

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2023/ME/



DOMAINE : SCIENCE ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Abdelillah GHELLAB & Salah Eddine HEDJERCI

Intitulé

Etude de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés
optoélectroniques de couches minces absorbantes
de l'oxyde de cuivre

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. Ahmed KAHLOUCHE	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Mr. Noubel GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Mr. Faycal SAADAKHELKHAL	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 / 2023

Remercieme

Nos remerciements vont avant tout à Dieu Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'Il nous a données pour mener à bien cet humble travail et nous a fait nous entourer de personnes merveilleuses que nous voudrions remercier. Nous remercions:

Notre directeur du mémoire de Master le Professeur Noubel GUERMAT pour son encadrement irréprochable, son soutien moral, sa rigueur dans le travail, ses multiples conseils et son orientation. Sans sa perspicacité et son soutien, ce travail aurait été impossible à faire;

Les membres du jury Mr. Ahmed KAHLOUCHE, Maitre de conference classe A, et Mr. Faycal SAADAKHELKHAL, Maitre-assistant classe A, de l'Université de M'sila.

Monsieur Mustafa Tabakh, le chef de département de l'Electronique

Notre dernière pensée va à nos professeurs qui ont contribué à notre formation, lors du cursus de premier cycle je crois que nous avons eu l'opportunité d'apprendre aux côtés de grands hommes qui n'ont pas hésité à offrir leur savoir. Et aussi mes amis pour leur soutien et les choses amusantes que nous avons partagées ensemble pendant notre cours.

Dédicace



Naturellement, nos pensées les plus fortes vont à nos mères, à qui chacun de nous doit une part d'elle essentielle à mon caractère. Faites-lui savoir que l'amour que vous nous donnez continue de nous guider et nous permet de voir l'avenir comme un défi.

Aussi au Père de chacun de nous pour les efforts que vous continuez à fournir pour votre sollicitude pour nous ayant formé, pour beaucoup de privations, des amours et des sacrifices ;

A nos frères : Vous avez rempli nos moments de joie et de bonheur. Je vous souhaite le meilleur;
à nos familles,
Surtout nos amis, nos camarades de classe

Merci à tous ceux qui nous ont accompagnés, encouragés et qui ont été avec nous dans les situations les plus difficiles. Pour quelqu'un qui a tout notre amour et notre respect.

Sommaire

Introduction générale	1
Références de l'introduction générale	3
Chapitre I : Généralités sur les oxydes de Cuivre	5
I.1. Introduction	5
I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCOs)	5
I.2.1. Définition d'un matériau TCO	6
I.2.2. Type des TCOs	6
I.3. Les oxydes de cuivre	7
I.3.1. Cuprite (Cu₂O)	7
I.3.1.1. Propriétés cristallographiques	7
I.3.1.2. Propriétés électriques	8
I.3.1.3. Propriétés optique	8
I.3.2. Ténorite (CuO)	9
I.3.2.1. Propriétés cristallographique et physiques	9
I.3.2.2. Propriétés électriques	10
I.3.2.3. Propriétés optique	10
I.3.3. Formation des oxydes de cuivre	10
I.3.3.1. A base de cuivre	10
I.3.3.2. Oxydation du cuivre en Cu₂O	11
I.3.3.3 Oxydation du Cu₂O en CuO	12
I.4. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO	13
I.4.1. Définition d'une couche mince	13
I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	13
a. La nucléation	14
b. La croissance	15

Sommaire

c. La coalescence	15
I.4.3. Techniques de dépôt	16
I.4.3.1. Les méthodes physiques	16
a. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition)	16
b. Evaporation thermique	17
c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	17
d. Dépôt par pulvérisation cathodique	18
I.4.3.2. Les méthodes chimiques	19
a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	19
b. Dépôt par spray	20
I.5. Les applications de CuO	21
I.5.1. Cellules solaires	21
I.5.1.a. Cellules solaires à base de CuO	22
I.5.2. Capteur de gaz	22
I.5.2.a. Capteur de gaz à base de CuO	23
I.6. Conclusion	23
I.7. Références du chapitre I	24
Chapitre II : Méthode de dépôt et les techniques de caractérisation	28
II.1. Introduction	28
II.2. Procédé de spray pyrolyse	28
II.2.1. Préparation des solutions	28
II.2.2. Préparation des échantillons	29
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	29
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray	32
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	32
II.3. Les méthodes de caractérisation	33
II.3.1. Caractérisation structural	33

Sommaire

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	33
II.3.1.1.a. Principe de fonctionnement du diffractomètre	34
II.3.1.1.b. Composition du diffractomètre	35
Le diffractomètre est équipé de trois supports porte-échantillons	35
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible	36
II.3.2.a. Les spectres de transmittance	36
1. Coefficient d'absorption	37
2. Gap optique	37
3. L'énergie d'Urbach (E_U)	38
II.3.3. Mesure par effet Hall	39
II.4. Conclusion	40
II.5. Références bibliographiques du chapitre II	41
Chapitre III :Résultats et discussion	42
III.1. Introduction	42
III.2. Vitesse de croissance	42
III.3. Caractérisation structurelle	43
a- La taille des cristallites de nos films	44
III.4. Caractérisation optiques	45
a. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)	47
b. Détermination d'énergie de gap d'Urbach (E_U)	49
c. Détermination de l'indice de réfraction	50
d. Détermination de la porosité	51
III.5. Caractérisation électriques	52
III.6. Conclusion	53
III.7. Références du chapitre III	54
Conclusion générale	56
Résumé	58

Liste des Figures

Figure (I.1) : Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO ...	5
Figure (I.2) : Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre Cu_2O , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.....	7
Figure (I.3) : Structure cristallographique de CuO , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.....	9
Figure (I.4) : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre	11
Figure (I.5): Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température .	12
Figure (I.6) : Couche mince	13
Figure (I.7) : Etapes de formation et croissance d'une couche mince	14
Figure (I.8) : Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat	14
Figure (I.9) : Schéma qui représente la coalescence des couches minces.....	15
Figure (I.10) : la croissance des couches minces. (a): étape après coalescence. (b): la croissance.....	15
Figure (I.11) : Techniques de dépôt des couches minces.....	16
Figure (I.12) : de dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	17
Figure (I.13): (a) Méthodes d'évaporation, (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique.	17
Figure (I.14) : Image d'épitaxie par jets moléculaires (MBE).....	18
Figure (I.15) : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique	19
Figure (I.16) : Image de la méthode de Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	19
Figure (I.17) : Image de la technique spray pyrolyse.....	20
Figure (I.18) : Image d'une cellule solaire	21
Figure (I.19): La cellule solaire.....	22
Figure (I.20) : Image d'un capteur de gaz	23
Figure (II.1) : Image de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29
Figure (II.2) : Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration de nos films est de type Holmarc	31

Figure (II.3): Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film..	33
Figure (II.4) : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin	34
Figure (II.5) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	36
Figure (II.6) : Le spectre de transmission d'une couche mince du CuO pour un temps de dépôt = 10 min.....	37
Figure (II.7) : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc.....	38
Figure (II.8) : Détermination de l'énergie d'Urbach.....	39
Figure (II.9) : Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall	39
Figure (III.1) : Variation de l'épaisseur des films de CuO en fonction du temps de dépôt	42
Figure (III.2) : Variation de la vitesse de dépôt de nos films élaborés par spray pyrolyse	43
Figure (III.3) : Images Spectres de diffraction DRX de nos films	43
Figure (III.4) : Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction du temps de dépôt.....	45
Figure (III.5) : Spectres de la transmittance des films de CuO en fonction de longueur d'onde préparés à différentes de temps de dépôt.....	46
Figure (III.6) : Méthode de détermination du gap optique	47
Figure (III.7) : Variation du gap optique en fonction du temps de dépôt	48
Figure (III.8) : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	49
Figure (III.9) : Variation de l'énergie d'Urbach de nos films	50
Figure (III.10) : Variation de l'indice de réfraction (n) du film avec le temps de dépôt pour les couches minces de CuO	51
Figure (III.11) : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.....	52
Figure III.12: Evolution de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration en porteurs de charge (n) des films CuO en fonction du temps de dépôt .	53

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite Cu_2O	8
Tableau I.2 : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite CuO	9
Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental	28

Introduction générale

Introduction générale

Les oxyde métallique semi-conducteurs en couches minces ont été étudiées pour leur utilisation en technologie optoélectronique. Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p. CuO présente des propriétés intéressantes, notamment une bande interdite directe (~ 1.2 eV - 2.1 eV), une nature non toxique, une excellente stabilité chimique, une synthèse rentable, une abondance dans la nature et des bonnes propriétés électriques [1–3]. CuO a reçu une attention considérable pour diverses applications, notamment les capteurs de gaz, les biocapteurs, les cellules solaires, les batteries, les matériaux de stockage.

Le développement de semi-conducteurs de type p est important pour la technologie des dispositifs à base de jonction p-n, tels que les diodes, les transistors, les cellules solaires et les diodes électroluminescentes. Les matériaux à base de CuO présentent un intérêt particulier en raison de leur utilisation potentielle dans les technologies de dispositifs à jonction [4]. Les couches minces d'oxyde de cuivre présentent de nombreux avantages pour les catalyseurs et les applications de conversion de l'énergie solaire car elles ont une activité et une sélectivité élevées dans les réactions d'oxydation [5].

Plusieurs méthodes ont été employées pour élaborer des couches minces de CuO, telles que le dépôt l'électrodéposition [3], la pulvérisation [6], l'oxydation thermique [7], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [8], sol-gel [9] et spray pyrolyse [10]. Parmi ces méthodes, on s'intéresse à la technique spray pyrolyse dans cette étude pour élaborer des couches minces de CuO sur des substrats en verre ordinaire qui est une technique simple et peu coûteuse avec une surface de dépôt élevée.

Dans cette étude, des nanocristallines de CuO ont été synthétisées à l'aide de la méthode chimique spray pyrolyse et ont été entièrement caractérisées. L'objectif que nous sommes fixés dans ce travail est d'étudier l'influence du temps de dépôt varié entre 5 min et 20 min avec un pas de 5 sur les propriétés structurelles, optiques et électriques des films de CuO afin d'améliorer l'efficacité des cellules solaires en couche mince.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se composer, en plus de trois (03) chapitres, d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Introduction générale

- ❖ Le premier chapitre comprend une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique de l'oxyde cuivrique (CuO) et leurs principaux domaines d'applications, ainsi qu'un aperçu sur les techniques utilisées dans leurs élaborations.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la technique spray pyrolyse utilisés dans cette étude pour élaborer des films minces de CuO pur ainsi qu'une description des différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette mémoire.
- ❖ Le dernier chapitre, consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos films.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale avec quelques perspectives.

Références de l'introduction générale

- [1] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 337–343.
- [2] F. Bayansal, B. Şahin, M. Yüksel, N. Biyikli, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, Influence of coumarin as an additive on CuO nanostructures prepared by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Journal of Alloys and Compounds* 566 (2013) 78–82.
- [3] N. Mukherjee, B. Show, S.K. MAji, U. Madhu, S.K. Bhar, B.C. Mitra, G.G. Khan, A. Mondal, CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity, *Materials Letters* 65 (2011) 3248–3250.
- [4] M. Muhibbullah, M.O. Hakim, M.G.M. Choudhury, Studies on Seebeck effect in spray deposited CuO thin film on glass substrate, *Thin Solid Films* 423 (2003) 103–107.
- [5] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, U.K. Gaur, Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 307 (2014) 280–286.
- [6] J.K. Feng, H. Xia, M.O. Lai, L. Lu, Electrochemical performance of CuO nanocrystal film fabricated by room temperature sputtering, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 424–427.
- [7] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films, *Journal of Applied Physics* 77 (1995) 5422–5427.
- [8] F. Bayansal, H.A. Çetinkara, S. Kahraman, H.M. Çakmak, H.S. Güder, Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: plate-like, needle-like and network-like architectures, *Ceramics International* 38 (2012) 1859–1866.
- [9] S. Das, S. Majumdar, S. Giri, Room temperature weak ferromagnetism and magnetoconductance in functional CuO film, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10775–10779.

Références de l'introduction générale

[10] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Use of low temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells, *Thin Solid Films* 474 (2005) 133–140.

Chapitre I :

Généralités sur les

oxydes de Cuivre

I.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs), dont l'oxyde de cuivre fait partie. Par la suite nous donnerons une description des quelques applications et nous terminerons notre chapitre par les différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

I.2. Oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Historiquement, les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de Bädeker

[1-2]. Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde de cadmium (CdO). L'oxyde de cadmium avait les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Si quelques sources éparses mentionnent de tels matériaux depuis lors, il a fallu attendre les années 90 pour que véritablement, un essor soit constaté, ainsi que la montre la figure I.1. La quantité de publication croît exponentiellement depuis les années 80. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010, et au rythme actuel, nous pouvons extrapoler que leur nombre sera environ le double pour la décennie 2011-2020 par rapport à la décennie 2001-2010, montrant l'intérêt grandissant de ce type de matériaux [1].

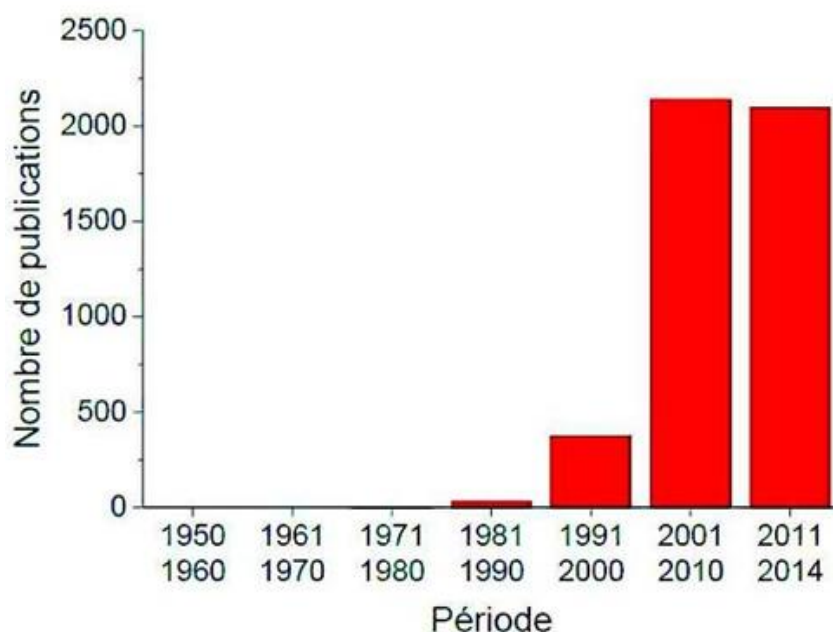


Figure I.1 : Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO [1].

I.2.1. Définition d'un matériau TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [3]. Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e. sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [4]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ». Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [5].

I.2.2. Type des TCOs

Il y a deux types de TCO par rapport à la polarité de porteurs de charge. Les TCOs sont de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons et lorsque les porteurs de charge sont des trous, les TCOs sont dites de "type p". À ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tels que In_2O_3 , SnO_2 ou ZnO , et leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (FTO) ou encore $\text{ZnO} : \text{Al}$ (AZO). Ces matériaux sont tous de type n [6].

Les TCOs de type p sont relativement rares, les meilleurs entre eux ont des performances significativement inférieures à celle des TCOs de type n, notamment niveau de la résistivité. Ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et des

composés mixtes dérivés, surtout la phase Delafossite CuMO_2 (où $M = \text{Al, Ga, In, Y, Sc}$) ou des phases mixtes telles que SrCu_2O_2 (SCO) [7].

I.3. Les oxydes de cuivre

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I et à l'état d'oxydation II du cuivre sont la Cuprite Cu_2O et la Ténorite CuO , respectivement. Ces deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite de 1.2 eV [8] pour le Cu_2O et 2.17 eV [9] pour CuO et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs d'applications technologiques. Notons qu'il existe également une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramélaconite (Cu_4O_3) c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de CuO et Cu_2O . D'après la littérature, cet oxyde est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite variée entre 1 et 2 eV mais cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [10].

I.3.1. Cuprite (Cu_2O)

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure II.2). La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique) la figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC à la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et des ions O^{2-} situés sur la maille CC à la position $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [11].

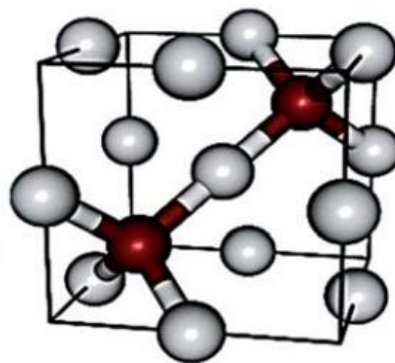


Figure I.2 : Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre Cu_2O , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [10].

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel d'haltères O-Cu-O. Les caractéristiques cristallographiques de Cu_2O sont résumées dans le tableau suivant :

Structure	Cubique
Groupe d'espace	Pn-3m
Paramètre de maille (Å)	a=b=c=4.2696
Volume de la maille (Å ³)	77.83
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.849
Masse volumique (g/cm ³)	6.106

Tableau I.1 : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite Cu₂O [12].

I.3.1.2. Propriétés électriques

La conductivité électrique et la densité des porteurs de charge (trous) de Cu₂O varient avec la densité des lacunes de cuivre V_{Cu}, qui agit comme des accepteurs superficiels. Young et al. ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu₂O, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu₂O [13]. Une étude similaire par Gopalakrishna et al. a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de cet oxyde après le recuit [14]. Egalement, Liao et al. ont montré que les nanotubes de Cu₂O ont une mobilité élevée (> 95 cm² V⁻¹), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [15].

I.3.1.3. Propriétés optique

Le Cu₂O a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le début des années 1910. Sa large bande interdite de 2,13 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. 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 [16].

En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque [17] et l'électronique transparente [18], avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

I.3.2. Ténorite (CuO)

I.3.2.1. Propriétés cristallographique et physiques

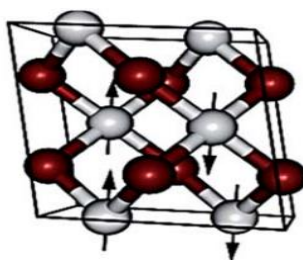


Figure I.3 : Structure cristallographique de CuO, en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [10].

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe spatial C2/c, chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.3).

CuO est un semi-conducteur naturellement de type p et il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0.60 μB . CuO a des propriétés similaires à celles des cuprates supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O. le tableau suivant présente quelques propriétés cristallographiques et physiques de CuO.

Structure	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille(Å)	a=4.69 Å b=3.42 Å c=5.13 Å
Volume de la maille (Å ³)	81.12
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.96
Masse volumique (g/cm ³)	6.51

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite CuO [12].

I.3.2.2. Propriétés électriques

Généralement, l'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une faible conductivité est également un matériau antiferromagnétique avec un moment B [19]. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont un magnétique local de 0.60 été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1.0 à 107 $\Omega \cdot \text{cm}$ [20]. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ [21] et 0.5-5 $\Omega \cdot \text{cm}$ [22], respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

I.3.2.3. Propriétés optique

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type p en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 à 2 eV [23]. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1.9 et 3 selon la méthode de dépôt.

I.3.3. Formation des oxydes de cuivre

I.3.3.1. A base de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO), selon les réactions chimiques suivantes [24]:



Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc.... La figure I.4 représente le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle d'état

(DFT) à l'équilibre ainsi que le domaine de l'existence de chaque élément selon les conditions d'élaboration.

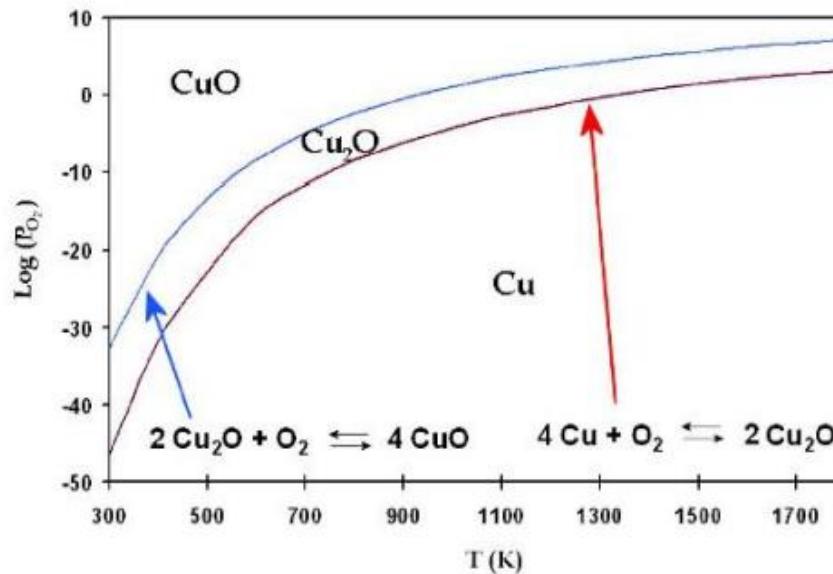


Figure I.4 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [24].

I.3.3.2. Oxydation du cuivre en Cu₂O

Le cuivre s'oxyde en Cu₂O sous air entre 170 et 200 °C [25-27]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [28]. Lorsque le cuivre s'oxyde en Cu₂O, il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux. L'oxydation de Cu en Cu₂O se fait en plusieurs étapes [29] :

- ❖ La première étape est celle de la nucléation qui peut être divisée en quatre périodes, la période d'incubation correspond à la dissolution de l'oxygène gazeux à la surface des particules de cuivre. Au cours de la seconde période, des germes d'oxyde apparaissent sur la surface du métal, isolés les uns des autres. Ils sont localisés au niveau des imperfections du métal, notamment au niveau des dislocations. Les différents germes d'oxyde s'étendent ensuite latéralement, jusqu'à se rejoindre et former un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur.
- ❖ La deuxième étape est la formation d'un film mince d'oxyde d'une épaisseur pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres. Sous de faibles pressions d'oxygène et à basse température, l'oxydation plus poussée du cuivre métallique est

pratiquement négligeable car elle s'effectue avec une vitesse extrêmement faible. Pour des températures supérieures à 200°C, l'épaisseur de la couche atteint rapidement quelques centaines de nanomètres suivant une loi cubique de la forme $e^3 = k.t$, où e est l'épaisseur de la couche, t le temps d'exposition à l'atmosphère oxydante et k une constante de vitesse d'oxydation fonction de la température et de la pression en oxygène.

I.3.3.3 Oxydation du Cu_2O en CuO

Le CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300 °C [26-27]. Le CuO se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO (Figure I.5). Il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de ΔG^0 (Figure I.5) [29]. Les seuls systèmes observables sont donc le cuivre et le Cu_2O , et le Cu_2O avec le CuO .

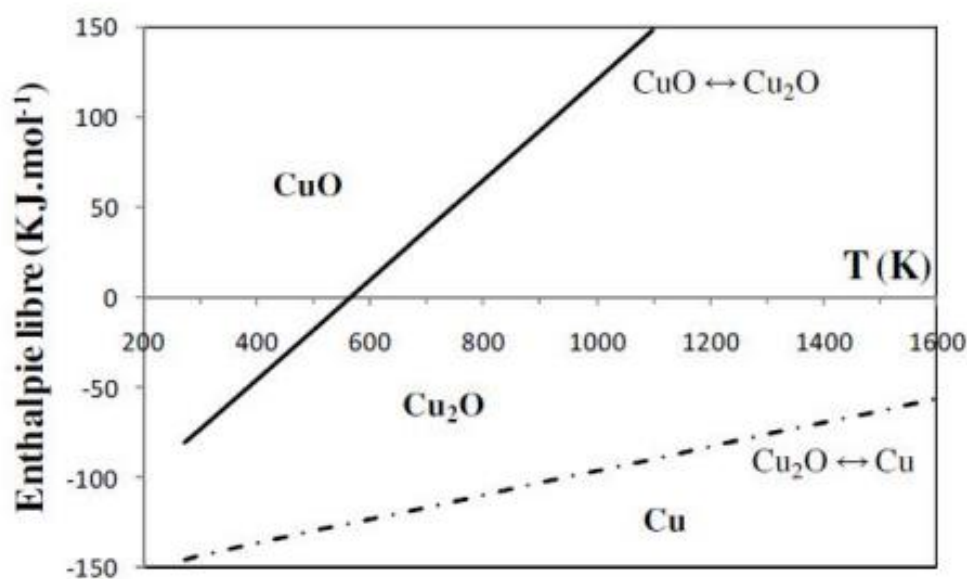


Figure I.5 : Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température [29].

Le cuivre dans l'air devrait donc s'oxyder complètement à température ambiante (300 K) sous $P(\text{O}_2) = 0.2$ atm si la cinétique n'intervenait pas. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux aspects cinétiques de l'oxydation comme par exemple la taille des particules de cuivre. En effet, la cinétique de réaction d'oxydation est d'autant plus rapide que la taille des particules de cuivre est petite [30-31].

I.4. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO

I.4.1. Définition d'une couche mince

Par principe, 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 varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm ". Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques (Figure I.6).

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites 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 bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.



Figure I.6 : Couche mince.

I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Tous les procédés d'élaboration de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- Condensation sur ce même substrat : la nucléation, coalescence puis la croissance.

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante :

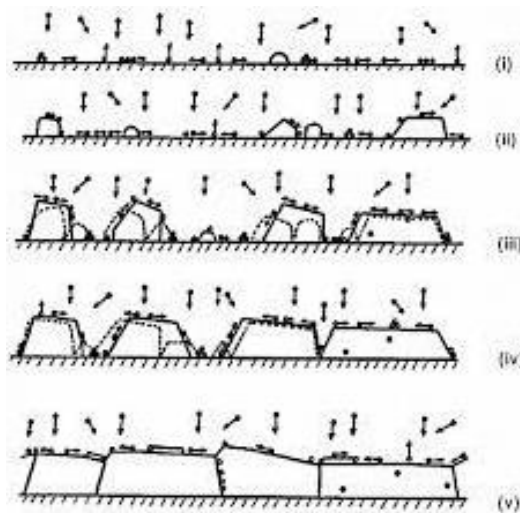


Figure I.7 : Etapes de formation et croissance d'une couche mince.

a. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei ou îlots, sont instables et tendent à se désorber [32].

Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi [33].

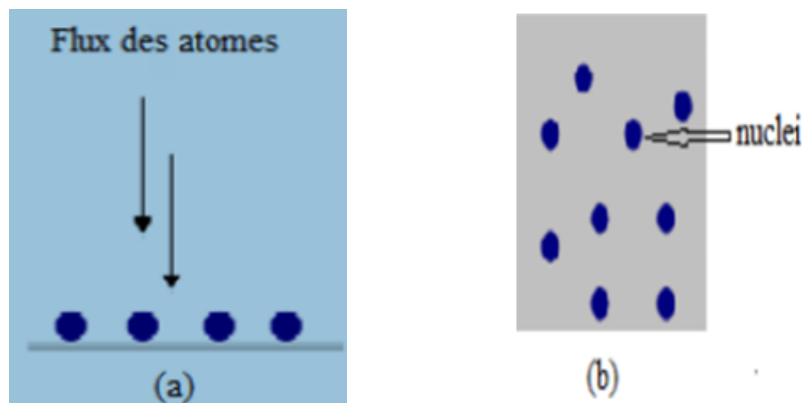


Figure I.8 : Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [34].

b. La coalescence

Les nucleus croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nucleus aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats [32-35].



Figure I.9 : Schéma qui représente la coalescence des couches minces.

c. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [34-35].

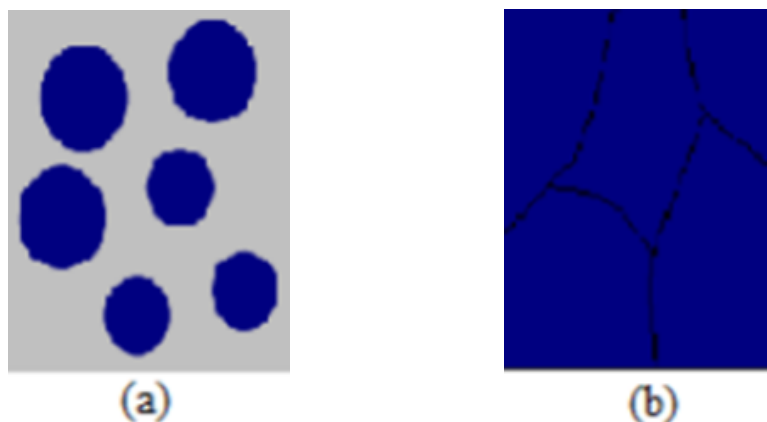


Figure I.10 : la croissance des couches minces. (a): étape après coalescence. (b) : la croissance.

I.4.3. Techniques de dépôt

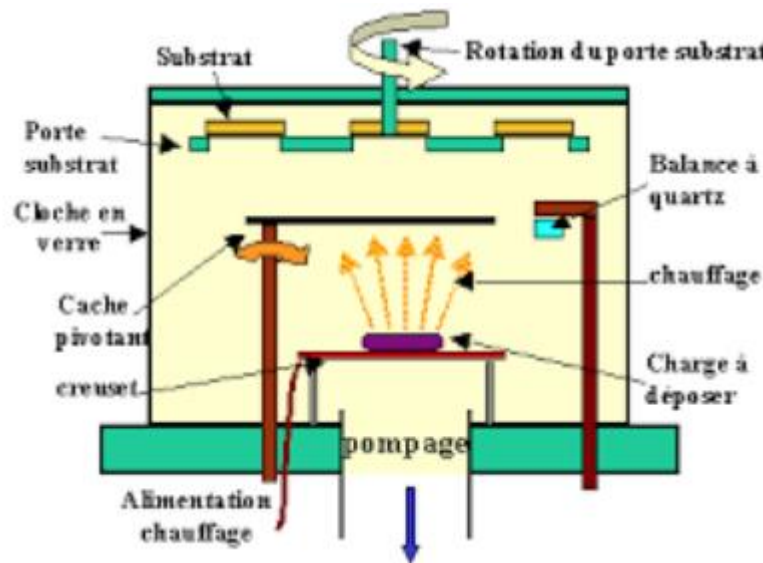


Figure I.11 : Techniques de dépôt des couches minces.

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de la couche mince qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physique (Figure I.11). Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur, pour les méthodes physiques on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes l'évaporation, l'ablation laser. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante.

I.4.3.1. Les méthodes physiques

a. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

L'ablation laser pulsé ou Pulsed Laser Deposition (PLD) est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD), qui consiste à focaliser un laser de haute puissance sur une cible contenant les espèces chimiques du matériau à déposer (voir la figure I.12). La cible et le substrat sont situés dans un bâti sous vide ou sous atmosphère réactive comme O_2 . Cette technique permet d'obtenir des dépôts amorphes, polycristallins, texturés, ou épitaxiés. Dans ce dernier cas, la PLD est communément dénommée Laser-MBE en référence à la technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular-Beam Epitaxy). Un des grands avantages de la PLD est la possibilité d'exploration rapide de nouveaux matériaux, du fait de faibles contraintes sur la taille et la qualité de la cible de départ, et du faible nombre de paramètres à optimiser.

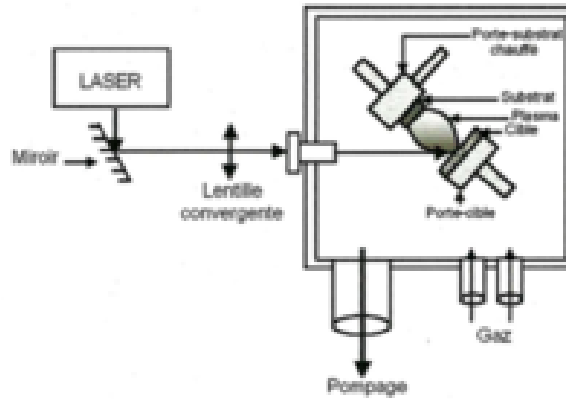


Figure I.12 : Image de dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).

b. Evaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (Figure I.13). Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et pour ainsi former une couche sur le substrat.

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires.

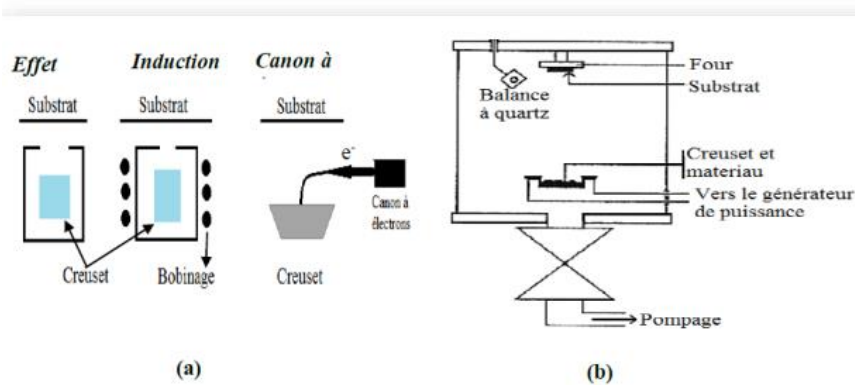


Figure I.13 : (a) Méthodes d'évaporation, (b) Bâti de dépôt par évaporation thermique [36].

c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage (Figure I.14). Les

sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

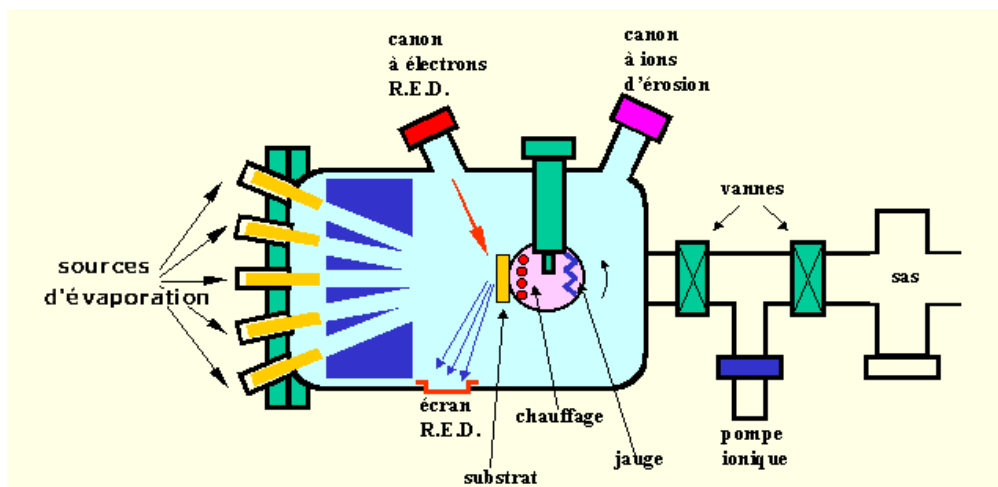


Figure I.14 : Image d'épitaxie par jets moléculaires (MBE).

Ce système ultravide, 10^{-10} Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance.

d. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent de déposer sur un substrat comme illustré dans la figure I.15. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression. En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive.

Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C).

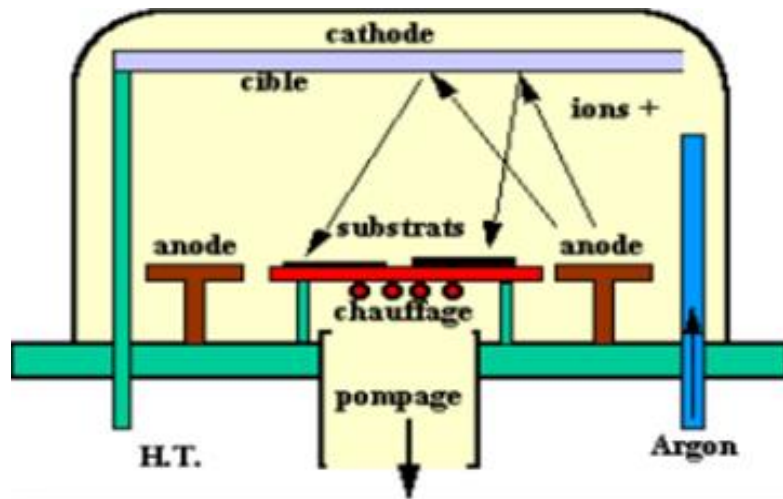


Figure I.15 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [37].

I.4.3.2. Les méthodes chimiques

a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

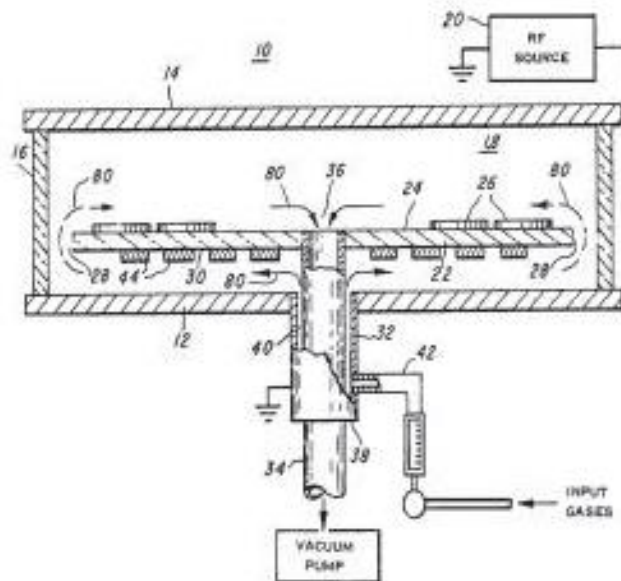


Figure I.16 : Image de la méthode de Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé qui permet de déposer par épitaxie des films de matières solides à la surface d'un substrat durant la phase vapeur d'une réaction chimique contrôlée (voir la figure I.16). Cette technique, aussi appelée dépôt de film ou couche mince, est utilisée principalement en électronique, en optoélectronique, en catalyse et dans les applications énergétiques, telles que les semi-conducteurs, la préparation de plaquettes de silicium et les cellules solaires imprimables.

Le CVD est une méthode rapide et polyvalente de support de la croissance des films, permettant de générer des revêtements purs d'épaisseur uniforme et de porosité contrôlée, même sur les surfaces complexes ou profilées. De plus, il est possible d'appliquer le CVD de manière sélective et sur de grandes zones, sur les substrats à motifs. Le CVD constitue une méthode de croissance transposable, contrôlable et rentable pour la synthèse ascendante de matériaux bidimensionnels ou de films minces du type métaux (silicium, tungstène, par exemple), carbone (graphène, diamant notamment), arséniures, carbures, nitrures, oxydes, et dichalcogénures de métaux de transition (TMDC pour transition metal dichalcogenide). La synthèse de films minces bien ordonnés nécessite des précurseurs métalliques de grande pureté (organométalliques, halogénures, alkyles, alcoxydes et cétonates).

b. Dépôt par spray

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Dans ce travail nous avons utilisé cette technique pour déposer nos films.

L'équipement typique du spray se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray.

Le dépôt de couches minces par la technique spray se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface comme le montre la figure suivante.

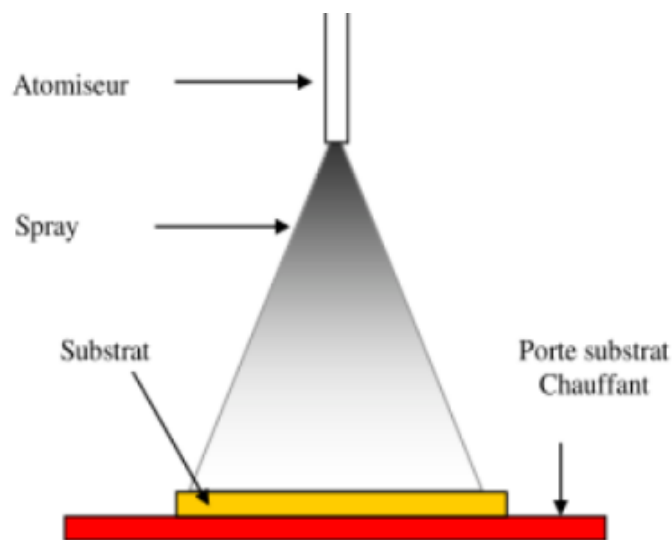


Figure I.17 : Image de la technique spray pyrolyse [38].

I.5. Les applications de CuO

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface.

I.5.1. Cellules solaires

La cellule solaire, le PV photovoltaïque ou les cellules photovoltaïques (Figure I.18). À travers elle, les rayons du soleil sont convertis directement en électricité, en utilisant une technologie à l'état solide dans lequel les cellules en silicium (sable) sont utilisées sur le sol. Plusieurs autres matériaux sont utilisés dans les cellules solaires, mais la base du silicium. En général, les matériaux de ces cellules sont soit une épaisse, comme le silicium cristallin, soit une substance non ligorale telle que le silicium amorphe A-SAI, et le cadmium (Telluride CDTE) ou (cuivre d'indium de dérénde Cuinse, ou CIS) ou des matériaux ou des matériaux repoussés comme des couches au-dessus des tranches de semi-conducteurs constituées d'arséniure (arséniure de gallium GAAS), Ses énergies sont une forme d'énergie bénigne et propre. Parce qu'il n'entraîne pas de déchets pollués, de bruit, de rayonnement, ni même de besoin de carburant. Parce que ces photocellules fonctionnent en silence. Mais son coût initial est élevé par rapport aux autres sources d'énergie. Et les cellules solaires génèrent de l'électricité continue et directe (comme c'est le cas dans les batteries liquides et sèches normales).



Figure I.18 : Image d'une cellule solaire.

L'intensité de son courant dépend de la luminosité et du niveau d'ensoleillement et de l'efficacité de la cellule photovoltaïque elle-même. Ces cellules solaires peuvent fournir des centaines de volts de courant continu si ces cellules sont connectées en série. La tension résultante peut également être stockée dans des batteries au plomb ou alcalines au

nickel et au cadmium. Le courant continu peut être converti en courant alternatif par des onduleurs pour l'utilisation et la gestion d'appareils électroménagers et industriels normaux.

I.5.1.a. Cellules solaires à base de CuO

Les technologies cristallines à base de CuO (multicristallin et monocristallin) sont de loin les plus utilisées aujourd'hui mais les technologies "couches minces", en particulier CIS et CdTe se développent de plus en plus sur le marché. D'autres filières basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, encore à leur balbutiements, promettent un bel avenir à l'énergie photovoltaïque.

La cellule solaire, élément unitaire d'un module photovoltaïque, est aussi l'élément actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque. Celui-ci permet au matériau de cellule de capter l'énergie lumineuse (photons) et de la transformer en énergie électrique caractérisée par un déplacement de charges, positives et négatives.

La caractéristique commune à toutes les technologies photovoltaïques est la mise en présence dans le matériau de la cellule d'un donneur et d'un accepteur d'électrons pour permettre ce déplacement de charges. Une fois transféré dans un circuit électrique extérieur, celui-ci prend la forme d'un courant électrique continu

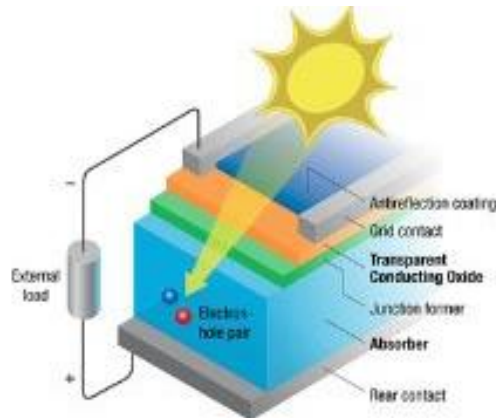


Figure I.19 : La cellule solaire

I.5.2. Capteur de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux (Figure I.20). D'une manière générale, un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur :

1/ L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse.

2/ Le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique)



Figure I.20 : Image d'un capteur de gaz.

I.5.2.a. Capteur de gaz à base de CuO

L'objectif de ce travail est l'étude et la modélisation d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur de type p à base CuO. Pour cela, des couches minces de CuO ont été élaborées à partir de deux techniques différentes : la pulvérisation cathodique réactive magnétron radio-fréquence et l'oxydation thermique des couches minces de cuivre déposées par évaporation thermique sous vide. Différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour évaluer les propriétés des couches minces obtenues en vue de les optimiser pour l'application en capteur.

I.6. Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les TCOs et plus particulièrement l'oxyde de cuivre, nous avons fait une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces suivies par des notions générales sur les couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre.

I.7. Références du chapitre I

- [1] L. Bergerot, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2015.
- [2] K. Bädeker, À propos de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de certains composés de métaux lourds, *Ann. Phys.* 327 (1907) 7496766.
- [3] B.S. Jeong, Conductivité dans des films de TiO₂ anatase transparents épitaxiés par dépôt réactif par pulvérisation cathodique, *J. Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275.
- [4] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, 2009.
- [5] O. Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Mémoire de Magister, Université Tizi-Ouzou, 2011.
- [6] N. Ziani, Effet de l'épaisseur de la couche antireflet a base d'un TCO sur les cellules solaires a hétérojonction a base de silicium, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [7] N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh, L. Y. Khomenkova, I.V. Kushnirenko, I.V. Markevich, Nanofils d'oxyde de zinc déposés sur des plaques chauffantes polymères pour capteurs de gaz de faible puissance, *J. Lumin.*, 102 (2003) 733.
- [8] K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama, J. Kakuta, Etude dynamique de l'état d'oxydation du cuivre au cours de l'oxydation du monoxyde de carbone sur CuO et Cu₂O en poudre, 187 (1999) 123.
- [9] K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, C. Ronning, Semi-conducteurs binaires à oxyde de cuivre : des matériaux vers les dispositifs, *Phys. Status Solidi B*, 249 (2012) 1487.
- [10] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger. Structure de bande et stabilité de phase des oxydes de cuivre Cu₂O, CuO et Cu₄O₃, *Physical Review B*, 87 (2013) 115111.
- [11] S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2015.

Références du chapitre I

- [12] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, Une étude de l'énergie de surface et de la transmission optique de couches minces d'oxyde de cuivre préparées par pulvérisation magnétron réactive, *Acta Materialia*, 53 (2005) 5151.
- [13] A.P. Young, C.M. Schwartz, Conductivité électrique et puissance thermoélectrique de Cu_2O , *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 249.
- [14] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, Effet du recuit sur les propriétés des couches minces nanostructurées de CuO pour une meilleure sensibilité à l'éthanol, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 7685.
- [15] L. Liao, B. Yan, Y.F. Hao, G.Z. Xing, J.P. Liu, B.C. Zhao, Z.X. Shen, T. Wu, L. Wang, J.T.L. Thong, C.M. Li, W. Huang, T. Yu, Stabilité électromécanique de l'élastomère diélectrique, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 113106.
- [16] S. Laidoudi, Dispositifs SAW à ondes acoustiques de surface à faible perte basés sur des couches minces $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Y}, \text{Sc}$), Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1, 2016.
- [17] Y. Luo, L. Wang, Y. Zou, X. Sheng, L. Chang, D. Yang, Electrochem. Cu_2O déposé électrochimiquement sur des réseaux de nanotiges de TiO_2 pour une application photovoltaïque, *Solid State Lett.*, 15 (2012) H34.
- [18] D.W. Nam, I.T. Cho, J.H. Lee, E.S. Cho, J. Sohn, S.H. Song, H.I. Kwon, Nanocapsules polymères sensibles aux solvants à perméabilité contrôlée : encapsulation et libération d'un colorant fluorescent par gonflement et dégonflement, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 30 (2012) 0605.
- [19] Wu DX, Zhang QM, Tao M. Etude de l'oxyde cuivrique : structure électronique et défauts ponctuels natifs, *Phys Rev B: Condens Matter*, 73 (2006) 235206.
- [20] A. Ghosh, D. Chakravorty, Conduction AC dans les verres semi-conducteurs $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, *J. Phys. Condens. Matter*, 24 (1990) 931.
- [21] A. Cruccolini, R. Narducci, R. Palombari, Effets d'adsorption de gaz sur la conductivité de surface de CuO non stoechiométrique, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 227.
- [22] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, Une étude de l'énergie de surface et de la transmission optique de couches minces d'oxyde de cuivre préparées par pulvérisation magnétron réactive, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151.
- [23] Dangxin Wu and Qiming Zhang, Etude de l'oxyde cuivrique : structure électronique et défauts ponctuels natifs, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235206.
- [24] A. Bejaoui, Modélisation d'un capteur de gaz résistif de type p en présence d'un gaz réducteur, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille, 2013.

Références du chapitre I

- [25] M. O'Keeffe, F.S. Stone, La magnétochimie et la stoechiométrie du système cuivre-oxygène, The Royal Society, (1962) 501.
- [26] J. Li, J.W. Mayer, Oxydation et protection en couches minces de cuivre et d'alliage de cuivre, J. Appl. Phys., 70 (1991) 2820.
- [27] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, Etudes en microscopie à force atomique et spectroscopie Raman sur l'oxydation de couches minces de Cu, J. Appl. Phys., 77 (1995) 5422.
- [28] K. Hauffe, Werkst. Korros., 16 (1965) 791. Zum Mechanismus der Metalloxydation bei hohen Temperaturen. Mémoire de fin d'étude , THÈME : Electrodeposition et caractérisation des couches minces d'oxyde cuivrique CuO , Année Universitaire : 2016/2017 ,MCB Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj.
- [29] J. Rocchi, Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliqués (INSA) Lyon, 2005.
- [30] E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, L'effet de la microstructure sur l'oxydation des alliages sulfure-métal de cuivre et de nickel, Defect and Diffusion Forum, 312 315 (2011) 306.
- [31] Z.Y. Li, Y.C. Zhai, M. Pang, Effet de la taille des particules sur le paramètre cinétique de la réaction d'oxydation des poudres de Cu₂O, Adv. Mater., 284 286 (2011) 726.
- [32] Zohra Brahmi, Elaboration et caractérisation des couches minces CIS déposé par la Technique électrodeposition, Mémoire de Master, Université de El-Oued, 2016.
- [33] Kenza Kamli, Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2017.
- [34] Achour Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaires, Mémoire de Magister, Université El-Oued, 2013.
- [35] Hafdallah Abdelkader, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2007.
- [36] Somia Gattal, Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂, Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2016.
- [37] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés Des couches minces d'oxyde d'Indium (In₂O₃) par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2012.

Références du chapitre I

[38] KENZA Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimiques des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.

Chapitre II :
Méthode de dépôt
et techniques de
caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de l'oxyde de cuivre (CuO) pour différents temps de dépôt (5 min, 10 min, 15 min et 20 min) par la méthode de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques de caractérisation tels que : structurale (diffraction des rayons X), optique (UV-visible) et électrique (l'effet Hall).

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal de la technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaborée [1]. L'objectif de notre étude est la réalisation des dépôts à base de CuO homogènes et uniformes par l'utilisation de spray pyrolyse et voir l'effet de temps de dépôt sur la qualité des couches minces élaborées.

II.2.1. Préparation des solutions

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$
Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	450 °C
Débit de la solution	2 ml/min
Débit de l'air	3 bar
Distance porte substrat-atomiseur	25 cm
Temps de dépôt	5 min, 10 min, 15 min et 20 min

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différents temps de dépôt (différentes épaisseurs), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.2 mol/litre et la température du substrat = 450 °C (voir le tableau II.1).

Acétate de cuivre

Nom: Acétate de cuivre

Apparence : vert à bleu-vert

La formule moléculaire : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : $181.634 \pm 0.008 \text{ g/mol}$

État physique : Solide

Température de fusion : $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

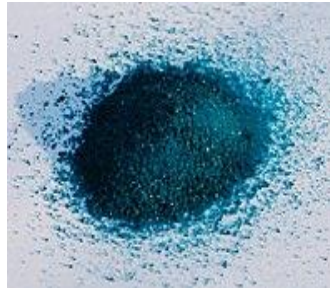


Figure II.1 : Image de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière.

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurales, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est faite juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat, après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisse.

✚ " **Spray** " est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

✚ "**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

Les principaux éléments du montage sont (figure II.2) :

Un compresseur qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 3 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

Une enceinte est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes.

L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

Un thermomètre qui permet de mesurer la température.

Un thermorégulateur qui permet de fixer la température de travail.

Une porte substrat qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

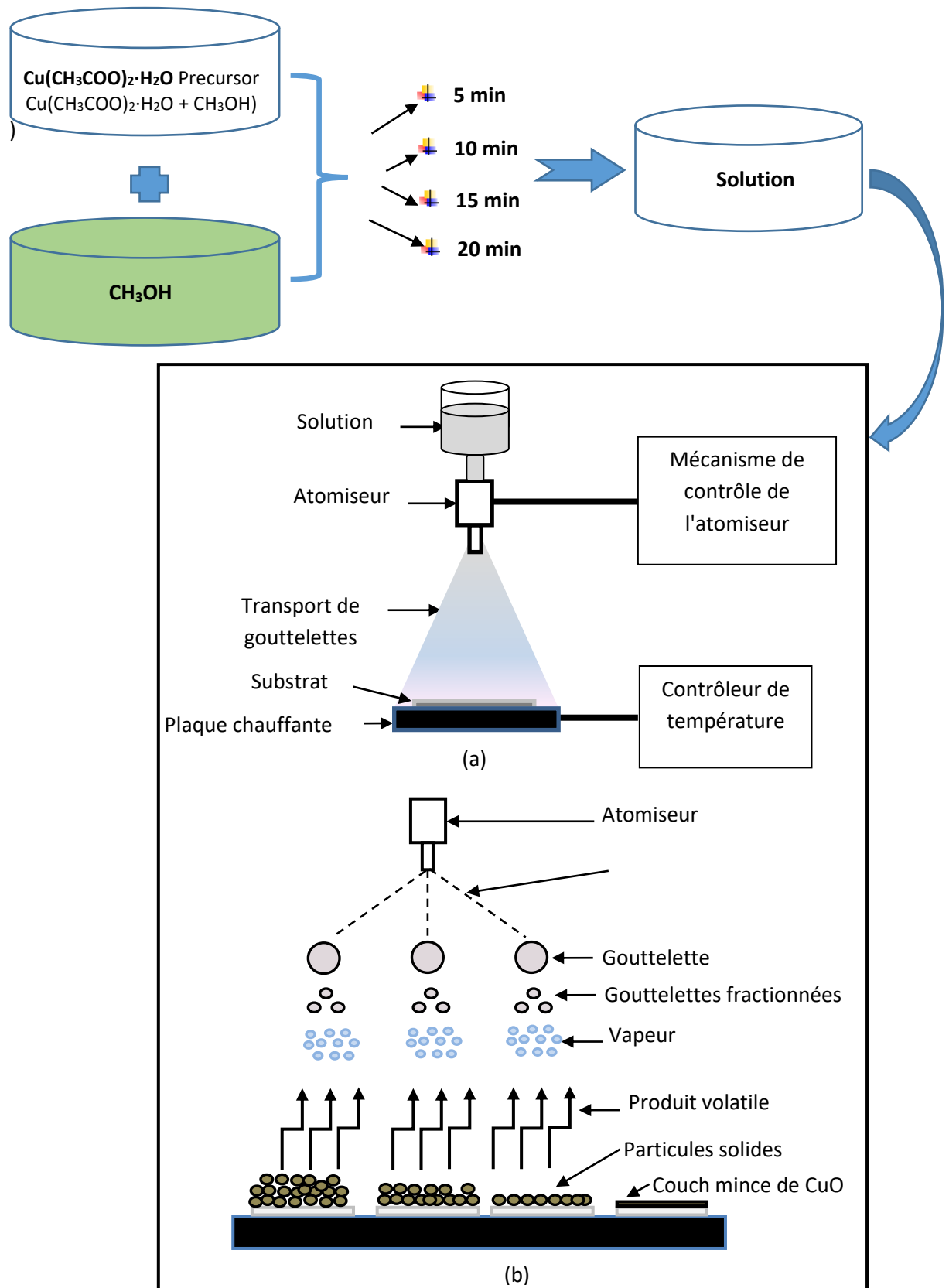


Figure II.2 : Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration de nos films est de type Holmarc.

II.2.3.a. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [1]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.2).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [1].

- (a) changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme ci-dessus résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour élaborer nos films.

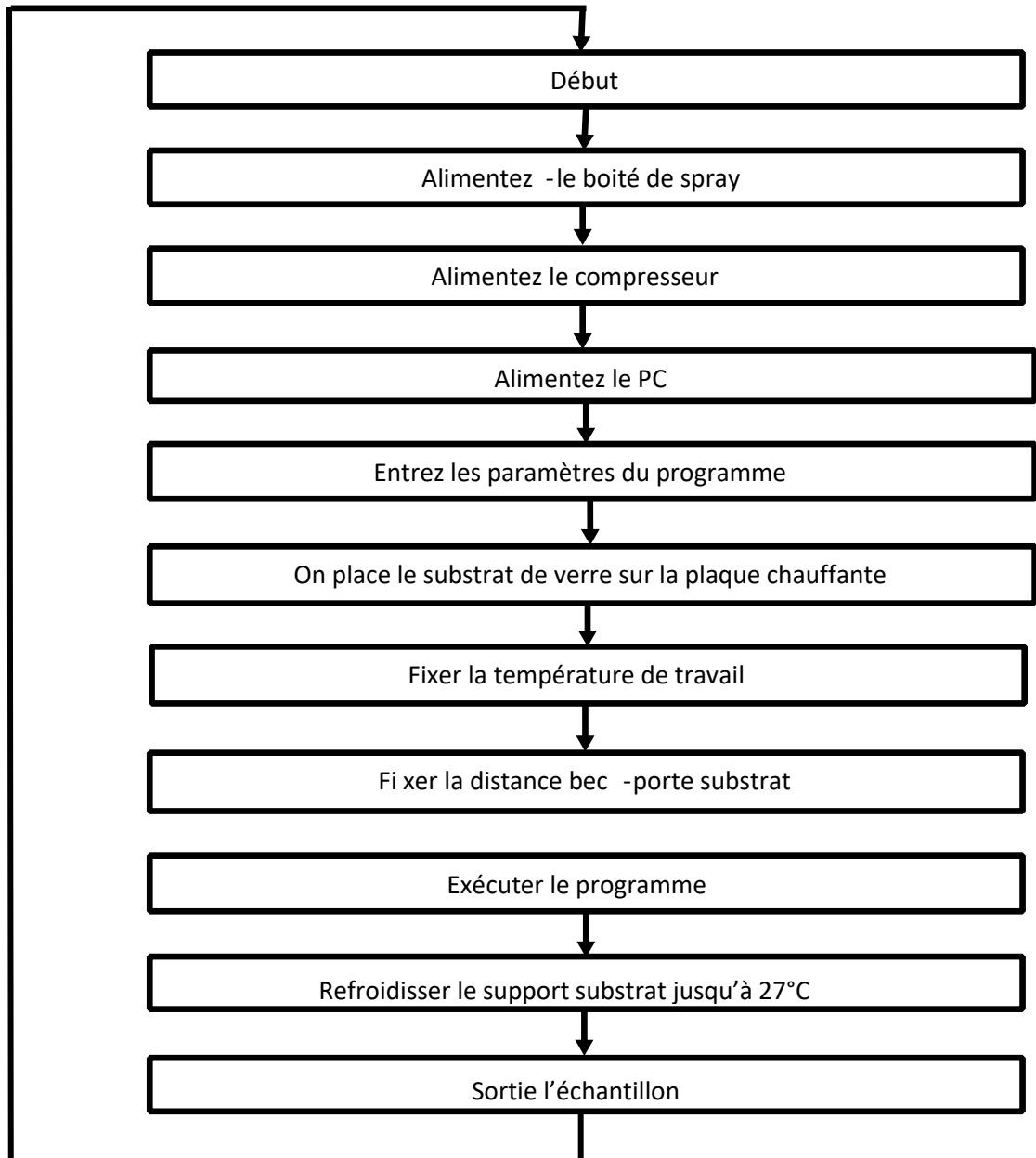


Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0.1-10 Å].

Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié

par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.

II.3.1.1.a. Principe de fonctionnement du diffractomètre

Un faisceau monochromatique incident de rayons X est focalisé sur l'échantillon à caractériser. Il ne peut y avoir de phénomène de diffraction, que lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est du même ordre de grandeur que les distances inter réticulaires (distances entre les plans réticulaires de la même famille, définies par les indices de Miller (hkl) dans un réseau cristallin).

Pour avoir des interférences constructives à partir du faisceau diffracté, le facteur de structure doit être maximal, cette condition de diffraction illustrée dans la figure II.5, peut être expliquée de la façon suivante : lorsque deux faisceaux de longueur d'onde λ sont réfléchis par des plans atomiques d'une même famille (hkl) de distance inter réticulaire d_{hkl} , il n'y a d'interférences constructives et donc de diffraction que si la différence de chemin parcouru par les deux faisceaux est égale à $n\lambda$, où n est un entier supérieur ou égal à 1. Cette différence de marche (différence de chemin), représentée en rouge et vert sur la figure II.5, est égale à $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, ce qui conduit à la loi de Bragg :

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

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du réseau cristallin, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon (en radian).

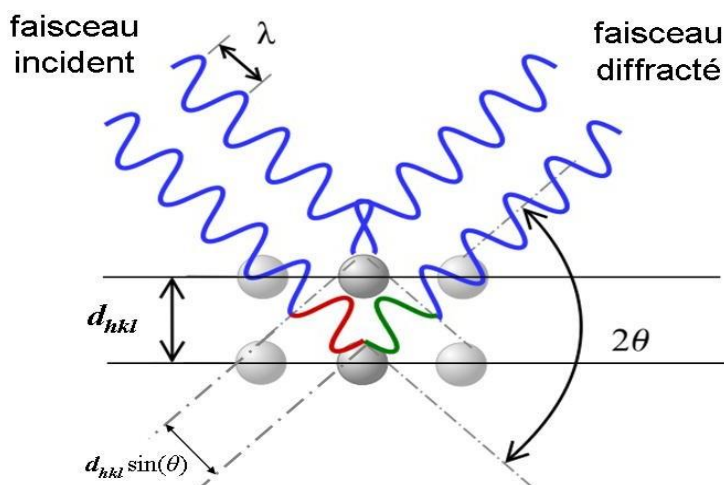


Figure II.4 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

En connaissant λ et en mesurant θ , on peut déterminer les distances inter-réticulaires à partir de l'équation (II.1), mais il est difficile d'indexer les plans (hkl) sans informations supplémentaires. Dans notre étude, nous avons travaillé sur des phases d'oxyde de cuivre dont les paramètres de maille sont connus, ce qui nous a aidés à indexer les plans (hkl) des phases examinées.

Lors des mesures, une fois que la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée (apparition d'un ou plusieurs pics de diffraction). Ces pics de diffraction observés sont par la suite comparés aux fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) de l'JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data), afin d'identifier les phases. Une fois que le composé est identifié, on peut évaluer la taille moyenne des cristallites (d) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ et à l'aide de la formule de Debye Scherrer 64,65.

$$d = 0.9 \lambda / B \cos (\theta) \dots\dots\dots (II.2)$$

II.3.1.1.b. Composition du diffractomètre

Les études par diffraction des rayons X sont assurées grâce à un diffractomètre « Philips X'Pert MPD ». La source des rayons X utilisée est un tube constitué d'une anode de cuivre refroidi par circulation d'eau, et d'un filament de tungstène, ce filament émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode, sous l'effet d'une haute tension. L'interaction entre les électrons et l'anode produit un spectre continu de rayons X et des raies caractéristiques du Cu. Ce faisceau incident de rayons X est ensuite filtré par un film en nickel qui ne laisse passer que deux raies prépondérantes du cuivre $K\alpha_1$ (1.5406 Å) et $K\alpha_2$ (1.5443 Å).

Le diffractomètre est équipé de trois supports porte-échantillons :

- Le "spinner", permet d'analyser des poudres ou des plaques à la température ambiante.
- Une chambre sous vide "TTK 450", qui se substitue au spinner devant le faisceau et permet d'effectuer une analyse des échantillons lors des traitements en température jusqu'à 450 °C.
- Une chambre sous vide "HTK 1200", où des analyses de diffraction en température atteignant jusqu'à 1200 °C peuvent être réalisées.
- Les spectres de diffraction ont été enregistrés dans un domaine angulaire en 2θ de 20° à 60° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 min au total.

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.6, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, 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, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [1].

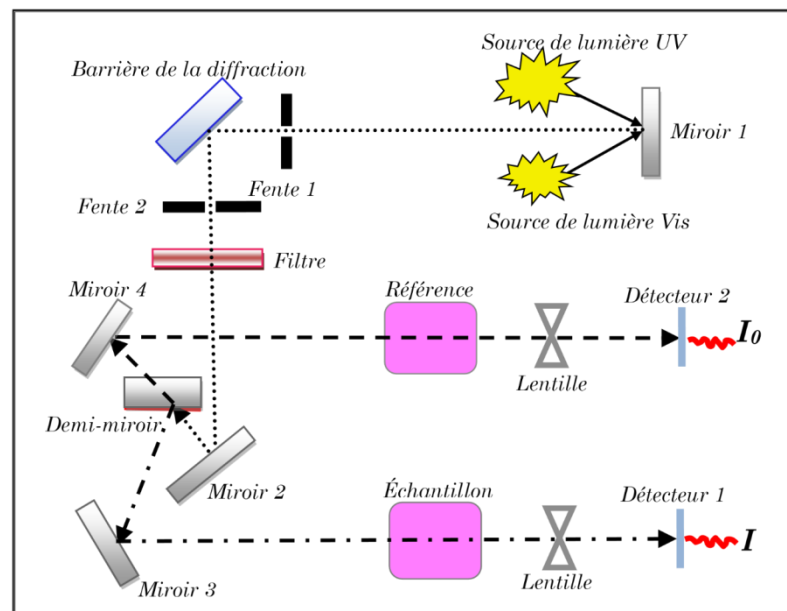


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [1].

II.3.2.a. Les spectres de transmittance

Le coefficient transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [1].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CuO non dopée et dopées Co, ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

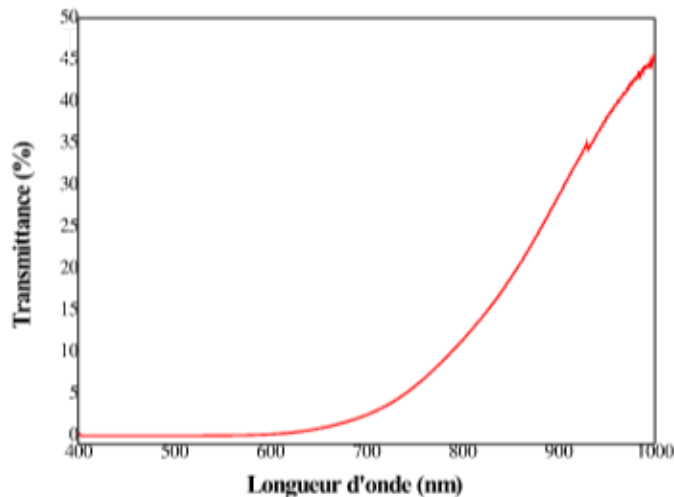


Figure II.6 : Le spectre de transmission d’une couche mince du CuO pour un temps de dépôt = 10 min.

1. Coefficient d’absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [4]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (II.3)$$

Où d est l’épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) du matériau et d’extinction (sans unité) sont donnés [5].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (II.4)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l’absorption de la couche, alors qu’en fait une partie de la lumière incidente n’est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d’autant moins valable que l’épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

2. Gap optique

Se déduit à partir de la courbe d’absorption $\alpha(\lambda)$ qui est obtenue de transmission T, selon l’équation de Beer-Lambert [6]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \dots\dots\dots (II.5)$$

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln(100/T(\%)) \dots\dots\dots (II.6)$$

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

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

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots (II.7)$$

$$h\nu = 12400/(\lambda) (A^0) \dots\dots\dots (II.8)$$

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

En balayant tout le domaine d'énergie, le tracé de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E = h\nu$), et par la méthode d'extrapolation, l'intersection de la tangente avec l'axe des X (c'est-à-dire pour $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$) [7], représente le gap optique (E_g).

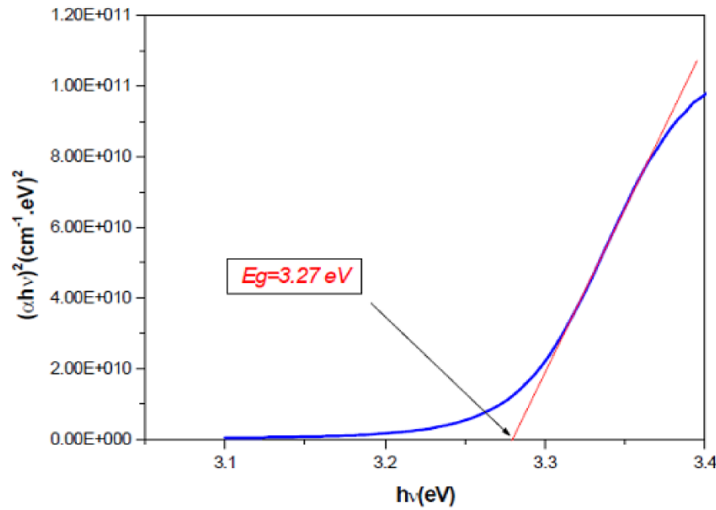


Figure II.7: Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc.

3. Energie d'Urbach (désordre, E_U)

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [8]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu / E_U) \dots\dots\dots (II.9)$$

Où α_0 : Constante.

On peut accéder la valeur de E_U comme l'exemple de la figure II.9 :

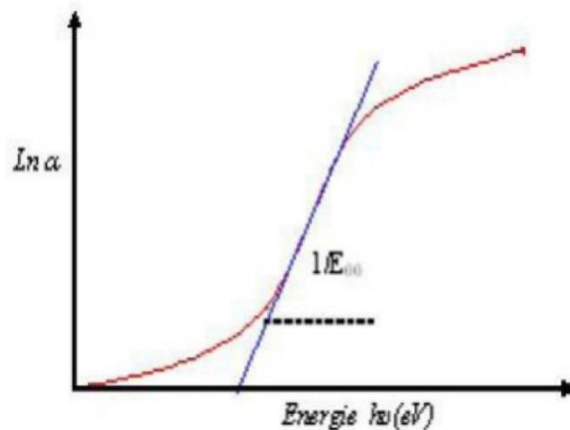


Figure II.8 : Détermination de l'énergie d'Urbach.

II.3.3. Mesure électrique par Effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité (ρ), la mobilité (μ) et la concentration volumique des porteurs de charges (n), ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall.

L'appareil employé dans cette étude est le modèle HMS 3000 [9]. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [10] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure II.10). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique RS résulte de ces mesures. Le schéma de la figure II.10 représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts. Pour des contacts difficiles entre l'échantillon et les pointes métalliques, une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact.

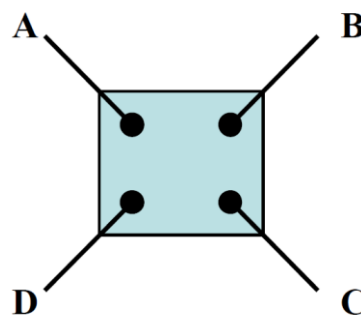


Figure II.9 : Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{ab} , V_{ac} et V_{da}) et du point B (V_{bc} , V_{cd} et V_{bd}) appelées R_A et R_B sont calculées. D'après la méthode Van der Paw, la résistance surfacique R_S se déduit de la résolution de l'équation (II.10) en injectant les valeurs de R_A et R_B [10]:

$$\exp(-\pi R_A / R_S) + \exp(-\pi R_B / R_S) = 1 \dots\dots\dots (II.10)$$

En connaissant l'épaisseur e de notre dépôt, on en déduit la résistivité selon la relation :

$$\rho = R_S \cdot e \dots\dots\dots (II.11)$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs nS (cm^{-2}) est calculée avec la relation (II.12). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot U_H \cdot y} \dots\dots\dots (II.12)$$

Où : I : courant injecté.

B : champ magnétique.

q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C.

U_H : la tension de Hall mesurée.

y : valeur géométrique de notre système.

La concentration de porteurs volumique nV (cm^{-3}) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur : $n_v = n_s / e$. Finalement, avec les valeurs de n_s et R_s , la mobilité des porteurs est calculée suivant la relation (II.13) déduite de la formule (I.8) :

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_S} \dots\dots\dots (II.13)$$

II.4. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description du technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de l'oxyde de cuivre (CuO), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisés pour caractériser nos films élaborés.

II.5. Références du chapitre II

- [1] Warda 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 de Constantine 1, 2013.
- [2]<https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2019/03/photon201996p43.pdf>
- [3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion_Raman
- [4] N. Guermat, W. Daranféd, I. Bouchama, N. Bouarissa, Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin film, Journal of Molecular Structure 1225 (2021) 129134.
- [5] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis, Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism 05 (2021) 873-880.
- [6] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparés par Spray ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri (2015).
- [7] D. Allouane, Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques, mémoire de Magister, Université Larbi Ben Mhidi-Oum Elbouaghi (2010).
- [8] A. Gahtar, 'Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique', Mémoire de Magister, Centre Universitaire El-Oued (2010).
- [9] <http://www.microworld.eu>
- [10] L.J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review 26 (1958) 8.

Chapitre III :

Résultats et

discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats de différentes techniques de caractérisation structurales, optiques et électriques de couches minces de CuO élaborées avec quatre (4) temps de dépôt (5, 10, 15 et 20 min) déposées sur du substrat en verre ordinaire par spray pyrolyse, sont présentés avec discussion. Les autres paramètres de dépôt sont maintenus constants dans ce travail tels que : le précurseur de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), la température de substrat = 400 °C, la distance atomiseur- substrat égale à 17 cm et la molarité = 0.1 mol/l.

III.2. Vitesse de croissance

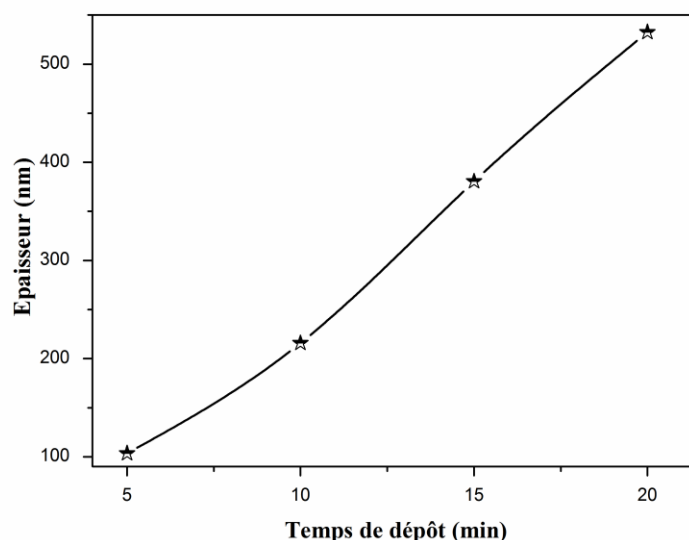


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de CuO en fonction du temps de dépôt.

Dans la figure III.1 nous avons reporté la variation de l'épaisseur des films de CuO, mesurée à l'aide du profilomètre de surface, est tracée en fonction du temps de pulvérisation (temps de dépôt). Comme on peut le voir, l'épaisseur de film augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. La vitesse de dépôt des films commence à 20.7 nm/min au début pour le temps de dépôt = 5 min et augmente avec l'augmentation du temps de dépôt pour atteindre 26.62 nm/min pour les films CuO déposés à 20 min (figure III.2). Il est bien connu que l'augmentation du temps de dépôt conduit à des films minces plus épais. En fait, la vitesse de dépôt dépend de la quantité d'espèces réactives pulvérisées atteignant le dessus du substrat de surface. Ramya et al. [1] ont déposé des films minces de CuO par bain de dépôt chimique (CBD) à différents temps de dépôt. Ils ont observé le même

comportement lorsque le temps de dépôt provoque une croissance de l'épaisseur des couches minces de CuO.

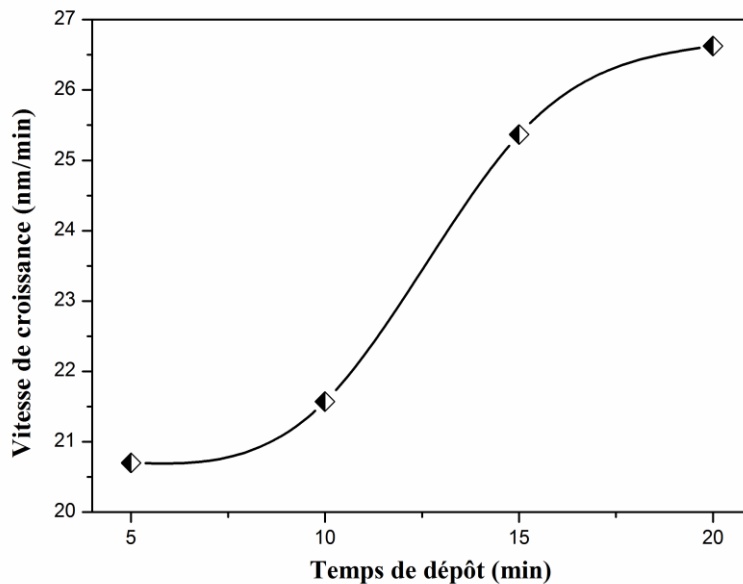


Figure III.2 : Variation de la vitesse de dépôt de nos films élaborés par spray pyrolyse.

III.3. Caractérisation structurale

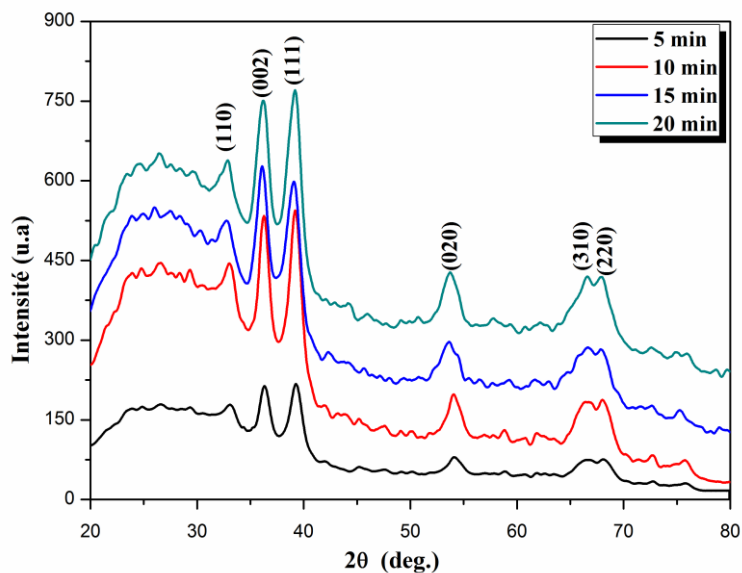


Figure III.3 : Spectres de diffraction DRX de nos films.

Dans la figure III.3 nous avons présentés les spectres de diffraction DRX de différents films en fonction du temps de dépôt. L'influence du temps d'élaboration sur les films est clairement visible et suggère que les propriétés structurales de ces films sont très sensibles à ce paramètre. Les spectres DRX des échantillons montre une structure cristalline avec des pics clairs caractéristiques de la phase CuO monoclinique, comme trouvé par comparaison avec le fichier JCPDS standard (89-5895) [2-3]. Les diffractogrammes montrent des plans proéminents (002) et (111) situés à des valeurs 2θ de 35.5° et 39.2° pour tous les films préparés à divers temps de dépôt. Cependant, de petites d'autres plans sont également observées situées dans de grands angles de diffraction indiquant la nature polycristalline des films. Le film déposé à un temps de dépôt égal à 5 min montre deux pics intenses attribués respectivement à (002) et (111) avec la présence de petits pics liés à (110), (020), (311) et (220). Avec l'augmentation du temps de dépôt (10 min), les deux pics importants (002) et (111) sont devenus plus intenses est du probablement à l'amélioration de la cristallinité de la couche mince élaborée par spray pyrolyse. Alors que pour des temps de dépôt entre 15 min et 20 min, nous remarquons que l'intensité des pics (002) et (111) sont diminués avec l'augmentation de tous les petits pics liés aux plans atomiques (110), (020), (311) et (220).

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) d'après l'orientation du pic le plus intense (111) des films de CuO en fonction du temps de dépôt a été calculée d'après la formule de Scherrer suivante [4-5] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (III.1)$$

Ou, λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian.

Les valeurs de déformation (ϵ) de nos films pour le plan (111) ont été calculées à l'aide l'équation suivante [6-7]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots\dots\dots (III.2)$$

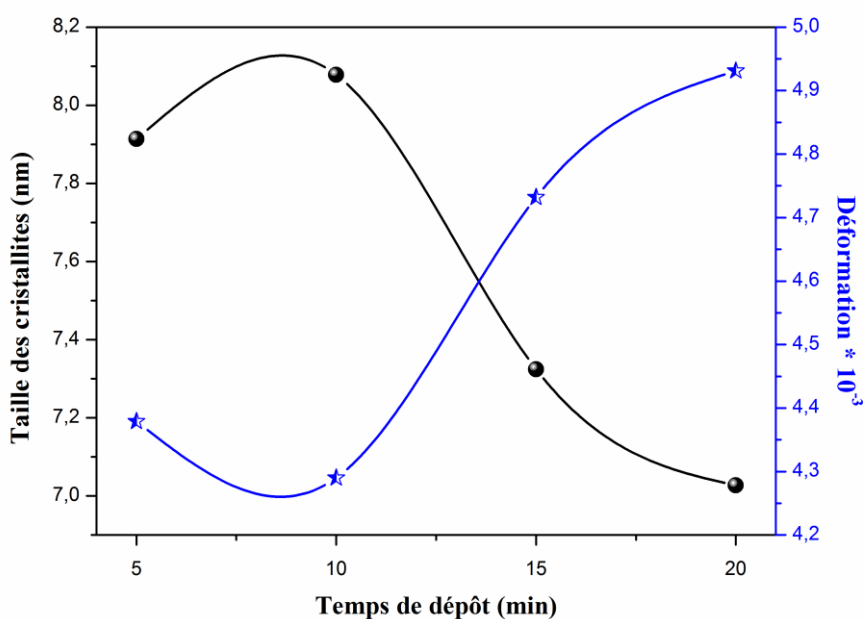


Figure III.4 : Variation de la taille des cristallites (D) et la déformation en fonction du temps de dépôt.

Les valeurs calculées de la taille des cristallites (D) et de la déformation (ϵ) sont illustrées sur la figure III.4. D'après cette figure, on observe que la taille des cristallites augmente, tandis que la déformation diminue pour l'échantillon élaboré à 10 min. La réduction de la densité de déformation peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité de film et à l'élimination des défauts [8-9]. Donc, la meilleure cristallinité a été observée pour le film déposé à 10 min. Pour les autres films, la cristallinité commence à se décomposer à des temps de dépôts supérieures à 10 min. Un résultat similaire a été observé pour le travail de Akaltun et al. [8]. Ce comportement est dû à la formation des contraintes (déformation) en raison de la densité de déformation est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Tous ces résultats sont en accord avec la littérature [2] [8].

III.4. Caractérisation optiques

Dans le but d'explorer les propriétés optiques, des couches minces de CuO ont été examinées en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible-NIR. La transmittance $T(\lambda)$ de couches minces de CuO avec différentes valeurs du temps de dépôt (épaisseur) est illustré sur la figure III.5 dans la gamme spectrale 300–1000 nm.

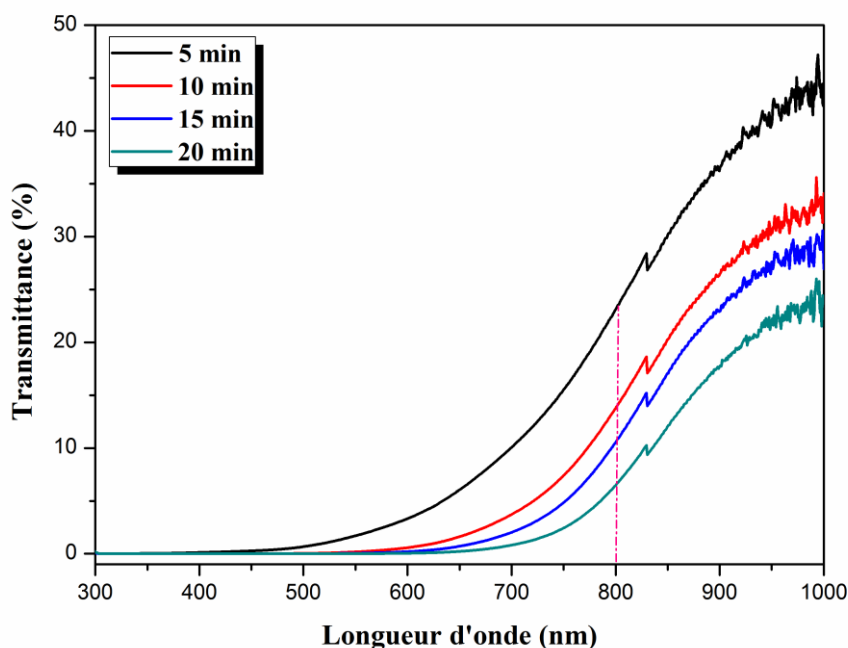


Figure III.5 : Spectres de la transmittance des films de CuO en fonction de longueur d'onde préparés à différentes de temps de dépôt.

Les spectres de transmission montrent deux régions, une de haute transmission entre 900 et 1000 nm et une autre dans le visible avec une forte absorption. Comme on peut le voir, les films de CuO n'ont pas une bonne transparence dans le domaine spectral visible. Leur transmittance diminue de 23.42 à 6.32% à 800 nm dû probablement à l'augmentation du temps de dépôt (épaisseur). Selon Moumen et al. [10], cela peut être attribué à la transition électronique élevée entre la bande de valence et la bande de conduction. De plus, cette réduction de la transmission peut être associée à l'augmentation de l'épaisseur (figure III.1). En effet, si l'épaisseur augmente, la diffusion de la lumière incidente atteignant l'interface air-film devient plus importante et cela peut expliquer la diminution de $T(\lambda)$. Les couches minces de CuO révèlent une absorption intrinsèque élevée dans le domaine visible et tous les spectres de transmission présentent une forte chute de transmittance en bord de bande lorsque la valeur de l'énergie des photons arrivant est supérieure ou égale à l'écart du semi-conducteur. En fait, ce photon est absorbé par le matériau. Par conséquent, l'énergie de transmission chute pour éliminer cet effet qui précède le début de l'absorption intrinsèque inter-bandes dans les couches minces de CuO dans le domaine spectral visible (400 – 800 nm). Cette propriété permet au CuO d'avoir un caractère absorbant favorable pour l'utilisation en photo-détection de la lumière dans le

domaine visible. Des résultats correspondants ont été obtenus dans d'autres travaux [2] [8]. D'autre part, les résultats actuels établis par spray pyrolyse à faible coût sont comparables à ceux obtenus en utilisant la pulvérisation magnétron RF [10].

a. Détermination d'énergie de Gap optique (E_g)

La valeur de gap optique des couches minces du CuO est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc. La valeur E_g est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) comme illustré dans la figure suivante.

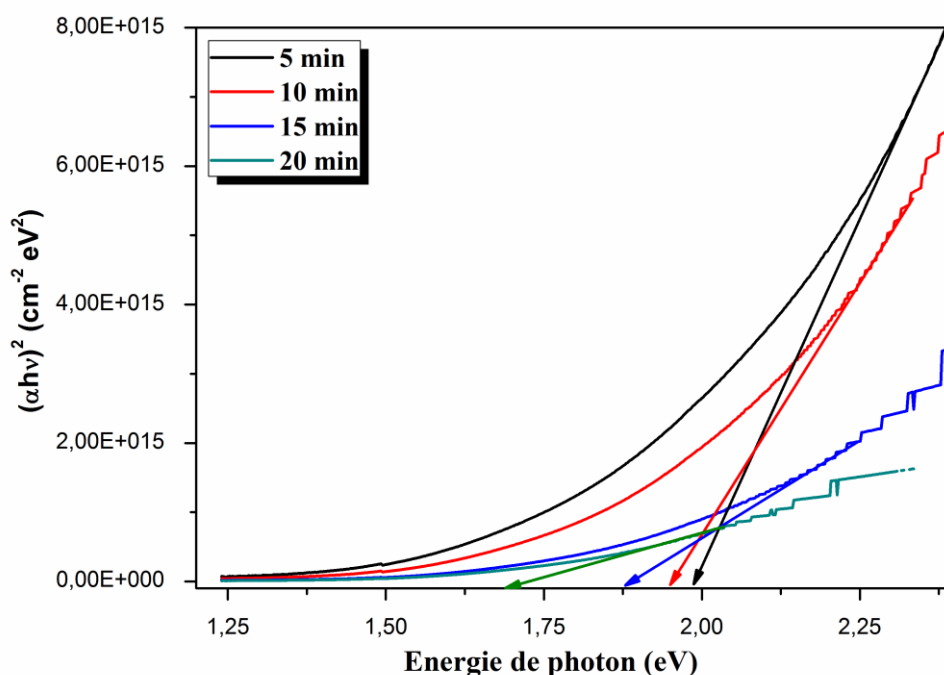


Figure III.6 : Méthode de détermination du gap optique.

De nombreuses études expérimentales ont souligné que la variation de la bande interdite peut être due à divers facteurs tels que : la taille des grains, la température des substrats, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation du réseau, les paramètres structuraux et le désordre. Dans la figure III.7, nous avons rapporté la variation de la bande interdite optique pour les couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse en fonction du temps de dépôt. Suivant la figure III.7 on remarque une diminution du gap optique avec l'augmentation du temps de dépôt (augmentation de l'épaisseur, figure III.1). Cette

réduction peut s'expliquer par les modifications morphologiques et la variation des distances intra-atomiques dues à la modification de l'épaisseur du film [2]. Pour des temps de dépôt plus élevés (20 min), l'énergie du gap optique est d'environ 1.61 eV. Les valeurs de la bande interdite obtenus dans ce travail sont en bon accord avec la littérature [10-11]. Par exemple, Akaltun et al. [8] ont préparé des films de CuO pour différentes épaisseurs élaborées par la méthode SILAR. Ils ont observé une diminution de la bande interdite des films de 2.03 eV à 1.79 eV liée à l'augmentation de l'épaisseur du film CuO de 120 à 310 nm. Ben Saad et al. [2] ont déposé des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) sur des substrats en verre par la méthode spray pyrolyse, constatant que la croissance de l'épaisseur de 180 nm à 2900 nm entraîne une diminution de la bande interdite de 1.63 eV à 1.52 eV.

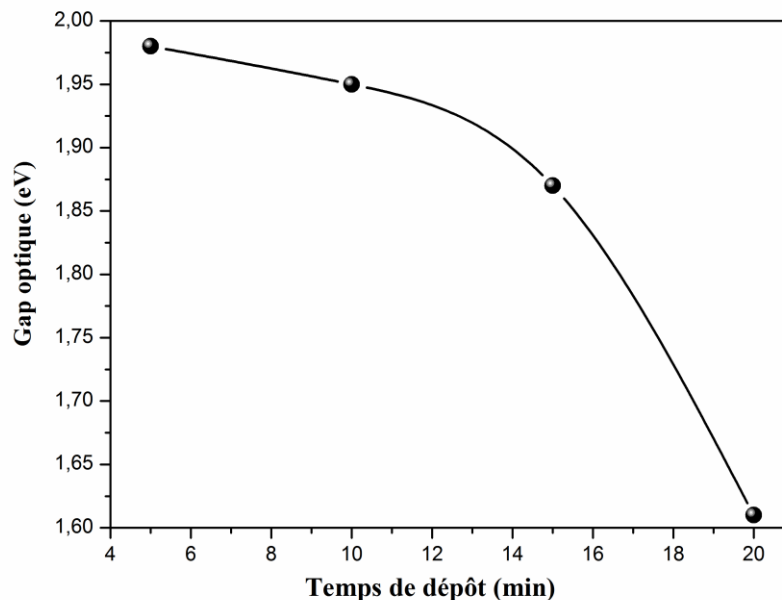


Figure III.7 : Variation du gap optique en fonction du temps de dépôt.

Les films minces avec de petites valeurs du gap optique peuvent être un bon candidat comme couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite des matériaux à haute absorbance, faible transmittance et faible énergie de la bande interdite. Dans ce contexte, il existe quelques articles portant sur l'utilisation de CuO dans les cellules solaires en couche mince. Ramya et al. [12] ont étudié les couches minces de CuO déposées par bain chimique pour les applications des cellules solaires, ils ont trouvé de bons résultats, mais la transmission n'a pas baissé de 26% dans la longueur d'onde

visible. Nos résultats montrent une transmission très faible (environ 6.32% à 800 nm), une absorbance élevée et une faible énergie de bande interdite (1.61 eV), ce qui en fait un bon matériau pour la préparation de cellules solaires. De plus, ces résultats sont proches de ceux obtenus avec le CIS, le CIGS, le CdTe et le CZTS qui sont des matériaux bien connus et les plus utilisés comme couches absorbantes dans les applications de cellules solaires [13–15].

b. Détermination d'énergie de gap d'Urbach (E_U)

La structure de la bande optique et les transitions optiques sont affectées par la présence d'états localisés dans la bande interdite caractérisés par une queue de bande. Cette largeur de queue est communément appelée énergie d'Urbach (E_U) ou désordre dans le réseau de films. Donc, on peut calculer l'énergie d'Urbach de nos films à partir de la loi d'Urbach, comme il a été détaillé dans le chapitre II. En peut être déterminé par tracer $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$ et de ses pentes linéaires comme mentionné dans la figure III.8.

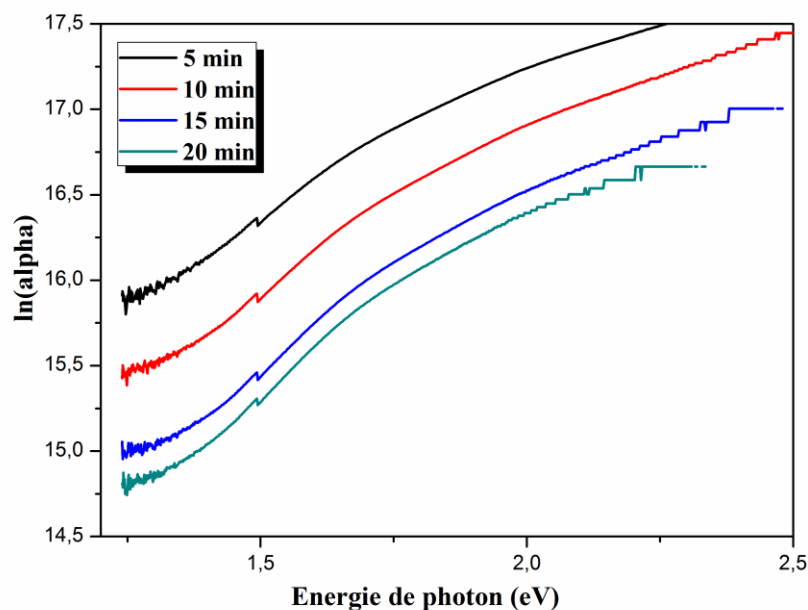


Figure III.8 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

La figure III.9 montre l'évolution de désordre des films de l'oxyde de cuivre (CuO) en fonction du temps de dépôt. On observe que les valeurs de désordre sont comprises entre 792 et 1137 meV pour différents temps de dépôt varient de 5 à 25 min. De plus, le

film élaboré à 20 min présente la faible valeur de désordre par rapport aux autres couches déposées.

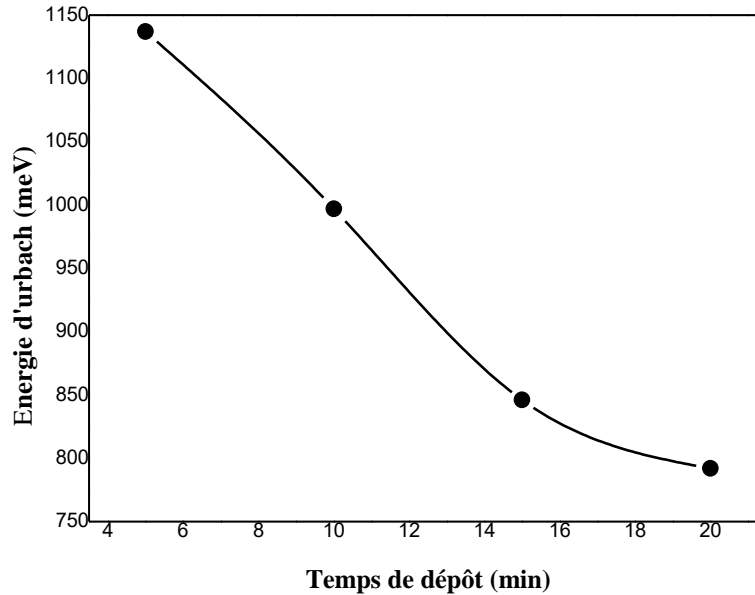


Figure III.9 : Variation de l'énergie d'Urbach de nos films.

c. Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétéro-structures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour nos films élaborés et, on peut déterminer l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction des films de CuO a été calculé à l'aide de la relation de Moss [8], qui est directement liée à la bande interdite (Eg).

$$E_g n^4 = k \dots\dots\dots (III.3)$$

Où k est une constante de valeur 108 eV. Une relation différente entre l'indice de réfraction et l'énergie de la bande interdite a été présentée par Herve et Vandamme comme suit [16] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots (III.4)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement.

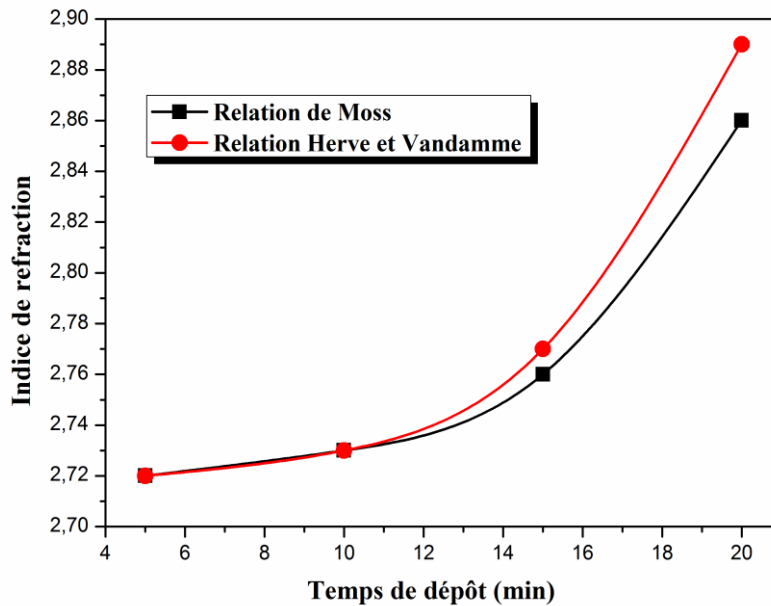


Figure III.10 : Variation de l'indice de réfraction (n) du film avec le temps de dépôt pour les couches minces de CuO.

La variation de l'indice de réfraction (n) avec le temps de dépôt (épaisseur du film) est illustrée sur la figure III.10 pour ces deux modèles. Comme le montre la figure III.10, les valeurs d'indice de réfraction ont augmenté de 2.72 à 2.89 avec l'augmentation du temps de dépôt. Cependant, le taux d'augmentation dépendait du modèle.

d. Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [17] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots\dots\dots (III.5)$$

Où N = 2.

Les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées sur la figure III.11. D'après la figure précédente, on remarque une augmentation de la porosité de 36.16% jusqu'à 41.06% en fonction du temps d'élaboration de 5 min jusqu'à 20 min respectivement. Ce comportement est dû à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

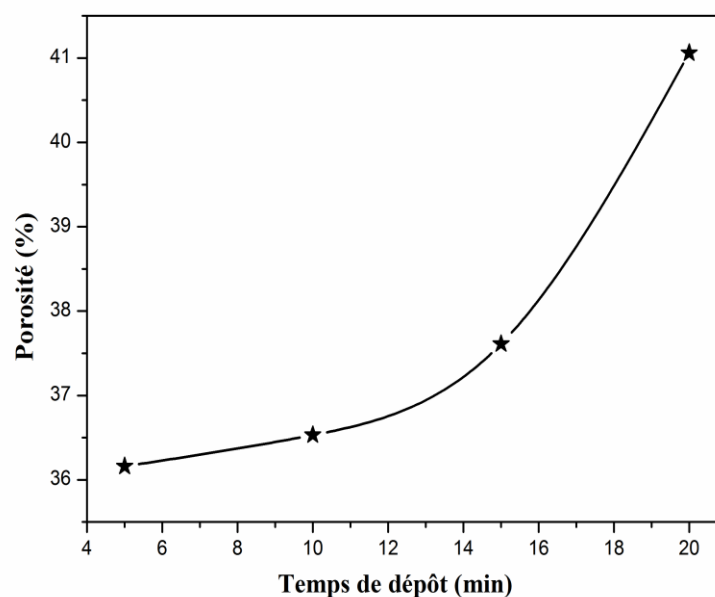


Figure III.11 : Variation de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

III.5. Caractérisation électriques

Des mesures par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été réalisées sur des films de CuO en fonction du temps de dépôt variant de 5 à 20 min sur des substrats en verre ordinaire. Les films ont une conductivité de type p, qui est due à la présence des défauts natifs tels que les lacunes de cuivre et l'oxygène interstitiel [18].

La figure III.12 représente la résistivité des films de CuO en fonction du temps de dépôt. La résistivité des films CuO diminue quand le temps de dépôt augmente de 5 min ($\rho = 9239 \Omega \cdot \text{cm}$) jusqu'à 20 min ($\rho = 3.77 \Omega \cdot \text{cm}$). Notre résultat est en bon accord avec d'autres études [2]. La décroissance de la résistivité observée en fonction du temps de dépôt serait liée à une croissance de la concentration des porteurs de charge. En effet, cette concentration pour le temps de dépôt = 5 min augmente de $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à $1.269 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour le temps de dépôt = 20 min (figure III.12). Donc, l'augmentation du temps de dépôt induit une amélioration dans la concentration de porteurs de charges pour les films de l'oxyde de cuivre (CuO) élaborés par la méthode spray pyrolyse déposés sur des substrats en verre ordinaire. Comme on peut le constater sur cette figure, la mobilité des porteurs de charge des films CuO pour un temps de dépôt égal à 10 min augmente par rapport à celle du film CuO élaboré à 5 min, alors que la mobilité des porteurs pour les films déposés avec 15 min et 20 min est inférieure par rapport à celle du CuO élaboré à 5 min.

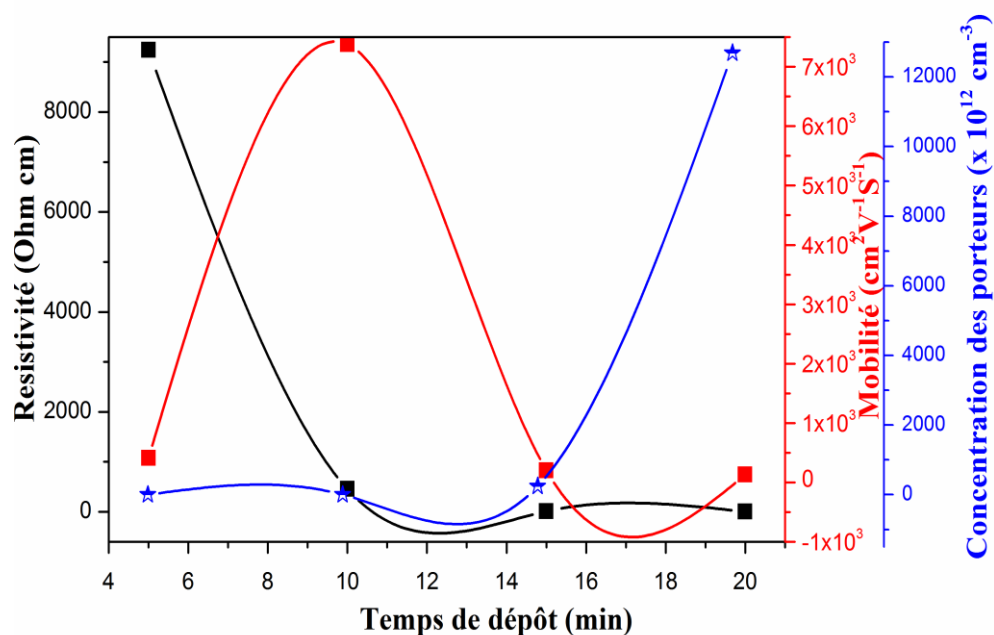


Figure III.12 : Evolution de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration en porteurs de charge (n) des films CuO en fonction du temps de dépôt.

III.6. Conclusion

La méthode spray pyrolyse a été utilisée pour élaborer des couches minces de CuO sur des substrats en verre ordinaire à une température de dépôt égale à 400 °C. L'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de CuO a été étudiée. L'étude DRX est montrée que les films minces de CuO avaient une structure polycristalline avec une phase monoclinique et que les propriétés cristallines de ces films minces étaient améliorées avec le temps de dépôt égal à 10 min. La caractérisation optique montre que la transmittance diminue de 23.42 à 6.32% à 800 nm, les valeurs de la bande interdite des films ont diminué et l'indice de réfraction (n) des films a augmenté en fonction du temps de dépôt. La caractérisation électrique montre que l'augmentation du temps de dépôt entre 5 min et 20 min conduit à une amélioration de la conductivité électrique de CuO élaboré par spray pyrolyse.

III.7. Références du chapitre III

- [1] V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, R. Mohan, S. Valanarasu, A. Milton Franklin Benial, The consequence of immersion time in chemical bath deposition on the properties of CuO thin films, *Surface Engineering* (2018) 1- 8.
- [2] H. Ben Saad, M. Ajili, S. Dabbabi, N. Turki Kamoun, Investigation on thickness and annealing effects on physical properties and electrical circuit model of CuO sprayed thin films, *Superlattices and Microstructures* 142 (2020) 106508.
- [3] B. Boudjema, R. Daira, A. Kabir, R. Djebien, Physico-chemical properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Science Forum* 895 (2017) 33–36.
- [4] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study, *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [5] Z. Belamri, W. Darenfad, N. Guermat, Impact of Annealing Temperature on Surface Reactivity of ZnO Nanostructured Thin Films Deposited on Aluminum Substrate, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 02026.
- [6] N. Guermat, W. Daranfede, I. Bouchama, N. Bouarissa, Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films, *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.
- [7] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 13 (2021) 06016.
- [8] Y. Akaltun, Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films* 594 (2015) 30–34.
- [9] M.L. Zeggara, L. Chabaneb, M.S. Aidaa, N. Attafa, N. Zebbar, Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 645–650
- [10] A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El khalidi, Hashitha M.M. Munasinghe Arachchige, S. Fadili, P. Thevenin, Preparation and characterization of nanostructured

CuO thin films using spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures* 127 (2019) 2–10.

[11] A.A. Al-Ghamdi, M.H. Khedr, M. Shahnawaze Ansari, P.M.Z. Hasan, M. Sh Abdelwahab, A.A. Farghali, RF sputtered CuO thin films: structural, optical and photo-catalytic behavior, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 81 (2016) 83–90.

[12] V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, S. Valanarasu, A. Milton Franklin Benial, Studies on chemical bath deposited CuO thin films for solar cells application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26 (2015) 8489–8496.

[13] F.A. Mahmoud, A. Eliwa, N. Ahmed, W. Magdy, Sprayed single phase $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{S}$ thin films for solar cell applications; Solvent-dependent growth, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 18 (3) (2016) 268–274.

[14] L.G. Daza, V. Canché-Caballero, E. Chan y Díaz, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren, Tuning optical properties of CdTe films with nanocolumnar morphology grown using OAD for improving light absorption in thin-film solar cells, *Superlattices and Microstructures* 111 (2017) 1126–1136.

[15] Z. El khalidi, B. Hartiti, S. Fadili, P. Thevenin, Nickel oxide optimization using Taguchi design for hydrogen detection, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (27) (2018) 12574–12583.

[16] Amina Zamouri, Étude l'effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l'application photovoltaïque, *Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.*

[17] Farida Kharaoui et Fatna Louail, Étude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F sur les propriétés optoélectroniques des nanocristallines de SnO_2 , *Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, 2022.*

[18] S. Muthukrishnan, V. Subramaniam, T. Mahalingam, S.J. Helen, P. Sumathi, Improved properties of spray pyrolysed CuO nanocrystalline thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 4211–4218.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de l'oxyde de cuivre (CuO) élaborés par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet du temps de dépôt (épaisseur) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films. Dans cette étude, on a préparé nos films à base de CuO à partir de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et on a fixé la température du substrat à 400 °C, la molarité à 0.1 mol/litre et la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à 17 cm.

A partir des résultats obtenus en fonction du temps de dépôt (5 min, 10 min, 15 min et 20 min) pour différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

- ✚ L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces de CuO déposées ont une structure cristalline avec une phase monoclinique d'une orientation préférentielle (111). Une meilleure cristallinité ($D = 8.078 \text{ nm}$) avec une faible déformation ($\epsilon = 4.29 \times 10^{-3}$) a été obtenu pour le film de l'oxyde de cuivre déposé à 10 min avec une faible.
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une diminution de la transmittance de 23.42 à 6.32% en fonction du temps de dépôt, avec une faible transmittance (bonne absorption) de 6.32% pour est le film élaboré à 20 min. Une diminution du gap optique avec l'augmentation du temps de dépôt avec une faible valeur de 1.61 eV pour le film déposé à 20 min. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité électrique (diminution de la résistivité électrique) en fonction du temps de dépôt avec une faible valeur obtenu dans cette étude de l'ordre de $3.77 \Omega \cdot \text{cm}$ pour le film élaboré à 20 min. Une augmentation de la concentration des porteurs de charge en fonction du temps de dépôt avec une valeur élevée de $1.269 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour 20 min.

Après les résultats trouvés dans ce travail on peut conclure que la condition optimale est obtenue pour le film de CuO élaboré à 20 min, qui peut être utilisé comme une couche absorbante dans les cellules solaires en couche mince.

Conclusion générale

Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques de nos films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (la source de précurseur, la molarité, le dopage, la température du substrat, la technique d'élaboration,).

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) déposées sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. La solution utilisée dans ce dépôt est composée de méthanol et l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces de CuO déposées ont une structure cristalline avec une phase monoclinique d'une orientation préférentielle (111). L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une diminution de la transmittance en fonction du temps de dépôt, avec une faible transmittance de 6.32% et un faible gap optique de 1.61 eV pour le film élaboré à 20 min. L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité électrique (diminution de la résistivité électrique) en fonction du temps de dépôt avec une faible valeur de 3.77 $\Omega \cdot \text{cm}$ et une valeur élevée de la densité de charge égale à $1.269 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour un temps de dépôt = 20 min.

Mots clés : Couche mince, CuO, Effet du temps de dépôt, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Conductivité.

Abstract

In this work, we studied the influence of the deposition time on the structural, optical and electrical properties of copper oxide (CuO) thin films deposited on ordinary glass substrates by the spray pyrolysis method. The solution used in this deposit is composed of methanol and copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). XRD analysis confirmed that the deposited CuO thin films have a crystalline structure with a monoclinic phase of a preferential orientation (111). The analysis by the UV-Visible spectrophotometer represents an important characteristic allowing to evaluate the quality of the deposited layers. The processed samples showed a decrease in transmittance as a function of deposition time, with a low transmittance of 6.32% and a low optical gap of 1.61 eV for the processed film at 20 min. Electrical analysis shows an improvement in electrical conductivity (decrease in electrical resistivity) as a function of deposition time with a low value of 3.77 $\Omega \cdot \text{cm}$ and a high value of charge density equal to $1.269 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for a deposition time = 20 min.

Keywords: Thin layer, CuO, Effect of deposition time, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Conductivity.

ملخص

في هذا العمل ، درسنا تأثير وقت الترسيب على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) الرقيقة المترسبة على ركائز زجاجية عادية بطريقة الانحلال الحراري بالرش. يتكون المحلول المستخدم في هذا الإيداع من الميثانول وخرلات النحاس (Cu (CH₃COO) 2 • H₂O). أكد تحليل XRD أن أغشية CuO الرقيقة المودعة لها بنية بلورية ذات مرحلة أحادية الميل ذات اتجاه تفضيلي (111). يمثل التحليل بواسطة مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية المرئية خاصية مهمة تسمح بتقييم جودة الطبقات المترسبة. أظهرت العينات المعالجة انخفاضًا في النفاذية كدالة لوقت الترسيب ، مع نفاذية منخفضة تبلغ 6.32% ، وفجوة بصرية منخفضة تبلغ 1.61 فولتًا للفيلم المعالج عند 20 دقيقة. يُظهر التحليل الكهربائي تحسُّنًا في التوصيل الكهربائي (انخفاض في المقاومة الكهربائية) كدالة لوقت الترسيب بقيمة منخفضة تبلغ 3.77 Ω.cm وقيمة عالية لكثافة الشحن تساوي 1.269 × 10¹⁶ سم⁻³ لوقت الترسيب = 20 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: طبقة رقيقة ، CuO ، تأثير زمن الترسيب ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، النفاذية ، التوصيل.