

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

FACULTE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N°: 2024/INST/01



DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE: ELECTRONIQUE
OPTION: INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Présenté par:

Abderrahmane MALLEK & Abdelaziz BOUBEKEUR

Intitulé

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

Soutenu devant le jury composé de:

| | | |
|--------------------------|----------------------|------------|
| Mr. BAKHTI Haddi | Université de M'sila | Président |
| Mr. GUERMAT Noubel | Université de M'sila | Rapporteur |
| Mr. SAADAKHELKHAL Faycal | Université de M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2023 /2024

Remerciements

Nous exprimons notre profonde reconnaissance envers Dieu Tout-Puissant pour nous avoir accordé la force, la santé et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail, ainsi que pour nous avoir entourés de personnes exceptionnelles que nous tenons à remercier chaleureusement.

En premier lieu, nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers notre directeur de mémoire de Master, le Professeur Noubel GUERMAT, pour son accompagnement exemplaire, son soutien moral constant, sa rigueur dans le travail, ses précieux conseils et son orientation éclairée. Sans sa perspicacité et son soutien, cette entreprise aurait été inconcevable

Nous souhaitons également remercier les membres du jury Mr. Haddi BAKHTI, Maître de conférence classe A, et Mr. Faycal SAADAKHELKHAL, Maître Assistant classe A, de l'Université de M'sila. Nous tenons également à exprimer notre gratitude envers Monsieur Mostefa TABBAKH, chef du département d'Électronique.

Enfin, nous tenons à rendre hommage à nos professeurs qui ont joué un rôle fondamental dans notre formation. Au cours de notre premier cycle d'études, nous avons eu la chance d'apprendre aux côtés de grands érudits qui ont généreusement partagé leur savoir. Nous exprimons également notre gratitude envers nos amis pour leur soutien indéfectible et les moments de convivialité que nous avons partagés pendant nos études.

Dédicace

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

À mes chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affectation. Puisse cette étape constituer pour vous un motif de satisfaction.

À mes frères, en témoignage de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur, de santé et de succès.

À tous les membres de Ma famille.

Et bien sûr à ma fiancée pour couragé moi toujours.

À tous mes amis, tous mes professeurs.

À out qui compulse ce modeste travail.

Abdou

Dédicace

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

À mes chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affectation. Puisse cette étape constituer pour vous un motif de satisfaction.

À mes frères, en témoignage de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur, de santé et de succès.

À tous les membres de Ma famille.

À tous mes amis, tous mes professeurs.

À tout qui compulse ce modeste travail.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Références de l'introduction générale | 3 |
| CHAPITRE-I : Généralité sur les oxydes métalliques | |
| I.1. Introduction | 5 |
| I.2. Les oxydes métalliques..... | 5 |
| I.2.1. Propriétés | 5 |
| I.2.2. Applications | 5 |
| I.3. L'oxyde de cuivre..... | 6 |
| I.3.1. Introduction..... | 6 |
| I.3.1. L'élément de cuivre | 7 |
| I.3.2. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O) | 7 |
| I.3.2.1 Propriétés structurales..... | 7 |
| I.3.2.2. Propriétés physiques..... | 8 |
| I.3.2.3. Propriétés électriques..... | 9 |
| I.3.2.4. Propriétés optique..... | 9 |
| I.4. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO) | 10 |
| I.4.1. Propriétés structurales..... | 10 |
| I.4.2. Propriétés physiques | 10 |
| I.4.3. Propriétés électriques..... | 11 |
| I.4.4. Propriétés optique..... | 11 |
| I.5. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO..... | 11 |
| I.5.1. Couches minces..... | 11 |
| I.5.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince | 12 |
| I.5.3. Techniques de dépôt | 15 |
| I.6. Les applications de CuO..... | 19 |
| I.6.1. Cellule photovoltaïque..... | 20 |
| I.6.2. Capteur à gaz..... | 20 |
| I.6.3. Capteur biologique | 21 |

| | |
|---|-----------|
| I.6.4. Batteries-Li | 21 |
| I.7. Conclusion | 21 |
| I.8. Références du chapitre I | 23 |
| CHAPITRE-II : Méthode de dépôt et techniques de caractérisations | |
| II.1 Introduction..... | 27 |
| II.2 Procédé de spray pyrolyse | 27 |
| II.2.1 Préparation des solutions..... | 27 |
| II.2.2 Préparation des échantillons | 29 |
| II.2.3 Technique de spray pyrolyse | 30 |
| II.2.3.1 Principe général du procédé spray | 32 |
| II.2.4 Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces..... | 33 |
| II.3 Les méthodes de caractérisation | 33 |
| II.3.1 Caractérisation structural..... | 33 |
| III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 34 |
| IV.3.1 Spectroscopie UV-Visible | 36 |
| II.3.2.1 Les spectres de transmittance | 37 |
| 1- Le coefficient d'absorption..... | 37 |
| 2- La largeur de la bande interdite (le gap optique) | 38 |
| 3- Energie d'Urbach (désordre, E_U) | 38 |
| II.3.3 Caractérisation électriques | 40 |
| II.3.3.1 Technique de l'effet Hall | 40 |
| II.4 Conclusion | 42 |
| Références du chapitre II | 43 |
| CHAPITRE-III: Résultats et discussion | |
| III.1. Introduction | 46 |
| III.2. Variation de l'épaisseur | 46 |
| III.3. Caractérisation structurelle | 46 |
| a- La taille des cristallites de nos films..... | 47 |
| III.4. Caractérisation optiques..... | 49 |

| | |
|--|-----------|
| a- Détermination d'énergie de Gap optique (E_g) | 50 |
| b- Détermination d'énergie de gap d'Urbach (E_U) | 52 |
| c- Détermination de l'indice de réfraction | 53 |
| d- Détermination de la porosité | 53 |
| III.5. Caractérisation électriques | 54 |
| III.6. Conclusion | 55 |
| III.7. Références du chapitre III | 57 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | |
| Conclusion générale | 60 |
| Résumé : | 62 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu ₂ O) [30]. | 7 |
| Figure I.2 : Schéma montrant la Structure cristalline du CuO [37]. | 10 |
| Figure I.3: Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat. | 12 |
| Figure I.4 : Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat [48]. | 13 |
| Figure I.5 : Un schéma qui représente la coalescence [45]. | 14 |
| Figure I.6: la croissance des couches minces (a) : étape après coalescence et (b) : la croissance. | 15 |
| Figure I.7 : schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces. | 15 |
| Figure I.8: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé. | 16 |
| Figure I.9: Principe d'installation de dépôt par pulvérisation. | 17 |
| Figure I.10: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [61]. | 18 |
| Figure I.11: Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating [62]. | 19 |
| Figure I.12: Image de la technique spray pyrolyse [53]. | 19 |
| Figure I.13: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) Homojonction | 20 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II.1: Image de Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O [2]. | 28 |
| Figure II.2: Image de CoCl ₂ ·H ₂ O [3]. | 29 |
| Figure II.3: Image de AgNO ₃ . | 29 |
| Figure II.4: Schéma de principe de spray pyrolyse [4]. | 31 |
| Figure II.5: Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film. | 33 |
| Figure II.6: Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [10]. | 35 |
| Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [12]. | 37 |
| Figure II.8: Exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince de CuO:%Co. | 37 |
| Figure II.9: Méthode de détermination du gap optique. | 38 |
| Figure II.10: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [14]. | 39 |

| | |
|---|----|
| Figure II.11: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ | 40 |
| Figure II.12: La géométrie de l'effet Hall [16]. | 41 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III.1: Spectres DRX des films de CuO non dopé, dopés 1% Ag et/ou 1% Co. | 47 |
| Figure III.2: Variation de la taille des cristallites et la déformation des films de CuO non dopé, dopés 1% Ag et/ou 1% Co. | 48 |
| Figure III.3: Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de CuO en fonction de Ag et/ou Co. | 49 |
| Figure III.4: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co). | 51 |
| Figure III.5 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ | 52 |
| Figure III.6: Evolution de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs pour nos films. 55 | |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|--|---|
| Tableau I. 1 : Principales caractéristiques cristallographiques du Cu ₂ O [30]. | 8 |
| Tableau I.2 : Propriétés physiques de Cu ₂ O [24, 30]. | 8 |
| Tableau I.3 : Propriétés physiques de CuO [24]. | 9 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental. | 27 |
|--|----|

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Tableau III.1 Valeurs de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films minces à base de CuO non dopé et dopés (1%Ag, 1%Co et 1%Ag:1%Co). | 46 |
| Tableau III.2: Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé Ag/Co. | 50 |
| Tableau III.3 : Valeurs du gap optique (E_g) des couches minces de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co). | 51 |
| Tableau III.4: Valeurs de désordre (EU) des couches minces de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co). | 52 |
| Tableau III.5: Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films. | 53 |
| Tableau III.6: Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films. | 54 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Parmi les oxydes de métaux de transition, les oxydes de cuivre nanostructurés suscitent un intérêt considérable en raison de leurs applications prometteuses dans les sciences appliquées et la technologie. L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe d'environ 2.2 eV. Le Cu_2O est donc un candidat très prometteur pour les applications dans les cellules solaires, ce qui en fait un matériau approprié pour la conversion de l'énergie photovoltaïque. L'oxyde de cuivre (II), CuO , a une bande interdite allant de 1.2 à 2.1 eV et présente une conductivité de type p en raison de l'excès d'oxygène ou de lacunes en cuivre dans sa structure [1]. Cependant, la présence de lacunes en oxygène et/ou de phase Cu peut conduire à un comportement de type n pour CuO . Le cuivre, un métal de transition (Cu ; [Ar] 3d104s1), est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. De plus, CuO possède de bonnes propriétés électroniques et thermiques, une stabilité chimique et une activité électrochimique avec une durée de conservation plus longue que les agents antimicrobiens organiques. En plus de son faible coût de production et de sa non-toxicité, le CuO possède un constant diélectrique élevé et un indice de réfraction de 1.4. Par conséquent, les couches minces de CuO ont été largement utilisées pour diverses applications telles que les capteurs d'humidité et de gaz, les super-condensateurs [2], les applications d'énergie solaire [1] et les batteries lithium-ion [3]. De nombreuses études menées ces dernières années ont préparé des couches minces de CuO par la méthode de spray pyrolyse. Ces études ont examiné l'influence de différents paramètres tels que la température de dépôt, la distance entre l'atomiseur et le substrat, la molarité du précurseur, les propriétés du solvant et le temps de dépôt. Par ailleurs, de nombreux éléments dopants sont utilisés pour modifier les propriétés électriques et optiques du CuO . Les métaux de transition tels que le cobalt (Co) [1], le nickel (Ni) [4] et le fer (Fe) [5] sont fréquemment utilisés pour étudier les propriétés de l'oxyde de cuivre. Parmi ces éléments, le cobalt est particulièrement notable pour sa capacité à modifier de manière significative diverses propriétés physiques des matériaux. Par exemple, Sharma et al. [6] ont découvert que les nanorods de CuO dopés au cobalt augmentaient considérablement l'activité catalytique de la réaction de dégagement d'oxygène. Il a également été observé que la conductivité électrique des films de CuO dopés au cobalt préparés par pulvérisation magnétron augmentait sous la lumière par rapport au CuO non dopé [7]. Il est évident que le cobalt affecte positivement les propriétés

physiques du semi-conducteur CuO. Le deuxième dopant choisi dans ce travail est l'argent (Ag), connu pour son respect de l'environnement et ses bonnes propriétés optiques. Lorsque l'argent est dopé avec le CuO (Ag-CuO), l'interface agit comme une barrière potentielle pour les porteurs de charge photo-générés et fournit également des sites réactifs supplémentaires pour l'adsorption.

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de CuO sur des substrats en verre ordinaire par la méthode de spray pyrolyse. Nous avons étudié l'influence de l'incorporation de cobalt (Co) et/ou d'argent (Ag) à une concentration fixe de 1% sur les propriétés structurelles, optiques et électriques des films. L'objectif principal de cette étude est de fournir des informations sur l'effet du dopage et du co-dopage au cobalt et à l'argent sur les couches minces de CuO, et d'explorer leur adéquation aux applications photovoltaïques.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se compose de trois chapitres principaux, ainsi que d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

- **Premier chapitre** : Ce chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur les propriétés structurelles, optiques et électriques de l'oxyde de cuivre (CuO) avec une attention particulière à ses applications photovoltaïques.
- **Deuxième chapitre** : Ce chapitre décrit en détail la méthode de spray pyrolyse utilisée pour élaborer des films minces de CuO pur, dopés au cobalt (Co) et/ou à l'argent (Ag). Il inclut également une description des différentes techniques de caractérisation employées dans cette étude.
- **Dernier chapitre** : Ce chapitre est dédié à la discussion et à l'interprétation des résultats obtenus à travers les caractérisations structurelles, optiques et électriques réalisées sur nos échantillons.

Le travail se termine par une conclusion générale où nous notons tous les résultats significatifs obtenus au cours de l'étude, ainsi que quelques perspectives pour les recherches futures.

Références de l'introduction générale

- [1] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel 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.
- [2] Beer Pal Singh, Manika Chaudhary, Ashwani Kumar, Amit Kumar Singh, Yogendr Gautam, Stuti Rani, Rajan Walia, “Effect of Co and Mn doping on the morphological, optical and magnetic properties of CuO nanostructure”, *Solid State Sciences* 106 (2020) 106296.
- [3] José A. Jiménez, “Sm³⁺ photoluminescence and excited-state dynamics in lithium-barium borate glasses co-doped with CuO”, *Chemical Physics* 559 (2022) 111555.
- [4] P.S. Vindhya, V.T. Kavitha, “A comprehensive study on photocatalytic, antimicrobial, antioxidant and cytotoxicity effects of biosynthesized pure and Ni doped CuO nanoparticles”, *Inorganic Chemistry Communications* 150 (2023) 110472.
- [5] Jaejin Oh, Hyukhyun Ryu, Won-Jae Lee, “ Effects of Fe doping on the photoelectrochemical properties of CuO photoelectrodes ”, *Composites Part B* 163 (2019) 59–66.
- [6] A. Sharma, R.K. Dutta, A. Roychowdhury, D. Das, A. Goyal, A. Kapoor, Cobalt doped CuO nanoparticles as a highly efficient heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *Applied Catalysis A: General* 543 (2017) 257–265.
- [7] W.Z. Tawfik, Z.S. Khalifa, M.S. Abdel-wahab, “Sputtered cobalt doped CuO nano structured thin films for photoconductive sensors”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 1275–1281.

CHAPITRE-I

Généralité sur les oxydes métalliques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons une revue approfondie de la littérature sur les oxydes métalliques (OM), en mettant particulièrement l'accent sur l'oxyde de cuivre. Nous examinerons les différentes méthodes de dépôt utilisées pour produire des couches minces de ces oxydes, en discutant des avantages et des inconvénients de chaque procédé. Enfin, nous concluons ce chapitre en explorant les diverses applications de ces couches minces.

I.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des composés chimiques formés par l'oxydation d'un métal avec l'oxygène. Ils possèdent une large gamme de propriétés physico-chimiques, qui dépendent de la nature du métal et de la structure cristalline de l'oxyde.

I.2.1. Propriétés

- ✚ **Structure Cristalline** : Les oxydes métalliques peuvent adopter diverses structures cristallines, telles que le rutile, le corindon, la pérovskite, etc. La structure cristalline influence fortement les propriétés physiques et chimiques des oxydes.
- ✚ **Conductivité Électrique** : Les oxydes métalliques peuvent être des isolants, des semi-conducteurs ou des conducteurs métalliques. Par exemple, le ZnO est un semi-conducteur, tandis que le CuO peut exhiber une conductivité plus élevée sous certaines conditions de dopage.
- ✚ **Propriétés Optiques** : De nombreux oxydes métalliques sont transparents dans le spectre visible, ce qui les rend utiles comme couches conductrices transparentes (TCO) dans les dispositifs optoélectroniques. Ils peuvent également avoir des propriétés optiques telles que la photoluminescence et la photocatalyse.
- ✚ **Réactivité Chimique** : Les oxydes métalliques peuvent être réactifs à divers degrés, et certains peuvent être utilisés comme catalyseurs. Par exemple, TiO₂ est bien connu pour ses propriétés photocatalytiques.

I.2.2. Applications

- **Électronique et Optoélectronique** : Les oxydes métalliques sont utilisés dans les transistors, les diodes, les LED, et les cellules solaires. Les TCO comme le SnO₂ dopé sont particulièrement importants dans ces applications.

- **Catalyse** : Certains oxydes métalliques, tels que Fe_2O_3 , Co_3O_4 , et TiO_2 , sont utilisés comme catalyseurs dans des réactions chimiques, incluant la décomposition de polluants et la production de carburants.
- **Matériaux de Construction** : Les oxydes métalliques tels que Al_2O_3 et MgO sont utilisés pour leur résistance à la chaleur et à la corrosion dans les matériaux réfractaires et les céramiques.
- **Capteurs** : Les oxydes métalliques sont également utilisés dans les capteurs de gaz en raison de leurs réponses changeantes aux variations de l'environnement gazeux.

I.3. L'oxyde de cuivre

I.3.1. Introduction

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont suscité une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques [1]. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont deux composés clés en raison de leur stabilité. Ces oxydes de cuivre se distinguent par leurs couleurs, structures cristallines et propriétés physiques différentes [2]. Ils présentent une variété intéressante de caractéristiques qui peuvent être exploitées dans divers domaines, notamment :

- ✓ **Cellules solaires** [3]: Les oxydes de cuivre sont utilisés pour améliorer l'efficacité des dispositifs photovoltaïques.
- ✓ **Batteries** [4]: Ils jouent un rôle crucial dans le développement de batteries à haute performance et à longue durée de vie.
- ✓ **Supraconducteurs** [5]: Certains composés d'oxyde de cuivre sont étudiés pour leurs propriétés supraconductrices à haute température.
- ✓ **Systèmes de stockage magnétique** [6]: Ils sont utilisés dans la fabrication de dispositifs de stockage magnétique avancés.
- ✓ **Capteurs de gaz** [7]: Les oxydes de cuivre sont utilisés pour détecter divers gaz grâce à leur sensibilité et sélectivité élevées.
- ✓ **Catalyse** [8]: Ils servent de catalyseurs efficaces dans diverses réactions chimiques

- ✓ **Revêtements électrochromes** [9]: Les oxydes de cuivre sont utilisés pour fabriquer des revêtements qui changent de couleur en fonction de la tension appliquée.
- ✓ **Matériaux diélectriques pour micro-ondes** [9]: Ils sont employés dans la production de matériaux diélectriques pour applications micro-ondes.
- ✓ **Capteurs biologiques** : Les oxydes de cuivre sont également exploités dans la fabrication de capteurs biologiques en raison de leurs propriétés biocompatibles et leur réactivité spécifique.

I.3.1. L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes [10].

I.3.2. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)

I.3.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou la cuprite cristallise dans un réseau de Bravais cubique simple qui peut être vu comme deux sous-réseaux, son groupe d'espace est $\text{Pn}3\text{m}$ avec un paramètre de maille de 4.2696 \AA . Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stœchiométrie 2:1 [10].

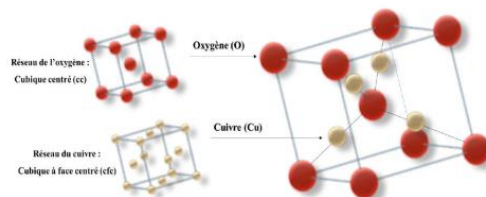


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) [30].

Le tableau I.1 résume quelques paramètres cristallographiques propres à l'oxyde de cuivre.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O [30].

| Formule | Cu ₂ O |
|---|---|
| Apparence | Solide rouge-brun |
| Structure | Cubique |
| Group spatial | Pn3m |
| Parameters de maille | $A=b=c=4.269 \text{ \AA}, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| Volume de maille, (\AA^3) | 77.83 |
| Longueur de la liaison CU-O, (\AA°) | 1.849 |
| Séparation O-O, (\AA°) | 3.68 |
| Séparation Cu-Cu, (\AA°) | 3.012 |
| Distance interatomique d_{hkl} , (\AA°) | 2.465 |

I.3.2.2. Propriétés physiques

La cuprite Cu₂O a une couleur rouge-brun, il présente des nombreux avantages telle que : la faible toxicité, bonne acceptabilité environnementale et peu coûteuse, abondante et facilement disponible [10]. Il a un point de fusion de 1235 °C et ne se dissout pas dans l'eau [11]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p [11]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1.9 ~ 2.1 eV [12] et peut être préparé par oxydation thermique [13], par oxydation anodique dépôt par pulvérisation et par déposition électrochimique [14]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant :

Tableau I. 2 : Propriétés physiques de Cu₂O [24, 25].

| | |
|---|-----------------------|
| Densité | 6.0 g/cm ³ |
| Masse moléculaire | 143.092 g/mol |
| Constantes de réseau à température ambiante | 4.27 Å |
| Permittivité relative | 7.5 |
| Masse de la bande de conduction | 0.98 m ₀ |
| Masse de la bande de valence | 0.58 m ₀ |
| 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 |

| | |
|--|--------------------------|
| Energie de la bande interdite à température ambiante (E_g) | 2.09 eV |
| Capacité thermique spécifique (C_p) | 70 J/(Kmol) |
| La conductivité thermique (K) | 4.5 J/(Kmol) |
| Diffusivité thermique (α) | 0.015 cm ² /s |
| Solubilité | Dans l'eau : non. |
| | Dans l'acide : oui |

I.3.2.3. Propriétés électriques

La conductivité électrique et la densité des porteurs de charge (trous) de Cu₂O varient avec la densité des lacunes de cuivre V_{Cu} , qui acte comme des accepteurs superficiels. Young et al. ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu₂O, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu₂O. Une étude similaire par Gopalakrishna et al. a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de cet oxyde après le recuit. Egalement, Liao et al. [15] ont montré que les nanotubes de Cu₂O ont une mobilité élevé ($> 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition.

I.3.2.4. Propriétés optique

Le Cu₂O a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le depuis 1917 [16]. Sa large bande interdite de 2.13 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu₂O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative.

Les applications visées sont principalement le photovoltaïque et l'électronique transparente [17], avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

I.4. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

I.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique (CuO) est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0.47 \text{ nm}$, $b = 0.34 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$ et $\beta = 99.54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.2) [11].

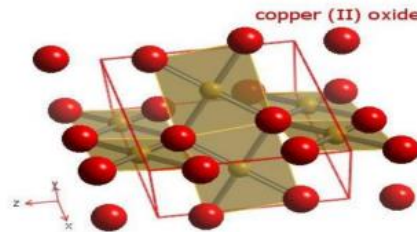


Figure I.2 : Schéma montrant la Structure cristalline du CuO [36].

I.4.2. Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de 6.4 g/cm^3 . Il dispose également d'un point de fusion élevé ($1330 \text{ }^\circ\text{C}$) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1.4 eV à 1.9 eV). Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [18]. D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I. 3 : Propriétés physiques de CuO [12].

| | |
|---|---|
| Densité | 6.4 g/cm^3 |
| Masse moléculaire | 79.55 g/mol |
| Constantes de réseau à température ambiante | $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$ |

| | |
|---|-------------------|
| Point de fusion | 1134 °C |
| Permittivité relative | 12.0 |
| Masse de la bande de conduction | 0.16 - 0.46 m_e |
| Masse de la bande de valence | 0.54 - 3.7 m_e |
| Longueur de la liaison Cu-o | 1.95 Å |
| Longueur de la liaison O-O | 2.62 Å |
| Longueur de la liaison Cu- Cu | 2.90 Å |
| Energie de bande interdite a température ambiante (E_g) | 1.2 eV |

I.4.3. Propriétés électriques

Généralement, l'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une faible conductivité est également un matériau antiferromagnétique avec un moment B. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont μ magnétique local de 0.60 été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1.0 à 107 Ω .cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10 Ω .cm [11] et 0.5-5 Ω .cm [19], respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

I.4.4. Propriétés optique

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type p en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 à 2 eV. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1.9 et 3 selon la méthode de dépôt [20].

I.5. Techniques d'élaboration des couches minces de CuO

I.5.1. Couches minces

Une couche mince (figure I.3) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite

de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnel) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ces on tau contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasser a un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [22].

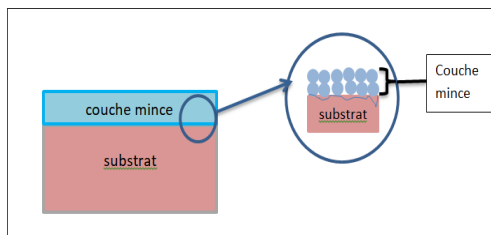


Figure I.3 : Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat.

I.5.2. 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.

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 résorbés 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

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nucléide, qui sont instables. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure I.4 [21].

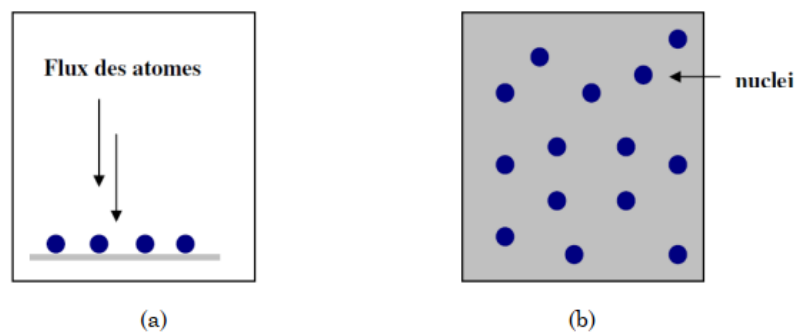


Figure I.4 : Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat et (b) : la morphologie du substrat [21].

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.

La figure I.5 représente la phase de la coalescence

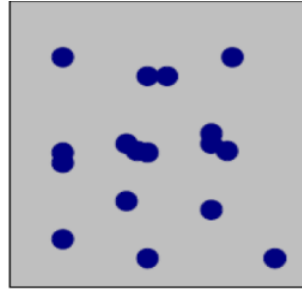


Figure I.5 : Un schéma qui représente la coalescence [21].

d. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous. 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.

La figure I.6, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiante,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [22].

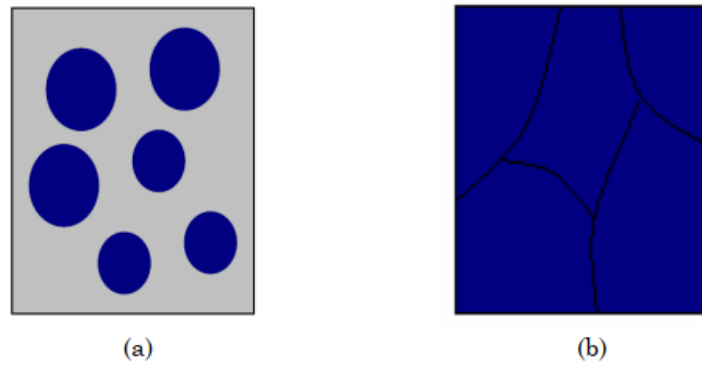


Figure I.6: la croissance des couches minces (a) : étape après coalescence et (b) : la croissance.

I.5.3. Techniques de dépôt

Il existe différentes techniques de dépôt des couches minces. Elles peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique. La classification de ces méthodes de dépôts est présentée sur le schéma de la figure I.7.

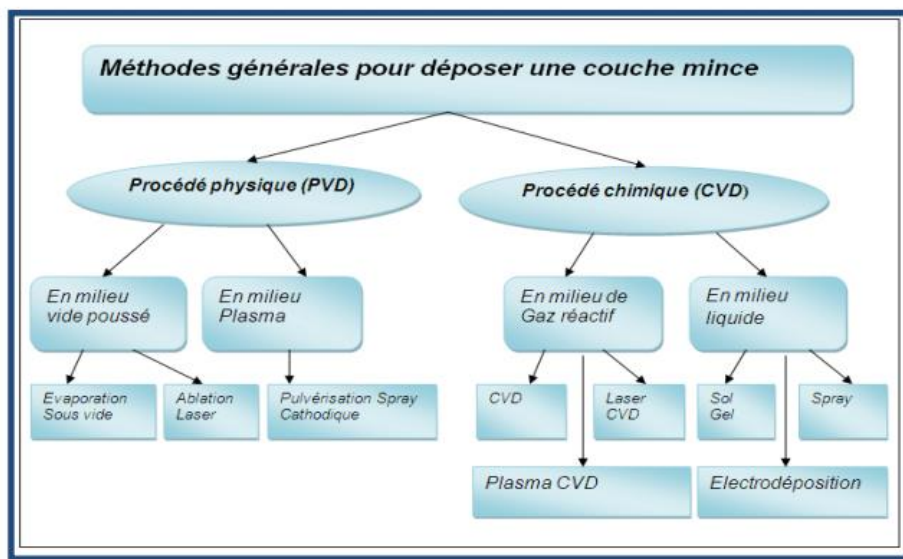


Figure I.7 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

I.5.3.1. Processus physique

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, on peut distinguer les trois étapes suivantes: la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters

(groupes d'atomes ou de molécules), le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique déjà parce que les films sont plus denses et le processus est relativement facile à contrôler [25].

a. Ablation laser (Pulse Laser Déposition : PLD) :

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 depuis lequel se développe une telle plume 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. 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 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 [23].

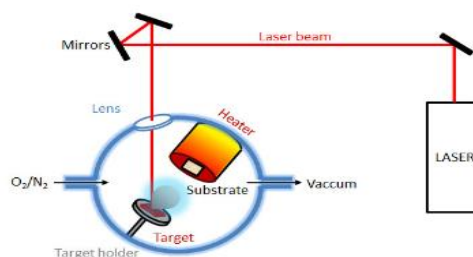


Figure I.8 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [26].

b. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure I.9) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes

constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène (O_2) ou de l'azote (N_2)). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [24].

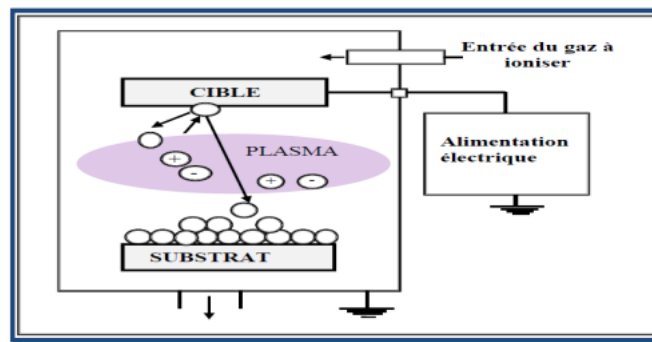


Figure I.9 : Principe d'installation de dépôt par pulvérisation [24].

I.5.3.2. Processus chimique

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ❖ LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique
- ❖ MOCVD (MO de Metal-Organic précurseur) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métal organiques comme précurseurs
- ❖ PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement: Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD [25].

❖ ALCVD (Atomique Layer CVD) désigne la technique qui consiste à faire croître la couche mince par couches monoatomiques successives [26].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôt purs, équipement cher et dangerosité des gaz [27].

a. Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " gel " [28]. Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) comme illustré dans la figure I.10.

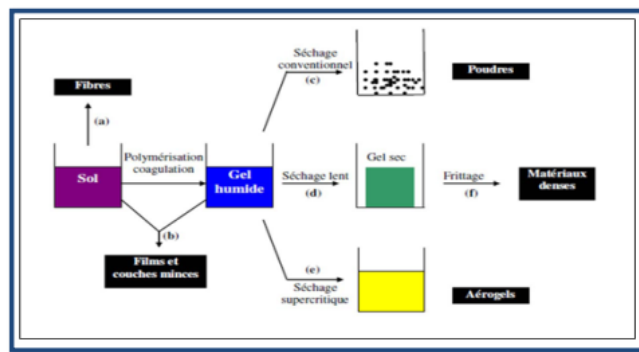
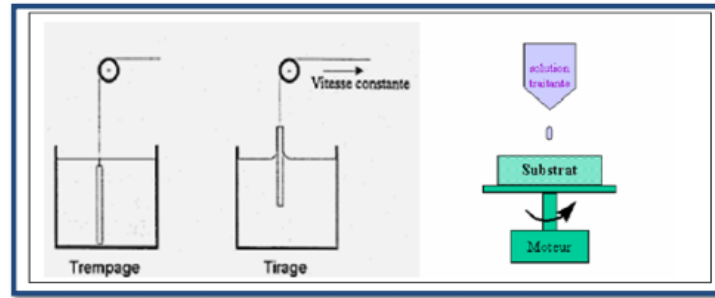


Figure I.10: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [29].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [28].
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [28].

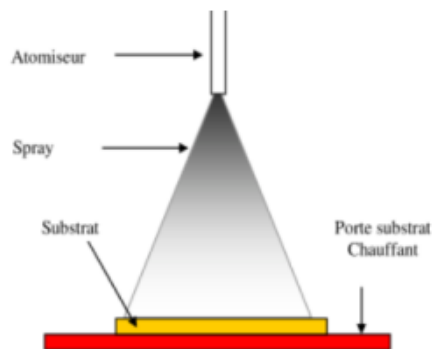


(a) (b)

Figure I.11: Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating [29].**b. Dépôt par spray**

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. Une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Dans ce travail nous avons utilisé cette technique pour déposer nos films. L'équipement typique du spray se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray.

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

**Figure I.12: Image de la technique spray pyrolyse [37].****I.6. Les applications de CuO**

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

I.6.1. Cellule photovoltaïque

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Les facteurs clés de cet effet sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le coefficient d'absorption du matériau et le circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire aux exigences de conversion de l'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion efficace de l'énergie, des matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels [30]. Le Cu_2O , il présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût [31].

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu_2O et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I.13(a)).

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme Cu_2O , qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I. 13(a)) c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I. 13(b)) [31].

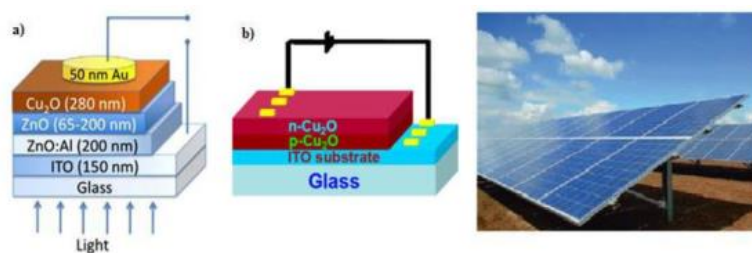


Figure I.13: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) Homojonction.

I.6.2. Capteur à gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de

la couche sensible, qui par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique. Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques [32].

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un semi-conducteur de type-p. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules. Le Cu_2O offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semi-conducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés. Les particules catalytiques comme le Pd, Pt et Ag [33] attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits.

I.6.3. Capteur biologique

Le Cu_2O possède des propriétés intéressantes pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface. En effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur biologique.

Le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, comme les capteurs de Glucose, la plus part de ces capteurs nécessite l'utilisation de l'enzyme oxydase de glucose [34].

I.6.4. Batteries-Li

L'utilisation de Cu_2O comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique ($> 350 \text{ mA h g}^{-1}$ pour le Cu_2O) et son coût bas [35]. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de Cu_2O /graphène Xu et al. [36], ont reporté une excellente capacité réversible de 1100 mA.h.g^{-1} avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O ($\sim 200 \text{ nm}$) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de Li^+ .

I.7. Conclusion

Ce premier chapitre a été dédié à une revue de la littérature concernant les oxydes métalliques, en mettant particulièrement l'accent sur l'oxyde de cuivre. De plus, nous avons présenté les principales méthodes couramment utilisées pour élaborer des couches minces,

ainsi que des notions générales sur ces couches minces. A la fin de ce chapitre, nous avons examiné ses propriétés structurales, électriques et optiques afin de mieux comprendre l'intérêt de son utilisation dans divers domaines.

I.8. Références du chapitre I

- [1] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest. J. Nanomater. Biostr. 7 (2012) 833-839.
- [2] L. Wang, “préparation et caractérisation des propriétés de films d'oxyde de cuivre électrodéposés”, Thèse de Doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [3] M.F. Al-Kuhaili, Vacuum 82 (2008) 623-629.
- [4] W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, J. Nanopart. Res. 13 (2011) 2705-2713.
- [5] K. Zhang, C. Rossi, Ch. Tenailleau, P. Alphonse, J.Y. Chane Ching, Nanotech. 18 (2007) 275607.
- [6] R. V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Chem. Mater. 12 (2000) 2301-2305.
- [7] T. Ghodselaia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Appl. Surf. Sci 255 (2008) 2730-2734.
- [8] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, Chemosphere 68 (2007) 2153-2160.
- [9] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films 517 (2009) 6700-6706.
- [10] M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilginand Akyuz, J. Elect. Mater. 38 (2009) 787-796.
- [11] K. Ahlem, “Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique”, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri, 2018.
- [12] D. D. Arhin, “Elaboration et caractérisation des couche mince, Thèse de Doctorat, Université de Trento, 2006.
- [13] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth. 289 (2006) 670-675.
- [14] X.M. Liu and Y.C. Zhou, Appl. Phys. 81 (2005) 685-689.
- [15] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163502.
- [16] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Phys. Rev. B, 87 (2013) 115111.
- [17] J. A. Resende, “Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices”, Thèse de Doctorat, Université de Liège, 2017.
- [18] K. Woo, D. Kim, J. Sub Kim, S. Lim and J. Moon, Langmuir, 251 (2009) 429-4337
- [19] A.A. Ogwu, E. Bo uquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, “Une étude de l'énergie de surface et de la transmission optique de couches minces d'oxyde de cuivre préparées par pulvérisation magnétron réactive”, Acta Materialia 53 (2005) 5151.
- [20] Dangxin Wu, Qiming Zhang, “Etude de l'oxyde cuivrique : structure électronique et défauts ponctuels natifs”, Phys. Rev. B 73 (2006) 235206.

- [21] K. Kamli, “Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d’étain par spray ultrasonique : Effet des sources d’étain”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013.
- [22] A. Hafdallah, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique”, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2007.
- [23] K. Bouchouareb, “Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂”, Mémoire de Magister, Université de Oran, 2015.
- [24] S. Tricot, “Comparaison des procédés d’ablation par faisceau laser et par faisceau d’électrons pour la croissance de couches minces”, Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, 2008.
- [25] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [26] F. Khenatcha, “Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique”, Mémoire de Magister, Université d’Oran, 2011.
- [27] S. Ghedjemis, “L’effet du taux de dopage par le titane sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray pneumatique”, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2018.
- [28] L. Baghriche, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de Zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015.
- [29] S. Rahmane, “Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron”, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2008.
- [30] I.Y. Bouderbala, “Fabrication des homo-jonctions n-p d’oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l’optoélectronique”, Thèse de Doctorat, Université Sétif 1, 2019.
- [31] S. Jeong, S. H. Song, K. Nagaich, S. A. Campbell, E. S. Aydil, Thin Solid Films 519 (2011) 6613.
- [32] F. O. Hassani, “Couches minces d’oxydes spinelles et de nano-composites spinelles-CuO a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [33] R. Lalauze, “Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces”, Cachan cedex, ISBN 978-2-7462-3832-9, 2012.

- [34] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim and C. Lee, *Sens. Actuators, B*, 161 (2012) 594-599.
- [35] V. K. Vardhaman, M. B. Bhalachandra, *J. Electrochem Soc*, 163(6) (2016) 248-B251.
- [36] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2486-2490

CHAPITRE-

II

**Méthode de dépôt et techniques de
caractérisations**

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail la méthode de dépôt utilisée pour l'élaboration de couches minces à base d'oxyde de cuivre (CuO) non dopé, ainsi que celles dopées avec de l'argent (Ag) et/ou du cobalt (Co) à une concentration fixe de 1 %, en utilisant la technique de spray pyrolyse. Nous présentons également les diverses techniques de caractérisation employées dans cette étude, telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible et la mesure de l'effet Hall.

II.2 Procédé de spray pyrolyse

L'un des principaux avantages de la technique de spray pyrolyse par rapport aux autres méthodes de dépôt réside dans la qualité supérieure des couches obtenues [1]. Notre recherche a pour objectif d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes à base de CuO en utilisant cette technique d'élaboration. Nous visons également à évaluer l'impact des différents types de dopants, tels que l'argent (Ag) et/ou le cobalt (Co), sur la qualité des couches minces produites.

II.2.1 Préparation des solutions

Dans notre étude, nous avons préparé des films avec différents types de dopants, chacun à une concentration fixe de 1 % (1%Ag, 1%Co et 1%Ag:1%Co). La solution de dépôt a été préparée à partir d'un mélange d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) à une masse de 2.2 g et de méthanol (CH_3OH). Les sources de dopants étaient le nitrate d'argent (AgNO_3) et le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Nous avons fixé les autres paramètres, tels que la molarité à 0.2 mol/litre et le temps de dépôt à 10 min. Pour plus de détails, voir le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

| Paramètres du dépôt | Conditions du dépôt |
|------------------------------|--|
| Technique | Spray pyrolyse |
| Précurseurs | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CH_3OH $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ AgNO_3 |
| Concentration de la solution | 0.2 mol/l |
| Substrat | Verre ordinaire |

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Température du substrat | 450 °C |
| Débit de la solution | 2 ml/min |
| Temps de dépôt | 10 min |
| Débit de l'air | 3 bar |
| Distance porte substrat-atomiseur | 25 cm |

- **Acétate de cuivre**

Nom: Acétate de cuivre

Apparence : Vert à bleu-vert

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

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

État physique : Solide

Température de fusion : 115 °C.



Figure II.1: Image de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2].

- **Chlorure de cobalt(II) hexahydraté**

Nom : Chlorure de cobalt(II) hexahydraté

Formule moléculaire : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 237.93 g/mol

Température de fusion : 86 °C

État physique : Solide



Figure 14 : Image de $\text{CoCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [3].

- **Nitrate d'argent**

Nom: Nitrate d'argent

La formule moléculaire : AgNO_3

Masse molaire : $169.873 \pm 0.001 \text{ g/mol}$

État physique : Solide

Température de fusion : $212 \text{ }^\circ\text{C}$



Figure II.3 : Image de AgNO_3 .

II.2.2 Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et celle de l'échantillon dépendent en grande partie de l'état du substrat. Par conséquent, il est crucial de bien nettoyer le substrat pour éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ce nettoyage rigoureux est essentiel pour garantir une bonne adhérence du dépôt sur le substrat ainsi qu'une uniformité de l'épaisseur du film déposé.

Pour obtenir des couches minces de haute qualité, nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire. Il est impératif de nettoyer soigneusement ces substrats, car les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces sont extrêmement sensibles aux conditions de préparation de la surface. Respecter ces conditions permet d'assurer la propreté du dépôt et d'optimiser les caractéristiques du matériau obtenu.

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.

L'objectif de cette opération est de prévenir la formation d'oxydes pendant le stockage du substrat. Une fois les substrats de verre nettoyés, ils sont soigneusement disposés sur le support de substrat en vue de procéder aux dépôts par la méthode de spray pyrolyse. Ce placement précis est essentiel pour garantir que le processus de dépôt se déroule de manière homogène et efficace, assurant ainsi des couches minces de haute qualité.

II.2.3 Technique de spray pyrolyse

La méthode de "spray pyrolyse" est particulièrement adaptée pour créer des couches minces et épaisses.

- **"Spray "** est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (parfuk, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- **"Pyrolyse"** vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.
- Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages:
 - Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
 - La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
 - L'obtention des couches de grande surface.
 - Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.

- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

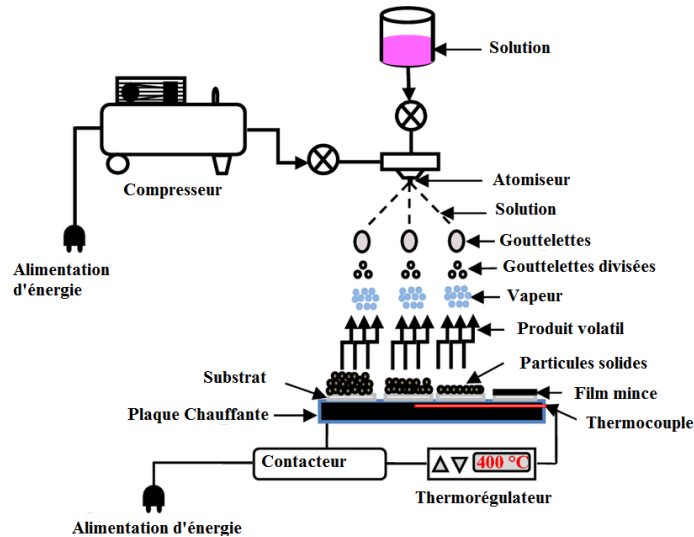


Figure II.4 : Schéma de principe de spray pyrolyse [4].

Les composants essentiels du montage sont (voir figure II.4).

- **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.

II.2.3.1 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 [5]. Dans des conditions instables, cette approche qui repose sur le transfert de chaleur et de masse entraîne le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Les réactions des précurseurs sont influencées par ces phénomènes, ce qui entraîne des modifications de la taille et de la composition des gouttelettes (figure II.4).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [6].

- Un mélange de composés réactifs est vaporisé et projeté sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur.
- L'activation de la réaction chimique entre les constituants est permise par la température du substrat.
- L'expérience peut être réalisée à l'air libre ou dans une chambre de réaction sous un vide d'environ 50 Torr [7].
- Cette méthode, basée sur la transmission de la chaleur et de la masse dans des conditions stables, génère le mouvement des gouttelettes vers le substrat.
- À la suite de ces événements, des changements de taille et de composition des gouttelettes se sont produits, formant la réaction des précurseurs.
- Les changements que subissent les gouttelettes après leur création peuvent être résumés comme suit [8] : changements de la température, dû 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 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 :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- 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.

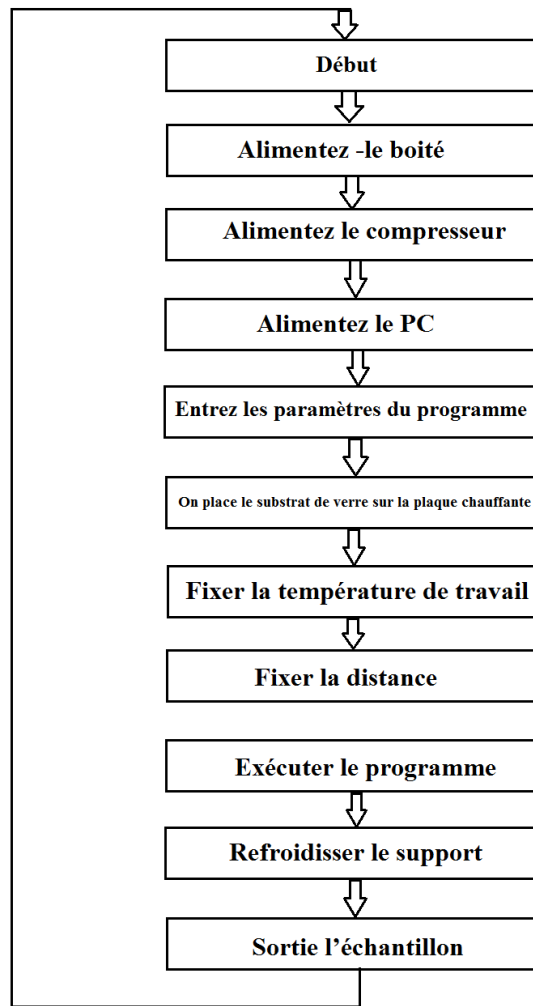


Figure 15: Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3 Les méthodes de caractérisation

II.3.1 Caractérisation structural

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est devenue une technique d'analyse non destructive essentielle pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde spécifique (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon, qu'il soit orienté ou non. Lorsqu'il pénètre le cristal, une partie de l'énergie du rayonnement est absorbée, ce qui excite les atomes et entraîne l'émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques en phase créent un faisceau cohérent détectable. Pour que ces radiations soient en phase, elles doivent satisfaire la loi de Bragg, qui est la condition essentielle pour obtenir un motif de diffraction interprétable [9].

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.6, 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 $dhkl$, 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.6, est égale à $2dhkl.\sin(\theta)$, ce qui conduit à la loi de Bragg :

$$2 dhkl.\sin(\theta) = n\lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

Où $dhkl$ 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).

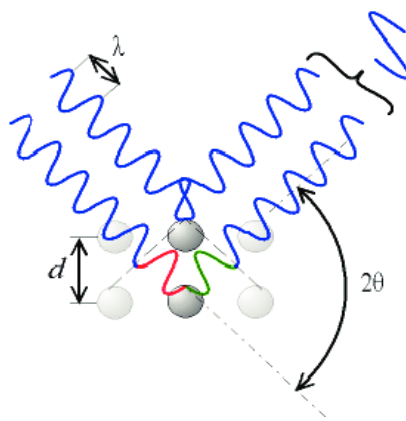


Figure II.6 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [10].

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

Lors des mesures, une fois que la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée (apparition d'un ou plusieurs pics de diffraction). Ces pics de diffraction observés sont par la suite comparés aux fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) de l'JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data), afin d'identifier les phases. Une fois que le composé est identifié, on peut évaluer la taille moyenne des cristallites (d) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ et à l'aide de la formule de Debye Scherrer [17] :

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

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.

IV.3.1 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.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300 -1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [11]

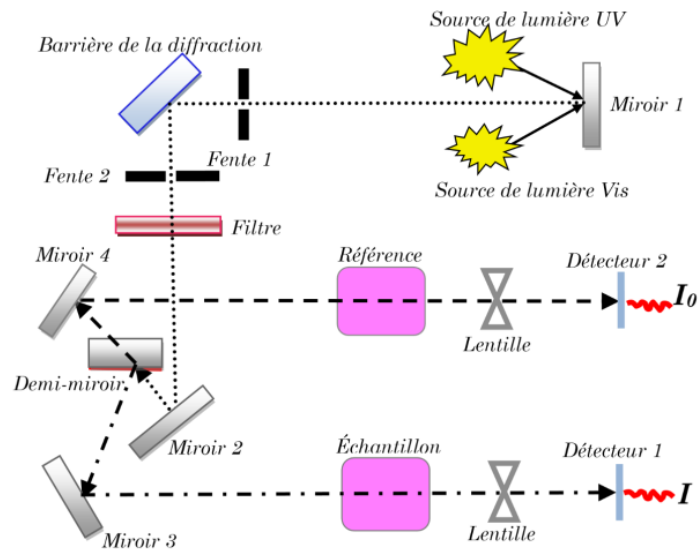


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [12]

II.3.2.1 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 Ag et/ou Co, ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire (figure II.8). 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.

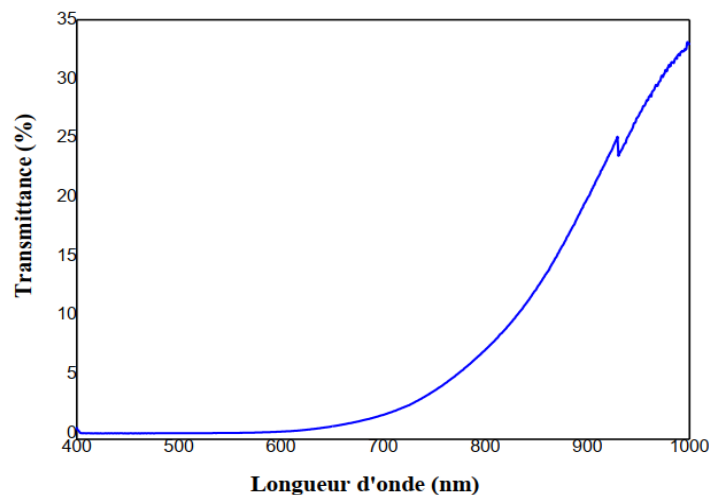


Figure II.8 : Exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince de CuO:%Co.

1- Le 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 [1-6] :

$$T = e^{(-\alpha d)} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm^{-1}) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [13].

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

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi.

Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

2- La largeur de la bande interdite (le gap optique)

La largeur de la bande interdite (gap optique) peut se déterminer à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (Gap directe) et de son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies de photons) comme le montre la figure suivante.

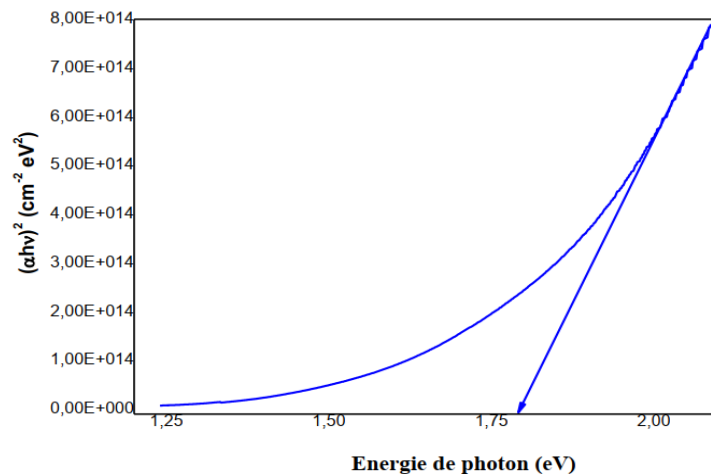


Figure II.9 : Méthode de détermination du gap optique.

3- Energie d'Urbach (désordre, E_U)

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations

de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.10). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

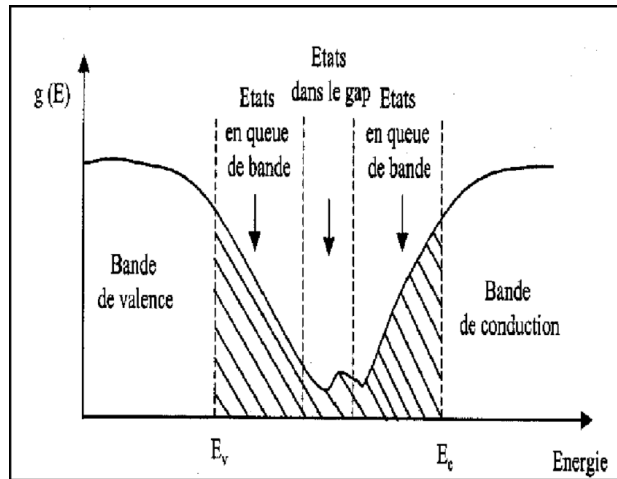


Figure II.10 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [14].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [15] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{\infty}}\right) \dots \dots \dots (II.5)$$

Pour déterminer la valeur de E_U ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{\infty}} \dots \dots \dots (II.6)$$

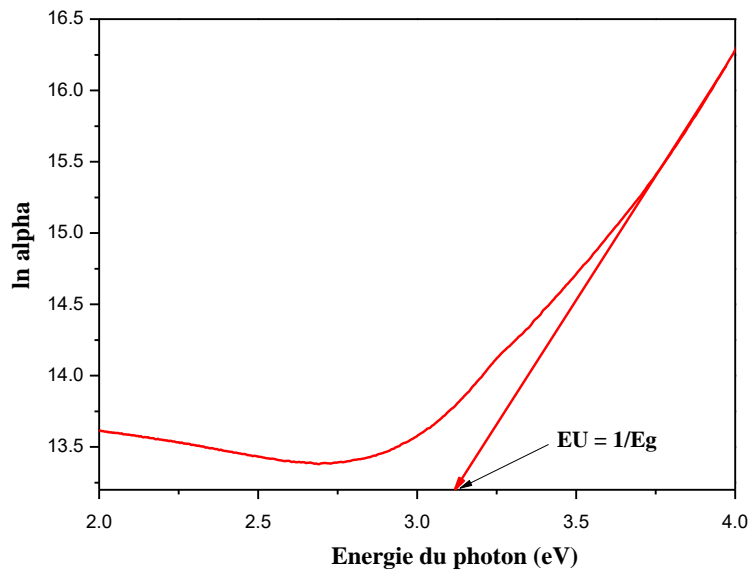


Figure II.11: Détermination du désordre par l’extrapolation à partir de la variation de ln(α) en fonction de $h\nu$.

II.3.3 Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de CuO pur, dopées Ag ou Co et co-dopé Ag/Co sont d'une grande importance dans plusieurs applications industrielles, telles que les cellules solaires et les écrans plats. La conductivité électrique et l'énergie d'activation font partie de ces caractéristiques.

II.3.3.1 Technique de l’effet Hall

L'effet Hall est l'apparition d'une tension mesurable dans un conducteur soumis à un champ magnétique perpendiculaire au courant (tension de Hall) U_H perpendiculaire à ceux-ci comme dessiné en figure II.12. L'explication est qualitativement très simple : chaque porteur de charge (soit l'électron soit le trou) à son chemin le long du courant, dévié par la force de Lorentz F_L , perpendiculaire à la vitesse v et au champ magnétique B :

$$F_L = q[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \dots\dots\dots (II.7)$$

Où q est sa charge (positive ou négative). Ceci provoque l'accumulation de charge positive d'un côté et de charge négative de l'autre. Dans l'équilibre, la force de Lorentz est

annulée par la force électrostatique $\mathbf{F}_H = -\mathbf{F}_L$ produite par ces charges des deux côtes de l'échantillon. Donc on dérive que $U_H = vBd$ (pour les valeurs scalaires)

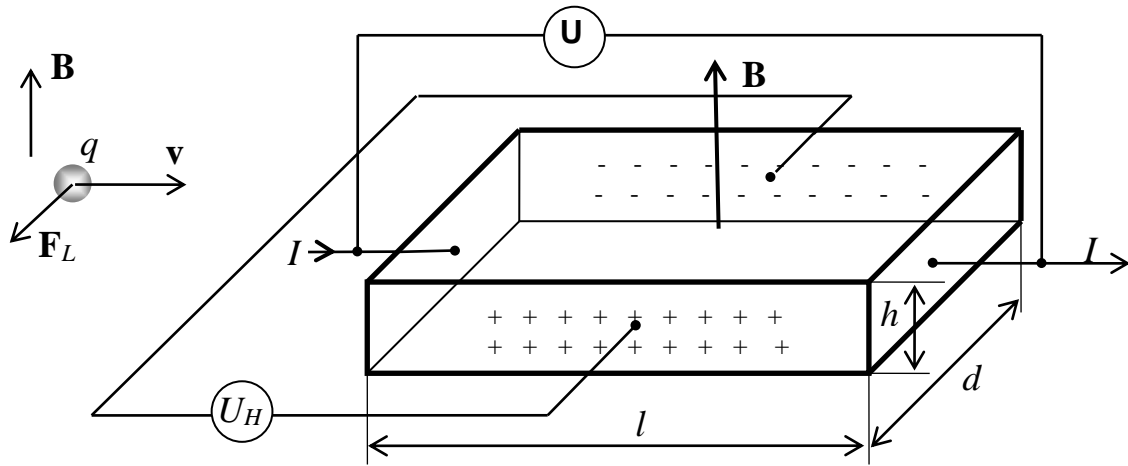


Figure II.12 : La géométrie de l'effet Hall [16].

Bien entendu, il y a également une tension ohmique $U = IR = \frac{I l}{\sigma h d}$ aux bornes. La

conductivité électrique selon la formule suivante $\sigma = ne\mu$

Où n est la densité des porteurs de charge et μ est leur mobilité. Cette dernière est définie comme le coefficient de la proportionnalité entre la vitesse dérivée v et le champ électrique ($v = \mu E$). Si on définit e comme la charge élémentaire positive alors n est une valeur négative dans les conducteurs avec les porteurs négatifs; par contre dans les matériaux où le courant est conduit par les trous, n est positif.

On peut démontrer que

$$n = \frac{IB}{U_H e h}, \quad v = \frac{U_H}{Bd}, \quad \mu = \frac{U_H l}{BdU}$$

Ceci signifie qu'en mesurant la tension ohmique et la tension de Hall et en connaissant aussi le courant, le champ magnétique et les dimensions d'un échantillon, on peut déterminer la densité et le signe des porteurs de charge aussi bien que leur mobilité. La mobilité est affectée par la diffusion des charges à cause des impuretés et des vibrations atomiques. On attend donc que μ soit une fonction assez forte de la température.

La valeur s'appelle la constante de Hall.

On voit que, d'une manière peut- $R = \frac{U_H h}{IB} = \frac{1}{ne}$ être contradictoire, la tension de Hall

est plus grande dans les systèmes avec une densité des porteurs de charge réduite. C'est pour ça que l'effet Hall est aisément mesurable dans les semi-conducteurs légèrement dopés tandis que dans les bons métaux, ce type de mesure exige des courants importants et une sensibilité élevée du voltmètre.

Evidemment, la théorie simple au-dessus n'est pas valable lorsqu'il y a à la fois les électrons et les trous dans un système. Leurs contributions dans la constante de Hall tendent de s'annuler tandis que chaque composant s'accroît positivement dans la conductivité électrique. Dans ces cas-là, les valeurs n et μ doivent être considérées comme des valeurs effectives.

D'une manière générale, la concentration et la conductivité dépendent de la température. Cet effet est fort dans les semi-conducteurs où la concentration des porteurs de charge intrinsèque (dû à l'excitation thermique d'électrons au travers du gap électronique) varie fortement en fonction de la température. Dans les métaux, où il n'y a pas de gap, cette variation est typiquement beaucoup moins importante.

Au cours de cette expérience, vous allez étudier l'effet Hall dans trois échantillons de germanium (pure, dopé positivement et négativement) et aussi dans le cuivre et le zinc [16].

II.4 Conclusion

Dans le deuxième chapitre, nous débuterons par une description détaillée de la technique de spray pyrolyse utilisée pour élaborer nos couches minces à base d'oxyde de cuivre (CuO), tant non dopées que dopées avec de l'argent (Ag) et/ou du cobalt (Co). Nous décrirons également les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales spécifiques au processus de dépôt. En outre, nous présenterons les différentes techniques employées pour caractériser les films élaborés, incluant les méthodes de caractérisation structurelles, optiques et électriques.

Références du chapitre II

- [1] Warda Daranféd, “Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [2] <https://www.mon-droguiste.com/acetate-cuivre.html>
- [3] <https://www.sustarfeed.com/fr/cobalt-chloride-hexahydrate-cocl2-pink-crystalline-powder-animal-feed-additive-product/>
- [4] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Fatima Zohra Satour, Ameer Zegadi, and Kamel Mirouh, “Improvement in optoelectronics and photovoltaic properties of p- Co_3O_4 /n-ZnO hetero-junction: effect of deposition time of sprayed Co_3O_4 thin films”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 01-13.
- [5] Srinivasa Rao Sriram, Saidi Reddy Parne, Nagaraju Pothukanuri, Damodar Reddy Edla, “Prospects of spray pyrolysis technique for gas sensor applications – A comprehensive review”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 164 (2022) 105527.
- [6] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.
- [7] Adel Taabouche, “Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2015.
- [8] Ziad Y. Banyamin, Peter J. Kelly, Glen West, Jeffery Boardman, “Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, *Journal of coatings* 4 (2014) 732-746.
- [9] J. W. Jeffry, “Method In X-R Cristallography et Radiographie”, 2000.
- [10] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-de-la-diffraction-de-rayons-X-Les-analyses-ont-ete-effectuees-par-le_fig13_280793064
- [11] Abdelkader Hafdallah, “Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique”, *Mémoire de Magister*, Université de Constantine 1, 2007.
- [12] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de ZnO”, *Mémoire de Magister*, Université de Constantine 1, 2013.
- [13] Daideche Khadidja, “Elaboration électrochimique des films minces de SnO_2 :effets des conditions d'électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université de Setif 1, 2018

- [14] Mohamed Nadhir Amroun, “Elaboration et caractérisation de couches minces de matériaux composites pour applications dans le domaine photovoltaïque”, Thèse de Doctorat, Université de Sidi bel abbes, 2018
- [15] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, “Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis”, Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism 5 (2021) 873-880.
- [16] G. Bruhat et G. Goudet, "Electricité", Masson, Paris 1967, pp. 278-287.
- [17] B.D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction”, Wesley Publishing (1956) 98 – 9

CHAPITRE-

III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO), qu'elles soient non dopées, dopées, ou co-dopées, élaborées par spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par diverses techniques. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour étudier la structure et déterminer la taille des cristallites. La transmission optique dans le domaine UV-visible a permis de déterminer les propriétés optiques fondamentales, notamment le gap optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique de l'effet Hall a été employée pour mesurer la résistivité électrique, la mobilité et la concentration des porteurs de charge. Il est à noter que ces différentes méthodes de caractérisation ont été détaillées dans le chapitre II.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage (1% argent (Ag) ou 1% cobalt (Co)) et du co-dopage (1%Ag:1%Co) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films de CuO.

III.2. Variation de l'épaisseur

Les valeurs d'épaisseur et la vitesse de croissance des films minces de CuO non dopé et dopés Ag et/ou Co sont regroupés dans le tableau III.1. D'après ce tableau on constate une diminution de l'épaisseur (vitesse de croissance) en fonction de l'ajoute de dopages en Ag et/ou Co.

Tableau III.1 : Valeurs de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films minces à base de CuO non dopé et dopés (1%Ag, 1%Co et 1%Ag:1%Co).

| Echantillon | Epaisseur, (nm) | Vitesse de croissance, (nm/min) |
|-------------------|-----------------|---------------------------------|
| 100% CuO | 1657 | 165.7 |
| CuO :1% Ag | 1348 | 134.8 |
| CuO :1% Co | 1339 | 133.9 |
| CuO :1% Ag :1% Co | 1345 | 134.5 |

III.3. Caractérisation structurale

A partir des spectres de diffraction des rayons X, nous pouvons déterminer l'état des couches de CuO, qu'elles soient non dopées ou dopées. Selon les conditions expérimentales employées pour chaque dépôt, ces couches peuvent être cristallines, polycristallines ou amorphes. Pour comparer les effets des différents dopants à leurs concentrations optimales, nous avons entrepris des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur des couches minces

de CuO non dopée, dopées avec 1% d'argent, dopées avec 1% de cobalt, et co-dopées avec 1% d'argent et 1% de cobalt.

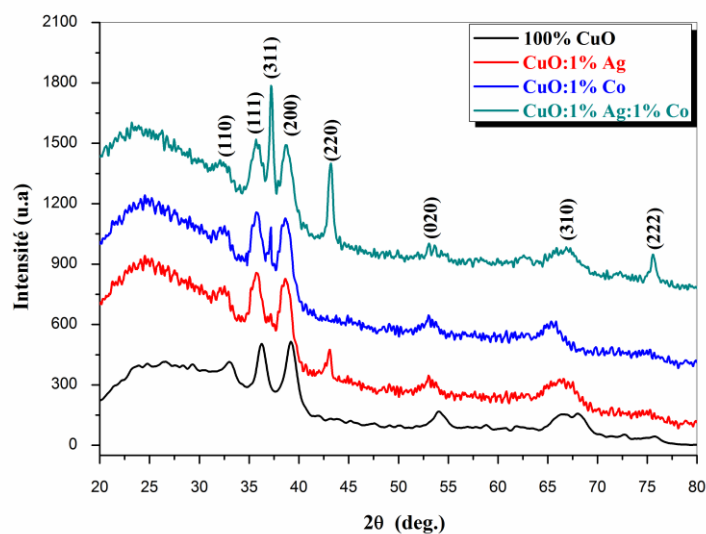


Figure III.1: Spectres DRX des films de CuO non dopé, dopés 1%Ag et/ou 1%Co.

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des films de CuO pur, CuO/1%Ag, CuO/1%Co et CuO/1%Ag/1%Co sont présentés dans la figure III.1. L'indexation des pics de diffraction reste un sujet controversé. Les spectres DRX des échantillons révèlent une structure cristalline avec des pics nets caractéristiques de la phase monoclinique du CuO. Le film de CuO non dopé montre un pic plus intense attribué au plan (200), avec la présence de petits pics associés aux plans (110), (111), (020) et (310), en accord avec le fichier JCPDS standard (89-5895) [1-2]. Il est à noter qu'avec l'ajout de dopants Ag et/ou Co, l'intensité du pic (200) change également, avec l'apparition de nouveaux pics (311), (220) et (222). De plus, on observe également un changement d'orientation avec le pic le plus intense (311) pour le film co-dopé 1%Ag:1%Co. Un comportement similaire a été observé par Pavan Kumar et al. [3] sur des couches de CuO dopées à l'argent. Ce phénomène s'explique par le remplacement interstitiel du Cu par l'Ag [3]. La présence du dopant cobalt peut favoriser la formation de nouvelles phases secondaires correspondant aux orientations (311) et (222), comme observé également dans les travaux de Majibul Haque Babu et al. [4]. Ces phases peuvent être dues à la formation d'oxydes mixtes de Co_3O_4 résultant de l'interaction des ions dopants avec l'oxyde de cuivre [4]. L'incorporation des ions Ag et Co dans la matrice de CuO (CuO:1%Ag:1%Co) peut entraîner des distorsions dans la structure cristalline du CuO en raison de leurs tailles ioniques et de leurs valences différentes par rapport aux ions de cuivre, générant ainsi des sites de nucléation supplémentaires pour la formation de phases secondaires. Le co-dopage avec Ag et Co peut entraîner un réarrangement des grains et une modification de la texture du

film, favorisant une orientation cristalline différente, notamment (311) par rapport à (200) pour les autres films élaborés, comme le montre la figure III.1.

a- La taille des cristallites de nos films

La taille des cristallites (D) d’après l’orientation du pic le plus intense (200) des films de CuO en fonction du temps de dépôt a été calculé d’après la formule de Scherrer suivante [5-6] :

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

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

θ : l’angle de diffraction de Bragg.

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

Les valeurs de déformation (ϵ) de nos films pour le plan (200) ont été calculées à l’aide l’équation suivante [7-8]:

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

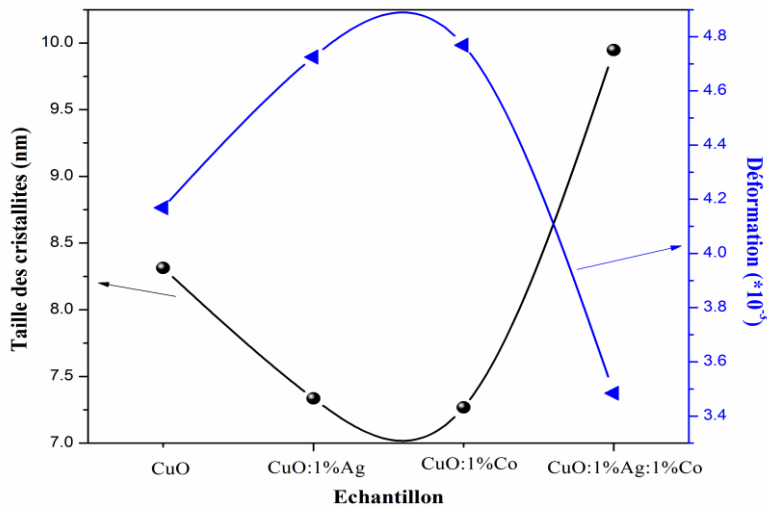


Figure 1 : Variation de la taille des cristallites et la déformation des films de CuO non dopé, dopés 1%Ag et/ou 1%Co.

La figure III.2 illustre la variation de la taille des cristallites (D) et la déformation (ϵ) des films de CuO non dopé, dopés avec 1% Ag et 1% Co, ainsi que co-dopés à 1% Ag/1% Co. Selon cette figure, on observe une relation inversement proportionnelle entre la taille des cristallites et la déformation dans nos films. De plus, il est évident que la taille des cristallites diminue avec l’ajout des dopants Ag et Co par rapport au film de CuO non dopé. Les ions dopants Ag et Co introduisent des perturbations dans le réseau cristallin du CuO. Ces perturbations peuvent inhiber la croissance des cristallites en créant des sites de nucléation

supplémentaires ou en modifiant les conditions de croissance des cristallites, ce qui limite leur taille. De plus, l'incorporation des ions Ag et Co peut introduire des défauts supplémentaires dans le réseau cristallin du CuO, tels que des dislocations ($1/D^2$), des vacanciels et des interstitiels. Ces défauts agissent comme des barrières à la croissance des cristallites, entraînant ainsi une diminution de leur taille. Toujours sur la même figure, on observe également une augmentation de la taille des cristallites dans le film co-dopé avec Ag et Co. Cette augmentation peut être attribuée à une synergie entre les deux dopants, qui peut réduire l'effet perturbateur individuel de chaque dopant lorsqu'ils sont utilisés seuls. Le co-dopage peut aussi améliorer la qualité cristalline en réduisant la densité des défauts et en favorisant une meilleure incorporation des ions dopants dans le réseau cristallin du CuO. De plus, l'interaction entre Ag et Co peut stabiliser certaines phases cristallines, facilitant ainsi la croissance de cristallites de plus grande taille.

III.4. Caractérisation optiques

Afin d'étudier l'influence du dopage en argent et/ou cobalt sur les propriétés optiques, la transmittance des films minces de CuO préparés ont été enregistrées dans la plage de 300 à 900 nm (Figure III.3).

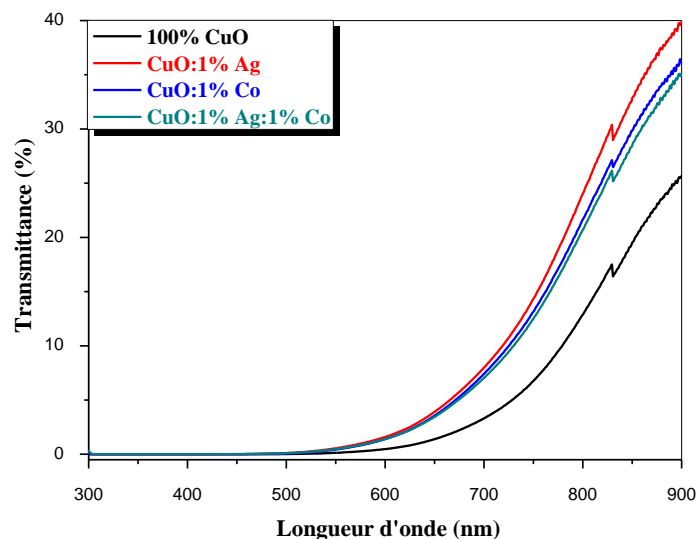


Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de CuO en fonction de Ag et/ou Co.

La figure III.3 présente les spectres de transmission optique des couches minces de CuO en fonction de la longueur d'onde pour différents type de dopages de l'Argent (Ag) ou du cobalt (Co) et co-dopage (Ag/Co). Pour une longueur d'onde de 900 nm, la transmission des films élaborés varie de 25.64% à 39.89% (Tableau III.2). Cette variation est cohérente avec les données de la littérature [9]. Les films minces de CuO non dopé et dopés (Ag et/ou

Co) sont utilisés comme couches absorbantes dans les cellules solaires, leur forte absorption dans le domaine visible étant une propriété essentielle pour ces dispositifs. On observe aussi que la transparence du film augmente avec le dopage en Ag ou Co ainsi qu'avec le co-dopage (Ag/Co) par rapport au CuO non dopé. Ce comportement est probablement dû à la diminution de l'épaisseur des films. Comme observé, il n'y a pas de franges d'interférence visibles dans les films déposés. La rugosité de la surface du film favorise la diffusion de la lumière à sa surface, réduisant ainsi la réflexion et l'extinction des franges d'interférences, ce qui suggère que la surface de tous les films déposés est rugueuse.

Tableau III.2 : Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé Ag/Co.

| Echantillon | Max. Transmittance pour $\lambda = 900$ nm, (%) | Epaisseur, (nm) |
|-----------------|---|-----------------|
| 100% CuO | 25.64 | 1657 |
| CuO :1%Ag | 39.89 | 1348 |
| CuO :1%Co | 36.19 | 1340 |
| CuO :1%Ag :1%Co | 34.94 | 1345 |

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

La valeur de gap optique (bande interdite, E_g) des couches minces de 100% CuO, CuO:1%Ag, CuO:1%Co et CuO:1%Ag:1%Co est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des films minces pour l'application photovoltaïque. Pour cela, nous avons estimé le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc dans la haute absorption [10].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (III.3)$$

Où A est un constante et n est un indice qui caractérise le type d'absorption optique.

Avec : $n = 1/2$ pour les transitions direct et $n = 2$ pour les transitions indirectes [3]. Les énergies de la bande interdite sont ensuite obtenues en extrapolant la partie linéaire des graphiques $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ à l'axe d'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ comme représenté sur la figure III.4.

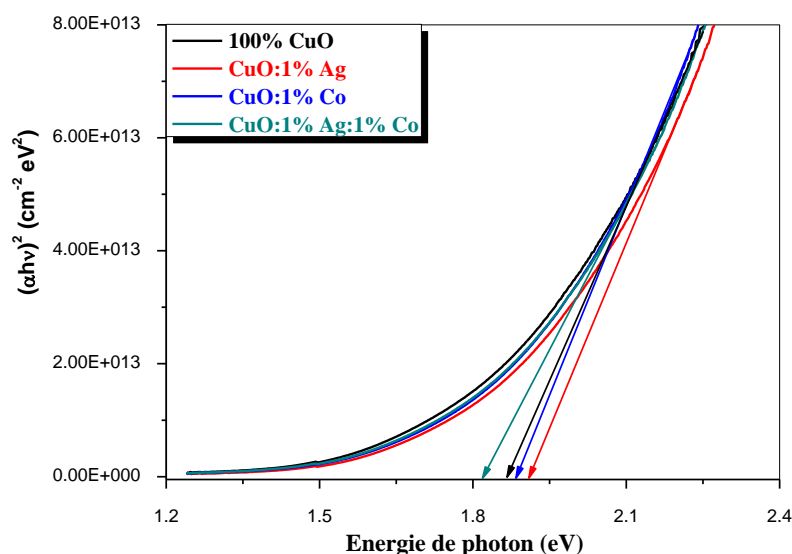


Figure III.4 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co).

Tableau III.3 : Valeurs du gap optique (E_g) des couches minces de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co).

| Echantillon | Gap optique, (eV) |
|-----------------|-------------------|
| 100% CuO | 1.86 |
| CuO :1%Ag | 1.90 |
| CuO :1%Co | 1.88 |
| CuO :1%Ag :1%Co | 1.82 |

Le tableau III.3 regroupe les valeurs du gap optique (E_g) obtenu d'après le modèle de Tauc de nos films. Les valeurs de bande interdite optique obtenues pour les films minces de 100% CuO, CuO:1%Ag, CuO:1%Co et CuO:1%Ag:1%Co étaient respectivement de 1.86 eV, 1.90 eV, 1.88 eV et 1.82 eV, comme le montre le tableau III.3. À mesure que l'addition de l'argent ou le cobalt augmente, la valeur de la bande interdite augmente également, ce qui est attribué à la transition d-d dans CuO [10]. Les facteurs affectant une augmentation de l'énergie de la bande interdite avec l'ajoute des dopants Ag et Co dans la matrice de CuO sont la densité des lacunes en oxygène, la stœchiométrie, la taille des cristallites, les effets de confinement quantique, le rapport surface/volume et les rayons ioniques des dopants. Des recherches similaires ont également été rapportées dans des publications antérieures [10].

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

L'énergie d'Urbach (désordre, E_U) donne l'étendue de la queue des états localisés dans l'espace de bande optique, ce qui a été considéré comme un paramètre utile pour évaluer le degré de désordre structural [11]. Donc, on peut calculer l'énergie d'Urbach des couches minces de 100% CuO, CuO:1%Ag, CuO:1%Co et CuO:1%Ag:1%Co à partir la loi d'Urbach, comme il a été détaillé dans le chapitre II. En peut être déterminé à tracer $\ln(\alpha)$ par rapport à $(h\nu)$ et de ses pentes linéaires comme mentionné dans la figure III.5.

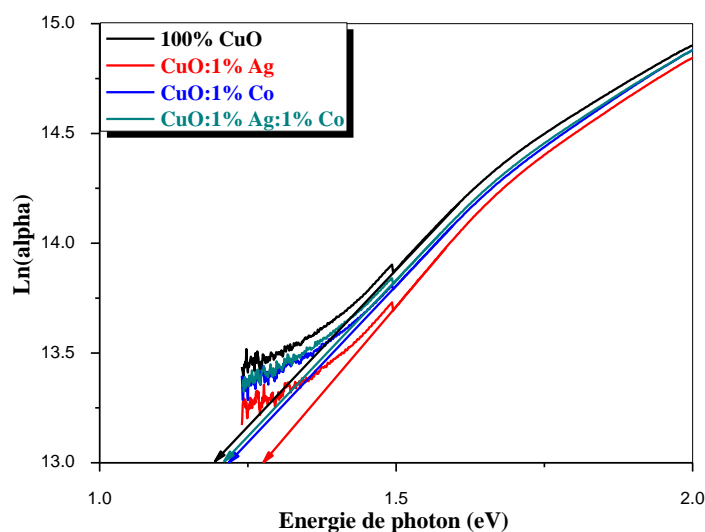


Figure III.5: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

Tableau III.4 : Valeurs de désordre (E_U) des couches minces de CuO non dopé, dopés (Ag ou Co) et co-dopé (Ag/Co).

| Echantillon | Energie d'Urbach, (meV) |
|-------------------|-------------------------|
| 100% CuO | 840.336 |
| CuO :1% Ag | 787.401 |
| CuO :1% Co | 820.344 |
| CuO :1% Ag :1% Co | 825.763 |

Le tableau III.4 regroupe les valeurs de désordre des films de l'oxyde de cuivre (CuO) en fonction de dopages (1% Ag, 1% Co et 1% Ag:1% Co). D'après le tableau III.4, on remarque une diminution de la valeur de désordre (énergie d'Urbach) avec l'introduction des dopages (Ag ou Co) et de co-dopage dans le réseau de CuO. Ce comportement est probablement dû que le dopage avec Ag ou Co peut réduire la concentration de défauts dans le réseau cristallin

du CuO. Les ions dopants peuvent occuper des sites vacants ou remplacer des ions Cu, ce qui diminue la densité de défauts tels que les dislocations, les lacunes et les interstitiels. Cela conduit à une structure cristalline plus ordonnée. De plus, le dopage peut stabiliser certaines orientations ou phases cristallines, favorisant la formation de cristallites plus régulières et uniformes. Par exemple, les ions dopants peuvent faciliter la croissance de cristaux dans des orientations spécifiques, réduisant ainsi l'anisotropie et le désordre global.

c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétéro-structures de lasers, des dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les films CuO non dopé et dopés argent et/ou cobalt et, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [9] :

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

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

| Echantillon | Gap optique, (eV) | Indice de réfraction |
|-----------------|-------------------|----------------------|
| 100% CuO | 1.86 | 2.772 |
| CuO :1%Ag | 1.90 | 2.754 |
| CuO :1%Co | 1.88 | 2.763 |
| CuO :1%Ag :1%Co | 1.82 | 2.790 |

D'après le tableau III.5 on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.754 et 2.790, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite, on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction.

d- Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [9] :

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

Où $N = 2$.

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

| Echantillon | Porosité |
|--------------------|-----------------|
| 100% CuO | 38.042 |
| CuO :1% Ag | 37.399 |
| CuO :1% Co | 37.721 |
| CuO :1% Ag :1% Co | 38.676 |

Les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.6. D'après le tableau III.6, on remarque que la porosité diminue puis augmente avec l'addition de dopages (Ag ou Co) et de co-dopage (Ag/Co) par rapport au CuO pur, respectivement. Ce comportement est dû à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

III.5. Caractérisation électriques

Des mesures par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été réalisées sur des films de 100% CuO, CuO:1% Co, CuO:1% Ag et CuO:1% Co:1% Ag déposés par spray pyrolyse. Les films ont une conductivité de type p, qui est due à la présence des défauts natifs tels que les lacunes de cuivre et l'oxygène interstitiel [12].

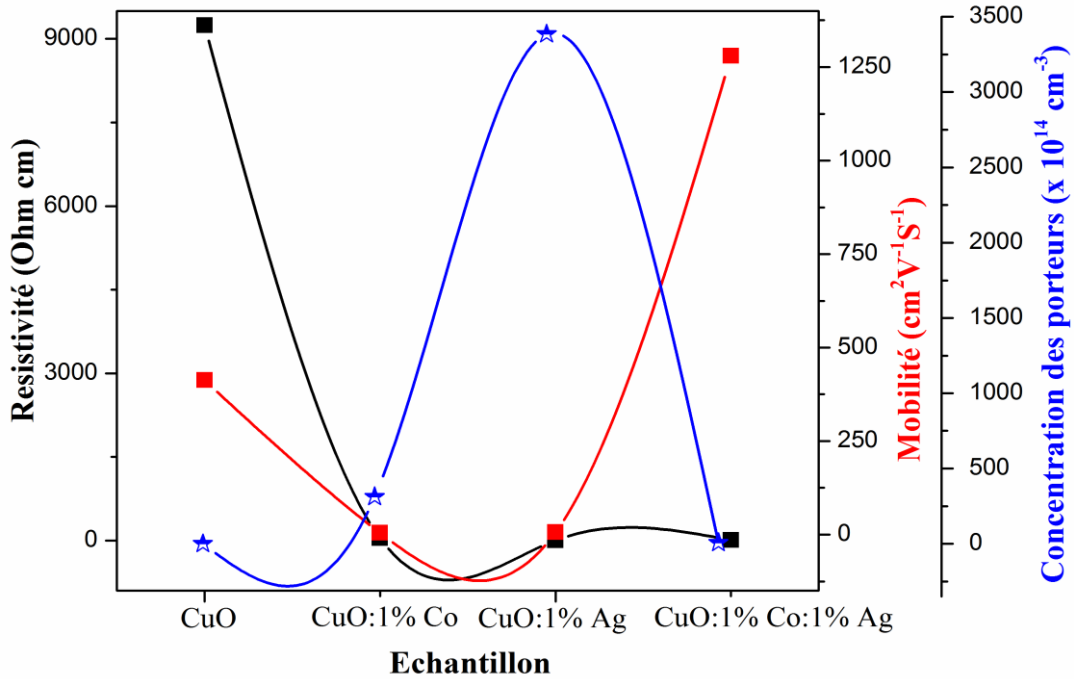


Figure III.6: Evolution de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs pour nos films.

La figure III.6 représente la résistivité des films de CuO en fonction des dopages Co et Ag et de co-dopage au Co/Ag. D'après cette figure, on observe une diminution de la résistivité en fonction de l'ajoute de dopage et de co-dopage avec une valeur minimale égale à 3.047 Ω .cm obtenu dans ce travail pour le film dopé au 1%Ag. Notre résultat est en bon accord avec d'autres études [9]. La décroissance de la résistivité observée en fonction du temps de décharge serait liée à une à la concentration des porteurs de charge. En effet, une amélioration de la concentration des porteurs avec l'addition de cobalt et/ou argent au films de CuO par rapport au CuO non dopé (figure III.6). Donc, l'augmentation l'ajoute des dopants Co et/Co au CuO améliore la concentration de porteurs de charges de nos films élaborés par la méthode spray pyrolyse déposés sur des substrats en verre ordinaire. Comme on peut le constater aussi sur cette figure, la variation de la mobilité est proportionnelle à celle de la résistivité électrique.

III.6. Conclusion

La méthode de spray pyrolyse a été utilisée dans cette étude pour élaborer des couches minces de CuO non dopé, dopées avec 1% Ag ou 1%Co, et co-dopées avec 1%Ag/1%Co, sur des substrats en verre ordinaire à une température de dépôt de 400 °C. L'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de CuO a été étudiée de manière approfondie. L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a montré que tous les

films minces élaborés possédaient une structure polycristalline avec une phase monoclinique caractérisée par un plan (200). L'ajout de dopants Ag et/ou Co a entraîné un changement d'intensité du pic (200) et l'apparition de nouveaux pics, notamment (311), (220) et (222). En outre, un changement d'orientation cristalline a été observé, le pic le plus intense étant (311) pour le film co-dopé 1%Ag:1%Co. La caractérisation optique a révélé que la transmittance des films variait de 25.64 % à 39.89 %. Les valeurs de la bande interdite des films augmentaient avec l'ajout des dopants, sauf pour le film co-dopé, où elle diminuait à 1.82 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction (n) et la porosité étaient bien corrélées avec le gap optique. La caractérisation électrique a montré une amélioration de la conductivité électrique, illustrée par une diminution de la résistivité du CuO non dopé avec l'ajout des dopants Ag ou Co. La valeur minimale de résistivité obtenue dans ce travail était de 3,047 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour le film co-dopé Ag/Co.

III.7. Références du chapitre III

- [1] 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.
- [2] B. Boudjema, R. Daira, A. Kabir, R. Djebien, “Physico-chemical properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis”, *Materials Science Forum* 895 (2017) 33–36.
- [3] M.A. Pavan Kumar, D. Suresh, A.H. Sneharani, “Eco-friendly Ag-CuO nanoparticles for antidiabetic, antimicrobial, anti-cancer, platelet aggregation inducing, antioxidant and photocatalytic applications”, *Results in Chemistry* 7 (2024) 101391.
- [4] Md. Majibul Haque Babu, Jiban Podder, Rabeya Rahman Tofa, Lokman Ali, “Effect of Co doping in tailoring the crystallite size, surface morphology and optical band gap of CuO thin films prepared via thermal spray pyrolysis”, *Surfaces and Interfaces* 25 (2021) 101269.
- [5] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, “Thoughtful investigation of ZnO doped Mg and co-doped Mg/Mn, Mg/Mn/F thin films: A First study”, *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023) 135574.
- [6] Z. Belamri, W. Darenfad, N. Guermat, “Impact of Annealing Temperature on Surface Reactivity of ZnO Nanostructured Thin Films Deposited on Aluminum Substrate”, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2023) 02026.
- [7] N. Guermat, W. Darenfad, I. Bouchama, N. Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.
- [8] W. Darenfad, N. Guermat, K. Mirouh, A Comparative Study on the Optoelectronic Performance of Undoped, Mg-doped and F/Mg co-doped ZnO Nanocrystalline Thin Films for Solar Cell Applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 13 (2021) 06016.
- [9] Warda Darenfad, Noubel Guermat, Kamel 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.
- [10] Esra Aslan, “Improving the device performance of CuO-based self-powered photodetectors by cobalt doping”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 191 (2024) 112032.
- [11] Younes Nezzari, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Nadir Bouarissa, Rayene Merah, “Hydrophobic nickel doped Co₃O₄ sprayed thin films as solar absorber”, *Optical and Quantum Electronics* 56 (2024) 951.

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

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de cuivre (CuO) non dopé, dopés avec 1% Ag et 1% Co, et co-dopés avec 1% Ag/1% Co, élaborés par la technique de spray pyrolyse. L'objectif était d'étudier l'effet de ces dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

Les résultats essentiels obtenus à partir de cette étude sont les suivants :

Étude structurale par DRX :

Tous les films minces élaborés présentaient une structure polycristalline avec une phase monoclinique caractérisée par un plan (200). L'ajout de dopants Ag et/ou Co a entraîné une modification de l'intensité du pic (200) et l'apparition de nouveaux pics, notamment (311), (220) et (222). Un changement d'orientation cristalline avec un pic le plus intense étant (311) pour le film co-dopé 1% Ag:1% Co. La taille des cristallites diminue avec l'ajout de dopants Ag et Co par rapport au film de CuO non dopé, mais pour le film co-dopé Ag/Co on a une amélioration de la cristallinité par l'augmentation de la taille des cristallites.

Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible :

Les films présentent une absorption acceptable avec une transmittance variant entre 25.64 % et 39.89 %. Le gap optique du film CuO augmente en fonction des dopants Ag et Co à 1.86 eV, 1.90 eV et 1.88 eV respectivement, avec une diminution à 1.82 eV pour le film co-dopé. Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité sont fortement liées au gap optique.

Analyse électrique :

La conductivité électrique s'est améliorée avec l'ajout des dopants Ag et/ou Co avec une valeur minimale de la résistivité obtenue dans cette étude égale à 3.047 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour le film co-dopé Ag/Co.

En conclusion, les résultats montrent que la condition optimale est atteinte avec le film de CuO co-dopé à 1%Ag/1%Co. Ce film présente des propriétés structurales, optiques et électriques améliorées par rapport aux films non dopé ou uniquement dopés avec Ag ou Co. Grâce à ces améliorations, le film de CuO co-dopé Ag/Co se révèle être un excellent candidat pour être utilisé comme couche absorbante de rayonnement solaire dans les cellules solaires à couche mince.

Comme perspectives, pour améliorer certaines caractéristiques de nos films élaborés, il serait intéressant d'étudier l'effet des conditions d'élaboration telles que la source de précurseur, la molarité, le taux de dopage et la température du substrat.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'ajout de dopants, notamment 1% d'argent (Ag) et/ou 1% de cobalt (Co), sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de CuO élaborés par spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible et l'effet Hall) montrent que nos films sont d'une structure monoclinique caractérisée par un plan (200). L'ajout de dopants Ag et/ou Co a entraîné une modification de l'intensité du pic (200) et l'apparition de nouveaux pics, notamment (311), (220) et (222). Un changement d'orientation cristalline avec un pic le plus intense (311) pour le film co-dopé 1% Ag:1% Co. Une amélioration de la cristallinité par l'augmentation de la taille des cristallites.

Une absorption acceptable obtenu avec les films dopés Ag et/ou Co avec une faible valeur du gap optique égale à 1.82 eV pour le film co-dopé. L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité avec l'addition de 1%Ag et/ou 1%Co avec une valeur minimale de la résistivité obtenue dans cette étude égale à 3.047 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour le film co-dopé Ag/Co.

Mots clés: Couche mince, 100% CuO, CuO:1%Ag, CuO:1%Co, CuO:1%Ag:1%Co, Spray pyrolyse, DRX, Transmittance, Résistivité électrique.

ملخص :

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير إضافة المنشطات، وخاصة 1% من الفضة (Ag) و/أو 1% من الكوبالت (Co)، على الخواص التركيبية والضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة الناتجة عن الانحلال الحراري بالرش. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (XRD، UV-Visible وتأثير Hall) أن أفلامنا لها بنية أحادية الميل تتميز بمستوى (200). أدت إضافة منشطات Ag و/أو Co إلى تعديل شدة الذروة (200) وظهور قمم جديدة أبرزها (311) و(220) و(222). تغيير في اتجاه البلورة مع ذروة شديدة (311) للفيلم المشترك 1% Co:1% Ag تحسين في التبلور عن طريق زيادة حجم البلورات. يتم الحصول على امتصاص مقبول باستخدام أفلام Ag و/أو Co المخدرة ذات قيمة فجوة بصريّة منخفضة تساوي 1.82 فولت للفيلم المخدر المشترك. أظهر التحليل الكهربائي تحسناً في التوصيلية بإضافة 1% Ag و/أو 1% Co مع الحد الأدنى من قيمة المقاومة التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة والتي تساوي 3.047 $\Omega \cdot \text{cm}$ للفيلم المشترك Ag/Co. الكلمات المفتاحية: طبقة رقيقة، 100% CuO، CuO:1%Ag، CuO:1%Co، CuO:1%Ag:1%Co، رش الانحلال الحراري، XRD، النفاذية، المقاومة الكهربائية

Abstract:

In this work, we studied the effect of the addition of dopants, notably 1% silver (Ag) and/or 1% cobalt (Co), on the structural, optical and electrical properties of thin CuO films produced by spray pyrolysis. The results obtained during the various characterizations carried out (XRD, UV-Visible and the Hall effect) show that our films have a monoclinic structure characterized by a (200) plane. The addition of Ag and/or Co dopants resulted in a modification of the intensity of the peak (200) and the appearance of new peaks, notably (311), (220) and (222). A change in crystal orientation with a most intense peak (311) for the 1% Ag:1% Co co-doped film. An improvement in crystallinity by increasing the size of the crystallites.

Acceptable absorption obtained with Ag and/or Co doped films with a low optical gap value equal to 1.82 eV for the co-doped film. The electrical analysis shows an improvement in conductivity with the addition of 1% Ag and/or 1%Co with a minimum value of resistivity obtained in this study equal to 3.047 $\Omega \cdot \text{cm}$ for the Ag/Co co-doped film.

Keywords: Thin film, 100% CuO, CuO:1% Ag, CuO:1% Co, CuO:1% Ag:1% Co, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance, Electrical resistivity