

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N°: 2023/INST/02



DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIE
FILIERE: ELECTRONIQUE
OPTION: INSTRUMENTATION

**Mémoire Présenté Pour L'obtention
Du Diplôme De Master Académique**

Présenté par :

Hadil BOUHALI & Aicha BRAHIMI

Thème

Etude de l'effet de dopage par
Cobalt sur les propriétés physiques
de couches minces absorbantes de
CuO pour l'application
photovoltaïque

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. Miloud BEN TOUMI

Université de M'sila

Président

Prof. Noubel GUERMAT

Université de M'sila

Encadreur

Dr. Hadi BAKHTI

Université de M'sila

Examineur

Année Universitaire : 2022 /2023

Remerciements

Avant d'entrer dans les détails de notre projet de fin d'études, il est important pour nous de rendre hommage à toutes les personnes méritantes sans lesquelles ce travail n'aurait jamais pu être accompli.

*Nous exprimons nos sincères remerciements à notre superviseur **Prof. Nobeil GUERMAT** pour son soutien inconditionnel, sa disponibilité, ses conseils précieux, sa contribution au projet et son aide constante tout au long du processus.*

Nous ressentons une profonde gratitude et estime envers notre tuteur de stage pour ses orientations, ses conseils avisés et son assistance précieuse tout au long de notre période de stage.

*Nous sommes également reconnaissants envers les membres du jury, **Dr. Miloud BEN TOUMI** et **Dr. Haddi BAKHTI** qui ont bien voulu évaluer ce travail avec bienveillance.*

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que : Je dédie cette thèse de Mastre à :

A mon très cher papa kamel : qui a Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études. Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A Ma tendre Mère Mounira : Tu représente pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A Mes chères sœurs ma puce Maria, ma rose Maroua et ma ma belle Roufida : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous.

A mes amis :

Souad, Achouak, Jimaa, Nadia , Amel, Chaima, Aicha.

#Hadil

Dédicaces

Avec une profonde reconnaissance, je dédie humblement ce travail à ceux que j'aime sincèrement :

- *À mon cher père, un don précieux de la divinité, qui m'a accordé la vie, la réussite et que j'admire profondément.*
- *À ma merveilleuse mère, qui a enduré des souffrances pour moi sans me laisser souffrir, répondant toujours à mes besoins et déployant tous les efforts pour mon bonheur.*
- *À ma chère famille, qui m'a constamment encouragé et soutenu tout au long de mes études. Puisse Dieu les protéger et leur accorder chance et bonheur.*
- *À tous mes amis, dont j'apprécie l'affection et amour...*

#Aicha

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Quelques oxydes métalliques, leurs bandes interdites (gap optique) et la nature conductrice

Tableau I.2 : Propriétés physiques de CuO.

Tableau I.3 : Propriétés cristallographiques de CuO.

Tableau I.4 : Croissance cristalline de couches minces de CuO élaborées par diverses techniques de dépôt

Tableau I.5 : Croissance et orientation des cristaux pour les couches minces de CuO élaborées par pulvérisation

Tableau I.6 : Valeurs de la taille des cristallites pour les couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse

Tableau I.8 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par diverses méthodes de dépôt

Tableau I.9 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse pour différents paramètres

Tableau I.10 : Évolution chronologique du photo-courant pour les cellules PEC à base de CuO

Tableau I.11 : Paramètres PV de différentes cellules solaires à base de CuO de gaz dans les publications depuis 2002

Tableau I.12 : Performances des capteurs de gaz à base de CuO fabriqués par diverses techniques de dépôt et pour diverses détections de gaz

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Tableau III.1 : Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de CuO non dopé et dopés (2% Co, 4% Co et 6% Co).

Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

Tableau III.3 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Liste des Figures

Figure I.1 : Structure cristalline de CuO représentée par quatre mailles élémentaires.

Figure I.2 : Spectres de transmission rapportés dans des films minces de CuO préparés par différentes techniques : (a) sol-gel, (b) pulvérisation cathodique (c) spray pyrolyse [35], (d) méthode SILAR

Figure I.3 : Spectres de transmission pour les couches minces de CuO déposées par la technique de spray pyrolyse et la méthode SILAR avec différentes : (a) concentration de précurseur, (b) concentration de dopage de Mn

Figure I.4 : Variation de la bande interdite optique de CuO avec les techniques et paramètres de dépôt : (a) spray pyrolyse, (b) méthode de SILAR

Figure I.5 : Variation de l'indice de réfraction de couches minces de CuO élaborées par la méthode SILAR avec différentes épaisseurs

Figure I.6 : Coupe transversale de cellules solaires à couches minces verre/ITO/ZnO/CuO.

Figure I.7 : Top 10 des matériaux oxyde métallique utilisés pour les applications de capteurs

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

Figure II.2 : Image de $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Figure II.3 : Diagramme schématique de (a) équipement de dépôt par spray pyrolyse et (b) principe d'élaboration.

Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

Figure II.5 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HRJobin Yvon)

Figure II.6 : Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite : anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration

Figure II.7 : Schéma d'un spectre Raman

Figure II.8 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde

Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

Figure II.10 : Exemple de spectre de transmission d'une couche mince du SnO_2 dopé 10% Nickel.

Figure II.11 : Méthode de détermination du gap optique

Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$

Figure II.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de CuO non dopé et dopés Co (2%, 4% et 6%).

Figure III.2: Spectres Raman des couches minces de CuO non dopé et dopés Co (2%, 4% et 6%).

Figure III.3 : Variation de l'intensité des trois modes Raman de nos films élaborés.

Figure III.4 : Variation du décalage de la position du pic pour les films de CuO non dopé et dopés en Co.

Figure III.6 : 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 dopés par différentes concentrations de Co.

Figure III.7 : Variation du gap optique pour les couches minces de CuO dopées %Co.

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

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

Figure III.10 : Variation de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration des porteurs de charge (n) des films CuO pur et dopés Co.

Table des matières

Dédicaces

Remerciements

Abstract

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre I

État De L'art Sur L'Oxyde Cuivrique (CuO) Et Ses Applications

I.1. Introduction	6
I.2. Couches minces d'oxyde métallique	6
I.3. Films minces d'oxyde cuivrique	7
I.3.1. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde cuivrique (CuO)	8
I.3.2. Structure cristalline des couches minces d'oxyde cuivrique	9
I.3.3. Propriétés structurelles	10
I.3.4. Propriétés optiques	14
I.3.5. Propriétés électriques	18
I.4. Applications des couches minces de CuO	21
I.4.1. Cellules photo-électrochimiques (PEC)	21
I.4.2. Cellules solaires	22
I.4.3. Capteur de gaz	24
I.4.4. Autres applications	26
I.5. Conclusion	27
Références du chapitre I	28

Chapitre II

Méthode d'élaboration et Les Techniques de Caractérisations

II.1. Introduction	31
II.2. Procédé de spray pyrolyse	31
II.2.1. Préparation des solutions	31
II.2.2. Préparation des échantillons	33
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	33
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	37

II.3. Les méthodes de caractérisation	38
II.3.1. Caractérisation structural	38
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible	41
II.3.3. Caractérisation électriques	46
II.4. Conclusion :	48
Références du chapitre II	49

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction	52
III.2. Variation de l'épaisseur	52
III.3. Caractérisation structurelle	53
III.4. Caractérisation optiques	55
III.5. Caractérisation électriques	61
III.6. Conclusion	63
Références du chapitre III	64

Conclusion Générale	67
Résumé	

Introduction

Générale

Introduction générale

Les nanocristallines d'oxydes métalliques telles que ZnO, SnO₂, NiO, CuO, TiO₂, etc. avec une bande interdite étroite et large basée sur les types p et n, ont été largement étudiées pour leurs applications potentielles dans divers secteurs de l'énergie et de l'environnement [1-6]. Parmi ceux-ci, CuO est le plus souhaitable et les matériaux prometteurs ont une absorption optique plus élevée, un coût relativement faible des matières premières. La bande interdite est d'environ 1.5 eV, ce qui est très proche de la bande interdite idéale de 1.4 eV pour les dispositifs photovoltaïques (PV) et considérée comme un splendide absorbeur de lumière solaire [7].

Grâce à de nombreuses études menées ces dernières années, des couches minces de CuO ont été préparées par les méthodes physiques et chimiques. Ces études ont examiné l'influence de différents paramètres tels que la température de dépôt, la température de recuit, la distance atomiseur-substrat, la molarité du précurseur, les propriétés du solvant et le temps de dépôt. Considérant que l'introduction d'impuretés peut effectivement modifier les propriétés physiques des couches minces résultantes, les chercheurs ont été encouragés à optimiser les caractéristiques des couches minces de CuO en utilisant un dopant approprié. Donc, le dopage de CuO avec différents métaux de transition tels que Mn, Fe, Zn, etc. est également une stratégie efficace pour améliorer les propriétés des dispositifs PV. Uddin et al. [8] ont déposé des couches minces de CuO dopés au Ni en utilisant la méthode spray pyrolyse et ont modifié les propriétés morphologique, structural, optique et électrique des films. Gnanasekar et al. [9] ont utilisé le La pour améliorer les propriétés photo-courant des films minces de CuO déposés par spray pyrolyse pour les applications photo-capteurs. De plus, Baturay et al. [10] ont observé l'effet du dopage au Co sur les propriétés électriques, optiques et magnétiques des films de CuO.

Pour les couches minces non dopée, la bande interdite était de 1.43 eV ; la bande interdite augmente à 1.44 eV dans les films préparés avec une concentration en Co de 2.4 at% Co tandis que le gap optique diminue à 1.42 eV dans les films préparés avec une concentration en Co de 6 at%. Le type de conductivité des films CuO est passé du type p au type n pour le dopage en Co de 3 %. Ces différents résultats intrigants ont suscité notre intérêt pour ce matériau particulier CuO vu que les nanocristallines jouent un rôle vital pour déterminer les propriétés cruciales du matériau pour toute application de dispositif appropriée.

Dans cette étude, des nanocristallines de CuO pur et dopés au Cobalt ont été synthétisées à l'aide d'une simple méthode chimique de spray pyrolyse et ont été entièrement caractérisées. L'effet du dopage au Cobalt (Co) pour différentes concentrations 2%, 4% et 6% sur les propriétés structurales, optiques et électriques de CuO afin d'améliorer l'efficacité des cellules solaires.

- ❖ Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique de l'oxyde cuivrique (CuO) avec quelques applications.
- ❖ Le deuxième chapitre expose les techniques expérimentales utilisées et comprend deux parties. On présente d'abord la méthode de dépôt spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces de CuO non dopé et dopés cobalt (Co) puis les différentes techniques de caractérisations tels que le Raman, la spectroscopie UV-Visible et l'effet Hall.
- ❖ Le dernier chapitre, consacré à la discussion et l'interprétation de résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos films.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale dans la quelle nous notons tous les résultats significatifs que nous avons obtenus au cours du travail.

Références de l'introduction générale

- [1] 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.
- [2] N. Guermat, W. Daranfede, I. Bouchama, N. Bouarissa, Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films, *Journal of Molecular Structure* 1225 (2021) 129134.
- [3] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, N. Bouarissa, M. Kalfallah, A. Herbadji, Effects of zinc doping on structural, morphological, optical and electrical properties of SnO₂ thin films, *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022) 14.
- [4] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, M. Khalfallah, M. Ghomazi, Super-hydrophobic F-doped SnO₂ (FTO) Nanoflowers Deposited by Spray Pyrolysis Process for Solar Cell Applications, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 15 (2022) 05013.
- [5] W. Shi, N. Chopra, Controlled Fabrication of Photoactive Copper Oxide–Cobalt Oxide Nanowire Heterostructures for Efficient Phenol Photodegradation, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012) 5590–5607.
- [6] R. Wu, H. Huang, L. Deng, M. Kubota, N. Kobayash, Influence of CuO doping on cobalt oxide for thermochemical energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 253 (2023) 112211.
- [7] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate. *Applied Physics Letters* 88 (2006) 163502.
- [8] J. Uddin, M. Sharmin, M. Nasim Hasan, J. Podder, Influence of Ni doping on the morphological, structural, optical and electrical properties of CuO thin films deposited via a spray pyrolysis, *Optical Materials* 119 (2021) 111388.
- [9] T. Gnanasekar, S. Valanarasu, I. Loyola Poul Raj, A. Vimala Juliet, Pravata Kumar Behera, Zakaria M.M. Mahmoud, Mohd. Shkir, S. AlFaify, Improved photocurrent properties of La doped CuO thin films coated by nebulizer spray pyrolysis method for photosensor applications, *Optical Materials* 122 (2021) 111790.
- [10] S. Baturay, A. Tombak, D. Batibay, Y.S. Ocak, n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping, *Applied Surface Science* 477 (2019) 91–95.

Chapitre I

État De L'art Sur L'Oxyde Cuivrique
(CuO) Et Ses Applications

I.1. Introduction

Le présent chapitre est une brève étude sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de CuO et leurs applications les plus importantes dans divers domaines technologiques. Une revue des résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs sera présentée avec une discussion de l'effet des paramètres de dépôt sur les différentes propriétés des films minces de CuO déposés par différentes techniques.

I.2. Couches minces d'oxyde métallique

Les oxydes métalliques sont une classe importante de matériaux : du point de vue scientifique et technologique. Ils trouvent d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques. Les semi-conducteurs à base d'oxyde suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que nouveaux matériaux susceptibles de remettre en cause la suprématie du silicium. Les couches minces d'oxydes métalliques sont connues depuis de nombreuses années en raison de l'intérêt industriel pour leurs propriétés uniques [1].

Matériau	Gap optique, eV	Type de semi-conducteur
CdO	2.2 – 2.9	N
ZnO	3.3 – 3.4	N
MnO	4.1	N
WO ₃	2.6 - 3.1	N
Cu ₂ O	2.1 – 2.2	P
CuO	1.2 – 1.8	P
NiO	3.6 – 4.2	P
Co ₃ O ₄	1.2 – 2.0	P
FeO	2.4 – 2.5	P

Tableau I.1 : Quelques oxydes métalliques, leurs bandes interdites (gap optique) et la nature conductrice [2].

Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxydes métalliques sont étroitement liées aux procédés de préparation et aux conditions opératoires. En effet, il est possible d'obtenir des films minces ayant une structure amorphe ou cristalline. Par la suite, les propriétés structurales, électriques et optiques des films peuvent être adaptées en faisant varier l'état et le processus de dépôt. Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clé de la préparation des films d'oxyde métallique à utiliser dans de nombreuses applications telles que : la fabrication de circuits microélectroniques, des capteurs à gaz, des dispositifs

piézoélectriques, des piles à combustible, des revêtements contre la corrosion et comme catalyseurs. Certains oxydes métalliques, leur bande interdite électronique et leur nature conductrice sont répertoriés dans le tableau I.1.

Auparavant, les recherches dans le domaine ont été consacrées aux oxydes métalliques massifs avant de s'intéresser à leur aspect couches minces. Ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de tungstène (WO₃), l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde de cadmium (CdO).

Récemment, plusieurs films minces d'oxydes métalliques sont apparus tels que l'oxyde de vanadium (V₂O₅), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de molybdène (MoO₂) et l'oxyde cuivrique (CuO). Parmi ces oxydes, les couches minces d'oxyde cuivrique (CuO) présentent une combinaison intéressante de propriétés multifonctionnelles, notamment : optique, semi-conductrice, magnétique, électronique et optoélectronique.

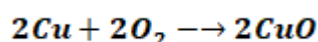
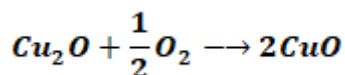
Les couches minces de CuO trouvent de nombreuses applications dans les appareils électroniques tels que : les capteurs de gaz, les cellules solaires, les catalyseurs et les batteries en lithium (Li).

I.3. Films minces d'oxyde cuivrique

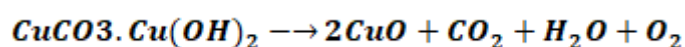
Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, tandis que dans des circonstances particulières, certains composés trivalents sont également signalés. Il a été démontré que ce cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre. Cependant, seule la phase d'oxyde cuivrique (CuO) est signalée comme un matériau sensible aux gaz et présente un certain nombre de propriétés intéressantes. CuO a attiré une attention particulière car il est le membre le plus simple de la famille des composés du cuivre et présente une gamme de propriétés physiques potentiellement utiles, telles que la supraconductivité à haute température, les effets de corrélation électronique et la dynamique de spin.

Cela a conduit à une expansion rapide de la recherche en étude théorique, fabrication, caractérisation et applications des dispositifs à base de CuO dans la seconde moitié du 20^e siècle [3].

L'oxyde cuivrique peut être obtenu facilement en chauffant de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou du cuivre dans l'air à 1273-1373 K environ, l'oxyde cuivrique (CuO) se forme comme suit:



Mais dans la méthode industrielle, il est préparé en chauffant du minerai de malachite, CuO est produit selon la réaction ci-dessous :



CuO a été étudié de manière approfondie pendant plusieurs décennies, avec des revues de propriétés électriques et optiques, disponibles dès les années 1960. La première période de croissance notable de l'intérêt pour la recherche sur CuO s'est produite au milieu des années 1980 avec une série de travaux de recherche très cités [4].

Des couches minces de CuO ont été déposées avec succès par plusieurs techniques de dépôt, notamment l'évaporation thermique [5], la spray pyrolyse (SP) [6], évaporation plasma [7], pulvérisation cathodique magnétron [8], électrodéposition [9] et sol-gel [10].

Les travaux du début des années 2000 se sont principalement concentrés sur les mécanismes de croissance et influence des paramètres. Plusieurs articles de revue traitant de l'état de l'art de CuO ont été publiés avec une discussion approfondie sur la structure de la bande, les propriétés thermiques, magnétiques, optiques et électriques, le dopage, la croissance et les dispositifs.

I.3.1. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

L'oxyde cuivrique sous forme minérale est appelé « ténorite ». L'oxyde cuivrique pur est un solide noir d'une densité de 6.32 g/cm^3 et insoluble dans l'eau. Il fond au-dessus de $1134 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une certaine perte d'oxygène.

Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde cuivrique.

Oxyde cuivrique (CuO)	
Noms chimiques	Oxyde de cuivre (II) Oxyde cuivrique Monoxyde de cuivre Oxyde de cuivre (CuO) Oxocuire
Formule moléculaire	CuO
Apparence	Poudre noire
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Densité	$\rho = 6.32 \text{ g/cm}^3$
Permittivité relative	12
Point de fusion	1134 °C
Point d'ébullition	2000 °C

Tableau I.2 : Propriétés physiques de CuO.

I.3.2. Structure cristalline des couches minces d'oxyde cuivrique

L'oxyde cuivrique a une structure cristalline de ténorite beaucoup plus compliquée. La cellule unitaire monoclinique (groupe d'espace $C2h6$) contient quatre molécules de CuO, comme le montre la figure I.1. La coordination des atomes est que chaque atome a quatre voisins les plus proches de l'autre type.

Par exemple, dans le plan (110) (tel que représenté sur la figure I.1), chaque atome de Cu (les grandes sphères turquoises) est lié aux quatre atomes d'O les plus proches au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. Tandis que chaque atome d'O (les petites sphères rouges) est coordonné à quatre atomes de Cu sous la forme d'un tétraèdre désordonné. Les constantes de réseau et autres propriétés cristallographiques sont énumérées dans le tableau I.3.

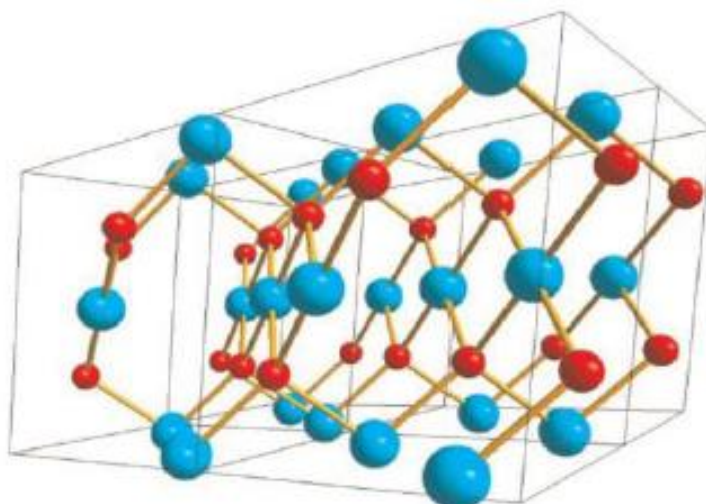


Figure I.1 : Structure cristalline de CuO représentée par quatre mailles élémentaires.

Propriétés cristallographiques de CuO	
Groupe d'espace	$C2/c$
Cellule unitaire	$a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$
Volume cellulaire	81.08 \AA^3
Contenu cellulaire	4 [CuO]
Distances	
Cu-O	1.96 \AA
Cu-Cu	$2,62 \text{ \AA}$
O-O	2.90 \AA

Tableau I.3 : Propriétés cristallographiques de CuO.

I.3.3. Propriétés structurelles

Il est bien démontré que la croissance des couches minces est fortement liée aux conditions de dépôt et à la méthode utilisée. En effet, il existe une technique de dépôt différente dans laquelle la température de dépôt est l'un des principaux paramètres qu'il convient de contrôler pour obtenir des films de haute qualité.

Dans le tableau I.4, nous avons compilé l'effet des températures de substrat, de recuit et de bain sur les propriétés structurales des couches minces de CuO déposées par différentes techniques. De ce tableau, nous notons que la formation de films minces de Cu₂O pur se produit à basse température (environ 200 °C), tandis que la formation d'un film de CuO pur nécessite une température plus élevée allant de 300 à 500 °C. Cependant, la formation de phase Cu₄O₃ mélangée à d'autres composés CuO est rarement formée. Ooi et al. [11] ont étudié l'effet du pourcentage d'oxygène sur les propriétés structurales des films minces d'oxyde cuivrique (CuO) et ils ont trouvé la présence de trois phases différentes de films minces d'oxyde de cuivre, à savoir : Cu₂O, Cu₄O₃ et CuO. L'apparition de ces phases dépend fortement du pourcentage d'oxygène. Comme on peut le voir, à un pourcentage d'oxygène inférieur, des films minces de Cu₂O pur à structure cubique sont déposés avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène et des films minces de CuO pur à structure monoclinique sont élaborés.

La cinétique d'oxydation dépend de nombreux facteurs tels que la température, la pression partielle d'oxygène, le temps de recuit etc. des oxydes de cuivre se forment. Ezenwa [12] a déposé des films minces de CuO par dépôt en bain chimique, il a trouvé que la température de recuit affecte fortement les propriétés structurales des films déposés. L'augmentation de la température de recuit de 300 à 400 °C conduit au changement de phases et de structure d'un mélange de phases Cu₂O et CuO à la formation d'une phase CuO pure. La même observation est trouvée pour les couches minces de CuO élaborées avec la méthode sol-gel [13]. Cependant, aucun changement de phase n'est observé pour les couches minces de CuO déposées par la technique d'électrodéposition.

Méthode de dépôt	Paramètre présent	Phase actuelle	Plan (hkl)
Sol-gel	Température de recuit		
	300 °C	Cu ₂ O	(200) (110)
	400 °C	CuO	(111) (002)
	500 °C	CuO	(111) (002)
Oxydation thermique	Température		
	150 °C	Cu ₂ O, Cu	(111)
	200 °C	Cu ₂ O	(111) (200)
	250°C	CuO	(-111) (111)
Électrodéposition	Température du bain		
	45°C- 60 °C	CuO	(-111) (200)
	60°C – 75 °C	CuO	(220) (311)
	75°C – 90 °C	CuO	(222)
Sputtering RF	Pourcentage d'oxygène		
	10 %	Cu ₂ O	(111) (200)
	20 %	Cu ₄ O ₃	(202)
	30 %	CuO	(-111)
	40 %	CuO	(-111)
	50 %	CuO	(-111)
Dépôt de bain chimique (CBD)	Température de recuit		
	As-deposited	Cu ₂ O	(111)(200)(220)
	300 °C	CuO and Cu ₂ O	(111)(200)(220)
	400 °C	CuO	(-111) (200)

Tableau I.4 : Croissance cristalline de couches minces de CuO élaborées par diverses techniques de dépôt [14].

La direction de croissance détectée (hkl) ainsi que l'orientation préférée extraite de l'analyse RDX pour les films minces de CuO préparés par dépôt par pulvérisation dans différentes conditions sont répertoriées dans le tableau I.5. Singh et al. [15] ont déposé des

films de CuO par spray ultrasonique à des températures de substrats différentes de 300 à 400 °C et montrent que les films de CuO sont de nature polycristalline avec la présence de deux pics les plus importants correspondant aux plans atomiques (002) et (111), tandis que des croissances le long des plans atomiques (110) (020) et (220) sont également observées.

Les conditions expérimentales doivent être soigneusement choisies afin d'obtenir les propriétés structurales souhaitées. Par exemple : certains auteurs s'accordent à dire que l'augmentation de la température du substrat améliore la cristallinité des films et conduit au passage d'une structure amorphe à une structure polycristalline. D'autre part, Singh et al. [15] a obtenu ce changement structurel en faisant varier le temps de dépôt. Ils ont trouvé que les films minces de CuO déposés pendant un temps de dépôt égal à 10 min sont amorphes, avec l'augmentation du temps de pulvérisation les films deviennent polycristallins avec une amélioration de leur cristallinité.

Méthode de dépôt	Paramètre d'élaboration	Phase actuelle	Plan (hkl)
Spray pyrolyse	Température du substrat		
	300 – 400 °C	(111) (200) (020) (113) (220) (004)	(111)
	Température du substrat		
	300 – 400 °C	(002) (111) (110) (020) (220)	(002)
	Temps de dépôt		
	10 min 20 min 30 min	Isolant (002) (111) (110) (002) (111) (020) (220)	(002)

Tableau I.5 : Croissance et orientation des cristaux pour les couches minces de CuO élaborées par pulvérisation [14].

De nombreuses études ont confirmé l'influence des paramètres expérimentaux sur la taille des cristallites (D), tels que : la température du substrat, le temps de dépôt, la nature et les concentrations des solutions sources, le dopage et la nature du substrat. Dans le tableau I.6,

nous avons compilé les valeurs de la taille des cristallites rapportées dans la littérature pour les couches minces de CuO déposées par la technique de dépôt par pulvérisation.

Les rapports généraux ont trouvé que la taille des cristallites augmente avec la température du substrat ou le temps de dépôt pour les films de CuO préparés par cette technique. Pour les films minces de CuO pulvérisés, Gopalakrishna et al. [16] ont rapporté une augmentation de la taille des cristallites de 30 à 49 nm en changeant les températures du substrat de 250 à 350 °C. Cependant, Morales et al. [17] ont obtenu une augmentation de la taille des cristallites de 30 à 130 nm avec un temps de dépôt croissant de 30 à 60 min. Il a été souligné que le dopage du film peut également modifier la structure du film et la taille des cristallites. Comme on peut le voir dans le tableau I.6 pour les couches minces de CuO déposées par la technique de pulvérisation, il a été rapporté que la taille des cristallites diminue de 31 nm pour les couches minces de CuO non dopées à 27 nm pour les couches minces CuO:Fe dopées à 15 % Fe [17]. De plus, Shabu et al. [18] ont trouvé qu'une augmentation de la concentration en précurseur de la solution de départ de 0.15 à 0.20 mol/l conduit à un élargissement de la taille des cristallites de 37 à 52 nm.

Méthode de dépôt	Paramètre d'élaboration	Taille des cristallites
Spray pyrolyse	Température du substrat	
	300 – 400 °C	38-40
	Température du substrat	
	250 - 350 °C	30-49
	Dopé Fe	
	0-15 %	30-27
	Temps de dépôt	
	30-60 min	30-130
	Concentration des précurseurs	
	0.15-0.20 M	37-52

Tableau I.6 : Valeurs de la taille des cristallites pour les couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse [17].

I.3.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont un paramètre crucial pour les couches minces dédiées aux dispositifs optoélectroniques. L'importance des propriétés optiques de CuO en découle est des applications utiles en tant que couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite la réalisation d'une forte absorption dans le domaine visible du spectre solaire.

Étant donné que la technique de dépôt et les paramètres expérimentaux affectent les propriétés structurales, la morphologie de surface du film, les propriétés optiques sont également modifiées par les conditions de préparation [15]. Quelle que soit la technique de dépôt, les couches minces de CuO ont une transparence allant de 0 à 80 %. Dans la figure I.2, nous avons reporté les spectres de transmission de couches minces de CuO déposées par pulvérisation pyrolyse, pulvérisation cathodique, SILAR et méthode Sol-gel. Les films élaborés par la technique de pulvérisation sont caractérisés par la présence de franges d'interférence dans leurs spectres de transmission, la présence de cette frange est rarement observée dans les spectres de transmission des films de CuO. L'existence de cette frange d'interférence est une signature du lissage de surface des films déposés. A partir des spectres de transmission représentés sur la figure I.2, on peut remarquer l'absence de cette frange pour les films préparés par technique de pulvérisation cela indique que les films élaborés ont une surface rugueuse par rapport aux films déposés par technique de pulvérisation cathodique.

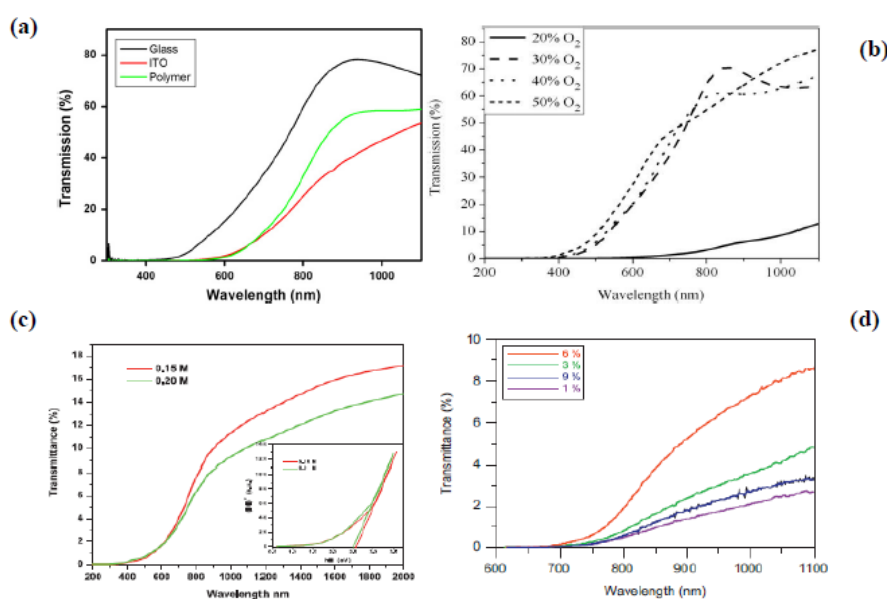


Figure I.2 : Spectres de transmission rapportés dans des films minces de CuO préparés par différentes techniques : (a) sol-gel, (b) pulvérisation cathodique (c) spray pyrolyse [35], (d) méthode SILAR [14].

Dans la figure I.3, nous avons rapporté les spectres de transmission de films minces de CuO déposés par pulvérisation et la méthode SILAR avec différentes concentrations de précurseur et diverses concentrations de dopage de Mn, respectivement. Une augmentation de la transmission avec la température de recuit a été enregistrée par Saravanan et al. [19] dans des films minces de CuO non dopés préparés par spray pyrolyse. Gülen et al. [20] ont également trouvé une augmentation de la transmittance des films avec l'augmentation des concentrations de dopage de Mn pour les films de CuO préparés par la méthode SILAR. Ils ont trouvé que la transmittance augmente rapidement de 10 à 80% avec la variation de la concentration de dopage Mn de 1 à 5 at.% [14].

La diminution de la transmittance des films déposés est probablement due à l'augmentation de la molarité de la solution [14]. Mais en même temps, ils ont remarqué une augmentation de l'épaisseur du film qui peut être la principale raison de la diminution de la transmittance.

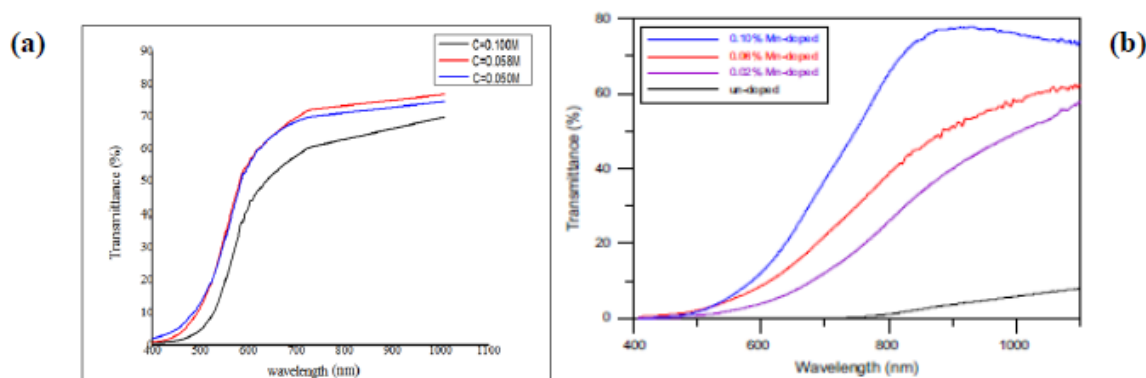


Figure I.3 : Spectres de transmission pour les couches minces de CuO déposées par la technique de spray pyrolyse et la méthode SILAR avec différentes : (a) concentration de précurseur, (b) concentration de dopage de Mn [14].

La bande interdite optique (E_g) est généralement déduite de la transmission optique. Les oxydes cuivriques en vrac (CuO) ont une bande interdite étroite directe de 1.2 eV. Cependant, dans les couches minces de CuO, la bande interdite optique peut varier dans une large gamme de 1 à 1.8 eV en fonction des techniques et des paramètres de dépôt.

De nombreuses études expérimentales ont souligné que la variation de la bande interdite peut être due à divers facteurs tels que : la taille des grains, la température des substrats, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation du réseau, les paramètres structuraux et le désordre. Dans la figure I.4, nous avons rapporté la variation de la bande

interdite optique pour les couches minces de CuO déposées par diverses techniques de dépôt et différents paramètres. La diminution de l'énergie de la bande interdite avec les films a été rapportée par certains auteurs tels que Akaltun et al. [21]. Ils ont observé une diminution de la bande interdite des films de 2.03 eV à 1.79 eV liée à l'augmentation de l'épaisseur du film de 120 à 310 nm pour les films de CuO préparés par la méthode d'adsorption et de réaction successives sur couche ionique (SILAR) (figure I.4 (b)).

La dépendance de l'énergie de la bande interdite sur la température du substrat a été enregistrée par différents chercheurs [5][12]. Cette dépendance est due à la contrainte dans les films déposés à basse température, ce qui entraîne un élargissement de la bande interdite des films. Cependant, cette dépendance est également liée à la variation d'autres paramètres structuraux tels que la taille des cristallites. Pour les couches minces de CuO déposées par pulvérisation sur des substrats en verre, Gopalakrishna et al. [16] ont rapporté une diminution de l'énergie de la bande interdite optique de 1.8 à 1.2 eV avec une augmentation de la température du substrat de 250 à 350 °C. Ils ont interprété la variation de la bande interdite optique en termes de variation de la morphologie des films et de la taille des cristallites avec la température du substrat (figure I.4 (a.1)).

Une augmentation de l'énergie de la bande interdite optique avec la concentration de dopage a également été observée. Pour les couches minces de CuO déposées par pulvérisation, le gap optique passe de sa valeur égale à 1.42 eV dans le film non dopé à 2.2 eV dans les couches minces de CuO dopées à 10 at.% Mn [14] (figure I.4 (a.3)). Le même comportement est observé pour les films minces de CuO dopés avec Fe-Cu déposés par la technique de spray pyrolyse (figure I.4 (d.3)).

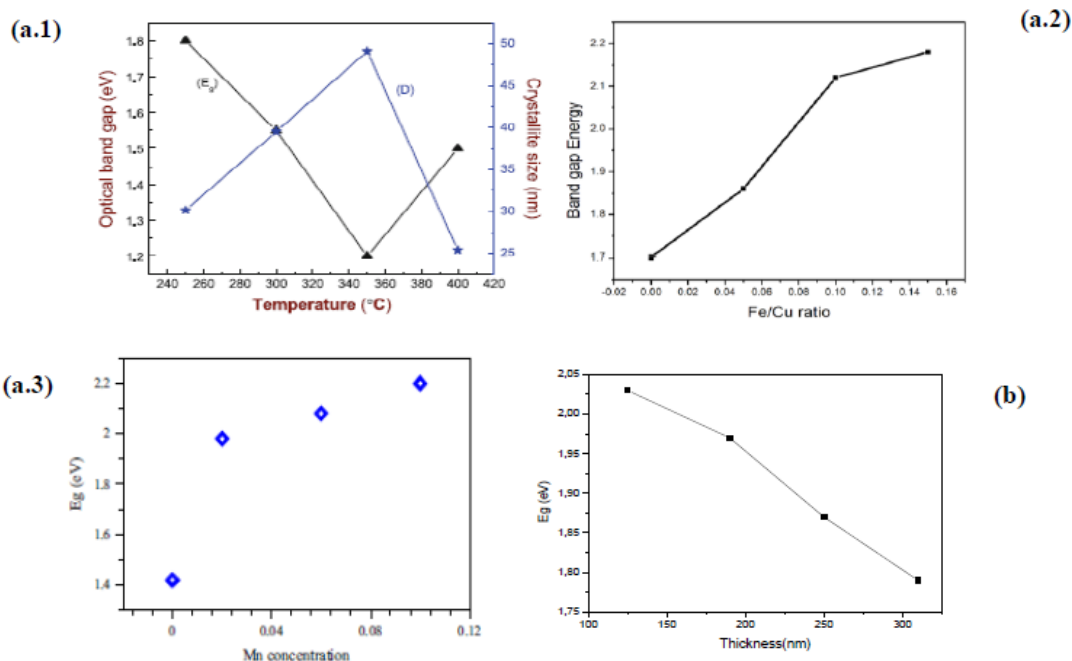


Figure I.4 : Variation de la bande interdite optique de CuO avec les techniques et paramètres de dépôt : (a) spray pyrolyse, (b) méthode de SILAR [14].

L'indice de réfraction du CuO massif est égal à 2.63. Ce dernier est déduit des mesures ellipso-métriques. Pour les couches minces de CuO, l'indice de réfraction varie de 1.5 à 3.5 selon les conditions de dépôt [22]. Quelles sont les mêmes valeurs de l'indice de réfraction pour les deux couches absorbantes CdTe et CIS. Moins d'attention a été portée à la mesure de l'indice de réfraction par rapport aux autres grandeurs optiques par exemple : bande interdite optique, transmission et absorption. Pour les couches minces de CuO déposées par électrodéposition, Dhanasekaran et al. [22] ont trouvé des valeurs d'indice de réfraction comprises entre 2 et 3.5 lorsque la température du bain varie de 30 °C à 90 °C. Une augmentation de l'épaisseur du film conduit à la formation de films plus denses entraînant une augmentation de l'indice de réfraction, comme l'ont conclu Akaltun et al. [23] pour les couches minces de CuO préparées par la méthode SILAR comme le montre la figure I.5.

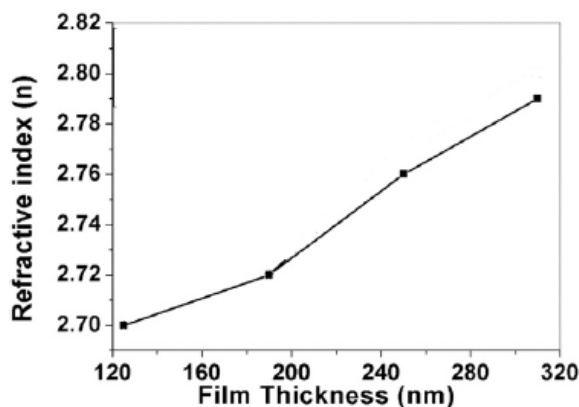


Figure I.5 : Variation de l'indice de réfraction de couches minces de CuO élaborées par la méthode SILAR avec différentes épaisseurs [14].

La structure de la bande optique et les transitions optiques sont affectées par la présence d'états localisés dans la bande interdite caractérisés par une queue de bande. Cette largeur de queue est communément appelée queue d'Urbach ou désordre dans le réseau de films (E_{00}). Fondamentalement, l'énergie d'Urbach dépend du désordre statique et induit et de la température de dépôt. Mugwanga et al. [24] ont déposé des films minces de CuO préparés par pulvérisation cathodique magnétron réactive et ont rapporté que les valeurs de désordre sont comprises entre 60 et 192 meV pour différents débits d'oxygène variant de 5 à 22.5 (Sccm) lors de la croissance des films. Ravichandran et al. [25] ont observé une diminution du désordre de 533 à 470 meV pour les couches minces de CuO telles que déposées par la méthode SILAR et pour les couches minces de CuO recuites à 450 °C, respectivement.

I.3.5. Propriétés électriques

On pense que CuO est intrinsèquement un semi-conducteur de type p, en raison de la présence de lacunes de cuivre en tant qu'accepteurs responsables de la conduction des trous. Les propriétés électriques du CuO pur sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants, comme les lacunes de cuivre et/ou d'oxygène. Il est bien connu que les lacunes de cuivre sont les défauts les plus dominants dans un oxyde cuivrique non stœchiométrique en raison de la volatilité du cuivre. En fait, les lacunes de cuivre donnent lieu à des niveaux d'accepteur peu profond juste au-dessus de la bande de valence, ce qui conduit à un comportement de type p [14].

Plusieurs études expérimentales ont été menées dans le but d'étudier l'influence des techniques de dépôt et des conditions sur les propriétés électriques des couches minces de CuO. La résistivité électrique à l'obscurité rapportée des couches minces de CuO varie de 10 à

10^8 ($\Omega\cdot\text{cm}$), selon le mode de préparation. Pour la concentration en porteurs libres mesurée et la variation de la mobilité des trous est comprise entre 10^{10} et 10^{16} cm^{-3} et 10 et 100 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), respectivement [14].

En fait, tout changement structurel dans les couches minces modifie leurs propriétés électriques. Ces changements comprennent le changement de phase, le dopage, l'agrandissement de la taille des cristallites, les joints de grains et la déviation de stœchiométrie. Ces variations modifient le nombre de porteurs de charge, leur mobilité et le mécanisme de transport qui affectent directement la résistance des films. L'influence des paramètres de dépôt sur la résistivité est indirectement due à l'influence de ces paramètres sur la stœchiométrie des films et la structure de cristallinité. Les films stœchiométriques ont une plus grande résistivité. Il est probable que le cas où une faible résistivité a été rapportée puisse s'expliquer par la non-stœchiométrie. Alors qu'il a été constaté que plus la taille des grains des films est grande, plus la résistivité du matériau est faible.

Dans le tableau I.7 suivant, nous présentons une brève revue de certains résultats expérimentaux liés aux propriétés électriques des couches minces de CuO déposées avec diverses méthodes de dépôt. Pour les films minces de CuO préparés par la méthode sol-gel, Dhanasekaran et al. [22] ont rapporté une résistivité inférieure égale à 10^2 ($\Omega\cdot\text{cm}$) par rapport à d'autres techniques telles que l'oxydation thermique et la pulvérisation RF. La résistivité des films de CuO pulvérisés préparés par Ooi et al. [11] a augmenté avec l'augmentation du rapport d'oxygène dans la chambre de dépôt. La résistivité la plus faible est mesurée pour le film CuO déposé à 10% de pourcentage d'oxygène, elle était principalement due au film Curich CuO obtenu. Alors que pour un taux d'oxygène plus élevé (50%), les films minces déposés étaient plus résistifs en raison des films riches en O obtenus. Cette variation s'explique par l'évolution de la composition des films déposés et la présence de lacunes de cuivre ou d'oxygène qui jouent un rôle important dans la conductivité des films.

De plus, il a été montré que la température de recuit améliore la conductivité des films. L'effet de la température de recuit sur les propriétés électriques a été porté par Saravanan et al. [19], ils ont trouvé que la résistivité est réduite d'un ordre de grandeur avec l'augmentation de la température de recuit de 523 à 723 K.

Méthode de dépôt	Paramètre d'élaboration	Résistivité, ($\Omega.cm$)
Sputtering RF	Pourcentage d'oxygène (%)	
	10	0.001×10^3
	20	0.130×10^3
	30	0.700×10^3
	40	1×10^3
	50	2.500×10^3
Sol- gel	Température de recuit	
	400-650 °C	127-371
Spray pyrolyse	Concentration des précurseurs	
	0.15	1.56×10^4
	0.20	2.57×10^3
Oxydation thermique	Température de recuit	
	300 °C	2.7×10^5
	400 °C	2×10^5
	500 °C	6.8×10^4
	550 °C	4.8×10^4

Tableau I.7 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par diverses méthodes de dépôt [14].

Dans le tableau I.8 nous avons reporté les propriétés électriques de couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse pour différents paramètres. De nombreuses investigations expérimentales ont montré que la résistivité des films de CuO diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Pour les films minces de CuO déposés par spray, Gopalakrishna et al. [16] ont rapporté une diminution de la résistivité à l'obscurité de 10^4 ($\Omega.cm$) à 50 ($\Omega.cm$) et une augmentation de la concentration en porteurs (n) de quatre ordres de grandeur de 9×10^{11} à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avec l'augmentation de la température du substrat de 250 à 350 °C, ils ont expliqué ce comportement par l'amélioration des films cristallins à une température de substrat plus élevée, comme l'a conclu leur analyse DRX. Il a également été rapporté que la résistivité du film augmente avec la concentration du précurseur, comme l'ont souligné Saravanakannan et al. [19]. Au contraire, Shabu et al. [18] ont conclu que la résistivité des films de CuO est améliorée avec l'augmentation de la concentration molaire du précurseur.

Méthode de dépôt	Paramètres	ρ , ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n , (cm^{-3})	M	E_a , (eV)
Spray pyrolyse	Température des substrats				
	250 °C	101.5×10^2	0.91×10^{12}	-	0.173
	300 °C	7.3×10^2	1.27×10^{12}	-	0.152
	350 °C	0.5×10^2	3.92×10^{12}	-	0.065
	Températures de recuit				
	523 K	1.10×10^6	-	-	-
	623 K	1.39×10^5	-	-	-
	723 K	1.14×10^5	-	-	-
	Concentration des précurseurs				
	0.1 mol/l	0.18×10^4	4.2×10^{14}	2.25×10^3	-
	0.15 mol/l	0.69×10^4	3.6×10^{14}	2.16×10^3	-
	0.2 mol/l	1.70×10^4	1.5×10^{14}	1.19×10^3	-

Tableau I.8 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse pour différents paramètres [14].

I.4. Applications des couches minces de CuO

CuO est un matériau prometteur pour diverses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, de sa production à faible coût, de sa bonne stabilité thermique et de ses propriétés électrochimiques.

Cette propriété combinée permet aux couches minces de CuO d'être un candidat sérieux pour plusieurs applications à savoir : les supraconducteurs à haute température, les cellules solaires, les capteurs de gaz, les supports de stockage magnétiques, les varistances et catalyseur, activité antimicrobienne, cellule photo-électrochimique et batteries Li.

I.4.1. Cellules photo-électrochimiques (PEC)

La recherche sur les cellules photo-électrochimiques (PEC), en particulier leur utilisation dans la conversion de l'énergie solaire, a pris de l'importance au cours des dernières décennies. Les cellules PEC convertissent l'énergie solaire en énergie chimique stockable sous forme d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau. La photo-électrode dans la cellule PEC doit

être chimiquement stable et doit avoir une bande interdite optimale (1.4 eV) pour absorber efficacement le maximum de rayonnements solaires. Pour cette raison, l'oxyde cuivrique (CuO) a été étudié comme photo-électrodes alternatives. L'évolution chronologique des cellules PEC pour CuO est regroupée dans le tableau I.10. Comme on peut le déduire du tableau, la technique de dépôt de couches minces de CuO et le type de croissance de la nanostructure de CuO ont un effet important sur les valeurs de photo-courant. Le meilleur rendement photo-courant égal à 12% a été trouvé par Kargar et al. [26] pour le nanofil à hétérojonction ZnO/CuO.

Méthode de préparation	J, (mA/cm ²)	ηc (%)
Spray pyrolyse Nanoparticules de CuO dopées au Li	1.69	1.3
Oxydation thermique Nanofil de jonction ZnO/CuO	-	12
Oxydation thermique Nanofils de CuO	0.75	-
Dépôt chimique en phase vapeur Films de nanobilles de CuO	0.13	-

Tableau I.9 : Évolution chronologique du photo-courant pour les cellules PEC à base de CuO [14].

I.4.2. Cellules solaires

Les cellules solaires à couches minces sont un empilement de différentes couches de divers matériaux. En général, la cellule solaire à couche mince est composée d'oxyde conducteur transparent (TCO) pour attirer le courant vers le circuit externe, une couche tampon (type n) pour créer la jonction avec la couche absorbante (type p) et la couche de contact métallique comme fond électrode.

En outre, l'abondance naturelle de ses constituants, le faible coût de fabrication, sa stabilité et sa nature non toxique, le film mince de CuO est un candidat potentiel comme couche absorbante en raison de sa conduction de type p, de sa bande interdite directe supérieure à 1.4 eV qui correspond au spectre solaire et coefficient d'absorption élevé dans le visible. L'efficacité de conversion théorique maximale des cellules solaires à base de CuO est d'environ 31 % [14]. De nombreux efforts ont été concentrés pour fabriquer des cellules

solaires utilisant un oxyde cuivrique (voir la figure I.6) comme couche active prometteuse en utilisant diverses techniques de dépôt telles que : l'électrodéposition, la pulvérisation RF, le Sol-gel et l'évaporation plasma.

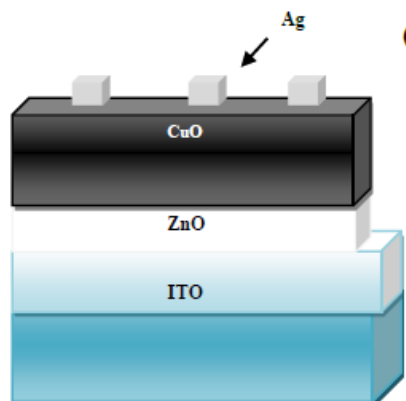


Figure I.6 : Coupe transversale de cellules solaires à couches minces verre/ITO/ZnO/CuO.

Certaines caractéristiques des cellules solaires à base de CuO sont listées dans le tableau I.11. Comme on peut le voir sur ce tableau, les caractéristiques des cellules solaires à base de CuO sont fortement liées aux techniques de dépôt. Par exemple : Kidowaki et al. [27] ont préparé des cellules solaires Verre/ITO/CuO/ZnO/Al par technique d'électrodéposition, ils ont enregistré un faible rendement de conversion de $1.1 \times 10^{-4}\%$. Cependant les mêmes cellules solaires ont été élaborées avec la pulvérisation cathodique, ils ont trouvé que le rendement est égal à $2 \times 10^{-3}\%$. La différence de performance photovoltaïque de ces deux cellules solaires est probablement due à la différence de formation des interfaces lors de l'élaboration. Les cellules solaires déposées avec la technique d'électrodéposition montrent une densité de défauts plus élevée à l'interface ZnO/CuO, la présence de ces défauts affecte largement l'efficacité des cellules solaires.

L'efficacité des cellules solaires est également affectée par le type de couche de fenêtre utilisée, telle que : ZnO, Cu₂O, ZnO:Sn et C₆₀. De nombreuses études visent à améliorer l'efficacité des cellules solaires en contrôlant les propriétés optiques et chimiques de la couche tampon. Des efforts sont également à l'étude pour produire une couche de fenêtre en beurre pour les cellules solaires à base de CuO. Omayio et al. [28] ont fabriqué une cellule solaire à hétérojonction p-CuO/n-ZnO:Sn en utilisant un système de revêtement sous vide, ils ont trouvé une efficacité solaire de conversion égale à 0.232%. Ils ont démontré que la couche tampon de ZnO dopée au Sn améliore l'efficacité des cellules solaires.

L'effet du matériau de contact métallique sur la caractéristique photovoltaïque de la cellule solaire p-CuO/n-Si fabriquée par la technique de pulvérisation RF a également été rapporté [29]. Ils ont conclu que pour les cellules solaires à base de CuO, l'utilisation de cuivre (Cu) comme contact avant atteignait un rendement de conversion de 0.1%. Cependant, l'utilisation de l'aluminium (Al) comme contact avant améliore l'efficacité de la cellule à 1.3%. De plus, l'utilisation de Cu comme couche intermédiaire entre le contact Al et la couche CuO améliore considérablement l'efficacité de la cellule.

Hétérojonction	Voc (mV)	Isc (mA)	FF (%)	η (%)
CuO/Si Couche mince	200	0.073	24	9.7×10^{-3}
CuO/ZnO:Sn Couche mince	480	1.82	0.63	0.232
CuO/C ₆₀ Couche mince	0.24	0.067	0.25	2.3×10^{-4}
CuO/Cu ₂ O Couche mince	210	0.310	0.26	0.02

Tableau I.10 : Paramètres PV de différentes cellules solaires à base de CuO [14], avec **FF** : facture de forme, **η** : rendement, **Isc** : courant de saturation et **Voc** : tension à circuit ouvert.

I.4.3. Capteur de gaz

Depuis 1962, on sait que l'absorption ou la désorption d'un gaz sur une surface d'oxyde métallique peut altérer sa conductivité. Ce phénomène a été démontré pour la première fois dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Les progrès des méthodes de fabrication ont permis la production de capteurs de gaz à faible coût avec une sensibilité et une fiabilité améliorées.

De nombreux oxydes métalliques conviennent à la détection de gaz combustibles, réducteurs ou oxydants par des mesures conductrices. Dans la figure I.7, nous avons représenté les matériaux oxyde métallique les plus utilisés pour les applications de détection de gaz.

Comme on peut le voir, plusieurs oxydes métalliques sont utilisés avec succès comme couche sensible pour les capteurs de gaz tels que : ZnO, In₂O₃, WO₃, TiO₂, MgO, SnO₂ et Mn₂O₃. Cependant, à ce jour, la plupart des efforts dans les domaines des capteurs de gaz à

oxyde métallique ont été consacrés aux semi-conducteurs de type n, tandis que les propriétés de détection des semi-conducteurs à oxyde métallique de type p ont à peine été étudiées parmi ces oxydes cuivriques (CuO).

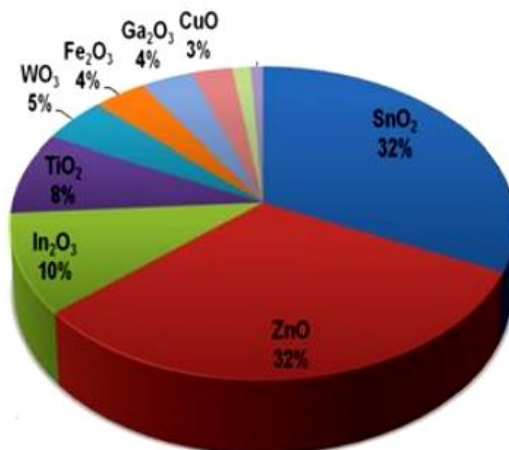


Figure I.7 : Top 10 des matériaux oxyde métallique utilisés pour les applications de capteurs de gaz dans les publications depuis 2002 [14].

Capteur et méthode de fabrication	Détection de gaz	Sensibilité, (%)	Temps de réponse, (s)
Spray pyrolyse CuO	Éthanol 2500 ppm	29	247
	Méthanol 2500 ppm	15	235
	H ₂ S 100 ppm	80	2
Sputtering RF CuO	NO ₂ 200 ppm	26	6
Sol-gel CuO	H ₂ S 100 ppm	24	25
RF sputtering CuO-Cu _x Fe _{3-x} O ₄	CO 500 ppm	90	1260

Tableau I.11 : Performances des capteurs de gaz à base de CuO fabriqués par diverses techniques de dépôt et pour diverses détections de gaz [14].

Des couches minces de CuO ont été utilisées pour détecter les gaz toxiques, inflammables et polluants tels que : NO₂, CO, H₂, CO₂, NH₃ et H₂S [14]. De plus, ils ont également été testés pour les capteurs de vapeurs organiques, y compris : les vapeurs d'éthanol, de méthanol et d'acétone. Les performances du capteur de gaz à base de CuO

fabriqué par diverses techniques de dépôt et pour divers gaz sont résumées dans le tableau I.12.

De nombreuses méthodes de fabrication ont été utilisées pour la production de capteurs de gaz à base de CuO. Les facteurs qui doivent être pris en compte lors du choix de la technique de production sont la pureté des films, la morphologie de surface (une surface très rugueuse augmente la surface spécifique donnant une sensibilité plus élevée), la fiabilité et la reproductibilité. Un capteur chimique idéal doit posséder une sensibilité, une plage dynamique, une sélectivité et une stabilité élevées ; faibles limites de détection ; température de fonctionnement inférieure, temps de réponse ; et longue durée de vie.

I.4.4. Autres applications

Les couches minces d'oxyde cuivrique (CuO) ont fait partie intégrante de la construction de matériaux supraconducteurs à haute température. Les supraconducteurs à couches minces à base de CuO ont montré une capacité supraconductrice au-dessus de la température de l'azote liquide. De nombreux rapports et recherches sont en cours pour améliorer encore les supraconducteurs à haute température à base de CuO. Les films minces de CuO ont été explorés par certains chercheurs en ce qui concerne leur nature antimicrobienne et se sont avérés tout à fait applicables dans ce domaine.

Le fluide caloporteur thermique joue un rôle essentiel dans diverses applications industrielles. Les liquides traditionnels tels que l'eau, l'huile et l'éthylène glycol sont par nature de mauvais fluides caloporteurs. Par conséquent, une tentative d'amélioration de leur capacité de transfert de chaleur ou conductivité thermique est un sujet d'intérêt industriel actuel. Des nanoparticules ont été dispersées dans ces fluides (nanofluides) et il a été démontré qu'elles améliorent sérieusement la conductivité thermique de ces liquides.

Bien que jusqu'à présent la majorité des nanoparticules qui ont été utilisées pour préparer des nanofluides soient de type métallique ou polymère ou composite. Récemment, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde métallique est apparue et s'est avérée assez efficace. L'oxyde cuivrique (CuO) a également été assez fréquemment exploré comme une option pour les matériaux nanofluides. Certains auteurs ont rapporté que l'ajout de 0.1% en volume de nanoparticules de CuO pourrait améliorer la conductivité thermique de l'eau jusqu'à 46% [14].

Les batteries Li-ion rechargeables ont été un composant principal de la ressource énergétique pour les ordinateurs portables et les appareils de télécommunication. Depuis un

certain temps, les chercheurs recherchent des remplacements appropriés pour les électrodes en graphite. Divers rapports confirment que les nanoparticules de CuO peuvent être utilisées comme matériau d'anode dans les batteries Li-ion avec une capacité élevée et une excellente rétention [19]. Ils ont rapporté que des électrodes constituées de couches minces d'oxyde métallique et de nanoparticules (MO, où M = Co, Ni, Cu ou Fe) ont démontré des capacités électrochimiques de 700 mAhg^{-1} , avec une rétention de capacité de 100% jusqu'à 100 cycles et un taux de recharge élevée.

Des batteries Li/CuO ont déjà été commercialisées. Les avantages de ce système sont une capacité volumique importante (4260 Ah/l pour le CuO seul), un bon rendement surtout à faible taux de décharge, une très bonne capacité de stockage (5% de perte de capacité seulement après 10 ans de stockage à température ambiante) et une utilisation possible à des températures élevées (jusqu'à 150 °C).

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les couches minces de CuO, leurs propriétés structurale, optique et électrique. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer de ces couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre. En fin de ce chapitre, une recherche sur l'intérêt technologique de CuO et ces applications a été introduite.

Références du chapitre I

- [1] E.H. Nicollian, J.R Brews, "MOS Physics and Technology". Wiley, New York (1982).
- [2] A.S. Grove "Physics and Technology of Semiconductor Devices" Wiley, New York (1967).
- [3] F.J. Arregui. "Sensors Based on Nanostructured Materials" Berlin Springer (2008).
- [4] S. M. Wilhelm, Y. Tananizawa, and N. Hachemn, Corrosion Science, 22 (1982)791.
- [5] L.S. Huang, S.G. Yanga, T. Lia, B.X. Gua, Y.W. Dua, Y.N. Lub, S.Z. Shit, J. Cryst. Growth 260 (2004)130.
- [6] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, , Mater. Chem. Phys. 111 (2009) 351.
- [7] K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, B. Ghosh, Thin Solid Films 213 (1992) 226.
- [8] B. Balamurugan, B.R. Mehta Thin solid films 396 (2001) 90.
- [9] E.R. Kari, K.S. Brown, Choi, Chem. Commun 23 (2006) 3311.
- [10] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 398.
- [11] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan Materials Chemistry and Physics 140 (2013) 243.
- [12] I.A. Ezenwa, Chem. Phys, 50 (2012) 41.
- [13] S. C. Ray, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307.
- [14] Meryem Lamri Zeggar, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, Thèse de Doctorat LMD, Université de Constantine 1, 2016.
- [15] I. Singha, R.K. Bedi Applied Surface Science 257 (2011)7592.
- [16] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, J Mater Sci: Mater Electron, 08 (2012) 667.
- [17] J. Morales, L. Sa'ncheza, F. Martí'nb, J.R. Ramos-Barradob, M. Sa'nchezb Thin Solid Films 474 (2005)133.
- [18] R. Shabu, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas Materials Research Bulletin 68 (2015) 1.
- [19] V. Saravanakannan, T. Radhakrishnan Mater. Res. Bull. 6 (2014) 306.
- [20] Y. Gu'lena, F. Bayansalb, B.S-ahinb, H.A.C- Etinkarab, H.S.Guderb Ceramics International 39 (2013) 6475.
- [21] Y. Akaltun Thin Solid Films 594 (2015) 30.

- [22] V. Dhanasekaran , T. Mahalingam, R. Chandramohan, Jin-Koo Rhee , J.P. Chu d Thin Solid Films 520 (2012) 6608.
- [23] Y. Akaltun Thin Solid Films 594 (2015) 30.
- [24] F.K Mugwang, P.K Karimi, W.K Njoroge, O Omayio and S.M Waita,Int .J. Thin Film Sci. Tec. 1 (2013) 15.
- [25] A. T Ravichandran, K Dhanabalan,, R Chandramohan,, A Vasuhi, and. N.Parameswaran, Thin Solid Films 21 (2014) 007.
- [26] J. Wu, Engineering and Applied Science 154 (2010) 233.
- [27] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama Journal of Physics: Conference Series 352 (2012) 12022.
- [28] E. O. Omayio, P. M. Karimi, W. K. Njoroge, F. K. Mugwanga Int. J. Thin Film Sci. Tec. 2 (2013) 25.
- [29] J.P. Kim, E. Sick Pak, T. Eun Hong, J.S.Bae, M. Gyu Ha, J. Sung Jin, E. D. Jeong , K. S. Hong Ceramic Processing Research 13 (2012) 96.

Chapitre II

**Méthode d'élaboration et
Techniques de Caractérisations**

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de l'oxyde de cuivre (CuO) non dopée et dopées Cobalt en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques de caractérisation tels que : structurelle (Spectroscopie Raman), optique (UV-visible) et électrique (l'effet Hall).

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal du technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaboré [1]. L'objectif de notre étude est la réalisation des dépôts à base de CuO homogènes et uniforme par l'utilisation de spray pyrolyse et voir l'effet de l'ajoute de dopage au Cobalt (Co) pour différents pourcentages sur la qualité des couches minces élaborées.

II.2.1. Préparation des solutions

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O CH ₃ OH CoCl ₂ H ₂ O
Concentration de la solution	0.2 mol/l
Substrat	Verre ordinaire
Température de substrat	450 °C
Débit de la solution	2 ml/min
Temps de dépôt	25 min
Débit de l'air	3 bar
Distance porte substrat-atomiseur	25 cm

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différents taux de dopage (2% Co, 4% Co et 6% Co), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂·H₂O) de masse 2.2 g et de méthanol (CH₃OH) avec une source de Cobalt

($\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}$) et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.2 mol/litre et le temps de dépôt égal à 25 min (voir le tableau II.1).

✚ Acétate de cuivre

Nom: Acétate de cuivre

Apparence : vert à bleu-vert

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

Masse molaire : 181.634 ± 0.008 g/mol

État physique : Solide

Température de fusion : 115 °C.

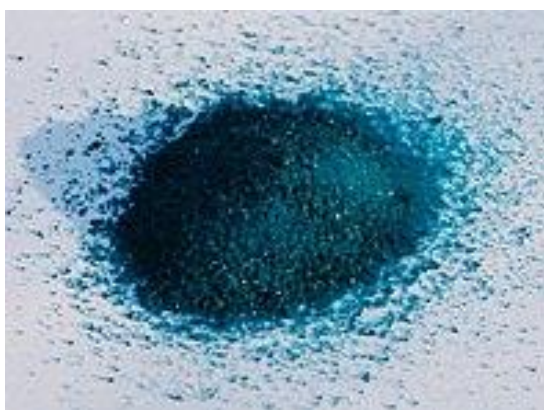


Figure II.1 : Image de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

✚ $\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}$: Chlorure de cobalt(II) hexahydraté



Figure II.2 : Image de $\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}$

II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

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

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

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

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.2.3. Technique de spray pyrolyse

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

✚ "Spray " est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (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.

Notre dispositif expérimental utilisé dans ce travail, pour l'élaboration de nos films est de type Holmarc présenté dans la figure suivante.

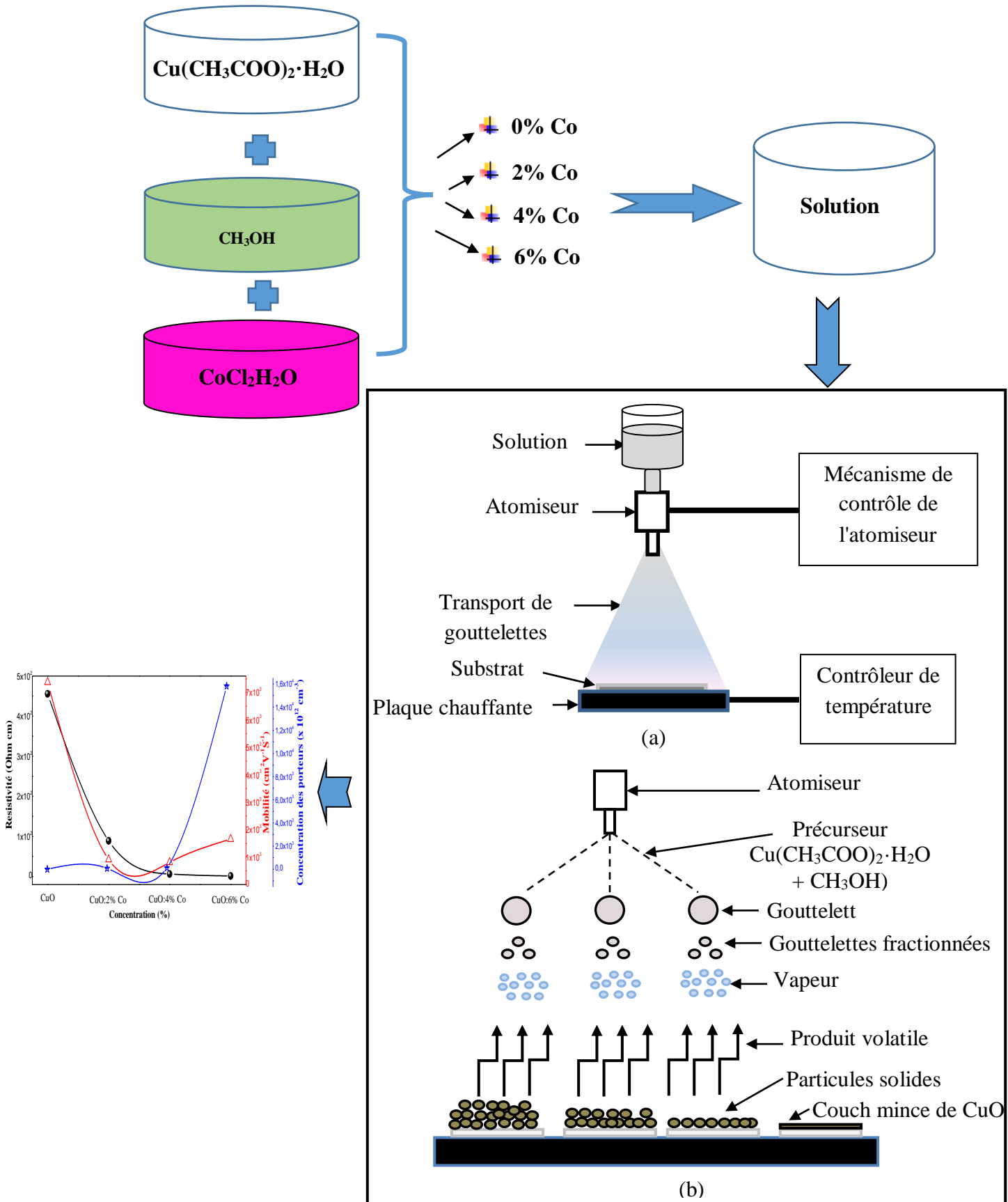


Figure II.3 : Diagramme schématique de (a) équipement de dépôt par spray pyrolyse et (b) principe d'élaboration.

Les principaux éléments du montage sont :

- **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.a. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [2]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.3).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [3].

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

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

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

- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

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

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

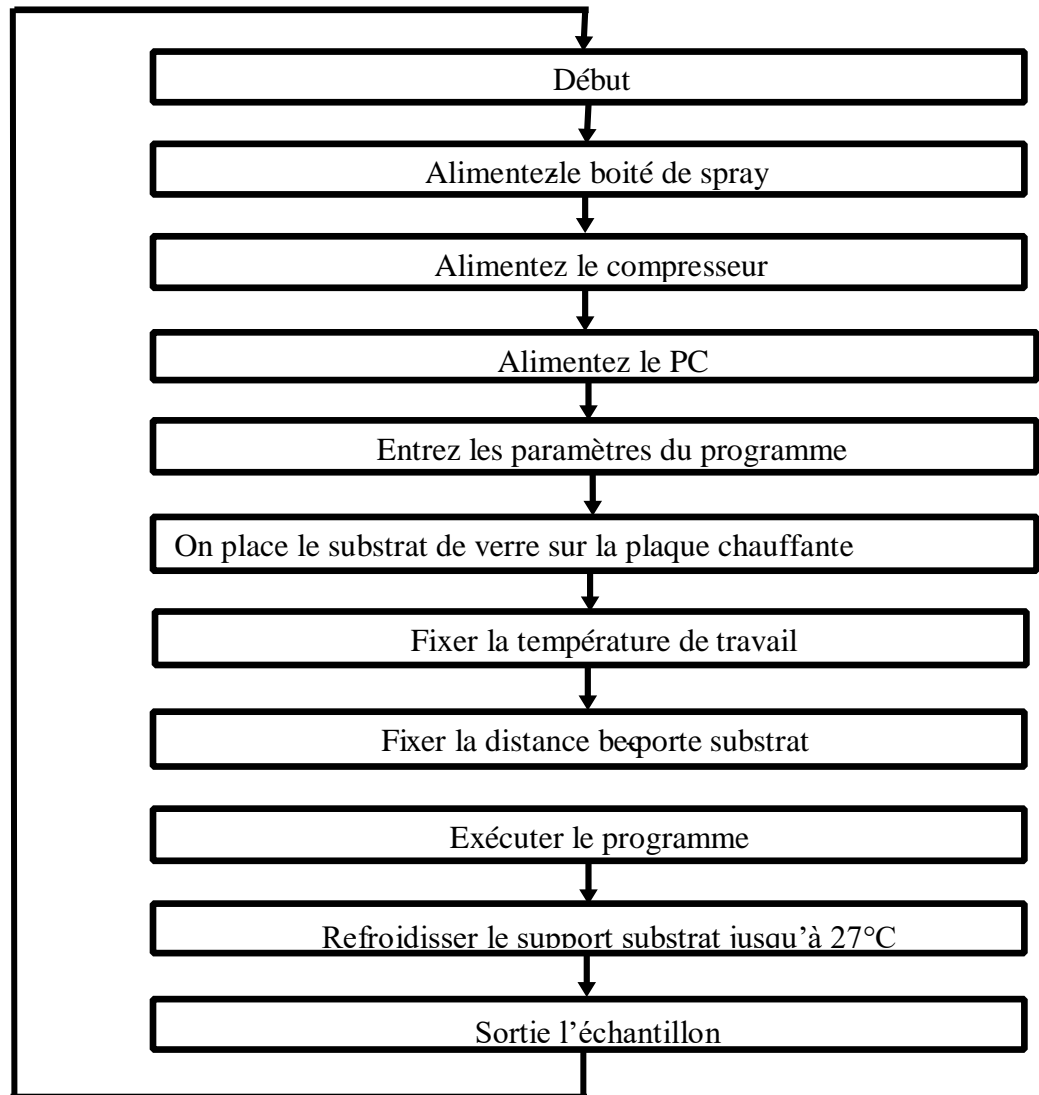


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.a. Spectroscopie Raman

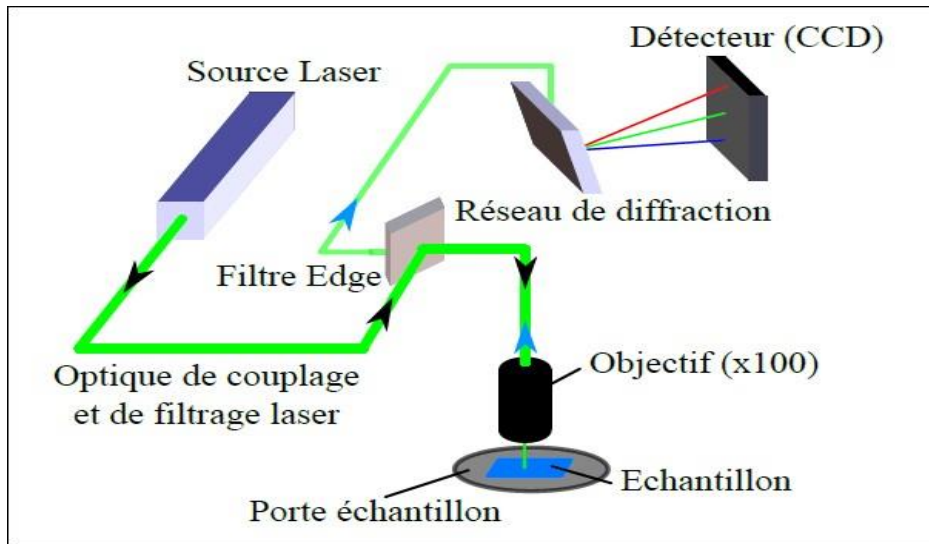


Figure II.5 : Schéma de principe de la spectroscopie Raman (LabRAM HR Jobin Yvon) [4].

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge / transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman (figure II.5). Ceci a donné beaucoup de points positifs [5]:

- L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.
- La possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité de collecter un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible à un nombre beaucoup plus grand de scientifiques

L'effet RAMAN est un phénomène physique de diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules mono ou poly-atomiques entraînant l'apparition de radiations de très faible intensité dont la fréquence est différente de celle de la radiation incidente. La différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé correspondant à une transition vibrationnelle, et est caractéristique de la nature chimique de la molécule excitée et par extension du matériau analysé [6] .

Sous l'effet de l'excitation des photons, la molécule diffuse la lumière qui est composée de deux types de rayonnement (figure II.6) :

- **Un rayonnement diffusé élastique** : la diffusion Rayleigh. Les photons incidents et

diffusés ont la même énergie.

- **Un rayonnement diffusé inélastique** : ce dernier se compose de deux types de contributions constituant l'effet Raman : la fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-v_v)$ pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences $(v \pm v)$ pour la diffusion Raman Anti-Stokes.

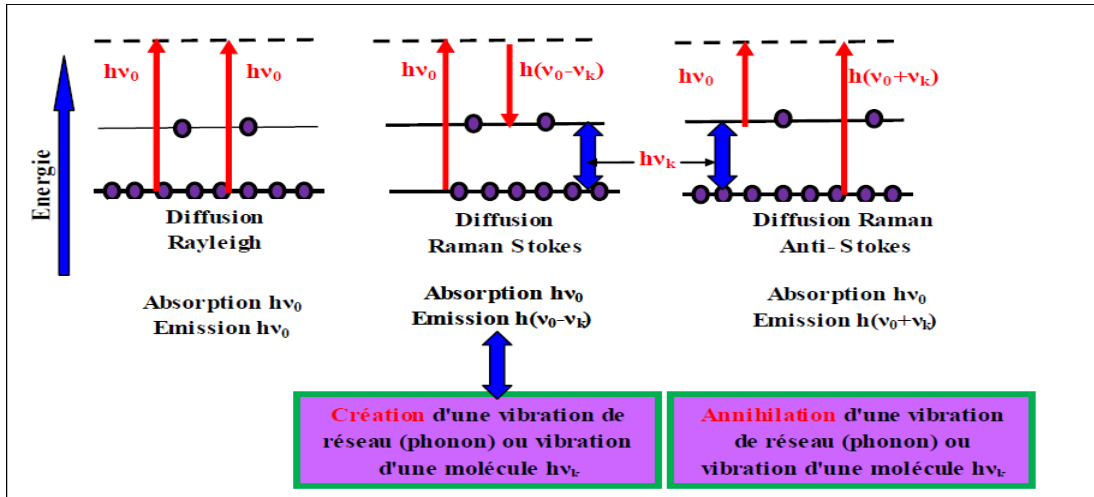


Figure II.6 : Représentation énergétique de la diffusion élastique (Rayleigh) et non-élastique (au centre : Stokes, et à droite: anti-Stokes) impliquant un seul mode de vibration [7] .

Lorsqu'il y a diffusion Raman, une partie ΔV de l'énergie $h\nu$ du photon incident est utilisée pour exciter un mode de vibration de la molécule tandis que l'autre partie est transportée par le photon diffusé. L'énergie de ce dernier est donc :

$$h\nu = h\nu' - \Delta V \quad \dots\dots\dots \quad \text{(II. 1)}$$

Les spectres Raman représentent le nombre de photons comptés à une énergie en $h\nu$ fonction de l'écart $h\nu - h\nu' = \Delta V$. La valeur $h\nu$ des photons issus de la diffusion

Rayleigh est prise comme origine. Il y aura des bandes de part et d'autre de cette valeur correspondant aux diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. La valeur de ΔV comptée positivement lorsque la molécule gagne de l'énergie est indépendante de l'énergie des photons incidents et donc du laser utilisé.

Cependant, les intensités de bandes et les autres paramètres dépendant de la longueur d'onde varieront avec le laser utilisé. Le spectre Raman est donc une représentation de bandes correspondant aux modes de vibration ou à des combinaisons de modes des molécules étudiées.

Ces modes de vibration sont caractérisés par l'énergie entre deux niveaux d'énergie. Cependant, les valeurs des énergies en J ou eV sont converties en unités liées aux propriétés

de la lumière comme les nombres d'onde (cm^{-1}) pour repérer les bandes sur l'axe des abscisses. L'intensité des bandes correspond à un nombre de photon à une énergie donnée. Comme la diffusion Raman Stokes est plus probable que la diffusion Raman anti-Stokes, les intensités des bandes ne seront pas les mêmes de part et d'autre de la bande correspondant à la diffusion Rayleigh [8].

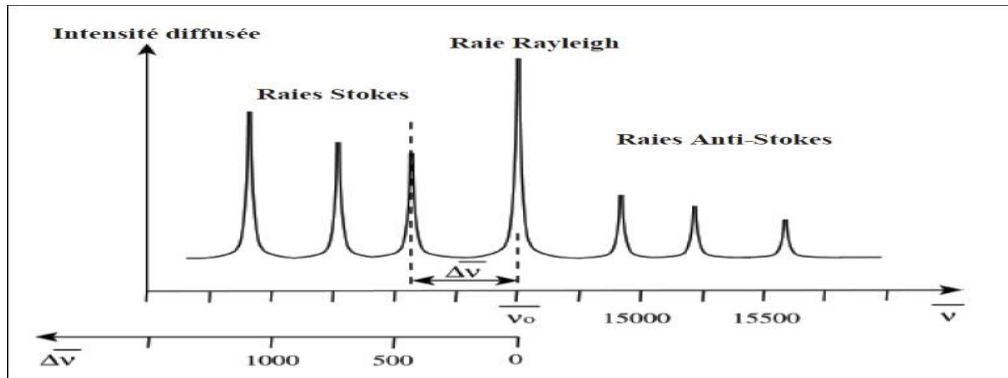


Figure II.7: Schéma d'un spectre Raman [8].

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé: si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh.

En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (figure II.6).

Le nombre d'onde est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots (II. 2)$$

Avec : $\bar{\nu}$ nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde de la radiation (cm)

ν : fréquence de la radiation (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide

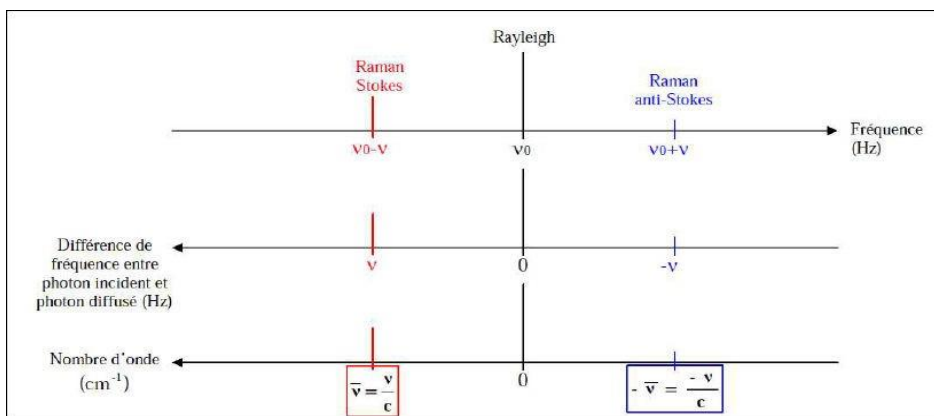


Figure II.8 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [9].

II.3.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

II.3.2.1. 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.9, 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 [10].

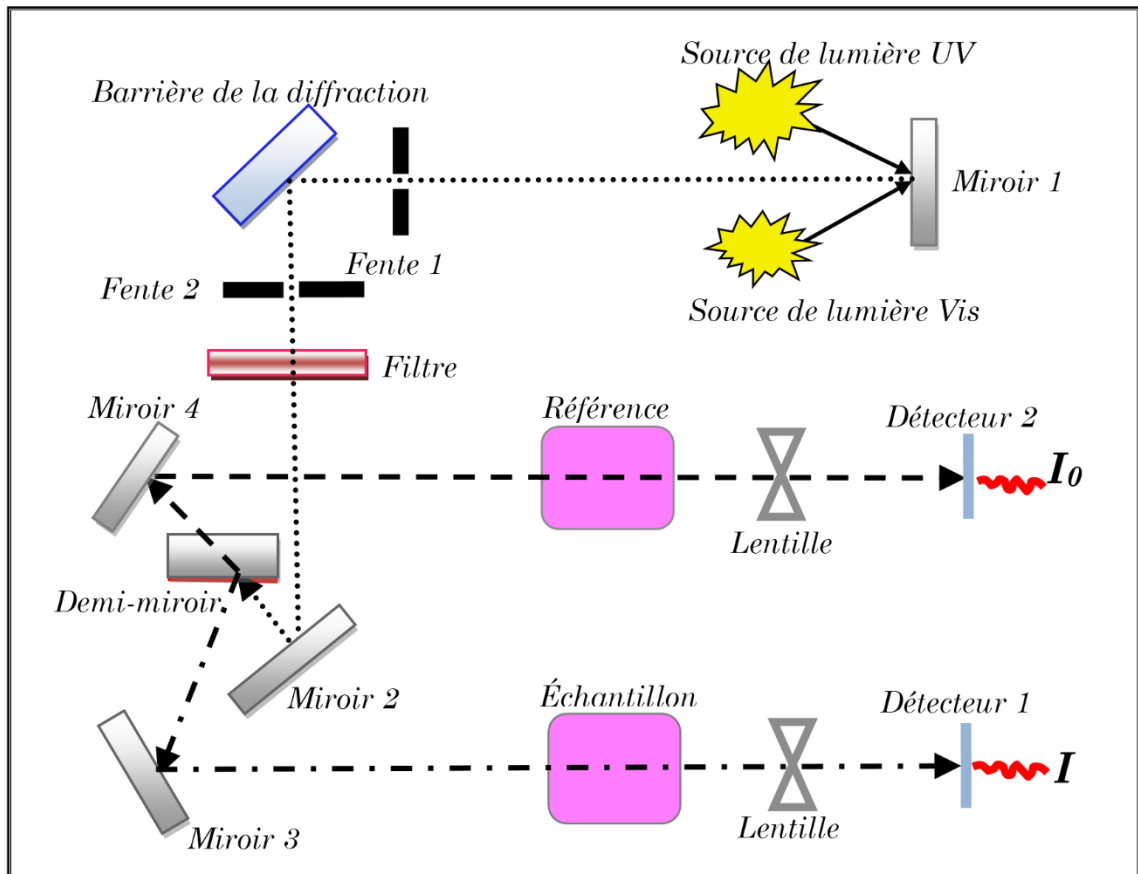


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [10].

II.3.2.a. Les spectres de transmittance

Le coefficient transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [11].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CuO non dopée et dopées Co, ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire (figure II.10). 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.

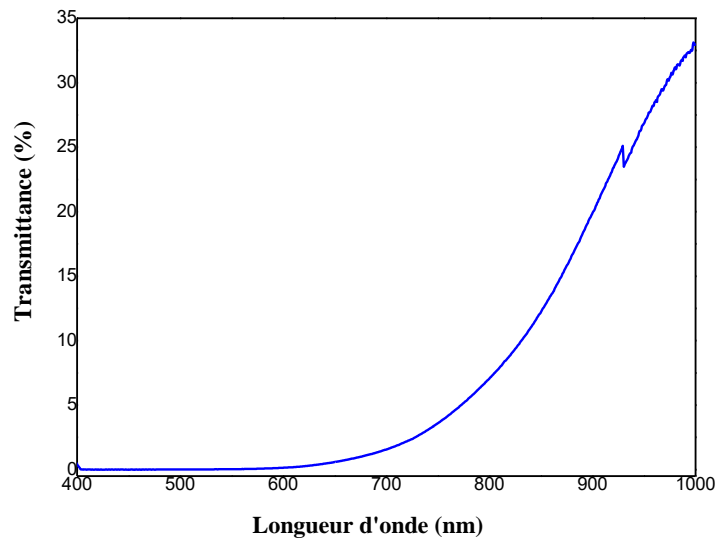


Figure II.10: Exemple d'un spectre de transmission d'une couche mince de CuO:4%Co.

b- 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 [1-3]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots (II.8)$$

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 [12].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (II.9)$$

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.

c- 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.

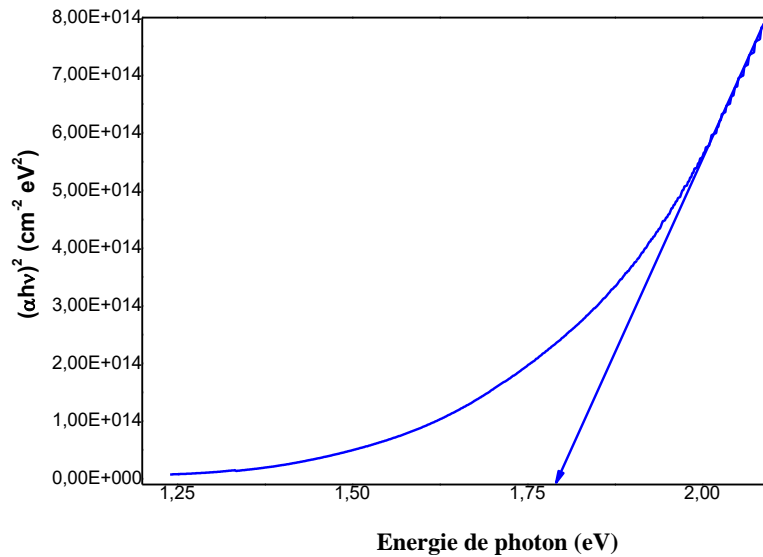


Figure II.11 : Méthode de détermination du gap optique.

d- 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.12). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer.

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.

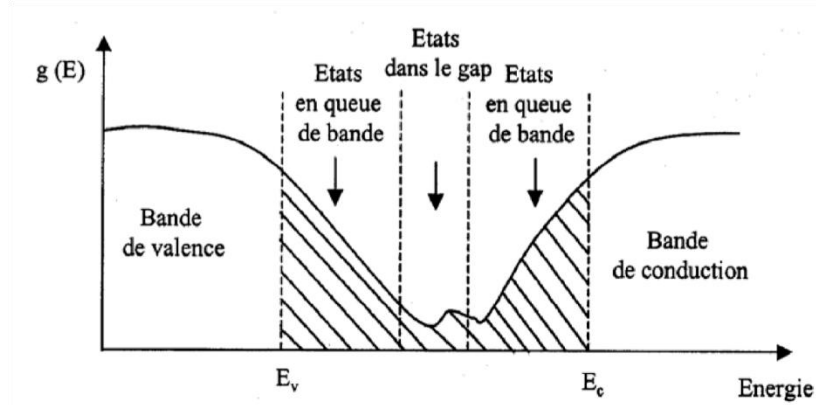


Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [13].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [14] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \dots\dots\dots (II.10)$$

Pour déterminer la valeur de E_0 ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_0} \dots\dots\dots (II. 11)$$

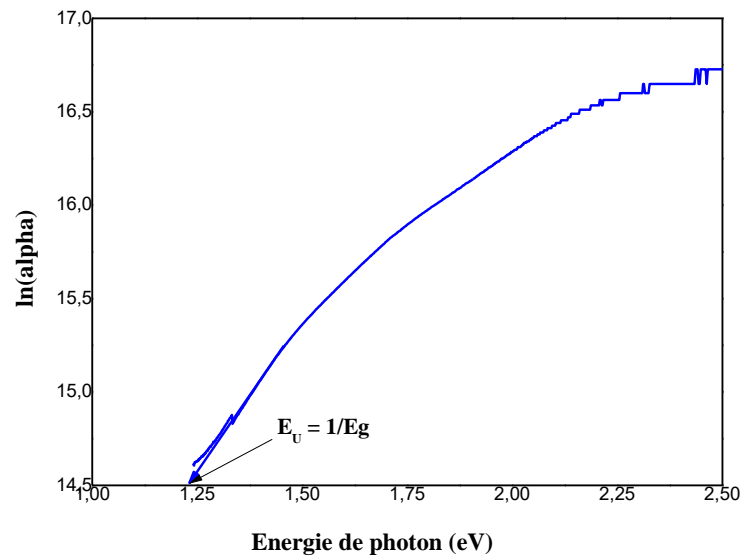


Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

II.3.3. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de CuO pur et dopées Cobalt sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés la conductivité électrique et l'énergie d'activation.

II.3.3.1 Technique de l'effet Hall :

L'effet hall est une technique de caractérisation électrique. Les mesures électriques de l'effet hall permettent de la résistivité, coefficient de hall, concentration de porteur et la mobilité.

Le principe de l'effet Hall repose sur deux forces. Force magnétique de Lorentz et force électrique de Hall dans un semi-conducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique [15].

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la figure. II.14.

Un courant I circule le long de l'axe X, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction Z. Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant selon la direction Y.

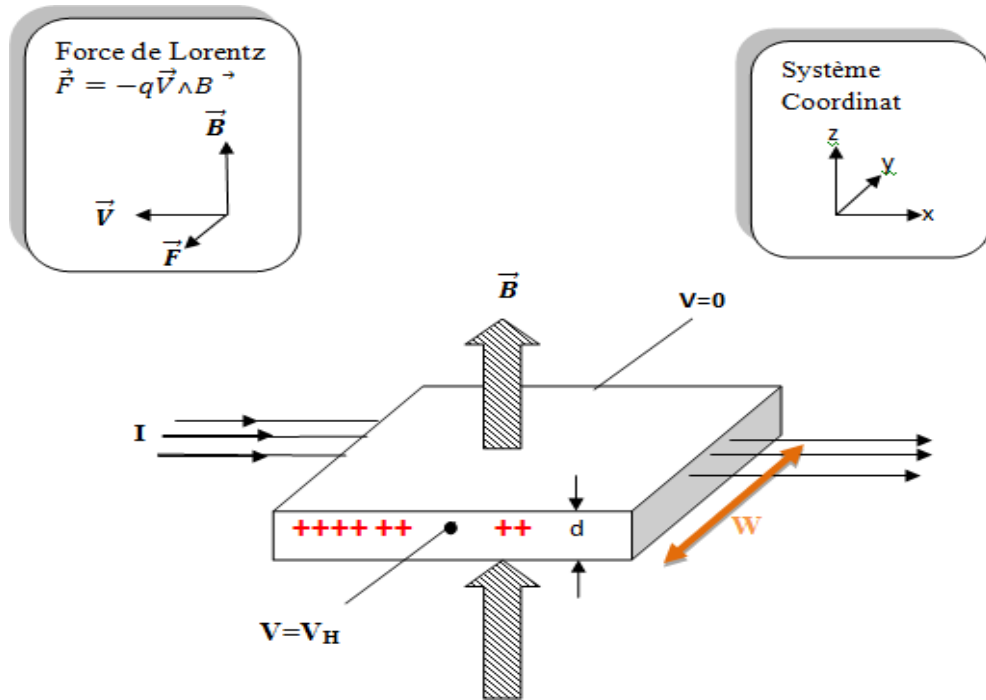


Figure.II.14 : Principe de l'effet Hall.

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad \dots\dots\dots \quad (\text{II. 12})$$

e : charge de l'électron.

N_H : la concentration des porteurs de charge.

La mesure de l'effet hall réalisé sur un système Ecopia HMS-3000 dans l'Université de Constantine 1. Ce dispositif est équipée d'un aimant produisant un champ de **0.55 T**.

L'appareil, utilisant un support pour échantillon de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques, est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de leur mobilité.

II.4. Conclusion :

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la méthode d'élaboration spray pyrolyse utilisé dans cette étude pour déposer des couches minces à base de CuO non dopée, dopées Cobalt (%Co), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisés pour caractériser nos films élaborés.

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.
- [02] 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.
- [03] 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.
- [04] Florent HILD, “Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d’oxydes d’étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)”, Thèse de Doctorat, Université DE LORRAINE, 2016.
- [05] Amira BOUHALI, “Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de plomb, de strontium et de lanthane”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [06] Lionel Sejourne, “Mise au point d’un système d’analyse par spectroscopie Raman en cellule blindée application au graphite nucléaire”, mémoire grade ingénieur, CNAM - Paris, 2012.
- [07] Medjnoun Kahina, “Etude et réalisation de semi-conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2015.
- [08] Melle Flavie Bondu, “Etude de la conformation d’adsorption de l’acide isonicotinique sur $\text{Au}\langle 111 \rangle$ par spectroscopie d’impédance-Raman et modulation de capacité”, Thèse de Doctorat, Université Pierre et marie curie, 2013.
- [09] <https://docplayer.fr/7065816-Spectroscopie-raman-i-applications.html>
- [10] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [11] MESROUK Mehdi, “Etude d’une électrode tri-couches à base de TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire organique”, mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [12] Daideche Khadidja, “Elaboration électrochimique des films minces de SnO_2 :effets des conditions d’électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université de Setif 1, 2018.
- [13] W. Daranféd, “Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [14] Noubel Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh, Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of $\text{ZnO}/8\%\text{F}/1\%\text{Co}/3\%\text{Mg}$ Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism*, 5 (2021) 873-880.

[15] Warda Daranfed, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5, pp. 01-04, 2019.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) non dopé et dopés cobalt déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. Le Raman pour l'étude de la structure. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'urbach, l'indice de réfraction et la porosité.

Enfin, la technique de l'effet Hall pour mesurer la résistivité électrique, la concentration des porteurs et la mobilité. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage 2%Co, 4 %Co et 6% Co sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films CuO.

III.2. Variation de l'épaisseur

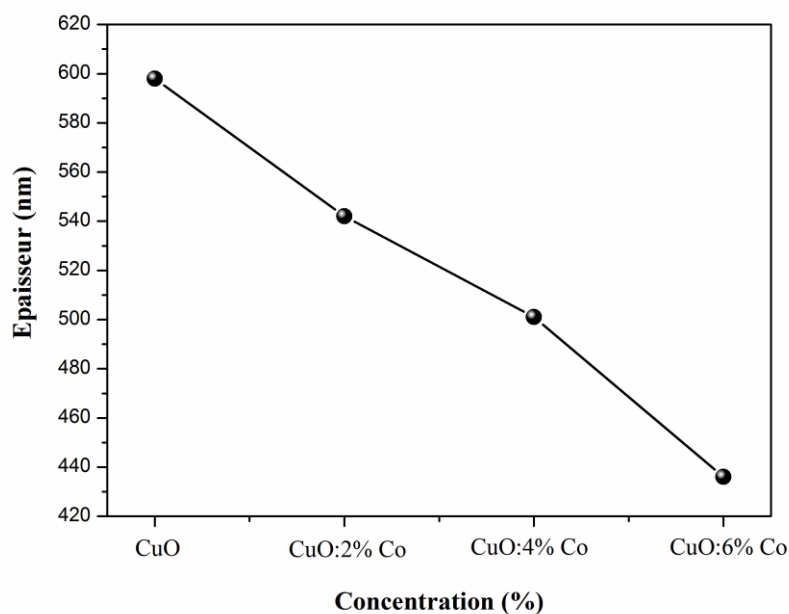


Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des films de CuO non dopé et dopés Co (2%, 4% et 6%).

Les valeurs d'épaisseur de couches minces de CuO non dopé et dopées cobalt en fonction du taux de dopage sont présentées sur la figure III.1. On observe d'après la figure précédente, une diminution de 559 nm jusqu'à 437 nm en fonction de l'ajoute de %Co.

III.3. Caractérisation structurale

En utilisant un spectromètre Raman, on a examiné la structure des films minces de CuO non dopé et dopés cobalt à une température de substrat = 400 °C élaborés par spray pyrolyse. Tous les tests ont été effectués avec une source laser de 633 nm à température ambiante. Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure III.2 ci- dessous.

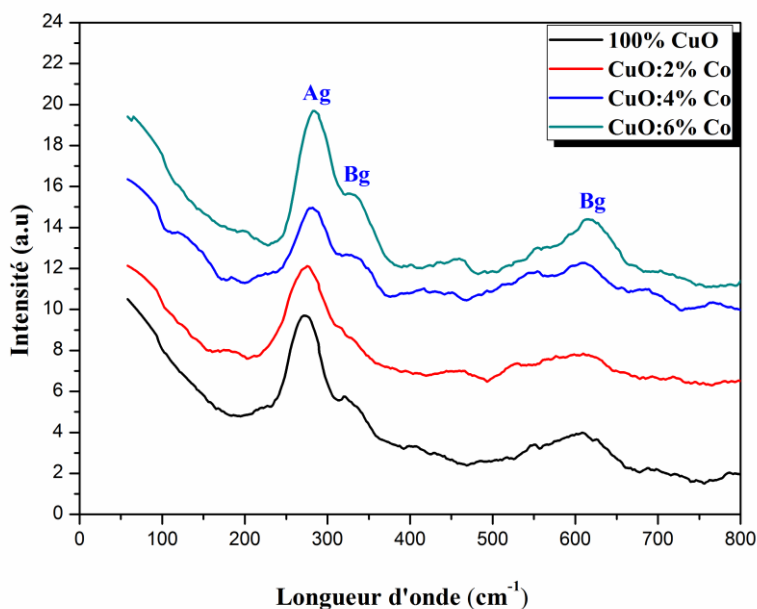


Figure III.2: Spectres Raman des couches minces de CuO non dopé et dopés Co (2%, 4% et 6%).

La figure III.2 montre les spectres Raman des films minces de CuO, CuO:2%Co, CuO:4%Co et CuO:6%Co. Le spectre Raman de chaque film élaboré par spray pyrolyse est composé de trois principaux modes de phonons (Ag et 2Bg) situés à 276.43, 322.63 et 601.43 cm⁻¹. Ces pics sont largement rapportés dans la littérature [1-3]. Ceci confirme la présence d'une seule phase CuO avec une structure monoclinique [1-3].

Dans la figure III.3 nous avons reporté la variation de l'intensité des modes Raman en fonction de la concentration en cobalt. Dans la plage de dopage étudiée, l'intensité des trois modes Raman augmente avec l'addition de Co. Cela peut être attribué à la diminution de

l'épaisseur des films avec l'ajoute de dopage au CuO. Lamri Zeggar et al. [1] ont étudié la variation des modes Raman dans des couches minces de CuO élaborés par la méthode spray pyrolyse en fonction de l'épaisseur en utilisant la spectroscopie Raman. Ils ont noté que la diminution de l'épaisseur entraîne une diminution de l'intensité des principaux modes Raman.

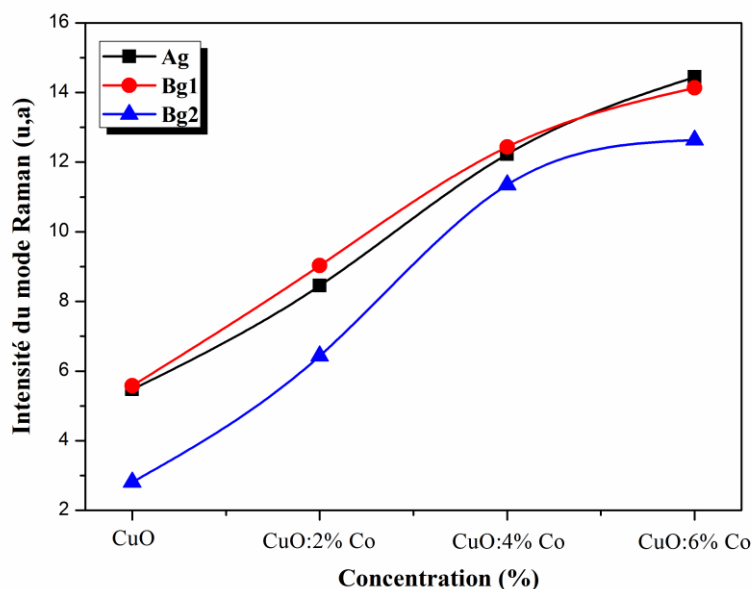


Figure III.3 : Variation de l'intensité des trois modes Raman de nos films élaborés.

Dans la figure III.4, nous avons rapporté le déplacement de la position du pic du mode Ag en fonction de dopage en cobalt. On peut remarquer suivant la figure III.4, que le pic Ag se déplace vers les faibles fréquences (décalage vers le rouge) avec l'ajoute des concentrations de cobalt entre 0% jusqu'à 6% aux l'oxyde de cuivre (CuO). La même variation est observée par Swamy et al. [4]. Ils ont trouvé une augmentation du décalage vers le rouge pour le mode Raman Ag, avec une diminution de la taille des cristallites (D) de 23 à 5 nm pour l'oxyde d'étain nanocristallite (TiO_2).

La diminution de la taille des cristallites provoque un décalage du nombre d'onde et un élargissement des pics Raman en raison du confinement des phonons. Cela a été observé pour de nombreux matériaux semi-conducteurs et oxydes de petite taille tels que : $(\text{MnZn})\text{F}_2$, CuO et TiO_2 [5-8]. De plus, le décalage des pics peut s'expliquer par le changement de morphologie des films de CuO après dopage aux ions Co [3].

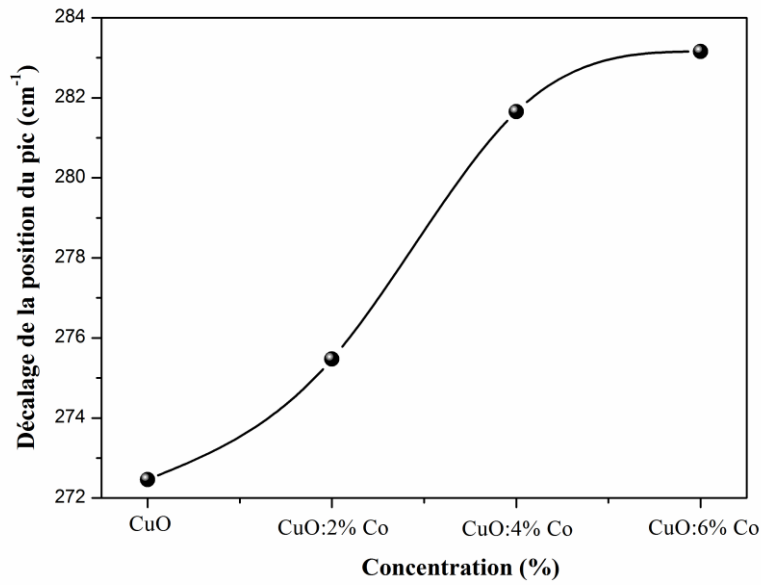


Figure III.4 : Variation du décalage de la position du pic pour les films de CuO non dopé et dopés en Co.

III.4. Caractérisation optiques

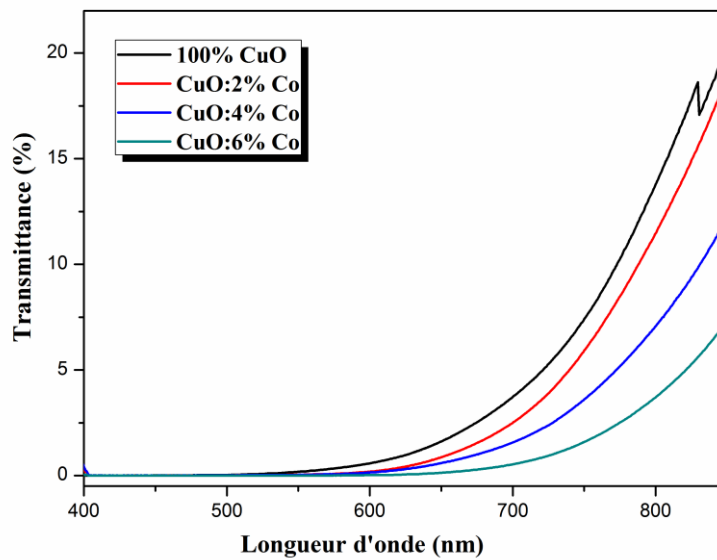


Figure III.5 : Spectres de transmission optique des films de CuO non dopé et dopés Co (2%, 4% et 6%).

Afin d'étudier l'influence du dopage au Co sur les propriétés optiques, la transmittance des films minces de CuO préparés ont été enregistrées dans la plage de 400 à 900 nm (Figure III.5).

Tous les films minces résultants ont montré une forte absorption dans la région visible (400 – 600 nm), qui a progressivement diminué dans la région infrarouge. Lorsque la concentration de Co augmente, l'absorption dans la région visible (la région de forte absorption) diminue légèrement, tandis que les films présentent plus d'absorption dans la région du proche infrarouge (région de faible absorption). D'après l'alittérature [9], l'augmentation du dopage au Co conduit à une réduction d'épaisseur (figure III.1). Par conséquent, une réduction de l'absorption dans la région visible pour les couches minces de CuO peut être logiquement attendue.

De plus, il est bien confirmé que l'absorption dans la région d'absorption faible est le résultat de défauts et d'impuretés, ce qui peut expliquer de manière adéquate l'augmentation de l'absorption dans la région du proche infrarouge avec l'augmentation de l'incorporation de Co. Le même comportement a été observé par d'autres travaux [10-11]. Néanmoins, le résultat démontre que l'oxyde de cuivre dopé cobalt était faisable pour l'absorption directe du rayonnement solaire dans les cellules solaires en couche mince.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 900$ nm, (%)	Epaisseur, (nm)
100% CuO	20.21	559
CuO :2%Co	18.87	542
CuO :4%Co	13.45	501
CuO :6%Co	7.34	437

Tableau III.1 : Valeurs maximum de la transmission pour $\lambda = 900$ nm des couches minces à base de CuO non dopé et dopés (2% Co, 4% Co et 6% Co).

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

La valeur de gap optique (bande interdite, E_g) des couches minces du CuO non dopé et dopés Cobalt est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des

couches minces. 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 [12-13].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(III.1)$$

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 indirect [14-15]. 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.6.

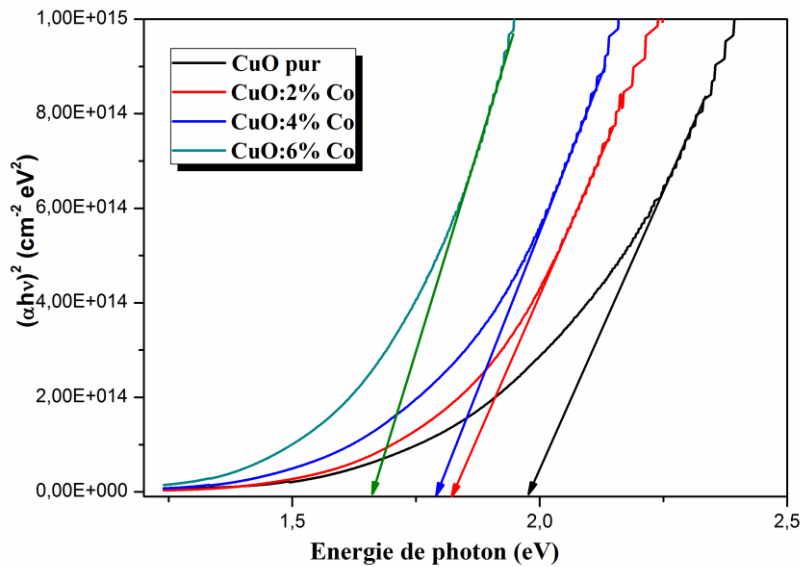


Figure III.6 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour CuO dopés par différentes concentrations de Co.

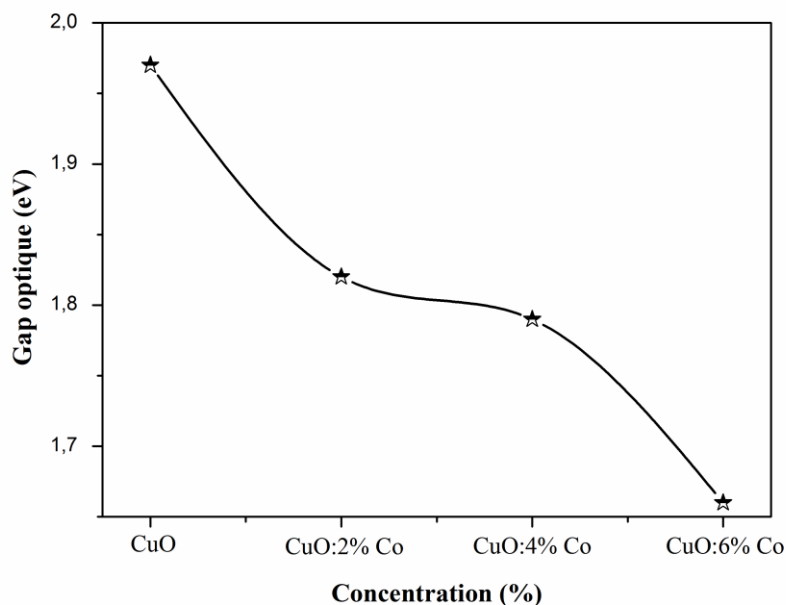


Figure III.7 : Variation du gap optique pour les couches minces de CuO dopées %Co.

La figure III.7 représente la variation du gap optique (E_g) de nos films. D'après la figure III.7, la valeur de E_g diminue avec le dopage en Co. Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau, suite à l'introduction d'impureté (dopage) qui a conduit à la création des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite des films élaborés. De plus, la diminution du gap optique est aperçue lors de l'insertion de Co dans la matrice du CuO, ceci peut être dû au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice. Ce phénomène est correspondant à l'augmentation du désordre introduit par le dopage en Co. Cependant, Dutta et al. [16] considèrent que la diminution de la bande interdite peut être liée à la tendance décroissante de la déformation, où cette dernière modifie l'espacement interatomique des semi-conducteurs qui affecte l'énergie du gap. De plus, la réduction de la bande optique peut résulter de la fusion de la bande d'impuretés avec la bande de conduction de CuO [17].

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 [18-19]. Donc, on peut calculer l'énergie d'Urbach des couches minces de l'oxyde de cuivre non dopé et dopées cobalt (2%, 4% et 6%) 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.8.

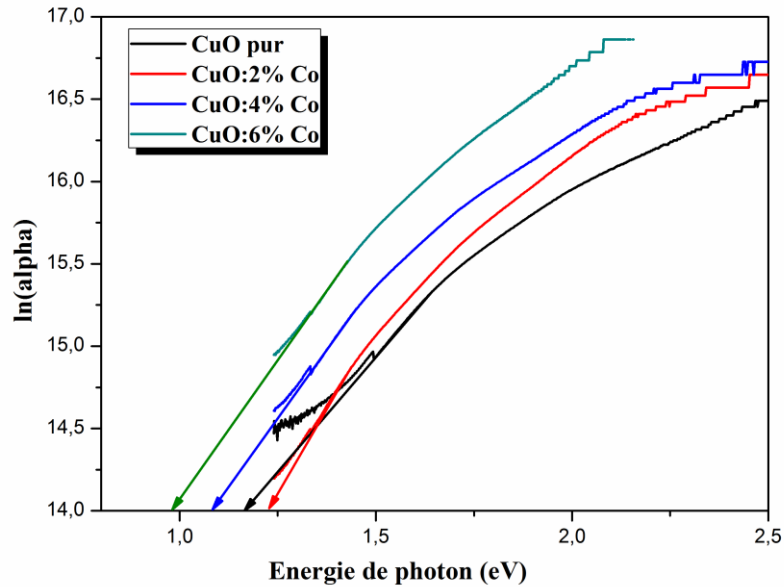


Figure III.8 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

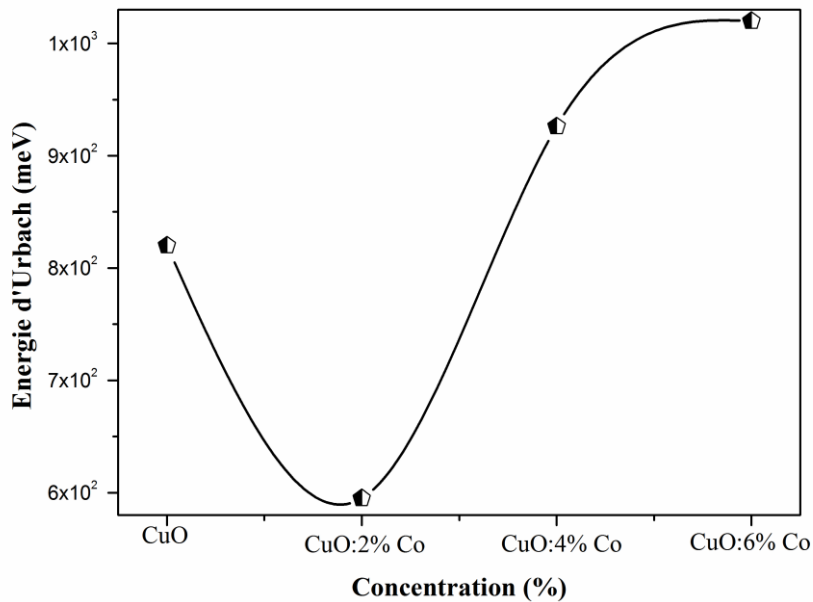


Figure III.9 : Variation de l'énergie d'Urbach de nos films.

La figure III.9 montre l'évolution de désordre des films de l'oxyde de cuivre (CuO) en fonction de taux de Co. D'après la figure III.9, on remarque une diminution de désordre avec

l'introduction de dopant en cobalt à 2% dans le réseau de CuO, d'une part. D'autre part, au-delà de 2%Co jusqu'à 6%Co on observe une augmentation pour l'énergie d'urbach.

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 cobalt (2%, 4% et 6%) 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 [20-21] :

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

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.2.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
100% CuO	1.97	2.722
CuO :2%Co	1.82	2.790
CuO :4%Co	1.79	2.804
CuO :6%Co	1.66	2.867

Tableau III.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de nos films.

D'après le tableau III.2 on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.722 et 2.867, 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. De plus, une augmentation de l'indice de réfraction avec l'ajoute de cobalt par rapport au CuO non dopé.

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 [22-23] :

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

Où $N = 2$.

Echantillon	Porosité
100% CuO	36.233
CuO :2%Co	38.676
CuO :4%Co	39.162
CuO :6%Co	41.289

Tableau III.3 : Les valeurs de l'indice de réfraction et de la porosité de nos films.

Les valeurs de porosité calculées de nos films élaborés sont présentées dans le tableau III.3. D'après le tableau III.3, on remarque une augmentation de la porosité de 36.233% (CuO pur) jusqu'à 41.289% (CuO:6%Co) d'une part. Ce comportement est dû à la variation de l'indice de réfraction des films élaborés.

III.5. Caractérisation électriques

La résistivité électrique (ρ) a été caractérisée au moyen de mesures à effet Hall afin de déterminer la concentration (n) et la mobilité des porteurs de charge (μ). Dans la figure III.10 nous avons montré la variation de la résistivité, de la mobilité des porteurs de charge et de la concentration des porteurs de charge des films CuO pur et dopés Co. Comme on peut le voir, la résistivité électrique diminue en fonction de la concentration en cobalt avec une diminution de la mobilité pour le film dopé 2%Co puis augmente pour les films dopés 4%Co et 6%Co. Dans la plage de la concentration de cobalt étudiée (2% jusqu'à 6%), la résistivité varie entre 455.8 jusqu'à 1.38 Ω .cm. Cela indique que la molarité affecte le transport électrique dans les couches minces de CuO. On note également que la concentration des porteurs de charge passe

de 1.857×10^{12} à $1.582 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La même observation a été trouvée par Haque Babu et al. [11]. Il est bien connu que la conductivité d'un semi-conducteur peut s'exprimer par :

$$\sigma = n \times \mu \times q \dots\dots\dots(III.4)$$

Où n est la concentration des porteurs libres, μ est la mobilité et q est la charge électronique élémentaire. D'après cette équation, la conductivité électrique (σ) dans le semi-conducteur est proportionnelle au produit de la concentration des porteurs et de la mobilité. L'augmentation de ces deux paramètres (n et μ) améliore la conductivité dans les films.

Comme on peut le voir, la conductivité électrique suit fidèlement l'évolution de la concentration des porteurs. Ceci indique clairement que la conductivité est plutôt contrôlée par la concentration des porteurs de charge que par leur mobilité [24]. Ainsi, ces films minces de l'oxyde de cuivre dopés cobalt ont une application réalisable dans la fabrication de dispositifs à jonction p-n [25].

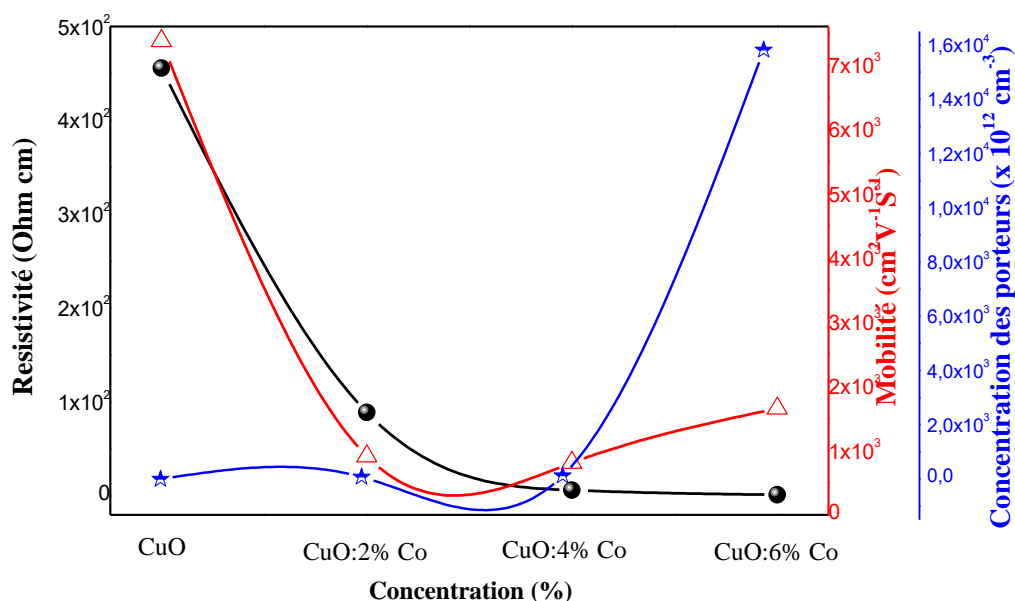


Figure III.10 : Variation de la résistivité (ρ), de la mobilité des porteurs de charge (μ) et de la concentration des porteurs de charge (n) des films CuO pur et dopés Co.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats trouvés à base des films de l'oxyde de cuivre (CuO) pur, dopés en cobalt (2%, 4% et 6%) élaborés par la technique spray pyrolyse, après nous avons caractérisés ces films sur le plan structural, optique et électrique.

L'analyse par Raman a confirmé que les couches minces déposées ont une structure monoclinique. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une diminution de la transparence des films élaborés avec une faible valeur de 7.34% pour le film CuO:6%Co. La caractérisation électrique montre que le dopage en cobalt améliore la conductivité électrique par la diminution de la résistivité de 455.8 Ω .cm pour le film de CuO non dopé jusqu'à 1.38 Ω .cm pour le film CuO:6%Co.

Références du chapitre III

- [1] M. Lamri Zeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar, Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 645–650.
- [2] D.P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza, Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave, *Journal of Alloys and Compounds*, 459 (2008) 537–542.
- [3] M. Chaudhary, M. Singh, A. Kumar, Prachi, Y.K. Gautam, A.K. Malik, Y. Kumar, B.P. Singh, Experimental investigation of Co and Fe-Doped CuO nanostructured electrode material for remarkable electrochemical performance, *Ceramics International* 47 (2021) 2094–2106.
- [4] V. Swamy, B. C. Muddle, Q. Dai, Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 163118.
- [5] K. Madhusudan Reddy, C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama, Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO₂, *Journal of Solid State Chemistry* 158 (2011) 180-186.
- [6] E.Y. Kim, C.M. Whang, W.I. Lee, Photocatalytic property of SiO₂/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-hydrothermal process, *Journal of Electroceramics* 17 (2006) 899–902.
- [7] J. Watanabe, S. Kinoshita, Spectral Broadening in Phonon Raman Scattering and its Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio, *Physics Procedia* 13 (2011) 50–53.
- [8] M. Buchanan, W.J.L. Buyers, R.J. Elliott, R.T. Harley, W. Hayes, A.M. Perry, I.D. Saville, Two-magnon raman scattering and infrared absorption in (MnZn)F₂, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5 (2011) 16.
- [9] H.Z. AslSeyed, M. Rozati, Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, *Materials Research* 21 (2018) 754.
- [10] N. Thakur, Anu, K. Kumar, Effect of (Ag, Co) co-doping on the structural and antibacterial efficiency of CuO nanoparticles: A rapid microwave assisted method, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104011.
- [11] M.M. Haque Babu, J. Podder, R. Rahman Tofa, L. 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.
- [12] 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.

- [13] M. Khalfallah, N. Guermat, W. Daranféd, N. Bouarissa, H. Bakhti, Hydrophilic nickel doped porous SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica Scripta* 95 (2020) 095805.
- [14] T. Gnanasekar, S. Valanarasu, I. Loyola Poul Raj, A. Vimala Juliet, P.K. Behera, Zakaria M.M. Mahmoud, M. Shkir, S. AlFaify, Improved photocurrent properties of La doped CuO thin films coated by nebulizer spray pyrolysis method for photosensor applications, *Optical Materials* 122 (2021) 111790.
- [15] J. Uddin, M. Sharmin, M.N. Hasan, J. Podder, Influence of Ni doping on the morphological, structural, optical and electrical properties of CuO thin films deposited via a spray pyrolysis, *Optical Materials* 119 (2021) 111388.
- [16] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2743–2747.
- [17] V.D. Mote, S.D. Lokhande, L.H. Kathwate, M.B. Awale, Yuvraj Sudake, Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped CuO nanoparticles by coprecipitation method, *Materials Science & Engineering B* 289 (2023) 116254.
- [18] W. 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.
- [19] A. Zamouri, Étude l'effet de Molybdène sur les propriétés optoélectroniques des films minces de ZnO élaborés par spray pyrolyse pour l'application photovoltaïque, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [20] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis, *Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism* 5 (2021) 873-880.
- [21] N. Guermat, W. Darenfad, K. Mirouh, A. Herbadji, Effect of Mo doping on physical properties of ZnO thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique, 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICEANS'22), 20-23 July 2022, Konya, Turkey.
- [22] F. Khadraoui, F. Louil, Étude l'effet de l'ajout des dopants Ni, Zn ou F sur les propriétés optoélectroniques des nanocristallines de SnO₂, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [23] A. Elkali, Étude l'effet du Fluor sur les propriétés optoélectroniques de couches minces de SnO₂ déposées par spray pyrolyse, Mémoire de Master, Université de M'sila, 2022.
- [24] D.P. Joshi, K. Sen, Effect of grain size on the resistivity of polycrystalline material, *Solar cells* 9 (1983) 261–267.
- [25] P. Venkateswari, P. Thirunavukkarasu, M. Ramamurthy, M. Balaji, J. Chandrasekaran, Optimization and characterization of CuO thin films for P-N junction diode application by JNSP technique, *Optik* 140 (2017) 476–484.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de l'oxyde de cuivre (CuO) élaborés par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'effet du dopage en cobalt pour différentes concentration entre 2% et 6% avec un pas de 2 sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparé nos films à base de CuO à partir de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) avec le Cobalt à partir de $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour un temps de dépôt égal à 25 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 25 cm et une molarité de la solution = 0.2 mol/litre.

Les résultats essentiels obtenus à partir de cette étude pour nos films élaborés et caractérisés par différentes techniques sont :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de Raman montrent que tous les films élaborés présentent trois (3) principaux modes de phonons (Ag et 2Bg) situés à 276.43, 322.63 et 601.43 cm^{-1} . De plus, les couches élaborées montrent une seule phase CuO avec la présence de la structure monoclinique. Un décalage du pic Ag du CuO vers le rouge (les faibles fréquences) après dopage aux ions Co également été obtenu.
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible montre une forte absorption (faible transmittance) dans la région visible (400 – 600 nm) avec plus d'absorption dans la région proche de l'infrarouge (région de faible absorption). Des faibles valeurs de la transmittance et du gap optique ont été obtenus pour le film dopé 6%Co égal à 7.34% et 1.66 eV, respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre une amélioration de la conductivité électrique (diminution de la résistivité électrique) après dopage au Co avec une grande valeur obtenu dans ce travail pour le film CuO:6%Co égale à $7.246 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Après les résultats trouvés dans cette étude on peut conclure que la condition optimale est obtenue pour le film de CuO dopé 6%Co, qui peut être utilisé comme couche absorbante du rayonnement solaire dans les cellules solaires en couche mince.

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

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du taux de dopage en cobalt (Co) entre 2% et 6% sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces à partir de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) élaborés par spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (Raman, UV-Visible et l'effet Hall) montre que nos films sont d'une structure monoclinique avec la présence d'une seule phase CuO. Une amélioration de l'absorption par la diminution de la transmittance pour les films dopés 2%Co, 4%Co et 6%Co avec une faible valeur de la transmission obtenu dans ce travail pour le film CuO:6%Co de l'ordre 7.34%. Une diminution dans les valeurs du gap optique en fonction de dopage en cobalt avec une faible valeur égale à 1.66 eV trouvé pour la couche mince de CuO/6%Co.

L'analyse électrique montre que la conductivité augmente avec l'ajoute de cobalt de 2% jusqu'à 6% au CuO avec une grande valeur pour le film dopé à 6% cobalt égale $7.246 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Mots clés: Couche mince, CuO, CuO dopé cobalt, Spray pyrolyse, Raman, Transmittance, Conductivité.

Abstract :

In this work, we studied the effect of cobalt (Co) doping rate between 2% and 6% on the structural, optical and electrical properties of thin films from copper acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) produced by spray pyrolysis. The results obtained during the various characterizations carried out (Raman, UV-Visible and the Hall effect) show that our films have a monoclinic structure with the presence of a single CuO phase. An improvement of the absorption by the reduction of the transmittance for the films doped with 2%Co, 4%Co and 6%Co with a low value of the transmission obtained in this work for the CuO:6%Co film of the order 7.34%. A decrease in the values of the optical gap as a function of cobalt doping with a low value equal to 1.66 eV found for the thin layer of CuO/6%Co.

The electrical analysis shows that the conductivity increases with the addition of 2% cobalt up to 6% to the CuO with a large value for the film doped with 6% cobalt equals $7.246 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Keywords: Thin film, CuO, Cobalt-doped CuO, Spray pyrolysis, Raman, Transmittance, Conductivity.

المخلص :

درسنا في هذا العمل تأثير معدل تعاطي الكوبالت (Co) بين 2% و 6% على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة من أسيتات النحاس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) الناتج عن الانحلال الحراري بالرش. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (Raman) و-UV Visible و (Hall Effect) أن أفلامنا لها بنية أحادية الميل مع وجود مرحلة CuO واحدة. تحسين الامتصاص عن طريق تقليل النفاذية للأغشية المخدرة بنسبة 2% Co و 4% Co و 6% Co مع قيمة منخفضة للإرسال تم الحصول عليها في هذا العمل لـ 6: CuO % Co فيلم من الترتيب 7.34 %. تم العثور على انخفاض في قيم الفجوة الضوئية كدالة لتعاطي مع الكوبالت بقيمة منخفضة تساوي 1.66 eV للطبقة الرقيقة من 6% CuO / Co.

يُظهر التحليل الكهربائي أن الموصلية تزداد بإضافة 2% كوبالت حتى 6% إلى CuO بقيمة كبيرة للفيلم المخدر بـ 6% كوبالت يساوي $7.246 \times 10^{-11} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$

الكلمات الرئيسية: غشاء رقيق ، CuO ، Co مخدر بالكوبالت ، انحلال حراري بالرش ، رامن ، نفاذية ، موصلية.