₂) وضغط إجمالي قدره 0.5 باسكال (Pt) باستخدام عملية رش المغنطرون التفاعلية. كشفت زيادة PO₂ الأطوار الثلاث لأكسيد النحاس (CuO، Cu₂O و Cu₄O₃). تم الكشف عن أشكالها وتركيباتها بواسطة حيود الأشعة السينية XRD والميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM. تشير توصيفات XRD إلى وجود جميع مراحل أكسيد النحاس (CuO و Cu₂O و Cu₄O₃). بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام مجهر القوة الذرية AFM لفحص التشكل وخشونة الأفلام بواسطة صورة لشكل وحجم الحبوب. يشير التوصيف البصري بواسطة UV-visible إلى انخفاض النفاذية والفجوات مع زيادة ضغط الأكسجين. كشفت التوصيفات الكهربائية عن مقاومة الأغشية الرقيقة لـ Cu₂O و Cu₄O₃ و CuO وخفضتها.

Résumé

Ce travail vise à concevoir des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre faites par dépôt de couche transparente d'oxyde conducteur ZnO: Ga (TCO) et de Cu₂O comme couche absorbante. Les films de Cu₂O de bonne qualité ont été déposés sur des films TCO préparés par pulvérisation pyrolytique à ultrason sur des substrats de verre. Ces dispositifs représentent un bon point de départ pour le développement de cellules solaires à très faible coût. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les couches minces de ZnO: Ga et Cu₂O. Les propriétés optiques des couches déposées ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible. Des films minces semiconducteurs Cu_xO_y binaires de type P pour divers débits d'oxygène (PO₂) et une pression totale de 0,5 Pa (Pt) ont été préparés en utilisant le procédé de pulvérisation magnétron réactif. La PO₂ accrue a révélé les trois phases de l'oxyde de cuivre (CuO, Cu₂O et Cu₄O₃). Leurs morphologies et structures ont été révélées par diffraction des rayons X et SEM. Les caractérisations XRD indiquent la présence de toutes les phases d'oxyde de cuivre (CuO, Cu₂O et Cu₄O₃). De plus, la microscopie à force atomique est utilisée pour inspecter la morphologie et la rugosité des films par la racine quadratique moyenne (RMS). La morphologie donne une image de la forme et de la taille des grains pour compléter les résultats AFM. La caractérisation optique par UV-visible indique une transmittance réduite et des bandes interdites avec une pression d'oxygène accrue. Les caractérisations électriques ont révélé la diminution la résistivité des films minces de Cu₂O, Cu₄O₃ et CuO.

Abstract

This work aims to design optoelectronic devices based on copper oxide made by depositing a transparent layer of conductive oxide ZnO: Ga (TCO) and Cu₂O as an absorbent layer. Good quality Cu₂O films were coated on TCO films prepared by pyrolytic ultrasonic spraying on glass substrates. These devices represent a good starting point for the development of solar cells at very low cost. Several techniques have been used to characterize the thin films of ZnO: Ga and Cu₂O. The optical properties of the deposited layers were analyzed by UV-visible spectrophotometry. P-type binary Cu_xO_y semiconductor thin films for various oxygen flow rates (PO₂) and total pressure of 0.5 Pa (Pt) were prepared using the reactive magnetron sputtering process. The increased PO₂ revealed the three phases of copper oxide (CuO, Cu₂O and Cu₄O₃). Their morphologies and structures have been revealed by X-ray diffraction and SEM. XRD characterizations indicate the presence of all copper oxide phases (CuO, Cu₂O and Cu₄O₃). Additionally, atomic force microscopy is used to inspect the morphology and roughness of films by root mean square (RMS). The morphology gives a picture of the shape and size of the grains to complement the AFM results. Optical characterization by UV-visible indicates reduced transmittance and bandgaps with increased oxygen pressure. Electrical characterizations revealed the decrease in resistivity of thin films of Cu₂O, Cu₄O₃ and CuO.