

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° : 2025/INST/



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

**Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Master
Académique**

Présenté par :

REMLI Moussab & KHADRAOUI Akram Charaf Eldinne

Sujet :

**Étude de l'effet de traitement par la décharge à barrière
diélectrique (DBD) sur les propriétés physiques des films
minces de CuO pour l'application capteur de gaz**

Soutenu publiquement le : 22/ 06 /2025 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Dr. BENTOUMI Miloud | Université de M'sila | Président |
| Prof. GUERMAT Noubel | Université de M'sila | Rapporteur |
| Dr. BAKHTI Elhadi | Université de M'sila | Examineur |

Promotion : 2024 / 2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر و عرفان

أحمد الله العلي القدير، الذي أنعم علي بنعمة العقل والدين، ووفقني لإتمام هذا العمل المتواضع، فله الحمد حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه، وله الحمد أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً.

أتقدم ببالغ الشكر وعظيم الامتنان إلى الأستاذ الدكتور نوبيل قرماط، الذي كان لي نعم المعلم والموجه والمحفّز، على قبوله الإشراف على هذا العمل، وعلى ما قدّمه لي من إرشادات علمية، ونصح صادق، وصبر كبير، حتى خرج هذا الجهد إلى النور. فله مني خالص التقدير والاحترام، سائلاً الله تعالى أن يوفقه، ويُمثّعه بالصحة والعافية، وينفع بعلومه الأجيال القادمة.

كما أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى الأساتذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة، لتفضلهم بقراءة هذا العمل، وتقييمه، ومناقشته، فجزاهم الله عني خير الجزاء.

إهداء

إلى من أوجب الرحمن برهما وطاعتهما ،
إلى من ربياني صغيرًا ، وغمراني بعطفهما ،
وكان لهما - بعد الله - الفضل في كل نجاح
حقته ،

إلى من كانت دعواتها نوري ، وصبرها سندي ،
وحبها قوتي... إلى أعظم امرأة في حياتي :

أمي الحبيبة ،

وإلى من أحمل اسمه بكل فخر ؛
إلى قدوتي ومعلمي الأول ، من علمني أن
العلم أمانة لا تؤتى بالغش ، وأن الجد
والمثابرة طريق الكرامة ،
إلى من لطالما أردت أن أوفيه بعضًا من
حقه ، فعجز لساني وقصر قلبي ، لأن حقه أعظم
من كل كلام...

إلى أبي الغالي ؛

إهداء

إلى من أوجب الرحمن برهما وطاعتهما ،
إلى من ربياني صغيراً ، وغمراني بعطفهما ،
وكان لهما - بعد الله - الفضل في كل نجاح
حقته ،

إلى من كانت دعواتها نوري ، وصبرها
سندي ، وحبها قوتي... إلى أعظم امرأة في
حياتي: أمي الحبيبة ،

وإلى من أحمل اسمه بكل فخر؛
إلى قدوتي ومعلمي الأول، من علّمني أن
العلم أمانة لا تؤتى بالغش، وأن الجد
والمثابرة طريق الكرامة ،
إلى من لطالما أردت أن أوفيه بعضاً من
حقه ، فعجز لساني وقصر قلبي ، لأن حقه
أعظم من كل كلام...

إلى أبي الغالي رحمه الله ؛

اللهم اغفر لي ولوالدي ولجميع المسلمين ولجميع المسلمين

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Sommaire..... | 5 |
| Liste de tableau : | 7 |
| Listes des figures : | 7 |

Introduction générale..... 11

| | |
|------------------------------------------------|----|
| I.1.Références de l'introduction générale..... | 13 |
|------------------------------------------------|----|

Chapitre I : Généralité sur les oxydes de cuivre..... 16

| | |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Introduction..... | 16 |
| I.2. Les oxydes de cuivre | 16 |
| I.2.1. Cuprite (Cu_2O)..... | 16 |
| I.2.2. Ténorite (CuO)..... | 18 |
| I.3. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO | 19 |
| I.3.1. Définition d'une couche mince..... | 19 |
| I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince | 20 |
| I.3.3. Techniques de dépôt..... | 21 |
| I.4. Les capteurs de gaz | 25 |
| I.4.1. Principe d'un capteur de gaz | 25 |
| I.4.2. Les capteurs à semi-conducteurs | 26 |
| I.5. Les traitements de surface | 29 |
| I.5.1. Définition d'une surface..... | 29 |
| I.5.2. Pourquoi les traitements de surfaces | 29 |
| I.5.3. Techniques de traitements de surfaces | 29 |

| | |
|------------------------------------|----|
| I.6. Conclusion..... | 33 |
| I.7. Références du chapitre I..... | 34 |

Chapitre II : Présentation des dispositifs expérimentaux 38

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Introduction..... | 38 |
| II.2. Procédé de spray pyrolyse..... | 38 |
| II.2.1. Préparation des solutions | 38 |
| II.2.2. Préparation des échantillons | 39 |
| II.2.3. Technique de spray pyrolyse | 40 |
| II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces | 42 |
| II.3. Les méthodes de caractérisation | 43 |
| II.3.1. Caractérisation structurale | 43 |
| II.3.2. Spectroscopie UV-Visible | 45 |
| II.3.3. Mesure électrique par quatre pointes | 48 |
| II.3.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact | 49 |
| II.4. Générateur diélectrique à barrière diélectrique (DBD) | 52 |
| II.5. Conclusion | 53 |
| II.6. Références du chapitre II | 54 |

Chapitre III : Résultats et discussion 57

| | |
|--------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction | 57 |
| III.2. Résultats sans traitement..... | 57 |
| III.2.1. Epaisseur | 57 |
| III.2.2. Caractérisation structurale | 58 |
| III.2.3. Caractérisations surfaciques..... | 59 |

| | |
|---------------------------------------------|-----------|
| III.2.4. Caractérisations optiques..... | 60 |
| III.2.5. Caractérisations électriques..... | 64 |
| III.3. Résultats avec traitement..... | 65 |
| III.3.1. Effet du temps de traitement | 65 |
| III.4. Conclusion..... | 67 |
| III.5. Références du chapitre III..... | 68 |
| Conclusion générale | 72 |
| Résumé..... | 74 |

Liste de tableau :

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental. | 38 |
|-----------------------------------------------------------|----|

Listes des figures :

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1 : Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre Cu_2O , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [2]. | 17 |
| Figure I.2 : Structure cristallographique de CuO , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [1]. | 18 |
| Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince..... | 19 |
| Figure I.4 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [12]. | 20 |
| Figure I.5 : Les étapes ultérieures de la croissance [12]..... | 21 |
| Figure I.6 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [12]..... | 21 |
| Figure I.7 : Méthodes générales de préparation des couches minces. | 22 |
| Figure I. 8 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [13]. | 23 |
| Figure I.9 : Principe de l'évaporation thermique. | 23 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.10 : Principe de l'épitaxie par jets moléculaires. | 24 |
| Figure I.11 : Principe de dépôt en phase vapeur chimique..... | 24 |
| Figure I.12 : Montage expérimental du spray pyrolyse [11]..... | 25 |
| Figure I.13 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz. | 26 |
| Figure I.14 : a) Monocapteur MSGS (Microsens SA) et b) capteur à gaz combustible TGS2610-C00 [15]. | 27 |
| Figure I.15 : Principe de a) la physisorption et b) la chimisorption d'une molécule sur une surface..... | 28 |
| Figure I.16 : Evolution de la capacité d'adsorption avec la température [15]. | 28 |
| Figure I.17 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique. | 32 |
| Figure II.1 : Image de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 39 |
| Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [1]. | 41 |
| Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film. | 42 |
| Figure II.4 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [2]. | 44 |
| Figure II.5 : Exemple un spectre DRX obtenu d'après le film CuO | 44 |
| Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [4]. | 46 |
| Figure II.7 : Le spectre de transmission d'une couche mince du CuO | 46 |
| Figure II.8 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc. | 48 |
| Figure II.9 : Méthode des quatre pointes [3]. | 48 |
| Figure II.10 : Représentation du montage conçu pour mesurer l'angle de contact [1]. . | 50 |
| Figure II.11 : Image des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface solide : (a) Hydrophile et (b) Hydrophobe [6]. | 50 |
| Figure II.11 : Image d'une peinture aérosol [7]. | 51 |
| Figure II.12 : Image d'une feuille textile [8]. | 51 |
| Figure II.13 : Image d'un capteur de gaz de l'hydrogène de type ZE03-H2S [9]. | 51 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Figure II.14 : Image des feuilles de lotus [10]. | 52 |
| Figure II.15 : Image de la peau de requin [11]. | 52 |
| Figure II.16 : Image des ailes de papillon [12]. | 52 |
| Figure II.17 : Image de la corrosion [13]. | 52 |
| Figure II.18 : Schéma du dispositif expérimental de traitement par plasma. | 53 |
| Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de CuO en fonction du temps de dépôt. | 57 |
| Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de non films. | 58 |
| Figure III.3 : Image de l'angle de contact (θ) de non films. | 59 |
| Figure III.4 : Spectres de transmittance optique des films minces de CuO élaborés à différents temps de dépôt. | 60 |
| Figure III.6 : Méthode de détermination du gap optique. | 61 |
| Figure III.7 : Variation du gap optique en fonction du temps de dépôt. | 62 |
| Figure III.8 : Variation de l'indice de réfraction (n) de nos couches minces | 62 |
| Figure III.9 : Variation de la porosité et l'angle de contact de nos films. | 64 |
| Figure III.10 : Evolution de la résistivité (ρ) des films CuO en fonction de temps de dépôt. | 65 |
| Figure III.11 : Évolution de l'angle de contact statique d'une goutte d'eau de 5 μL déposée sur un film de CuO en fonction du temps de traitement. | 66 |

Introduction générale

Introduction générale

Les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs occupent aujourd'hui une place essentielle dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air et de la sécurité industrielle [1]. Un capteur se compose généralement de deux éléments : une couche sensible et un transducteur électrique [2, 3]. La performance globale du capteur dépend largement de la couche sensible, qui détermine des paramètres clés tels que la sensibilité, la sélectivité et la stabilité. Dans le cadre de ce travail, l'attention est portée spécifiquement sur les oxydes métalliques (SnO_2 , ZnO , CuO , Co_3O_4 , etc.), connus pour leur capacité à convertir l'adsorption des molécules de gaz en variations mesurables de conductivité électrique. Ces matériaux présentent de nombreux avantages : sensibilité élevée, temps de réponse rapide, faible consommation énergétique et compatibilité avec les dispositifs miniaturisés à faible coût [1]. Parmi ces oxydes, l'oxyde de cuivre (CuO) retient particulièrement notre intérêt. Ce semi-conducteur de type p se distingue par sa non-toxicité, sa stabilité chimique, sa facilité de synthèse, sa disponibilité abondante et ses bonnes propriétés électriques [4, 5]. Ces caractéristiques en font un candidat prometteur non seulement pour la détection de gaz, mais aussi pour d'autres applications telles que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les photo-détecteurs ou encore les guides d'ondes. Dans cette étude, les couches minces de CuO sont élaborées par la technique de spray pyrolyse sur verre ordinaire, un procédé simple, économique et adaptable [6-8]. Les propriétés finales des films obtenus dépendent étroitement des conditions de dépôt, notamment de la température du substrat, du débit et de la concentration de la solution précurseur, ainsi que du flux de gaz. Le temps de dépôt, en particulier, influence directement l'épaisseur des couches, ce qui a un impact sur la réponse du capteur. Pour améliorer encore les performances de ces capteurs, nous nous intéressons à la modification de la surface de la couche sensible par les différentes méthodes de traitement. Parmi les différentes méthodes disponibles, nous avons choisi la décharge à barrière diélectrique (DBD), une technique de plasma froid reconnue pour sa capacité à augmenter la surface active et, par conséquent, à améliorer la sensibilité des capteurs [9]. La nature de la surface, hydrophile (angle de contact $< 90^\circ$, [10]) ou hydrophobe (angle $> 90^\circ$,

[11]), joue également un rôle essentiel dans l'adsorption des gaz : une surface hydrophile favorise cette interaction. Ainsi, notre objectif principal est de fabriquer des films de CuO hydrophiles, en variant le temps de dépôt (3, 5 et 7 min), puis en appliquant un traitement DBD afin de renforcer leur mouillabilité. L'impact combiné du temps de dépôt et du traitement plasma est ensuite évalué à travers l'analyse des propriétés structurales, optiques, électriques et de surface des films, dans le but d'optimiser la performance globale des capteurs de gaz en couches minces.

Le présent mémoire se compose d'une introduction générale, de trois (03) chapitres et d'une conclusion générale.

- ✚ Chapitre I est consacré à une revue bibliographique portant sur l'oxyde de cuivre (CuO). Il présente ses principales propriétés structurales, optiques et électriques, ainsi que les différentes techniques de synthèse utilisées pour son élaboration. Ce chapitre aborde également le fonctionnement et les avantages des capteurs de gaz basés sur des couches minces, avant de s'intéresser aux différentes méthodes de traitement de surface, avec un focus particulier sur la décharge à barrière diélectrique (DBD) et ses diverses applications.
- ✚ Chapitre II présente en détail la méthode de dépôt par spray pyrolyse utilisée pour l'élaboration des couches minces de CuO. Il décrit également l'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre pour analyser les propriétés de ces films. Enfin, le chapitre se termine par la présentation du générateur DBD conçu au sein de notre université, utilisé pour le traitement de surface des échantillons.
- ✚ Chapitre III est consacré à l'analyse des propriétés structurales, optiques, électriques et de surface (mouillabilité) des couches minces de CuO, avant et après traitement par le générateur DBD. Une attention particulière est portée à l'évolution de l'angle de contact, afin d'évaluer l'impact du traitement plasma sur la mouillabilité des films.

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

Références de l'introduction générale

- [1] Clotaire Chevalier-Cesar, Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2013.
- [2] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4455–4460.
- [3] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane and tetraethoxysilane thin films for humidity sensing application, *Defect and Diffusion Forum* 354 (2014) 41-47.
- [4] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.
- [5] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Effect of Co-doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of p-type CuO Films, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 06009.
- [6] I. Bellili, W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, Optimizing the structural, optical, hydrophobic, and electrical properties of (Sn/Mg) co-doped ZnO thin films for application as solar cell electrodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 36 (2025) 872.
- [7] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, Structural, wettability, optical, and electrical modifications by varying precursor solutions of sprayed Co_3O_4 thin films for solar cell applications, *The European Physical Journal B* 98 (2025) 44.
- [8] I. Bellili, M. Mahtali, W. Darenfad, N. Guermat, The figure of merit improvement of (Sn, Co)-ZnO sprayed thin films for optoelectronic applications, *Optical Materials* 154 (2024), 115785.

- [9] Aissa Houd, Étude et réalisation d'un générateur de Décharge à Barrière Diélectrique à Electrode Flottante FE-DBD, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2012.
- [10] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Darnfed, N. Bouarissa, H. Bakhti, Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica Scripta* 95 (2020) 095805.
- [11] Y. Nezzari, W. Darnfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, R. Merah, Hydrophobic nickel doped Co₃O₄ sprayed thin films as solar absorber, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.

Chapitre I :
Généralité sur les oxydes de
cuivre

Chapitre I : Généralité sur les oxydes de cuivre

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique consacrée aux oxydes de cuivre, en mettant en lumière leurs principales propriétés ainsi que les différentes techniques de dépôt utilisées pour leur élaboration. Nous abordons ensuite les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, en évoquant leur fonctionnement et quelques-unes de leurs applications. Le chapitre se conclut par une présentation des diverses méthodes de traitement de surface des couches sensibles, avec un focus particulier sur la décharge à barrière diélectrique (DBD), un procédé clé dans notre étude pour l'amélioration des performances des capteurs de gaz.

I.2. Les oxydes de cuivre

Les deux principaux oxydes de cuivre sont la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO), correspondant respectivement aux états d'oxydation +I et +II du cuivre. Ces deux composés sont des semi-conducteurs de type p, présentant une bande interdite d'environ 1.2 eV pour Cu_2O et de 2.17 eV pour CuO [1]. Ils possèdent un ensemble de propriétés physiques et chimiques intéressantes, les rendant prometteurs pour de nombreuses applications technologiques.

Il convient également de mentionner l'existence d'une autre phase d'oxyde de cuivre : la paramélaconite (Cu_4O_3). Considérée comme une phase intermédiaire entre la cuprite et la ténorite, elle présente un potentiel énergétique très proche de ceux du Cu_2O et du CuO . Selon la littérature, la paramélaconite est un semi-conducteur de type p, avec une bande interdite variable entre 1 et 2 eV. Cependant, cette phase reste thermodynamiquement instable [2].

I.2.1. Cuprite (Cu_2O)

I.2.1.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de cuivre monovalent, ou cuprite (Cu_2O), cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$. Dans cette structure cubique centrée, les ions oxygène forment un réseau régulier, tandis que les ions cuivre (Cu^+) occupent le centre de la moitié des cubes situés aux arêtes de longueur $a/2$ (voir la figure I.1). Cette structure, hautement symétrique, repose sur une maille cubique à faces centrées (CFC), où les ions Cu^+ se trouvent aux positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et les ions O^{2-} sont localisés aux positions $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, selon la maille cubique centrée (CC) [3].

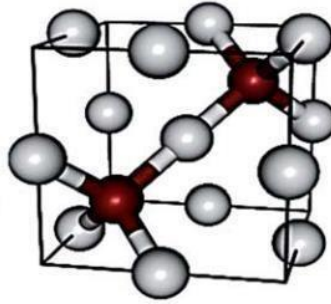


Figure I.1 : Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre Cu_2O , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [2].

I.2.1.2. Propriétés électriques

La conductivité électrique ainsi que la densité des porteurs de charge (trous) dans le Cu_2O dépendent fortement de la concentration en lacunes de cuivre (V_{Cu}), qui agissent comme des centres accepteurs en surface. Young et al. ont étudié l'influence de la température sur la conductivité électrique des films de Cu_2O et ont observé une augmentation de celle-ci avec la température, attribuée à une concentration croissante de trous [4]. Des résultats similaires ont été obtenus par Gopalakrishna et al., qui, à travers des mesures par effet Hall, ont constaté une amélioration significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristaux de Cu_2O après recuit thermique [5]. Par ailleurs, Liao et al. ont montré que les nanotubes de Cu_2O présentent une mobilité élevée ($> 95 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Il est ainsi possible d'ajuster les propriétés électriques (comme la résistivité et la mobilité) du Cu_2O en modifiant la stœchiométrie et le degré de cristallinité des films lors du dépôt [1].

I.2.1.3. Propriétés optiques

Le Cu_2O est reconnu comme matériau semi-conducteur depuis 1917. Grâce à sa large bande interdite de 2.13 eV, il présente en couche mince une transparence à la lumière dont la longueur d'onde est supérieure à 580 nm, correspondant au domaine du jaune. Il convient cependant de préciser que cette valeur concerne la forme massive et pure du matériau, et que la bande interdite peut varier en couches minces. La lumière dont la longueur d'onde est inférieure à 580 nm est en partie ou totalement absorbée : le rayonnement vert est partiellement transmis, tandis que le bleu est fortement absorbé. Par conséquent, les films minces de Cu_2O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la

lumière visible, combinée à ses propriétés semi-conductrices, fait du Cu_2O un candidat prometteur en tant qu'oxyde transparent conducteur de type p [6].

Ce matériau suscite un intérêt croissant dans la recherche, notamment dans les domaines du photovoltaïque et de l'électronique transparente [1]. Il est utilisé dans le développement de transistors et la fabrication de jonctions p–n transparentes, ouvrant ainsi la voie à la réalisation de diodes transparentes.

I.2.2. Ténorite (CuO)

I.2.2.1. Propriétés cristallographiques et physiques

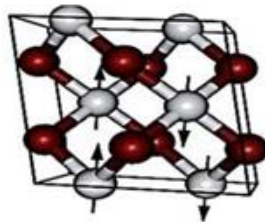


Figure I.2 : Structure cristallographique de CuO , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [1].

Le CuO cristallise dans une structure monoclinique appartenant au groupe spatial $C2/c$. Dans ce réseau, chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes d'oxygène proches, et réciproquement, chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de cuivre. Plus précisément, les atomes de cuivre sont situés au centre d'un rectangle formé par des atomes d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène occupent le centre d'un tétraèdre de cuivre légèrement déformé (voir la figure I.2).

I.2.2.2. Propriétés électriques

En général, l'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p caractérisé par une faible conductivité électrique. Il présente également un comportement antiferromagnétique, avec un moment magnétique local d'environ 0.60 [1]. La résistivité du CuO peut varier considérablement, allant de 1 à $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ selon la méthode d'élaboration [7]. Par exemple, les films obtenus par pulvérisation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) affichent des résistivités relativement faibles, de l'ordre de $10 \Omega \cdot \text{cm}$ [8] et 0.5 à $5 \Omega \cdot \text{cm}$ [9], respectivement. Ces faibles valeurs sont généralement attribuées à une non-stœchiométrie ou à une conduction facilitée au niveau des joints de grains. Ce

comportement peut également résulter d'une faible teneur en impuretés et d'une bonne stabilité thermique du matériau, notamment dans des environnements à faible pression partielle d'oxygène.

I.2.2.3. Propriétés optiques

L'oxyde de cuivre (CuO) est généralement considéré comme un semi-conducteur de type p, en raison de la présence de niveaux accepteurs liés aux lacunes de cuivre. Sa bande interdite varie entre 1 et 2 eV, selon les conditions et la méthode de préparation utilisées [10]. Toutefois, sur le plan expérimental, la valeur exacte de cette bande ainsi que la nature directe ou indirecte de la transition électronique restent encore sujettes à débat. Par ailleurs, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du CuO sous forme de couches minces dépendent fortement des paramètres d'élaboration. En fonction de la technique de dépôt, l'indice de réfraction peut se situer entre 1.9 et 3.

I.3. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO

I.3.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé " substrat " (voire la figure I.3).

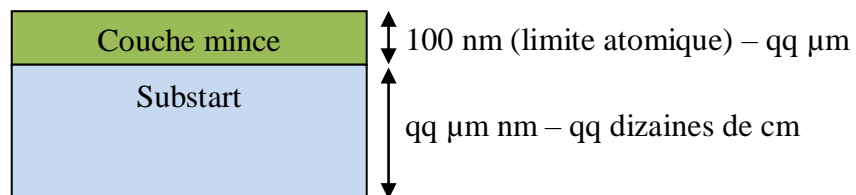


Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique), par exemple :

- Conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage
- Optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infra-rouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

- Economique : l'élaboration des composants électroniques avec un peu d'étape technologique [11].

I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse se décompose principalement en trois étapes :

A. LA NUCLEATION

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation (figure I.4).

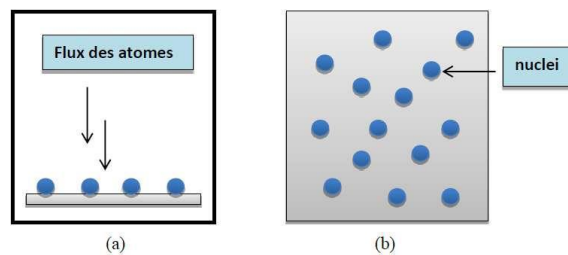


Figure I.4 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [12].

B. LA COALESCENCE

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly-cristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe (figure I.5).

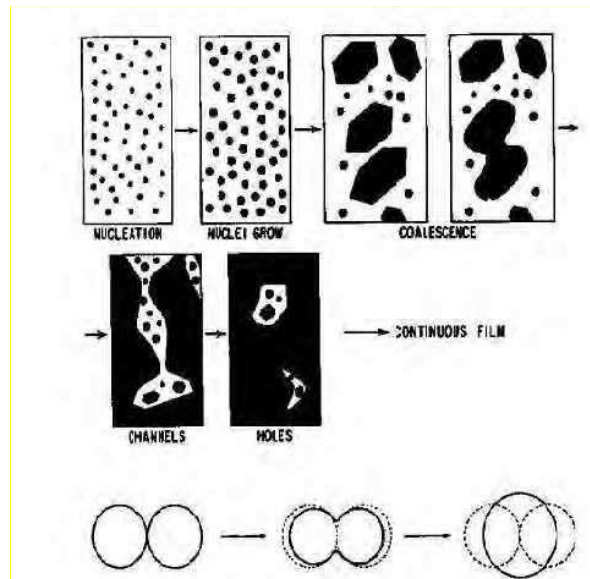


Figure I.5 : Les étapes ultérieures de la croissance [12].

C. LA CROISSANCE

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat (figure I.6).

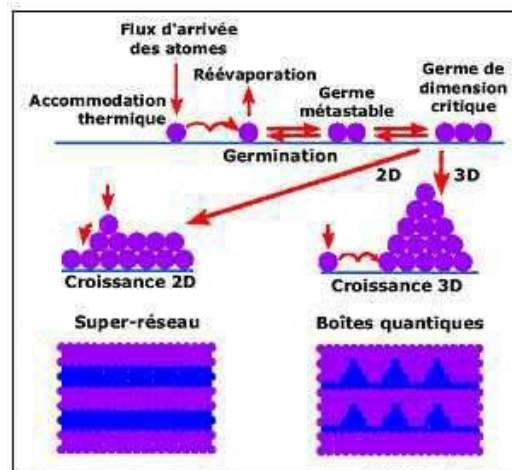


Figure I.6 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [12].

I.3.3. Techniques de dépôt

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de la couche mince qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physique comme illustré dans la figure suivante.

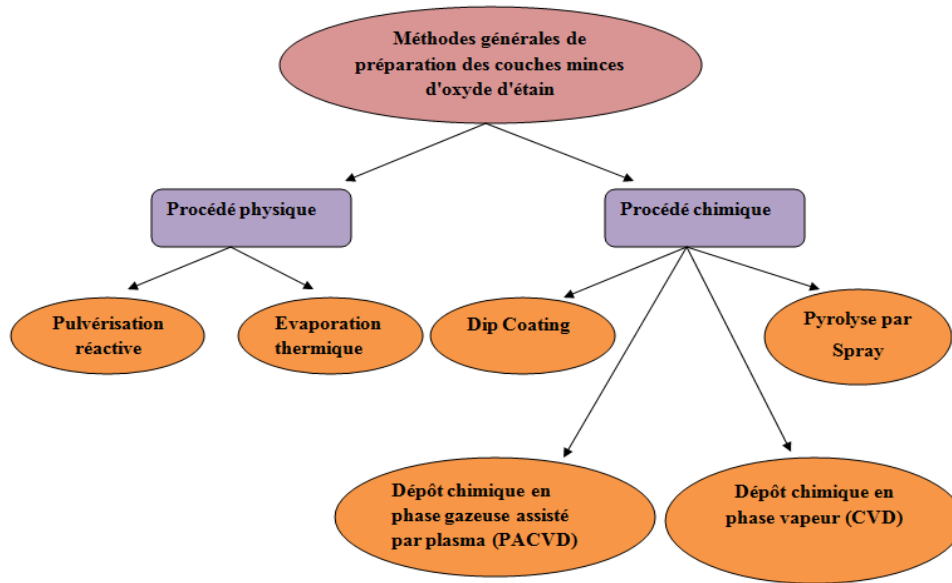


Figure I.7 : Méthodes générales de préparation des couches minces.

I.3.3.1. Les méthodes physiques

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

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure I.8 ci-dessous. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV [13].

Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [13].

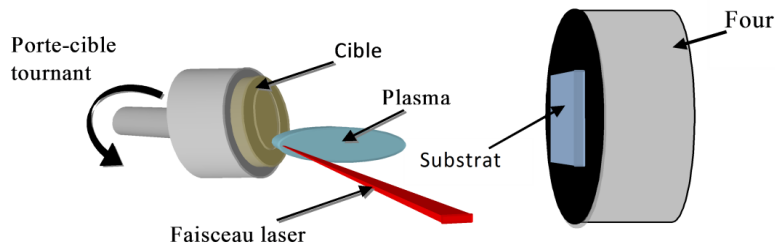


Figure I.8 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [13].

b. Evaporation thermique

Principe de l'évaporation thermique (par effet joule) Cette technique consiste à déposer dans un premier temps des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil du matériau à évaporer dans une nacelle en tungstène, tantale, molybdène ou carbone. Porter la nacelle à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore et se dépose sur le substrat (figure I.9)

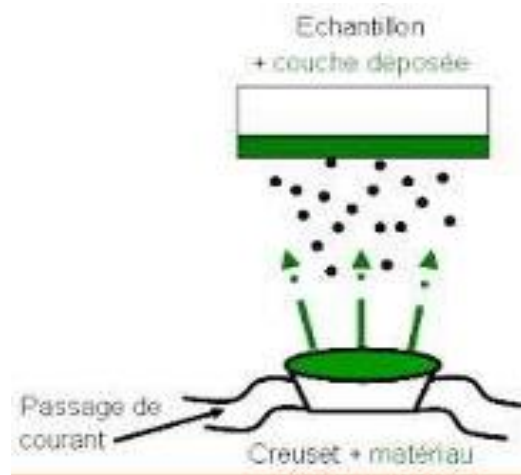


Figure I.9 : Principe de l'évaporation thermique.

c. Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

Étymologiquement, « épi » en grec signifie « sur » et « taxis », « arrangement ». L'épitaxie est une technique de croissance du cristal sur du cristal (substrat) où ce dernier joue le rôle de germe cristallin de croissance sur lequel on fait croître la nouvelle couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche (figure I.10).

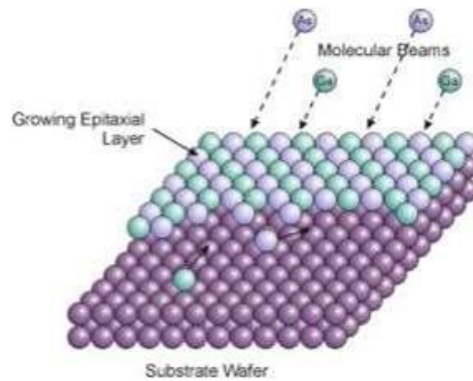


Figure I.10 : Principe de l'épitaxie par jets moléculaires.

I.3.3.2. Les méthodes chimiques

a. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Contrairement à la PVD, les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) qui se basent sur les réactions chimiques entre des gaz ou vapeurs, cette réaction chimique est activée thermiquement par le chauffage du substrat, parce que la température du substrat fournit l'énergie nécessaire d'activation, occasionnellement utilise une source solide mais dans la plupart des cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide pour obtenir une couche mince par voie CVD comme illustré dans la figure I.11. Ces gaz qui obtenus soit en milieu liquide ou directement en milieu gazeux sont introduits dans un réacteur, ainsi ils se décomposent et réagissent à une température adaptée, après cela, les réactifs finaux sont transportés vers les substrats par convection ou diffusion pour déposition sur le substrat ainsi est la création de la couche mince.

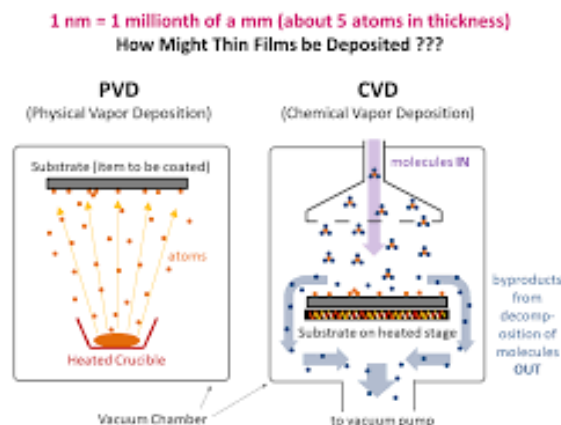


Figure I.11 : Principe de dépôt en phase vapeur chimique.

b. Dépôt par spray

Le spray pyrolyse est une technique simple de dépôt utilisée pour préparer les films minces. La solution de matériau à déposer est pulvérisée par deux systèmes:

- par système pneumatique classique.
- par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons.

Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désire. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat comme indiqué dans la figure suivante [11].

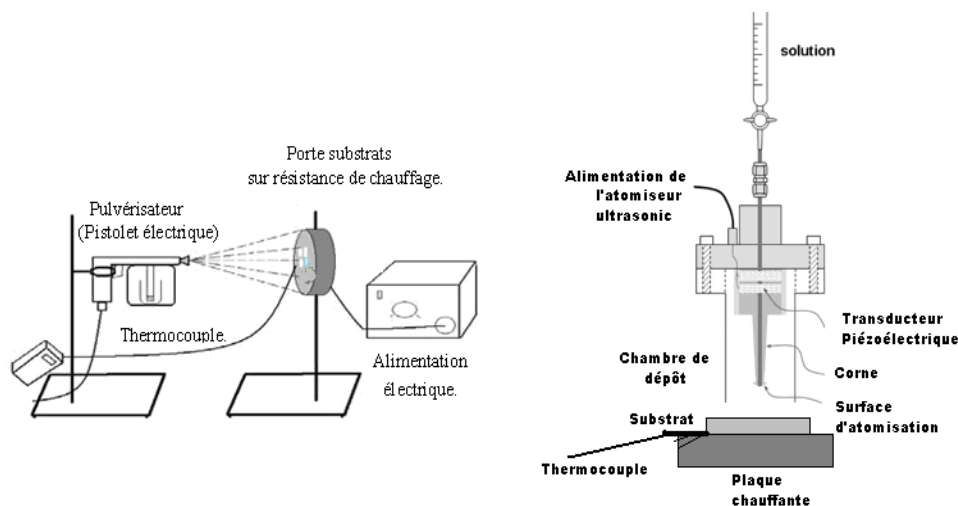


Figure I.12 : Montage expérimental du spray pyrolyse [11].

I.4. Les capteurs de gaz

I.4.1. Principe d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif qui traduit un changement de concentration d'un gaz à détecter en une variation de signal électrique (résistance, fréquence, impédance, ...). On appelle « transduction », le principe utilisé pour effectuer cette transformation. Les principes de transduction d'un capteur sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, mécanique, thermoélectrique,



Figure I.14 : a) Monocapteur MSGS (Microsens SA) et b) capteur à gaz combustible TGS2610-C00 [15].

Ce sont les capteurs de gaz à semi-conducteurs qui présentent aujourd'hui le meilleur compromis entre une bonne performance en détection, une forte miniaturisation et un coût de production modéré, grâce à leur fabrication par des techniques largement éprouvées en microélectronique.

I.4.2.2. Principe d'un capteur à semi-conducteur

Dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs, la détection du gaz est traduite à travers la structure électronique du matériau et de ses surfaces en signaux électriques mesurables, comme par exemple un changement de conductivité. En effet, pour qu'elles soient mesurables, les interactions, essentiellement de type chimisorption, sont principalement des réactions d'oxydo-réduction qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible. La chimisorption a généralement lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorption » [16]. Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables.

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques qui ont lieu lorsqu'un oxyde métallique est en présence d'un gaz. Ces mécanismes sont essentiellement surfaciques à des températures inférieures à 600 °C. Au-delà de cette température, les phénomènes de surface s'accompagnent d'une diffusion de gaz dans le matériau et le mécanisme devient volumique.

Les capteurs de gaz fonctionnent en dessous de 500 °C et sont donc basés essentiellement sur des mécanismes d'adsorption qui ont lieu à la surface des matériaux (figure I.15). Nous pouvons distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption de gaz par les oxydes métalliques : la physisorption, phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation et la chimisorption qui

implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à température modérée et qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant.

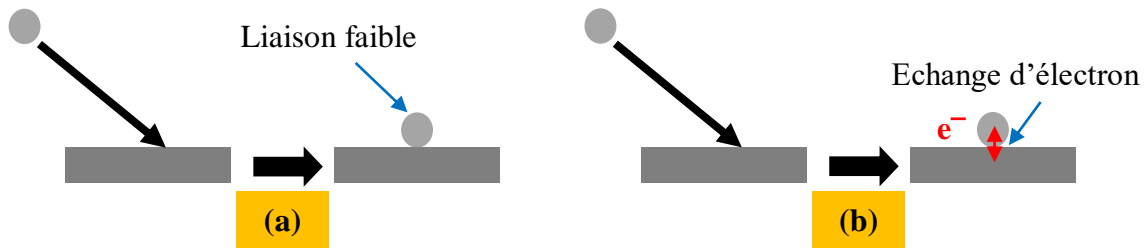


Figure I.15 : Principe de a) la physisorption et b) la chimisorption d'une molécule sur une surface.

Un autre phénomène important dans le principe de détection de la couche sensible est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat : la désorption. Ce phénomène se déroule à plus haute température. La physisorption est réversible à basse température. En revanche, la chimisorption ne disparaît que lorsque la température est suffisamment élevée pour activer la désorption des molécules adsorbées. Il paraît donc évident que la régénération d'un matériau sensible (désorption totale) sera d'autant plus facile que l'on pourra chauffer le matériau à haute température (au-delà de 400 °C).

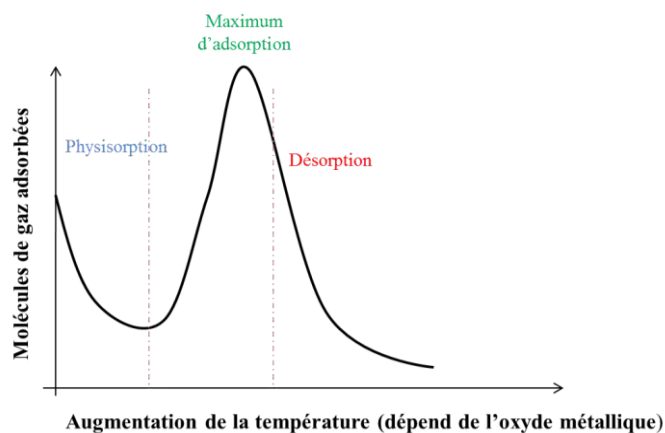


Figure I.16 : Evolution de la capacité d'adsorption avec la température [15].

La figure I.16 représente de façon schématique l'évolution des mécanismes d'adsorption en fonction de la température. La température correspondant au maximum d'adsorption constitue la température de fonctionnement optimum de l'oxyde métallique. Il est donc clair que la température de fonctionnement du capteur devra être choisie en conséquence.

I.5. Les traitements de surface

I.5.1. Définition d'une surface

La surface d'un matériau (solide ou liquide) s'étend sur une épaisseur de quelques atomes ou molécules. Elle sépare l'intérieur du matériau du milieu extérieur [17]. On peut donc la définir comme étant la dernière couche atomique incluant éventuellement des atomes étrangers (la présence de liaisons pendantes). Pour cette raison, les propriétés électriques des surfaces des matériaux peuvent être différentes de celles du volume ; ces propriétés dépendent de la structure chimique du matériau et de l'arrangement atomique/moléculaire [17].

I.5.2. Pourquoi les traitements de surfaces

Les traitements de surface des solides sont largement utilisés dans l'industrie afin de modifier la structure chimique et la réactivité des surfaces (augmentation de l'énergie de surface) pour améliorer les caractéristiques d'adhésion [17]. Le traitement de surface permet d'avoir plusieurs rôles [18] :

- Elimination des contaminants : revêtements provenant de la mise en forme, pollution organique...
- Création de rugosité, afin d'augmenter la surface de contact à l'interface, le nombre d'ancrage, ou l'ancrage mécanique.
- Modification de la tension de surface afin d'augmenter ou diminuer l'hydrophilie.
- Création de fonctions chimiques pour favoriser les interactions chimiques à l'interface.

I.5.3. Techniques de traitements de surfaces

Les traitements de surface sont des procédés chimiques, mécaniques ou physiques; et sont choisis en fonction du type d'assemblage, du type de solide et des données géométriques des pièces à traiter. Les traitements de surfaces les plus ou moins couramment utilisés dans l'industrie sont classés selon cinq familles [18].

I.5.3.a. Traitements chimiques

Les traitements chimiques sont encore très répandus dans l'industrie. Leur principal avantage est de s'adapter aux formes les plus complexes. Ils présentent des problèmes de

manque d'uniformité et de reproductibilité par rapport à d'autres méthodes. Dans le principe, la pièce à traiter est noyée dans un bain de réactif en solution, acide, organométallique, ou complexe ou encore soumise au passage d'un gaz réactif [17].

I.5.3.b. Traitements mécaniques

Les traitements mécaniques sont utilisés pour nettoyer et modifier physiquement la surface.

I-9-3.c. Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont couramment utilisés industriellement citons par exemple la préparation des polyoléfines avant application d'une peinture (par-choc de voiture). Il s'agit de porter la surface du solide à très haute température pendant un court instant à l'aide d'une flamme. Les effets sont structuraux et chimiques (oxydation). L'avantage de ces traitements est leur simplicité de mise en œuvre [19].

I.5.3.d. Traitements par rayonnements

Les traitements par rayonnement (le bombardement par faisceaux d'électrons, les lampes UV et les lasers) qui sont de nos jours les moins utilisés en industrie probablement à cause de fort coût d'investissement des installations. Leurs effets sont principalement chimiques (oxydation) mais peuvent également modifier physiquement la surface [19].

I.5.3.e. Traitements par décharges électriques

La décharge électrique, peut être définie comme le passage du courant électrique dans un gaz. Pour générer ces décharges, on introduit un gaz dans une enceinte et on le soumet sous une pression donnée, à une tension électrique (V) appliquée entre deux électrodes. Suivant la nature du gaz, la géométrie des électrodes, les variations spatiales ou temporelles du champ électrique appliqué, on peut obtenir différents types de décharges [20].

✚ Traitement de surface par plasma froid

❖ Définition

Le plasma c'est le quatrième état de la matière dans la séquence (solide, liquide, gaz). Il désigne un état fluide de la matière dans lequel les molécules gazeuses sont ionisées. Un plasma est un mélange constitué de molécules neutres (majoritaires), d'ions positifs et/ou négatifs, d'électrons, ainsi que d'espèces excitées [17]. Le plasma est dit froid lorsque la

température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante. La température électronique est alors plus élevée. L'équilibre thermodynamique n'est alors pas réalisé. On parle également de plasma hors équilibre. A l'opposé, lorsque l'équilibre est réalisé il s'agit d'un plasma thermique ou plasma chaud [17].

❖ **Interaction plasma surface**

L'interaction plasma surface permet soit de déposer des films, soit de graver ou d'éliminer des espèces sur cette surface ou de l'activer, en fonction des conditions opératoires (la nature du gaz et les dimensions des pièces à traiter) [17].

❖ **Les avantages de traitement par plasma**

Le traitement de surfaces par plasmas froids présente des avantages parmi lesquelles [18] :

- L'obtention des propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes.
- La modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface.
- Un choix judicieux du gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants ...

✚ **Traitement de surface par décharge couronne**

L'effet couronne, se traduit par l'existence d'un champ électrostatique fort induit sur des pointes par les charges atmosphériques [17]. La décharge couronne n'est pas uniquement un moyen de dépôt de charges électriques sur un isolant de polymère mais aussi un moyen d'en modifier la surface en vue d'améliorer ses propriétés. C'est un procédé industriel largement utilisé, il provoque l'augmentation de l'énergie de surface par des actions physico-chimiques, et donc peut améliorer les caractéristiques hydrophiles et adhésives des surfaces [18].

✚ **Traitement de surface par décharge à barrière diélectrique (DBD) [21, 22]**

❖ **Définition**

Dans le cadre de notre étude nous nous intéresserons aux décharges à barrière diélectrique (DBD). Ce type de décharge est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le

passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaines de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement des oxydes métalliques. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une centaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques Watts. Le diélectrique permet également une répartition plus homogène du plasma.

❖ Types de configuration de décharge à barrière diélectrique [22]

Le terme décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) regroupe les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche de diélectrique (voir la figure I.17).

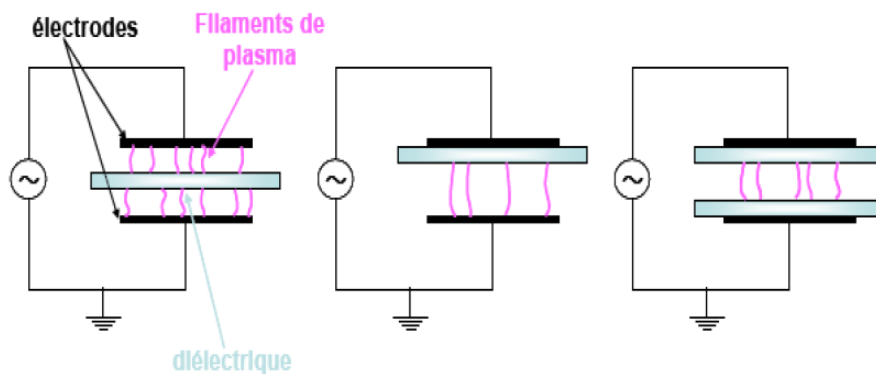


Figure I.17 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.

La décharge à barrière diélectrique est caractérisée par :

- Sa pression de travail élevée (autour de la pression atmosphérique).
- La tension appliquée aux bornes des deux électrodes est de l'ordre de quelque kV.
- La fréquence d'excitation est de l'ordre du kHz.
- La distance entre les électrodes est de l'ordre de quelque millimètre.

❖ Applications industrielles des décharges à barrière diélectrique

La production d'ozone est l'une des applications principales des décharges à barrière diélectrique. Elle a été appliquée pour le traitement de l'eau pour la rendre potable ainsi que

dans l'industrie du papier. On peut également associer l'oxygène ou l'hydroxyde d'hydrogène avec l'ozone ce qui permet de traiter la pâte à papier sans ajout de chlore [18]. Les décharges à barrière diélectrique sont également utilisées dans :

- le traitement des surfaces.
- la génération d'ultraviolet dans les lampes excimères.
- l'infrarouge dans les lasers CO₂.
- comme cellules élémentaires des écrans plasmas.

I.6. Conclusion

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oxydes de cuivre, et leurs propriétés structurales, électriques et optiques, dans le but de mieux comprendre leur intérêt en tant que couche sensible dans les capteurs de gaz. Nous y présentons également les principales techniques de dépôt couramment utilisées pour l'élaboration de couches minces, précédées d'un rappel sur les notions générales relatives à ces dernières. Une description du fonctionnement des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs est également proposée. Enfin, le chapitre se termine par un aperçu des différentes méthodes de traitement de surface visant à modifier l'état des couches sensibles, avec un accent particulier sur la décharge à barrière diélectrique (DBD), utilisée dans le cadre de ce travail pour améliorer les performances du capteur de gaz.

I.7. Références du chapitre I

- [1] Abdelillah Ghellab et Salah Hadjerci, Étude de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés optoélectroniques de couches minces absorbantes de l'oxyde de cuivre, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2023.
- [2] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger. Structure de bande et stabilité de phase des oxydes de cuivre Cu_2O , CuO et Cu_4O_3 , *Physical Review B*, 87 (2013) 115111.
- [3] S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO_4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2015.
- [4] A.P. Young, C.M. Schwartz, Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu_2O , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30 (1969) 249.
- [5] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for improved ethanol sensitivity, *Ceramics International* 39 (2013) 7685.
- [6] 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.
- [7] A. Ghosh, D. Chakravorty, AC conduction in $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ semiconductor glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (1990) 931.
- [8] A. Cruccolini, R. Narducci, R. Palombari, Gas adsorption effects on the surface conductivity of non-stoichiometric CuO , *Senser Actuators B* 98 (2004) 227.
- [9] A.A. Ogwu, E. Bo uquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, A study of the surface energy and optical transmission of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151.
- [10] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.

- [11] Badreddine Bouchouachi et Abdelhalim Larbi, Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ dopées Nickel déposées par la technique spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2019.
- [12] Oussama Rayane et Abderrahmane Chiklaoui, Étude les propriétés des couches minces de SnO₂ co-dopées Ni, Co préparées par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2020.
- [13] Abdenour Elbar et Salaheddine Mailbi, Étude comparative des effets de dopage et co-dopages (Mg, Mn, F) sur les propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2021.
- [14] N. Taguchi, Gas detecting device, U.S. Patent 3, 631 (1971) 436.
- [15] Imane El Younsi, Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 2015.
- [16] Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, S. Migot, P. Boulet, D. Horwat, F. Mucklich, J. F. Pierson, Tuning the structure and preferred orientation in reactively sputtered copper oxide thin films, Applied Surface Science 335 (2015) 85-91.
- [17] Azzedine Bellel, Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2004.
- [18] Zahira Ziari, Etude du déclin du potentiel de surface d'un film de polypropylène soumis à une décharge couronne, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2001.
- [19] S. Petit-Boileau, Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris 6, 2003.
- [20] H. Guézénoc, Contribution à l'étude de l'adhérence acier/polymère par la mise en œuvre de traitements de surfaces par plasma froid basse fréquence (2.5 kHz), Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 1994.

[21] Aissa Houd, Étude et réalisation d'un générateur de décharge à barrière diélectrique à électrode flottante FE - DBD, Mémoire d'Ingénieur d'Etat en Electronique, Université de Msila, 2012.

[22] Oussama Bouleghlimat, Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2009.

Chapitre II :

**Présentation des dispositifs
expérimentaux**

Chapitre II : Présentation des dispositifs expérimentaux

II.1. Introduction

Ce chapitre présente la méthode de dépôt utilisée pour la fabrication de couches minces à base d'oxyde de cuivre (CuO), élaborées par spray pyrolyse avec différents temps de dépôt (3, 5 et 7 min). Nous décrivons également les diverses techniques de caractérisation utilisées : la diffraction des rayons X, le dispositif de l'angle de contact, la spectroscopie UV-visible, ainsi que la méthode des quatre pointes. Enfin, nous présentons le générateur de plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) utilisé pour le traitement des films déposés dans cette étude.

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'un des principaux avantages de la technique de spray pyrolyse, comparée à d'autres méthodes de dépôt, réside dans la qualité des couches obtenues. L'objectif de notre étude est de réaliser des dépôts de CuO par la méthode chimique de spray pyrolyse en fonction du temps de dépôt, afin d'utiliser ces films comme couche sensible dans des capteurs de gaz.

II.2.1. Préparation des solutions

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

| 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 | 3 min, 5 min et 7 min |

Dans le cadre de notre étude, nous avons élaboré des films pour différents temps de dépôt, correspondant à des épaisseurs variables. La solution précurseur a été préparée en dissolvant 2.2 g d'acétate de cuivre monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans du méthanol

(CH₃OH). Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants, notamment la température du substrat fixée à 450 °C et la concentration molaire à 0.2 mol/L (voir le tableau II.1).

✚ Acétate de cuivre

Nom: Acétate de cuivre

Apparence : vert à bleu-vert

La formule moléculaire : Cu(CH₃COO)₂·H₂O

Masse molaire : 181.634 ± 0.008 g/mol

État physique : Solide

Température de fusion : 115 °C.

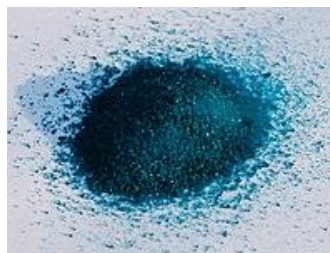


Figure II.1 : Image de Cu(CH₃COO)₂·H₂O.

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 épaisses.

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**.

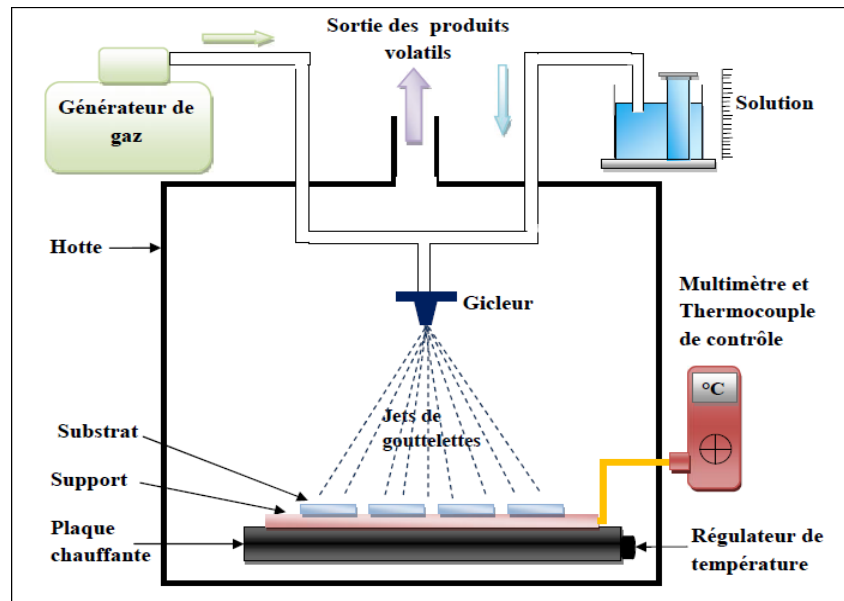


Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [1].

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.

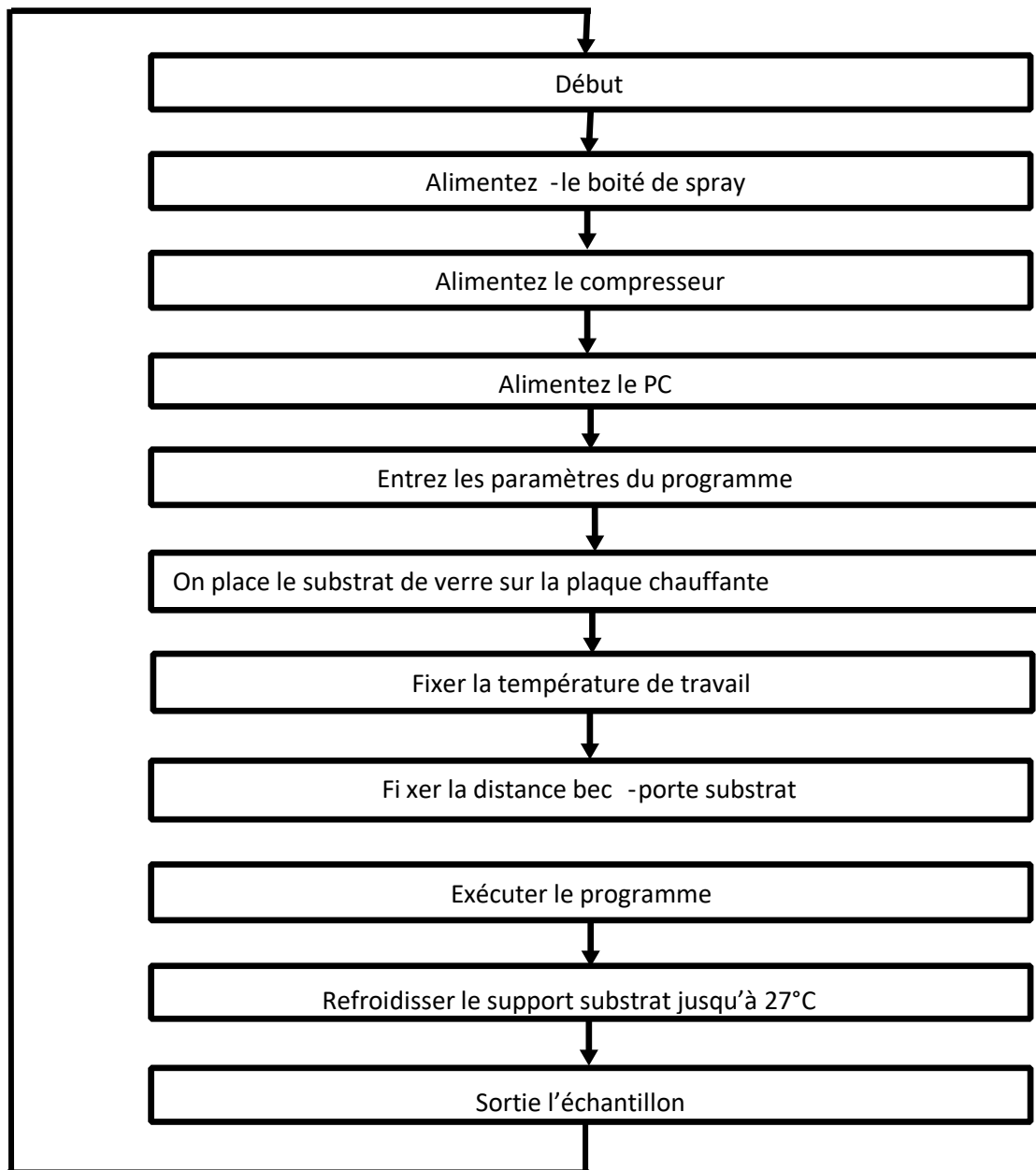


Figure II.3 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structurale

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.4, 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).

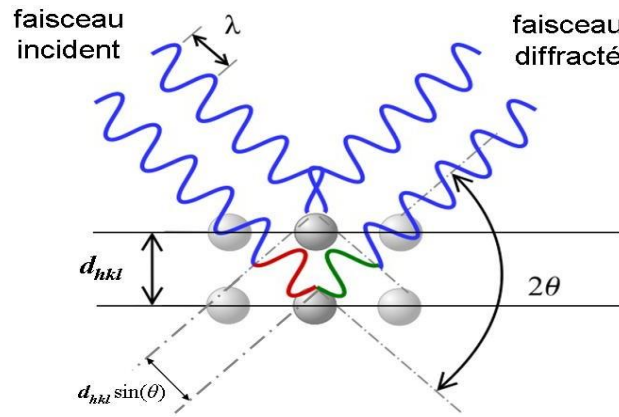


Figure II.4 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [2].

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 [3]. La figure II.5 représente un exemple un spectre DRX obtenu d'après le film CuO.

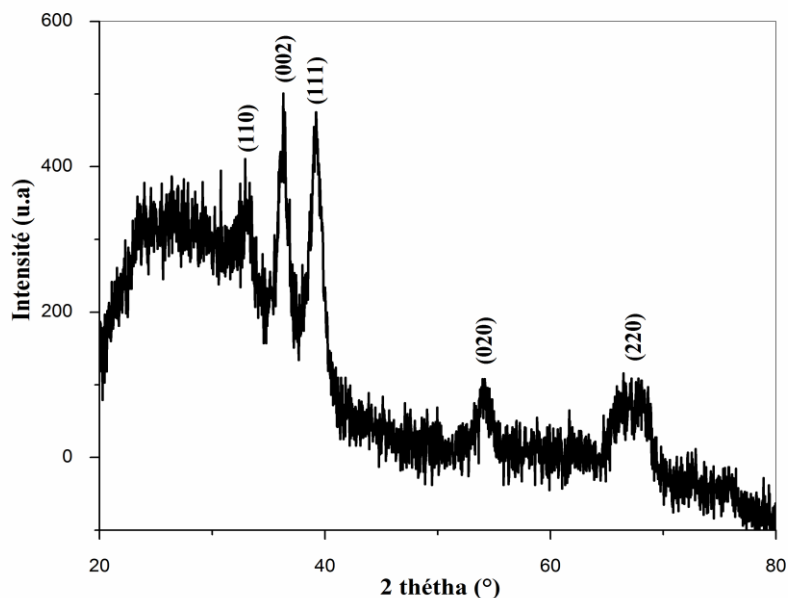


Figure II.5 : Exemple un spectre DRX obtenu d'après le film CuO.

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 et l'indice de réfraction [4].

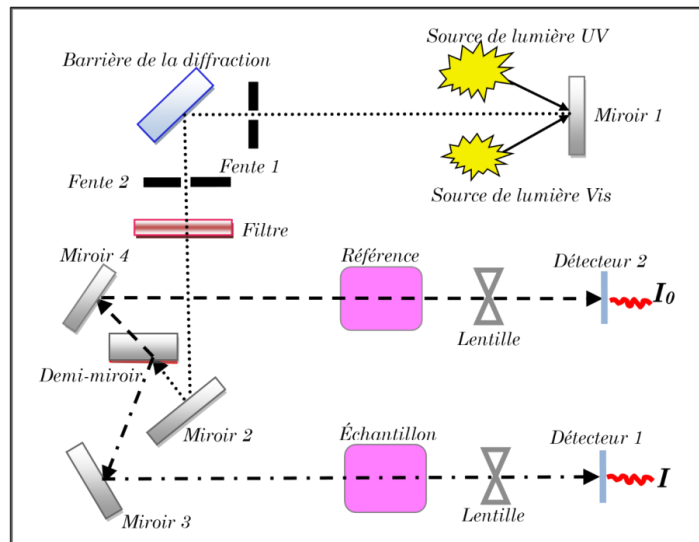


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [4].

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.

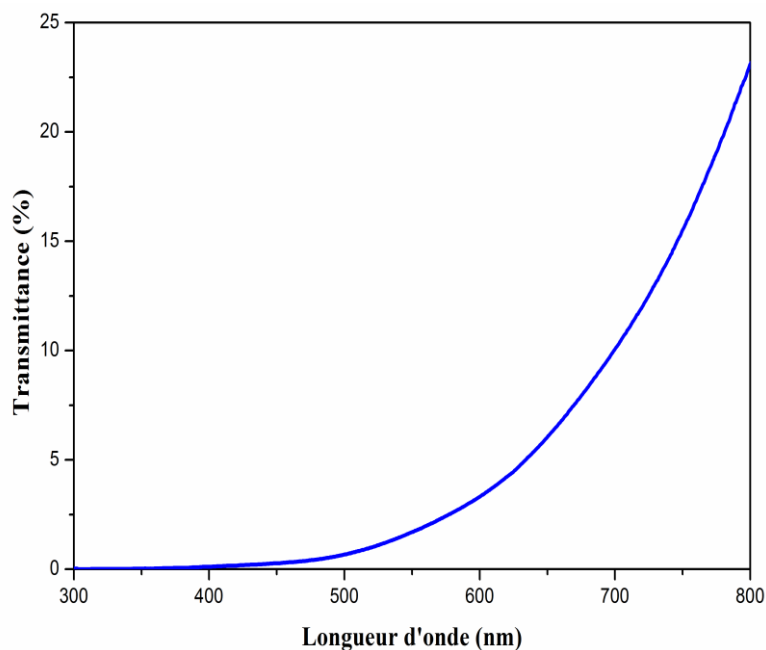


Figure II.7 : Le spectre de transmission d'une couche mince du CuO.

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]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (II.2)$$

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 [4].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (II.3)$$

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 [5]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \dots\dots\dots (II.4)$$

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln(100/T(\%)) \dots\dots\dots (II.5)$$

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 :

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots (II.6)$$

$$h\nu = 12400/(\lambda) (A^0) \dots\dots\dots (II.7)$$

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 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$) [5], représente le gap optique (E_g).

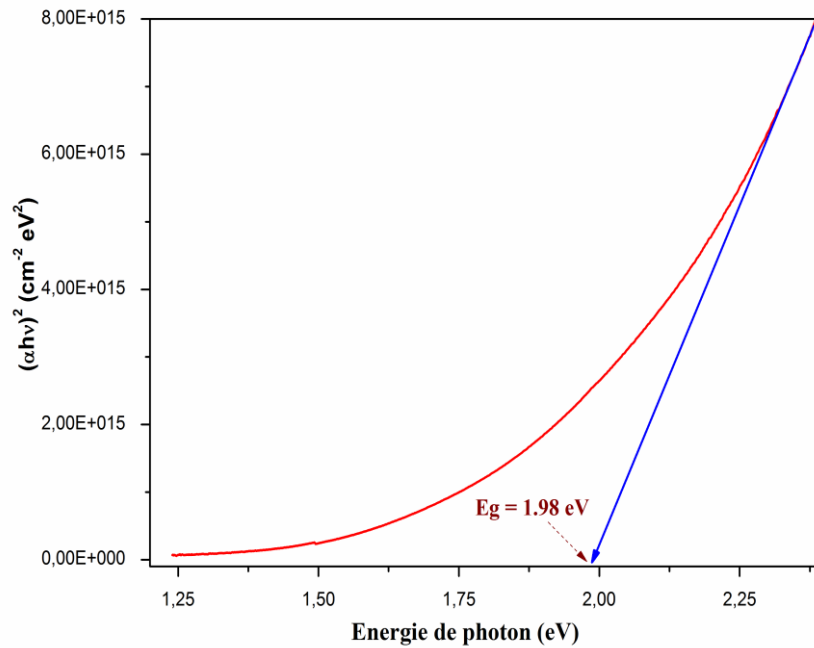


Figure II.8 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc.

II.3.3. Mesure électrique par quatre points

La mesure des propriétés électriques de nos échantillons permet de mieux comprendre leurs applications potentielles. Parmi ces propriétés, la résistivité électrique (ou sa complémentaire, la conductivité) est particulièrement étudiée.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes. Quatre électrodes alignées sont placées sur le film déposé sur un substrat isolant en verre, avec un espacement de 1 mm entre chaque pointe (figure II.9). Les deux pointes extérieures (1 et 4) servent à injecter un courant électrique i , tandis que les deux pointes centrales (3 et 2) mesurent la chute de potentiel $V_{\Delta V}$ [4].

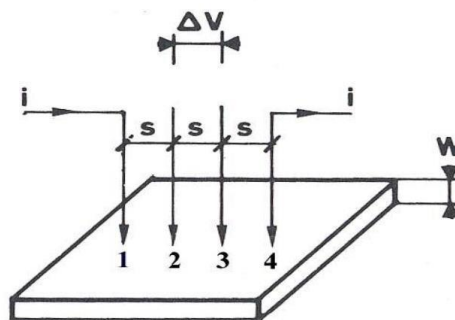


Figure II.9 : Méthode des quatre pointes [3].

On mesure le rapport $\Delta V/i$. Nos échantillons étant bidimensionnels (l'épaisseur w est petite devant s), les équipotentielles du courant injecté en (1) sont cylindriques [4].

La densité de courant à une distance r de la pointe vaut :

$$J = \frac{i}{2\pi\omega} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

La chute de potentiel entre r et r+dr vaut :dV= -(pi)/(2πrw) dr, ρ étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel (ddp) entre les pointes 3 et 2 due à la circulation du Courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -\frac{(pi)}{(2\pi\omega r)dr} = -(pi)ln2/(2\pi\omega) \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

De même la ddp entre 3 et 2 résultants du courant i extrait en 4 vaut :

$$v'_{32} = -(pi)ln2/(2\pi\omega) \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$p = (\pi/ln2)\omega(\Delta V/i) = 4.53(\Delta V/i) \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

II.3.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact

Nous avons utilisé un montage se basant sur les effets optiques (Figure II.10). Pour ce faire, nous avons installé une lampe LED, c'est la source de lumière d'une puissance de 30 Watts, elle focalisera la lumière émise sur l'échantillon pour l'éclairer en première étapes, puis en deuxième étape cela va permettre la projection de l'image. Un porte échantillon va servir de base qui porte nos échantillons de couches minces, et aussi de fixer une micro seringue dont le rôle est celui d'injecter des gouttes d'eau avec un volume précis (5µL) sur la surface de l'échantillon, donc, le film et la micro seringue doivent êtres sur la même ligne verticale, puis, l'effet de la pesanteur favorisera la chute de la goutte d'eau en direction et sur l'échantillon. Une lentille qui va réceptionner la projection lumineuse émise par la LED après qu'elle traverse l'ensemble constitué du film et la goutte d'eau ; elle permet de changer les caractéristiques optiques de la projection et de projeter en même temps l'image sur un écran translucide. Une caméra numérique en fin de chaine va permettre l'enregistrement des séquences du contact entre la goutte d'eau et le film et puis de tirer la valeur de l'angle de contact (Figure II.11).

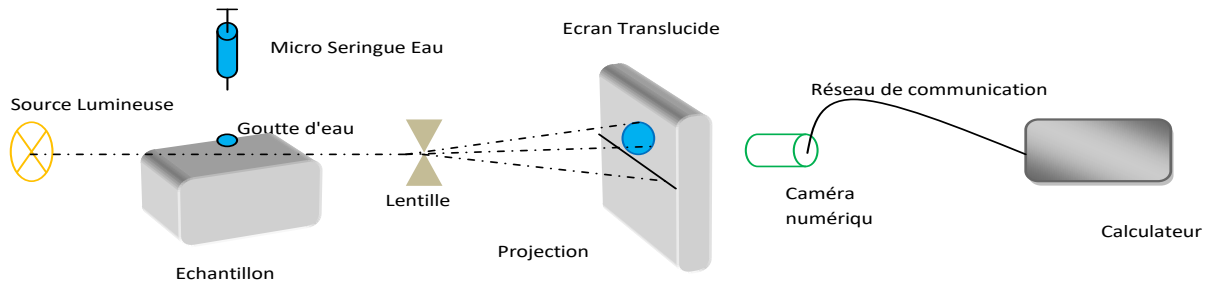


Figure II.10 : Représentation du montage conçu pour mesurer l'angle de contact [1].

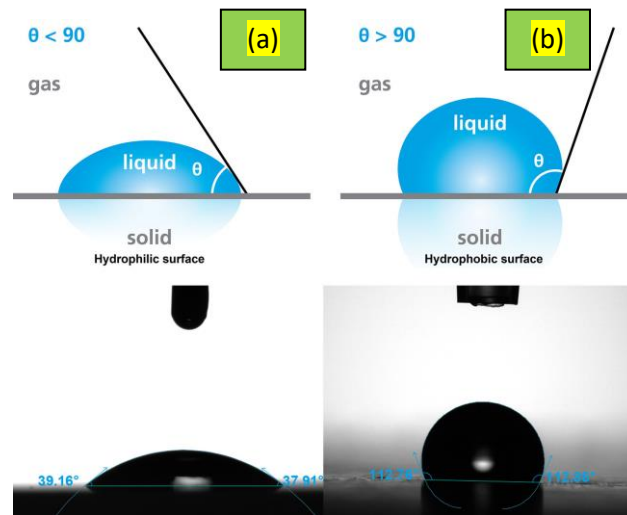


Figure II.11 : Image des angles de contact d'une goutte d'eau sur une surface solide : (a) Hydrophile et (b) Hydrophobe [6].

a- Hydrophile

Hydrophilicity (Figure II.10-(a)), vient également du grec mot Hydro (eau) et Philicity (amitié) il se réfère à une propriété physique d'un matériau qui peut se lier transitoirement avec l'eau (H_2O) par le collage de l'hydrogène. En outre, il permet au liquide de pénétrer dans les pores d'un matériau et de l'humidifier totalement. Presque tous les matériaux naturels sont hydrophiles dans la nature. L'évaluation de l'hydrophilité se fait par des mesures d'angle de contact avec l'eau (Contact angle, $CA < 90^\circ$). Une gouttelette d'eau occuperait la surface la plus longue possible du matériau hydrophile. L'angle de contact avec l'eau sera donc considérablement bas. Ceci est thermodynamiquement favorable, et rend ces molécules solubles non seulement dans l'eau mais aussi dans d'autres solvants polaires [1].

+ Applications

Parmi les applications de la nature hydrophile on trouve :



Figure II.11 : Image d'une peinture aérosol [7].



Figure II.12 : Image d'une feuille textile [8].

EC Buying



Figure II.13 : Image d'un capteur de gaz de l'hydrogène de type ZE03-H2S [9].

b- Hydrophobe

La gouttelette d'eau est sphérique de sorte que l'eau est en contact avec elle. Au niveau moléculaire, l'effet catastrophique de l'eau est important dans la formation du repliement des protéines des bicouches lipidiques et des micelles, l'introduction de protéines membranaires dans l'environnement de lipides non polaires et interactions protéiques avec de petites

molécules. Les substances dans les quelles cet effet est observé sont appelées hydrophobes avec une valeur d'angle de contact supérieur à 90° (Figure II.10-(b)).

✚ Applications

Parmi les applications du caractère hydrophobe on trouve :



Figure II.14 : Image des feuilles de lotus [10].



Figure II.15 : Image de la peau de requin [11].



Figure II.16 : Image des ailes de papillon [12].



Figure II.17 : Image de la corrosion [13].

II.4. Générateur diélectrique à barrière diélectrique (DBD)

Le dispositif expérimental pour le traitement du surface des couches minces CuO élaborée par spray pyrolyse à partir d'un générateur DBD comme illustré dans la figure II.18

dans lequel la décharge plasma s'effectue entre deux électrodes cylindriques en cuivre réalisées au niveau de notre université de M'sila.

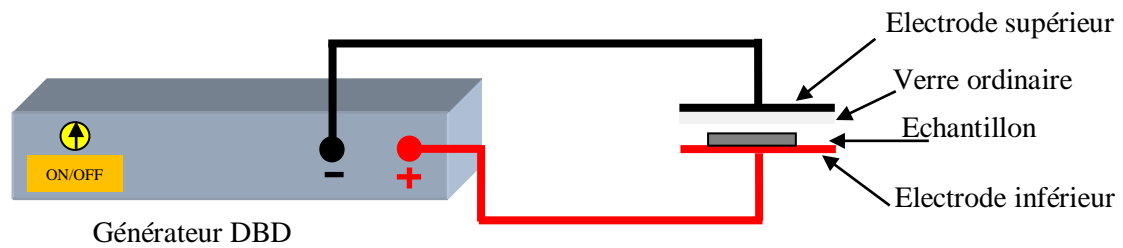


Figure II.18 : Schéma du dispositif expérimental de traitement par plasma.

II.5. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous commençons par décrire la technique de spray pyrolyse utilisée pour l'élaboration de couches minces à base d'oxyde de cuivre (CuO). Nous détaillons ensuite les étapes de nettoyage des substrats en verre ainsi que les conditions expérimentales de dépôt. Par la suite, les différentes méthodes de caractérisation employées pour analyser les films obtenus sont présentées. Enfin, ce chapitre se termine par une description de notre générateur DBD, utilisé pour le traitement des échantillons.

II.6. Références du chapitre II

- [1] Badreddine Bouchouachi et Abdelhalim Larbi, Élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂ dopées Nickel déposées par la technique spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2019.
- [2] Aicha Brahimi et Hadil Bouhali, Étude l'effet de dopage par cobalt sur les propriétés physiques de couches minces absorbantes de CuO pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2023.
- [3] Abdelaziz Boubekeur et Abderrahmane Maleek, Étude de l'effet du dopage par les métaux de transition Ag et/ou Co sur les propriétés de couches minces de CuO pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [4] Warda Daranfed, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [5] Hala Chebabhi et Achouak Mahroug, Étude de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de ZnO co-dopées F, Co et Mg, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2021.
- [6] <https://www.nanoscience.com/blogs/what-probe-liquid-should-you-use-for-contact-angle-measurements/>
- [7] <https://www.amazon.fr/Extension-bombe-a%C3%A9rosol-pulv%C3%A9risation-pulv%C3%A9risateur/dp/B0D484NJG3?th=1>
- [8] https://fr.made-in-china.com/co_hcpefilm/product_Textile-Backsheet-for-Diaper-PE-Laminated-Nonwoven-Film_ysueseong.html
- [9] <https://fr.aliexpress.com/item/1005002181063419.html>
- [10] <https://pixabay.com/fr/photos/feuille-de-lotus-goutte-deau-lotus-2420205/>
- [11] <https://animauxmarins.fr/grand-requin-blanc/peau-de-requin-modele-pour-nos-avions/>
- [12] <https://www.geo.fr/animaux/les-ailes-des-papillons-un-formidable-moyen-de-communication-204102>
- [13] <https://absortech.com/fr/savoir-faire/dommages-lies-a-lhumidite/corrosion/>

Chapitre III :

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons de manière détaillée les résultats obtenus à partir de diverses techniques de caractérisation structurale, morphologiques, optique et électrique appliquées à des couches minces de CuO sans traitement et avec traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD). Ces films ont été élaborés par la technique chimique de spray pyrolyse, en faisant varier uniquement le temps de dépôt (3, 5 et 7 min) tandis que tous les autres paramètres de dépôt ont été maintenus constants. Cette approche méthodique permet d'évaluer l'influence du temps de dépôt sur la croissance cristalline, les propriétés optoélectroniques et la qualité structurale des couches minces de CuO.

III.2. Résultats sans traitement

III.2.1. Epaisseur

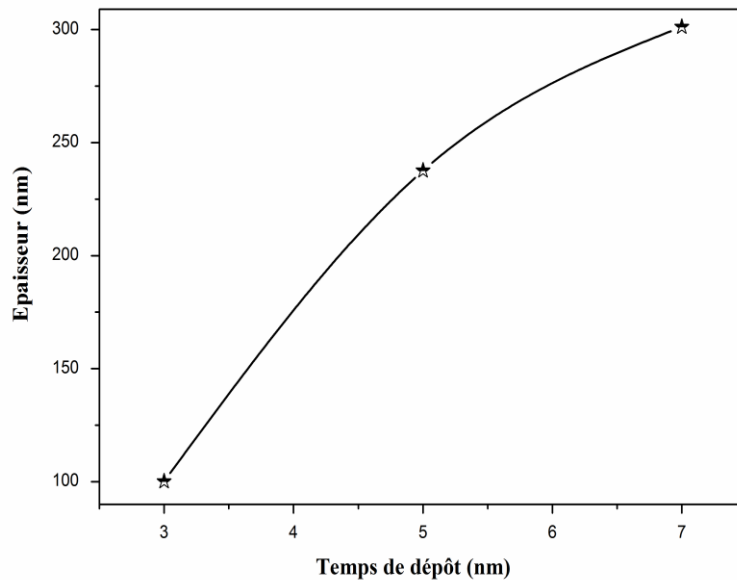


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de CuO en fonction du temps de dépôt.

La figure III.1 illustre la variation de l'épaisseur des films minces de CuO non traités, en fonction du temps de dépôt. Cette épaisseur a été déterminée à l'aide d'un profilomètre de surface. On observe une augmentation de l'épaisseur des films avec le temps de dépôt. Ce comportement s'explique par l'accumulation progressive du matériau sur le substrat au fur et à mesure du processus de dépôt. Un phénomène similaire a été rapporté par Ramya et al. [1],

qui ont élaboré des couches minces de CuO par la méthode de dépôt chimique en bain pour différentes durées de dépôt. Leur étude a également mis en évidence une croissance significative de l'épaisseur des films avec l'augmentation du temps de dépôt, confirmant ainsi cette tendance générale observée lors de la formation de couches minces par cette technique.

III.2.2. Caractérisation structurelle

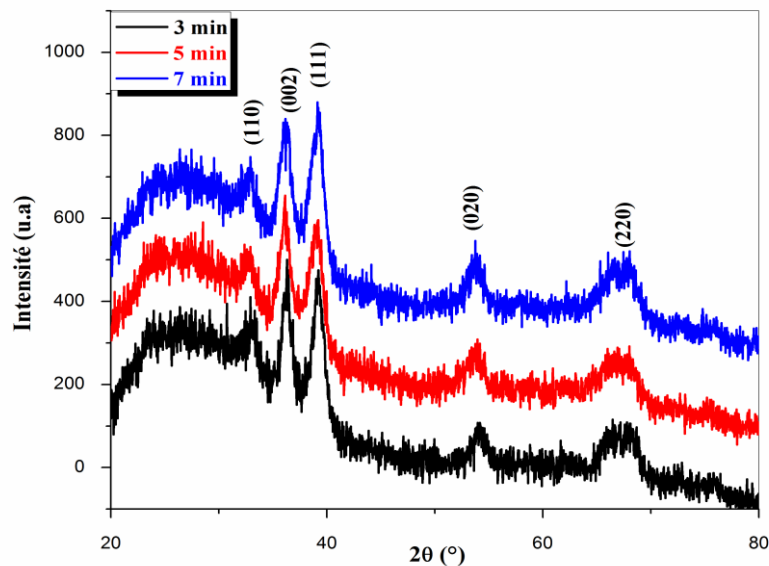


Figure III.2 : Spectres de diffraction DRX de non films.

La figure III.2 présente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour les différents films de CuO élaborés à des temps de dépôt variés. L'effet du temps de dépôt sur la structure cristalline des couches minces est clairement perceptible, ce qui met en évidence la forte sensibilité des propriétés structurales de ces films à ce paramètre. Les spectres révèlent une bonne cristallinité, caractérisée par des pics nets et bien définis, correspondant à la phase monoclinique du CuO. Ces résultats sont en accord avec les données de la carte JCPDS n° 45-0937 [2-4]. Les diffractogrammes montrent la présence marquée des plans cristallographiques (002) et (111), localisés respectivement à des angles 2θ d'environ 35.5° et 39.2° , pour tous les échantillons, quelle que soit la durée du dépôt. Ces pics dominants indiquent une orientation préférentielle dans ces directions. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature par d'autres auteurs [2-4], ce qui renforce la fiabilité des résultats obtenus. En outre, d'autres pics moins intenses, associés aux plans (110), (020) et (220), sont également détectés dans les spectres. Leur présence confirme le caractère polycristallin des films, c'est-à-dire constitués de plusieurs grains cristallins orientés dans différentes directions. Il est important de souligner qu'aucune phase secondaire, autre que la

phase monoclinique du CuO, n'a été observée dans tous les échantillons, ce qui témoigne de la pureté de la phase obtenue dans les conditions expérimentales utilisées.

III.2.3. Caractérisations surfaciques

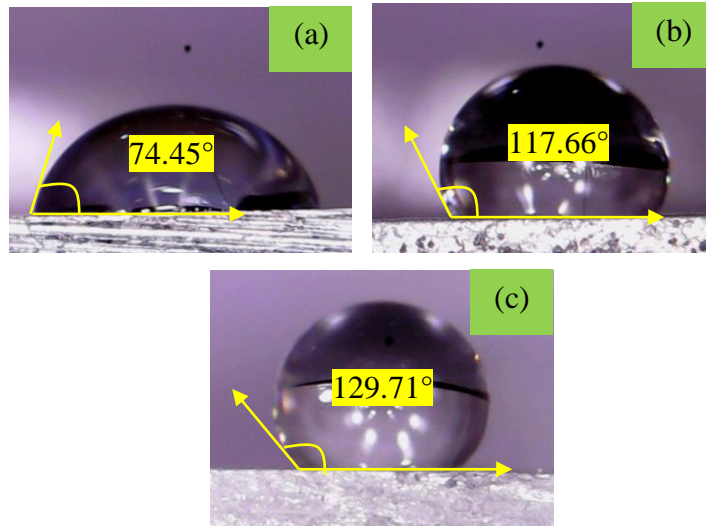


Figure III.3 : Image de l'angle de contact (θ) de non films.

D'après l'analyse de la figure III.3, on observe que pour le film de CuO déposé pendant 3 min, l'angle de contact mesuré est de 74.45° , ce qui traduit un comportement hydrophile ($\theta < 90^\circ$, [5]). Cette hydrophilie peut être attribuée à la présence de nanostructures superficielles telles que des nano fils, nanoparticules ou nanotubes, qui favorisent l'adhérence des gouttelettes d'eau à la surface du film. En effet, ces structures peuvent augmenter la surface spécifique et créer des zones d'ancrage où l'eau peut s'immiscer, accentuant ainsi le mouillage. De plus, la capacité des gouttelettes d'eau à pénétrer les irrégularités microscopiques telles que les creux, fissures ou porosités de la surface accentue cette interaction, renforçant l'affinité de la surface envers l'eau [5]. En revanche, pour les films déposés pendant 5 et 7 min, les angles de contact mesurés atteignent respectivement 117.66° et 129.71° , traduisant un comportement hydrophobe ($\theta > 90^\circ$, [6-8]). Ce changement de nature de surface est probablement dû à une évolution de la morphologie du film, où la nano structuration favorise la formation d'une texture rugueuse à l'échelle nanométrique, capable de piéger de l'air sous les gouttelettes d'eau, réduisant ainsi le contact effectif entre l'eau et la surface. Ce phénomène, souvent décrit par le modèle de Cassie-Baxter, conduit à un effet déperlant, empêchant la formation d'un film liquide continu à la surface du matériau [9].

III.2.4. Caractérisations optiques

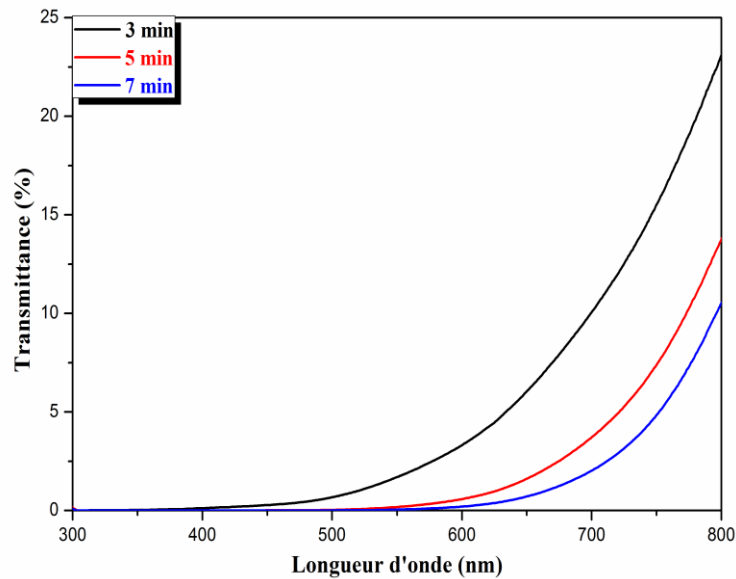


Figure III.4 : Spectres de transmittance optique des films minces de CuO élaborés à différents temps de dépôt.

Afin d'étudier les propriétés optiques des couches minces de CuO, des mesures de transmittance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-NIR. La figure III.4 présente les courbes de transmittance $T(\lambda)$ des films de CuO préparés avec différents temps de dépôt, dans la gamme spectrale allant de 300 à 800 nm. On observe une diminution significative de la transmittance maximale, passant de 23.02 % pour un temps de dépôt de 3 min à 10.44 % pour 7 min. Cette chute de transparence peut être attribuée, selon Moumen et al. [10], à une transition électronique intense entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, lorsque l'épaisseur du film augmente, la diffusion de la lumière incidente à l'interface air/film devient plus importante. Cette réduction de transmission peut ainsi être liée non seulement à la croissance de l'épaisseur des couches minces, mais également à une augmentation de la rugosité de surface du film, qui provoque une diffusion accrue de la lumière. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres travaux [2, 11], et les résultats obtenus dans cette étude par la méthode de dépôt par spray pyrolyse, technique simple et à faible coût, sont comparables à ceux obtenus par pulvérisation cathodique RF (sputtering) [10].

a. Détermination d'énergie du gap optique

La valeur du gap optique (E_g) des couches minces de CuO constitue un paramètre essentiel pour évaluer la limite d'absorption optique de ces films. À cet effet, nous avons déterminé l'énergie de gap à partir des spectres de transmittance, en appliquant le modèle de Tauc [12, 13]. La valeur de E_g a été extraite en traçant la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, puis en extrapolant la partie linéaire de cette courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme illustré dans la figure ci-dessous.

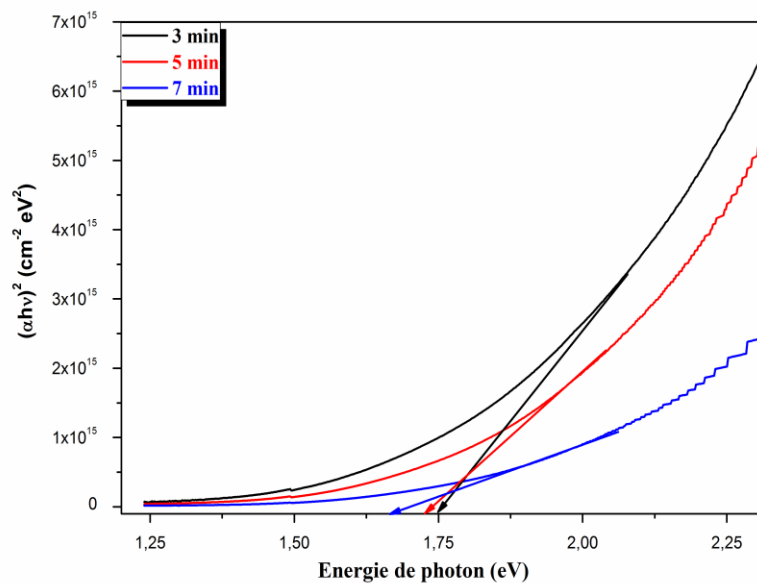


Figure III.6 : Méthode de détermination du gap optique.

De nombreuses études expérimentales ont montré que la variation de la bande interdite peut être influencée par l'épaisseur du film mince. La figure III.7 présente l'évolution de la bande interdite optique des couches minces de CuO en fonction du temps de dépôt. Il est évident qu'un allongement du temps de dépôt entraîne une diminution de la largeur de la bande interdite, traduisant ainsi une augmentation de l'épaisseur du film de CuO (voir figure III.1). Un comportement similaire a été rapporté par Darenfad et al. [11], qui ont étudié l'effet du temps de dépôt (4, 5, 6 et 8 min) sur les propriétés optiques des films de Co_3O_4 obtenus par la technique de spray pyrolyse. Cette réduction de l'énergie de gap peut s'expliquer par plusieurs mécanismes. D'une part, un temps de dépôt plus long génère des films plus épais, favorisant une densité d'états électroniques plus importante à proximité des bords de la bande interdite, ce qui facilite la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. D'autre part, l'augmentation de la rugosité de surface, corroborée par une

élévation de l'angle de contact (voir figure III.3), favorise la diffusion de la lumière incidente, augmentant ainsi l'absorption optique et réduisant la réflexion.

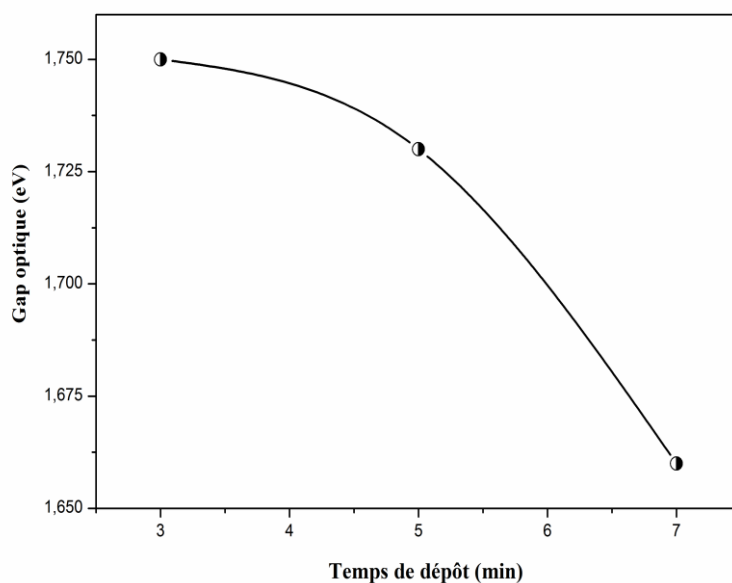


Figure III.7 : Variation du gap optique en fonction du temps de dépôt.

b. Détermination de l'indice de réfraction

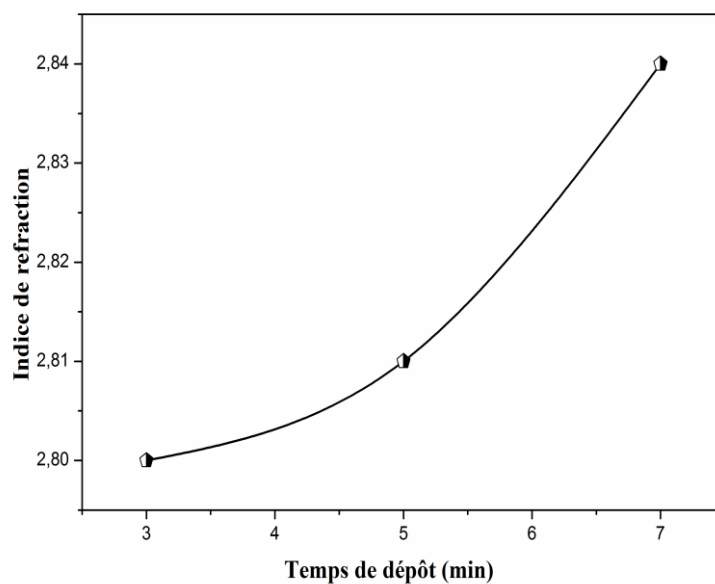


Figure III.8 : Variation de l'indice de réfraction (n) de nos couches minces.

L'indice de réfraction (n) constitue un paramètre fondamental pour la caractérisation des propriétés optiques des semi-conducteurs de type p. Sa maîtrise est indispensable pour la conception d'hétérostructures laser, de dispositifs optoélectroniques, ainsi que pour de

nombreuses applications, notamment dans le domaine photovoltaïque. À partir des spectres de transmission de nos films, cet indice peut être déterminé. Dans notre étude, l'indice de réfraction des couches minces de CuO a été estimé à l'aide de la relation de Moss [2], qui établit un lien direct entre l'indice de réfraction et la largeur de la bande interdite (E_g).

$$E_g n^4 = k \dots\dots\dots (III.1)$$

Où k est une constante de valeur 108 eV.

La figure III.8 illustre l'évolution de l'indice de réfraction (n) en fonction du temps de dépôt selon le modèle de Moss. On observe une légère augmentation de cet indice avec le prolongement du temps de dépôt : il passe de 2.8 à 2.84.

c. Détermination de la porosité

La porosité correspond à la présence de pores ou de cavités microscopiques dans un matériau, capables de retenir des fluides, qu'ils soient liquides ou gazeux. La porosité volumique p (%) des films peut être évaluée à partir de leur indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [14-16] :

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \right) * 100 \dots\dots\dots (III.3)$$

Où N = 2.

La figure III.9 illustre l'évolution de la porosité et de l'angle de contact des films de CuO en fonction du temps de dépôt. On observe clairement qu'en augmentant ce dernier (3, 5 et 7 min), la porosité diminue tandis que l'angle de contact augmente. En effet, un temps de dépôt grand (7 min) conduit à la formation de couches plus épaisses (voir figure III.1), ce qui réduit l'espace vide dans la structure du matériau et, par conséquent, sa porosité. Par ailleurs, lorsque le film devient plus dense, la rugosité de surface à l'échelle nanométrique peut s'accroître, favorisant le piégeage de microbulles d'air sous les gouttes d'eau [5]. Ce phénomène, expliqué par le modèle de Cassie-Baxter, induit un comportement plus hydrophobe : à 7 min de dépôt et un angle de contact = 129.71°. Une surface moins poreuse tend donc naturellement à repousser l'eau, ce qui se traduit par un angle de contact plus élevé (Figure III.3). Cependant, dans le cadre d'une application en tant que couche sensible pour un capteur de gaz, notre objectif est d'optimiser l'accessibilité aux molécules de gaz. Or, une porosité plus faible limite les sites d'adsorption, et une surface trop hydrophobe réduit l'interaction avec les molécules polaires (comme la vapeur d'eau ou certains gaz), ce qui peut

altérer la sensibilité du capteur. Ainsi, selon nos résultats, la configuration optimale pour une utilisation dans un capteur de gaz correspond à un temps de dépôt de 3 min, avec une porosité de 6.95 % et un angle de contact de 74.45°. Cette surface de la nature hydrophile, favorise à la fois l'adsorption des gaz et leur interaction avec la couche active. L'utilisation de film de CuO déposé pendant 3 min semble donc la plus prometteuse pour maximiser l'efficacité de détection dans les capteurs de gaz.

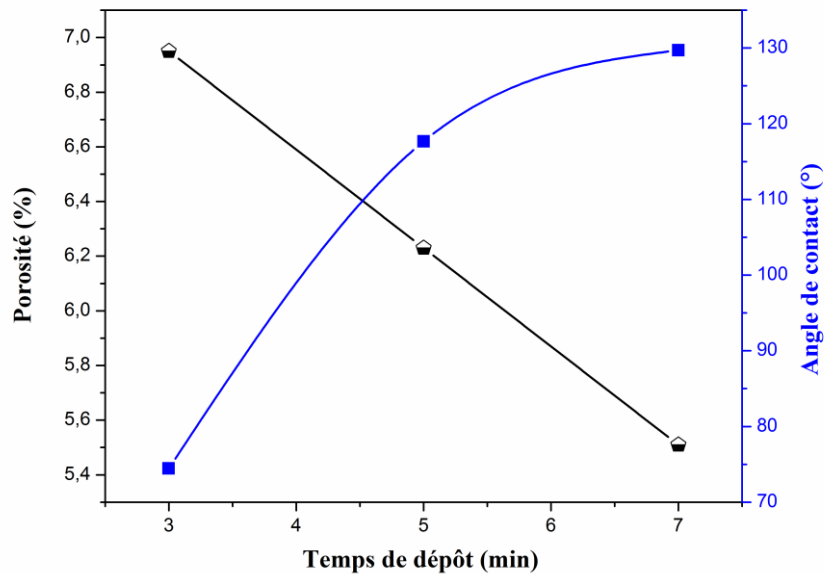


Figure III.9 : Variation de la porosité et l'angle de contact de nos films.

III.2.5. Caractérisations électriques

La figure III.10 présente l'évolution de la résistivité électrique des films minces de CuO en fonction du temps de dépôt. On constate une diminution progressive de la résistivité, traduisant une augmentation de la conductivité électrique des films à mesure que le temps de dépôt augmente. Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [2, 11]. En particulier, Ben Saad et al. [17] ont démontré qu'une augmentation de l'épaisseur des couches de CuO améliore significativement leur conductivité. Par ailleurs, selon les travaux de Darenfad et al. [2] et de Nazzari et al. [8], la nature hydrophobe des films absorbants jouerait également un rôle clé dans cette réduction de la résistivité. Dans le cadre de l'utilisation de ces films comme couche sensible pour les capteurs de gaz, une résistivité relativement élevée est recherchée afin de garantir une bonne sensibilité. Ainsi, la valeur optimale déterminée dans notre étude est de $1.0521 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, obtenue pour le film élaboré avec un temps de dépôt de 3 min, ce qui en fait le candidat le plus adapté pour une application en détection de gaz.

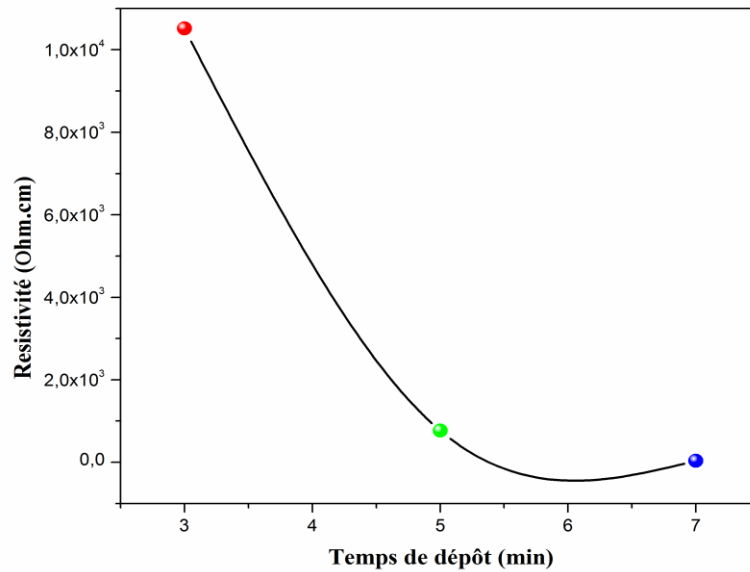


Figure III.10 : Evolution de la résistivité (ρ) des films CuO en fonction de temps de dépôt.

III.3. Résultats avec traitement

Dans cette partie, nous étudions l'effet du traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD), réalisé au sein de notre université, sur un film de CuO déposé pendant 3 min, d'une épaisseur de 100.1 nm. L'analyse porte sur l'évolution de l'angle de contact statique en fonction du temps de traitement, qui varie entre 15 et 120 min par un pas de 15 min.

III.3.1. Effet du temps de traitement

La figure III.11 illustre l'évolution de l'angle de contact statique d'une goutte d'eau de 5 μ L déposée sur un film de CuO obtenu par spray pyrolyse, soumis à un traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD). Cette variation est étudiée en fonction du temps de traitement, sous une tension appliquée de 3 kV et avec une distance inter-électrodes maintenue à 3 mm.

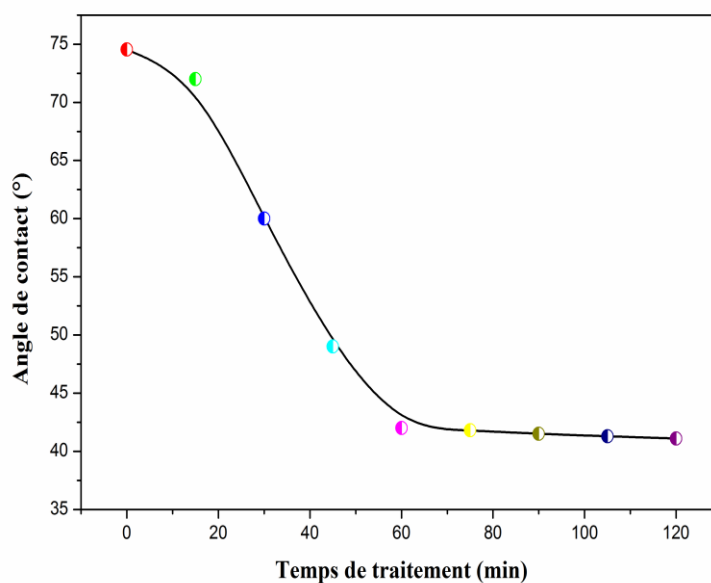


Figure III.11 : Évolution de l'angle de contact statique d'une goutte d'eau de 5 µL déposée sur un film de CuO en fonction du temps de traitement.

L'étude de l'influence du temps de traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur l'angle de contact a mis en évidence deux phases distinctes dans l'évolution de la mouillabilité du film de CuO, comme l'illustre la figure III.11 : une phase de décroissance rapide suivie d'une phase de saturation. En effet, à mesure que la durée du traitement augmente, l'angle de contact diminue brusquement, puis atteint une stabilité après environ 60 min. Les valeurs d'angle de contact se stabilisent autour de 42°, 41.8°, 41.5°, 41.3° et 41.1° pour une goutte d'eau de 5 µL. Cette diminution progressive est attribuée aux modifications physico-chimiques induites à la surface du film de CuO par le générateur DBD. Ce traitement favorise l'activation de la surface en générant des espèces neutres réactives (telles que O, OH, etc.) capables d'interagir avec le matériau. Ces espèces réactives introduisent des groupes fonctionnels hydrophiles à la surface, renforçant ainsi l'adhérence de l'eau et améliorant les propriétés de mouillabilité du film. On peut donc conclure que le traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) constitue une méthode efficace pour améliorer l'hydrophilie de la surface des films de CuO déposés par spray pyrolyse. Cette amélioration est particulièrement bénéfique lorsque ces films sont utilisés comme couches sensibles dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs. En effet, le traitement DBD permet d'augmenter la rugosité de la surface, ce qui contribue à élargir la surface active et, par conséquent, à optimiser les performances du capteur. Toutefois, cet effet bénéfique est obtenu pour un temps de traitement ne dépassant pas 60 min.

III.4. Conclusion

La technique de spray pyrolyse a été utilisée pour élaborer des couches minces de CuO sur des substrats en verre ordinaire, à une température de dépôt de 450 °C. L'étude a porté sur l'impact du temps de dépôt (3 min, 5 min et 7 min) sur les propriétés structurales, mouillabilité, optiques et électriques des films obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé que les films possèdent une structure polycristalline. L'étude de surface a montré une évolution notable de l'angle de contact avec le temps de dépôt : les films déposés pendant 3 min présentent un caractère hydrophile, tandis que ceux réalisés à 5 et 7 min deviennent hydrophobes. Sur le plan optique, on observe une diminution progressive de la transmittance et de la bande interdite avec l'augmentation du temps de dépôt. Par ailleurs, l'indice de réfraction augmente, traduisant une réduction de la porosité des couches. Les mesures électriques indiquent également une diminution de la résistivité entre 3 et 7 min de dépôt, suggérant une amélioration de la conductivité électrique des films de CuO obtenus. Par la suite, le film de CuO déposé pendant 3 min d'une nature hydrophile a été soumis à un traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD), générée par une configuration coplanaire, pour des durées variantes entre 15 et 120 min. L'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement a montré une diminution continue de celui-ci avec l'augmentation de la durée d'exposition. Un traitement d'une durée inférieure ou égale à 60 min permet d'améliorer nettement la mouillabilité (ou hydrophilie) de la surface, ce qui représente un avantage considérable pour son utilisation comme couche sensible dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs.

III.5. Références du chapitre III

- [1] V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, R. Mohan, S. Valanarasu, A.M. Franklin Benial, The consequence of immersion time in chemical bath deposition on the properties of CuO thin films, *Surface Engineering* (2018) 1-8.
- [2] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, Deposition time dependent physical properties of semiconductor CuO sprayed thin films as solar absorber, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 17.
- [3] Abdelillah Ghellab et Salah Hadjerci, Étude de l'effet du temps de dépôt sur les propriétés optoélectroniques de couches minces absorbantes de l'oxyde de cuivre, *Mémoire de Master, Université de M'sila*, 2023.
- [4] Abdelaziz Boubekeur et Abderrahmane Maleek, Étude de l'effet du dopage par les métaux de transition Ag et/ou Co sur les propriétés de couches minces de CuO pour l'application photovoltaïque, *Mémoire de Master, Université de M'sila*, 2024.
- [5] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Daranféd, N. Bouarissa, H. Bakhti, Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica Scripta* 95 (2020) 095805.
- [6] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, M. Khalfallah, M. Ghoumazi, Super-hydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2022) 05013.
- [7] Z. Belamri, W. Darenfad, N. Guermat, Molarity dependence of solution on structural and hydrophobic properties of ZnO nanostructures, *The European Physical Journal Applied Physics* 99 (2024) 10.
- [8] Y. Nezzari, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Guermat, N. Bouarissa, R. Merah, Hydrophobic nickel doped Co₃O₄ sprayed thin films as solar absorber, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.
- [9] I. Bellili, W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, Optimizing the structural, optical, hydrophobic, and electrical properties of (Sn/Mg) co-doped ZnO thin films for

- application as solar cell electrodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36:872 (2025) 01-16.
- [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] W. Darenfad, N. Guermat, N. Bouarissa, F.Z. Satour, A. Zegadi, K. Mirouh, Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p-Co₃O₄/n-ZnO hetero-junction : effect of deposition time of sprayed Co₃O₄ thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35:162 (2024) 01-13.
- [12] Mehdi Khalfallah, Élaboration et caractérisation de l'effet du dopage des couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse pour l'application optoélectronique, Thèse de Doctorat, Université de M'sila, 2022.
- [13] Khalil Mailb et Abdrezak Labгаа, Étude et simulation des propriétés optiques des films minces transparents de l'oxyde de zinc (ZnO), Mémoire de Master, Université de M'sila, 2024.
- [14] Chihab Mehtah et Salah Eddine Mehtah, Étude comparative des effets des dopants Al, Ni et Mo sur les propriétés optoélectroniques des poly-cristallines de ZnO, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [15] 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 de M'sila, 2022.
- [16] Farida Khadraoui et Fatna Louail, Étude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F sur les propriétés optoélectroniques des nanocristallines de SnO₂, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [17] 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.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) préparées par la technique de spray pyrolyse, dans le but d'étudier l'effet du temps de dépôt (l'épaisseur) des films ont été élaborés à partir d'acétate de cuivre, avec une température de substrat fixée à 450 °C, une concentration molaire de 0.1 mol/L sans traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur les propriétés structurales, mouillabilité, optiques et électriques de ces films.

Dans cette première partie d'étude (sans traitement DBD), des caractérisations ont été effectuées sur des films déposés pendant 3, 5 et 7 min. Les résultats obtenus permettent de de tirer les conclusions suivantes :

- ✚ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que tous les films présentaient une structure cristalline, avec une phase monoclinique et une orientation préférentielle selon le plan (111).
- ✚ Les mesures de mouillabilité ont montré un changement de la mouillabilité : le film déposé pendant 3 min présente une surface hydrophile (angle de contact statique de la goutte d'eau de 74.45°), tandis que ceux déposés pendant 5 et 7 min deviennent hydrophobes, avec des angles de contact respectifs de 117.66° et 129.71°.
- ✚ L'analyse optique par spectrophotométrie UV-Visible a révélé une diminution de la transmittance de 23.02% à 10.44% avec l'augmentation du temps de dépôt. Parallèlement, la bande interdite optique s'est réduite, atteignant une valeur minimale de 1.66 eV pour le film déposé pendant 7 min. L'indice de réfraction a augmenté, traduisant une diminution de la porosité, passée de 6.95 % (3 min) à 5.51 % (7 min).
- ✚ Sur le plan électrique, une amélioration de la conductivité (réduction de la résistivité électrique) a été observée avec le temps de dépôt. Toutefois, le film déposé pendant 3 min a présenté la résistivité la plus élevée ($1.0521 \times 10^4 \Omega.cm$), ce qui reste favorable pour une application en tant que couche sensible dans un capteur de gaz à semi-conducteur.

La deuxième partie du travail s'est focalisée sur l'étude de l'effet du traitement par DBD appliqué au film de CuO déposé pendant 3 min. Ce traitement a été réalisé à l'aide d'un

générateur DBD associé à des électrodes coplanaires conçues spécifiquement dans le cadre de cette étude.

- ✚ L'évolution de l'angle de contact en fonction de la durée du traitement (entre 15 et 120 minutes) a montré une diminution significative de cet angle, passant de 74.45° à 41.1° , traduisant une amélioration notable de l'hydrophilie de la surface. Au-delà de 60 min, l'angle de contact se stabilise autour de 41.1° , indiquant une saturation de l'effet du traitement.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent que le film de CuO déposé pendant 3 min, présentant une surface hydrophile, est le plus adapté pour une utilisation comme couche sensible dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs. De plus, le traitement DBD pendant 60 min optimise encore cette propriété, en réduisant l'angle de contact, en augmentant la rugosité de surface et en améliorant ainsi les performances potentielles du capteur à base de couches minces.

Afin d'optimiser davantage les propriétés de la couche sensible pour les capteurs de gaz à semi-conducteurs, il serait intéressant d'utiliser le traitement de surface des films de CuO, ainsi que d'autres matériaux comme Fe_2O_3 , ZnO, SnO_2 ou Co_3O_4 . Cette amélioration pourrait passer par l'ajustement de paramètres tels que le volume de la goutte d'eau, la distance entre les électrodes, ou encore la puissance de la décharge. Par ailleurs, l'utilisation d'autres techniques de traitement de surface, comme le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), pourrait également s'avérer prometteuse

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié, d'une part, l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, mouillabilité, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) élaborées par spray pyrolyse sur substrat en verre ordinaire, sans traitement de surface. D'autre part, nous avons analysé l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD), dans le but d'optimiser la mouillabilité de la surface des films de CuO en vue de leur utilisation comme couche sensible dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs. Dans la première partie, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé que tous les films présentent une structure polycristalline, avec une phase monoclinique et une orientation préférentielle selon le plan (111). Les mesures de l'angle de contact statique ont mis en évidence une transition du caractère hydrophile (74.45°) pour un temps de dépôt de 3 min vers un comportement hydrophobe pour des dépôts de 5 et 7 min, avec des angles atteignant respectivement 117.66° et 129.71° . L'étude optique, réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, a montré une diminution de la transmittance (de 23.02% à 10.44%) et une réduction de la porosité (de 6.95 % à 5.51 %) avec l'augmentation du temps de dépôt. Sur le plan électrique, une diminution de la résistivité a été observée, la valeur la plus élevée étant de $1.0521 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour le film déposé pendant 3 min qui est une caractéristique importante pour son usage dans des capteurs de gaz. La seconde partie de cette étude a porté sur l'effet du traitement DBD (entre 15 et 120 min) appliqué au film de CuO déposé durant 3 min. Les résultats ont révélé une amélioration significative de l'hydrophilie de la surface, atteignant une valeur optimale après 60 min de traitement. Donc, les résultats obtenus montrent que le film de CuO déposé pendant 3 min et traité par DBD pendant 60 min présente une mouillabilité optimale. Ces caractéristiques en font un excellent candidat pour une application comme couche sensible dans les capteurs de gaz à semi-conducteurs.

Mots clés : Couche mince, CuO, Traitement par DBD, Hydrophile, Capteur de gaz à semi-conducteurs.

Abstract

This work focuses on two main aspects: first, the influence of deposition time on the structural, wettability, optical, and electrical properties of copper oxide (CuO) thin films deposited on standard glass substrates using the spray pyrolysis technique without any surface treatment; and second, the effect of dielectric barrier discharge (DBD) treatment duration on the contact angle, aiming to optimize the surface wettability of CuO films for use as sensitive layers in semiconductor gas sensors. In the first part, X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that all CuO films exhibit a polycrystalline structure with a monoclinic phase and a preferred orientation along the (111) plane. Static contact angle measurements revealed a transition from a hydrophilic surface (74.45°) at a deposition time of 3 min to hydrophobic behavior for films deposited for 5 and 7 min, with contact angles of 117.66° and 129.71° , respectively. UV-Vis spectrophotometry showed a decrease in transmittance (from 23.02% to 10.44%) and porosity (from 6.95% to 5.51%) as the deposition time increased. Electrically, a reduction in resistivity was observed with longer deposition times, with the highest resistivity value recorded at $1.0521 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ for the 3min film an advantageous feature for gas sensing applications. The second part of the study examined the impact of DBD treatment (ranging from 15 to 120 min) on the CuO film deposited for 3 min. The results showed a notable improvement in surface hydrophilicity, with the contact angle reaching an optimal value after 60 min of treatment. In conclusion, the CuO thin film deposited for 3 min and treated with DBD for 60 min demonstrates optimal surface wettability, making it a promising candidate for use as a sensitive layer in semiconductor gas sensors.

Keywords: Thin film, CuO, DBD treatment, Hydrophilic, Semiconductor gas sensor.