



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

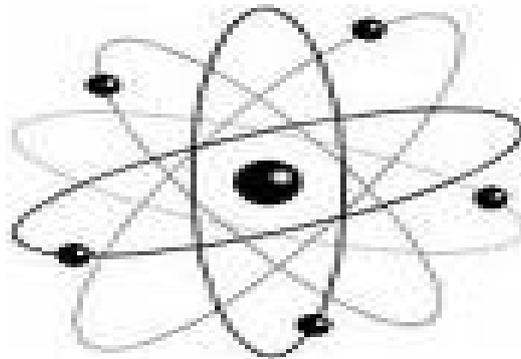


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité physique énergétique et énergie renouvelable.



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Optimisation de la température du substrat des couches minces de
CuO élaborées par spray pneumatique*

Présenté par:

DERKAOUI Sara

Devant le Jury Composé par :

BENRAMACHE. Saïd

RAHMANE. Saàd

BENCHAREF.Zahia

M.C. «A

Professeur

M.A. « A »

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

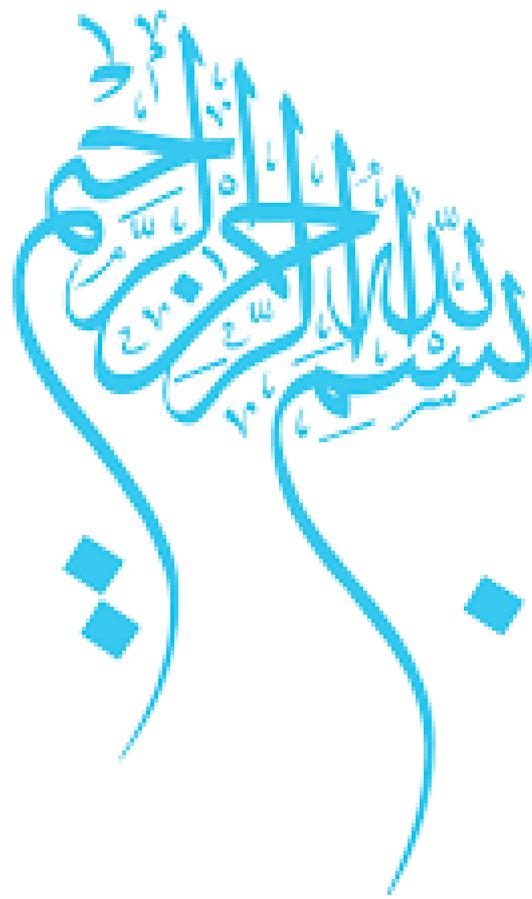
Président

Rapporteur

Examinateur

Année Universitaire

2017-2018



إهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بذكرك .. و لا يطيب النهار إلا بطاعتك .. و لا تطيب اللحظات إلا بشكرك ..
فحمدا لك ربي لتوفيقني انجاز هذا العمل.

إلى من جرع الكأس فارغا يسقيني قطرة حب .. إلى من كلت أنامله ليقدّم لي لحظة سعادة .. إلى من حصد
الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار ..
والدي العزيز قبائلي

إلى ينبوع الحنان .. إلى مصدر الأمان .. إلى شذى الريحان .. إلى هدية الرحمن .. إلى التي تحت قدميها
الجنان .. إلى من دعاؤها سر نجاحي .. و بلسم جراحي .. إلى أعلى الأحاب ..
أمي الحبيبة

إلى أختي توأم روحي..بسمتي .. نور حياتي...أغلى أحببي ريحان حياتي
سند في الحياة
روميساء

إلى من سطرت معهم أيام طفولتي و شبابي .. إلى القلوب الطاهرة الرقيقة .. إلى النفوس الصافية البريئة
.. إلى رياحين حياتي .
أخواتي شيماء, لبنى, نور, ياسمين

إلى مقاعد الألفة .. و مجالس السعادة .. إلى من سكنوا فؤادي .. و بددوا أحراني .. إلى الذين لا أرى الوان
الحياة إلا بوجودهم .. صديقاتي العزيزات
(أحلام , جمعة , نور, السعدية , سمرة)

إلى الصديقة الرائعة إلى من تركت بصمتها في القلب إلى التي لا ولن تنسى , رحمة الله عليك يا أحلى
بشيئة

إلى من حملوا أقدس رسالة في الحياة أساتذتنا الأفاضل
لكم كل التقدير و الشكر

إلى فوج سنة ثانية ماستر فيزياء طاقوية 2018/2017

إلى قسم علوم المادة

أهدي هذا العمل إلى كل من هم في قلبي ولم يكتبهم قلبي

درقاوي ساره



Remerciement

*Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la volonté de **ALLAH** qui nous a offert santé, force, courage et volonté jusqu'au dernier moment. Nous remercions **ALLAH** pour ça et pour tout le reste.*

*C'est avec un immense plaisir que nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à notre encadreur **Mr. Saâd Rahmane** qui a toujours suivi ce travail avec intérêt et qui le témoigne par des encouragements de toutes sortes.*

*Je voudrais remercier Dr **Benramache Saïd**, MCA à l'Université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et Président mon travail.*

*Mes remerciements à madame **Bencharef Zahia**, MAA à l'Université de Biskra, d'avoir bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury.*

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes enseignants du département de physique qui m'ont enseigné.

*Je remercie également mes amies dans le laboratoire en particulier : **Attouche Hafida**, **Kouidri Nabila**, **Kheira Benchiha**, qu'avec eux j'ai réalisé ce travail, pour l'aide qu'ils m'ont apportée à bien des niveaux, pour leurs conseils et leurs encouragements.*

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Derkaoui Sara

Sommaire

Dédicace.....	I
Remerciement	II
Sommaire	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Introduction générale	1

Partie I : Étude Bibliographique

I. Introduction	4
I.1 . Notions des couches minces	4
I.2 . Nuance sur quelques domaines d'applications des Couche minces	5
I.3 . mécanisme de croissance d'une couche mince	5
I.4 . Techniques de dépôts des couches minces.....	6
I.4.1. Procédé physique (P.V.D)	6
I.4.1.1.Dépôt par Evaporation sous vide	7
I.4.1.2. .Dépôt par Pulvérisation cathodique	8
I.4.2. Procédé chimique	9
I.4.2.1. Dépôts chimique en phase vapeur sous vide (C.V.D.)	10
I.4.2.2. Dépôt par Méthode de sol gel.....	11
I.4.2.3. Dépôts pas spray pyrolyse	13
I.5. Oxyde transparent conducteur	16
I.6. Intérêt et choix des TCO	18
I.7. oxyde de cuivre	18
I.7.1. Propriétés structurales d'oxyde de cuivre	22
I.7.2. Propriétés optiques d'oxyde de cuivre	25
I.7.3. Propriétés Électriques d'oxyde de cuivre.....	28
I.8. Application de couche minces d'oxyde de cuivre (CuO)	30
I.8.1 . Cellules photo électrochimiques (PEC)	30
I.8.2 . Cellules solaires.....	31
I.8.3 . Capteur de gaz	33
I.8.4 . Autres applications	34

PARTIE II : élaboration et caractérisation du couche minces d'oxyde de cuivre par spray pyrolyse

II.1. Procédure expérimentale.....	37
II.1.1. Montage expérimental utilisé.....	37
II.1.2. Préparation des substrats	38
II.1.3. Préparation des solutions.....	39
II.1.4. Dépôt des couches	39
II.1.5. Génération de gouttelettes.....	40
II.1.6. Réaction chimique sur le substrat	41
II.2. Résultats et discussions	42
II.2.1 Caractérisation structurale et morphologique des couches minces.....	44
II.2.1.1. Caractérisation morphologique des couches minces.....	44
II.2.1.1.1 microscope électronique à balayage (MEB)	44
II.2.1.1.2 le MEB utilisé dans cette étude	45
II.2.1.2 la Caractérisation structurale en utilisant DRX.....	46
II.2.1.2 Le diffractomètre à Rayons X	46
II.2.1.2. Paramètres de maille et groupe d'espace	49
II.2.1.3. Taille des cristallites.....	50
II.2.1.4. Détermination des contraintes.....	51
II.2.1.5. L'appareillage utilisé dans cette étude	52
II.2.1.6. Diffraction des rayons X	53
II.2.1.7. Taille de grains	56
II.2.2 Caractérisation optique.....	59
II.2.2.1. La spectroscopie UV-visible	59
II.2.2.2. Le spectromètre utilisé dans cette étude.....	60
II.2.2.3. Transmittance optique	61
II.2.2.4. Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach	62
II.2.3 Caractérisation électriques	63
II.2.3.1 La technique de quatre pointes.....	64
II.2.3.2 L'appareillage dans notre étude	65

Conclusion générale

Références bibliographiques

Résumé

Liste des figures

Partie I : Etude Bibliographique

Fig. I.1: Classification des procédés de dépôt de couches minces	6
Fig. I.2: Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide	8
Fig. I.3: Mécanisme de pulvérisation du matériau cible	9
Fig. I.4: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).....	10
Fig. I.5: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes	12
Fig. I.6: Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince	13
Fig. I.7: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt.	15
Fig. I.8: Schéma de la technique de pyrolyse par pulvérisation	17
Fig. I.9: Nombre de publications par année en relation avec les TCO : ZnO et SnO ₂	18
Fig. I.10: Structure cristalline de CuO montrée par quatre cellules unitaires.	22
Fig. I.11: Spectres de transmittance rapportés dans des films minces de CuO préparés par différents techniques: (a) sol-gel, (b) pulvérisation cathodique (c) pyrolyse par pulvérisation, (d) méthode SILAR	27
Fig. I.12: Spectres de transmittance pour les couches minces de CuO déposées par la technique de pyrolyse par pulvérisation et méthode SILAR avec différentes: (a) concentration de précurseur, (b) concentration de dopage de Mn	28
Fig. I.13: Variation de l'indice de réfraction des couches minces de CuO élaborées par la méthode SILAR avec différentes épaisseurs	29

Fig. I.14 : <i>Evolution de l'efficacité des cellules solaires à base de CuO par années.</i>	33
Fig. I.15 : <i>(a) Caractéristique J-V sous la lumière et l'éclairage et (b) coupe transversale de verre / ITO / ZnO / CuO cellules solaires à couche mince.</i>	34
Fig. I.16 : <i>Les 10 matériaux les plus utilisés pour les applications de capteurs de gaz dans les publications depuis 2002.</i>	35
Partie II : Élaboration Et Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Cuivre	
Fig. II.1: Montage expérimental du système de spray pyrolyse	37
Fig. II.2: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de CuO	40
Fig. II.3: <i>variation de l'épaisseur et de la vitesse de dépôts en fonction de la température</i>	43
Fig. II.4: <i>Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage</i>	45
Fig. II.5: <i>(a) Images MEB (b) Courbe d'analyse EDX de la couche de CuO élaborée à 350°C.</i>	46
Fig. II.6: <i>Principe de la loi de Bragg.</i>	57
Fig. II.7: <i>Schéma de principe du diffractomètre</i>	48
Fig. II.8: <i>Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles 2θhkl</i>	49
Fig. II.9: <i>Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple</i>	50
Fig. II.10: <i>La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X</i>	51
Fig. II.11: <i>Diffractomètre du type Rigaku-MiniFlex 600</i>	53
Fig. II.12: <i>Spectre de diffraction des rayons X de film de CuO à 250°C</i>	54
Fig. II.13: <i>Spectres de diffraction des rayons X des films de CuO à différentes température du substrat</i>	55
Fig. II.14: <i>Fiche ASTM de CuO</i>	55

Fig. II.15: <i>La variation de la taille des grains et la déformation des couches de CuO à différentes température du substrat.</i>	58
Fig. II.16: <i>Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS.</i>	60
Fig. II.17 : <i>Spectromètre de type (JASCO V-770)</i>	60
Fig. II.18 : <i>Spectres de la transmittance des films de CuO en fonction de la température de substrat</i>	61
Fig. II.19 : <i>Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche minces de CuO.</i>	62
Fig. II.20 : <i>La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de CuO en fonction de la température de substrat</i>	63
Fig. II.21 : <i>Méthode de quatre pointes.</i>	64
Fig. II.22 : <i>Technique de quatre pointes</i>	65
Fig. II.23 : <i>La variation de la conductivité électrique R_{sheet} de CuO en fonction de la température du substrat.</i>	66

Liste des tableaux

Partie I : Etude Bibliographique

<i>Tableau I.1 : Propriétés physiques du CuO</i>	21
<i>Tableau I.2 : Propriétés cristallographiques de CuO.</i>	22
<i>Tableau I.3 : Croissance cristalline pour les couches minces de CuO élaborée par Diverses techniques de dépôt</i>	24
<i>Tableau I.4: Valeurs de la taille des cristallites pour les couches minces de CuO déposées par spray</i>	26
<i>Tableau I.5 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse pour différents paramètres</i>	31

Partie II : Eleboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Cuivre

Tableau II -1: <i>les conditions expérimentales</i>	44
Tableau II.2: <i>Epaisseur et vitesse de dépôt des couches minces de CuO déposées à différentes température</i>	46
Tableau II. : <i>Tailles des cristallites des couches de CuO.</i>	60



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la microélectronique, mécanique, optoélectronique, traitement de surface etc.

Parmi les matériaux qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, les Oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO).

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux combinant la conductivité électrique (il s'agit de semi-conducteurs) et la transmittance dans le domaine visible. Ils sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats ou écrans tactiles. Actuellement, les meilleurs TCO sont tous de type **n** alors que les TCO de type **p** affichent des propriétés électriques et optiques moindres. Cela rend difficile la fabrication de jonctions **p-n** transparentes, qui pourraient ouvrir la voie à l'électronique transparente. En effet, afin d'obtenir une telle jonction, il est nécessaire de disposer d'un matériau de type **n** et d'un matériau de type **p** ayant des performances similaires. La limite se situe au niveau des TCO de type **p** car même les plus performants entre eux présentent des résistivités trop élevées et/ou des transmittance dans le visible trop faibles pour pouvoir être utilisés. [1]

Les nano cristaux semi-conducteurs des oxydes métalliques dans les dernières années ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la recherche, à la fois du point de vue fondamental et technologique, parmi tous les oxydes métalliques l'oxyde de cuivre (CuO), qui est un semi-conducteur de type p avec une largeur de bande interdite directe (1,3-2.1 eV). [2,3]. Le CuO a attiré une attention considérable à cause de ses propriétés particulières, l'oxyde de cuivre utilisé comme un matériau de base dans les supraconducteurs à hautes températures comme la supraconductivité dans ces matériaux est associée aux liaisons Cu-O [4,5]. Outre son usage dans les supraconducteurs, le CuO est étudié comme matériau potentiel de nano fluide pour les applications de transfert de chaleur [6]. Comme catalyseur en raison de son grande activité et sélectivité dans les réactions d'oxydation et de réduction [7,8]. L'oxydation du Co des gaz d'échappement des automobiles [9]. Comme photocathode

pour photo électrochimiques de séparation de l'eau [10]. Comme matériau de conversion pour les micros batteries au lithium [11].

Pour obtenir des films de CuO, plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) [12,13] et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [14,15]. Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces de CuO dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peux coûteuse.

L'objectif de ce travail de mémoire est de métriser la synthèse des films d'oxyde de cuivre par la technique spray pneumatique, et d'étudier l'effet de température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique.

Le manuscrit se compose de deux parties:

- ❖ Dans la première partie, nous avons effectué une étude bibliographique sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs TCO en général. Dans un premier temps, des notions générales sur les couches minces et nuance sur quelques domaines d'applications avec une attention particulière portée sur les technique d'élaboration des couches minces, nous avons également cité quelques techniques de procédé physique et chimique. Le spray pyrolyse pneumatique étant le procédé par lequel les couches minces de l'oxyde de cuivre ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe. Puis dans un deuxième temps, nous avons également cité la définition d'un TCO et l'intérêt du choix. Nous exposerons par la suite les propriétés de l'oxyde de cuivre qui fait l'objet de ce travail.

- ❖ La deuxième partie présente **d'une part** les différentes techniques de caractérisations des films ainsi qu'un descriptif des conditions de synthèse de dépôts utilisées. **D'autre part**, nous présenterons les résultats obtenus à partir des caractérisations structurale, électrique et optique, faite sur nos films ainsi qu'une interprétation des différents résultats.



PARTIE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Introduction :

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20^{ème} siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous porterons dans ce chapitre un grand intérêt aux couches minces (leur définition, domaines d'application, mécanisme de croissance et les techniques de dépôt...), dans le seul objectif de comprendre ces derniers pour pouvoir réaliser un travail optimal dans ce mémoire.

Ce chapitre contient aussi une brève étude sur les oxydes métalliques, les TCO et les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre CuO et leurs applications les plus importantes dans divers domaines technologiques.

I.1 Notions des couches minces :

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [16]. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de

même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

Il faut aussi noter, qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bi dimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.

I.2 Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces :

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...) [17]

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réflectrices (miroirs) [18] et antireflets [19], l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis microélectroniques.

I.3. Mécanisme de croissance d'une couche mince :

Tous les procédés des couches minces se font en trois étapes :

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.9

I.4 Techniques de dépôt des couches minces :

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la Figure I.1

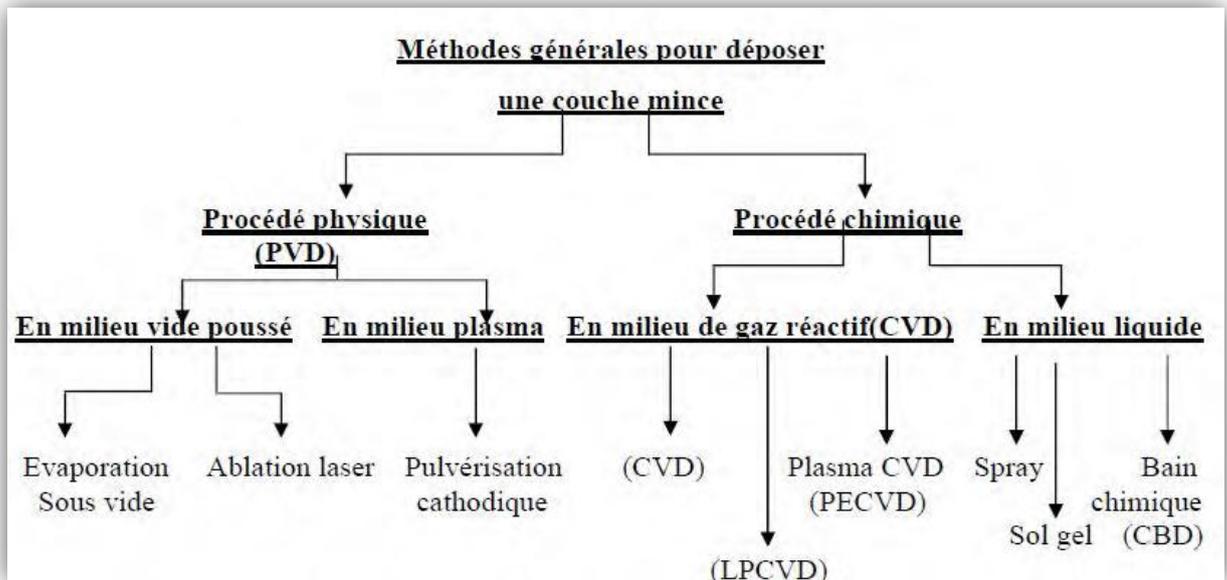


Fig. I.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [16]

I.4.1 Procédé physique :

Un dépôt physique implique des procédés mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire une couche mince de solide. Le matériau à déposer sur le substrat est placé dans un environnement tel que les particules qui le composent échappent de sa surface. En face de cette source de matériau se situe une surface plus froide (substrat), qui récupère de l'énergie de ces particules lorsqu'elles arrivent, ce qui permet la formation d'une couche solide. L'ensemble de ce système est maintenu dans une chambre de dépôt sous vide, pour plusieurs raisons. Premièrement, cela rend le mouvement des particules plus rapide, et

deuxièmement, cela limite la présence intempestive dans la couche déposée d'atomes ou molécules présentes dans l'atmosphère environnante. On peut citer comme exemples l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, le dépôt laser pulsé, le dépôt électro hydrodynamique

I.4.1.1 Dépôt par évaporation sous vide :

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [20] dans le but d'augmenter sa vitesse. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [21]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont : la dissociation des oxydes, la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact, les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer, la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [22,23]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [24,25].

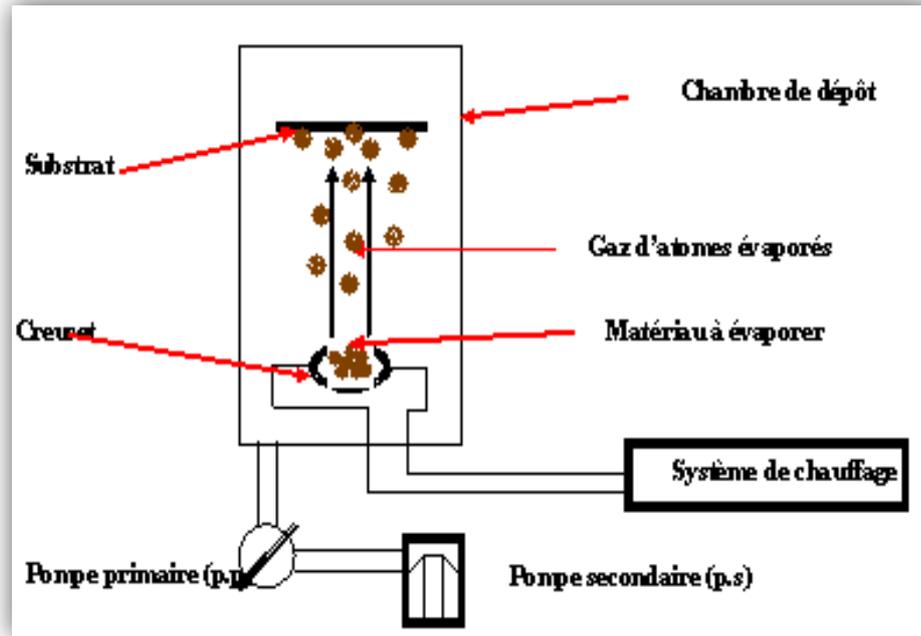


Fig. I.2: Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide. [16]

I.4.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique :

I.4.1.2.1 Principe de dépôt par pulvérisation cathodique :

La pulvérisation correspond au processus d'éjection de certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ou ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (Fig. I.3). [26]

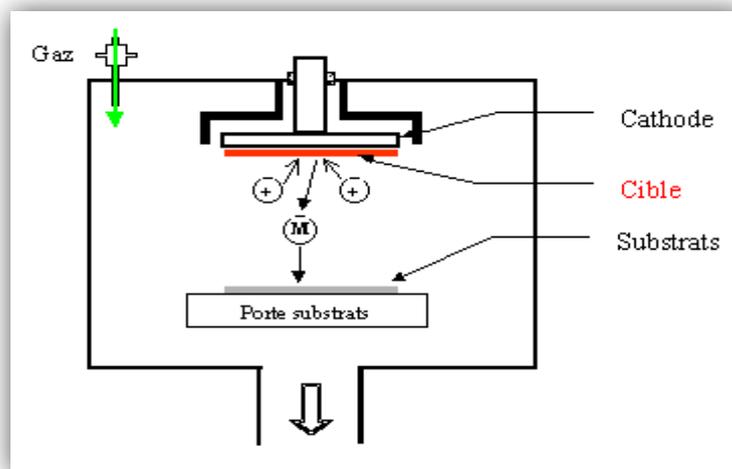


Fig. I.3 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.

Le principe de pulvérisation peut se décrire en trois temps. En premier lieu, le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma (Fig. I.4).

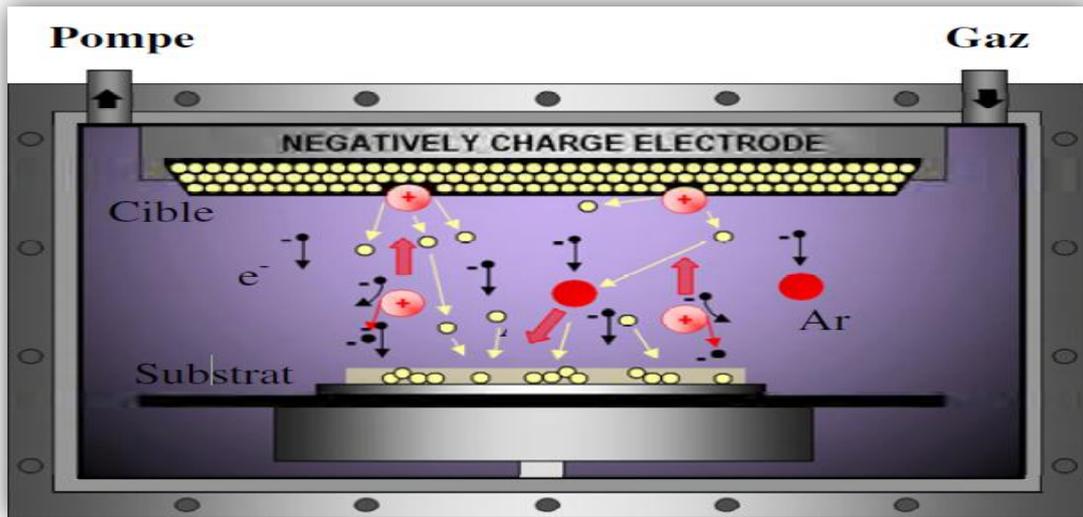


Fig. I.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).

Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Enfin, des atomes (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge [26]

I.4.2 Procédé chimique :

Lors d'un dépôt chimique, un fluide précurseur subit une réaction chimique sur une surface solide, laissant une couche solide. Puisque le fluide recouvre l'ensemble de la surface du solide, le dépôt s'effectue sur toute la surface. On peut citer comme exemples le revêtement, le procédé sol-gel, l'enduction centrifuge (souvent appelée *spin-coating*, emprunté de l'anglais), le dépôt chimique en phase vapeur (ainsi que la variante assistée), ou encore le dépôt de couche atomique .

I.4.2.1 Dépôts chimique en phase vapeur ‘sous vide ‘ (CVD) :

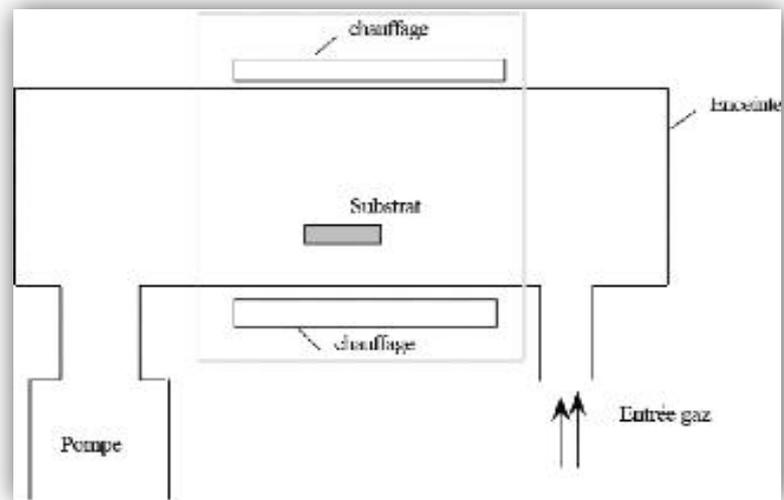
Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [27].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [28] ou épitaxie (ALE) [29] et la photo-ALE [30]
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [31] la photo CVD [32] et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nano fils » de ZnO [33]

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatiles du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [34]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [35]. Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé, elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la Fig. I.5 dans le cas de la paroi chaude.

Fig. I.5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes [16].



La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques.

Ces procédés permettent d'obtenir des films cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence.

Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé.

I.4.2.2 Dépôt par méthode de sol gel :

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant :

Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

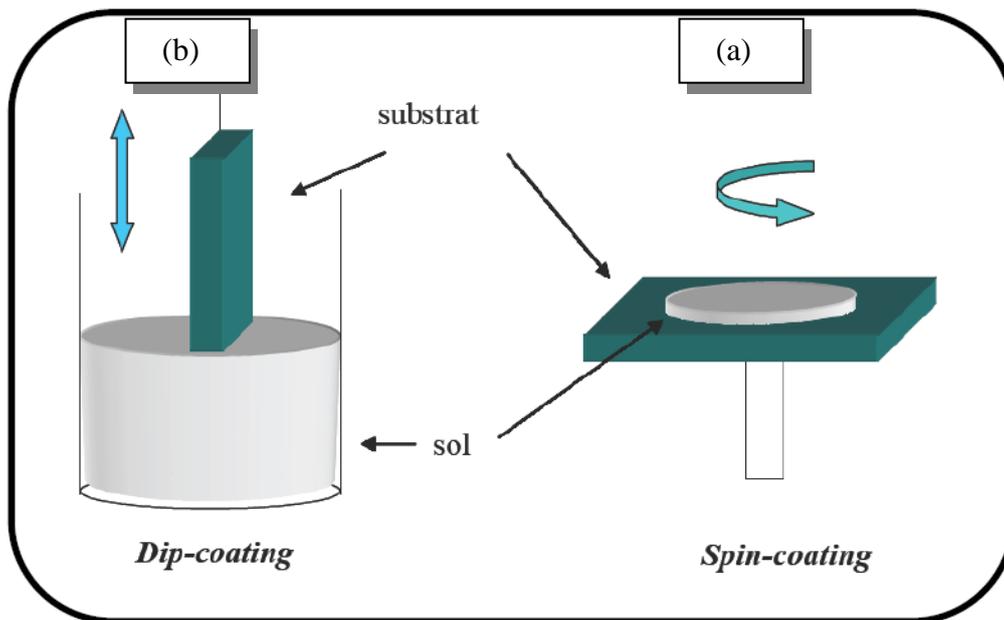
Il est nécessaire de rappeler quelques définitions [36,37] :

Sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique.

Précipité est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont le 'spin-coating' et le dip-coating (Fig. I.6).



*Fig. I.6 : Schéma représentant le principe de sol-gel
a) de la centrifugation (spin-coating) et
b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince.*

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédons du liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du

solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour coating. La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de ZnO intrinsèque ou doper en utilisant des solvants tels que méthoxyethanol ou éthanol/ propanol [38]. Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du film (Zn, O, Al...) par le biais du dosage des précurseurs. En contre partie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir. Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre de (50nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premières couches déposées subissent tout les recuits successifs d'évaporation.

I.4.2.3 Technique de Spray CVD :

I.4.2.3.1 Principe :

Ces travaux de thèse portant sur le dépôt de couches minces de CuO par Spray CVD, nous allons expliquer le fonctionnement de ce procédé dans cette partie. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.7 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

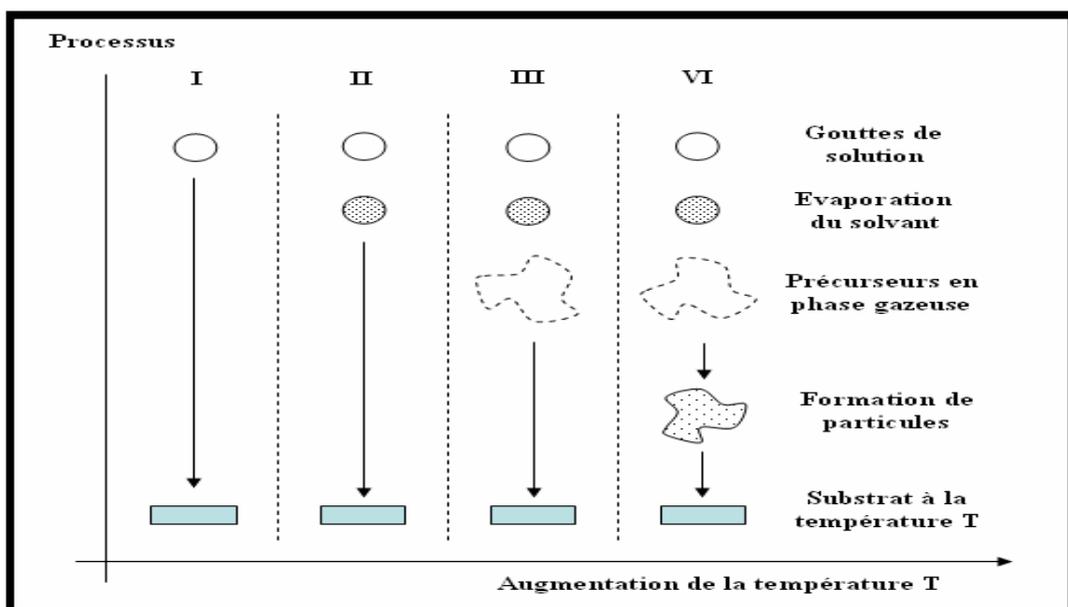


Fig. I.7 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt. [39,40]

La réaction recherchée pour ce travail est le processus III, une réaction équivalente au procédé de CVD mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée : Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagée. Afin de compléter le réacteur, nous avons besoin d'un générateur de spray. En effet, l'atomisation de la solution contenant le précurseur est le premier moment clé du processus de spray CVD. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol:

Le jet d'aérosol pneumatique : Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus large. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important.

Le générateur ultrasonique : Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10 μm .

L'atomisation électrostatique : Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un système autre pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

L'injection pulsée : Ce système génère le spray par un dispositif électromécanique. Le procédé est réalisé sous haute ou très haute pression. Un circuit électronique contrôle l'ouverture d'électrovannes laissant passer le liquide à atomiser. Le liquide est ensuite mélangé à un gaz. Le contrôle des paramètres d'un tel dispositif se fait en contrôlant précisément les débits massiques de liquides et de gaz utilisés. Le diamètre des gouttes est faible, autour de 10 μm . De tels systèmes sont employés dans les injecteurs automobiles.

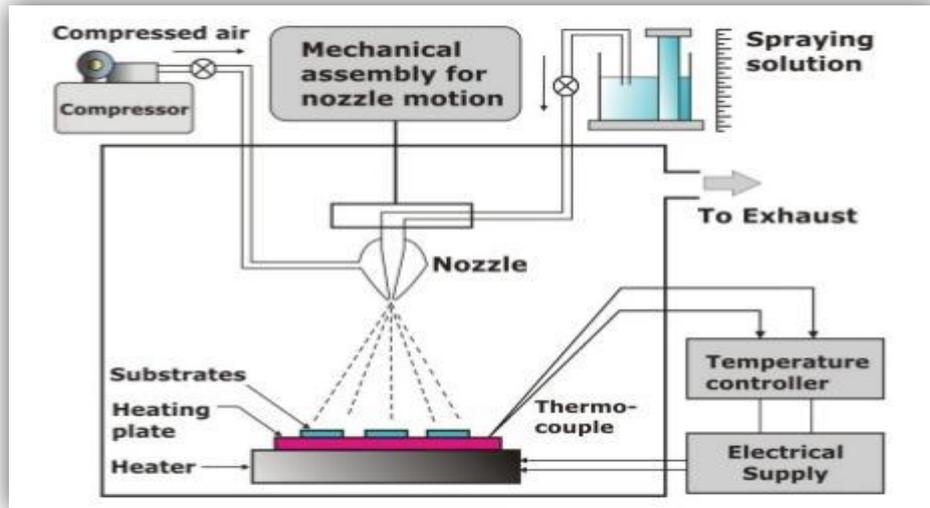


Fig. I.8 : Schéma de la technique de spray pyrolyse.

I.5. Oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux combinant la conductivité électrique (il s'agit de semi-conducteurs) et la transmittance dans le domaine visible. Ils sont utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats ou écrans tactiles. Actuellement, les meilleurs TCO sont tous de type **n** (conduction assurée par les électrons) alors que les TCO de type **p** (conduction assurée par les trous) affichent des propriétés électriques et optiques moindres. Cela rend difficile la fabrication de jonctions **p-n** transparentes, qui pourraient ouvrir la voie à l'électronique transparente. En effet, afin d'obtenir une telle jonction, il est nécessaire de disposer d'un matériau de type **n** et d'un matériau de type **p** ayant des performances similaires. La limite se situe au niveau des TCO de type **p** car même les plus performants d'entre eux présentent des résistivités trop élevées et/ou des transmittance dans le visible trop faibles pour pouvoir être utilisés. [1]

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et à la synthèse de ces matériaux (Fig. I.9). [25]

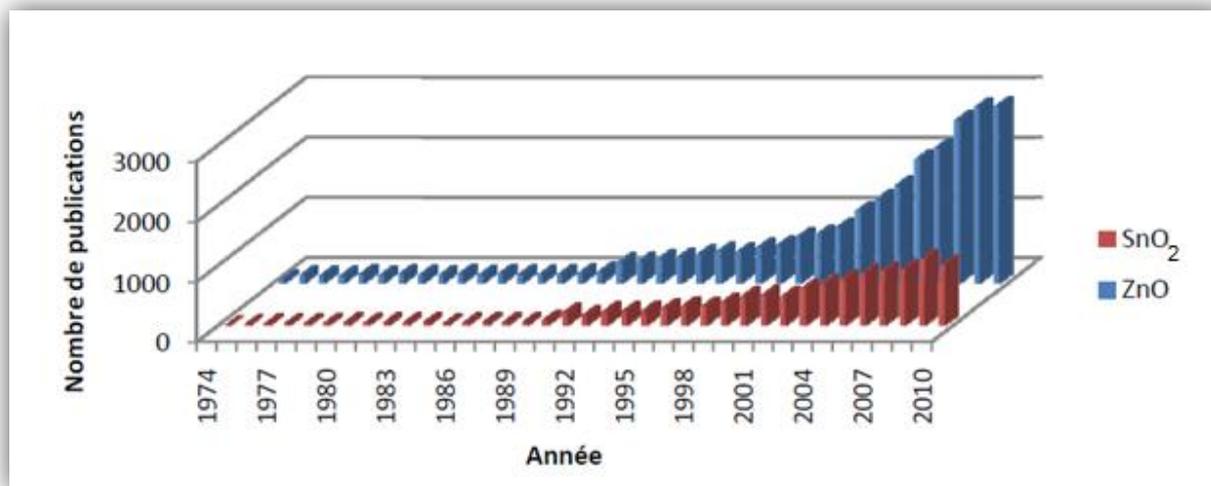


Fig. 1.9 : Nombre de publications par année en relation avec les TCO : ZnO et SnO₂ [40]

Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci, devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO₂, ceci, respectivement en 1931 et 1942 [40].

En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation sputtering par J.M. Mochel [40]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [40]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO [40], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O [40].

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type-n. Ces dernières années quelques TCO dopés-p sont étudiés [40]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [40], les capteurs de gaz [40], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite).

I.6. Intérêt et choix des TCO :

Les TCO sont des matériaux présentant des applications multiples. Citons les principales à savoir les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les écrans tactiles, ou l'électronique transparente. Le choix du matériau est relativement large. Aussi, en fonction des applications visées mais aussi des techniques d'élaboration, différentes propriétés pourront être privilégiées et donc déterminantes dans le choix du matériau utilisé,

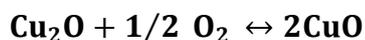
Actuellement, les applications industrielles à grande échelle des TCO se limitent à l'utilisation en tant qu'électrodes transparentes. Le champ d'applications possibles est bien plus large, mais limité par le manque de TCO de type **p**. En physique des semi-conducteurs, il est possible d'obtenir des jonctions **p-n** en raccordant un semi-conducteur de type **p** avec un semi-conducteur de type **n**. Les jonctions **p-n** disposent de propriétés électriques spécifiques et constituent la brique élémentaire de base en microélectronique. La construction d'une jonction **p-n** transparente est théoriquement possible grâce aux TCO. Néanmoins, le manque de TCO de type **p** réellement performant limite l'obtention de tels dispositifs [1].

I.7. Oxyde de cuivre:

Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, alors que dans des circonstances spéciales, certains composés de trivalent sont également rapportés. Il a été montré que ce cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre. Cependant, seule la phase oxyde de cuivre (CuO) est signalée comme matériau sensible aux gaz et présente un certain nombre de propriétés intéressantes.

CuO a attiré une attention particulière parce que c'est le membre le plus simple de la famille des composés de 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 dans les études théoriques, la fabrication, la caractérisation et les applications des dispositifs à base de CuO dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle [41].

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



Eq I.1



Eq I.2

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



Eq I.3

CuO a fait l'objet d'études approfondies pendant plusieurs décennies, avec des revues de propriétés électriques et optiques, disponibles depuis les années 1960. La première période de croissance notable dans l'intérêt de la recherche CuO s'est produite au milieu des années 1980 avec une série de travaux de recherche très cités [42]. Des couches minces de CuO ont été déposées avec succès par plusieurs techniques de dépôt y compris l'évaporation thermique [43,44], pyrolyse par pulvérisation (SP) [45,46], évaporation du plasma [47], pulvérisation cathodique magnétron [48], électrodéposition [49], sol-gel [50]. Le travail au début des années 2000 était principalement axé 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 des discussions approfondies sur la structure des bandes, les propriétés thermiques, magnétiques, optiques et électriques, le dopage, la croissance et les dispositifs.

A) Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre (CuO) :

L'oxyde cuivrique sous forme minérale est appelé "ténorite". L'oxyde cuivrique pur est un solide noir avec densité de 6,32 g / cm³ et insoluble dans l'eau. Il fond au dessus de 1134 ° C avec une perte d'oxygène. Le tableau I.1 regroupe certaines propriétés physiques et chimiques de l'oxyde cuivrique.

Tableau I.1 : Propriétés physiques du CuO

Oxyde cuivrique (CuO)	
Noms chimiques	Oxyde de cuivre (II) Oxyde cuivrique Monoxyde de cuivre Oxyde de cuivre (CuO)
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

B) Structure cristalline des couches minces d'oxyde cuivrique :

L'oxyde cuivrique a une structure cristalline de ténorite beaucoup plus compliquée. La cellule monoclinique (groupe spatial $C2h 6$) contient quatre molécules CuO, comme le montre la figure I.10. La coordination des atomes est que chaque atome a quatre voisins les plus proches de l'autre. Par exemple, dans le plan (110) (comme le montre la figure I.10), chaque atome de Cu (les grandes sphères turquoise) est lié à quatre atomes O les plus proches au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. Alors que, chaque atome O (les petites sphères rouges) est coordonné à quatre atomes de Cu sous la forme d'un désordre tétraèdre. Les constantes de réseau et d'autres propriétés cristallographiques sont énumérées au tableau I.2.

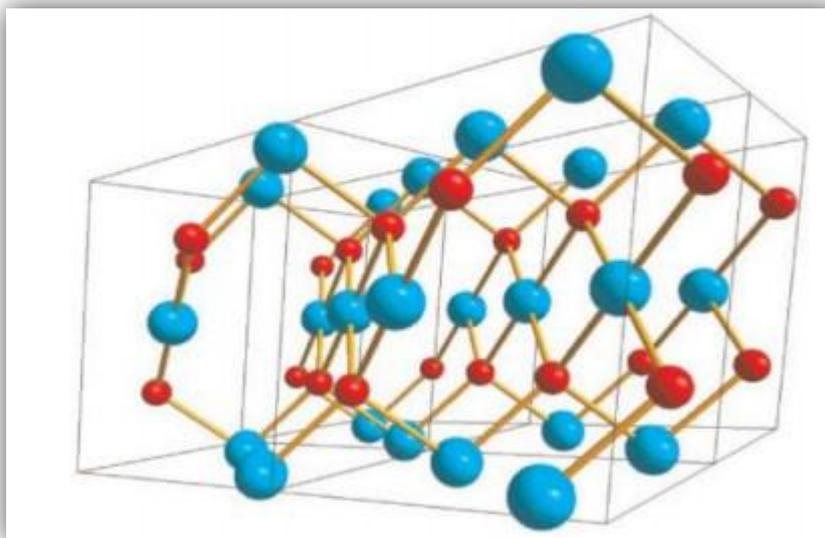


Fig. I.10 : Structure cristalline de CuO montrée par quatre cellules unitaires.

Tableau I.2 : Propriétés cristallographiques de CuO.

Propriétés cristallographiques de CuO	
Groupe spatial	C2/c
Cellule d'unité	a = 4.6837 Å b = 3.4226 Å c = 5.1288 Å $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$
Volume cellulaire	81.08 Å ³
Contenu cellulaire	4 [CuO]
Distances	
Cu-O	1.96 Å
Cu-Cu	2.62 Å
O-O	2.90 Å

I.7.1. Propriétés structurales :

Il est bien argumenté que la croissance du film mince 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 à contrôler pour obtenir une qualité de films élevée.

Dans le tableau I.3, 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 couches minces de Cu₂O pur se produit à basse température (environ 200 ° C), alors que la formation de films de CuO purs nécessite une température plus élevée allant de 300 à 500 ° C. Cependant, la formation de la phase Cu₄O₃ mélangée avec d'autres composés CuO est rarement formée. Ooi et al [51] ont étudié l'effet du pourcentage d'oxygène sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde cuivrique (CuO) et 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 plus faible pourcentage d'oxygène, des couches minces de Cu₂O minces avec une structure cubique sont déposées en augmentant le pourcentage d'oxygène, des films minces de CuO purs avec une structure monoclinique sont élaborés.

La cinétique d'oxydation dépend de nombreux facteurs tels que la température, l'oxygène partiel. Pour les couches minces de CuO élaborées avec l'oxydation thermique, une couche mince de CuO pur est obtenue à une température plus élevée sous atmosphère d'oxygène mais à une température plus basse, un mélange des différents oxydes de cuivre est formé. Ezenwa [52] a déposé des couches minces de CuO par dépôt chimique en bain, il a trouvé que la température de recuit a un fort effet sur les propriétés structurales des films déposés. L'augmentation de la température de recuit de 300 à 400 ° C entraîne le changement des phases et de la structure d'un mélange de phases Cu₂O et CuO à la formation de phase CuO pure. La même observation est trouvée pour les couches minces de CuO élaborées avec la méthode sol-gel [53]. Cependant, aucun changement de phase n'est observé pour les couches minces de CuO déposées par électrodéposition.

Tableau I.3 : Croissance cristalline pour les couches minces de CuO élaborée par diverses techniques de dépôt.

Méthode de dépôt	Paramètre	Phase actuelle	Plan (hkl)	Référence
Sol-gel	Température de recuit			
	300 °C	Cu ₂ O	(200) (110)	[53]
	400 °C	CuO	(111) (002)	
	500 °C	CuO	(111) (002)	
Oxydation thermique	Température			
	150 °C	Cu ₂ O, Cu	(111)	[54]
	200 °C	Cu ₂ O	(111) (200)	
250 °C	CuO	(-111) (111)		
électrodéposition	Température du bain			
	45 °C	CuO	(-111) (200)	[55]
	60 °C	CuO	(220) (311)	
	75 °C	CuO	(222)	
	90 °C	CuO		
Pulvérisation RF réactive	Pourcentage d'oxygène			
	10 %	Cu ₂ O	(111) (200)	[51]
	20 %	Cu ₄ O ₃	(202)	
	30 %	CuO	(-111)	
	40 %	CuO	(-111)	
	50 %	CuO	(-111)	
Dépôt du bain chimique (CBD)	Température de recuit			
	As-déposé	Cu ₂ O	(111)(200)(220)	[52]
	300 °C	CuO and Cu ₂ O	(111)(200)(220)	
	400 °C	CuO	(-111) (200)	

La direction de croissance détectée (hkl) avec l'orientation préférée extraite de l'analyse DRX pour les couches minces de CuO préparées par dépôt par pulvérisation avec différentes conditions est indiquée dans le tableau I.5. Singh et al [56] ont déposé des films de CuO par dépôt par pulvérisation ultrasonore à des températures de substrats de différences de 300 à 400 ° C et montrent que les films CuO sont de nature poly cristalline avec présence de deux pics les plus saillants correspondant aux plans atomiques (002) et (111), alors que la croissance le long des plans atomiques (110), (020) et (220) est également observée.

Les conditions expérimentales doivent être soigneusement choisies afin d'obtenir les propriétés structurelles. Par exemple: certains auteurs ont convenu que l'augmentation de la température du substrat améliore la cristallinité des films et cède au passage de la structure amorphe à la structure poly cristalline. D'un autre côté, Singh et al. [56] a obtenu ce changement structurel en faisant varier le temps de dépôt. Ils ont trouvé que les films minces de CuO déposés pour un temps de dépôt égal à 10 minutes sont amorphes, avec un temps de pulvérisation croissant, les films deviennent poly cristallins avec une amélioration de leur cristallinité.

De nombreuses études ont confirmé l'influence des paramètres expérimentaux sur la taille des cristallites, tels que: la température du substrat, le temps de dépôt, la nature et les concentrations de solutions sources, le dopage et la nature du substrat. Dans le tableau I.4, 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. Le général rapporté a constaté que la taille des cristallites augmente avec le substrat température ou temps de dépôt pour les films de CuO préparés par cette technique. Pour les couches minces CuO pulvérisées, Gopalakrishna et al. [57] 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. [58] ont obtenu une augmentation de la taille des cristallites de 30 à 130 nm avec une augmentation du temps de dépôt 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 le montre le tableau I.6 pour le film mince CuO déposé par pulvérisation, il a été rapporté que la taille des cristallites diminue de 31 nm pour les couches minces CuO dopées à 27 nm pour CuO: Fe dopé avec 15% Fe [59]. En outre, Shabu et al. [60] ont trouvé qu'une augmentation de la concentration de précurseur de la solution amorcée de 0,15 à 0,20 M entraîne une augmentation de la taille des cristallites de 37 à 52 nm.

Tableau I.4: Valeurs de la taille des cristallites pour les couches minces de CuO déposées par spray

Technique de dépôt	Paramètres étudiés	Taille des cristallites (nm)	Référence
Dépôt par spray	Température du substrat 300-400 ° C	38-40	[57]
	Température du substrat 250-350 ° C	30-49	[58]
	Fe dopé 0-15%	30-27	[59]
	Temps de dépôt 30-60 minutes	30-130	[58]
	Précurseur concentration 0,15-0,20 M	37-52	[60]

I.7.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont un paramètre crucial pour les couches minces dédiées aux dispositifs optoélectroniques. L'importance des propriétés optiques CuO provenant de ce sont des applications utiles en tant que couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite l'obtention d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire.

Puisque la technique de dépôt et les paramètres expérimentaux affectent la structure propriétés, la morphologie de la surface du film, les propriétés optiques sont également modifiées par les conditions de préparation [61,54, 56]. Indépendamment de la technique de dépôt, les films minces CuO ont une transparence comprise entre 0 et 80%. Dans la figure I.20, nous avons rapporté des spectres de transmission de couches minces de CuO déposées par pyrolyse par pulvérisation, pulvérisation cathodique, méthode SILAR et sol-gel. Les films élaborés par pulvérisation cathodique sont caractérisés par la présence de franges d'interférence dans leurs spectres de transmission, la présence de cette frange étant rarement observée dans les spectres de transmission des films de CuO. L'existence de cette frange

d'interférence est une signature de la douceur de surface des films déposés. A partir des spectres de transmission représentés sur la figure I.11, 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 pulvérisation cathodique.

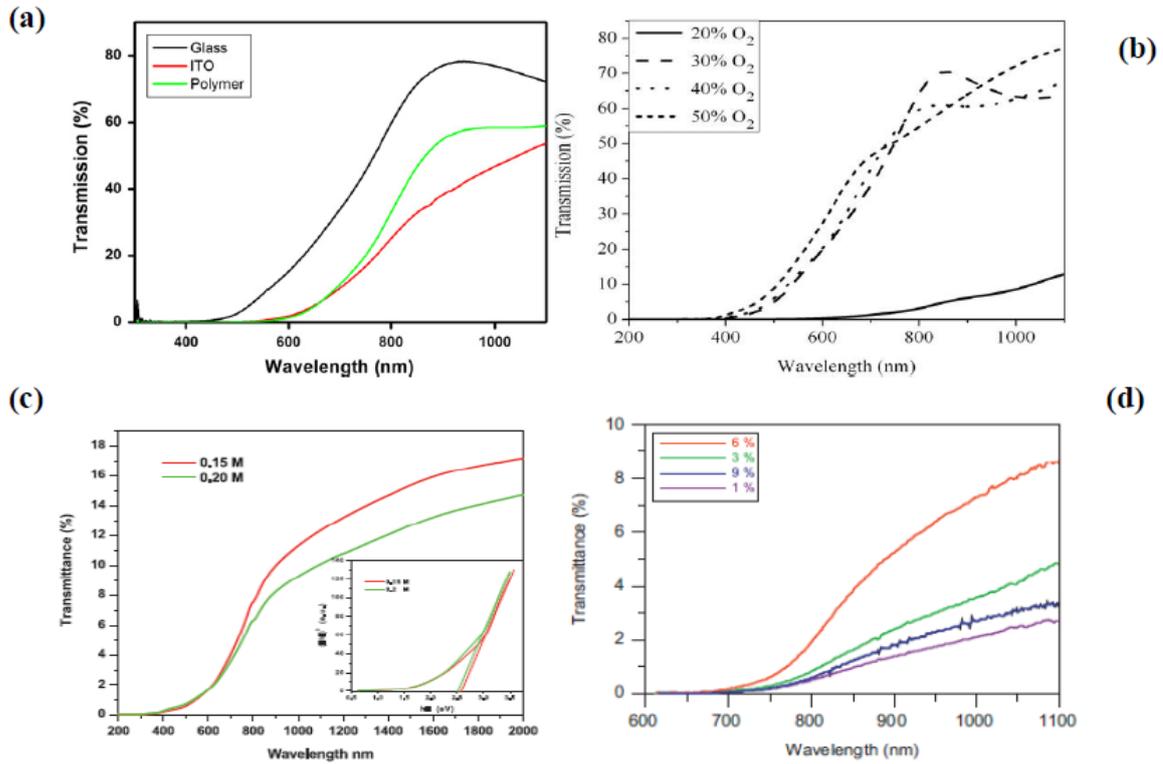


Fig. I.11 : Spectres de transmittance rapportés dans des films minces de CuO préparés par différents techniques: (a) sol- gel [15], (b) pulvérisation cathodique [48] (c) pyrolyse par pulvérisation [60], (d) méthode SILAR [62].

Dans la figure I.12, nous avons rapporté des spectres de transmission de couches minces de CuO déposées par pulvérisation et de la méthode SILAR avec différentes concentrations de précurseurs et différentes concentrations de dopage de Mn, respectivement. Une augmentation de la transmittance avec la température de recuit a été enregistrée par Saravanan et al. [63] dans des films de CuO non dopés préparés par pyrolyse par pulvérisation. Gulen et al. [62] 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 augmentait rapidement de 10 à 80% avec la variation de la concentration de dopage Mn de 1 à 5% atomique. Une diminution de la transmittance avec diverses concentrations de précurseurs a été observée par Chafi et al. [60] dans les couches

minces de CuO préparées par la technique de pyrolyse par pulvérisation, la diminution de la transmittance des films déposés est probablement due à l'augmentation de la molarité de la solution. 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.

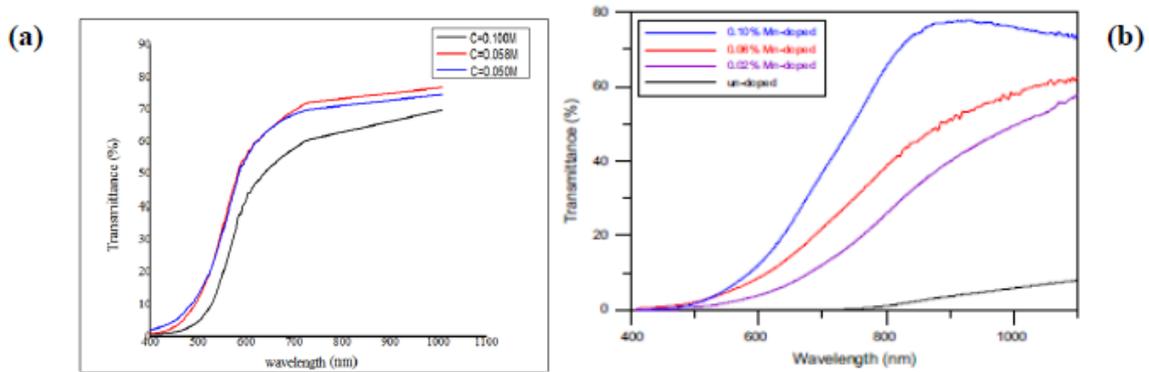


Fig. I.12 : Spectres de transmittance pour les couches minces de CuO déposées par la technique de pyrolyse par pulvérisation et méthode SILAR avec différentes: (a) concentration de précurseur [63], (b) concentration de dopage de Mn [62].

La bande interdite optique (E_g) est généralement déduite du facteur de transmission optique. Les oxydes de cuivre en vrac (CuO) ont une bande interdite directe de 1,2 eV. Cependant, dans les couches minces de CuO, la bande interdite optique peut varier dans une large plage de 1 à 1,8 eV en fonction des techniques et des paramètres de dépôt.

L'indice de réfraction de la masse de CuO est égal à 2,63. Ce dernier est déduit des mesures ellipsométriques. Pour les couches minces de CuO, l'indice de réfraction varie de 1,5 à 3,5 selon les conditions de dépôt [55-58]. Quelles sont les mêmes valeurs de l'indice de réfraction pour la couche absorbante 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 l'électrodéposition, Dhanasekaran et al [55] ont trouvé des valeurs d'indice de réfraction 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 résultant en une augmentation de l'indice de réfraction comme conclu par Akaltun et al. [64] pour les couches minces de CuO préparées par la méthode SILAR comme indiqué sur la figure I.13.

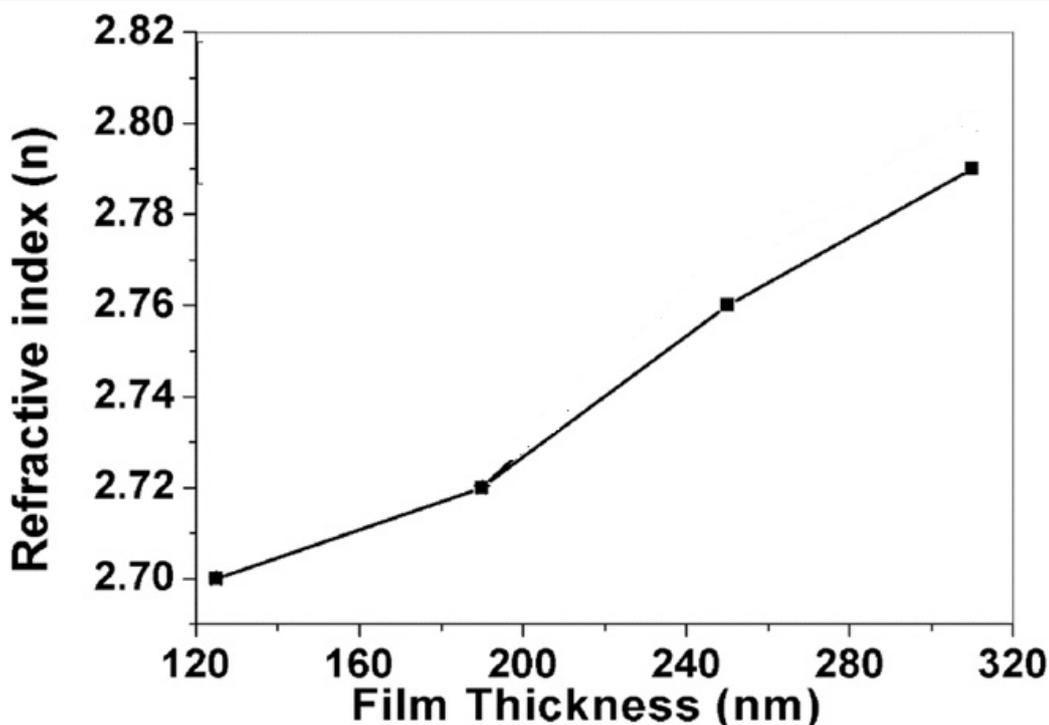


Fig. I.13. : Variation de l'indice de réfraction des couches minces de CuO élaborées par la méthode SILAR avec différentes épaisseurs.

La structure de bande optique et les transitions optiques sont affectées par la présence d'états localisés dans la bande interdite caractérisée par une queue de bande. Cette largeur de queue est communément appelée queue d'Urbach ou trouble 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. [65] ont déposé des films minces de CuO préparés par pulvérisation cathodique magnétron réactive et ont rapporté que les valeurs de désordre se situaient entre 60 et 192 MeV pour divers débits d'oxygène variant de 5 à 22,5 (Scm) pendant la croissance des films. Ravichandran et al [66] ont observé une diminution du désordre de 533 à 470 MeV pour les couches minces CuO telles que déposées par la méthode SILAR et pour CuO mince films recuits à 450 ° C, respectivement.

I.7.3. Propriétés électriques :

On pense que le CuO est un semi-conducteur intrinsèquement de type p, en raison de la présence de lacunes de cuivre étant donné que les accepteurs sont responsables de la conduction du trou. 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 en cuivre sont les défauts les plus dominants dans un oxyde

cuprique non stœchiométrique en raison de la volatilité du cuivre [43-45]. En effet, les lacunes en cuivre donnent lieu à des niveaux d'accepteurs peu profonds justes au-dessus de la bande de valence, ce qui conduit à un comportement de type p [67].

Plusieurs études expérimentales ont été menées dans le but d'étudier les techniques de dépôt et l'influence des conditions sur les propriétés électriques des couches minces de CuO. La résistivité électrique à l'obscurité indiquée des films minces de CuO varie de 10 à 108 ($\Omega \cdot \text{cm}$), en fonction du mode de préparation. La concentration des porteurs libres mesurés et la variation de la mobilité des trous varient respectivement de 10^{10} à 10^{16} cm^{-3} et de 10 à 100 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [68].

En fait, tout changement structurel dans les couches minces modifie leurs propriétés électriques. Ces changements incluent le changement de phase, le dopage, l'agrandissement de la taille des cristallites, les joints de grains et la déviation stœchiométrique. Ces variations changent le nombre de porteurs de charge, leur mobilité et le mécanisme de transport qui affectent directement la résistivité 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 la cristallinité. Les films stœchiométriques ont une plus grande résistivité. Il est probable que le cas où une faible résistivité a été rapportée peut s'expliquer par une non-stœchiométrie. Tandis que, il a été trouvé que plus la taille des grains de films est grande, plus la résistivité du matériau est faible.

Dans le tableau I.5, nous avons présenté les propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par pyrolyse par pulvérisation pour différents paramètres. De nombreuses études expérimentales ont montré que la résistivité des films de CuO diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Pour les couches minces de CuO déposées par pulvérisation, Gopalakrishna et al. [57] ont rapporté une diminution de la résistivité à l'obscurité de 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$) à 50 ($\Omega \cdot \text{cm}$) et une augmentation de la concentration de 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 température de substrat plus élevée comme conclu de leur analyse DRX. Il a également été rapporté que la résistivité du film augmente avec la concentration du précurseur, comme souligné par Saravanakannan et al. [63]. Au contraire, Shabu et al [60] ont conclu que la résistivité des films de CuO est augmentée avec l'augmentation de la concentration molaire des précurseurs.

Tableau I.5 : Propriétés électriques des couches minces de CuO déposées par spray pyrolyse pour différents paramètres

Technique de dépôt	Paramètres	ρ (Ω .cm)	n (cm^{-3})	μ ()	Ea(eV)	Référence
Spray pyrolysis	Température de substrat					
	250 °C	101.5 $\times 10^2$	0.91x 10^{12}	-	0.173	[57]
	300 °C	7.3 $\times 10^2$	1.27x 10^{12}	-	0.152	
	350 °C	0.5 $\times 10^2$	3.92 $\times 10^{12}$	-	0.065	
	Température de recuit					
	523 K	1.10 $\times 10^6$	-	-	-	[47]
	623 K	1.39 $\times 10^5$	-	-	-	
	723 K	1.14 $\times 10^5$	-	-	-	
	Concentration de précurseur					
0,1 M	0.18 $\times 10^4$	4.2 $\times 10^{14}$	2.25x 10^3	-	[63]	
0,15 M	0.69 $\times 10^4$	3.6 $\times 10^{14}$	2.16x 10^3	-		
0,2 M	1.70 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^{14}$	1.19x 10^3	-		

I.8. Applications de films minces de CuO :

CuO est un matériau prometteur pour diverses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, production à faible coût, bonne stabilité thermique et propriétés électrochimiques. Cette propriété combinée permet aux couches minces CuO d'être un candidat sérieux pour plusieurs applications à savoir: supraconducteurs à haute température, cellules solaires, capteurs de gaz, supports de stockage magnétiques, varistances et la catalyse, l'activité antimicrobienne, la cellule photo électrochimique et les batteries Li [69].

I.8.1. Cellules photo électrochimiques (PEC) :

Recherche sur les cellules photo électrochimiques (PEC), en particulier leur utilisation dans l'énergie solaire conversion, 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 grâce à la photoélectrolyse de l'eau. La photoélectrode dans la cellule PEC doit être chimiquement stable et avoir une bande interdite optimale (1,4 eV) pour absorber efficacement le maximum de radiations solaires. Pour cette raison, l'oxyde cuivrique (CuO) a été étudié comme photoélectrodes alternatives. Comme on peut le déduire du tableau, la technique de dépôt de couches minces de CuO et la croissance de type de nanostructure de CuO ont un fort effet sur les valeurs de photocourant. Le meilleur rendement photocourant est égal à 12% a été trouvé par Kargar et al. [70] pour le nanofil à hétérojonction ZnO / CuO.

I.8.2. Cellules solaires :

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

En outre, l'abondance naturelle de ses constituants, le faible coût de fabrication, sa stabilité et sa nature non toxique, couche mince CuO est candidat potentiel comme couche absorbante en raison de sa conduction de type p, bande interdite directe au-dessus de 1,4 eV spectre 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% [61,71]. De nombreux efforts ont été déployés pour fabriquer des cellules solaires en utilisant une oxyde actif comme couche active prometteuse en utilisant diverses techniques de dépôt telles que: électrodéposition [49], pulvérisation RF [43], sol-gel [72] et évaporation plasma [41].

L'efficacité des cellules solaires est également affectée par le type de la couche de fenêtre utilisée: ZnO, Cu₂O, ZnO: Sn . De nombreuses études visent à améliorer l'efficacité des cellules solaires en contrôlant les propriétés optiques et chimiques de la couche tampon. Des efforts ont également été étudiés pour produire une couche de fenêtre de beurre pour les cellules solaires à base de CuO. Omayio et autres [73] ont fabriqué une cellule solaire à hétérojonction p-CuO / n-ZnO: Sn en utilisant un système d'enrobage sous vide, ils ont trouvé une efficacité solaire de conversion égale à 0,232% Ils ont démontré que la couche tampon ZnO dopée avec 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 [74]. Ils ont conclu que pour les cellules solaires à base de CuO, l'utilisation du cuivre (Cu) comme contact avant atteint un rendement de conversion de 0,1%. Cependant, l'utilisation de l'aluminium (Al) comme contact frontal améliore l'efficacité de la cellule à

1,3%. De plus, l'utilisation de Cu comme couche intermédiaire entre le contact d'Al et la couche de CuO améliore considérablement l'efficacité de la cellule.

L'efficacité des cellules solaires à base de CuO a été considérablement améliorée au cours des quatre dernières années. L'évolution de l'efficacité des cellules solaires à base de CuO utilisant différentes techniques de dépôt est illustrée à la figure I.14. En 2010, des effets photovoltaïques ont également été observés dans la structure $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}$ avec une efficacité estimée de 0,02%. Deux ans plus tard, Chandrasekaran [75] a atteint un rendement de conversion de 0,863% en utilisant des nanoparticules de CuO combinées avec un composé organique. La meilleure performance photovoltaïque a été réalisée par Bhaumik et al. [76] pour des couches minces de nanostructure CuO déposées par hydrothermie, avec un rendement de conversion de 2,88% en 2014. Caractéristiques J-V de ces cellules solaires, dans l'obscurité et sous éclairage avec une section transversale sont rapportés dans la figure I.15.

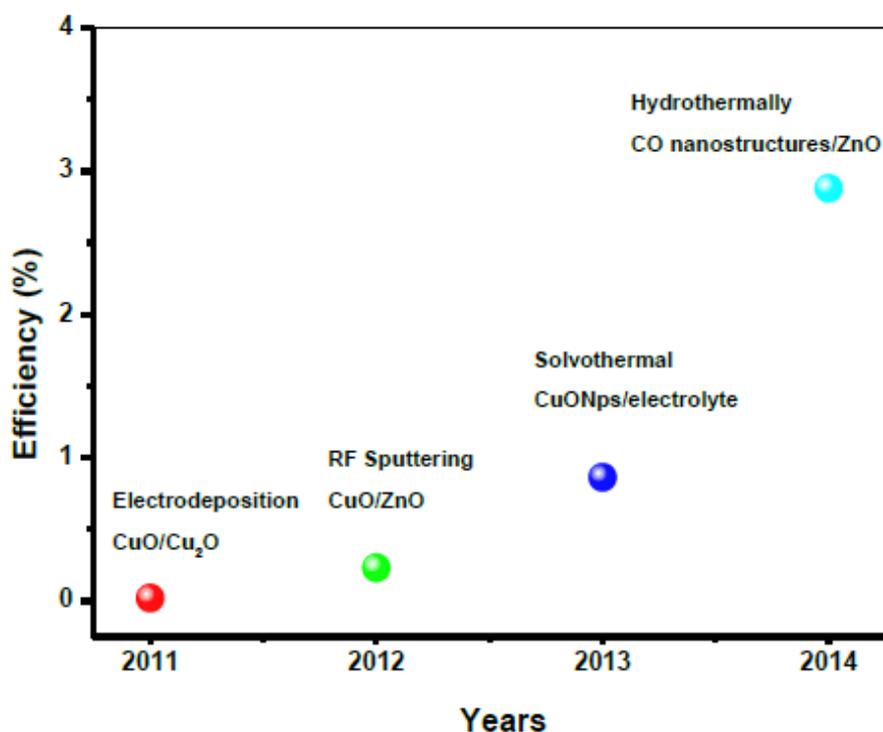


Fig. I.14 : Evolution de l'efficacité des cellules solaires à base de CuO par années.

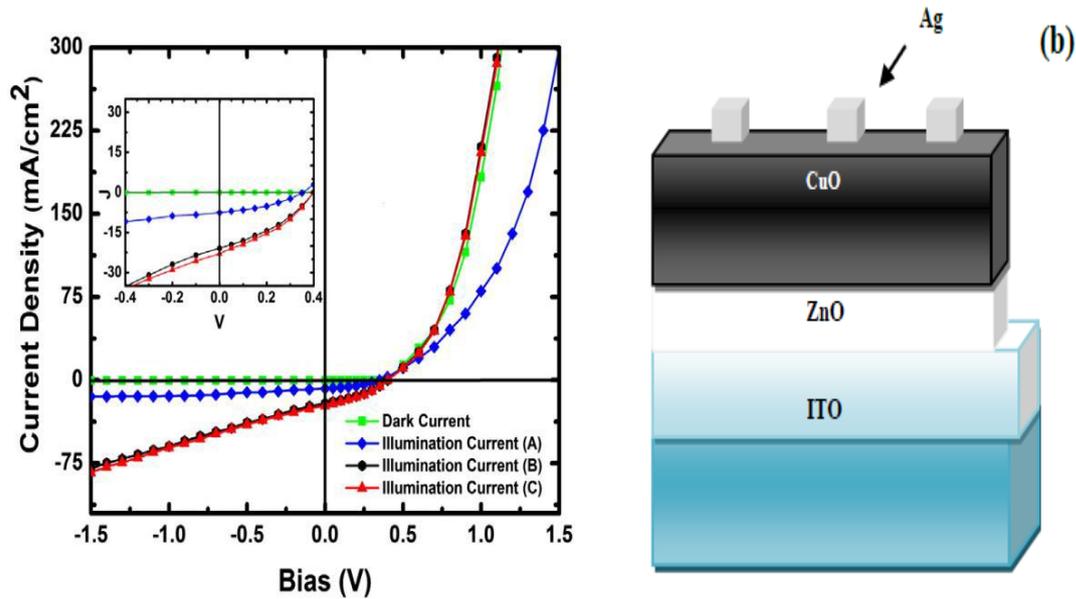


Fig. I.15 : (a) Caractéristique J-V sous la lumière et l'éclairage et (b) coupe transversale de verre / ITO / ZnO / CuO cellules solaires à couche mince.

I.8.3. 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 des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Les progrès dans les 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.16, nous avons représenté les matériaux les plus utilisés pour l'application 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 [77]. Cependant, à ce jour, la plupart des efforts dans le domaine des capteurs de gaz à oxydes métalliques 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 rarement été étudiées parmi ces oxydes cuivriques.

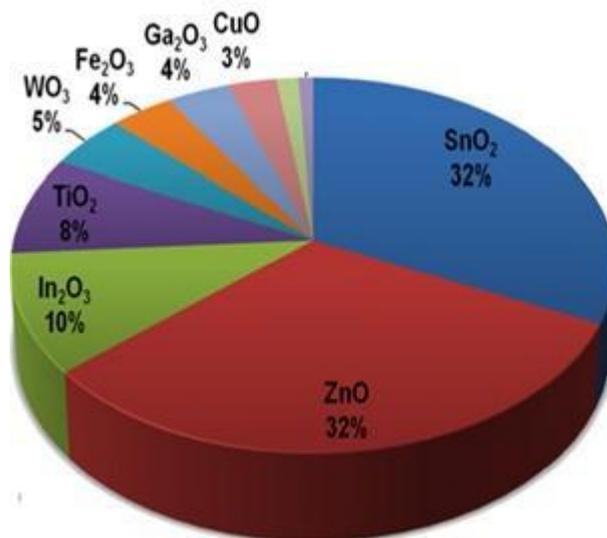


Fig. I.16 : Les 10 matériaux les plus utilisés pour les applications de capteurs de gaz dans les publications depuis 2002.

Des couches minces de CuO ont été utilisées pour détecter les gaz toxiques, inflammables et polluants: NO₂, CO, H₂, CO₂, NH₃ et H₂S [48,54]. De plus, ils ont également été testés pour des capteurs de vapeurs organiques comprenant: l'éthanol, le méthanol et les vapeurs d'acétone.

De nombreuses méthodes de fabrication ont été utilisées pour la production de capteurs de gaz à base de CuO. Les facteurs à prendre en compte lors de la sélection de la technique de production sont la pureté des films, la morphologie de surface (surface très rugueuse, augmentation de la surface spécifique conduisant à 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 long cycle de vie.

I.8.4. 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 supérieure à 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. Certains chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser des couches minces de CuO en ce qui concerne leur nature antimicrobienne.

Le fluide caloporteur thermique joue un rôle essentiel dans les applications industrielles variées. Les liquides traditionnels tels que l'eau, l'huile et l'éthylène glycol sont intrinsèquement des fluides de transfert de chaleur médiocres. Par conséquent, une tentative d'amélioration de leur capacité de transfert de chaleur ou de leur conductivité thermique est un sujet d'intérêt industriel actuel. Les nanoparticules ont été dispersées dans ces fluides (nanofluides) et se sont avérées améliorer 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 des types métalliques ou polymères ou composites. Récemment, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde métallique a vu le jour et s'est révélée assez fructueuse. L'oxyde cuivrique (CuO) a également été assez fréquemment étudié comme une option pour les nanofluides. Il a été rapporté que 35% de conductivité thermique améliorée à une température de 51 ° C d'eau fluide mis en œuvre avec 4 vol% de nanoparticules CuO et un accroissement de conductivité thermique de ~ 31% à 5 vol% chargement de nanoparticules CuO dans l'eau et stabilisé avec du citrate d'ammonium . Certains auteurs ont rapporté que 0.1 CuO de couches minces de 35% en volume de nanoparticules de CuO pourrait améliorer la conductivité thermique de l'eau jusqu'à 46% [75].

Les batteries Li-ion rechargeables ont été une composante principale des ressources énergétiques pour dispositifs informatiques et de télécommunication portables. Des chercheurs ont passé un certain temps à remplacer des électrodes de graphite. Différents rapports confirment que les nanoparticules de CuO peuvent être utilisées comme matériau anodique dans les batteries Li-ion à haute capacité et excellente rétention. Ils ont rapporté que des électrodes faites de films minces d'oxyde métallique et de nanoparticules (MO, où M = Co, Ni, Cu ou Fe) ont démontré des capacités électrochimiques de 700 mAh g⁻¹, avec une capacité de rétention de 100% jusqu'à 100 cycles les taux. Les batteries Li / CuO ont déjà été commercialisées. Les avantages de ce système sont une capacité volumique importante (4260 Ah / l pour CuO seul), une bonne performance surtout à faible débit, 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 haute température (jusqu'à 150 ° C).



*PARTIE II : ELABORATION
ET CARACTERISATION DES
COUCHES MINCES D'OXYDE
DE CUIVRE*



Introduction

Cette partie comporte deux chapitres :

- Le premier est dédié à la description de l'appareillage utilisé pour la réalisation des différents dépôts, aux différentes étapes et aux conditions expérimentales suivies dans ce travail.
- La deuxième porte sur les techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches minces.

II -1)-Procédure expérimentale :

Dans cette partie, on va exposer les étapes principales de notre travail qui sont l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) optimisent la température du substrat.

II -1-1)- Montage expérimental utilisé:

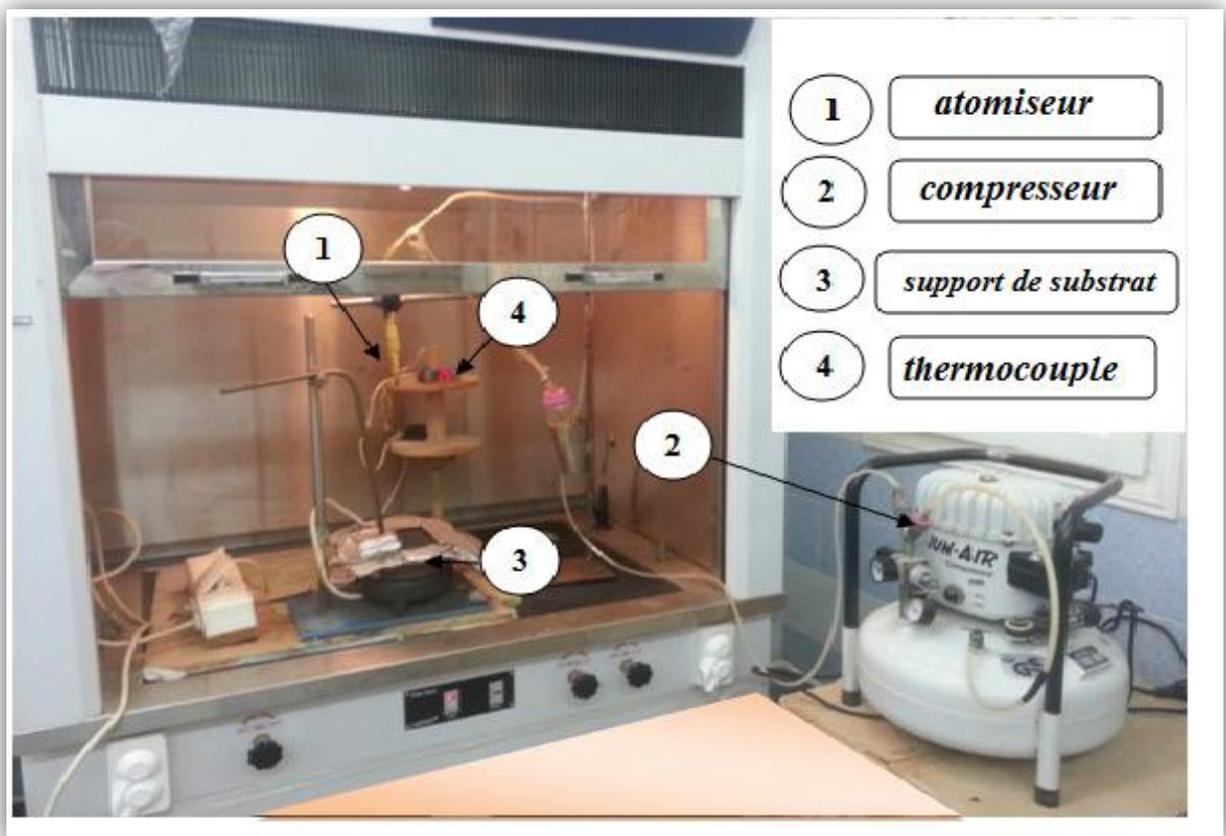


Fig. II .1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition :

- ❖ **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- ❖ **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 chronomètre** ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.
- ❖ **Un porte substrat:** C'est un plateau (de fer) de diamètre 20 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple.
- ❖ **Résistance:** Pour chauffer le substrat.
- ❖ **Une porte solution :** c'est une burette 100 ml contenant la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur pneumatique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- ❖ **Thermocouple de contrôle :** le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome- Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermocouple permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

II -1-2)-Préparation des substrats :

II -1-2- 1)-Choix du substrat de dépôt :

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le CuO de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible ainsi qu'il s'adapte bien pour les mesures électriques.

III -1-2-2)- Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépendent 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 et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. 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 dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de CuO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

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

- ✓ Utiliser les papiers.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant quelques mn.
- ✓ Rinçage par l'eau distillée.
- ✓ Lavage dans l'éthanol à température ambiante 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.

II -1-3)-Préparation des solutions :

Nous avons utilisé, dans notre travail, le chlorure de cuivre (CuCl_2) comme matériau source de CuO que nous avons dissous dans l'eau distillée (dissolvant) avec une concentration de (0.02M). Nous avons préparé une série de couche d'oxyde de cuivre.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet de la température de substrat sur les diverses propriétés des couches minces de CuO.

II -1-4)- Déposition des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place le porte substrat au dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts.

On fixe le débit de la solution, la pression de compresseur, le temps de dépôt, la distance bec-substrat...etc. et on varie la température de substrat (250-550 °c).

La (Fig. II -2) représente les étapes de déposition des couches minces d'oxyde de cuivre.

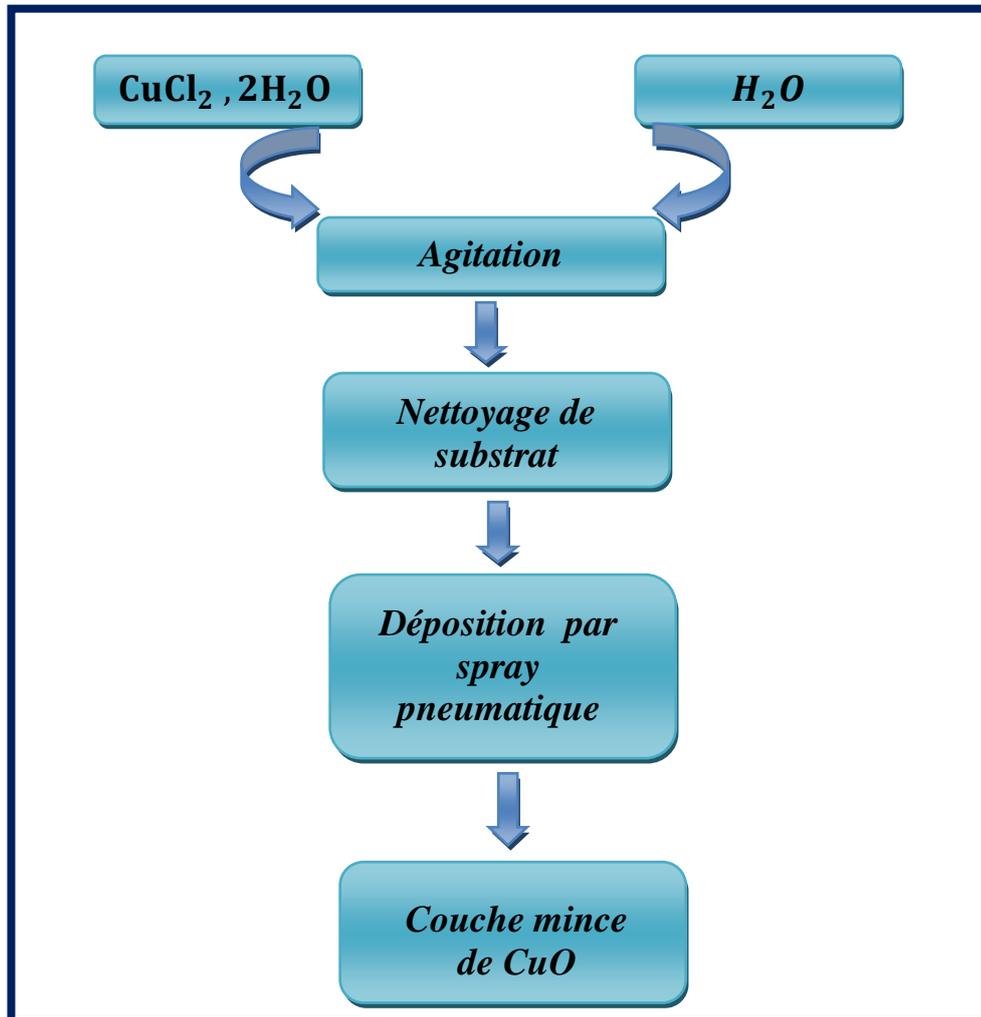


Fig. II .2: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de CuO

II -1-5)-Génération de gouttelettes :

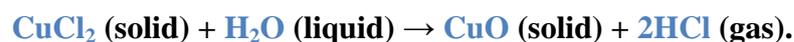
La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs.

Concernant l'atomisation ou de la manière identique à la production des gouttelettes et leur dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique (pyrosol), par gravitation, etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi-conducteur, tel qu'O₂ pour CuO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et/ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [93]

II -1-6)- Réaction chimique sur le substrat :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans des conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de film fortement adhérent. On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, de **CuCl₂** se produisant sur la surface de substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition (pyrolyse) des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés [93].



Le tableau suivant représente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos couches:

Tableau II -1: les conditions expérimentales

Substrat	Température (°C)	Pression (bar)	Molarité (mol)	Distance (cm)	Temps (min)
SR2	250	1	0.02	30	3
SR3	300				
SR4	350				
SR5	400				
SR6	450				
SR7	500				
SR8	550				

II -2-Résultats et discussions :

Pour caractériser les films obtenus, qui ont une bonne adhérence, on a utilisé différentes techniques:

- ✓ La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- ✓ La spectrophotométrie UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales telle que la transmittance, le gap optique et l'énergie D'URBACH.
- ✓ La technique de quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.
- ✓ La micrographie par microscope électronique à balayage (MEB) pour mettre en évidence la surface de nos couches.

Test d'adhérence:

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance inter-faciale d'un film sur un substrat: on a utilisé la méthode du scotch test, qui a montré que nos films ont une bonne adhérence.

Epaisseur :

Nous avons calculé l'épaisseur des couches minces en utilisant la méthode gravimétrique approximative, où la mesure du poids du substrat avant et après le dépôt en

utilisant une balance très sensible, et avec la connaissance de la densité du matériau (film mince) et la surface de substrat, en utilisant l'équation suivante:

$$d = \frac{\Delta m}{P t \times A_0} \quad \text{II.1}$$

d : l'épaisseur du couche mince,

Pt : la densité de la couche,

A_0 : la surface du substrat,

Δm : la différence de masse après et avant le dépôt.

Le taux de dépôt v_0 est calculé à partir de l'équation (II.2).

$$d = v_0 \times t_d \quad \text{II.2}$$

Où v_0 est la vitesse de dépôt et t_d est le temps de dépôt.

Après avoir utilisé cette méthode, nous avons obtenu les résultats qui sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.2: Epaisseur et vitesse de dépôt des couches minces de CuO déposées à différentes température.

échantillon	Température (°C)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
SR2	250	664	221.3333
SR3	300	626	208.6666
SR4	350	490	163.3333
SR5	400	439	146.3333
SR6	450	304	101.3333
SR7	500	243	81
SR8	550	164	54.6666

Dans la figure II.2., nous avons rapporté la variation de l'épaisseur des couches minces et la vitesse de dépôts en fonction de la température de substrat. L'épaisseur a la même variation du taux de dépôt en fonction de la température. Comme on peut le voir, l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la température.

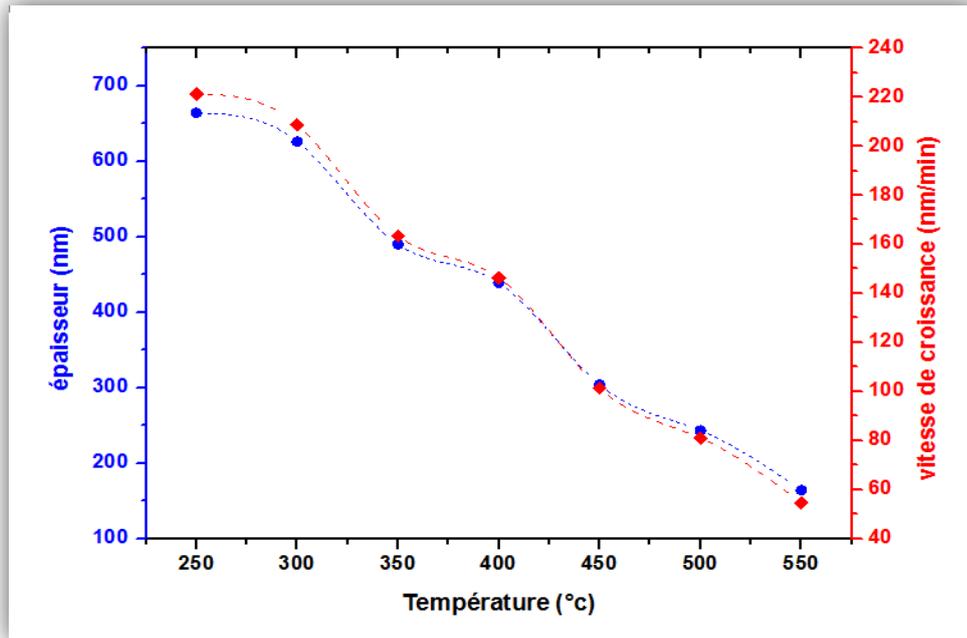


Fig. II.3: variation de l'épaisseur et de la vitesse de dépôts en fonction de la température.

On constate une diminution du taux de croissance avec l'accroissement de la température de dépôt est-ce malgré le fait que la cinétique de la réaction formant le CuO devrait augmenter avec la température car l'énergie thermique disponible augmente avec la température et a pour effet d'accélérer les réactions chimiques. Cela peut être expliqué par une diminution dans la masse transportée jusqu'au substrat chauffée à des températures élevées. Cette diminution de v est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de la vitesse de déposition.

II.2.1 Caractérisation structurale et morphologique des couches minces :

II.2.1.1 Caractérisations morphologique des couches minces :

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches. Et pour caractériser les couches minces à une échelle macroscopique il est généralement utiliser un microscope électronique à balayage (SEM en anglais).

II.2.1.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des

défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [79].

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la (Fig. II.4)

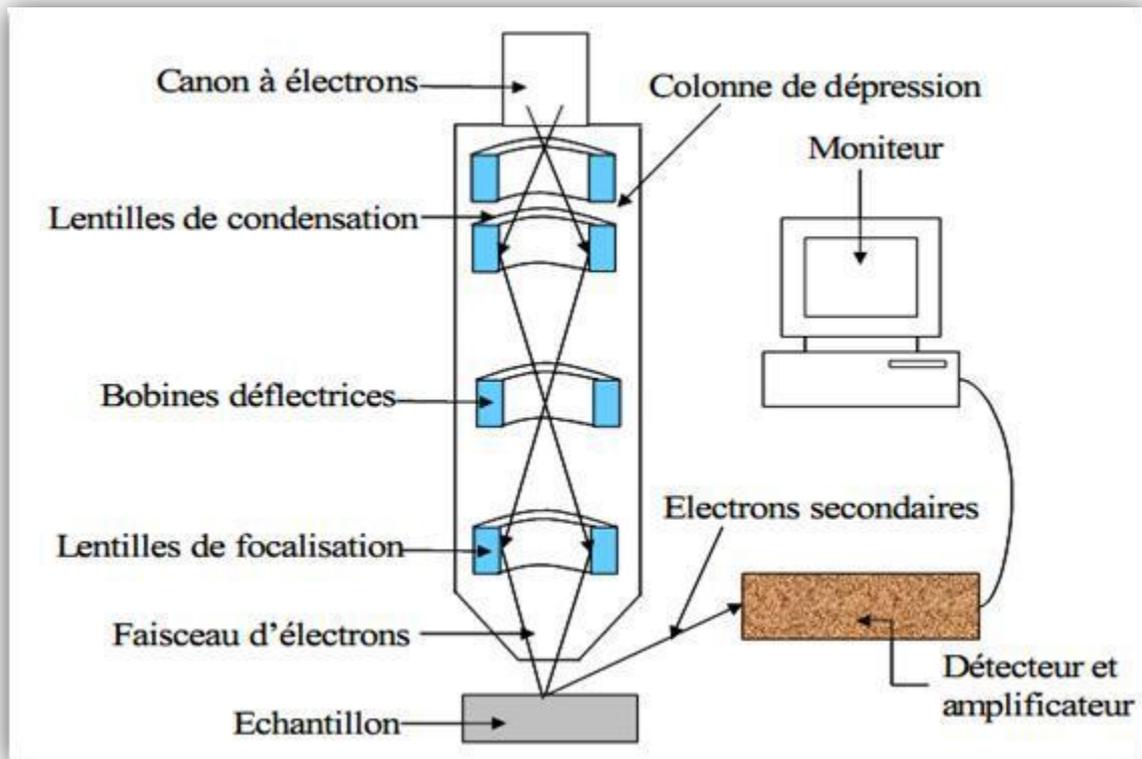


Fig. II .4: Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage [79].

II.2.1.1.2 Le M.E.B. utilisé dans cette étude :

Pour l'étude morphologique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "TESCAN VEGA3 (LPCMA- Biskra), équipé d'un système d'analyse EDS" pour estimer la composition chimique des films déposés par microanalyse X.

Pour confirmer la composition des films, une analyse EDX a été utilisée. La figure II.5, montre une image MEB avec un spectre EDX de film mince de CuO déposé à une température de substrat de 350°C.

Comme on peut le voir, des pics associés aux éléments Cu et O sont présents. La morphologie de la surface des films est presque homogène et bien couverte sans trous ni fissures.

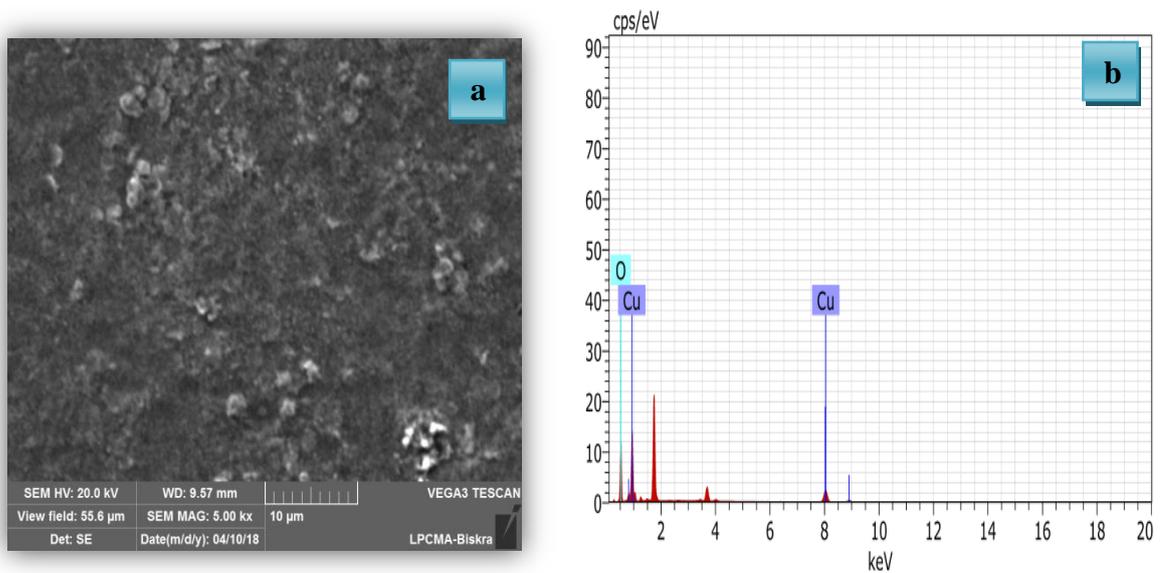


Fig. II.5 : (a) Images MEB (b) Courbe d'analyse EDX de la couche de CuO élaborée à 350°C.

II.2.1.2 Caractérisation cristallographique en utilisons la DRX :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. Dans l'étude des couches minces, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

II.2.1.2.1 Le diffractomètre à rayons X :

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

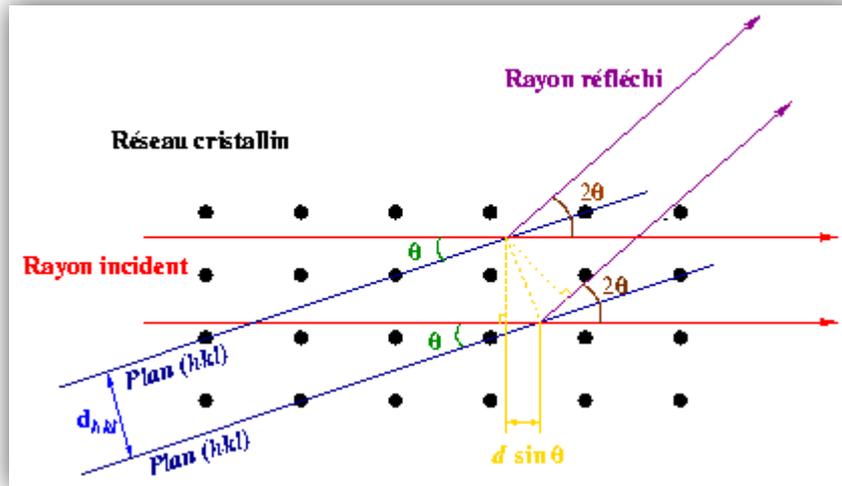


Fig. II.6: Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans les quelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{II-3}$$

Avec :

d : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) et λ : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le (Joint Comité for Power Diffraction File) (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La figure II-5 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

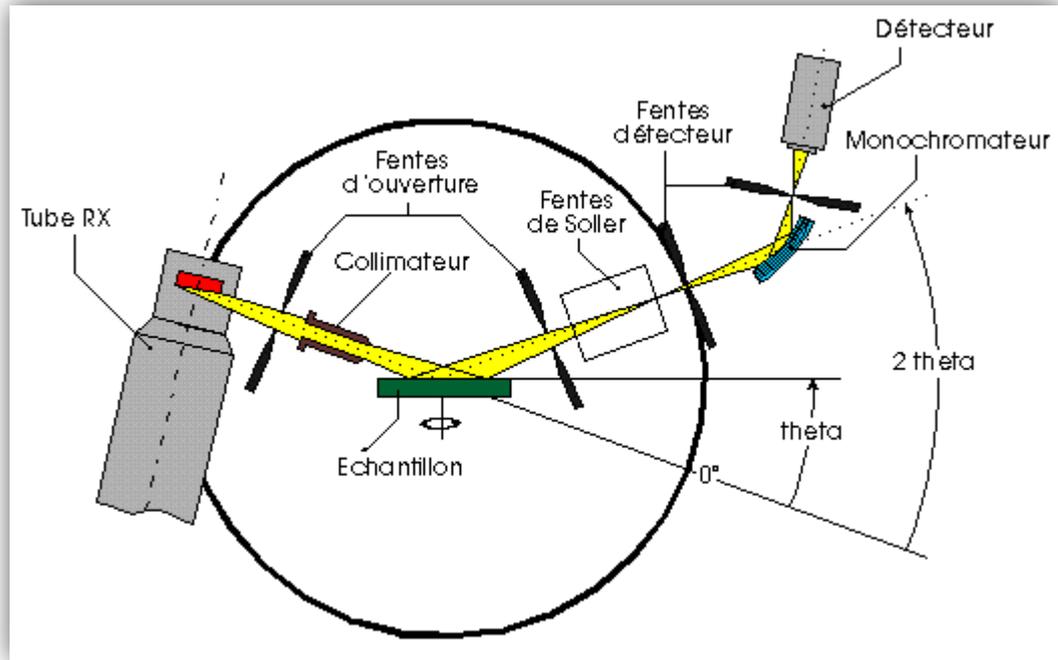


Fig. II-7 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'identification des composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaire d_{hkl} par [80]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{II.4}$$

Ou :

d : distance inter réticulaire; a : paramètre cristallin et (hkl) : indices de Miller.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Autrement dit; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (hkl) diffractent en des angles $2\theta_{hkl}$.

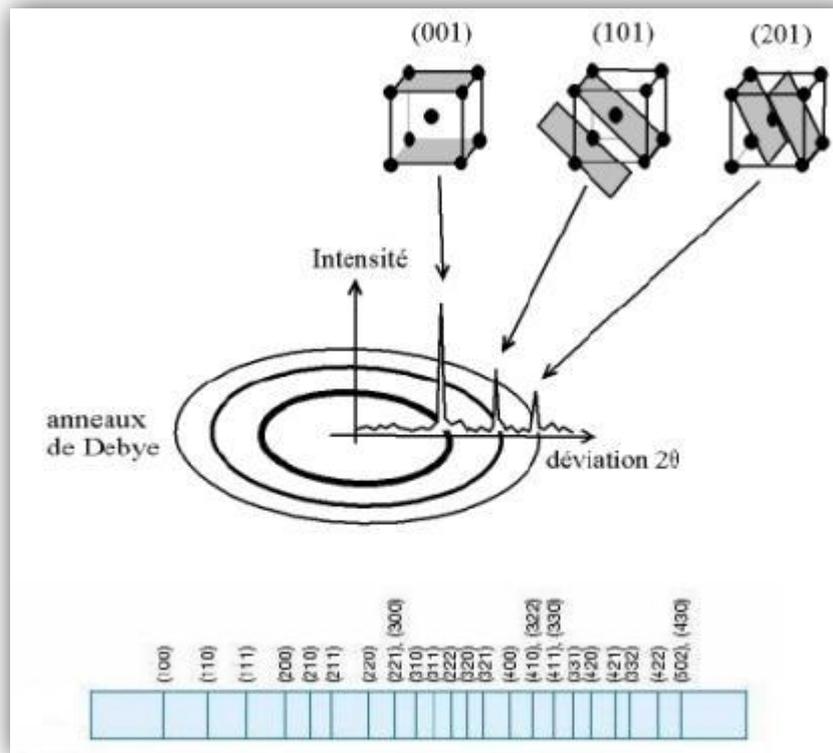


Fig. II-8: Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction à des angles $2\theta_{hkl}$.

II.2.1.2.2. Paramètres de maille et groupe d'espace :

A. Paramètres de maille :

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg (équation II-3) permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} (comme nous l'avons illustré sur la Figure II-6). Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a , b , c , α , β , γ et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille [81].

B. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [82]. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes h, k, l). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion $h+k+l=2p+1$ d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée (Figure II-6).

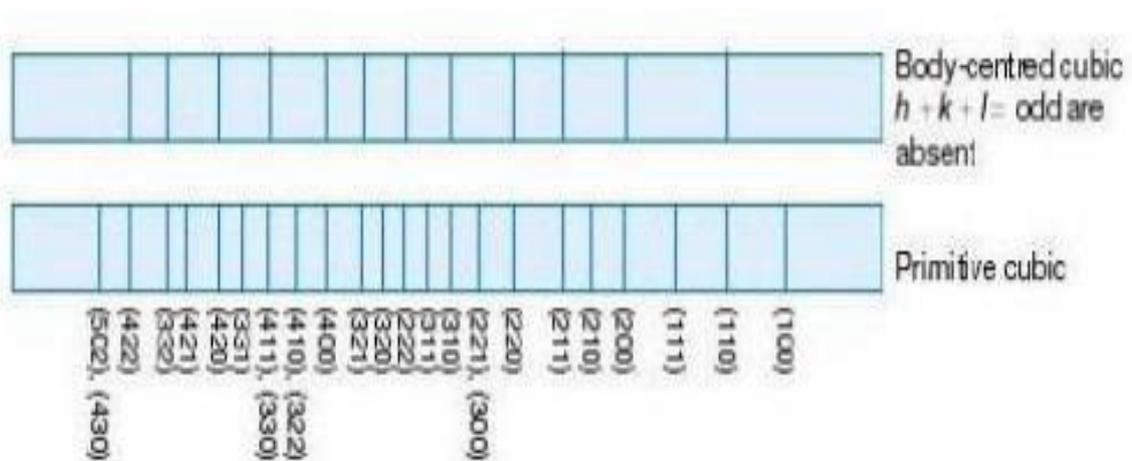


Fig. II-9: Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure [81].

II.2.1.2.3. Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [83] qui s'écrit:

$$D = \frac{(0.9 \times \lambda)}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{II-5}$$

Où :

D : Taille des grains en \AA ou en nm ; λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X;
 θ : Angle de diffraction; β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.

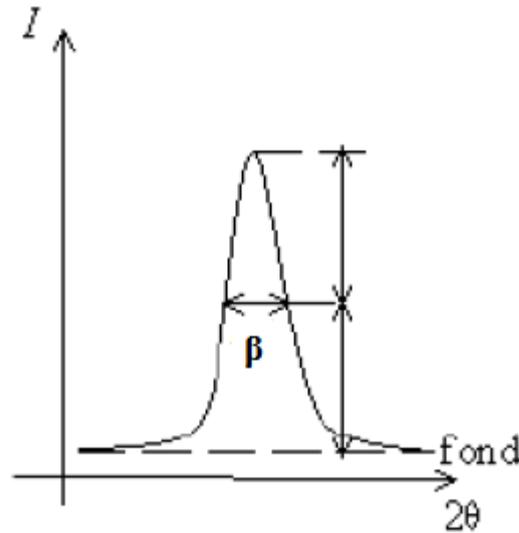


Fig. II.10: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [84].

II.2.1.2.4 Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont des forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. Et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [85].

La relation qui relie les contraintes ($\sigma_{ij} [Pa]$), les tenseurs de déformation (ϵ_{kl}), et les constantes d'élasticité ($Cijkl$) est donnée par la loi de **Hooke**:

$$\sigma_{ij} = Cijkl \cdot \epsilon_{kl} \quad \text{II.6}$$

Les constantes d'élasticité ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (comme dans le cas de notre matériau), et tant que la déformation varie d'une manière proportionnelle avec la contrainte, on peut utiliser cette relation entre ses deux variables pour avoir une idée sur la variation des contraintes des couches étudié et cela à l'aide de la formule de la déformation suivante [86] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos^2(\theta)}{4} \quad \text{II.7}$$

Où :

β : largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses ;

θ : l'angle de diffraction.

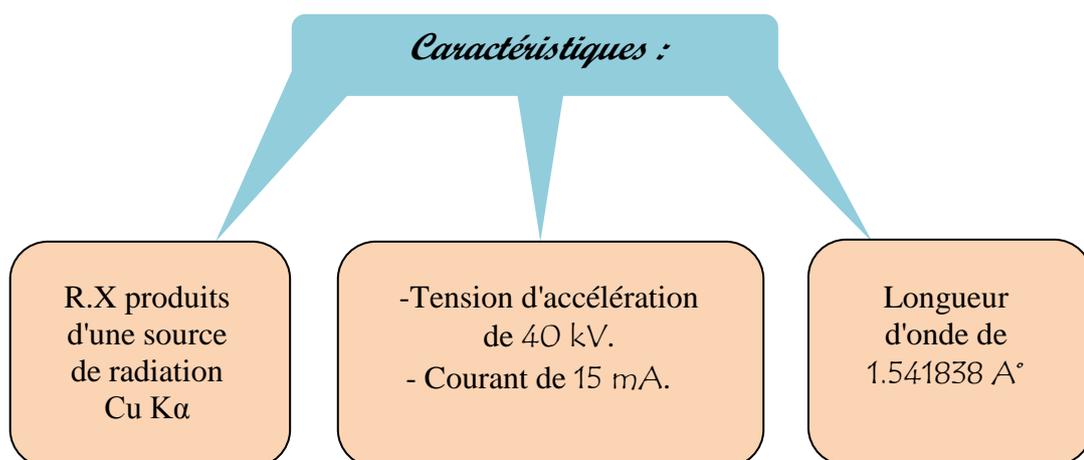
On peut aussi évaluer le nombre de cristallites par unité de surface (n_c) en utilisant la formule suivante [87].

$$n_c = \frac{e}{D^3} \quad \text{II.8}$$

Où : e : l'épaisseur de la couche.

II.2.1.5 L'appareillage utilisé dans cette étude :

Pour la caractérisation structurale de nos différentes couches minces, on a utilisé le diffractomètre du type Rigaku-MiniFlex 600 du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) à l'université de Biskra, caractérisé par les paramètres suivant:



Ce dernier est représenté sur la figure II-11 :



Fig. II.11: *Diffractomètre du type Rigaku-MiniFlex 600*

II.2.1.6 Diffraction des rayons X:

Les spectres de diffraction des rayons X de nos couches mince de CuO sont présentés dans la (Figure II-12 et Figure II-13).

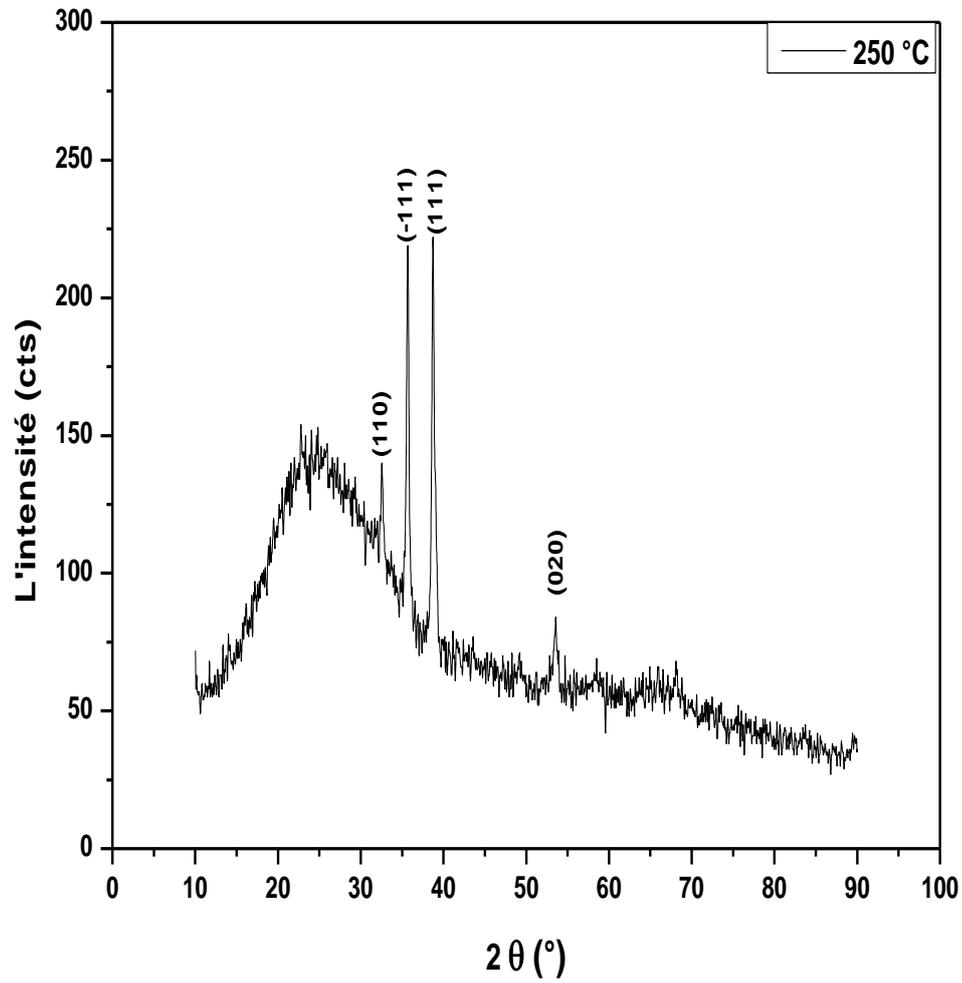


Fig. II.12 : Spectre de diffraction des rayons X de film de CuO à 250°C

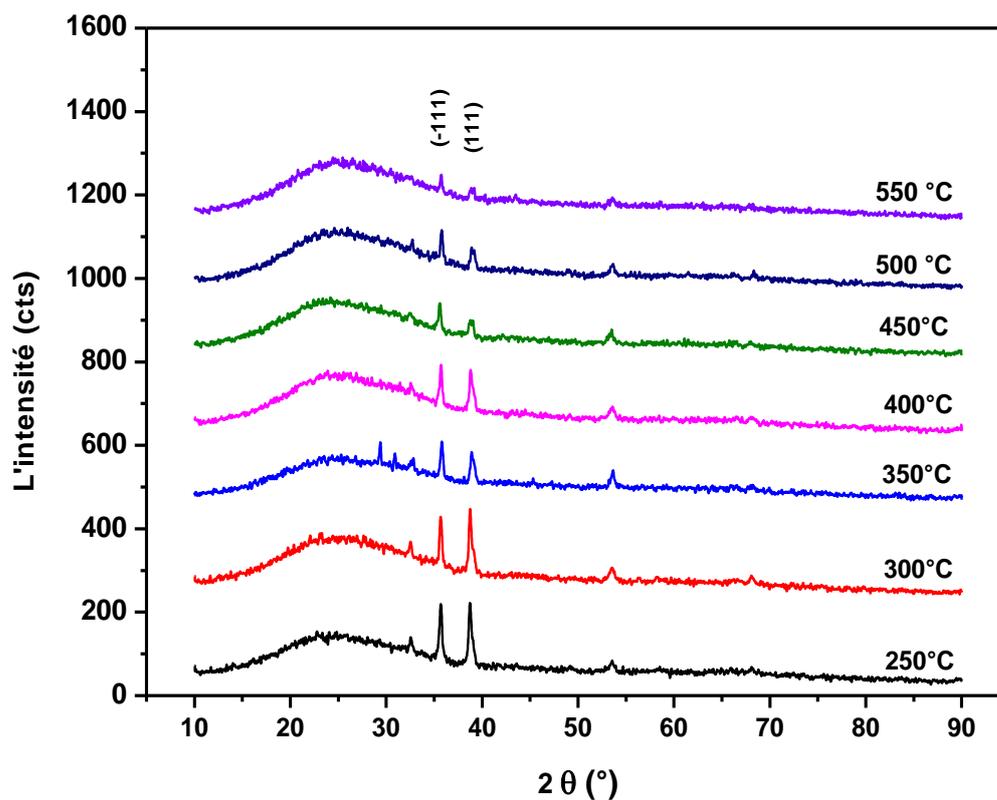


Fig. II.13. : Spectres de diffraction des rayons X des films de CuO à différentes température du substrat.

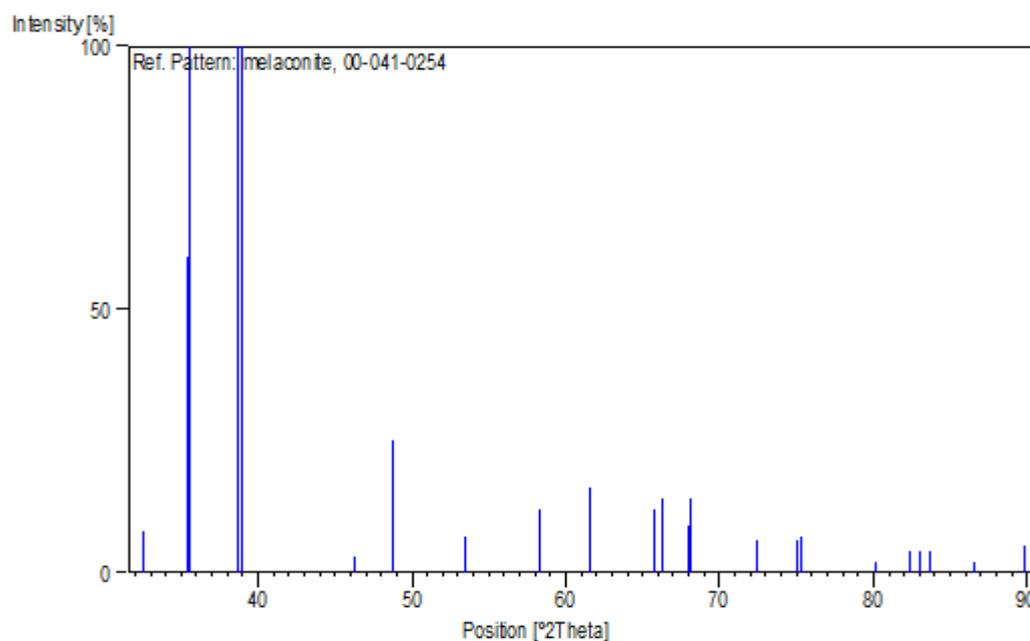


Fig. II.14.: Fiche ASTM de CuO

A partir des spectres de diffraction des rayons X on peut remarquer une bonne résolution des pics ce qui témoigne de la bonne qualité des cristallites pour notre différentes couche de CuO.

D'après les spectres de diffraction des rayons X on peut déduire que la couche de CuO préparée présente une phase monoclinique ayant une symétrie du groupe d'espace (C2/c.), et ce par comparaison avec la base de données (fiche ASTM N°41- 0254 avec les paramètres de maille: $a=4,685$, $b=3,423$, $c=5,132$ et $\beta=99,52^\circ$).

Les deux pics les plus intenses, situés aux positions de diffractions $2\theta = 38,68^\circ$ correspond simultanément aux plans de diffractions (111); $2\theta = 35,52^\circ$ correspond aussi simultanément aux plan de diffraction (-111).

On remarque que tous les pics obtenus correspondent à la phase monoclinique du CuO aussi nous pouvons déduire que la couche préparée est pure et ne présente pas d'autres phases ni des impuretés comme le Cu_2O ou le $\text{Cu}(\text{OH})$.

A partir de la figure (II.13) on remarque que l'intensité des pics des spectres de DRX Diminue avec l'augmentation de la température de substrat, ceci peut être due à la chute du taux de croissance en fonction de la température de substrat.

II.2.1.6 Taille des cristallites :

La taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Scherrer pour les deux premiers pics les plus intenses correspondants aux plans de diffraction (-111) et (111). de la phase monoclinique de CuO. Les valeurs de la taille des grains des couches élaborées aux différentes températures du substrat sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau II. : Tailles des cristallites des couches de *CuO*.

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	Orientation Des cristaux	D (nm)	D moyenne (nm)	Déformation (ϵ) $*10^{-4}$
SR2	35.67 °	(-111)	35.31	44.39	8.14
	38.69 °	(111)	53.47		
SR3	35.67 °	(-111)	26.49	33.05	10.91
	38.76 °	(111)	39.61		
SR4	35.77 °	(-111)	47.11	31.20	15.01
	38.91 °	(200)	15.28		
SR5	35.74 °	(-111)	47.12	45.52	7.62
	38.74 °	(111)	43.92		
SR6	35.63 °	(-111)	38.52	28.17	14.21
	38.85 °	(111)	17.82		
SR7	35.81 °	(-111)	32.62	25.22	15.02
	38.92 °	(200)	17.83		
SR8	35.72 °	(-111)	35.32	25.57	14.61
	38.95 °	(200)	17.83		

Pour observer l'effet de la température du substrat sur la taille des grains de nos échantillons, nous traçons la courbe représentant la taille des cristallites en fonction de la température du substrat présenté sur la figure II.15 ci- dessous:

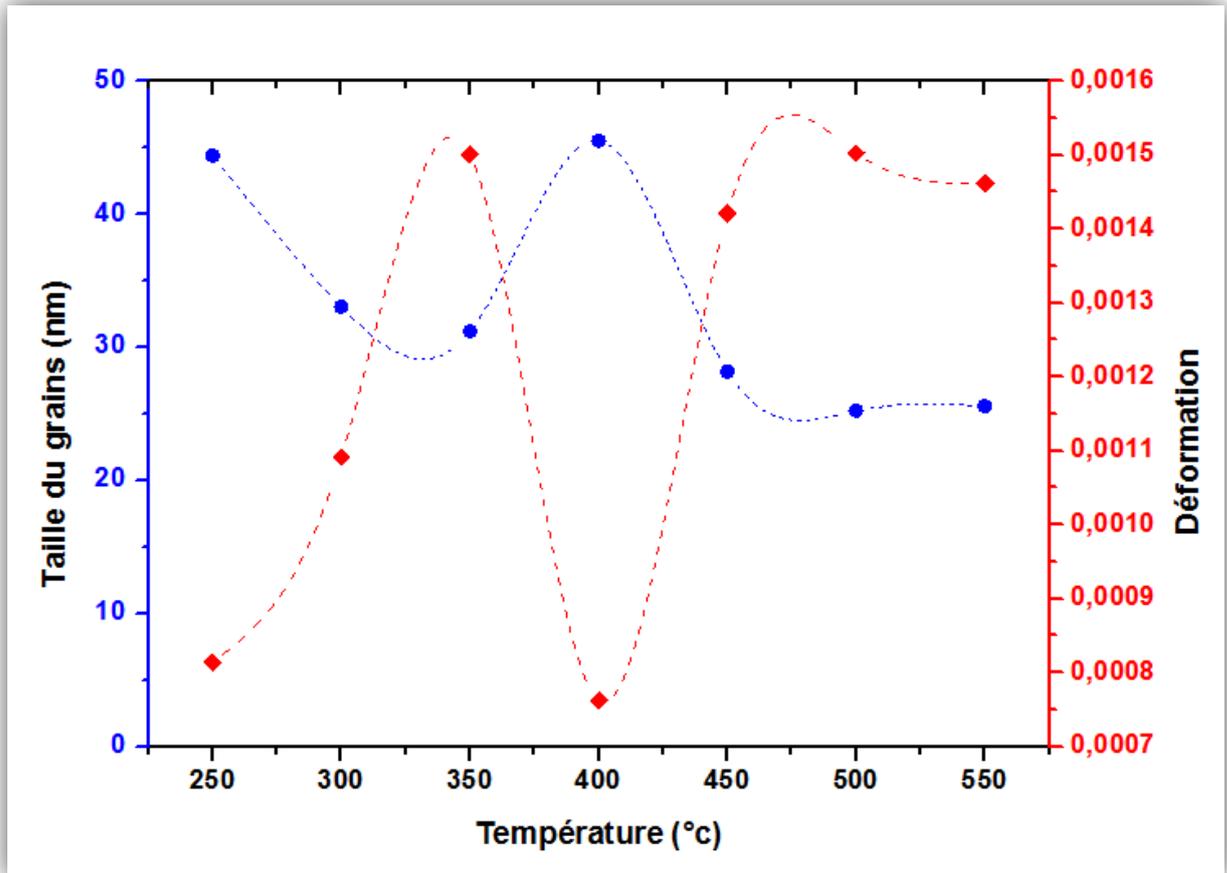


Fig. II.15: La variation de la taille des grains et la déformation des couches de CuO à différentes température du substrat.

On remarque une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du température de substrat jusqu'à la valeur 31.20 nm pour une température 350°C après la température 350°C une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à la valeur 45.52 nm à température 400 °C, ensuite entre 400-550 °C une diminution de la taille des grains de 45.52 à 25.57 nm.

Nous remarquons que les valeurs de la taille de grains évoluent entre 25.22 et 45.52 nm, ce qui est en bon accord avec d'autres études [88].

Sur la même figure nous avons rapporté l'évolution de déformation en fonction de la température du substrat. On remarque que la déformation a une variation inverse à celle de la taille des grains, où autant qu'il y a une augmentation dans la taille des grains, donc une amélioration de la qualité cristalline, il y aura une diminution dans la déformation, et ça dû par la diminution des joints des grains [89].

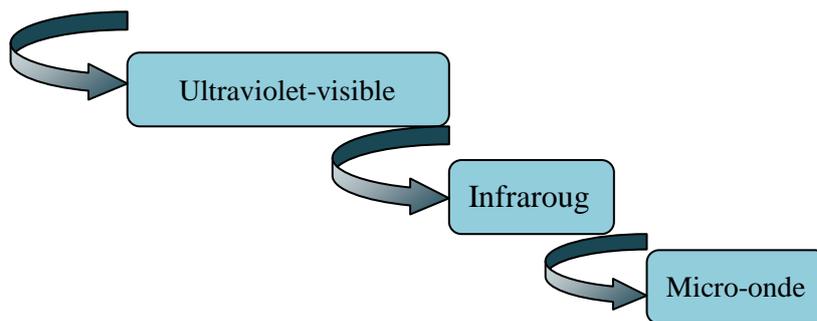
II.2.2 Caractérisation optique :

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

II.2.2.1 La spectroscopie UV-visible :

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la spectrophotométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées; telles que :



Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS est représenté sur la figure suivante :

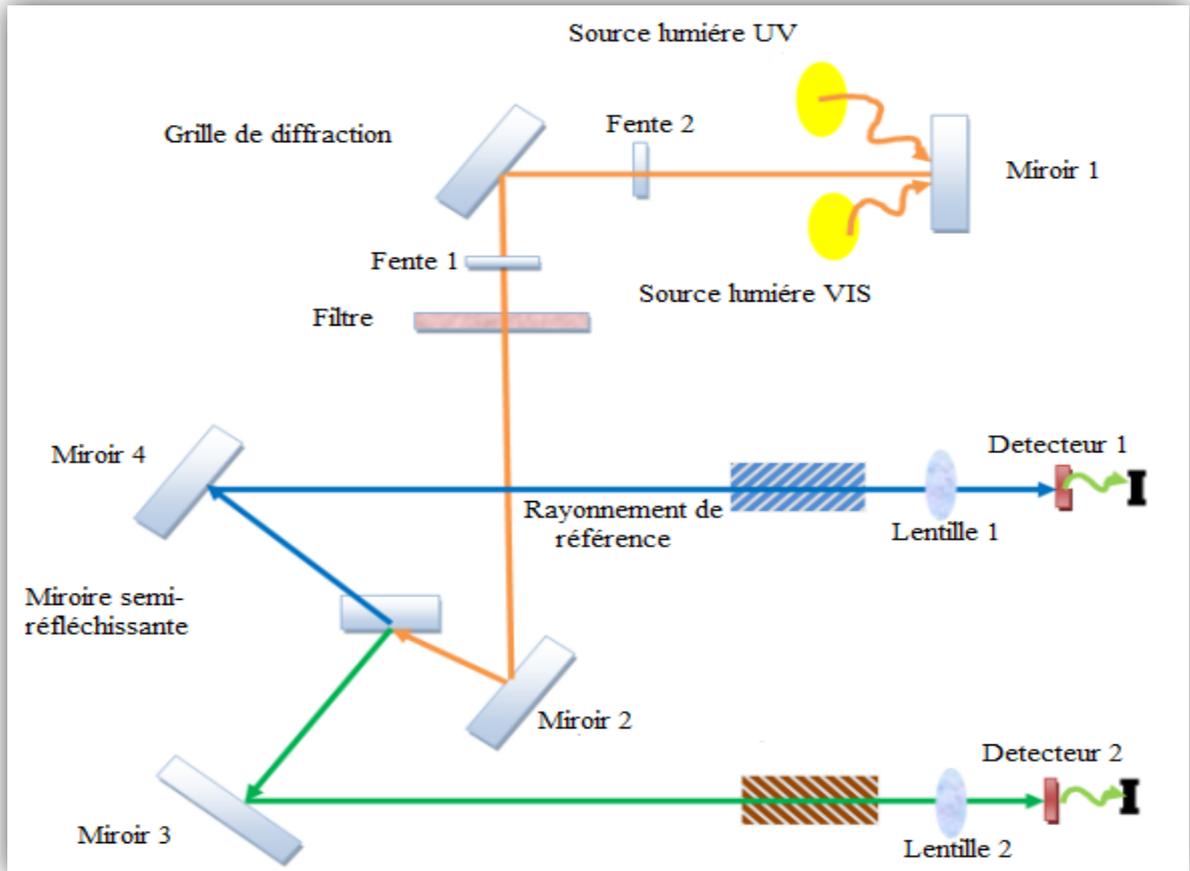


Fig. II.16: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS [90].

II.2.2.2. Le spectromètre utilisé dans cette étude :

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) à l'université de Biskra de type (JASCO V-770).



Fig. II.17 : Spectromètre de type (JASCO V-770)

II.2.2.3. Transmittance optique :

Sur la figure II.18, on a présenté les spectres de transmission de nos films en fonction de la température de substrat dans la région 290- 1100 nm.

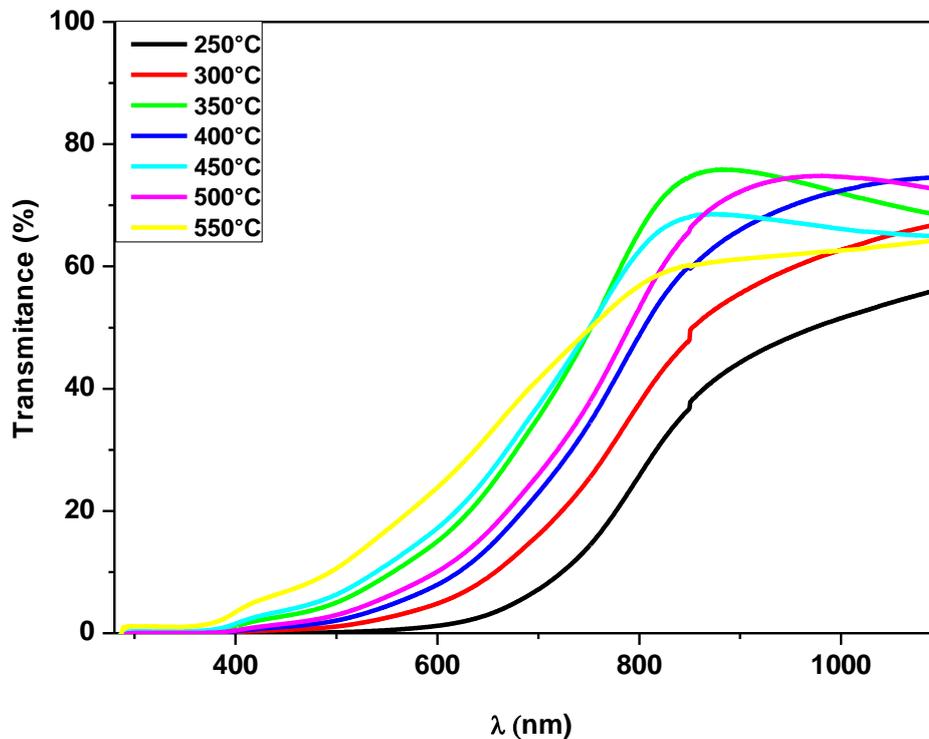


Fig. II.18 : Spectres de la transmittance des films de CuO en fonction de la température de substrat.

A partir des spectres de transmittance dans la région UV-visible-NIR des films de CuO préparés, nous pouvons diviser le spectre en:

Une région dans l'**UV-visible** lorsque les films absorbent toute la lumière et **la région NIR** lorsque la transmittance des films est comprise entre 30 et 75 %.

On peut voir que lorsque la température du substrat augmente, la transmittance augmente, ce comportement peut être dû à la diminution de l'épaisseur des films. La transmittance est une fonction de $e^{-\alpha d}$, où d est l'épaisseur et α est le coefficient d'absorption. Par conséquent, une diminution de l'épaisseur est alors suivie d'une augmentation de la transmittance. Des résultats similaires sont annoncés dans les littératures [91, 88 et 92].

II.2.2.4 Détermination du gap optique et l'énergie d'Urbach :

A partir d'un spectre de la transmission dans le domaine UV-Visible, on peut rapidement déterminer le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du CuO, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{II.9}$$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ et que l'on continue la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$) on obtient la valeur de E_g , par exemple, pour l'échantillon 4 ($T=350^\circ\text{C}$).

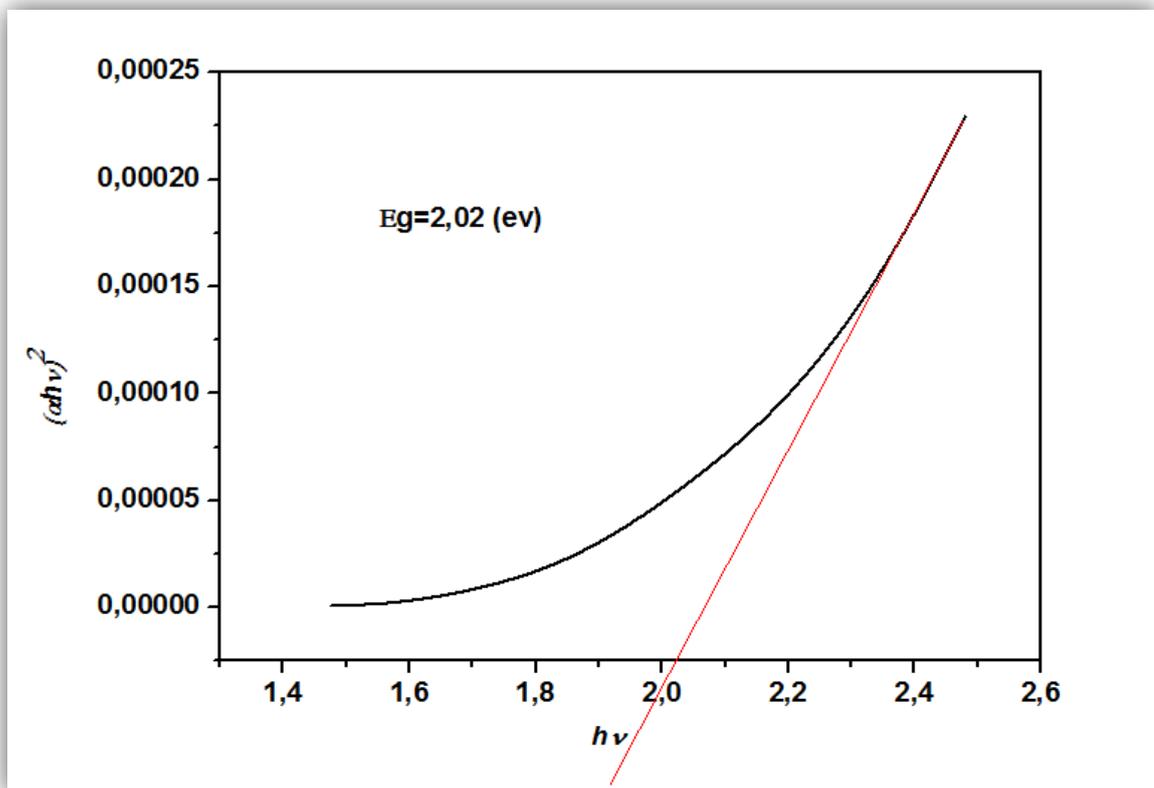


Fig. II.19 : Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de CuO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau. Nous avons calculé la largeur de queue de bandes E_u dans les films on utilisons la relation:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad \text{II.10}$$

La figure II.20 présente la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des couches de CuO en fonction de la température de substrat.

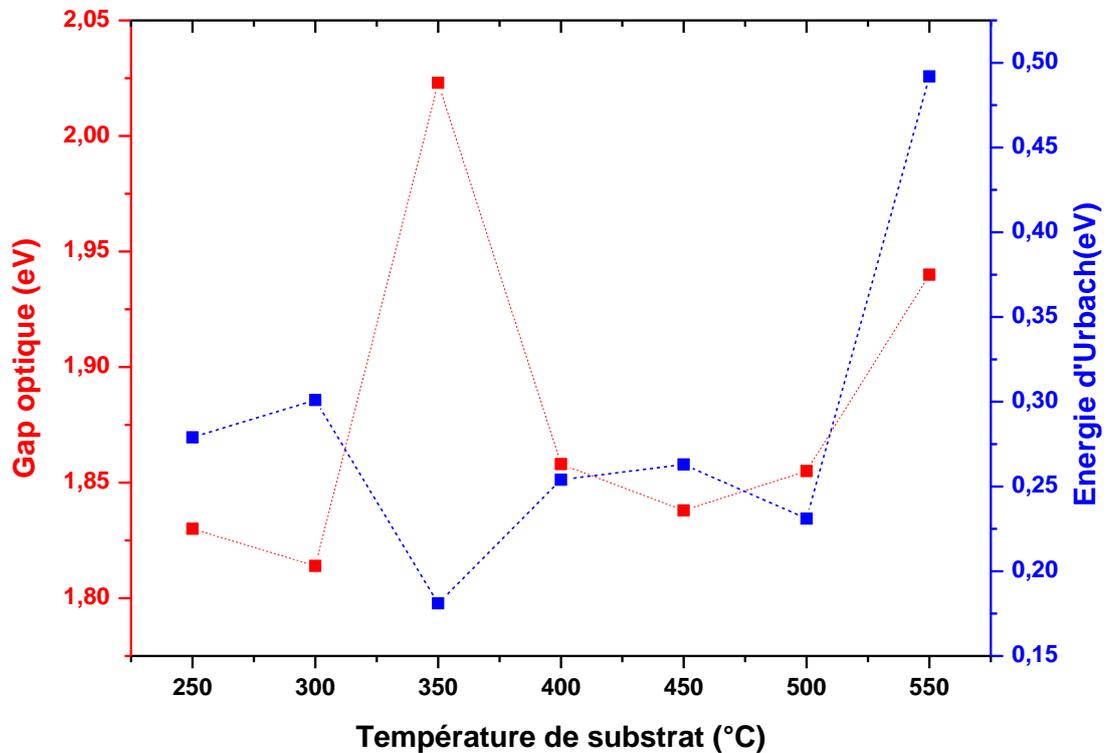


Fig. II.20 : La variation du gap optique et de l'énergie d'Urbach de CuO en fonction de la température de substrat.

Il est clair que la variation de la température de substrat de 250 à 550 (°C) a un influence important sur la valeur du gap des échantillons ainsi que sur l'énergie d'Urbach.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach et cette variation inverse est logique parce que, le désordre est caractérisé par la largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Nos valeurs de E_g et E_u sont comparables avec celles annoncées par d'autres auteurs [2,3].

II .2.3 Caractérisation électriques :

Dans le but de connaître les propriétés électriques des couches minces, des techniques de caractérisations sont utilisées pour analyser ces films. Nous allons essayer dans cette partie

de donné les principes de fonctionnement de la technique que nous avons utilisé pour ce type de caractérisation de nos couches.

II.2.3.1 La technique de quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart s entre les pointes étant de 1 mm. La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées (Figure II -21), équidistantes d'une distance s petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp V entre les pointes 2 et 3, le rapport V/I est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon [93].

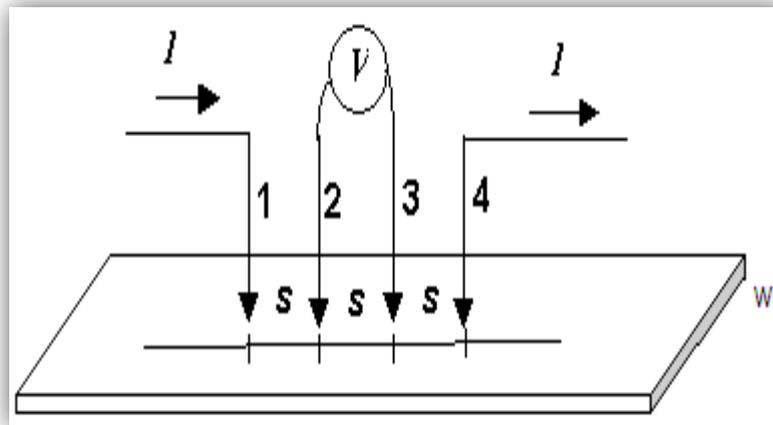


Fig. II.21 : Méthode de quatre pointes.

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

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

$$J = i/2\pi r w$$

II.10

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

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

$$v'_{32} = \int_s^{2s} -\frac{\rho i}{(2\pi r w)} dr = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w) \quad \text{II.11}$$

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

$$v''_{32} = -(\rho i) \ln 2 / (2\pi w) \quad \text{II.12}$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi / \ln 2) w (\Delta V / i) = 4,53 w (\Delta V / i) (\Omega \text{cm}) = w R_s \quad \text{II.13}$$

II.2.3.2 L'appareillage dans notre étude :

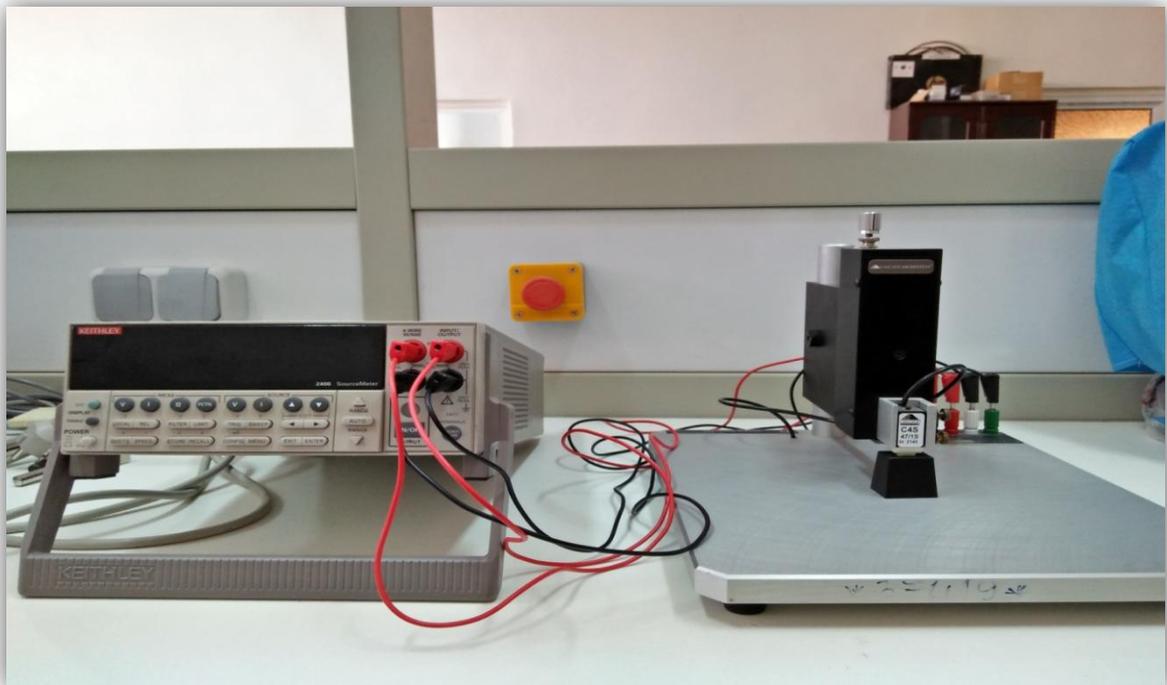


Fig. II.22 : Technique de quatre pointes

A l'aide de la méthode quatre pointes, on a pu mesurer la conductivité électrique de nos couches de CuO. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II-23

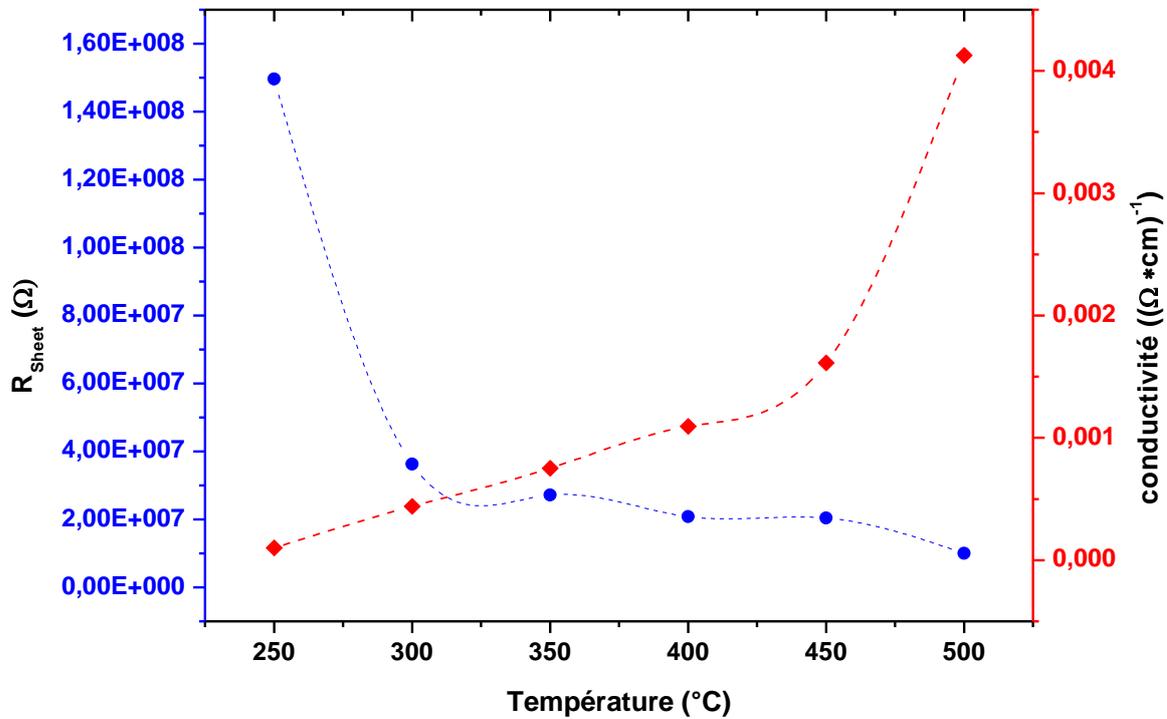


Fig. II.23 : La variation de la conductivité électrique R_{sheet} de CuO en fonction de la température du substrat.

Sur cette courbe on peut bien remarquer qu'il y a une augmentation de la conductivité de $1 \cdot 10^{-4}$ à $4,12 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (fig. II.19) avec l'augmentation de la température du substrat, et une diminution de la résistance avec l'augmentation de la température du substrat. Cette augmentation de la conductivité est due probablement à l'augmentation du nombre des porteurs libres (les trous), car avec l'augmentation de la température du substrat, il y a plus de lacune de cuivre, qui joue le rôle d'atome accepteur c'est ce qui génère plus de trous libres dans la bande de valence. Les valeurs de conductivité sont du même ordre que les valeurs d'autres travaux [94].



CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude de couches minces d'oxyde de cuivre. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray pyrolyse basée sur la pulvérisation pneumatique, à partir d'une solution de chlorure de cuivre (CuCl_2). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets de la température du substrat sur les propriétés physiques des couches minces réalisées. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par différentes méthodes:

La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie et enfin la méthode des quatre pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches.

Nous avons noté que l'épaisseur des films de CuO diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

- ✓ L'étude structurale des films par DRX montre, qu'à partir des pics du spectre, que tous les films de CuO obtenus sont polycristallins avec une structure monoclinic. D'autre part, l'analyse de ces pics a montré que la taille des grains et la déformation varient dans l'intervalle [25.22 à 45.52 nm] et [$7.62 \cdot 10^{-4}$ à $15.02 \cdot 10^{-4}$] respectivement.
- ✓ Les propriétés optiques des couches minces de CuO sont aussi influencées par la température du substrat, dans la gamme visible nos films sont absorbants et transparents dans la région NIR, la transmission dans la moyenne est de l'ordre de 75 % pour chaque film. La largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach varient dans l'intervalle [1.81 à 2.02 eV] et [0.18 à 0.49eV] respectivement, la variation des deux paramètres en fonction du température du substrat est en bon accord.

- ✓ Les images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence la qualité des couches minces de CuO préparées.
- ✓ Les caractéristiques électriques des couches minces de CuO montrent que la conductivité varie avec l'augmentation de la température du substrat. La valeur maximale (optimale) obtenue $4.12.10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ est pour la température 500 °C. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons).

Ainsi, on peut dire que la technique spray pyrolyse pneumatique est une technique adaptée au développement des couches minces de CuO de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques.

Enfin, et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations effectuées, on peut conclure que les couches déposées à température entre 300 et 400° C avec une molarité de 0,02 mol / l, ont les meilleures propriétés, sont considérées comme les plus prometteuses comme des films semi-conducteurs de type P pour des applications technologiques telles que les couches absorbantes dans les cellules solaires.

Références

- [1] **L. Bergerot**, « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque », Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Français, 2015.
- [2] **V.Saravanan, P. Shankar, G.K. Mani, J.B.B. Rayappan**, «Growth and Characterization of Spray Pyrolysis Deposited Copper Oxide Thin Films: Influence of Substrate and Annealing Temperatures», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2014).
- [3] **Mohd Rafie Johan, Mohd Shahadan Mohd Suan¹, Nor Liza Hawari¹, Hee Ay Ching¹**, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6094 – 6104.
- [4] **F. Parmigiani et G. Samoggia**, «Experimental Evidence of a Fluctuating Charge State in Cupric Oxide», *Europhys. Lett.* 7, 543, (1988).
- [5] **X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada and Y. Soejima**, «Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide», *Phys. Rev. Lett.* 85, 5170, (2000).
- [6] **M.-H. Chang, H.-S. Liu and C.Y. Tai**, «Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid», *Powder Technol.* 207, 378, (2011).
- [7] **Hong, Z. S., Cao, Y., and Deng, J.F.** «A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles», *Materials Letters*, vol. 52, 34-38. (2002).
- [8] **Kidwai, M., Bhardwaj, S, Poddar, R, C-Arylation** «reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions», *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, (2010).
- [9] **J.L.Cao, G.S. Shao, Y. Wang, Y. Liu and Z.Y. Yuan**, «CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation», *Catal. Commun.* 9, 2555 (2008).

- [10] **C-Y. Chiang, K. Aroh, N. Franson, V.R. Satsangi, S. Dass and S. Ehrman**, « Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting – Part II. Photoelectrochemical study», *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 15519, (2011).
- [11] **L.Martin**, Thèse doctorat, « Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium, caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage». Université de Pau et des Pays de L'Adour, 15 novembre, (2013).
- [12] **T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata**, *Thin Solid Films* 2000, 63, 366.
- [13] **S.Rahmane, M.A.Djouadi, M.S.Aida, N.Brreau, B.Abdalla, N.Hadj Zoubir**, « Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties», *Thin Solid Films* 519 (2010) 5-10.
- [14] **Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama**, *Phys. Status Solid* 1995,148, 485.
- [15] **Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, and H. Watanabe**, *Journal of Crystal Growth* 221/1-4 (2000) 431.
- [16] **S. Hariech**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-CONSTANTINE, 2009.
- [17] **K. KAMLI**, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain». Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [18] **Barnes**, «Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared», *Phys. Rev.* 38, 338(1931).
- [19] **K.B. Blodgett**, «Use of interference to extinguish reflection of light from glass», *Phys. Rev.* 55, 391(1939).
- [20] **T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino**, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.

- [21] **N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya**, Proceeding of the 5th International Display workshops, (1998) 511.
- [22] **H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto**. *App. Surf. Sci.*, **109-110** (1997) 514.
- [23] **D. Dijk kamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc**, *Appl. Phys.Lett.* 51, (1987) 619.
- [24] **D. Vaufrey** , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 , (2003).
- [25] **A.A.Dakhel**, *Mat.Chem.Phys*, 81(2003)56.
- [26] **A. Chapelle**, « Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO », Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2012.
- [27] **Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunmin Zhu, Tong Chen, Liquan Hu, Feng Qin, Rong Zhang, Yi Shi, Youdou Zheng**. «The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD», *Journal of Crystal Growth* 243 (2002) 151–156.
- [28] **J.W. Elama, Z.A. Sechrista, S.M. Georgea,b**,. «ZnOyAl₂O₃ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition: growth and surface roughness measurements», *Thin Solid Films* 414 (2002) 43–55.
- [29] **E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot**, *Appl. Surf. Sci.*, 153 (2000) 223.
- [30] **K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga** *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.
- [31] **J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao**, *Appl. Surf. Sci.*, 207 (2003).
- [32] **S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, & K.S. Lim**, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.

- [33] **Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, J. Appl. Phys.**, 95 (2004) 1444.
- [34] **A.Z. Moshfegh, H.v. Kanel S.C. Kashyap, M. Wuttig**, «Physics and Technology of Thin Films», Tehran, Iran 22 February-6 March 2003.
- [35] **D. Bouchier**, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [36] **Alexander V. Khomchenko**, «Thin Films and Nanostructures, Waveguide Spectroscopy of Thin Films», VOLUME 33.
- [37] **Hans Jörg Mathieu. Erich Bergmann. René Gras**, «ANALYSE ET TECHNOLOGIE DES SURFACES » , Imprimé en Suisse,2003.
- [38] **Xiaofeng Zhou, Tao Jiang, Jian Zhang, Xiaohua Wang, Ziqiang Zhu**, «Humidity sensor based on quartz tuning fork coated with sol–gel-derived nanocrystalline zinc oxide thin film», *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 299–305.
- [39] <http://docplayer.fr/13747377-Elaboration-de-couches-minces-d-oxydes-transparents-et-conducteurs-par-spray-cvd-assiste-par-radiation-infrarouge-pour-applications-photovoltaiques.html>.
- [40] **Salah YAHIAOUI**, «L’effet de la molarité des différentes sources d’étain sur les propriétés des couches minces d’oxyde d’étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [41] **F.J. Arregui**. “*Sensors Based on Nanostructured Materials*” Berlin Springer (2008).
- [42] **S. M. Wilhelm, Y. Tananizawa, et N. Hachemn**, *Corrosion Science*, 22 (1982)791.
- [43] **Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang**, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5422.
- [44] **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.

- [45] **J.H. Lee, B.W. Yeo, B.O. Park**; Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [46] **S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz**, Mater. Chem. Phys. 111 (2009) 351.
- [47] **K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, B. Ghosh**, Thin Solid Films 213 (1992) 226.
- [48] **B. Balamurugan, B.R. Mehta** Thin solid films 396 (2001) 90.
- [49] **E.R. Kari, K.S. Brown, Choi**, Chem. Commun 23 (2006) 3311.
- [50] **N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik**, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 398.
- [51] **P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan** Materials Chemistry and Physics 140 (2013) 243.
- [52] **I.A. Ezenwa**, Chem. Phys, 50 (2012) 41.
- [53] **S. C. Ray**, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 307.
- [54] **L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi**, J. Cryst. Growth 260 (2004) 130.
- [55] **V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, R. Chandramohan, Jin-Koo Rhee, J.P. Chu d**, Thin Solid Films 520 (2012) 6608.
- [56] **I. Singha, R.K. Bedi**, Applied Surface Science 257 (2011)7592.
- [57] **D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas**, J Mater Sci: Mater Electron, 08 (2012) 667.
- [58] **J. Moralesa, L. Sa´nchez, F. Martı´nb, J.R. Ramos-Barradob, M. Sa´nchezb** Thin Solid Films 474 (2005)133.

- [59] **A. H. Mashhad-Toroghi , N. Shahtahmasebia, E. Azhira, P. Madahia, M. Mashreghi**, Thin Solid Films 15 (2012) 852.
- [60] **R. Shabu , A. Moses Ezhil Raj , C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas**, Materials Research Bulletin 68 (2015) 1.
- [61] **W. Shockley and H. J. Queisser**, J. Appl. Phys. 32 (1961)510.
- [62] **Y. Gu`lena, F.Bayansalb, B.S-ahinb, H.A.C- Etinkarab, H.S.Guderb**, Ceramics International 39 (2013) 6475.
- [63] **V. Saravanakannan, T. Radhakrishnan**, Mater. Res. Bull. 6 (2014) 306.
- [64] **Y. Akaltun**, Thin Solid Films 594 (2015) 30.
- [65] **F.K Mugwang, P.K Karimi, W.K Njoroge, O Omayio and S.M Waita**,Int. J. Thin Film Sci. Tec. 1 (2013) 15.
- [66] **A.T Ravichandran, K Dhanabalan, R Chandramohan, A Vasuhi, and N.Parameswaran**, Thin Solid Films 21 (2014) 007.
- [67] **C. Luyo, I. Fabregas, L. Reyes, J.L. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, R.J. Candal**, Thin Solid Films 516 (2007) 25.
- [68] **M. Li Flora, R. Waddingham , I .William. Milne J, A. Flewitt ,S.Speakman ,J. Dutson , S. Wakeham , M. Thwaites**, Thin Solid Films 520 (2011) 1278.
- [69] **Meryem LAMRI ZEGGAR**, «Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application», These de Doctorat, University Mentouri, Constantine, 2016.
- [70] **J. Wu**, Engineering and Applied Science 154 (2010) 233.
- [71] **A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi**, Appl. Phys. Lett.88 (2006)163.

- [72] **A.S. Grove** « *Physics and Technology of Semiconductor Devices*» Wiley, New York (1967).
- [73] **E. O. Omayio, P. M. Karimi, W. K. Njoroge, F. K. Mugwanga** *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2 (2013) 25.
- [74] **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.
- [75] **R.Palitha Wejisundera**, *Ceramics Silikáty* 54 (2010) 19.
- [76] **A. Bhaumik , A. Haque , P. Karnati , M.F.N. Taufique , R. Patel , K. Ghosh** *Thin Solid Films* 33 (2014) 455.
- [77] **B. J. Stanbery**, *Crit. Rev.Solid Stat.* 27 (2002).73.
- [78] **S. Asbrink et L. J. Norrby**, *Acta Crystall.* B26 (1970) 8.
- [79] **Ca. Matei Ghimbeu** « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques » thèse docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz ,19 Novembre 2007.
- [80] **M. J. BUERGER, John Wiley & Sons**, X-ray crystallography, INC. P 23.
- [81] **M. LIFASAID**, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et de l'acide oxalique $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)]\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+)_2(\text{H}_2\text{O})$ ». Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine 2009.
- [82] **M.J. BUERGER**, *Elementary Cristallography*, Wiley, New York, pp 235-273 (1963).
- [83] **B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das**, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6436–6440.

[84] **J. VERSTRAETE**; « Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulats siliceux naturel », Thèse de Doctorat; Université de Mulhouse, 2005.

[85] **I.Waller**, Annalen der Physik, 83 (1927) 153-183.

[86] **F. YNINEB**, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.

[87] **A. AKKARI**, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques», Thèse de doctorat, Université de montpellier, 2011.

[88] **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.

[89] **A. Allag** , «*L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray*», Mémoire de master, Université Med Khider , Biskra.

[90] **Y. Benkhetta**, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2013.

[91] **M. Lamri Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi, F. Boutbakh, M. S. Aida, N. Attaf**, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering Vol:9, No:10, 2015.

[92] **M. Lamri Zeggar, M. S. Aida and N. Attaf**, Journal of New Technology and Materials JNTM Vol. 04, N°01 (2014)86-88.

[93] **S. RAHMANE**, «élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra.

[94] **V. Figueiredo , E. Elangovan , G. Gonc,alves , P. Barquinha , L. Pereira , N. Franco , E. Alves , R. Martins , E. Fortunato ,** « Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper », Applied Surface Science 254 (2008) 3949–3954.

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre sur des substrats de verre par la méthode spray pneumatique. L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de température de substrat sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre, pour obtenir des films avec des propriétés structurales, optiques et électriques appropriées requises pour l'application des cellules solaires et des capteurs de gaz. Pour cela on a varié la température de substrat de 250 à 550 °C notons que les autres paramètres sont fixes, tels que le temps de dépôt (3min), la distance bec substrat (30cm) la pression (1bar), molarity (0.02 mol/l).

Et pour étudier les caractéristiques structurales, optiques et électriques nous avons utilisé la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Vis et la méthode quatre points.

Nous avons trouvé que les couches élaborées sont de l'oxyde de cuivre poly cristallin à structure monoclinique, la taille moyenne des grains varie de 47 à 22 nm. Les films sont absorbants dans la gamme visible où la transparence commence dans la gamme NIR, avec un gap optique qui varie de 1.85 à 2.02 eV, De plus, les films ont une conductivité électrique dans l'intervalle. 10^{-4} à $4.12 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

Mots clés: couches minces, spray pneumatique, oxyde de cuivre, température de substrat, propriétés.

ملخص

في هذا العمل استخدمنا تقنية الرش بالهواء المضغوط لترسيب شرائح أكسيد النحاس حيث قمنا بتغيير درجة حرارة المسند من 250 إلى 550 درجة مئوية مع تثبيت الوسائط الأخرى كزمن التوضع (3د), تركيز المحلول (0.02 مول/ل), الضغط (1 بار), المسافة بين مخرج البخار والمسند (30سم).

الهدف من هذا العمل إثبات إمكانية الحصول على شرائح رقيقة ذات خصائص بنيوية, ضوئية وكهربائية جيدة من أجل استعمالها في الخلايا الشمسية وكاشف للغازات.

من أجل دراسة تأثير درجة حرارة المسند على خصائص الشرائح الرقيقة المحضرة استعملنا تقنيات التوصيف

التالية: انعراج الأشعة السينية لتحديد بنية الشرائح و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لتحديد الخصائص الضوئية للشرائح بالإضافة إلى تقنية الأربع مسابر لإيجاد الناقلية الكهربائية.

بينت النتائج التجريبية أن: بنية الشرائح الموضوعة هي النحاس متعدد البلورات بحيث مقياس الحبيبات يتغير من 22

إلى 47 نانومتر, الشرائح تمتص الضوء في المجال المرئي حيث تبدأ نفاذيتها في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة,

والفاصل الطاقوي يتغير من 1.80 إلى 2.01 (إلكترون فولط) بالإضافة إلى ذلك ناقلية الشرائح تتغير في المجال

10^{-4} à $4.12 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة, الرش بالهواء المضغوط, أكسيد النحاس, حرارة المسند, الخصائص