



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf de M'Sila

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité: Matériaux pour l'électrochimie

Par **Amroune Ibtissam et Bendjedi Bochra**

THEME

**Effet de la température de dépôt du système
CuO-Cu₂O par spray chimique**

La soutenance aura lieu le 27/06/ 2018 devant le jury:

Président: A. Rafass

Rapporteur: Y. Bouznit

Examineur: A. Gammeche

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie ce travail :

A ma chère mère qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse, ses prières m'ont accompagné tout au long de mes études.

A mon cher père et ami Abd El Madjid pour son soutien moral, et pour tous les sentiments d'affection et d'amour d'amitié qui représentent pour moi le pilier de tous mes efforts.

A mes sœurs, Bessma et son mari Khair, Sana, Narimene, Malek, Maram qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.

A mon grand père : El hadj, A ma grande mère : Yamina

A tout mes amis et collègues des études

A toute la famille Amroune

A Mon encadreur : Mr. Yazid Bouznit

A toutes les personnes qu'ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration de ce travail

Ibtissam....

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon cher papa Ghedimi, qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études. Sans lui, je n'aurais certainement pas fait de longues d'études. Ce mémoire représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ma scolarité. Qu'il en soit remercié par cette trop modeste dédicace.

A ma très chère maman Zidani Hadda, la lumière de ma vie, pour son sacrifice qui m'a tout donné et offert son amour, encouragement, soutien, aide, durant toutes mes études.

A mon très cher oncle Abd El Rahmen

A ma très chère tante Zohra

A mes chers frères : Nourddine, Soffiane, Khalil

A mes chères sœurs: Hayet, Nassira, Ibtissem , Imen, Houda, Yassmin

A toutes mes cousines et cousins en générale

A mes très chères amies surtout : Imen, Hadjer G, Djouayria, Yamna Sabah, Meriem, Samiha, Hadjer, Chahra, Souhila, Aida, Safia, Nawel, Joulia, Sara, Iman H, Rima.

A mes collègues Ibtissem, Abdelkader.

A toute la famille Bendjedi et Ziddani chacun par son nom...

A tous les étudiants de ma promotion du Master Chimie des Matériaux 2017-2018.

Bochra...

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier le Docteur Raffas abdelbaki président du jury et monsieur l'examineur le Docteur Gammeche, membres de jury pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos reconnaissances au Docteur : Yazid Bouznit, notre encadreur, qui a mis toutes ses connaissances et son expérience à notre disposition, en nous faisant part de ses suggestions les plus judicieuses et de ses critiques les plus constructives.

Nous avons vraiment apprécié sa façon de travail, son efficacité et son enthousiasme.

Nos remerciements vont aussi au corps académique de l'Université de M'sila en général et en particulier ceux de la Faculté des sciences.

Nos remercions tous les professeurs : L. Tellî, A. Dakhouche, pour leur générosité et leur soutien qui nous obligent de leurs témoigner nos profond respect et nos loyales considérations.

Enfin, nous voudrions adresser nos vifs remerciements à tous les chimistes et responsables de toutes les structures chimique qui nous ont aidé et facilité la tâche dans leurs vergers et pépinières.

Sans oublier également nos collègues de la promotion 2017-2018

Ibtissam et Bochra

*Tables
des
matières*



Introduction générale	1
Chapitre 1 « Généralités »	2
1. Définition d'oxydes métalliques.....	3
1.1. Types d'oxyde métallique	3
1.1.1. Oxydes métalliques de types n et p	3
1.2. Oxydes métalliques simples et complexes.....	4
1.3. Application des oxydes métalliques	4
1.4. Oxydes de cuivre Cu_2O et CuO	4
1.4.1. La cuprite Cu_2O	5
1.4.1.1. Propriétés physiques de Cu_2O	5
1.4.1.2. Propriétés structurale	5
1.4.1.3. Propriétés électriques	6
1.4.2. La ténorite CuO	7
1.4.2.1. Propriétés physiques de CuO	7
1.4.2.2. Propriétés structurale	7
1.4.2.3. Propriétés électriques	8
1.5. Application de CuO	9
2. Propriétés générales des semi-conducteurs à l'état massif.....	10
2.1. Définition.....	10
2.2. Bande d'énergie	10
2.3. Gap direct et indirect	11
2.4. Semi-conducteur de type n «donneur»	12
2.5. Semi-conducteur de type p « accepteur »	12
3. Couches minces.....	13
3.1. Définition d'une couche mince	13
3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	13
3.3. Classification des modes de croissance.....	14
3.4. Applications des couches minces.....	15
3.4.1. Composants électroniques.....	15
3.4.2. Optique.....	16
3.4.3. Couches de protection	16
3.4.4. Décoration.....	17
3.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	17

4. Technique de spray	18
4.2. Avantages et inconvénients du spray	19
Chapitre 2 « Techniques expérimentales »	21
1. Elaboration des couches minces CuO-Cu ₂ O	22
1.1. Produits chimiques utilisés.....	22
1.2. Préparation des solutions.....	22
1.3. Substrats utilisés.....	22
1.3.1. Nettoyage des substrats.....	22
1.4. Conditions expérimentales et démarche	23
1.5. Montage expérimental.....	23
2. Techniques de caractérisation des films déposés	25
2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX).....	25
2.2. Spectroscopie UV-Visible	26
2.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	26
2.4. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE).....	27
2.5. Chronoampèremétrie.....	28
2.6. Analyse Mott-Schottky	29
2.7. Mesures d'épaisseur	29
Chapitre 3 « Résultats et discussion »	31
1. Propriétés structurales.....	32
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	32
1.2. Spectroscopie d'absorption en infrarouge (FTIR)	34
2. Mesure d'épaisseur	35
3. Propriétés optiques	36
3.1. Transmittance optique.....	36
4. Spectroscopie des impédances électrochimiques	37
5. Etude du photocourant	38
6. Analyse Mott-Schottky	40
Conclusion générale	43
Références	Erreur ! Signet non défini.
ملخص.....	50

Introduction générale



Introduction générale

Ces dernières années, les oxydes de métaux de transition (OMT) ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles telles que les supercondensateurs, les capteurs, les cellules solaires, la photocatalyse et les dispositifs électro-chromes [1-6]. Parmi eux, l'oxyde de cuivre avec ces deux formes stables à savoir: la ténoïte (CuO) et la cuprite (Cu₂O) de bande interdite de 1,2-1,9 eV et 2,0-2,2 eV respectivement a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique à travers le monde entier [7, 8]. Ces deux oxydes présentent un caractère semi-conducteur de type p en raison de la présence de lacunes de cuivre dans leur structure cristallographique. Ces oxydes présentent trois principaux avantages qui sont : (i) faible coût, (ii) moins toxicité (iii) grande stabilité [9-12].

De nos jours, les méthodes utilisées pour déposer des couches minces d'oxyde de cuivre sont : dépôt chimique, sol-gel, pyrolyse par pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique, évaporation du plasma et dépôt laser pulsé [8, 13-18]. Parmi ces méthodes, le spray pyrolyse est très simple, économique et permet un dépôt à grande échelle pour de nombreux films minces semi-conducteurs.

Dans ce travail, des films minces de CuO-Cu₂O ont été préparés en utilisant la technique de spray pyrolyse. Les paramètres de dépôts jouent un rôle important et les propriétés finales des couches y sont fortement dépendantes. La température de dépôt est sans doute le paramètre le plus déterminant qui figure en premier lieu. C'est dans ce contexte, ce travail est pour but d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés du système CuO-Cu₂O en le variant de 200 °C au 500°C par pas de 60°C. Les films préparés ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation telles que: la diffraction du rayon X (DRX), l'absorption dans le domaine de l'infrarouge (FTIR), l'absorption UV-vis, la profilométrie, spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE), chrono-ampèremétrie et Mott-Schottky.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités théoriques sur l'oxyde de cuivre et un rappel sur les semi-conducteurs et les couches minces. Alors que le deuxième chapitre est consacré à la présentation des conditions expérimentales et les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus. Notre manuscrit se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1



Généralités

1. Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M1_xM2_yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

1.1. Types d'oxyde métallique

1.1.1. Oxydes métalliques de types n et p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (**Tableau 1**). La première concerne les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types «p» sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [19- 21].

La seconde famille regroupe les types «n» (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz, car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO_2	NiO
ZnO	CuO
TiO_2	La_2O_3
In_2O_3	$BaTiO_3$
Ta_2O_5	Ag_2O

Tableau 1: Liste des principaux oxydes métalliques.

1.2. Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples qui sont constitués par un atome métallique comme : SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , et oxydes métalliques mixtes qui sont constitués par deux ou plusieurs atomes métalliques comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 ...

1.3. Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés physique et chimique. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures (ZnO , TiO_2), biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano- structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- ✓ Une composition chimique bien définie.
- ✓ Une taille homogène.
- ✓ Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constituent de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

1.4. Oxydes de cuivre Cu_2O et CuO

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation sont la (Cuprite) qui correspond à l'état d'oxydation Cu^{+2} et la (Ténorite) qui correspond à l'état d'oxydation Cu^{+2} du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre

appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre CuICuII . Il est métastable et donc très peu observé.

Les deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV [22] pour le CuO et 2,09 eV pour Cu_2O et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs domaines. Des applications ont été envisagées en cellules solaires [23], catalyseurs [24, 25], supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques [26], détecteurs de gaz [27, 28], photothermiques et systèmes photoconducteurs les changements de la structure électronique de ces semi-conducteurs à l'échelle nanométrique influencent de manière significative sur leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique.

1.4.1. La cuprite Cu_2O

1.4.1.1. Propriétés physiques de Cu_2O

Densité	6,10 g/cm ³
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Constants de maille	4,27 Å°
Point de fusion	1235°C
Constant diélectrique relative	7,5
La masse d'électron à la bande de conduction	0,98 m _e
La masse de trou dans la bande de valence	0,58 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,85 Å°
Longueur de la liaison O-O	3,68 Å°
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02 Å°
Largeur de la bande interdite (E _g)	2,09 eV

Tableau 2: Propriétés physiques de Cu_2O [30].

1.4.1.2. Propriétés structurale

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a\sqrt{2}$ (figure 1).

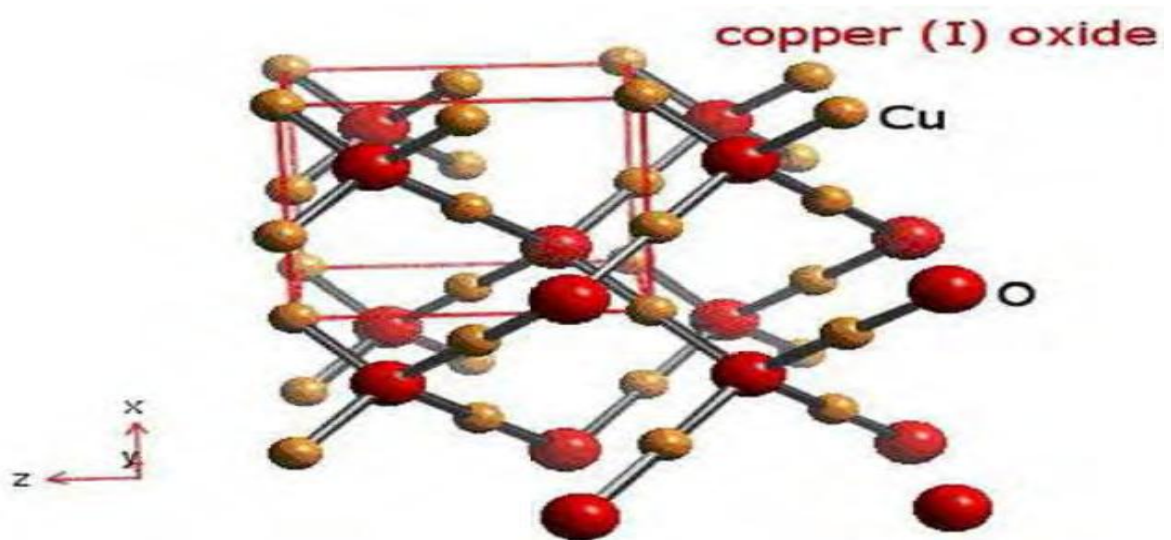


Fig.1 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [29].

La structure est fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique). La figure 1 montre les ions Cu qui se situent sur la maille conventionnelle CFC à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et les ions qui se situent sur la maille CC à la position $(3/4 ; 3/4 ; 3/4)$ [11].

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la delafossite CuFeO_2 . Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le tableau 3.

	Cu_2O
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de mail (\AA)	$A=4,296$
Volume (\AA^3)	77,83
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23,44
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6,106
Z	2

Tableau 3 : Données cristallographiques de la cuprite.

1.4.1.3. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été largement étudiées. Cet oxyde, soit en état massif ou sous forme de couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite (E_g) de l'ordre de 2 eV. Ce mode de

conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O .

1.4.2. La ténorite CuO

1.4.2.1. Propriétés physiques de CuO

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface, cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi conducteur, le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu_2O , quand le CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la divisions photocatalitique H_2O en H_2 et O_2 , et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de CuO .

Densité	632g/cm ³
Constants de maille	a=4,96°A; b=3,42A°; c=5,13A° β=99,54A°
Point de fusion	1134°C
Constant diélectrique relative	12
La mase d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46) m _e
La masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7) m _e
Longueur de la liaison Cu O	1,95 A°
Longueur de la liaison O-O	2,62 A°
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,3 A°
Bande interdite	1,2 eV

Tableau 4: Les propriétés physiques de CuO [35].

1.4.2.2. Propriétés structurale

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition $3d$ par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (figure 2). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec des paramètres de maille définis dans le Tableau 5.

	CuO
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a=4,6883
	b=3,4229
	c=5,1319
Volume (Å ³)	81,22
Volume molaire (cm ³ /mol)	12,2
Masse volumique (g/cm ³)	6,505
Z	4

Tableau 5: Données cristallographiques de la ténorite.

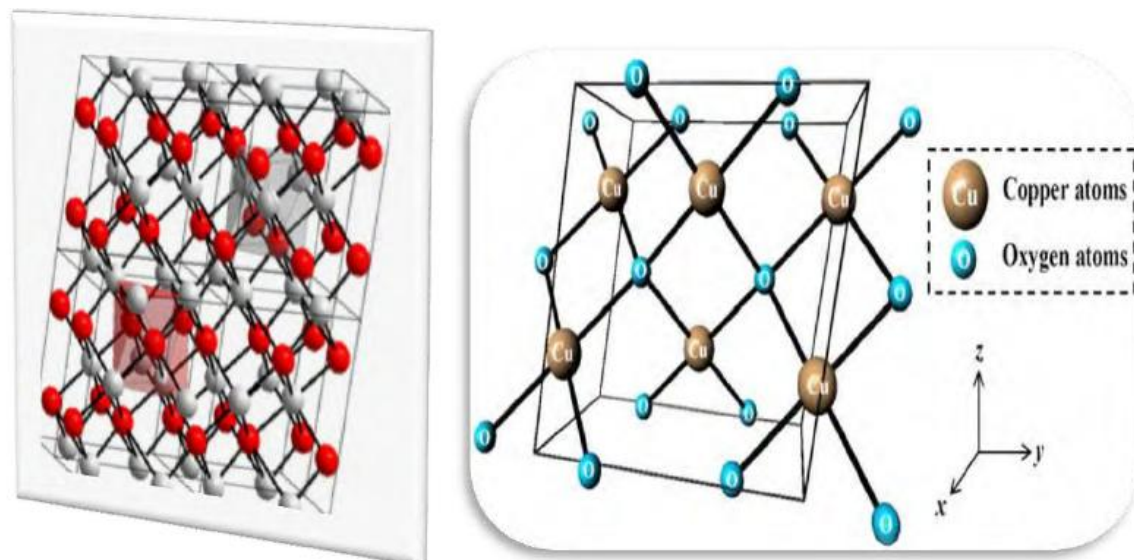


Fig.2 Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-} [31].

La maille élémentaire de CuO ($a=4,6837 \text{ \AA}$, $b=3,4226 \text{ \AA}$, $c=5,1288 \text{ \AA}$, $\beta=99,54^\circ$) [32,33] comporte des ions Cu^{2+} coordonnés par quatre (4) ions (O^{2-}) dans une configuration planaire approximativement carrée.

1.4.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De

grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 107 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10 W.cm et 0.5-5 W.cm, respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène [34].

1.5. Application de CuO

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté au micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micros batteries au lithium. Rigoureusement, une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs. Bien qu'impropre, nous utiliserons le terme micro batterie qui est maintenant d'usage courant et qui dérive de l'anglicisme «microbattery ». Dans ce cas, ce terme ne désigne qu'un seul élément d'accumulateur. Les microbatteries au lithium sont constituées d'un empilement de couches minces et ont une épaisseur n'excédant pas la dizaine de micromètres pour une surface allant du mm² au cm². Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un accumulateur au lithium mais elles sont caractérisées par une capacité surfacique nettement plus faible. Une autre spécificité des microbatteries est le recours à des procédés de dépôt identiques à ceux utilisés en Microélectronique lors de la préparation des différentes couches minces les constituant.

Les microbatteries au lithium font l'objet de recherches académiques depuis 1983 mais on assiste ces dernières années à un regain de l'activité de recherche.

Les applications envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de micro-capteurs autonomes, de plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...). Actuellement, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique, qui n'excède pas 200 μ A h. cm⁻². Les recherches se poursuivent donc afin d'améliorer leurs performances. En ce qui concerne l'électrolyte solide,

celles-ci visent à augmenter leur conductivité ionique et à diminuer leur énergie d'activation, pour améliorer les performances des microbatteries à basse température [36].

2. Propriétés générales des semi-conducteurs à l'état massif

2.1. Définition

Les semi-conducteurs sont les matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), elle varie avec la température et la présence des impuretés [37].

2.2. Bande d'énergie

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux d'énergie discrets qui sont en fait constitués de sous-niveaux(ou sous-couches). Lorsqu'on rapproche deux atomes ces niveaux (ou sous-couches) vont être dégénérer, en étendant ce raisonnement à N atomes (cristal), cette « dégénérescence » fait apparaître des bandes d'énergie permises, qui peuvent « s'interpénétrer » et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique diminue, donnant ainsi des bandes d'énergie interdite appelées aussi « Gap» (E_g) [38]. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), les deux orbitales liantes et anti-liantes sont séparées par la bande interdite (gap) de largeur E_g (figure 3).

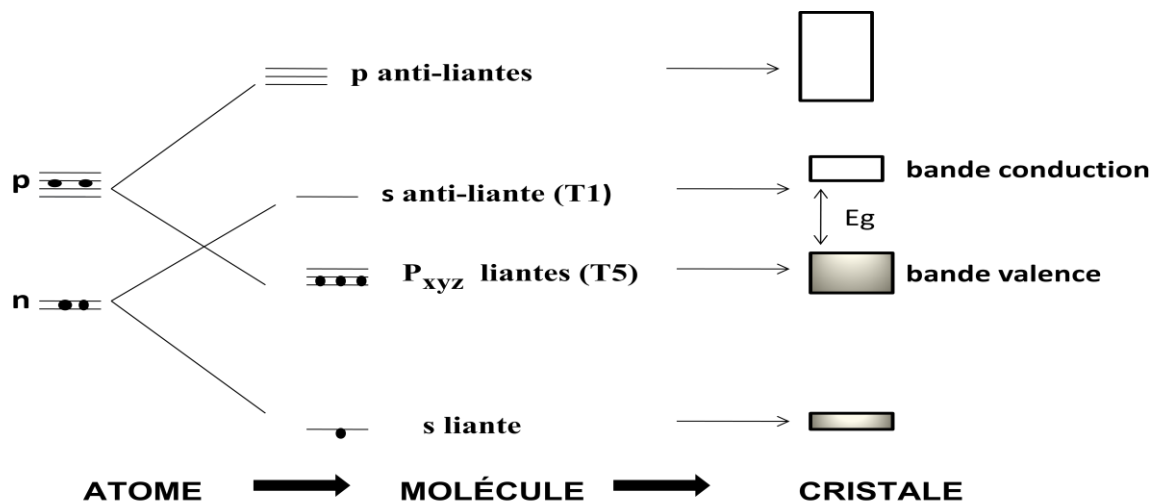


Fig.3 Niveaux électroniques dans un atome isolé et dans un cristal.

A des températures très basses, la bande de conduction est vide ne contient pas d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, car l'énergie thermique pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures

normales un bon nombre d'atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, même quasiment pleine, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement. La taille E_g de la bande interdite donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semi-conducteur. Ces variations peuvent être décrites approximativement par la fonction suivante [39].

$$E_g(T) = E_{g0} - \frac{aT^2}{T+b} \tag{I.1}$$

Au voisinage des extrema, au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence, les densités d'état énergétique (densité d'électron ou de trous), s'expriment par les deux relations suivantes [40].

$$N_C(E) = K_C (E - E_C)^{1/2} \text{ avec } K_C = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tag{I.2}$$

$$N_V(E) = K_V (E_V - E)^{1/2} \text{ avec } K_V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tag{I.3}$$

2.3. Gap direct et indirect

Les courbes $E_C(\vec{k})$, dites aussi « relation dispersion » ou E_C représente le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction, E_V le haut de la bande de valence [38].

$E(\vec{k})$: le vecteur d'onde associé à un électron, il a une quantité de Mouvement ($p = mV = \hbar \vec{k}$) fait apparaître deux types de semi-conducteur :

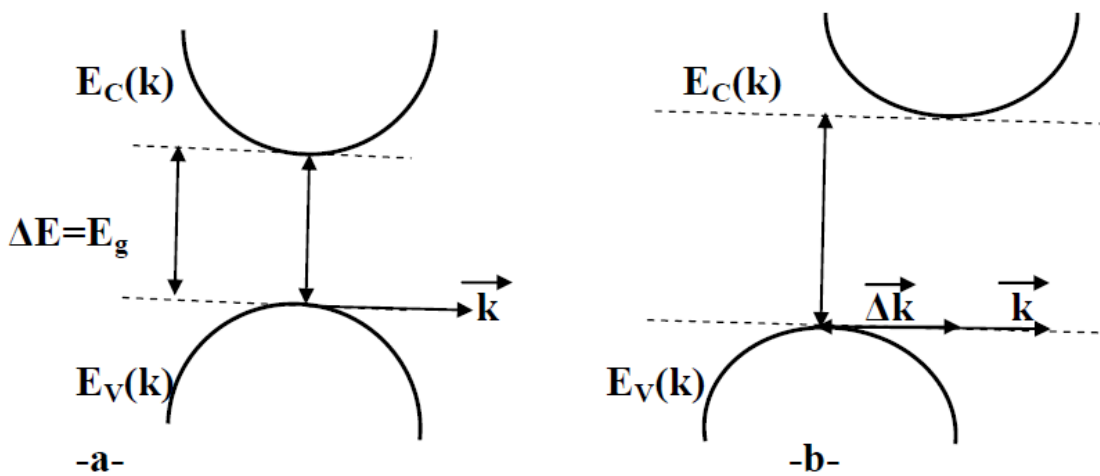


Fig.4 les deux types de semi-conducteur [38].

2.4. Semi-conducteur de type n «donneur»

Un matériau dopé n est un semi-conducteur dans le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous. On y a introduit des atomes de la colonne V (Phosphore, l'Arсениc et de l'Antimoine). Prenant l'exemple du Phosphore sa couche externe comporte 5 électrons lorsqu'on inclut dans le réseau cristallin du (Si) , cet atome va se retrouver avec 9 électrons sur sa couche externe, dès que l'énergie thermique sera suffisante, cet électron va quitter son orbite pour circuler dans le cristal, il rejoint dans ce cas la bande de conduction du cristal, l'atome de phosphore va s'ioniser positivement ,cet atome a ainsi un comportement dopant , puisqu'il a fourni un électron au cristal ,on l'appelle atome donneur .

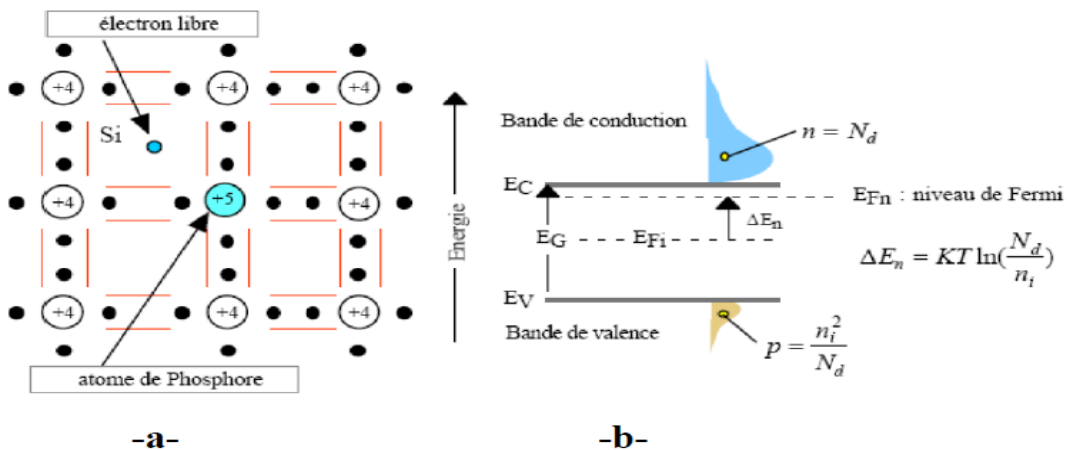


Fig.5 dopage de type n, (a) montre la libération d'un électron par atome de Phosphore, (b) schéma des bandes [41]

2.5. Semi-conducteur de type p « accepteur »

Un semi-conducteur de type p est un semi-conducteur dont la concentration des trous est largement supérieure à la concentration des électrons. On y a introduit des atomes de la colonne III (Bore, l'Aluminium, Galium, et Indium), prenons l'exemple de l'atome de Bore la couche externe de cet atome comporte 3 électrons inclus dans le réseau cristallin du (Si) ,cet atome se retrouver avec 7 électrons sur sa couche externe dès que l'énergie thermique sera suffisante, un électron de valence voisin va quitter son orbite pour venir créer un octet autour de l'atome de Bore , il crée dans ce cas un trou, cet atome va s'ioniser négativement, et aura ainsi un comportement dopant puisqu'il a fourni un trou au cristal, on l'appelle atome accepteur .

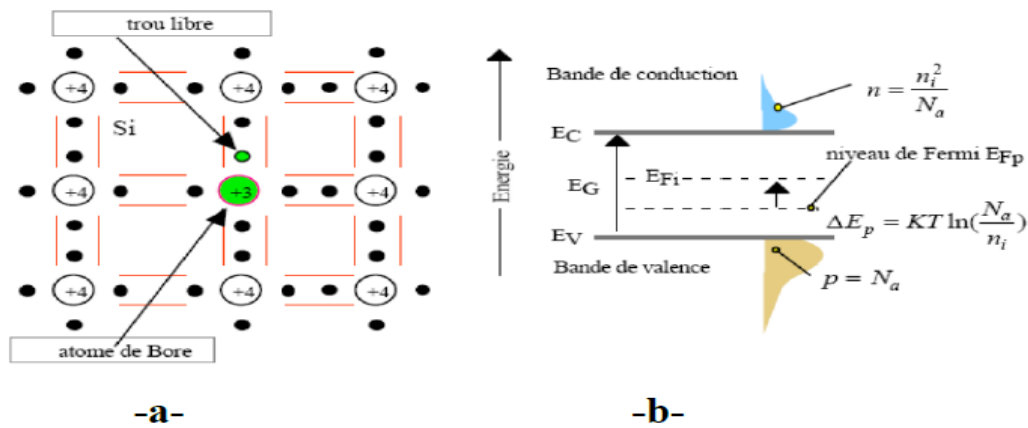


Fig.6 dopage de type p, (a) montre la libération d'un trou par atome de Bore, (b) schéma des bandes [41]

3. Couches minces

3.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [42, 43]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [43].

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

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [44].

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

a. La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

b. La nucléation

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.

c. 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 polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [45].

d. 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.

3.3. Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [46] schématiquement illustrées sur la figure 7 (a, b, c) :

a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure 7.a). Cette croissance aura lieu lorsque les

atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure 7.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure 7.c).

Ces modes sont illustrés dans (Figure 7).

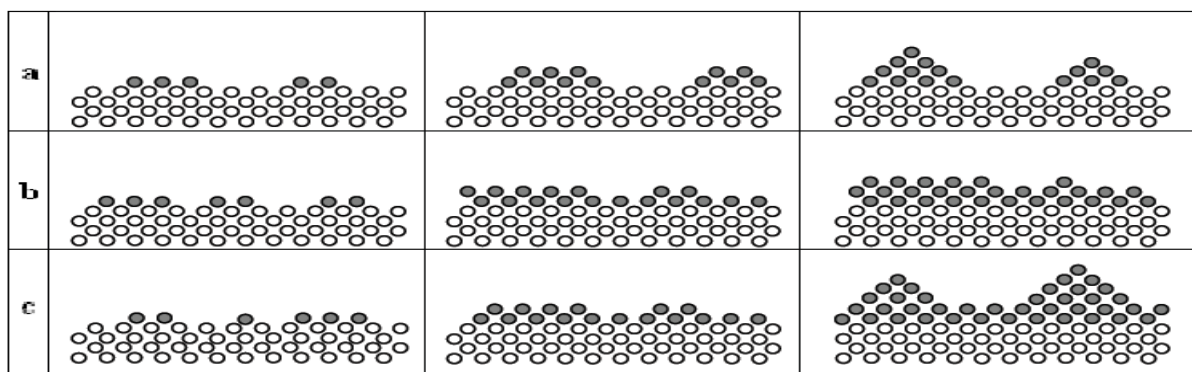


Fig.7 Les trois modes de croissance des couches minces [46].

3.4. Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application [47] en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

3.4.1. Composants électroniques

- **Interconnexion :**

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions

entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, c'est l'aluminium et l'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.

- **Dispositifs techniques :**

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles que les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe).

3.4.2. Optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réflectrices et, d'autre part, les couches au contraire anti reflet.

- **Couches réflectrices :**

Dans le premier cas on va trouver les applications de type miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

- **Couches antireflets :**

Les couches antireflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...etc.

3.4.3. Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- **Couches anticorrosives :**

On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.

- **Surfaces dures :**

On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane.

- **Surfaces de frottement :**

Inversement dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou d'implantation ionique sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garants d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels des engrenages.

3.4.4. Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux.

L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique.

En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

3.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure 8). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical

Vapor Deposition CVD) [48] et l'épîtaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [49], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [50,51], sol-gel [52,53], spin-coating [54] et dipcoating [55] emploient des solutions comme précurseurs.

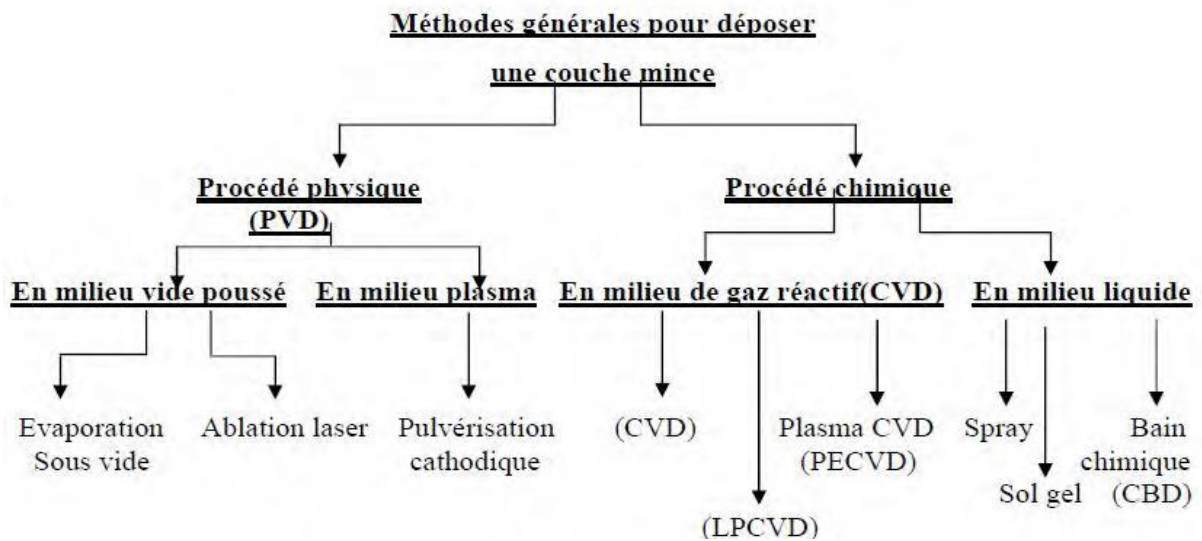


Fig.8 Classification des procédés de dépôt de couches minces [56].

4. Technique de spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, système de chauffage de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont également utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique, les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

4.1. Principe du procédé du spray

Le dépôt de couches minces par le technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure 9). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

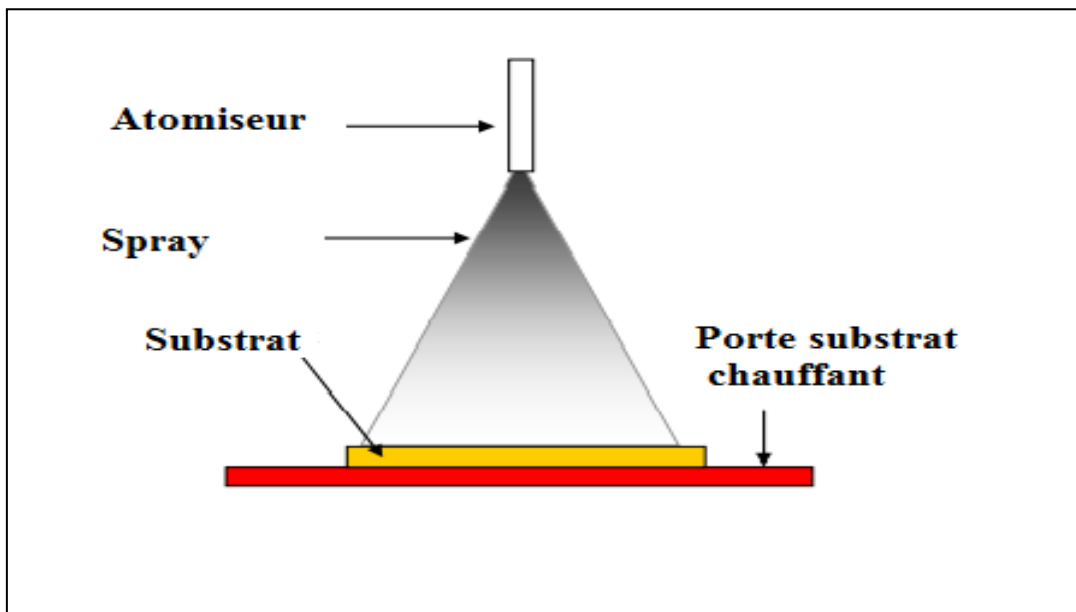


Fig.9 Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [57].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de 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 des gouttelettes, ce qui compose la réaction des précurseurs [58]. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [59] :

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

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie du profil de la température entre le bec et le substrat.

La description de la formation des films par la méthode spray 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.

4.2. Avantages et inconvénients du spray

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 ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Méthode simple ;
- Haute vitesse de croissance ;
- Environnement contrôlable, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique

Cependant, l'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt final. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de spray CVD.

Chapitre 2



Techniques expérimentales

1. Elaboration des couches minces CuO-Cu₂O

1.1. Produits chimiques utilisés

Le tableau suivant regroupe les différents produits utilisés pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (système CuO-Cu₂O).

Produits	Masse molaire (g/mol)	Masse pesées (g)	Implication
Nitrate de cuivre (II) hydraté Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	241,55	m = 9,664g	précurseur
Méthanol	32,04	-	Rinçage
Acétone	58,08	-	Rinçage
Acide chlorhydrique	36,46	-	Rinçage
Na ₂ SO ₄	142,04	35,51	Electrolyte

Tableau 6 : Produits chimiques utilisés

1.2. Préparation des solutions

Pour obtenir une couche mince d'oxyde de cuivre, nous avons utilisé le nitrate de cuivre (II) tri-hydraté Cu(NO₃)₂.3H₂O comme sel source de cuivre et le solvant utilisé est le méthanol avec une concentration molaire de 0,2 M en ion Cu²⁺.

1.3. Substrats utilisés

Les couches minces de CuO-Cu₂O ont été déposées sur 3 type de substrats qui sont: verre ordinaire, verre ITO et pastille en KBr. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de sa nature amorphe, son état de surface et sa transparence. Nous avons utilisé des substrats en verre de dimensions 25mm*25mm *1mm. Les substrats ITO ont été utilisés pour pouvoir effectuer des mesures électrochimiques. Alors que le KBr est utilisé pour effectuer l'analyse FTIR.

1.3.1. Nettoyage des substrats

Pour obtenir un dépôt des couches minces CuO-Cu₂O propres, il faut passer par une étape très importante (nettoyage des substrats) car les caractéristiques des films (optique, électriques...) sont très sensibles aux états de la surface, donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière (contaminants). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence couche-substrat. Les étapes du nettoyage sont :

Rinçage au HCl dilué (5min).

Rinçage par l'acétone (5min).

Rinçage par méthanol (5min) et puis à l'eau distillée.

Remarque:

Nous avons utilisé les solvants organiques : acétone, éthanol pour éliminer les impuretés organiques, et des solvants non organiques (HCl et eau distillée) pour éliminer les impuretés non organiques.

1.4. Conditions expérimentales et démarche

Les conditions expérimentales utilisées lors du dépôt sont listées en ce qui suit :

- Débit du liquide : 1ml/min.
- Pression statique d'air : 1 bar.
- Durée de dépôt : 6 min
- Température de dépôts : (200, 260, 320, 380, 440, 500°C).

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et les solutions : on place le substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température (contrôleur de température). Pour éviter le choc thermique, les substrats sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt. Lorsque la température atteint sa valeur de consigne, on déclenche le compresseur qui va entraîner la solution précurseur en fine gouttelettes à la surface du substrat chauffé et par conséquent la couche d'oxyde commence à se former.

1.5. Montage expérimental

Pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre, nous avons utilisé un montage de spray qu'est représenté schématiquement sur la figure 10. Le dispositif expérimental est agencé de la façon suivante : l'air sortant du compresseur à travers un tuyau est envoyé à l'atomiseur. C'est à cause de l'effet Bernoulli que l'air entrant subisse une chute de pression résultant de sa grande vitesse, entraînant avec lui la solution précurseur sous forme d'un brouillard de taille allant jusqu'à 1 μm . Cette vapeur est conduite vers la surface du substrat à l'aide d'un tube en quartz.

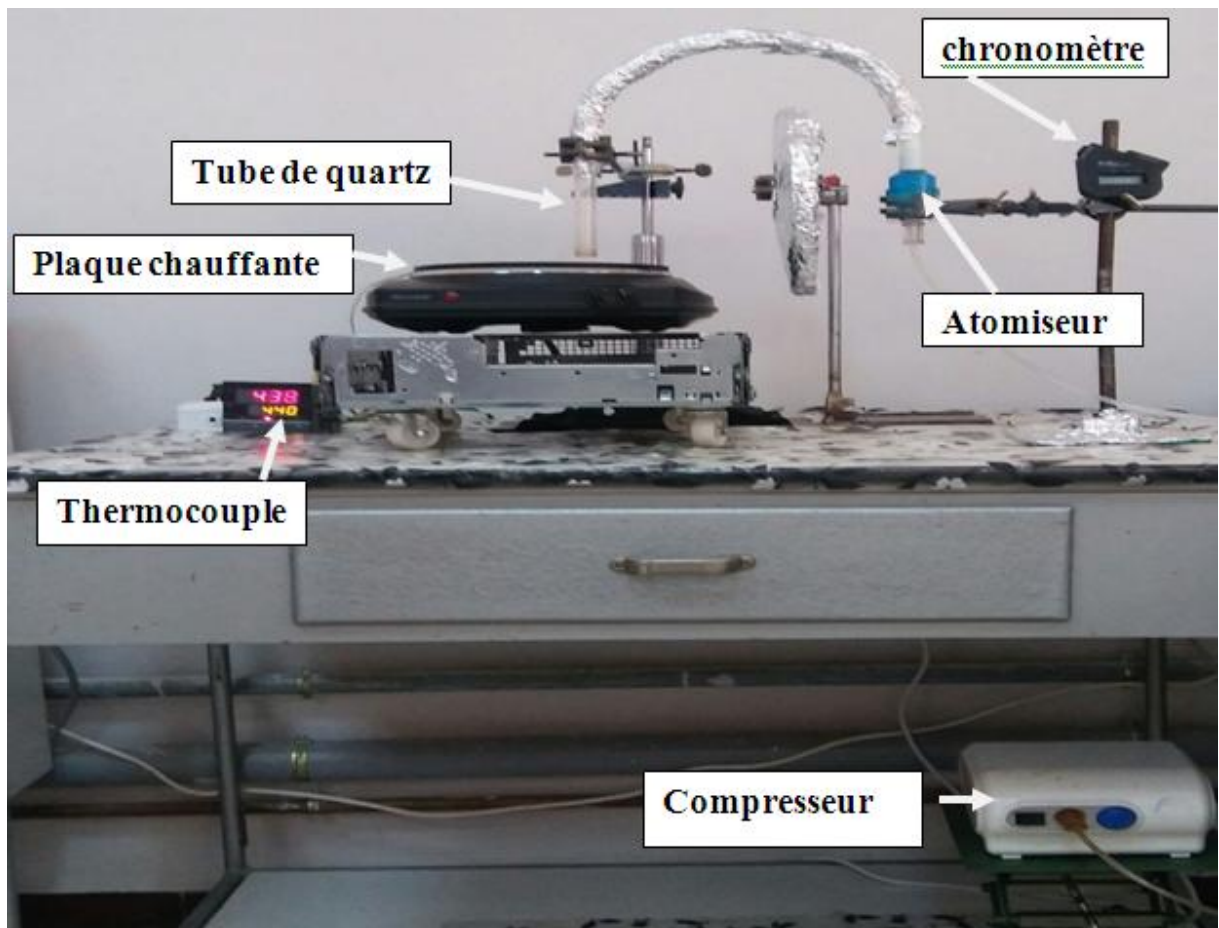


Fig.10 Montage expérimental utilisé (spray)

En ce qui suit sont présentés les éléments du montage:

- ❖ **Compresseur** : permet de délivrer une force mécanique (dans notre cas une pression contrôlable).
- ❖ **Atomiseur** : ou nébuliseur, qui sous l'effet de la pression permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- ❖ **Tube de conduction** : assure le transport des gouttelettes fines venues d'atomiseur jusqu'au voisinage du substrat.
- ❖ **Système de chauffage** : permet d'atteindre la température de formation des couches d'oxyde.
- ❖ **Thermocouple**: permet de contrôler la température.
- ❖ **Chronomètre** : ou une minuterie qui permet de calculer la durée du dépôt.

2. Techniques de caractérisation des films déposés

En ce qui suit, on va présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer la structure cristallographique, les paramètres du réseau et l'orientation cristalline d'un échantillon cristallin. Elle permet également de déterminer le degré de cristallinité d'un échantillon.

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques, leurs longueurs d'onde sont de l'ordre de l'angström. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion élastique sur un élément de structure cristalline. Les atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phases entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant leurs directions. Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en plans réticulaires équidistants, les cristaux vont se comporter comme un réseau optique (figures de diffraction), à condition que la longueur d'onde utilisée λ soit du même ordre de grandeur que la distance entre les plans.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure 11). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda$$

Où d représente la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) , θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n : ordre de la réflexion, λ : longueur d'onde du faisceau incident.

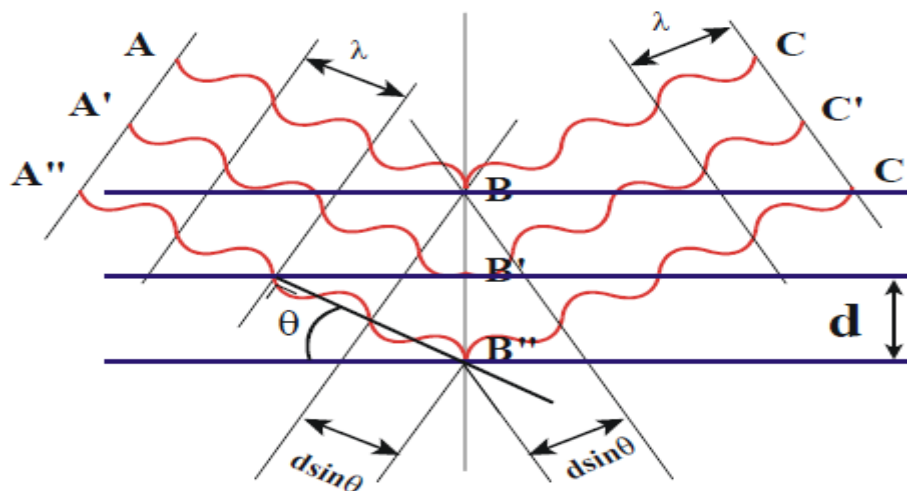


Fig.11 Famille de plans cristallins en condition de Bragg [60].

Le diffractomètre que nous avons utilisé est un diffractomètre de poudres PANalytical X'Pert (Philips) PRO MPD respectant une configuration Bragg-Brentano de type " θ - θ ". Le rayon incident est focalisé sur la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,15405$ nm).

2.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/VIS permet de mesurer la transmittance ou l'absorbance des couches minces et d'en déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption k , la largeur de la bande interdite. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans laquelle les mesures sont réalisées. Malgré sa simplicité, cette technique est capable de fournir des informations complémentaires très utiles, elle est très sensible et très fidèle [61].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure suivante et les courbes sont enregistrées entre 200 et 800 nm pour l'étude de la transmittance et de l'absorbance :

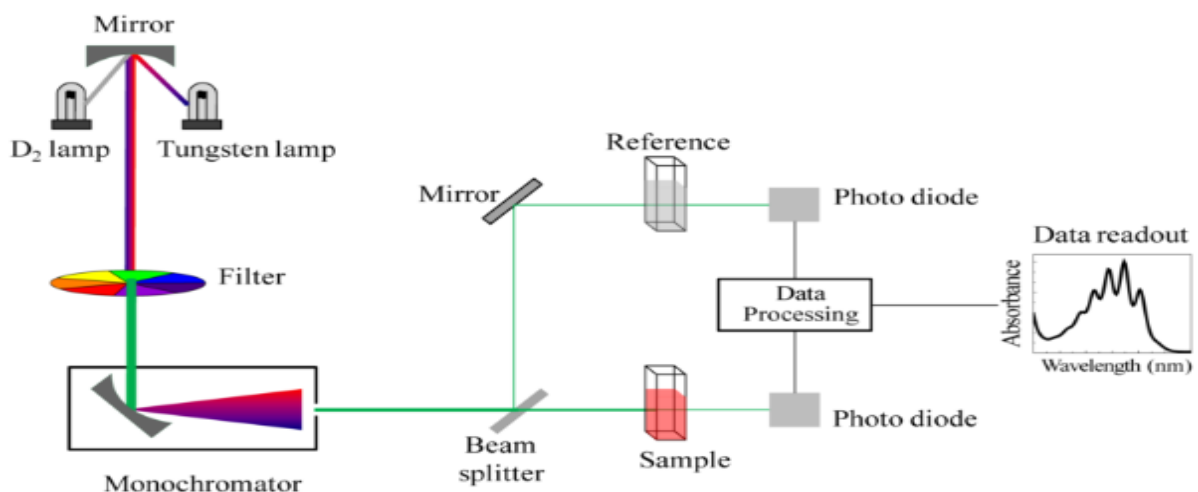


Fig.12 Représentation schématique du spectromètre UV-Visible.

2.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une

bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge de type Shimadzu. Les mesures sont faites sur des pastilles en KBr (Figure 13) recouvertes d'une couche de CuO.

Les spectres sont enregistrés entre 400 et 1200 cm^{-1} en mode de transmittance.



Fig.13 Pastille de KBr utilisées en tant que substrats pour l'analyse FTIR

2.4. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de séparer les contributions de différents phénomènes élémentaires chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi:

Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences (transfert de charge).

Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption transport de matière ...).

Les mesures d'impédance ont été réalisées à température ambiante dans une cellule à trois électrodes avec une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl), une électrode de platine et l'électrode de travail (CuO-Cu₂O/ ITO) comme électrode de référence, contre-électrode et

électrode de travail respectivement. La surface géométrique exposée à l'électrolyte est de 1 cm^2 . Toutes les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de Na_2SO_4 (0.25 mol/L) pour une gamme de fréquences comprise entre 7 MHz et 0.05 Hz avec une amplitude de 10 mV.

2.5. Chronoampèremétrie

La chrono-ampèremétrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps:

- a) Avec imposition d'un potentiel constant à l'électrode de travail.
- b) A potentiel de circuit ouvert.

Pour les mesures de photocourant, on a utilisé une lampe LED poly-chromatique et une cellule à trois électrodes mentionnés ci-dessus comme le montre la photo suivante.

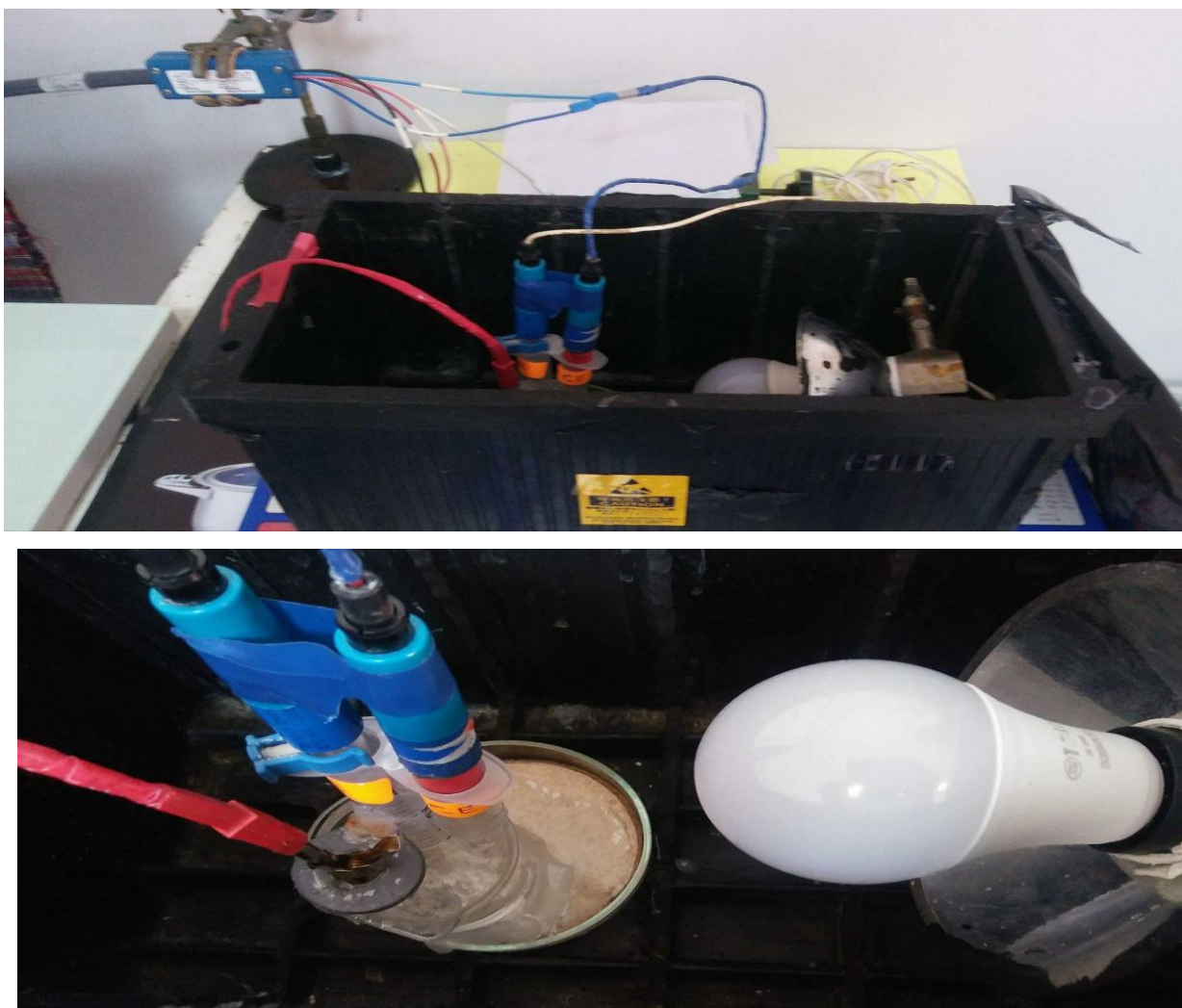


Fig.14 Montage expérimentale utilisé pour le photocourant

2.6. Analyse Mott-Schottky

Les réactions électrochimiques à l'interface électrolyte/semi-conducteur dépendent de la densité des porteurs de charge à la surface du matériau semi-conducteur, et de la zone de charge d'espace. Le potentiel de bande plate ainsi que la densité des porteurs de charges sont des paramètres importants que l'on peut déterminer, en configuration d'appauvrissement interfaciale, par la relation de Mott-Schottky [62] :

$$1/(C_{cs}^2) = 2 / (\epsilon \epsilon_0 e N) (E - E_{fb} - kT/e)$$

Où C_{cs} est la capacité de charge d'espace, N la densité de porteurs de charge, ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur (ici CuO), ϵ_0 la permittivité électrique du vide, e la charge élémentaire, k la constante de Boltzman, T la température absolue, E_{fb} le potentiel de bande plate et E le potentiel appliqué.

Le tracé de $1/C_{cs}^2$ en fonction de E permet donc de remonter, à partir de la pente de la droite et de son abscisse à l'origine, à la concentration de dopants électriquement actifs N et au potentiel de bandes plates E_{FB} (assimilable au minimum de la BC quand le charge d'espace absente).

Les analyses Mott-Schottky ont été obtenues pour une fréquence de 10 Hz. La solution électrochimique utilisée est électrolyte de Na_2SO_4 à la concentration de 0.25 mol/L, la vitesse de balayage est de 0,1 V/min et le potentiel a été varié de 0.2 à 1.2 V/ECS.

2.7. Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été déterminées par une méthode appelée: profilométrie. C'est une technique qui consiste à effectuer un balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par une pointe en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte du film, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche comme le représente la figure 15 [63].

Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak 8 utilisant une pointe de 12,5 μm de rayon de courbure, dont le contact avec l'échantillon s'effectue avec une force d'appui de 3 mg. La longueur de balayage scannée est de 10 mm.

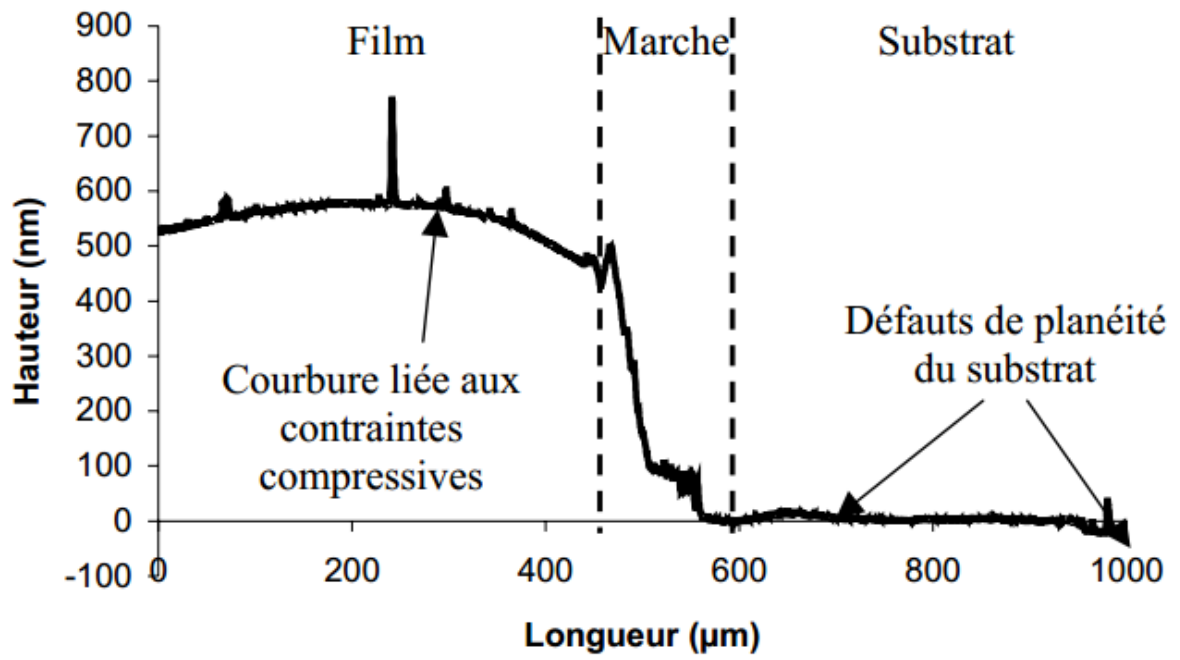


Fig.15 Profil comportant une démarche créé durant le dépôt par un cache de verre

Chapitre 3



Résultats et discussion

1. Propriétés structurales

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 16 représente les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de CuO-Cu₂O pour différentes températures de dépôt.

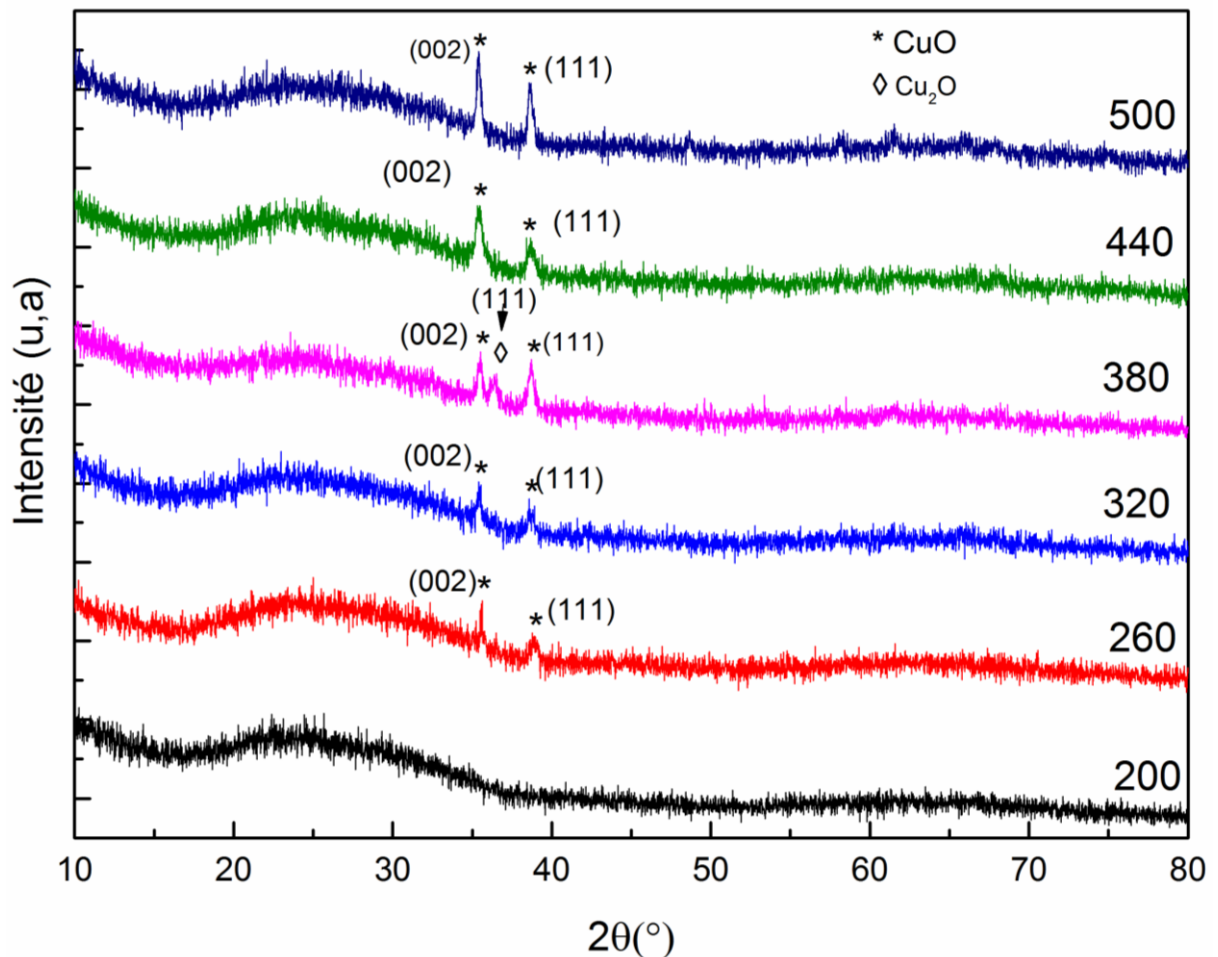


Fig.16 Diffractogrammes DRX du film CuO-Cu₂O

Pour une température de dépôt de 200 °C, le diffractogramme obtenu est un spectre continu témoignant le caractère amorphe des couches. Cependant, pour une température de dépôt de 260 °C et 320 °C, on remarque l'apparition de deux pics de diffraction à 35,57 et 38,77 ° (2 Thêta). D'après la fiche JCPDS no.05-0661 de la figure 17, on peut attribuer ces deux pics au plan de diffraction (002) et (111) respectivement. L'apparition de ces deux pics est une preuve de la formation de la phase CuO de nature polycristalline.

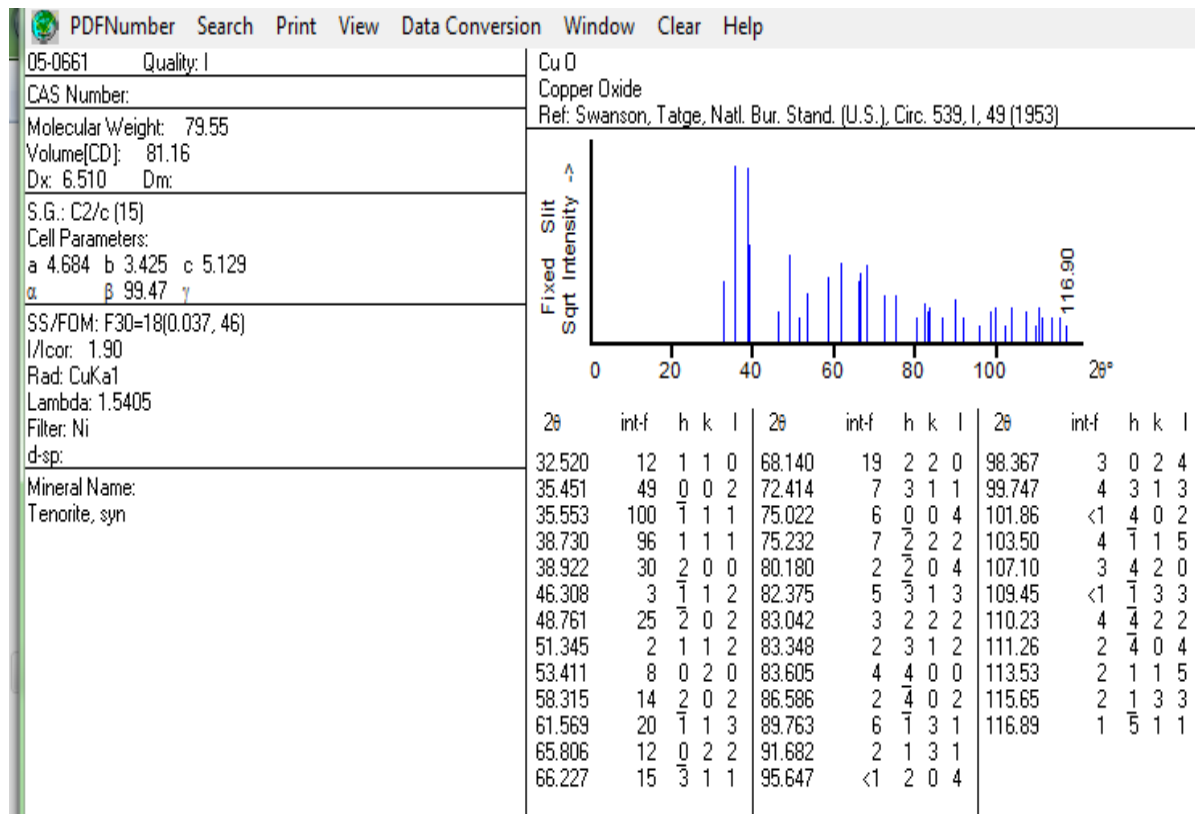


Fig.17 Fiche PDF no.05-0661 (CuO)

Pour une température de 380°C on remarque l'apparition d'un nouveau pic de diffraction à 36.5 ° (2 Théta). D'après la fiche JCPDS no.05-0667 de la figure 18, on peut attribuer ces deux pics au plan de diffraction (111). L'apparition de ce pic témoigne la formation de l'oxyde de cuivre Cu₂O de nature polycristalline. Il est intéressant de noter que les couches préparées à une température de dépôt (380 °C) sont des couches qui sont constituées de deux phases (nano composites). Ceci implique que cette température de dépôt permet d'obtenir des nano composites (CuO-Cu₂O) de nature polycristalline.

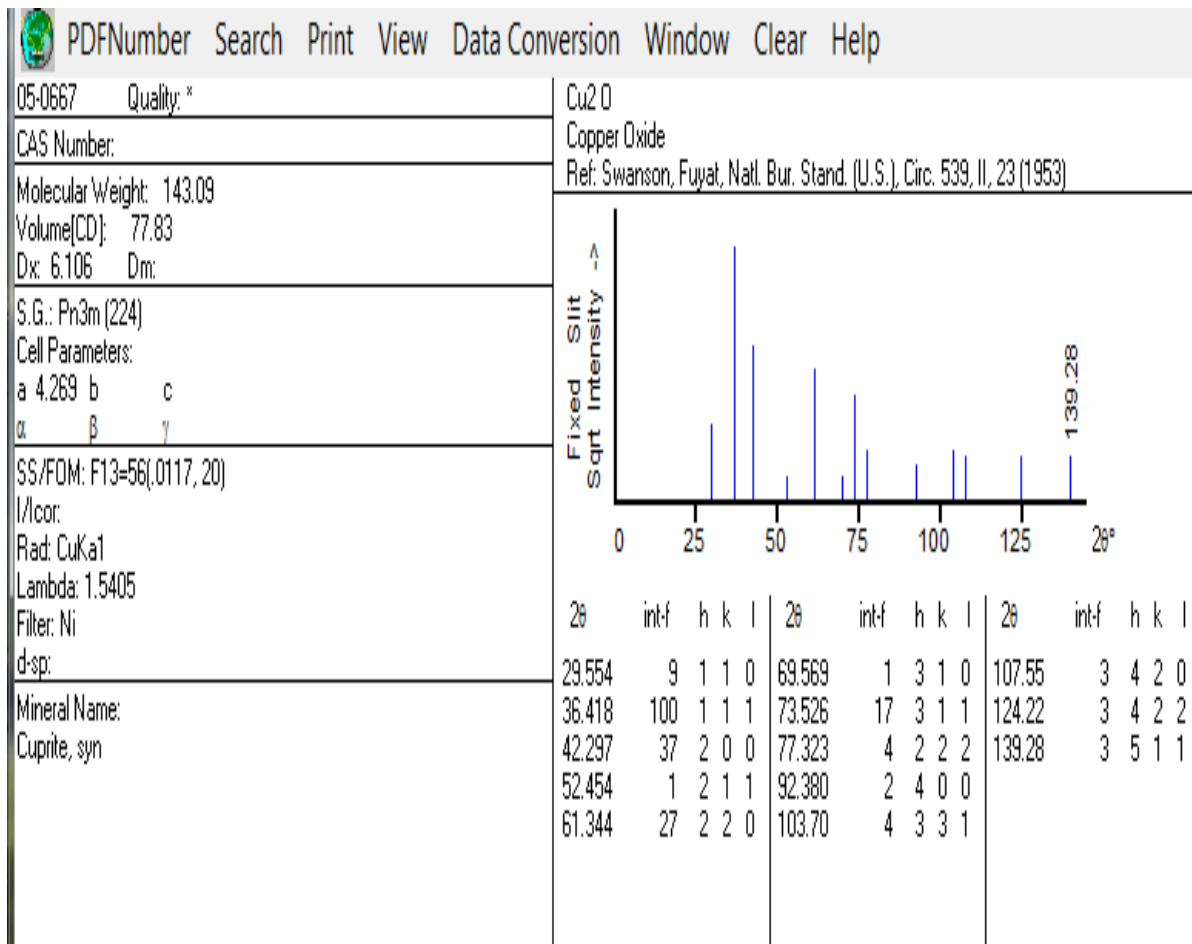


Fig.18 Fiche PDF no. 05-0667 (Cu₂O)

Pour une température de dépôt de 440 °C et 500 °C, on remarque la persistance des deux pics de diffraction à 35,57 et 38,77 ° (2 Thêta) qui se sont attribués à la phase CuO et la disparition du pic de diffraction à 36,5 ° (2 Thêta) de la phase Cu₂O comme mentionné ci-dessus. Ce qui signifie que la température de dépôt de 440 et 500 °C permet d'obtenir des couches qui sont constituées de CuO de nature polycristalline.

Les résultats de diffraction des rayons X montrent clairement que la température du substrat joue un rôle crucial dans la formation et la cristallisation des couches minces d'oxyde de cuivre.

1.2. Spectroscopie d'absorption en infrarouge (FTIR)

La formation de couches minces CuO-Cu₂O et la présence de différents groupes fonctionnels peuvent être étudiés par spectroscopie FTIR comme représenté sur la figure 19

Pour des échantillons, une forte bande d'absorption à environ 830 cm^{-1} et 825 cm^{-1} est observé qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O-Cu et Cu-O respectivement. Une recherche dans la littérature pertinente révèle de nombreuses divergences sur l'emplacement des bandes d'absorption IR caractéristiques, qui pourraient être utilisés comme des empreintes digitales dans l'identification de cuprite et ténorite

On conclu que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a révèlé la présence des bandes d'absorption correspondant à la vibration de liaison Cu-O et Cu-O-Cu ainsi que l'influence de températures sur leurs position

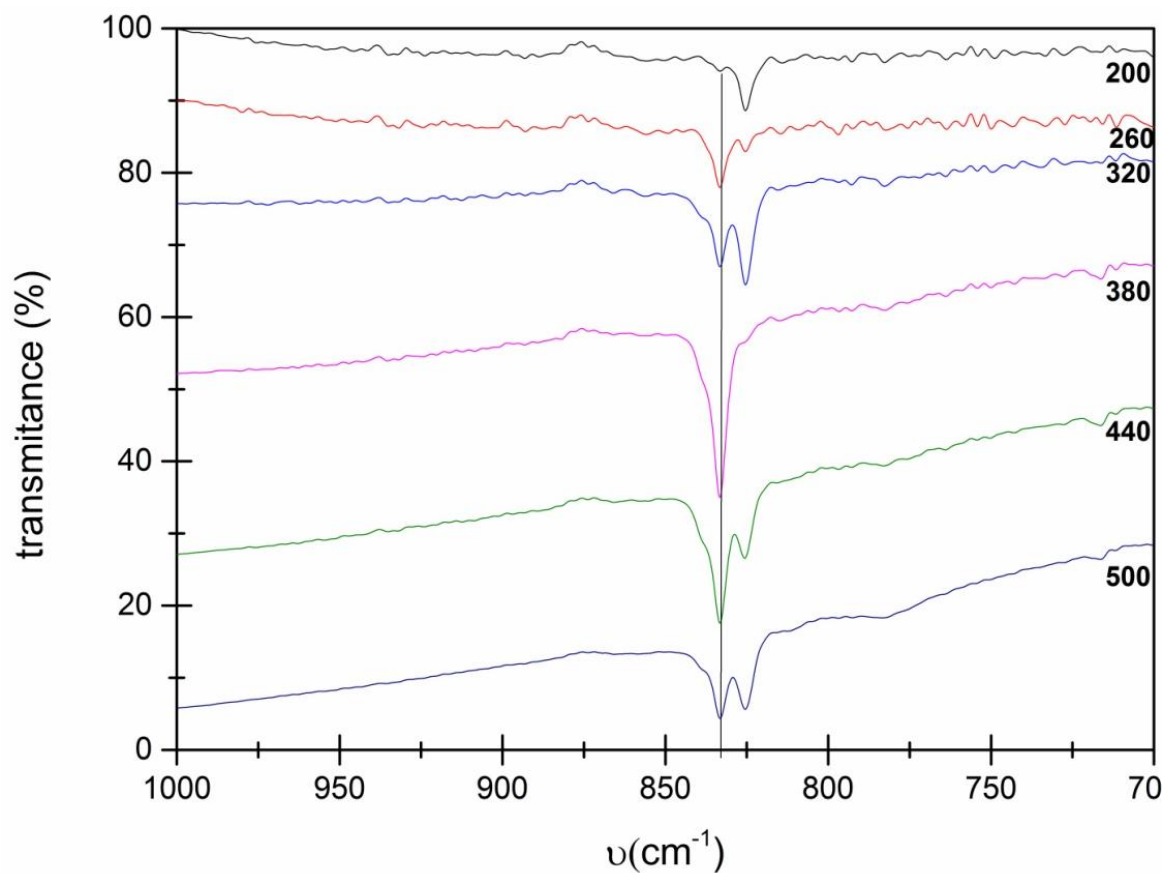


Fig.19 Spectre FTIR des couches minces CuO-Cu₂O

2. Mesure d'épaisseur

La figure 20 présente l'influence de la température de dépôt ou température du substrat sur l'épaisseur des couches c.à.d. la vitesse de dépôt. Il apparaît que l'épaisseur des couches augmente d'une manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. La vitesse de dépôt, comprise entre 1 et 45 nm/min, varie avec la température du substrat d'une manière notable, elle est sensiblement plus élevée à haute température qu'à basse

température. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs phénomènes tels que l'énergie d'activation et l'enthalpie de formation de l'oxyde de cuivre.

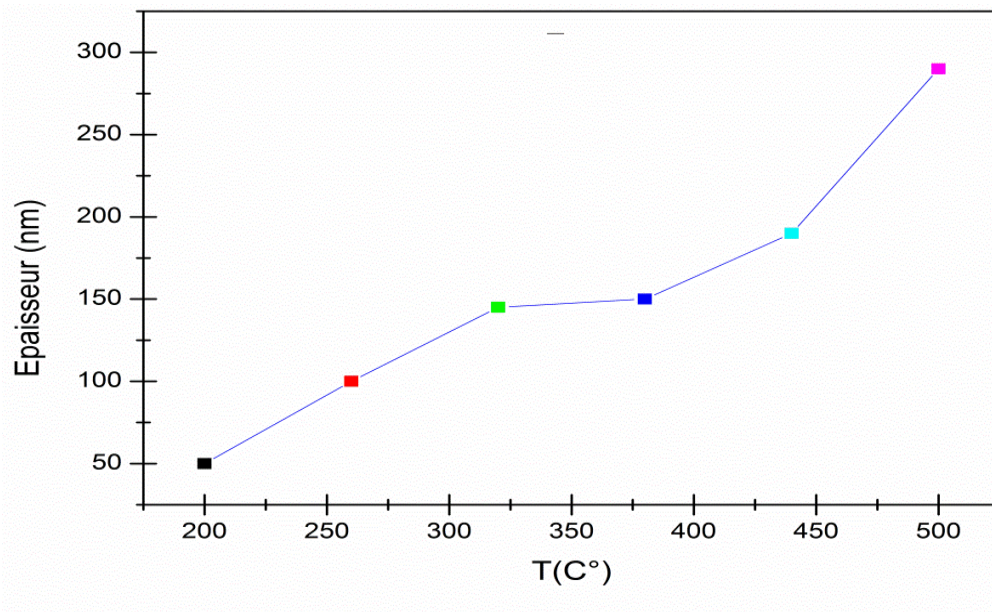


Fig.20 Épaisseur des couches en fonction de la température

3. Propriétés optiques

3.1. Transmittance optique

La figure 21 représente les spectres de transmission optique des couches minces CuO-Cu₂O avec différentes températures de dépôt en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 200-800 nm.

Les spectres montrent que la transmittance des couches est pratiquement nulle en dessous de 300 nm pour toutes les couches. Cette annulation de la transmittance est dû au gap du verre (substrat utilisé) qui est de l'ordre de 4.1 eV (300 nm).

D'après la figure on constate la diminution graduelle de la transmittance des couches avec l'augmentation de la température de dépôt. Cette tendance est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches déposée.

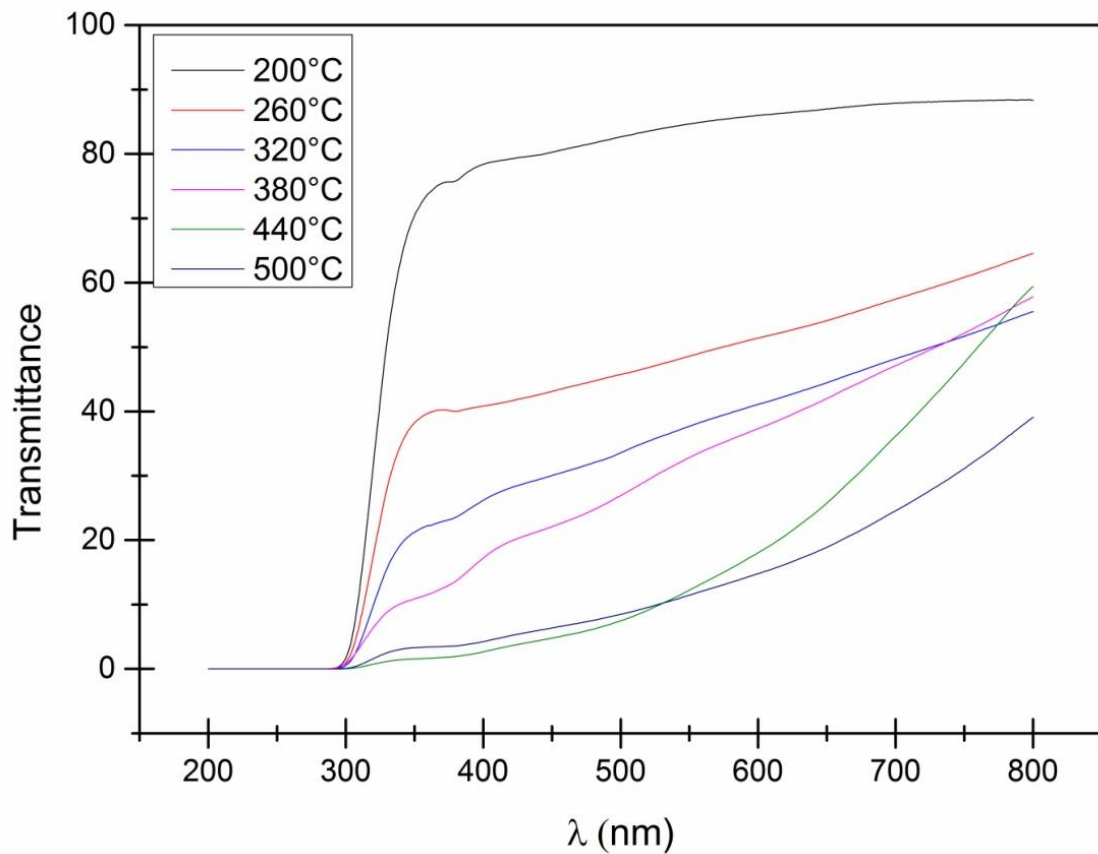


Fig.21 Spectres de transmission des couches de CuO-Cu₂O

4. Spectroscopie des impédances électrochimiques

Les courbes d'impédance électrochimique Z en représentation de Nyquist sont représentées sur la figure 22. D'après cette figure, on remarque la présence d'un arc bien développé et cela pour tous les échantillons. Le diamètre de cet arc est minimal pour une température de dépôt de 500 °C et 380 °C et maximale pour une température de 260 °C.

Ce comportement peut s'expliquer comme suit :

Pour une température de 500 °C, les couches présentent la plus grande épaisseur qui permet de réduire la résistance de transfert de charge au niveau de la double couche.

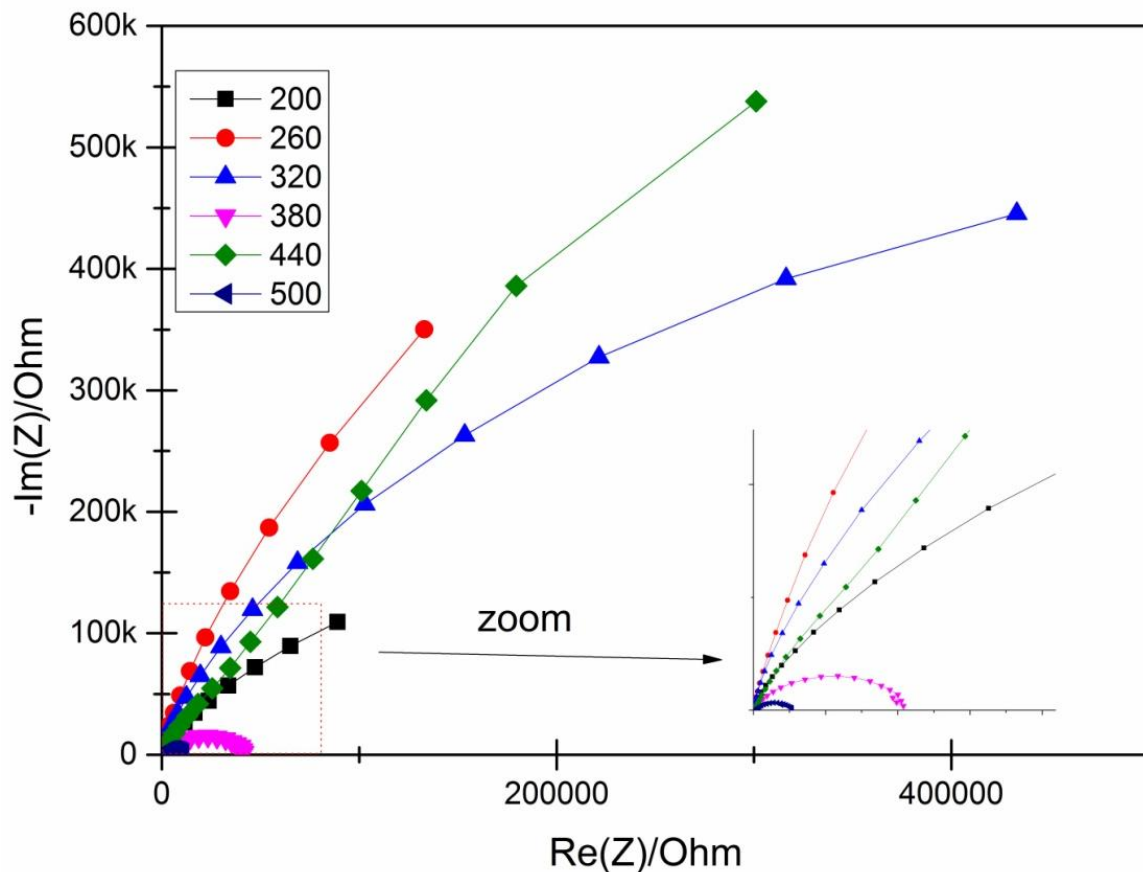


Fig.22 Représentation de Nyquist des impédances des couches minces CuO-Cu₂O en fonction de la température

5. Etude du photocourant

La figure 23 représente les courbes de l'évolution du courant en fonction du temps en présence des radiations LED. On peut voir que le courant augmente rapidement lorsque la lumière LED polychromatique tombe sur les échantillons, le courant décroît rapidement et retourne à son valeur initiale dans quelque seconde comme le représente la figure 23. Cela confirme clairement la caractéristique de l'oxyde de cuivre concernant la rapidité du phénomène de recombinaison électrons-trous.

On constate aussi que le courant devient cathodique et l'intensité du courant est maximal pour une température de 500° C (l'intensité du courant de températures 380° et 320° est moins que 500° C) et devient pratiquement nulle pour des températures 200°, 260° et 400°C c.à.d. que la réponse du courant aux radiations LED est presque nulle. De tel comportement peut être attribué au chevauchement des bandes de valence et de conduction de l'oxyde de cuivre CuO-Cu₂O. Alors que l'apparition de courant cathodique reste à présent inexplicable.

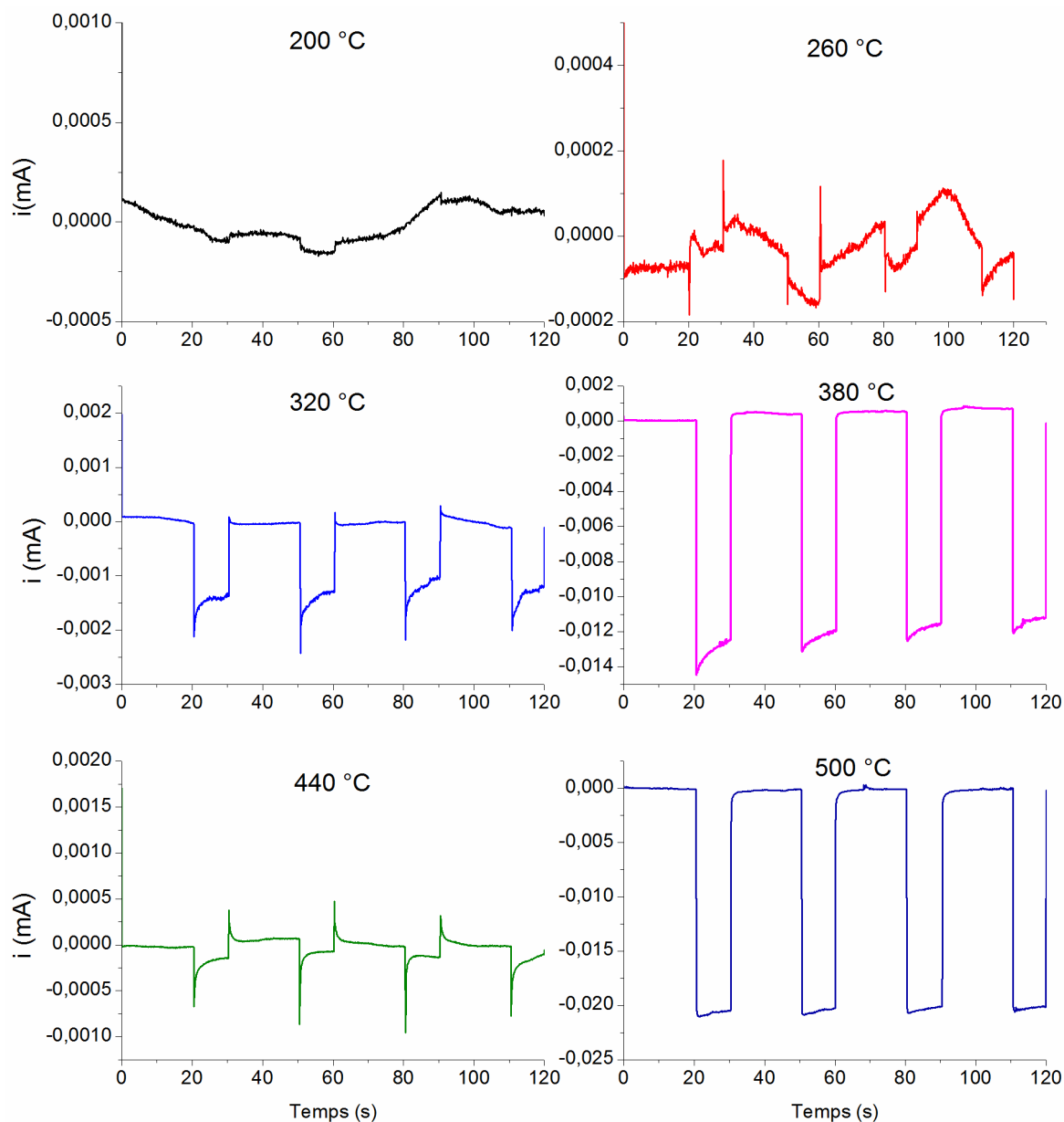


Fig.23 Photocourant en fonction du temps des couches minces CuO

Un paramètre important, qui est le temps de réponse peut être calculé par la courbe de dérivée de la courbe du photocourant comme le montre la figure 24. Un temps de réponse de l'ordre de 0.11 s a été obtenu pour l'échantillon déposé à 500 °C. Ce temps de réponse est jugé assez rapide et est sensiblement supérieur à celui de plusieurs matériaux comme le ZnO, SnO₂ et Fe₂O₃.

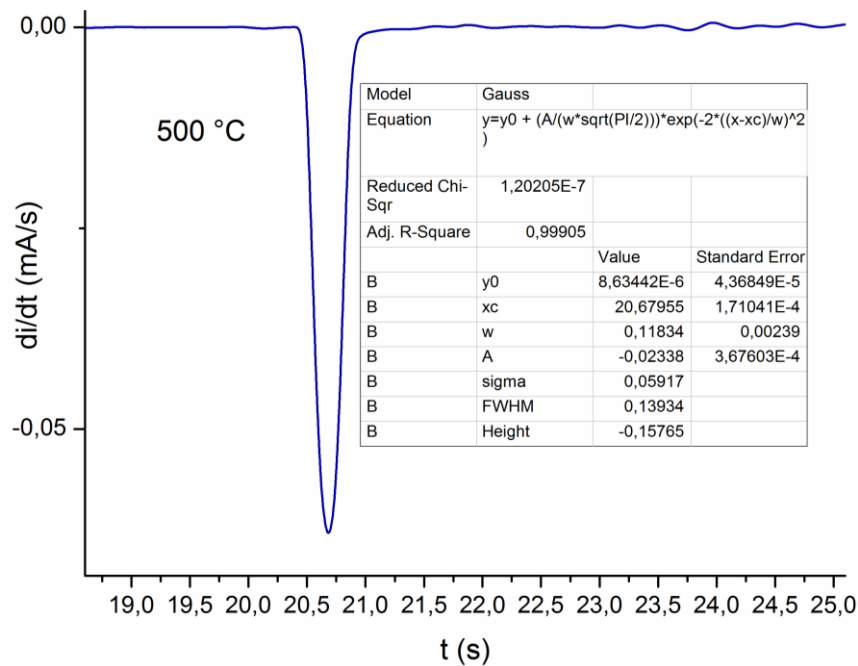


Fig.24 Dérivée de courbe de photocourant (500°C)

6. Analyse Mott-Schottky

L'importance du potentiel de bandes plates consiste à prévoir les transferts de charge entre le semi-conducteur et l'électrolyte, il est nécessaire de connaître les niveaux d'énergie auxquels se font ces transferts, de même que les densités des porteurs de charge disponibles à la surface du matériau (qui est en contact avec un électrolyte). La capacité associée à la zone de charge spatiale est couramment évaluée en mesurant la partie imaginaire Z'' à une fréquence f généralement fixée à 10 Hz.

Ainsi, pour un semi-conducteur en situation d'appauvrissement (en contact avec un électrolyte), $1/C^2$ varie linéairement en fonction du potentiel appliqué E . La pente de la droite permet de déterminer la densité et la nature des porteurs de charge majoritaires, et son extrapolation donne le potentiel de bande plate E_{fb} .

Les tracés de Mott-Schottky de la figure 25 présentent une partie linéaire sur un large domaine de potentiel, indiquant le caractère semi-conducteur des couches CuO-Cu₂O en contact avec l'électrolyte. La droite relative révèle une pente négatif caractéristique d'un semi-conducteur de type p.

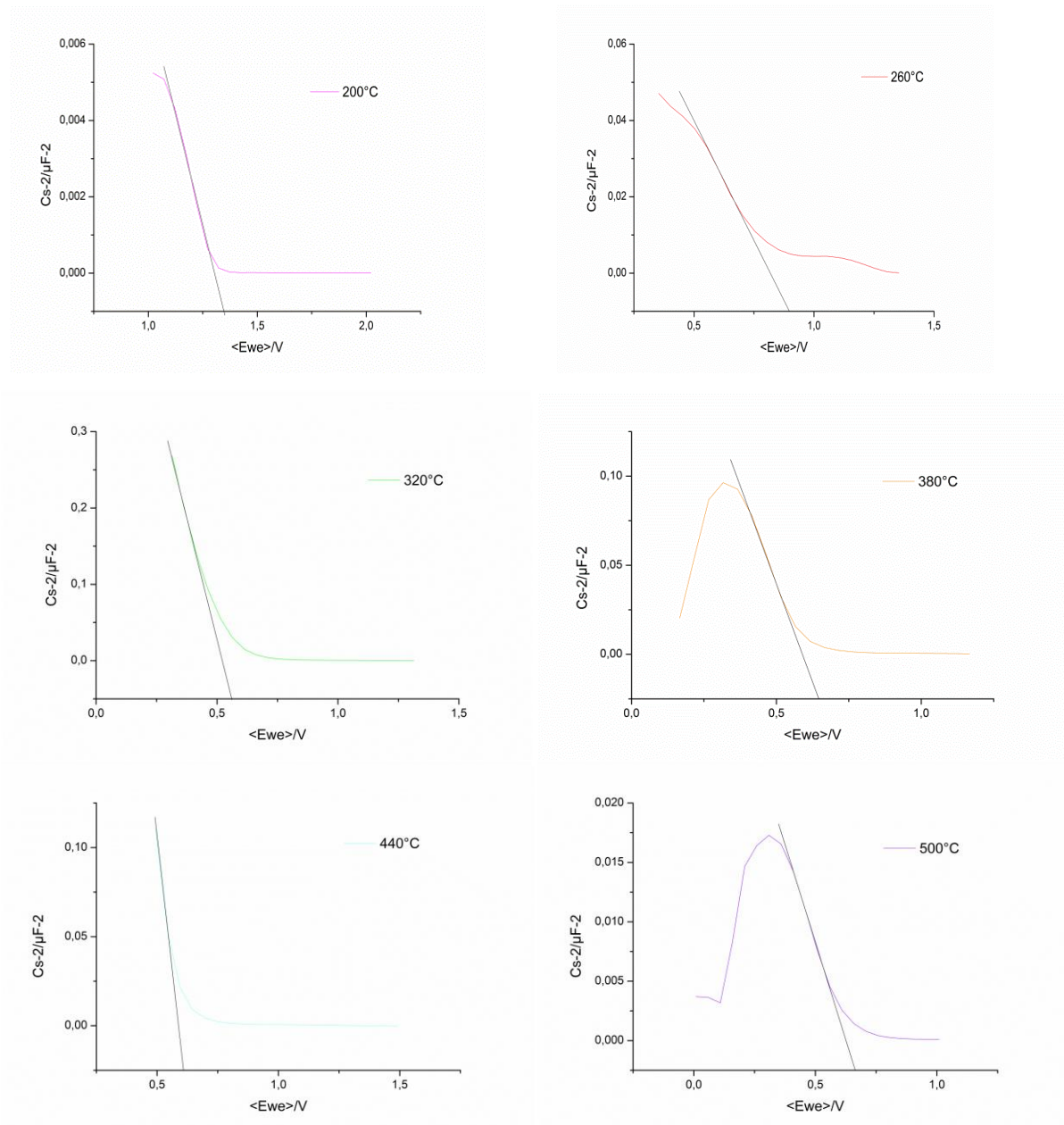


Fig.25 Diagramme de Mott-Schottky des couches minces CuO/Cu₂O

Conclusion générale



Conclusion générale

Dans ce travail, des couches minces de l'oxyde de cuivre sont obtenus par une méthode de spray chimique. Ces couches sont déposées sur des substrats en verre et une série d'échantillons avec différentes températures de dépôt ont été étudié par différentes techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption UV-vis, la spectroscopie d'absorption en infrarouge, la profilométrie, et les mesure électrochimiques (impédances électrochimiques, chronoampérométrie, analyse Mott-Schottky).

La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé que la température de dépôt dans la formation des couches et l'augmentation de la température permet d'obtenir des couches polycristallines qui sont constituées de deux phase CuO (la ténorite) et Cu₂O (la cuprite). Les couches se cristallisent dans deux structures à savoir : monoclinique de type ténorite pour le CuO et la structure cubique pour le Cu₂O.

La spectroscopie UV-Visible montre que l'augmentation de la température de dépôt conduit à la diminution de la transmittance des couches.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a révèlè la présence des bandes d'absorption correspondant à la vibration de liaison Cu-O et Cu-O-Cu.

Les couches sont caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique et montrent l'influence de température du substrat sur la résistance de transfert de charge.

L'analyse Mott-Schottky a mis en évidence la variation du potentiel de bandes plates en fonction de la température. Il est donc possible de prévoir la densité des porteurs de charge pour tout semi-conducteur et son type de conduction (type p ou n).

En conclusion, nous avons pu élaborer des couches minces de l'oxyde de cuivre (système CuO-Cu₂O) par une simple méthode chimique et les propriétés des couches obtenues sont jugées intéressantes et motivantes.

Références



Références

Références

- [01] B. Purusottam Reddy, K. Sivajee Ganesh, O. M. Hussain, Growth, microstructure and supercapacitive performance of copper oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 128(1-10).
- [02] M. Lamri Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi, M.S. Aida, N. Attaf, Copper oxide thin films for ethanol sensing, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 108(2016) 012004(1-5).
- [03] T.J. Richardson, J.L. Slack, M.D. Rubin, Electrochromism in copper oxide thin films, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2281-2284.
- [04] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells, *J. Phys.: Conf. Ser.* 352 (2012) 012022(1-5).
- [05] E.O. Omayio, P.M. Karimi, W.K. Njoroge, F. K. Mugwanga, Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO:Sn Solar cell, *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2 (2013) 25-28.
- [06] X. Zhang, J. Song, J. Jiao, X. Mei, Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1215-1219.
- [07] M.R. Johan, M.S.M. Suan, N.L. Hawari, H.A. Ching, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6094-6104.
- [08] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 398-401.
- [09] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 229- 237.
- [10] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu, Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1310-1318.
- [11] B.J. Wood, H. Wise, R.S. Yolles, Selectivity and stoichiometry of copper oxide in propylene oxidation, *J. Catal.* 15(1969) 355-362.
- [12] J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li, F. Du, Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂-Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 940-943.
- [13] F.A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H.E. Unalan, R. Turan, Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 987- 995.

- [14] M. LamriZeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar, Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci.Semicond. Process.* 30 (2015) 645-650.
- [15] T. Maruyama, Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56 (1998) 85-92.
- [16] V.F. Drobny, D.L. Pulfrey, Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films, *Thin Solid Films* 61 (1979) 89-98.
- [17] K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, B. Ghosh, Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method, *Thin Solid Films* 213 (1992) 226-229.
- [18] U.C. Bind, R.K. Dutta, G.K. Sekhon, K.L. Yadav, J.B.M. Krishna, R. Menon, P.Y. Nabhiraj, Ion implantation induced phase transformation and enhanced crystallinity of asdeposited copper oxide thin films by pulsed laser deposition, *Superlattice. Microst.* (2015) doi:10.1016/j.spmi.2015.03.064
- [19] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, *Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1*, (2007).
- [20] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier,(2009).
- [21] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [22] Nagase, K., Zheng, Y., Kodama, Y., Kakuta, J.(1999), Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. *Journal of Catalysis*, 187, 123-130.
- [23] Wu, H., Lin, D., Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers, *Applied Physics Letters*, 89, 1-3. (2006).
- [24] Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., Mukherjee, T., Mandal, S., Mitra, R., Saha, P., and Punniyamurthy, T. (2009) CuO nanoparticles catalyzed C-N,C-O, and C-S cross-coupling reactions: *scope and mechanism Journal of Organic Chemistry*74, 1971-1976.
- [25] Kidwai, M., Bhardwaj, S., Poddar, R. (2010), C-Arylation reactions catalyzed by CuOnanoparticles under ligand free conditions, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2010, 1-6. Hydrogen storage ability ,journal of nanomaterials vol 2011,43916,page6.
- [26] Barrera, C. E., Méndez, V. J., Ortega, L. M., Huerta, A. L., Morales, C. J. and Olayo G. R. (2008) Silica - copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol gel, *Research Letters in Materials Science* . 2008, 1-5.

- [27] Nagase, K., Zhang, Y., Kodama, Y. and Kakuta, J. (1999) Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. *Journal of Catalysis*, 187, 123-130.
- [28] Liao, L., Zhang, Z., Yan, B., Zheng, Z., Bao, Q.L., Wu, T., Li, C.M., Shen, Z.X., Zhang, J.X., Gong, H., Li, J.C. and Yu, T. (2009) Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sen-sors. *Nanotechnology*, 20, 085203.
- [29] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". *Researcher* 2012; 4(12):26-29 . ISSN: 1553-9865.
- [30] D. Dadoo ,production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre ,thèse doctorat ,Univ de Trento-Italie,(2010).
- [31] S.Sabbaghi et al,"Effectof temperature and time on morphologie of CuO nanoparticle during synthesis".In.J.Nano Dimens.3(1):69-73 summer2012 ISSN:2008-8868.
- [32] Ohya, Y., Ito, S., Ban, T. and Takahashi, Y. (2000) Prepa-ration of CuO thin films and their electrical conductivity. *Eng. Mater*, 181, 113-116.
- [33] Balamurugan, B. and Mehta, B.R. (2001) Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 396, 90-96.
- [34] Synthesis and caracterisation of CuO /Graphene oxide composite ,National institute of technologies ,page 3.
- [35] Gang Xiao et al ,Ultra sonochemical –Assisted synthesis of CuO nanorods with hight
- [36] Ya –Nan.Chang,et al ,the toxic effects and mechanics of CuO and ZnO nanoparticles ,Materials .2012,2850-2871.
- [37] Kittel, "Introduction `a la physique de l'etat solide", (1974).
- [38] Cours de physique des S-C, écoles poly technique de Marseille, (2005).
- [39] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, *John Wiley*, (1981).
- [40] physique des solides et des semi-conducteurs et dispositifs, Prof Olivier Bonnaud, université de rennes 1, Juin, (2003).
- [41] Cours Théorie générale simplifiée des Semi-conducteurs, (2004).
- [42] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [43] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [44] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [45] W.A. Bryant, *J. Mater. Sci*, 12, 1285, (1977).

- [46] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing, (2004).
- [47] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [48] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995).
- [49] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [50] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [51] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [52] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [53] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [54] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003). ii
- [55] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [56] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [57] thèse de doctorat, Hassiba moualkia , université mentouri Constatine faculté des sciences de l'ingénieur département d'électronique
- [58] I. Wuled Lenggoro, KiKuo Okuyama, Juan Fernandez de la Mora and Noburu Tohge, J. Aerosol Sci. Vol. 31, No.1, pp. 121 } 136, 2000
- [59] B. Correa-LOzano, CH. Comninellis, A. De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26 (1996) 83-89
- [60] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, 92 (2008) 1605-1610
- [61] G. Huertas, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, (2006)
- [62] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepiski, Electrochimica Acta 51 (2006) 2204–2208
- [63] Julien TRANCHANT, thèse de doctorat, université de Nantes, 2007

ملخص



ملخص

قما في هذا البحث بإعداد طبقات رقيقة من كبريتات النحاس بتقنية السبراي (الرش) ، الغرض منها هو إعطاء دراسة تقنية من خلال التحضير و تشخيص الشرائح الرقيقة المتحصل عليها حيث وضعت في فرن و ترسبت في درجات حرارة مختلفة (200° , 260° , 320° , 380° , 440° , 500°). كما قما بتحديد و تأكيد خصائص الطبقات الرقيقة الناتجة من خلال تقنية انعراج الأشعة السينية DRX التي تسمح بتأكيد تشكل أكسيد النحاس. مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR التي تسمح بإعطاء خصائص المجموعات الوظيفية الكيميائية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis وقياس سمك الشريحة .Profilométrie

