



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Énergétique et Énergies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Mimoune Lilia Yasmine

Le : Jeudi 27 juin 2019

Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques

Jury :

Pr.	Saidi Hanane	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Présidente
Pr.	Ouahab Abdelouahab	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Rapporteur
Pr.	Saâd Rahmane	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique Énergétique et Énergies Renouvelables

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Mimoune Lilia Yasmine

Le : Jeudi 27 juin 2019

Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques

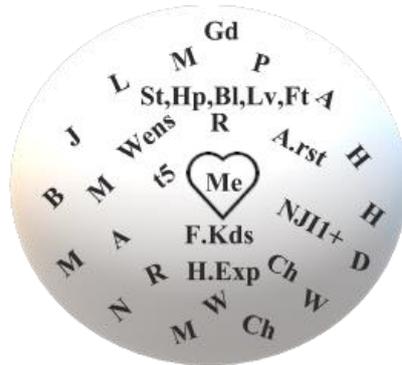
Jury :

Pr.	Saidi Hanane	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Présidente
Pr.	Ouahab Abdelouahab	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Rapporteur
Pr.	Saâd Rahmane	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

DÉDICACE

To all my family & friends...



REMERCIEMENTS

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de physique des couches minces et applications de l'Université Mohamed Khider Biskra.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements et toute ma gratitude à Monsieur Ouahab Abdelouahab, Professeur à l'Université de Biskra pour avoir accepté d'être mon directeur de mémoire, pour le suivi constant de ce travail, pour ces remarques toujours judicieuses et pertinentes et enfin pour ses qualités aussi bien humaines que scientifiques.

J'exprime également mes remerciements à Madame Saidi Hanane, Professeur à l'Université de Biskra qui m'a fait l'honneur de présider le jury du mémoire.

Je remercie aussi Monsieur Saâd Rahmane, Professeur à l'Université de Biskra pour l'honneur qui m'a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur Boumaraf Rami, MCB à l'Université de Biskra pour son aide surtout dans les moments difficiles.

Je remercie aussi Mademoiselle Zerouali Aya, Étudiante en Master 2 Anglais à l'Université de Biskra pour son soutien moral et son accompagnement tout au long de mon parcours.

Enfin mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, à tous ceux qui m'ont donné la force de continuer ce travail.

RÉSUMÉ

Dans ce présent mémoire on a élaborées des couches minces en oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) sur des substrats en verre, par la technique spray pyrolyse à partir d'un précurseur de chlorure d'aluminium hexa-hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec la fixation de la pression (1bar), le temps de déposition (3min), molarité de la solution (0.02mol/l) et la distance bec-substrat (30cm) ; afin d'étudier l'effet de la températures qui varie de 200 à 550°C sur les diverses propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et diélectriques à l'aide des dispositifs DRX, MEB, spectroscopie UV-Visible, méthode quatre pointes et de la méthode capacitive en configuration MIM respectivement. La meilleur couche mince est élaborée dans la température du substrat 450°C avec une structure Delafossite hexagonal $P63/mmc$, homogénéité de la surface, forte transmission optique dans le domaine visible ~ 90%, large bande interdite ~ 3,9eV, grande résistivité ~ $3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ et des valeurs de la constante diélectrique dans l'intervalle 750-3000.

Mots clés : L'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2), Delafossite type p, spray pyrolyse, température du substrat, élaboration et caractérisations des couches minces, permittivité diélectrique

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد النحاس-ألومنيوم على مساند زجاجية، بتقنية الرش الكيميائي الحراري انطلاقاً من المحلول الأساسي لخليط ملح سداسي هيدرات كلوريد الألومنيوم وملح كلوريد النحاس المائي مع تثبيت كل من الضغط (1 بار)، زمن الترسيب (3 دقائق)، التركيز المولي للمحلول (0.02 مول/لتر)، المسافة مسند-مخرج البخار (30 سم)، من أجل دراسة تأثير درجة حرارة المسند التي تتغير من 200 الى 550 درجة مئوية على مختلف الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية، الكهربائية و العازلة بواسطة مختلف الأجهزة انعراج الأشعة السينية، المطيافية في المجال الفوق بنفسجي-مرئي، طريقة المساري الأربع وطريقة قياس السعة بالتوزيعة (معدن-عازل-معدن) على التوالي. وجدنا أن أحسن الخصائص نسبياً توفرت في الشريحة المترسبة عند درجة حرارة مسند تساوي 450 درجة مئوية فهي ذات بنية ديلافوسيت سداسية، سطح متجانس، شفافية في حدود 90 بالمئة، فاصل طاقي كبير في حدود 3,9 إلكترون فولط، مقاومة كبيرة = $3 \cdot 10^3$ اوم.سم وثابت سماحية كهربائية نسبية في المجال 750-3000.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النحاس-ألومنيوم ($CuAlO_2$) ، ديلافوسيت نوع p، الرش الكيميائي الحراري، حرارة المسند، ترسيب وتوصيف الشرائح الرقيقة، سماحية كهربائية

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ملخص	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DELAFOSSITES	
NOTAMMENT L'OXYDE DE CUIVRE-ALUMINIUM CuAlO₂	3
I.1. Pourquoi le choix des couches minces ?	3
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	4
I.2.1. Historique	4
I.2.2. Axes et application	4
I.2.3. Généralités sur les TCO.....	5
I.3. Les Delafossites.....	6
I.3.1. La structure Delafossite	7
I.3.2. Propriétés électriques des Delafossites	9
I.3.3. Propriétés Optiques des Delafossite	10
I.4. L'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO ₂).....	10
I.4.1. Historique	10
I.4.2. Les propriétés du CuAlO ₂	11
I.4.2.1. Les propriétés structurales	11
I.4.2.2. Les propriétés électriques et optiques	12
I.4.2.3. La propriété diélectrique	14
I.4.3. Applications des couches minces en CuAlO ₂	14

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DÉPOSITIONS ET DE CARACTÉRISATIONS DES COUCHES MINCES EN CuAlO_2	15
II.1. Techniques de déposition des couches minces en CuAlO_2	15
II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	16
II.1.1.1. L'ablation laser	16
II.1.1.2. L'évaporation sous vide.....	17
II.1.1.3. La pulvérisation cathodique.....	18
II.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	19
II.1.2.1. Le Sol-Gel.....	19
II.1.2.2. Le spray pyrolyse.....	20
II.1.2.2.1. Définition.....	20
II.1.2.2.2. Le montage expérimental	21
II.1.2.2.3. Principe du procédé	22
II.1.2.2.4. La décomposition des gouttelettes de la solution précurseur.....	23
II.1.2.2.5. Paramètres de la technique	24
II.2. Méthodes de caractérisation des couches minces	24
II.2.1. Propriétés structurales et morphologiques	24
II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	24
II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
II.2.2. Mesure de l'épaisseur : Méthode de la différence de la masse	27
II.2.3. Propriétés Optiques	28
II.2.3.1. Spectroscopie UV-Visible	28
II.2.4. Propriétés électriques	30
II.2.4.1. Méthode quatre pointes	30
II.2.5. Propriétés diélectriques	31
II.2.5.1. Méthode capacitive à plaque parallèle (MIM)	32
II.2.5.1.1. Modèle MIM utilisé en basse fréquences	33
II.2.5.1.2. Modèle MIM utilisé en haute fréquences	34
II.2.5.2. Méthode du câble coaxiale	35
II.2.5.3. Méthode en espace libre	36

II.1.5.4. Méthode de cavité résonante	37
II.1.5.4.1. Principe de la méthode de perturbation de cavité résonante.....	38
II.1.5.5. Étude comparative des différentes méthodes de caractérisation diélectrique	39
II.1.5.6. Méthode d'ellipsométrie.....	39
CHAPITRE III : ÉLABORATION, RÉSULTATS ET INTEPRÉTATIONS	41
III.1. Élaboration des couches mince en CuAlO_2 par la technique spray pyrolyse	41
III.1.1. Choix et préparation du substrat	41
III.1.2. Préparation des solutions	42
III.1.3. Procédé de la déposition des couches minces par spray pyrolyse	43
III.1.4. Conditions expérimentales	44
III.1.5. Test d'adhérence	44
III.2. Caractérisations, résultats et interprétations	45
III.2.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance	45
III.2.2. Propriétés structurales	47
III.2.3. Propriétés morphologiques	51
III.2.4. Propriétés Optiques	53
III.2.4.1. La transmittance	53
III.2.4.2. L'énergie de la bande interdite (gap) et l'énergie d'Urbach	54
III.2.5. Propriétés électriques	57
III.2.6. Propriétés diélectriques	58
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	61
RÉFÉRENCES	63

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Marché des TCO par applications [7]	4
Figure I.2 : Représentation du cation A^+ et l'octaèdre $B^{3+}O^6$ de la structure Delafossite [13]	7
Figure I.3 : Structure Delafossite ABO_2 . (a) Polytype rhomboédrique 3R, (b) Polytype hexagonal 2H [10]	8
Figure I.4 : Structure $CuAlO_2$. (1) Polytype 2H, (2) Polytype 3R, (1.a) Maille conventionnelle 2H, (2.a) Maille conventionnelle 3R, (1.b) et (2.b) Représentation schématique en perspective de l'arrangement des octaèdres dans les polytypes 2H et 3R [10, 12].....	11
Figure II.1 : Méthodes générales de déposition des couches minces [3].....	15
Figure II.2 : Schéma du principe de la technique ablation laser	16
Figure II.3 : Schéma du principe de l'évaporation sous vide [52].....	17
Figure II.4 : Schéma du principe de la Pulvérisation cathodique diode [47].....	18
Figure II.5 : Représentation schématique de processus de déposition par Dip- et Spin-coating [51]	20
Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental de la technique spray pyrolyse	21
Figure II.7 : Schéma des modes la décomposition des gouttelettes en fonction de la température dans le processus de déposition	23
Figure II.8 : Schématisation du principe de la diffraction des rayons X [49].....	25
Figure II.9 : Illustration montrant la définition de β [49].....	26

Figure II.10 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [62]	27
Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [52]	28
Figure II.12 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc [63].....	29
Figure II.13 : Détermination de l'énergie d'Urbach [49]	30
Figure II.14 : Schéma de la méthodes quatre pointes.	31
Figure II.15 : Schéma du système de mesure en capacité parallèle [64]	32
Figure II.16 : Schéma de la structure MIM [66].	32
Figure II.17 : (a) Schéma équivalent d'un circuit RLC, (b) diagramme de Fresnel associé [67].....	33
Figure II.18 : Schéma équivalent de la structure MIM étudié [67].	34
Figure II.19 : Schéma de la cellule coaxiale utilisée pour la caractérisation diélectrique des couches minces [71].....	35
Figure II.20 : Schéma de mesure diélectrique d'une couche mince en câble coaxiale [64]	36
Figure II.21 : Schéma de mesure de la méthode en espace libre des couches minces [64]	36
Figure II.22 : Schéma de mesure en cavité des couches minces [64].....	37
Figure II.23 : a) Cavité vide, b) Cavité chargée par la couche mince [64]	38
Figure II.24 : Schématisation de la réflexion de la lumière polarisée sur une couche mince sur substrat dans la technique de caractérisation diélectrique par ellipsométrie [77].....	40
Figure III.1 : Les différentes étapes de préparation de la solution utilisé dans la déposition des couches minces CuAlO_2 , par spray pyrolyse	43
Figure III.2 : La variation de la vitesse de déposition et l'épaisseur des couches minces élaborées en fonction de la température du substrat	46

Figure III.3 : Diffractogramme des couches minces élaborée à des différentes températures du substrat	47
Figure III.4 : Fiche ICDD du CuAlO_2	48
Figure III.5 : Variation de la taille des grains et la déformation des couches minces élaborées en fonction de la température du substrat	50
Figure III.6 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=200^\circ\text{C}$. (a) $100\mu\text{m}$, (b) $20\mu\text{m}$	51
Figure III.7 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=350^\circ\text{C}$. (a) $100\mu\text{m}$, (b) $20\mu\text{m}$	51
Figure III.8 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=450^\circ\text{C}$. (a) $100\mu\text{m}$, (b) $20\mu\text{m}$	52
Figure III.9 : Image MEB de la couche mince élaboré à $T_s=550^\circ\text{C}$. (a) $100\mu\text{m}$, (b) $20\mu\text{m}$	52
Figure III.10 : Analyse par EDS du point blanc le plus intense de la couche mince élaborée à une température du substrat de 450°C	53
Figure III.11 : La transmission des couches minces élaborés à des différentes températures du substrat en fonction de la longueur d'onde	54
Figure III.12 : Extrapolation des courbes $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) des différentes couches minces élaborées à des différentes températures du substrat.....	55
Figure III.13 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de (hv)	55
Figure III.14 : Variation de la largeur de la bande interdite et l'énergies d'Urbach en fonction de la température du substrat	56
Figure III.15 : La variation de la conductivité électrique des couches mince élaborées en fonction de la température de substrat	57

Figure III.16 : La variation de la constante diélectrique relative en fonction de la température du substrat.....	59
--	----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible [7].....	5
Tableau I.2 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques [7]	6
Tableau I.3 : Données structurales de quelques composés Delafossites CuBO_2 [13].	8
Tableau I.4 : Les propriétés électriques de quelques composés Delafossites [11]	9
Tableau I.5 : Propriétés optiques de couches minces de Delafossites CuBO_2 [7]	10
Tableau I.6 : Données structurales du CuAlO_2 [10, 11, 15, 17-24].....	12
Tableau I.7 : Propriétés électriques et optiques des couches minces en CuAlO_2 synthétisées par des différentes méthodes de dépôts.....	13
Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation diélectriques des couches mince [64, 74]	39
Tableau III.1 : Précurseurs utilisés dans la déposition des couches minces CuAlO_2 par spray pyrolyse.....	42
Tableau III.2 : Les conditions expérimentales des échantillons élaborés par spray pyrolyse	44
Tableau III.3 : Différence de masse mesuré, épaisseurs et vitesses de croissance de chaque échantillon.....	45
Tableau III.4 : L'angle de Bragg, les directions (hkl), la tailles des grains et la déformation des couches minces élaborés à des différentes températures du substrat.....	49
Tableau III.5 : Valeurs de la largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) des différentes couches minces à des différentes températures du substrat.	56

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

ΔA	: L'atténuation du signal incident
$\Delta \phi$: La phase en degré
Δf	: Le décalage de la fréquence de résonance
Δm	: La différence de la masse
ΔV	: La chute du potentiel électrique
μ	: Mobilité électronique
A	: La surface
c	: La célérité de la lumière = 8.103 m/s
C	: La capacité électrique
CVD	: Chemical Vapor Deposition
d	: L'épaisseur
D	: La taille moyenne de grain
DC	: Direct Current
d hkl	: Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl)
DRX	: Diffractométrie de Rayons X
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
E g	: Energie de gap, largeur de la bande interdite
E u	: L'énergie d'Urbach
FWHM	: Full Width At Half Maximum
h	: La constante de Planck = $6,6261.10^{-34} \text{ J s}$
I	: Le courant électrique
Im	: La partie imaginaire
j	: L'unité imaginaire
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LMSM	: Laboratoire de Matériaux Semi-Conducteurs et Métalliques (Université Mohamed Khider Biskra)
LPCMA	: Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (Université Mohamed Khider Biskra)

m	: La masse
MEB	: Microscope Électronique à Balayage
MIM	: Métal-Isolant-métal
n	: l'ordre de la diffraction, : L'indice de réfraction réel
N	: L'indice de réfraction complexe
PVD	: Physical Vapor Deposition
Q	: La charge électrique
r	: Rayon atomique
Re	: la Partie réelle
RF	: Radio Frequency
RLC	: Un circuit électrique formé d'une résistance, d'une bobine et d'un condensateur
S _{ij}	: Le coefficient de réflexion
Sol-Gel	: Solution-Gélification, : Solution-Gélification
T	: Coefficient de transmission ou transmittance
tanδ	: La tangente de perte électrique
TCO	: Transparent conductive oxides
t _d	: Le temps de déposition
UV	: UltraViolet
V	: La différence de potentiel électrique
V _d	: La vitesse de déposition
Z	: Unité de formule dans la maille cristalline
Z ₀	: L'impédance caractéristique
Z _{DUT}	: L'impédance du dispositif sous mesure (Device Under Test)
α	: Coefficient d'absorption d'un matériau
β	: La largeur de mi-hauteur des pics les plus intenses
γ	: La constante de propagation
ε	: La déformation
ε'	: La partie réel de constante diélectrique
ε''	: La partie imaginaire de la constante diélectrique
ε ₀	: La permittivité ou constante diélectrique du vide = 8,8419.10 ⁻¹² F/m
ε _r	: La constante diélectrique relative
λ	: Longueur d'onde
ν	: La fréquence
ρ	La densité, : La Résistivité électrique

- σ : Conductivité électrique
 ω : La fréquence angulaire
 θ : L'angle de diffraction

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En 1997 les chercheurs Kawazoe et al [1], ont rapportés la découverte des couches minces d'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) en structure Delafossite comme les premières et les plus importantes oxydes transparent conducteurs (TCO) d'une conductivité électrique de type p ; par conséquent l'ouverture de nouvelles perspectives d'application technologique dans les divers domaines optoélectronique, photovoltaïque et microélectronique.

Les couches minces d'oxyde de cuivre-aluminium sont des semiconducteur de type p, ils existent en deux structures hexagonale $P6_3/mmc$ et rhomboédrique $R\bar{3}m$, avec une transmission optique autour de 80% et une largeur de bande de gap directe ≥ 3.1 eV, tandis que sa conductivité à la température ambiante est dans l'intervalle de 0.3 à 10^{-4} ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹. Leurs propriétés sont fortement liées avec la technique de déposition et ses paramètres (comme la température du substrat et l'atmosphère de déposition), de ce fait et pour la même technique on trouve une variation dans les paramètres qui produit les couches minces en CuAlO_2 avec des différentes propriétés. En se basant sur des travaux antérieurs sur des couches minces d'oxyde de cuivre au sein de l'équipe "utilisation de la chimie douce dans l'élaboration des couches minces à base d'oxydes" dans le laboratoire de physique des couches minces et applications, et après une recherches bibliographique détaillée, nous avons mis comme objectif de ce travail l'élaboration des couches minces en CuAlO_2 par la technique spray pyrolyse. L'effet de la température du substrat sur les différentes propriétés utilisant les techniques de caractérisation structurale par diffraction des rayons X, morphologique par le microscope électronique à balayage, optique par la spectroscopie UV-Visible, électrique par la méthode quatre pointes et diélectrique par la méthode capacitive en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal) sera étudié. Par la suite on présentera une discussion des résultats de ce travail afin d'optimiser ce thème au futur.

Ce manuscrit est présenté généralement en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur l'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) passant par une recherche sur sa famille d'oxyde transparent conducteur (TCO) et son groupe Delafossite.
- Le deuxième chapitre est consacré pour les différentes techniques de déposition des couches minces en CuAlO_2 principalement la technique spray pyrolyse utilisée, et pour les diverses méthodes de caractérisation structurale, morphologique, optique, électrique et diélectrique.
- Le troisième chapitre présente la procédure de l'élaboration de différentes couches minces en CuAlO_2 par spray pyrolyse, et les résultats de leurs caractérisations avec une brève interprétation. À la fin du manuscrit et par une conclusion générale, on résume notre travail en annonçant l'ensemble des importants résultats obtenus. Des perspectives possibles de ce travail seront aussi données.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DELAFOSSITES NOTAMMENT L'OXYDE DE CUIVRE-ALUMINIUM CuAlO_2

Introduction

Le présent chapitre est une brève recherche bibliographique sur les couches minces d'oxyde de cuivre-aluminium CuAlO_2 et son appartenance à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) et précisément à la famille des Delafossites de type-p, avec la citation des divers propriétés (structurales, électriques, optique, et diélectriques), et des applications de ces couches minces en CuAlO_2 .

I.1. Pourquoi le choix des couches minces ?

Historiquement, les couches minces ont été utilisés plus qu'un demi-siècle dans : la fabrication des multiples dispositifs électroniques, optiques... ; le revêtement et même les parties décoratives [2]. Essentiellement leurs avantages sont :

- Utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques [3].
- Contrairement aux matériaux dans l'état massif ; les effets liés aux surfaces limites (effet bidimensionnelle) sont prépondérants et entraînent un changement de la majorité des propriétés physiques [4].
- Minimisation des matériaux toxiques puisque la quantité est limité [5].
- Faible consommation énergétique dans leur fabrication ou production ; c'est pour quoi sont considérés comme une technologie respectueuse de l'environnement [5].
- Simplicité des technologies mis en œuvre pour leurs réalisations [3].
- Une grande variété de matériaux est utilisés comme : les oxydes [4].

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.2.1. Historique

La coexistence d'une conductivité électronique et d'une transparence optique dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium (CdO). Les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [6].

Durant la Seconde Guerre Mondiale, de tels films ont d'ailleurs été utilisés pour le dégivrage de vitres sur les avions. La décennie suivante a vu le développement de TCO à base d'oxyde d'indium, comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$), (ITO = Indium Tin Oxide). En 1971, l'élaboration de films de ZnO dopé à l'aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$) a été rapportée pour la première fois. Depuis lors, l'élaboration et les propriétés des films à base de SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ont été en constante amélioration. Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes [7]. En 1997, Kawazoe et al ont étudié des films minces de CuAlO_2 , se distinguant des autres oxydes semi-conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type p) [1].

I.2.2. Axes et application

Les oxydes transparents et conducteurs reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses. Le marché des conducteurs transparents est grandissant (Figures I.1), néanmoins les fluctuations d'économie mondiale.

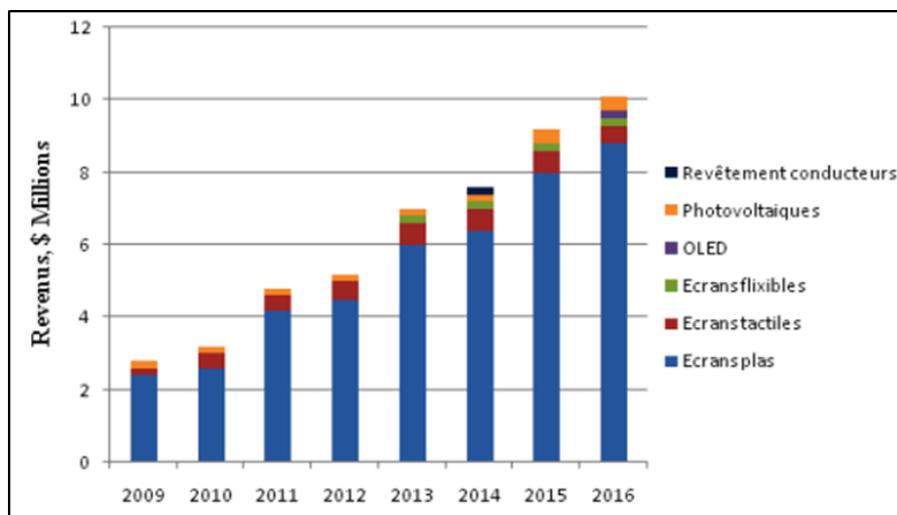


Figure I.1 : Marché des TCO par applications [7]

Ceci est dû principalement à la popularité des écrans plats et / ou tactiles, au développement des cellules photovoltaïques et des verres fonctionnels, qui requièrent tous des TCO en tant qu'électrode [7].

Plus récemment, la découverte d'une conductivité électrique de type p dans ces TCO a ouvert de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique ; l'utilisation de conducteurs transparents comme composants actifs devient alors possible.

De nouvelles applications voient ainsi le jour comme les diodes électroluminescentes transparentes. Bien que la fabrication de circuits électriques tout inorganiques et transparents soit encore, à ce jour, au stade de recherche en laboratoire, des dispositifs constitués de jonctions p-n inorganiques transparentes devraient apparaître dans quelques dizaines d'années. Ces nouvelles applications nécessitent donc le développement de nouveaux TCO [7].

I.2.3. Généralités sur les TCO

Les TCO sont des oxydes métalliques qui combinent une faible résistivité de l'ordre de ($10^4 \Omega\text{cm}$) avec une transparence ($\geq 80\%$) dans le domaine visible [8], et présentent également une importante réflectivité dans le domaine infrarouge [9].

Ils sont généralement des semi-conducteurs à large bande interdite ($\geq 3\text{eV}$) qui ont besoin d'être dopés électriquement pour devenir conducteurs [9]. Selon la polarité des porteurs de charge on distingue deux types de TCO :

1. TCO de type n ; si les porteurs de charge sont des électrons [6]. Les principaux matériaux de ce type sont listés, avec leur conductivité et leur transmission dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible [7]

Matériau	Épaisseur (nm)	$\sigma (\Omega.\text{cm})^{-1}$	T (%)
ITO	300	11000	92
ZnO : Al	500	5000	85
ZnO : Al	200	8000	90
ZnO : Ga	600	4000	90
SnO ₂ : F	400	2000	87
CdO : Ga	300	110	80
TiO ₂ : Nb	250	200	75
Zn ₂ In ₂ O ₅	400	3500	85

$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	500	5000	80
CdIn_2O_4	380	500	80
Cd_2SnO_4	200	5000	90

2. TCO de type p ; si les porteurs de charge sont des trous [6]. Les matériaux fondamentaux de ce type aussi sont notés, avec leur conductivité et leur transmission dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques [7]

Composé	$\sigma (\Omega.\text{cm})^{-1}$	$E_g (\text{eV})$
CuAlO_2	1	3.5
CuBO_2	1.65	4.5
$\text{CuCrO}_2 : \text{Mg}$	220	3.1
CuGaO_2	6.3×10^{-2}	3.6
$\text{CuInO}_2 : \text{Ca}$	2.8×10^{-3}	3.9
CuScO_2	30	3.3
$\text{CuYO}_2 : \text{Ca}$	1	3.5
AgCoO_2	0.2	4.15
SrCu_2O_2	3.9×10^{-3}	3.3
$\text{SrCu}_2\text{O}_2 : \text{K}$	4.8×10^{-2}	3.25
LaCuOS	0.66	2.8
LaCuOSe	24	3.1
BaCu_2S_2	17	2.3
ZnRh_2O_4	0.7	2.1
$\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2 : \text{Na}$	0.12	2.7

I.3. Les Delafossites

En 1873, Charles Friedel a rapporté pour la première fois l'existence d'un oxyde mixte de cuivre et de fer, CuFeO_2 lors de l'analyse d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie. Ce minéral fut baptisé Delafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse [10]. Plus tard, les travaux de Rogers confirmèrent l'existence de ce minéral dans un certain nombre de mines de cuivre aux États Unis. La structure cristalline de la Delafossite fut établie en 1935 par Soller et Thompson sur un échantillon synthétique puis confirmée par Pabst sur un échantillon naturel [11].

Ce n'est réellement qu'en 1997 que l'intérêt des scientifiques à l'égard de ces composés à structure Delafossite a explosé, à la suite des travaux de Kawazoe et al [1].

I.3.1. La structure Delafossite

Les composés Delafossites ABO_2 appartiennent à la famille des oxydes ternaires ; dans cette structure (Figure I.2), le cation A est associé linéairement à deux oxygènes et occupé par un cation d'un métal noble dont son état d'oxydation est 1^+ ; tel que Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ ou Pd^+ [11].

Le cation B occupe les sites octaédriques de doubles plans d'empilement compact d'atome d'oxygène BO_6 , avec un cation centré d'un métal dont son état d'oxydation est 3^+ comme : les métaux du bloc-p (Ga, In et Al...), les métaux de transitions (Fe, Co et Y...), les éléments de terres rares (La, Nd et Eu...) [10]. La particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B peut varier de celui de l'aluminium ($rAl^{3+} = 0,53 \text{ \AA}$) à celui du lanthane ($rLa^{3+} = 1,03 \text{ \AA}$) entraînant une augmentation importante du volume de maille [12].

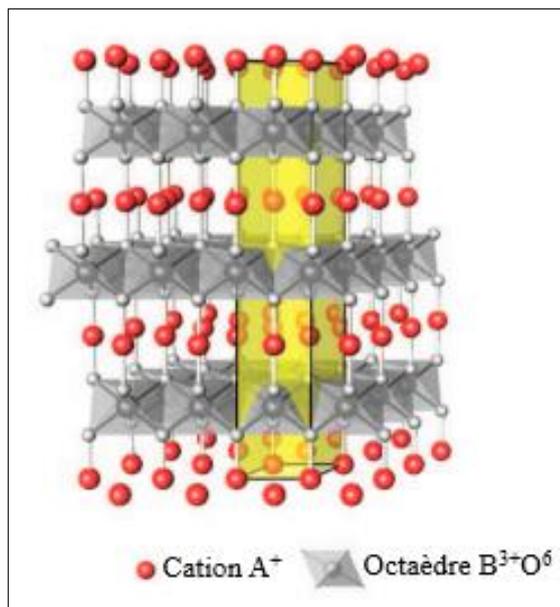


Figure I.2 : Représentation du cation A^+ et l'octaèdre $B^{3+}O_6$ de la structure Delafossite [13]

La structure Delafossite (Figure I.3) peut être visualiser comme une alternance de couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+ est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres BO_6 supérieure et inférieure [11].

Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'oxygènes. Deux polytypes sont essentiellement formés :

1. Polytype rhomboédrique 3R (Figure I.3.a), le plus fréquemment rencontré.
2. Polytype hexagonal 2H (Figure I.3.b), seulement quelques Delafossites le présentent comme : CuAlO_2 , CuScO_2 ou encore CuYO .

Un polytype 6H a également été rapporté pour les Delafossites AgFeO_2 , AgCoO_2 et AgCrO . Notons qu'il est aussi possible d'obtenir d'autres composées de deux cations B différents possédant des états d'oxydation différents comme : $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_2$ où B est un métal bivalent et B' un métal tétravalent [7].

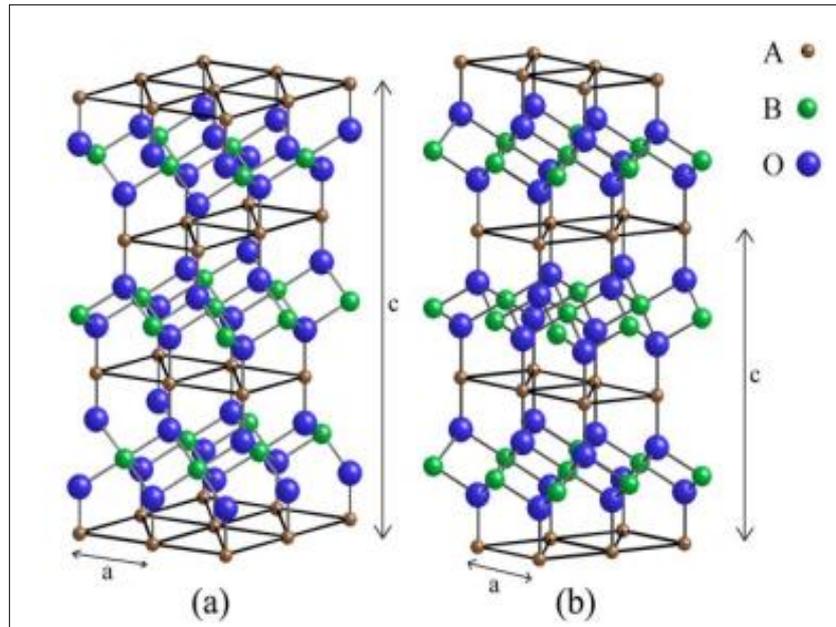


Figure I.3 : Structure Delafossite ABO_2 . (a) Polytype rhomboédrique 3R, (b) Polytype hexagonal 2H [10]

Les données structurales de quelques composés Delafossite CuBO_2 sont récapitulées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Données structurales de quelques composés Delafossites CuBO_2 [13].

Composé	$r(B_V^{+3})$ (Å)	Polytype	a=b (Å)	c (Å)
CuAlO_2	0.535	3R	2.8571	16.940
		2H	2.8630	11.314
CuCoO_2	0.610	3R	2.8488	16.920
CuCrO_2	0.615	3R	2.9750	17.096
CuGaO_2	0.620	3R	2.9750	17.154
CuFeO_2	0.645	3R	3.0351	17.166
CuRhO_2	0.665	3R	3.0740	17.094

I.3.2. Propriétés électriques des Delafossites

Les composés Delafossite peuvent avoir des comportements électriques différents selon leur composition (Tableau I.4). Lorsque le cation A est du platine ou palladium (comme PtCoO₂ et PdCoO₂) sont conducteurs, si le cation A est du cuivre ou de l'argent (comme AgMO₂ et CuMO₂) sont des semi-conducteurs [7].

D'après le modèle proposé par Rogers, Shannon et Prewitt sur la structure de bandes pour les oxydes de type Delafossite ABO₂, qui a été complété par la suite par de nombreux auteurs ; la domination des orbitales d du cation A au sein de la bande de valence a été mise en évidence, accompagnée d'une plus faible contribution des orbitales s de ce même cation, ce qui est en accord avec l'hybridation dz²-s proposée par Orgel en 1958 [11]. La participation à la conduction des cations B dépend de la taille de ce dernier. En effet, Buljan et al ont montré que les cations de petites tailles comme Al³⁺ et Ga³⁺ dans CuAlO₂ et CuGaO₂ étaient électroniquement inactifs, tandis que dans le cas de CuYO₂, la largeur du gap E_g est influencée par les états 4d de Y³⁺ qui apparaissent dans le bas de la bande de conduction [7].

Par ailleurs, le mode de conduction d'un matériau est déterminé par le degré de remplissage des orbitales d. Les composés à structure Delafossite pouvant être divisés en deux groupes illustrent parfaitement cette influence :

1. Le premier groupe : concerne les composés dont le cation A possède une configuration électronique en d⁹ (PtMO₂ et PdMO₂). L'orbitale hybride dz²-s créée à partir des orbitales d est alors à moitié remplie, permettant une conduction de type métallique.
2. Le deuxième groupe : le cation A présente une configuration électronique en d¹⁰ (CuBO₂ et AgBO₂) ce qui implique que l'orbitale dz²-s est remplie ; donc ces composés ont un comportement de type semi-conducteur [7]. La coordination du cuivre à l'oxyde favorise la conductivité type p (CuAlO₂), par contre les couches d'octaèdre BO₆ facilitent la conduction de type n si le cation B est un métal lourd du bloc-p [10].

Tableau I.4 : Les propriétés électriques de quelques composés Delafossites [11]

Composition	Forme	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Type	μ (cm ² /V s)
CuAlO ₂	Bulk	0.36	p	0.1-0.4
CuAlO ₂	Film	0.015-2	p	0.13-10
CuFeO ₂	Bulk	1.9×10^{-5}	n	1×10^{-6}
CuGaO ₂	Bulk	5.6×10^{-3}	p	0.1
CuGaO ₂	Film	$5.6-6.3 \times 10^{-3}$	p	0.23

I.3.3. Propriétés Optiques des Delafossite

Le critère principal de la transparence optique est la largeur de gap (E_g) [10], puisque si elle est supérieure ou égale à l'énergie maximale d'un photon dans le domaine du visible (3,1 eV) c'est-à-dire proche du domaine ultra-violet ; l'électron présent dans la bande de valence ne peut en effet absorber un photon "visible". Le matériau est alors transparent [7].

Le gap E_g est formé par le cation A et dépend aussi du rayon de cation B, donc il est attendu que la croissance de la taille du cation B le décroît [10].

Les propriétés optiques de couches minces de Delafossites sont listées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Propriétés optiques de couches minces de Delafossites CuBO_2 [7]

Composé	Épaisseur de la couche (nm)	Transmission (%)	α (cm^{-1})	E_g (eV)
CuAlO_2	230	70	15.5	3.5
CuCrO_2	250	40	36.7	~3.1
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	270	50	25.7	3.1
CuGaO_2	500	80	4.5	3.6
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	150	60	34.1	3.6
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	170	70	21.0	~3.9
CuScO_2	110	40	83.3	~3.3
$\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	220-250	80	10.1-8.9	3.3-3.6
CuYO_2	200	60	25.5	~3.5
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	240	50	28.9	~3.5

I.4. L'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2)

I.4.1. Historique

En 1984, l'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) était synthétisé pour la première fois par Benko et Koffyberg [14].

Il appartient à la famille des Delafossites d'oxydes avec une formule générale CuBO_2 , cette classe de matériau a été étudiée de manière approfondie depuis que les couches minces de CuAlO_2 étaient rapportées comme les premières et les plus importantes TCO de type p par Kawazoe et al [1, 15].

I.4.2. Les propriétés du CuAlO_2

Les propriétés des couches minces en CuAlO_2 et leur performance dans les dispositifs sont fortement liées avec la technique de déposition choisie ; donc nous allons montrer dans ce qui suit les propriétés du CuAlO_2 selon les différentes méthodes de dépositions.

I.4.2.1. Les propriétés structurales

La structure CuAlO_2 , représentée dans la Figure I.4, est constituée d'un empilement alternatif de couches ; une couche de doubles plans d'empilement compacte d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les cations Al^{3+} , et l'autre couche de cation Cu^+ qui est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres supérieure et inférieure Al^{3+}O_6 ; par conséquent ces deux couches (Cu^+ , Al^{3+}O_6) qui sont reliées entre eux par les arêtes assurent la cohésion de la structure [10, 13, 16].

Un tel arrangement atomique peut facilement donner des différents polytypes selon les diverses séquences d'empilement compacte qui peuvent être envisagées pour les plans d'oxygène. Si l'on appelle O1, O2, O3 les trois types de plans d'oxygène possible [12], nous pouvons observer ces deux séquences essentielles :

1. ...O1CuO1-Al-O2CuO2-Al-O1CuO1... \Rightarrow Polytype 2H (Figure I.4.1).
2. ...O1CuO1-Al-O2CuO2-Al-O3CuO3-Al-O1CuO1... \Rightarrow Polytype 3R (Figure I.4.2).

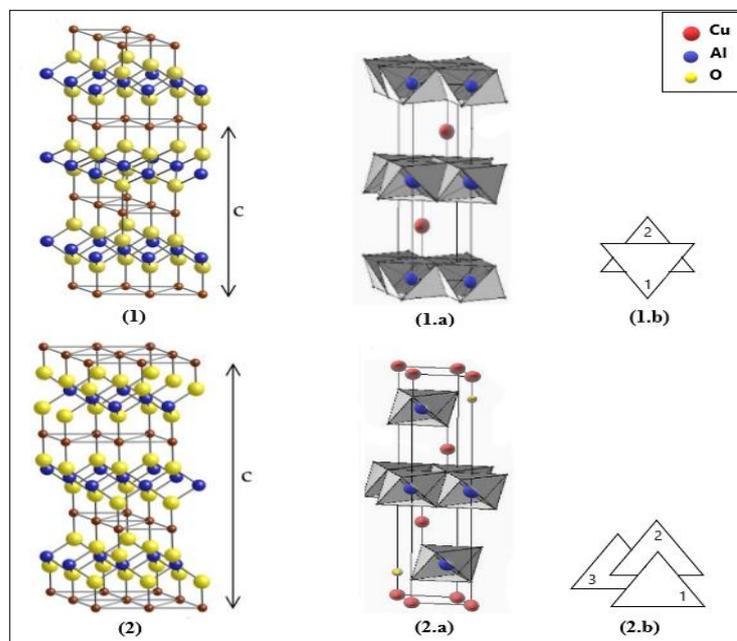


Figure I.4 : Structure CuAlO_2 . (1) Polytype 2H, (2) Polytype 3R, (1.a) Maille conventionnelle 2H, (2.a) Maille conventionnelle 3R, (1.b) et (2.b) Représentation schématique en perspective de l'arrangement des octaèdres dans les polytypes 2H et 3R [10, 12]

Les données structurales des polytypes de CuAlO_2 sont récapitulées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Données structurales du CuAlO_2 [10, 11, 15, 17-24]

Famille cristalline	Hexagonale	
Réseau de Bravais	Hexagonal	Rhomboédrique
Symbole de Pearson	hP	hR
Maille conventionnelle	Hexagonale	
Polytype	2H	3R
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
Paramètres de mailles	$a=2.863\pm 0.01 \text{ \AA}$ $b=2.863\pm 0.01 \text{ \AA}$ $c=11.314\pm 0.02 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$a=2.858\pm 0.002 \text{ \AA}$ $b=2.858\pm 0.002 \text{ \AA}$ $c=16.958\pm 0.01 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
Volume de la maille (\AA^3)	79.885	119.871
Z	2	3
Densité calculer (g/cm^3)	5.120	5.070

I.4.2.2. Les propriétés électriques et optiques

Les couches mince en oxyde de cuivre-aluminium dans le domaine visible ont une transmission autour de 80 % avec une largeur de gap directe 3.5 eV ; tandis que sa conductivité à la température ambiante est $0.34 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et une concentration des porteurs de charges $\sim 0.34 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les propriétés électriques et optiques de ces couches minces sont fortement liées avec la technique de déposition où les paramètres de dépositions notamment la température de substrat, l'atmosphère de déposition etc... les contrôlent, de ce fait pour la même technique on trouve une variation dans les paramètres qui produit des couches minces en CuAlO_2 avec des différentes propriétés [16].

Donc il est très important d'avoir une étude comparative (Tableau I.7) des propriétés de divers couches minces en CuAlO_2 produite par des différentes méthodes de déposition.

Tableau I.7 : Propriétés électriques et optiques des couches minces en CuAlO_2 synthétisées par des différentes méthodes de dépôts

Méthode	Temp du substrat (°C)	σ (S.cm^{-1})	μ ($\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	E_g (eV)	T (%)	Année
Ablation laser [1]	700	9.5×10^{-2}	10.4	≥ 3.1	/	1997
Pulvérisation RF [25]	1000	1.5×10^{-2}	/	3.5	/	1999
Ablation laser pulsé [26]	963	3.4×10^{-1}	0.13	3.50	~70	2000
Sol-gel [27]	400	1.0×10^{-3} - 4.0×10^{-3}	/	/	/	2002
Pulvérisation DC [28]	300	1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-2}	/	/	/	2003
Spray pneumatique [29]	450-525	/	/	3.79	80	2005
Pulvérisation Magnétron [30]	500	3.7×10^{-1}	4.07	3.75	~60	2009
Sol-gel [31]	200-500	1.0×10^{-3}	/	/	~65	2009
Pulvérisation DC [32]	800	6.8×10^{-3}	/	3.30	/	2011
Pulvérisation RF [33]	/	/	/	3.81	80	2011
Pulvérisation DC Magnétron [34]	22	2.7×10^{-2}	/	3.60	~79	2012
Sol-gel [35]	400 700	/ /	/ /	3.55 3.85	37 87	2017
Pulvérisation RF Magnétron [36]	22	8.0×10^{-4}	/	3.51	/	2017

I.4.2.3. La propriété diélectrique

La constante diélectrique des couches minces en CuAlO_2 est $\epsilon_r \sim 7.7 \pm 0.8$. On peut avoir des valeurs différentes en fonction de la technique de déposition et le changement de ses paramètres [37]. Pour le moment il n'y a pas assez de recherches pour faire une étude comparative comme la précédente.

I.4.3. Applications des couches minces en CuAlO_2

Les couches minces en CuAlO_2 ont des différentes et multiples applications, dont les suivantes :

- Capteur ou détecteur de gaz toxique comme : l'ozone [38-40].
- Cellules solaires à colorant [41].
- Photocathodes pour les cellules solaires tandem [42].
- Cellules photovoltaïques hybrides [43].
- Diodes hétérojonctions [44].
- Transistors de couches minces [45].

Conclusion

Enfin, nous avons récapitulé dans ce chapitre les différentes propriétés des couches minces d'oxydes transparents conducteurs, de Delafossite et sur tout d'oxyde de cuivre-aluminium. Bref la réalisation des couches minces en CuAlO_2 peut se faire par des différentes méthodes de dépositions, mais leurs propriétés ne sont pas toujours les mêmes. Il faut donc se rendre compte qu'il n'y a pas un CuAlO_2 unique, mais toute une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies.

Les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que notre travail de recherche se situe, et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray pyrolyse et à effectuer des dépôts de couches de CuAlO_2 pour montrer la fiabilité du banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues et de comparer les résultats à ceux d'autres auteurs.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DÉPOSITIONS ET DE CARACTÉRISATIONS DES COUCHES MINCES EN CuAlO_2

Dans ce chapitre on va citer les diverses techniques de dépositions des couches minces et précisément celles des couches minces en oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2), et nous portons un intérêt particulier à la technique spray pyrolyse qui a été utilisée dans notre élaboration, et aussi les méthodes de caractérisations.

II.1. Techniques de déposition des couches minces en CuAlO_2

Généralement les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux groupes (Figure II.1) basés sur la nature du processus physique et chimique de déposition.

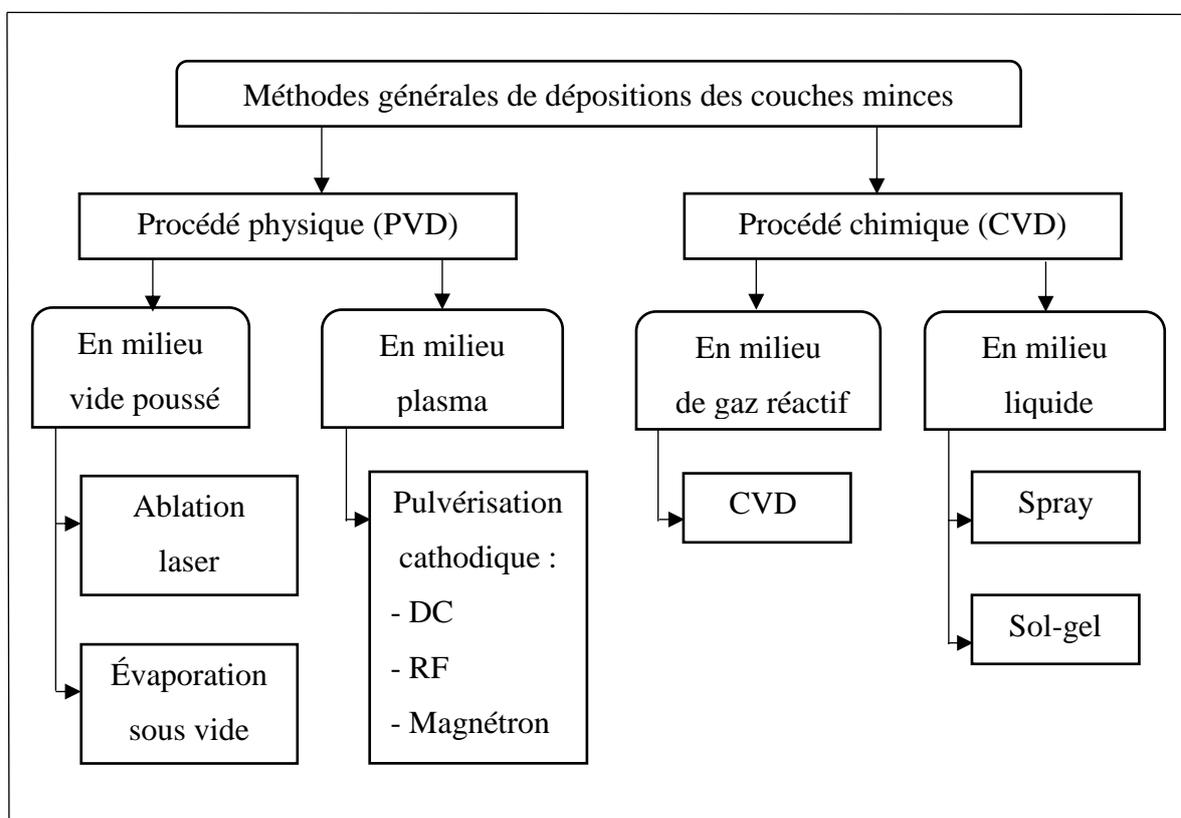


Figure II.1 : Méthodes générales de déposition des couches minces [3]

Les couches minces en CuAlO_2 sont réalisées par plusieurs méthodes de déposition due à la variété des applications de ces couches. Parmi ces méthodes : l'ablation laser, la Pulvérisation RF, la Pulvérisation DC, la déposition physique en phase vapeur (PVD) et la déposition en phase chimique (CVD) ; ces méthodes permettent de faire une déposition de bonne qualité mais coûteuse par contre les méthodes Spray, sol-gel sont moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre [16].

Nous allons expliciter ci-dessous quelques méthodes de déposition.

II.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD regroupent essentiellement l'ablation laser, l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique. Toutes ces techniques ont le même principe qui peuvent être résumés en trois étapes fondamentales :

- La production de la vapeur des espèces à déposer dans la source.
- Le transport des espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- La condensation de ces espèces à la surface de substrat et la croissance de la couche mince [46, 47].

II.1.1.1. L'ablation laser

La première déposition par ablation fut réalisée par Smith et Turner en 1965 [48]. Le principe de cette technique de déposition bien sûr dans une enceinte sous vide (Figure II.2), consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive placée vis-à-vis avec un substrat sur lequel la couche mince va être déposée [46].

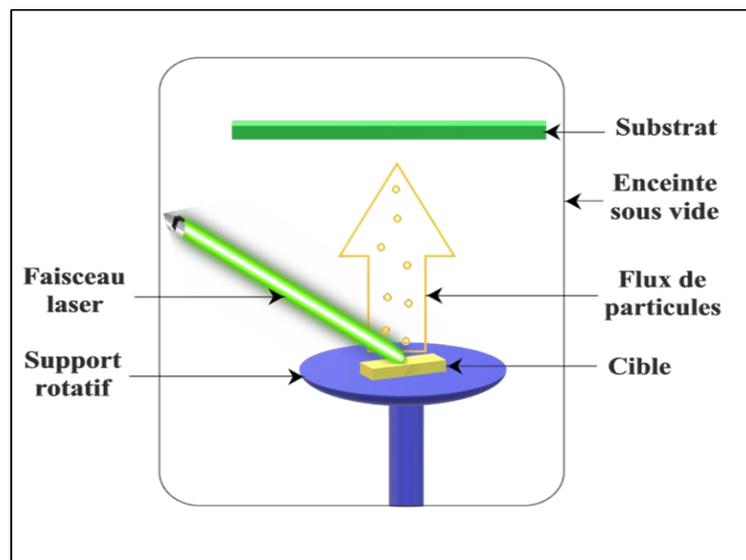


Figure II.2 : Schéma du principe de la technique d'ablation laser

Le processus de déposition par ablation laser se fait par les étapes suivantes :

- Échauffement à haute température de substrat avant la déposition.
- Interaction de la radiation du laser avec la cible pour extraire les espèces en phase vapeur.
- Dynamique des espèces qui ont subi l'ablation.
- Déposition des espèces arrachés de la cible sur le substrat.
- Nucléation et croissances de la couches mince sur le substrat [49].

Les couches minces en CuAlO_2 réalisées par cette technique ont des propriétés meilleures avec une bonne homogénéité [1, 26]. Les principales limitations de l'ablation laser est le manque de la fiabilité des lasers et leurs coûts élevés [47].

II.1.1.2. L'évaporation sous vide

Les premières couches minces évaporés avaient été réaliser par une explosion d'un métal sous vide par Faraday en 1857 [50].

Le principe de cette technique (Figure II.3) est l'évaporation ou la sublimation du matériau à déposer placer dans un creuset, et appliquer un sou vide poussé dans le but d'augmenter sa vitesse. Le processus de déposition est réalisé selon les étapes suivante :

- Échauffement du creuset par plusieurs méthodes comme l'effet joule, le four à résistance, l'induction, le faisceau laser, champ magnétique et le bombardement électronique pour avoir la vapeur des espèces à dépose.
- Condensation du flux de la vapeur localisé et directionnel sur le substrat qui peut faire des mouvements de translation ou de rotation par à pour au creuset, pour avoir une déposition homogène et une épaisseur uniforme.
- La croissance de la couche mince sur le substrat [46, 51].

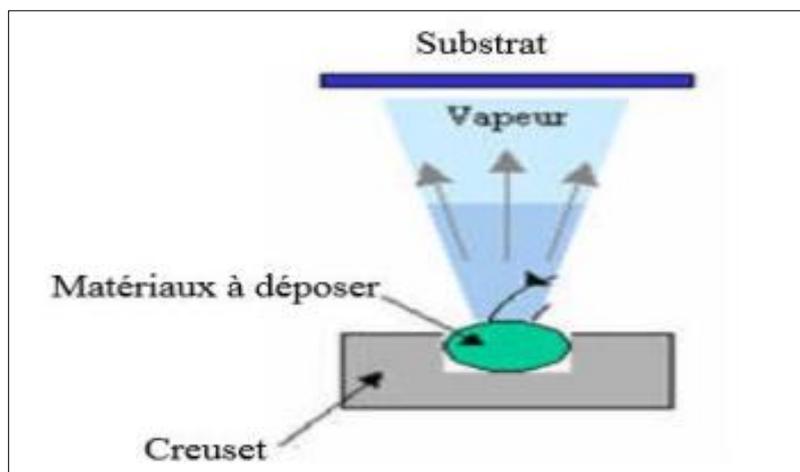


Figure II.3 : Schéma du principe de l'évaporation sous vide [52]

Les principaux problèmes rencontrés dans cette technique sont :

- La réaction des matériaux à évaporer avec les autres matériaux de contact (creuset, enceinte, etc.), et ils peuvent aussi se décomposer et ou faire des petites explosions.
- La difficulté d'avoir des couches minces d'alliage ayant la même composition que l'alliage de départ.
- La dissociation des oxydes et la difficulté du dégazage.
- L'évaporation sous vide reste une technique appréciée car on obtient des couches minces purs et d'autant plus purs quand la pression est faible [47].

II.1.1.3. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique ancienne mise en évidence par Grove en 1852 [48], se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible (cathode) et le substrat (anode). Son principe (Figure II.4) est l'accélération des ions lourds d'un gaz rare en général l'argon sous une forte tension vers la cathode constituée du matériau à déposer, afin d'arracher ses atomes de surface (ions de bombardement), pour les projeter vers le substrat refroidi et avoir une couche mince déposée après la croissance [49].

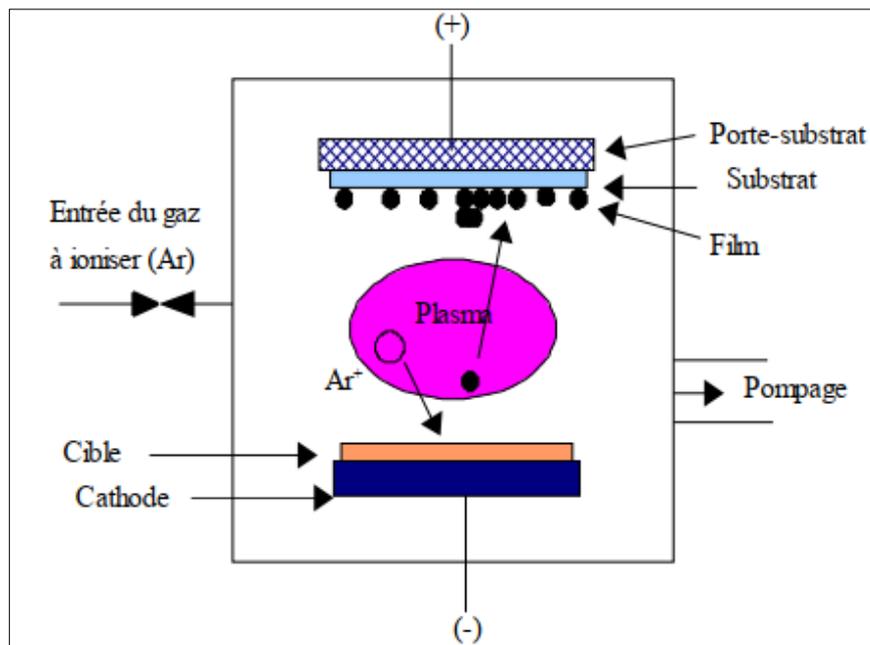


Figure II.4 : Schéma du principe de la Pulvérisation cathodique diode [47]

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la nature de la cible on distingue les modes suivants :

- Pulvérisation par diode DC : la tension appliquée est continue. Elle est adaptée pour la déposition des conducteurs.

- Pulvérisation par diode RF : la tension appliquée est alternative (radiofréquence). Elle est adaptée pour la déposition des isolants.
- Pulvérisation Magnétron : Création d'un confinement magnétique par des aimants permanents distribués autour de la chambre, pour augmenter le rendement de l'ionisation.

L'avantage de cette technique est la réalisation d'une déposition sous une atmosphère contrôlée, mais le coût de l'installation est très élevé [47, 49].

II.1.2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La déposition CVD est un procédé utilisé dans des divers domaines principalement l'industrie des semi-conducteurs. Dans une déposition CVD typique, on utilise un ou plusieurs précurseurs volatils pour réagissent et/ou se décomposent à la surface d'un substrat à température fixe, afin de déposer la couche mince désiré [52].

Le procédé de déposition CVD activé thermiquement peut se résumer dans les étapes suivantes :

- Transportation du ou des espèces réactives en phase gazeuse vers le substrat.
- Adsorption des réactives sur la surface solide du substrat.
- Réaction en phase adsorbée, nucléation et croissance de la couche mince.
- Désorption des produits volatils secondaire de la réaction.
- Transportation des produits gazeux pour l'évacuation.

Parmi les inconvénients majeurs de cette technique est la haute température nécessaire à l'activation de la réaction chimique sur la surface, qui peut modifier les propriétés du substrat [53].

Les avantages essentiels de cette technique chimique sont : permettre la cristallisation des couches minces sans avoir recours à un recuit, pouvoir contrôler la composition pendant la déposition, réaliser une déposition d'épaisseur et de composition uniforme qui possède aussi une bonne adhérence [46].

II.1.2.1. Le Sol-Gel

Le principe du procédé Sol-Gel : en premier lieu et à partir d'un précurseur chimique en solution on forme une suspension stable (Sol), et on la laisse évoluer au cours de l'étape de gélification par une série d'interaction entre le solvant et les espèces en suspension pour donner un système à l'état (Gel ; dit humide).

Par la suite ce Gel transforme en matière sèche amorphe soit par l'évacuation des solvants (obtention d'un aérogel), ou bien par l'évaporation sous pression atmosphérique (obtention d'un xérogel) [52]. On peut faire cette déposition par deux méthodes (Figure II.5) :

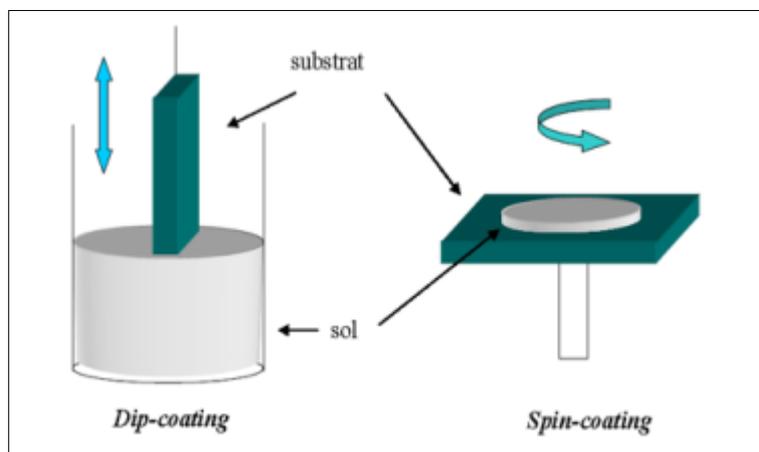


Figure II.5 : Représentation schématique de processus de déposition par Dip- et Spin-coating [51]

- Méthode spin-coating ou centrifugation : dans un substrat rotatif par une tournette on verse le gel (ou le sol) pour le déposer, sous l'action de force centrifugeuse l'excès du liquide est éjecté. L'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de rotation du substrat et du temps de déposition [52, 54].
- Méthode dip-coating ou trempé : On trempe un substrat dans la solution à déposer, puis on le retire avec une vitesse constante qui contrôle l'épaisseur de la couches mince déposé [52, 55].

II.1.2.2. Le spray pyrolyse

II.1.2.2.1. Définition

Par définition, le Spray est un jet de liquide en fines gouttelettes lancé par la pulvérisation, la pyrolyse est un processus par lequel un liquide (ou un solide) subit une dégradation en petite molécule volatiles ; sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec un oxydant [47]. Donc le spray pyrolyse est une pulvérisation chimique réactive en phase liquide de la solution du précurseur [56].

Cette technique est utilisée dans la préparation des couches minces denses ou poreux, la production des poudres et les multicouches. Par contre aux autres techniques de déposition le spray pyrolyse tire ces avantages de sa simplicité et de la facilité de sa mise en œuvre qui est à la fois peu coûteuse et flexible ; c'est pour cela elle a été utilisée durant plusieurs années dans l'industrie des verres et la production des cellules solaires [56, 57].

II.1.2.2.2. Le montage expérimental

Le montage de cette technique est schématisé dans la Figure II.6 :

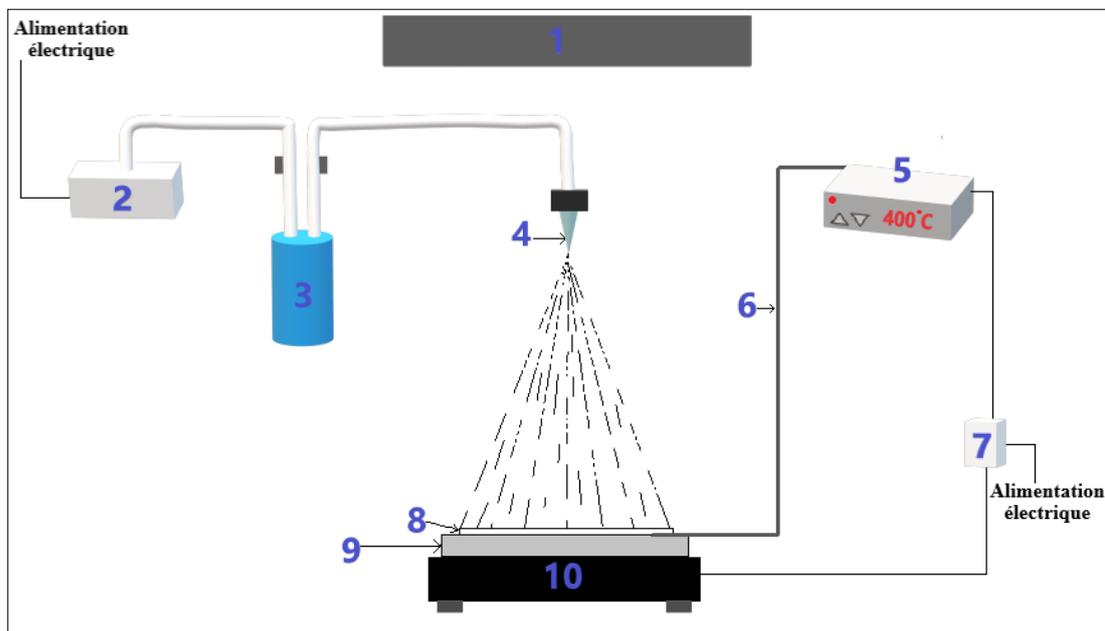


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental de la technique spray pyrolyse

- | | | |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 1- Haute aspirante. | 2- Compresseur de dosage. | 3- Enceinte de la Solution. |
| 4- Atomiseur. | 5- Régulateur de température. | 6- Thermocouple de contrôle. |
| 7- Contacteur. | 8- Substrat. | 9- Porte substrat. |
| | 10- Plaque chauffante. | |

Les principaux éléments du montage sont :

- Le compresseur : pour comprimer le gaz porteur (sous une pression contrôlable), qui assure l'arrivée des gouttelettes générées par l'atomiseur vers le substrat.
- L'atomiseur : transforme la solution du départ sous l'effet de la pression en jet de gouttelettes.
- L'enceinte de la solution : en générale sous forme cylindrique, étanche et calorifugée ; ayant deux ports : le premier lié au compresseur et le deuxième lié à l'atomiseur. On la place souvent sur un élévateur qui aide à contrôler la distance atomiseur-substrat.
- La porte substrat : formé par une plaque chauffante muni d'un thermocouple et un régulateur de température.
- Le chronomètre : pour définir le temps de la déposition [47].

II.1.2.2.3. Principe du procédé

Le principe général du procédé spray pyrolyse est résumé dans les cinq étapes suivantes :

1. La préparation de la solution dépend de la couche mince voulu. Après une étude rigoureuse qui mène au bon choix du précurseur, généralement peu coûteux et le dissoudre dans un dissolvant comme l'eau distillée. On peut ajouter par fois dans la solution de base une petite quantité d'acide pour avoir des solutions homogènes, ou bien la préchauffé pour accélérer la réaction sur le substrat par la croissance de la vitesse de déposition, et amélioré la qualité des couches minces
2. Échauffement du substrat pour permettre l'activation de la réaction chimique entre les composés.
3. La Pulvérisation est la vaporisation puis projection des composés réactifs de la solution de départ à l'aide d'un atomiseur. En générale il y a deux méthodes de pulvérisation : la pulvérisation pneumatique (production des gouttelettes par un gaz comprimé), et la pulvérisation ultrasonore (production des gouttelettes par des ondes ultrasonique).
4. La transportation des gouttelettes généré par l'atomiseur dans l'air ou bien dans une enceinte sous vide vers le substrat chauffé. On peut mémé les transporté par l'effet de la pression d'un gaz transporteur afin d'avoir un écoulement contrôlé, ou employé le gaz comme élément réactif aide à la composition de la couche mince sur le substrat. Mais les gouttelettes subissent toujours un changement à partir de leurs générations jusqu'au arrivé au substrat, on peut citer quelques causes de changement :
 - La géométrie de l'équipement.
 - L'effet aérodynamique de l'écoulement change leurs vitesses.
 - Le gradient de la température entre l'atomiseur et le substrat cause leurs changements de températures.
5. La déposition de la couches mince se produit dans la technique CVD classique si la température de substrat chauffé dans des condition expérimentales appropriées ; provoque l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat. L'évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de vapeur, donc les gouttelettes subissent une décomposition thermique et donne finalement la formation de la couche mince sur le substrat fortement adhérente [58, 59].

II.1.2.2.4. La décomposition des gouttelettes de la solution précurseur

La décomposition des gouttelettes dépend de la température de substrat, ce qui a mené Spitz et Viguié à proposer les différents modes motionnés dans la Figure II.7 :

- Mode 1 : à très basse température la gouttelette arrive à la surface du substrat, avec l'évaporation du solvant et la décomposition du précipité restant en état solide.
- Mode 2 : à basse température le solvant s'évapore avant que la gouttelette atteigne la surface du substrat contrairement au précipité qui frappe le substrat et se décompose en phase solide.
- Mode 3 : à haute température la gouttelette n'arrive pas au substrat, car le solvant s'évapore et même le précipité s'évapore où se sublime ; donc que les vapeurs se diffuse et atteignent la surface du substrat pour débiter une réaction en phase hétérogène. Ce processus correspond aux conditions de déposition en phase vapeur (notre cas).
- Mode 4 : à plus haute température la gouttelette n'arrive pas au substrat, mais le solvant et le précipité évaporé arrivent au niveau du substrat commencent cette fois-ci une réaction homogène (gazeuse) ; avec la production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [58, 60].

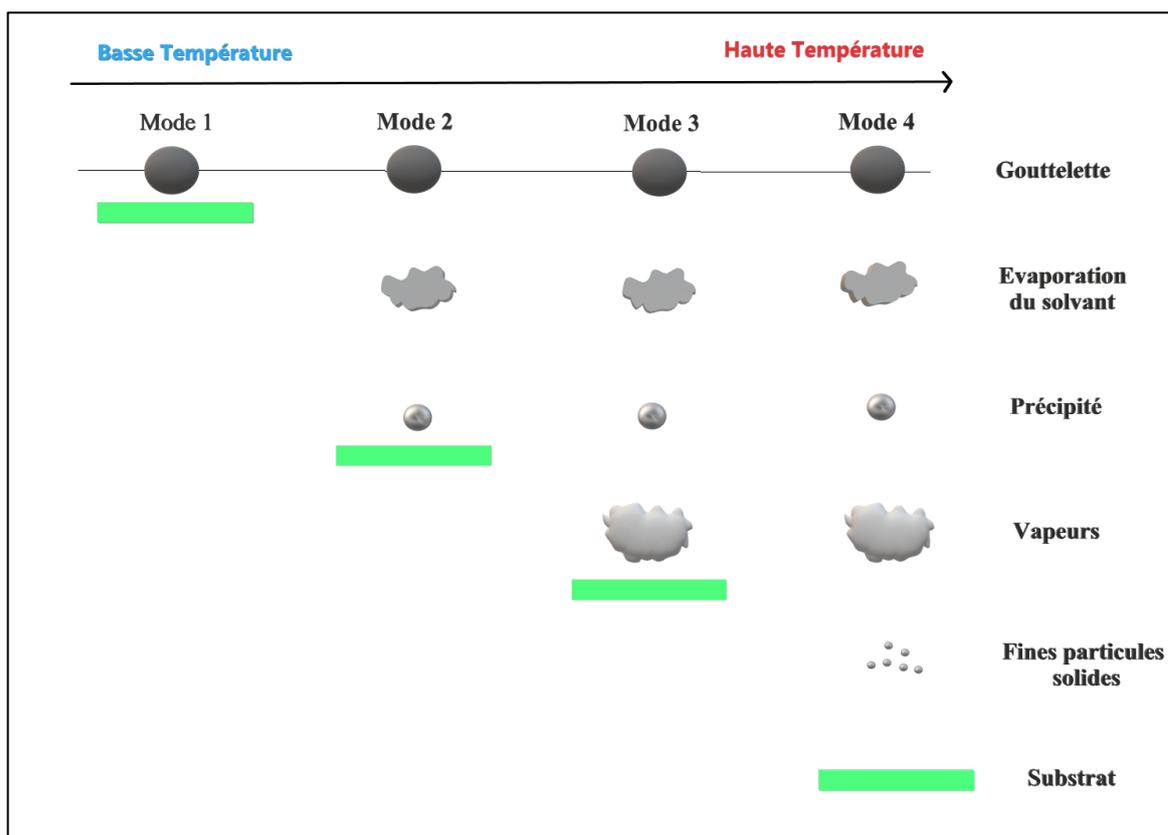


Figure II.7 : Schéma des modes la décomposition des gouttelettes en fonction de la température dans le processus de déposition

II.1.2.2.5. Paramètres de la technique

Dans la déposition des couches minces par la technique spray pyrolyse, le choix du précurseur influe directement sur les trois paramètres suivants :

- La température : elle devrait être suffisamment haute pour décomposer le précurseur.
- La concentration du précurseur.
- Le type du solvant : le précurseur peut être insoluble dans certain solvant.

Par conséquent les paramètres optimales de cette technique se diffère considérablement pour chaque type de précurseur [57].

Parmi les paramètres de la techniques spray pyrolyse :

- La température du substrat.
- Le débit de la solution.
- Le solvant.
- Le temps de déposition.
- La distance atomiseur-substrat.

II.2. Méthodes de caractérisation des couches minces

II.2.1. Propriétés structurales et morphologiques

II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est l'outil principale utilisé dans la détermination de la cristallinité des couches minces. Cette technique d'analyse est simple et non destructive, qui fournit le moyen de l'identification : des différentes phases et leurs distributions dans l'échantillon, la texture, l'évaluation de la taille moyennes des grains, le stresses interne etc. Les rayon X sont des rayons électromagnétiques avec une longueur d'onde entre 0.5 et 50Å comparable aux distances de séparation atomique [57].

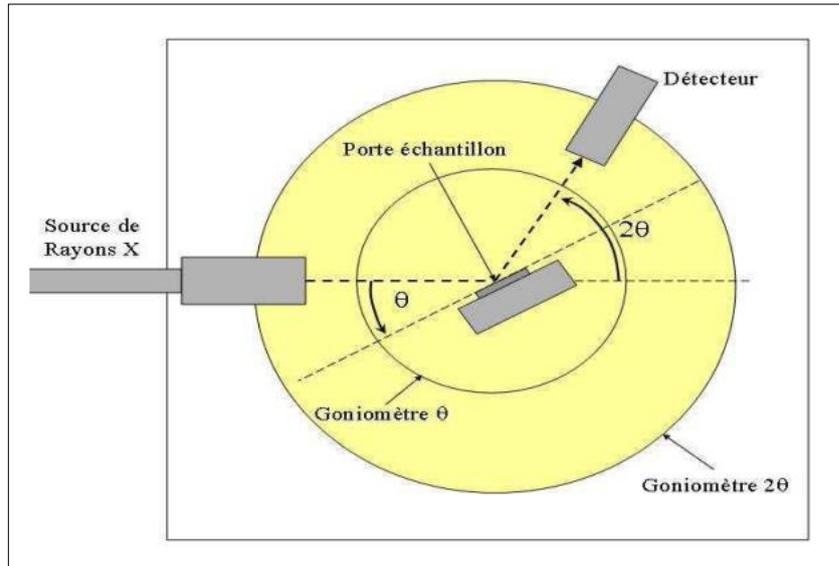


Figure II.8 : Schématisation du principe de la diffraction des rayons X [49]

Le principe de cette technique d'analyse (Figure II.8) est d'envoyer un faisceau de rayons X émis par une source sur l'échantillon à analyser sous un angle θ ; par ailleurs un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon afin d'enregistrer à l'aide d'un ordinateur l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, on obtient sur le diffractogramme un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée [47].

La loi de Bragg relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles et la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl), θ : L'angle de diffraction, n : l'ordre de la diffraction (est égale à 1,2 ...), λ : Longueur d'onde du rayon X incident de la source.

L'analyse des spectres de rayons X permet :

1. L'identification des composés et des phases établies par la comparaison des valeurs d_{hkl} (distances inter-réticulaires) et I_{hkl} (intensité) obtenue par DRX à celles des références JCPDS.
2. L'évaluation des paramètres de maille du réseau cristallin obtenues (a,b et c qui s'exprime à partir des distances d_{hkl} pour un système de réseau défini), par leurs comparaison avec les valeurs théoriques des références JCPDS ; afin d'avoir des informations sur l'état de contraintes dans le couche considérée.
3. La mesure de la largeur de mi-hauteur $\beta = \Delta \cdot (2\theta)$ montré dans la Figure II.9, des pics les plus intenses pour estimer la taille moyenne des grains D par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II. 2})$$

Où D : La taille moyenne de grain (nm ou Å), λ : Longueur d'onde des rayons X utilisées (nm ou Å), β : La largeur de mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses exprimé en radians, θ : L'angle de Bragg ou la position du pic de diffraction considéré exprimé en radians.

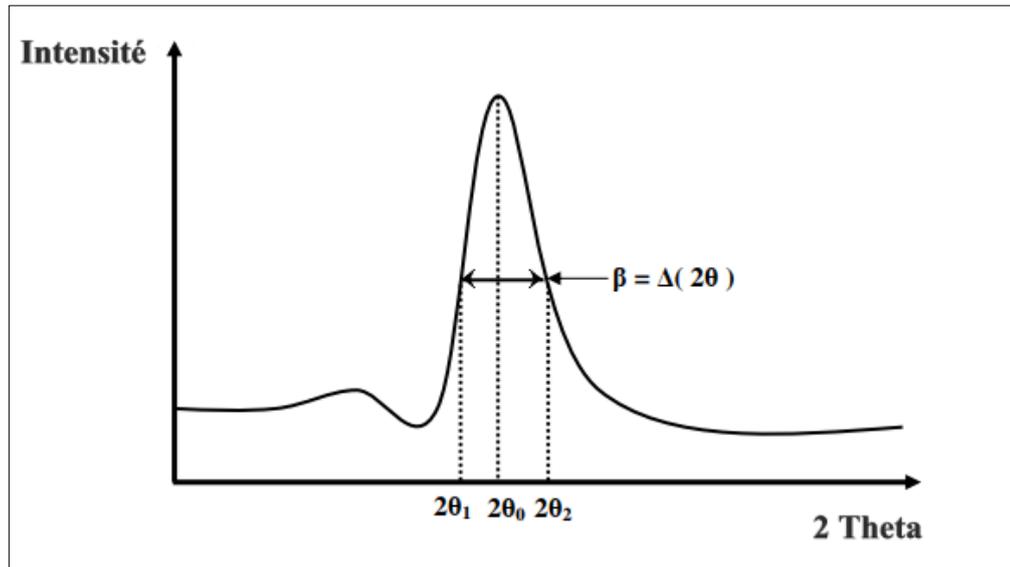


Figure II.9 : Illustration montrant la définition de β [49]

4. La détermination de la déformation (ϵ) par la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (\text{II. 3})$$

La caractérisation à rayons X a été réalisée au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'Université de Mohamed Khider Biskra, à l'aide du diffractomètre suivant :

BRUKER – AXS type D8 ADVANCE : Les rayons X sont générés par une source de radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 20-80 degrés, L'anode de cuivre ayant une longueur d'onde $\lambda = 1.541838\text{Å}$, la tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA.

II.2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage (Figure II.10), est d'explorer la surface d'un échantillon par balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques obtenu par le chauffage d'un filament porté à haute température. Ce faisceau d'électrons primaires passe dans une colonne maintenue sous vide à travers un système de lentilles électromagnétiques et des bobine défléctrices pour le focalisé verticalement sur l'échantillon. L'interaction de collision multiple des électrons avec les atomes de l'échantillon produisant

plusieurs types de rayonnement : électrons rétrodiffusés, électrons Auger, électrons secondaires, photons de fluorescences X et d'autres photons d'énergie variée. Ces différents rayons sont recueillis sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à construire une image avec une brillance modulable d'un tube cathodique ; afin d'avoir des renseignements morphologiques de la surface de l'échantillon analysé [47, 61, 62].

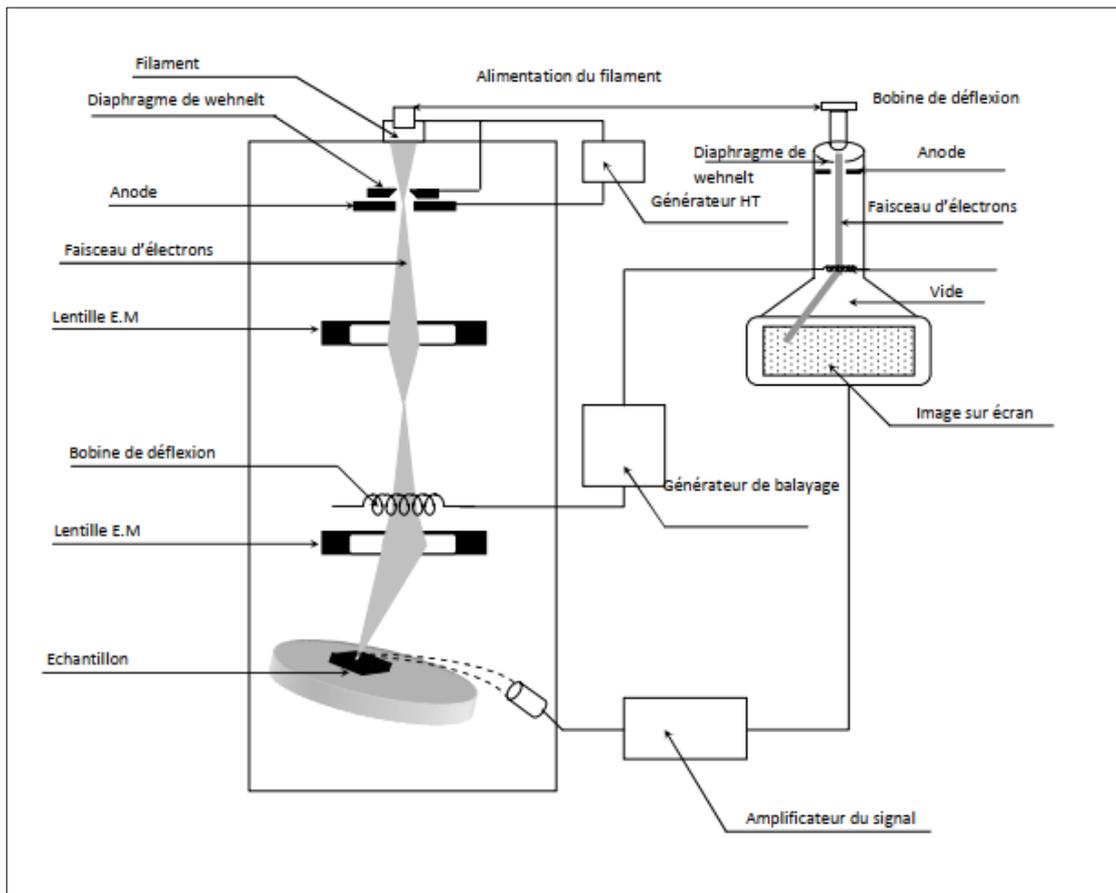


Figure II.10 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [62]

II.2.2. Mesure de l'épaisseur : Méthode de la différence de la masse

Dans l'investigation des propriétés de couches minces, l'épaisseur est le facteur le plus commun et important. Parmi les différentes techniques utilisées dans l'estimation de l'épaisseur des couches minces : la méthode de la différence de la masse est la plus simple [63]. On peut calculer l'épaisseur suivant cette simple relation :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (\text{II.4})$$

Où d : L'épaisseur, $\Delta m = m_2 - m_1$: La différence de la masse entre l'échantillon avant (m_1) et après (m_2) la déposition, ρ : La densité du matériau dans la forme bulk, m : la masse de la couche mince est mesuré utilisant une microbalance, A : La surface de la couches mince.

D'après la mesure de l'épaisseur, on peut calculer la vitesse de croissance (V_d) des couches minces déposées, selon la relation suivante :

$$V_d = \frac{d}{t_d} \quad (\text{II. 5})$$

Où V_d : La vitesse de déposition ou croissance (m), d : L'épaisseur de la couche mince (m), t_d : Le temps de déposition (s).

II.2.3. Propriétés Optiques

II.2.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive, son principe est l'utilisation d'une source constituée de deux lampes qui fournisse deux faisceaux de rayonnement électromagnétique sur toute la gamme de longueur d'onde Ultra-Violet et Visible. La sélection des longueurs d'ondes du faisceau (pour faire le balayage de la gamme spectral) se fait par le déplacement d'un monochromateur, puis il traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur ; ensuite le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin un amplificateur compare l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission [46, 52].

Dans notre cas on a utilisé le spectrophotomètre enregistreur (Figure II.11) du laboratoire de physique des couches minces et applications (Université de Mohamed khider Biskra) : JASCO V-770 à double faisceau, un pour la référence (substrat en verre) et l'autre pour l'échantillon (couche mince-substrat en verre) ; sa gamme spectrale s'étend entre la longueur d'onde $\lambda = 300 \text{ nm}$ à 1200 nm .

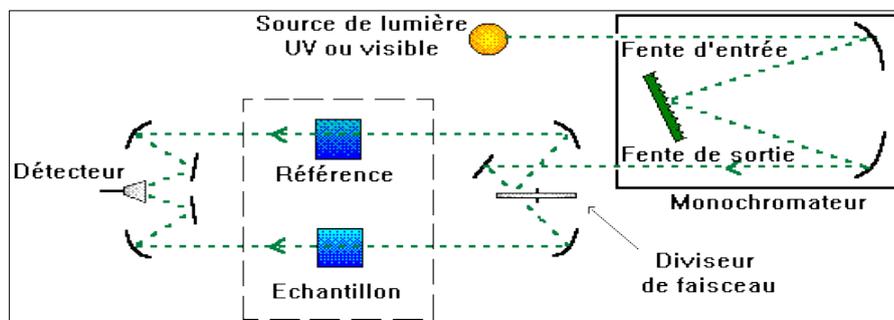


Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [52]

À partir de ces mesures on peut tracer les courbes de la variation de la transmittance (T), en fonction de la longueur d'onde (λ) d'où on peut déterminer plusieurs caractéristiques optiques, telle que :

1. La largeur de la bande interdite (E_g) : se déduit à partir de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$ qui est obtenue de la transmission T, selon l'équation de Peer-Lambert :

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{II.6})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.7})$$

Où **T** : Transmission totale mesurée, **d** : Épaisseur de l'échantillon.

L'absorption fondamentale, qui correspond à la transition électronique entre la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite E_g d'un semi-conducteur par la relation suivante :

$$(\alpha \cdot hv) = A (hv - E_g)^m \quad (\text{II.8})$$

$$hv \text{ (eV)} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.9})$$

Où α : Le coefficient d'absorption, hv : L'énergie des photons incidents, **A** : Des constantes, **E_g** : Largeur de la bande interdite (gap optique), **m** : Le type de transition optique prend les valeurs $\frac{1}{2}$ pour les transitions directes et 2 pour les transitions indirectes.

Dans le cas des transitions directes ($m = 2$), on trace la courbe $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) et par l'extrapolation jusqu'à $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ et on obtient la valeur E_g , comme l'exemple de la Figure II.12 :

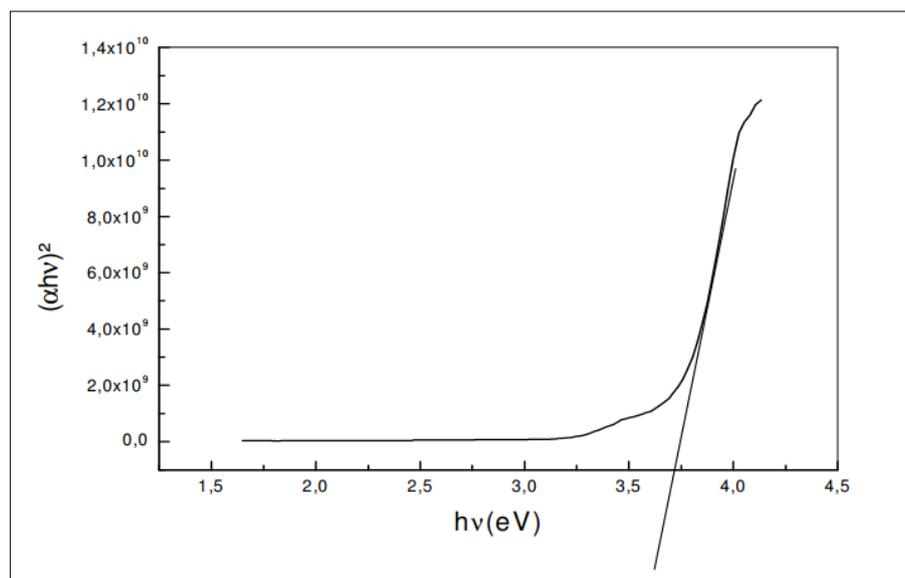


Figure II.12 : Détermination du gap optique selon la méthode du Tauc [63]

2. L'énergie d'Urbach (Eu) : L'énergie qui caractérise le désordre est l'énergie de queue de bande ou énergie d'Urbach (Eu). D'après la loi d'Urbach, la relation du coefficient d'absorption (α) s'écrit sous la forme :

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

Où α_0 : Constante.

On trace la courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour obtenir la valeur de E_u par extrapolation, comme l'exemple de la Figure II.13 :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II. 11})$$

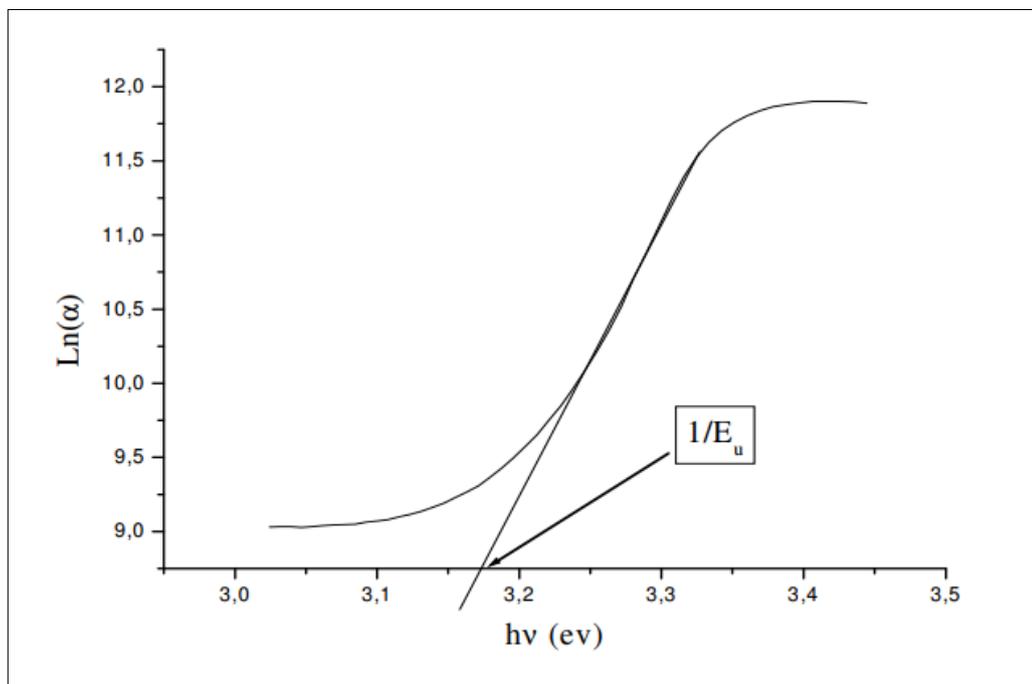


Figure II.13 : Détermination de l'énergie d'Urbach [49]

II.2.4. Propriétés électriques

II.2.4.1. Méthode quatre pointes

On peut utiliser la méthode quatre pointe (Figure II.14) dans la caractérisation électrique des couches minces déposées sur un substrat isolant (verre) par une injection de courant. Appliquons les quatre pointes alignées sur la couche mince, l'écart entre les pointes $s = 1\text{mm}$. Les deux pointes externes servent à l'injection d'un courant (I), et les deux autres pointes interne aident à la prise de la chute du potentiel (ΔV) [47].

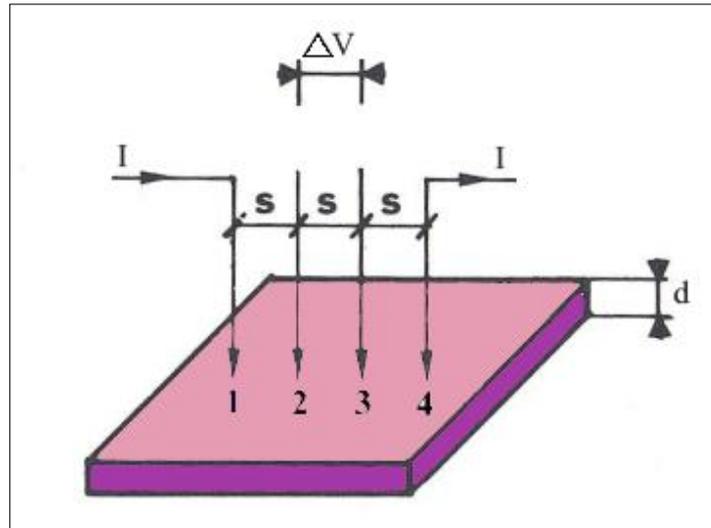


Figure II.14 : Schéma de la méthodes quatre points.

La résistivité électrique est calculée d'après la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{\Delta V}{I} = 4,53. d \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{II. 12})$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{II. 13})$$

Où ρ : Résistivité électrique (Ωcm), d : L'épaisseur de la couche mince, ΔV : Tension mesuré (volt), I : Courant appliqué (ampère), σ : Conductivité électrique ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹.

II.2.5. Propriétés diélectriques

Dans le but de l'estimation des propriétés diélectrique des couches minces, plusieurs méthodes de caractérisation diélectrique ont été développées durant les dernières décennies ; on distingue les techniques de capacité parallèle (MIM), câble coaxial, en espace libre etc. Chaque technique caractérise les couches minces sur une bande de fréquence particulière, donc chacune d'elles a ses avantages et ses limitations. Le choix de la méthode repose fondamentalement sur ces critères :

- La facilité de la mise en œuvre expérimentale.
- La considération de la bande de fréquence.
- La complexité de l'analyse.
- La précision de mesure [64].

II.2.5.1. Méthode capacitive à plaque parallèle (MIM)

Par définition la méthode capacitive à plaque parallèle ou en configuration MIM (Métal-Isolant-métal) est un condensateur plan constitué d'une couche diélectrique prise en sandwich entre deux électrode métalliques, sous l'application d'une différence de potentiel (V) entre les deux bords (électrodes) du condensateur, ce dernier se charge et il apparaît une charge $Q=CV$ [65]. Cette méthode de mesure est la plus couramment utilisé pour la caractérisation des couches minces à basse fréquence (typiquement inférieur à 100 MHz) ; généralement a la forme circulaire ou rectangulaire [64].

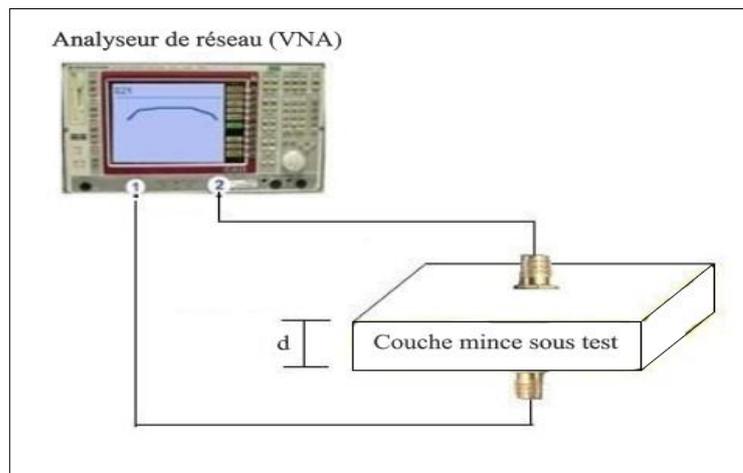


Figure II.15 : Schéma du système de mesure en capacité parallèle [64]

Pratiquement dans cette méthode la configuration MIM se compose par la mise d'une face en métal sur la partie inférieure de la couche mince, et d'une électrode supérieure entouré d'un large plan de masse, tous deux en métal, réalisable par plusieurs méthodes de déposition. Le diamètre de l'électrode circulaire (2a) et le cercle extérieur (2b). La caractérisation à basse fréquences s'effectue à l'aide d'un pont d'impédance où les contacts sont assurés sur la face arrière et sur l'électrode supérieure (au point A de la Figure II.16) grâce à une micro pointe. Aux hautes fréquences, les caractérisations sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réseau où la micro pointe prend les contacts sur la partie supérieure de l'échantillon (aux points A et B), et la face arrière représente un plan de masse flottant [66].

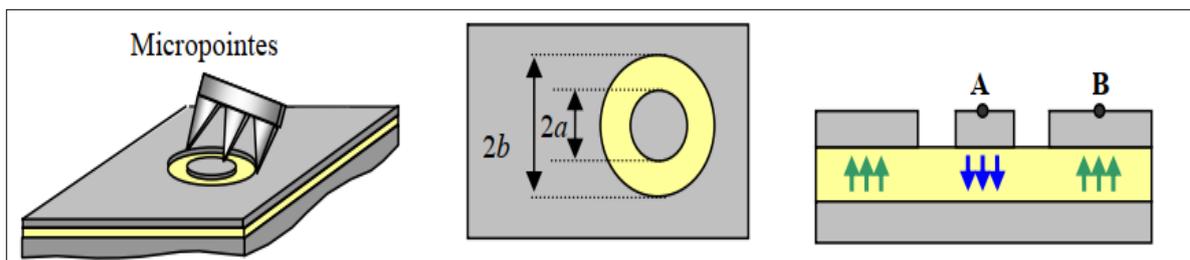


Figure II.16 : Schéma de la structure MIM [66].

L'inconvénient principale de cette méthode est la présence des espaces d'air à l'interface couche-électrode, ce qui peut influencer sur la valeur de la capacité mesurée et introduisant des erreurs importantes. Une attention particulière doit également être accordée à la diffusion qui se produit parfois quand une couche mince est mise en contact avec le métal [64].

II.2.5.1.1. Modèle MIM utilisé en basse fréquences

En basses fréquences on réalise une structure MIM utilisant un pont RLC, pour faire la caractérisation diélectrique et obtenir la valeur de la constante diélectrique relative (ϵ_r), donné par la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 A} \quad (\text{II. 14})$$

Où C : Capacité mesurée (F), d : Épaisseur de la couche mince (m), ϵ_0 : permittivité du vide = $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, A : Surface du plot supérieur = $\pi \cdot M^2/4$ (M étant le diamètre du plot (m^2)).

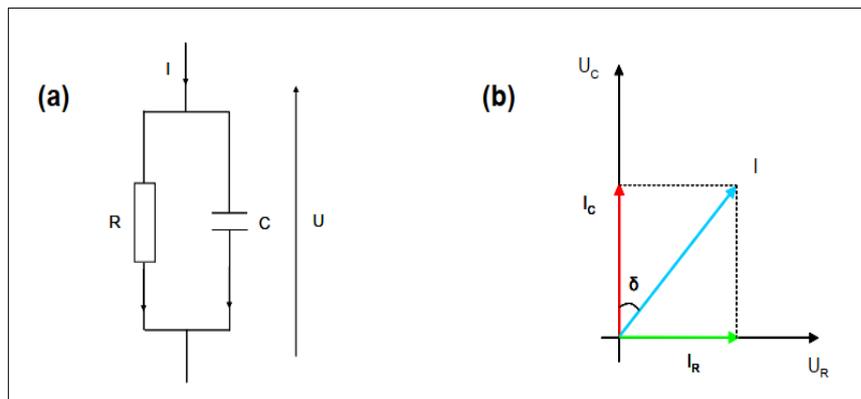


Figure II.17 :(a) Schéma équivalent d'un circuit RLC, (b) diagramme de Fresnel associé [67]

Le Pont RLC (Figure II.17.a), mesure les composant passifs (les conducteurs, les inductances et les résistances) sous un signal alternatif de fréquence variable ; ainsi que le diagramme de Frensel (Figure II.17.b) qui donne les relations suivantes :

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C}$$

avec

$$U = U_R = R I_R = \frac{I_C}{j C \omega} = U_C$$

donc

$$\tan\delta = \frac{U/R}{U C \omega} = \frac{1}{R C \omega} \quad (\text{II. 15})$$

Enfin on obtient directement de la valeur de la tangente de perte ($\tan\delta$), puis la valeur de la capacité, à partir de laquelle on calcule la valeur de la constante diélectrique suivant la relation (II.13) [67-69].

II.2.5.1.2. Modèle MIM utilisé en haute fréquences

On choisit une structure pour la caractérisation équivalente à un circuit de capacité et de résistance en série (Figure II.18).

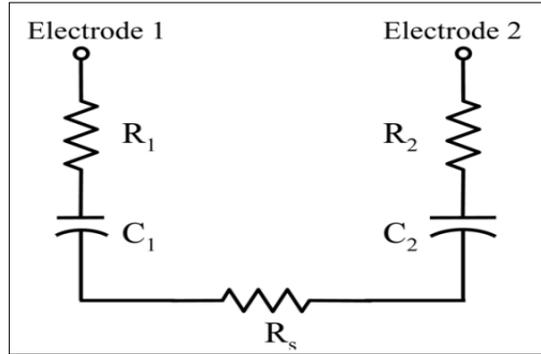


Figure II.18 : Schéma équivalent de la structure MIM étudiée [67].

Avec C_1 , C_2 : Les capacités de la couche diélectrique entre les électrodes inférieures et supérieures, R_1 , R_2 : Les résistances des disques central et extérieur, R_s : La résistance des effets parasites de l'électrode inférieure, entre les deux disques.

On extrait l'impédance de la capacité à partir du coefficient de réflexion S_{11} en utilisant la formule (II.13), et la tangente de pertes à partir de la formule (II.14) [66, 67].

$$\mathbf{Z}_{DUT} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Z}_0} \left(\frac{\mathbf{1} + \mathbf{S}_{11}}{\mathbf{1} - \mathbf{S}_{11}} \right) = \mathbf{R} + \mathbf{jX} = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_s + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{j}\omega} \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{C}_1} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{C}_2} \right) \quad (\text{II. 16})$$

$$\tan\delta = -\frac{\text{Re}(\mathbf{Z}_{DUT}) - \mathbf{R}_s}{\text{Im}(\mathbf{Z}_{DUT})} \quad (\text{II. 17})$$

Où \mathbf{Z}_{DUT} : Impédance du dispositif sous mesure (Device Under Test), \mathbf{Z}_0 : Impédance caractéristique, Re : Partie réelle de l'impédance = $\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_s$, Im : Partie imaginaire de l'impédance = $-\frac{\mathbf{1}}{\omega} \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{C}_1} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{C}_2} \right)$.

En variant le rayon du disque central par l'utilisation successive de deux dispositifs avec des différents rayons du disque central (r_1 , r_2), pour être capable de calculer la valeur de la constante diélectrique relative (ϵ_r) à partir de la différence d'impédance relevée des deux dispositifs MIM [66, 67], suivant la formule :

$$\text{Im}(\mathbf{Z}_{DUT1} - \mathbf{Z}_{DUT2}) = -\frac{\mathbf{1}}{\omega} \frac{\mathbf{d}}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{\mathbf{1}}{r_1^2} - \frac{\mathbf{1}}{r_2^2} \right) \quad \text{car} \quad \mathbf{C} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\pi r^2}{\mathbf{d}} \quad (\text{II. 18})$$

II.1.5.2. Méthode du câble coaxiale

Le principe de cette méthode de caractérisations diélectriques est la connexion de la couche mince en bout de câble coaxial (Figure II.19), et l'analyser par des différents analyseurs de réseaux, ou on relie les paramètres S_{ij} de la discontinuité créée par la cellule contenant la couche mince aux paramètres constitutifs de celui-ci [70, 71].

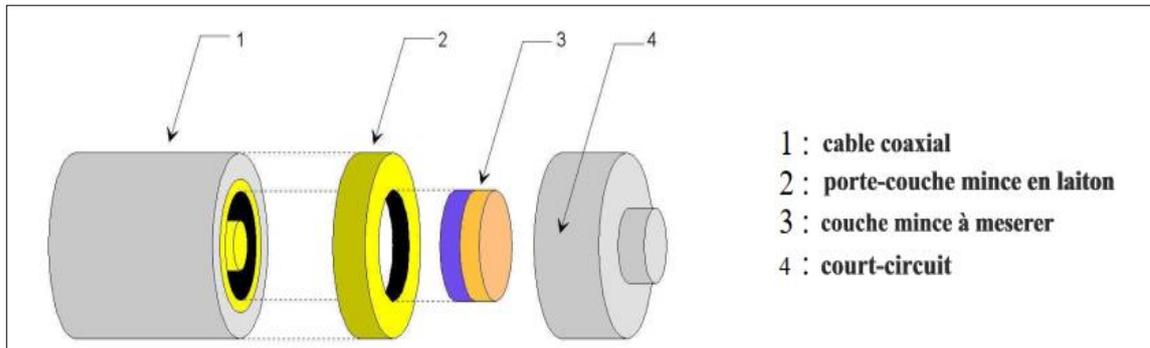


Figure II.19 : Schéma de la cellule coaxiale utilisée pour la caractérisation diélectrique des couches minces [71]

La caractérisation (Figure II.20) s'effectue sur la bande de fréquence où se propage le mode fondamental TEM (Transverse Électrique-Magnétique), et pour celui-ci la constante diélectrique (ϵ_r) peut être calculer suivant la relation :

$$\epsilon_r = \frac{Z_0 \gamma \lambda}{j Z_S 2\pi} \quad (\text{II. 19})$$

Où Z_S : L'impédance caractéristique de l'échantillon, Z_0 : L'impédance caractéristique de l'air pour la même dimension, λ : La longueur d'onde d'espace libre, γ : La constante de propagation qui se détermine en en fonction des paramètres S comme suit :

$$\gamma d = \cosh^{-1}\left(\frac{1 - S_{11}^2 + S_{12}^2}{2S_{21}}\right) \quad (\text{II. 20})$$

Où d : L'épaisseur de l'échantillon.

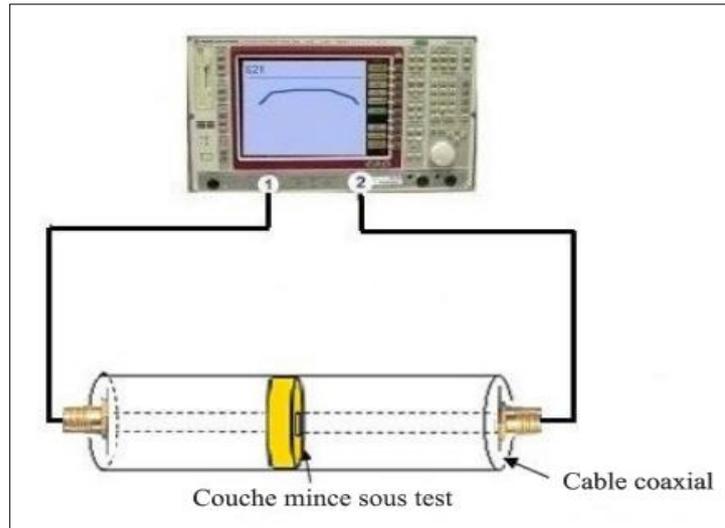


Figure II.20 : Schéma de mesure diélectrique d'une couche mince en câble coaxiale [64]

II.1.5.3. Méthode en espace libre

Cette méthode est l'une des plus anciennes méthodes de caractérisation des propriétés diélectriques. Le modèle utilisé (Figure II.21), est formé par deux antennes, une de l'émission et l'autre de la réception ; entre eux il y a une lame plane à face parallèles éclairée par une onde plane [72].

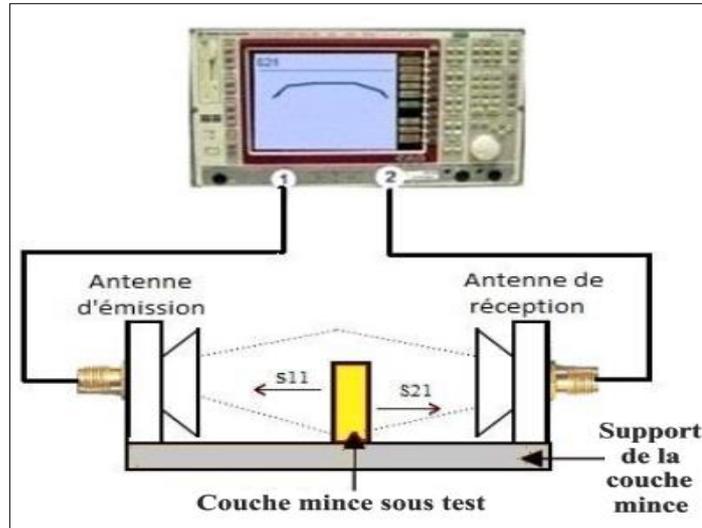


Figure II.21 : Schéma de mesure de la méthode en espace libre des couches minces [64]

Son principe est basé sur la mesure des coefficients de réflexions (S_{11}) et de transmission (S_{21}) par un analyseur de réseau vectoriel (sans contact physique avec la couche mince), puis on obtient la valeur de la constante diélectrique (ϵ_r) selon la relation suivante :

$$\epsilon_r = |\epsilon_r| e^{-j\delta} \quad (\text{II.21})$$

Où δ : L'angle de la perte, on l'obtient de la relation $\tan(\delta)$ de la tangente de perte :

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$$

avec

$$\epsilon' = \left(1 + \frac{\Delta \phi}{360} \frac{c}{d f}\right)^2$$

et

$$\epsilon'' = \frac{\Delta A}{8.686 \pi d} \frac{c}{f} \sqrt{\epsilon'}$$

Où ϵ' : La partie réel de constante diélectrique (ϵ_r), ϵ'' : La partie imaginaire de la constante diélectrique (ϵ_r), $\Delta \phi = \phi - 2 \pi n$ est la phase en degré, et pour trouver le nombre entier n on calcule les valeurs pour deux fréquences, $\Delta A = 20 \log |S_{21}|$ est l'atténuation du signal incident à la couche mince, S_{21} : Coefficient de transmission, f : La fréquence appliqué, c : La célérité de la lumière = 8.10^3 m/s [73].

II.1.5.4. Méthode de cavité résonante

La méthode de cavité résonante est largement utilisée dans les mesures diélectriques et des tangentes de pertes des couches minces sur une large plage de valeurs à cause de sa précision. La forme de la cavité peut avoir n'importe quelle géométrie, mais les formes classiques la plus répandues sont les cavités métalliques rectangulaires ou cylindrique [72].

Le principe de mesure (Figure II.22) est basé sur le coefficient de qualité (rapport de l'énergie stocké sur l'énergie dissipé) et le décalage de la fréquence de résonance de la cavité, due au placement de la couche mince à l'intérieur de la cavité. L'analyse des résonances se fait à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel à partir des coefficients de réflexion (S_{11}) ou de transmission (S_{21}), qui permet dans l'approximation de faible perturbation d'estimer la constante diélectrique (ϵ_r) [64, 74].

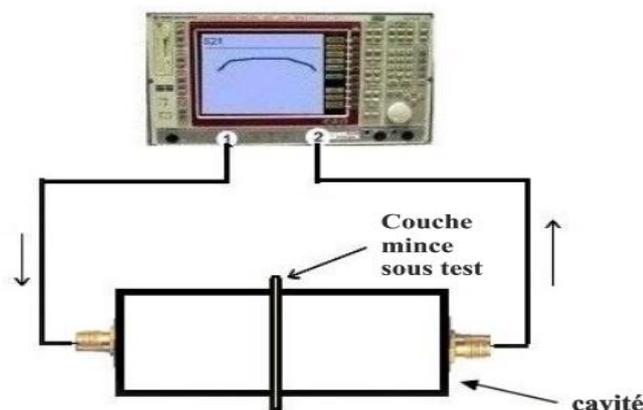


Figure II.22 : Schéma de mesure en cavité des couches minces [64]

II.1.5.4.1. Principe de la méthode de perturbation de cavité résonante

Le principe fondamental de la méthode de perturbation est l'insertion d'un petit volume (V_e) de la couche mince (échantillon) dans une zone de champs électrique maximal, ce qui produit la diminution du coefficient de qualité et le décalage de la fréquence de résonance de la cavité. La constante diélectrique (ϵ_r), se détermine avec les différences de mesure des coefficients de qualités (ΔQ) et des fréquences de résonances observées dans le cas de la cavité vide (Figure II.23.a) et l'autre de la cavité contenant la couche mince (Figure II.23.b).[75]

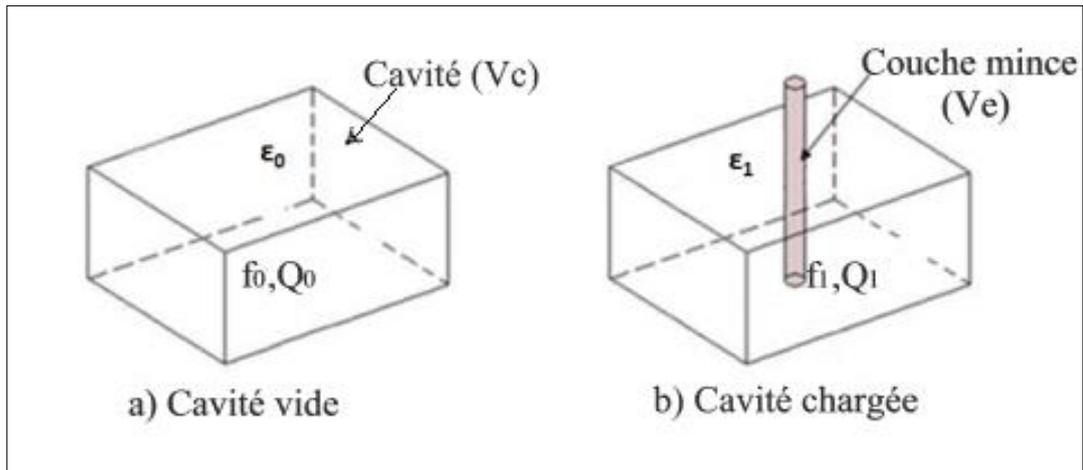


Figure II.23 : a) Cavité vide, b) Cavité chargée par la couche mince [64]

On peut calculer la constante diélectrique à partir de la relation suivante :

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (\text{II.22})$$

Les parties réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') sont données par les relations suivante :

$$\epsilon' = \frac{V_c (f_0 - f_1)}{2 V_e f_0} + 1$$

$$\epsilon'' = \frac{V_c}{4 V_e} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right)$$

Où f_0, f_1, Q_0, Q_1 : Respectivement dont les fréquences de résonances et les coefficients de qualités propres de la cavité vide et chargée, $\Delta f = f_0 - f_1$: le décalage de la fréquence de résonance [74, 75].

II.1.5.5. Étude comparative des différentes méthodes de caractérisation diélectrique

On résume les différentes méthodes précédentes, de mesure de la constante diélectrique (ϵ') dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de caractérisation diélectriques des couches mince [64, 74]

Méthode de mesure	Avantages	Inconvénients
Capacitive à plaque parallèle (MIM)	-Haute précision. -Convient aux couches minces à fortes pertes. -Facilité de mesure.	- Les espaces d'air causent une forte source d'erreur. -Mesure difficile à la bande de hautes fréquences.
Câble coaxiale	- Mesure en large bande de fréquence. -Haute précision pour les couches mince à forte pertes.	-Répétition d'étalonnage. -Grande source d'erreur due aux espaces d'air.
Espace libre	-Mesure en large bande de fréquence. - Sans contact avec la couche mince.	-Problème de diffraction aux bords de la couche mince.
Cavité résonante	-La méthode la plus précise. -Plus adapté aux couches minces à faible pertes. - Il n'y a pas d'étalonnage répétitif.	-Mesure limité par la fréquence de la cavité résonance uniquement.

II.1.5.6. Méthode d'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique précise et très sensible, qui peut être utiliser dans la caractérisation de la constante diélectrique d'une couche mince, son principe consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une couche mince. Le montage comporte toujours une source lumineuse, un générateur d'état de polarisation, la couche mince à étudier, un analyseur de l'état de polarisation et un détecteur d'intensité [76].

Dans le cas d'une couche mince sur substrat (Figure II.24) on définit les notations suivantes :

d : l'épaisseur de la couche mince, N_1 : indice de réfraction complexe de la couche, N_0 : l'indice de réfraction du milieu ambiant, N_2 : L'indice de réfraction du substrat, ρ_0 : l'angle du rayon incident qui est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface entre les deux milieu qui donne naissance à une infinité de rayons immergés ; on note ϕ_0 , ϕ_1 , ϕ_2 les angles d'incidence, de réfraction dans le film et dans le substrat successivement [77].

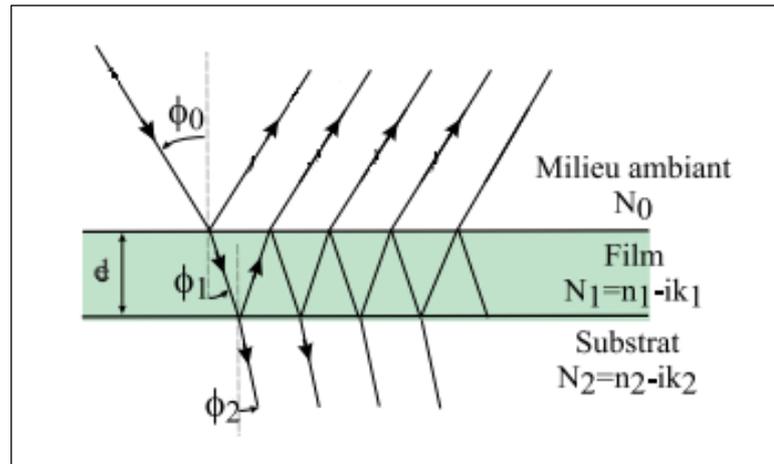


Figure II.24 : Schématisation de la réflexion de la lumière polarisée sur une couche mince sur substrat dans la technique de caractérisation diélectrique par ellipsométrie [77]

Après la caractérisation on peut déterminer la constante diélectrique complexe ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) généralement à partir du calcul de la valeur de l'indice de réfraction complexe ($N = n - jk$) car $\epsilon = N^2$ (k : le coefficient d'extinction, n : l'indice de réfraction réel du milieu considéré).

Conclusion

Au final, On a récapitulé dans ce chapitre les différentes techniques de dépôts utilisés dans l'élaboration des couches minces en oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) à la suite de la recherche bibliographique du chapitre précédent ; mais la technique du spray pyrolyse a été plus détaillée car elle est la méthode d'élaboration choisie dans ce travail. D'une autre part l'explication des diverses techniques de caractérisations (de nos couches minces élaborées) au niveau du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) généralement, et au laboratoire de matériaux semi-conducteurs et métalliques (LMSM) pour la caractérisation électrique.

CHAPITRE III : ÉLABORATION, RÉSULTATS ET INTEPRÉTATIONS

Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet de la température sur les propriétés des couches mince en oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) élaborées par la technique spray pyrolyse à des différentes températures du substrat, passant par les étapes d'élaboration et les différentes méthodes de caractérisation structurales, morphologiques, optiques, électrique et diélectriques.

III.1. Élaboration des couches mince en CuAlO_2 par la technique spray pyrolyse

III.1.1. Choix et préparation du substrat

Le substrat choisis est un substrat en verre, pour les raisons suivantes :

- Il est isolant, par conséquent il permet d'effectuer des bonnes caractérisations diélectrique et électrique.
- La transparence est nécessaire pour la caractérisation optique.
- Les coefficients de dilation thermique proches : $\alpha(\text{verre}) \cong 9.10^{-6}$ [78], et $\alpha(\text{CuAlO}_2) \cong 11.10^{-6}$ [24] ceux qui minimisent les contraintes à l'interface substrat-couche, lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante après l'augmentation de la température substrat-couche due à la déposition par spray pyrolyse.
- Peu coûteux.

Pour faire la caractérisation diélectrique par la méthode capacitive en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal), on a utilisé un substrat en verre sur le quelle il y a une couche mince en ZnO (ou SnO_2) de haute conductivité, qui joue le rôle de la première électrode de la configuration MIM.

Les couches minces en CuAlO_2 sont déposées sur un seul type de substrat en lame de verre rectangulaire, avec une surface de $2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ (découpés par un stylo à pointe en diamant) et d'épaisseur égale à 1mm.

Juste avant la déposition il faut nettoyer le substrat selon les étapes suivantes :

- Un bon rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans un bain d'acétone pendant 15 min, pour le dégraisser.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans un bain d'éthanol durant 10 min.
- Un bon rinçage à l'eau distillée, pour enlever toute trace de substances organiques ou minérales.
- Séchage à l'air libre.
- Essuyage avec un papier optique.

Ce nettoyage est pour raisons de :

- Bonne formation de la zone d'interface pendant la déposition.
- Élimination les différentes contaminations de la surface : graisses, poussière, empreintes, substances organiques et minérales qui empêchent des réaction et/ou des diffusion des atomes.
- Éviter la formation des trous et de porosité dans la couche mince déposé.
- Obtenir des couches minces relativement adhésives et homogènes.

III.1.2. Préparation des solutions

Pour préparer la solution d'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) on a utilisé 100 ml de l'eau distillé comme solvant, et comme solutés les précurseurs représentés dans le Tableau III.1 suivant.

Tableau III.1 : Précurseurs utilisés dans la déposition des couches minces CuAlO_2 par spray pyrolyse

Produit	Formule	Masse volumique (g/mol)	Masse (g)	Pourcentage m/V (%)
Chlorure d'aluminium hexa-hydraté	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2.41432 \cdot 10^2$	$3.38002 \cdot 10^{-1}$	70
Chlorure de cuivre di-hydraté	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.70482 \cdot 10^2$	$1.02288 \cdot 10^{-1}$	30

La solution a été préparée selon le protocole schématisé dans la Figure III.1.

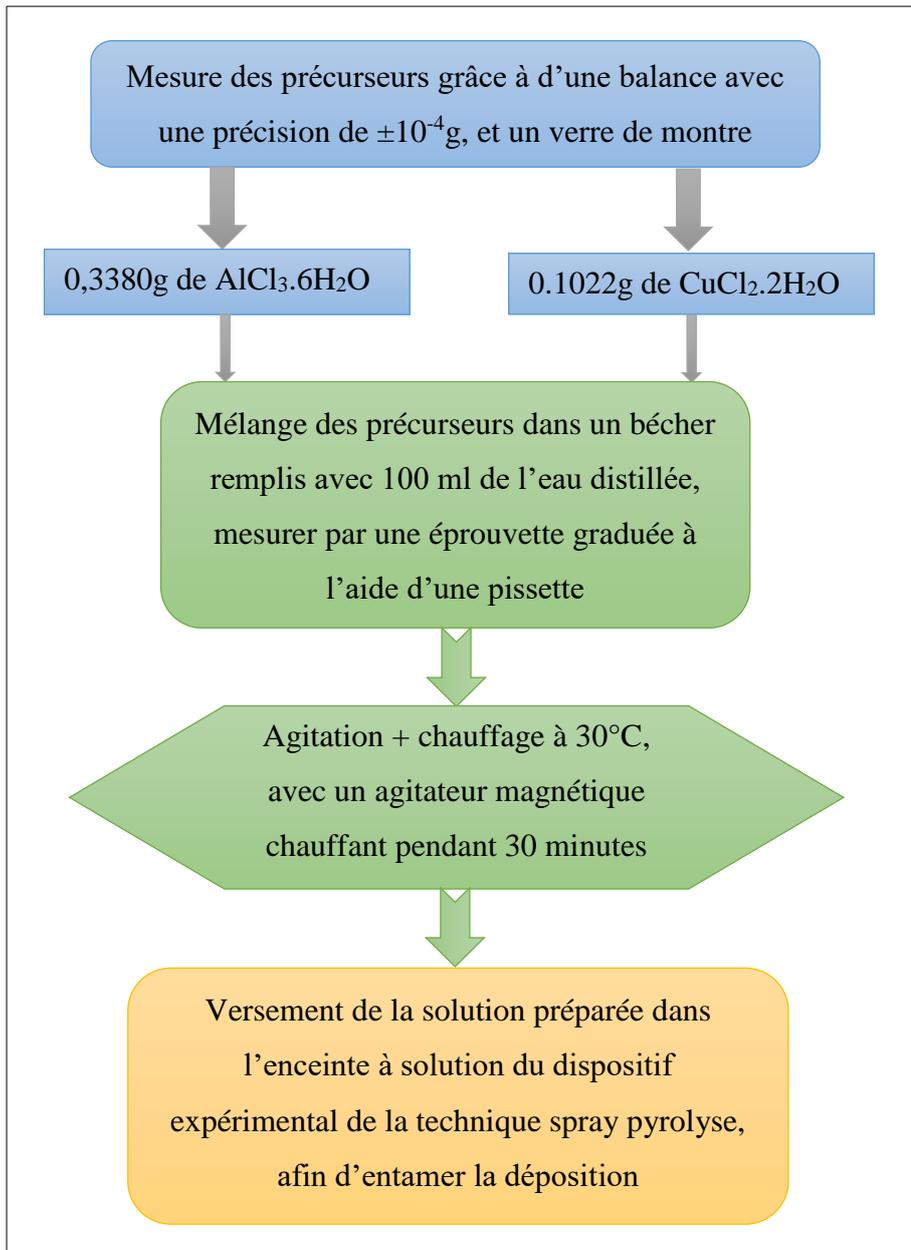


Figure III.1 : Les différentes étapes de préparation de la solution utilisé dans la déposition des couches minces CuAlO_2 , par spray pyrolyse

III.1.3. Procédé de la déposition des couches minces par spray pyrolyse

Le schéma du dispositif expérimental de la technique spray pyrolyse est représenté dans la Figures II.6, monté au LPCMA. Le procédé de la déposition vient juste après la préparation du substrat et la solution des précurseurs, ou on place le substrat en verre sur son porteur dont l'alimentation est reliée à un thermocouple, puis on chauffe progressivement le porteur du

substrat avec la plaque chauffante à partir de la température ambiante jusqu'à la température choisie afin d'éviter le choc thermique et la déformation du substrat. Après l'atteinte de la température voulue, la pulvérisation des gouttelettes fine à partir d'atomiseur sur le substrat, permet de l'activation d'une réaction chimique (mode 3 représenté dans la Figure II.7), durant lequel le solvant et le précipité s'évaporent ; puis ces vapeurs se diffuse envers la surface du substrat formant la couche mince.

Après la déposition, on laisse le substrat refroidir sur son porteur jusqu'à la température ambiante pour éviter sa trempe, puis l'utilisation d'une pince afin de récupérer l'échantillon.

III.1.4. Conditions expérimentales

Dans le but d'étudier l'effet de la température de déposition sur les caractéristiques des couches mince CuAlO_2 , on a utilisé plusieurs échantillons qui sont symbolisés pour correspondre à la variation de la température., et les autres paramètres sont gardés constants [79]. Ces conditions expérimentales sont représentées dans le Tableau III.2 ci-dessous :

Tableau III.2 : Les conditions expérimentales des échantillons élaborées par spray pyrolyse

Échantillon	Température du substrat T_s (°C)	Molarité de la solution (mol/l)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)	Temps de déposition (min)
17 RL	200	0.02	1	30	3
6 RL	250				
9 RL	350				
13 RL	450				
20 RL	550				

III.1.5. Test d'adhérence

Il existe plusieurs méthodes d'évaluation de l'adhérence de la couche mince élaborée sur le substrat (résistance interfacial). Dans notre cas on à tester les couches minces déposées à l'aide d'un ruban adhésive qui a montré leurs bonnes adhérences et ce qui permet la caractérisation par la suite.

III.2. Caractérisations, résultats et interprétations

III.2.1. Mesure de l'épaisseur et la vitesse de croissance

Dans cette étude, cinq échantillons de couches minces ont été élaborées par la technique spray pyrolyse à des différentes températures du substrat (T_s) 200, 250, 350, 450 et 550°C.

On calcule l'épaisseur (d) de nos couches minces utilisant la méthode de la différence de la masse suivant la relation (II.4), puis on utilise la relation (II.5) pour calculer la vitesse de croissance (V_d).

Les détails de calcul sont présentés dans le Tableau III.3, où les paramètres suivants sont constants : $A = 2.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ (surface de la couche mince), $\rho = 5.07 \text{ g/cm}^3$ (densité de la couche mince), $t_d = 3 \text{ min}$ (temps de la déposition).

Tableau III.3 : Différence de masse mesuré, épaisseurs et vitesses de croissance de chaque échantillon

T_s (°C)	m_1 (g)	$m_{1\text{moy}}$ (g)	m_2 (g)	$m_{2\text{moy}}$ (g)	$\Delta m \cdot 10^{-4}$ (g)	d (nm)	V_d (nm/min)
200	0.9636	0,9638	0.9653	0,9653	15,0000	788,9546	262,9849
	0.9635		0.9651				
	0.9642		0.9656				
250	0.9297	0,9296	0.9306	0,9307	11,0000	578,5667	192,8556
	0.9294		0.9307				
	0.9296		0.9308				
350	0.9101	0,9100	0.9106	0,9110	10,0000	525,9698	175,3233
	0.9100		0.9108				
	0.9100		0.9117				
450	0.9983	0,9985	0.9989	0,9992	7,0000	368,1788	122,7263
	0.9985		0.9990				
	0.9986		0.9997				
550	0.9002	0,9004	0.9012	0,9011	7,0000	368,1788	122,7263
	0.9003		0.9008				
	0.9006		0.9014				

La Figure III.2 montre les courbes de l'évolution de la vitesse de déposition en fonction de la température du substrat, on remarque une diminution du taux de croissance avec l'augmentation de la température du substrat qui peut être expliqué par les différents mode de décomposition des gouttelettes pulvérisées proposés par Spitz et Viguié [60] en fonction de l'augmentation de la température du substrat.

- À basse température la vitesse de déposition est forte à cause de la vaporisation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes à la surface du substrat, mais le précipité frappe le substrat et se décompose en phase solide, donc il y a une grande masse qui se dépose sur le substrat.
- Par contre aux hautes températures la condition de déposition en phase vapeur (spray pyrolyse) est satisfaite, où les gouttelettes (solvant et précipité) s'évaporent et se diffuse envers la surface du substrat afin d'activer la réaction chimique pour former les couches minces (les liaisons Cu-Al-O), mais avec une diminution de la masse des vapeurs avec l'augmentation de la température du substrat de 200 à 550°C et pour cela la vitesse de déposition diminue de 263 à 123 nm/min.

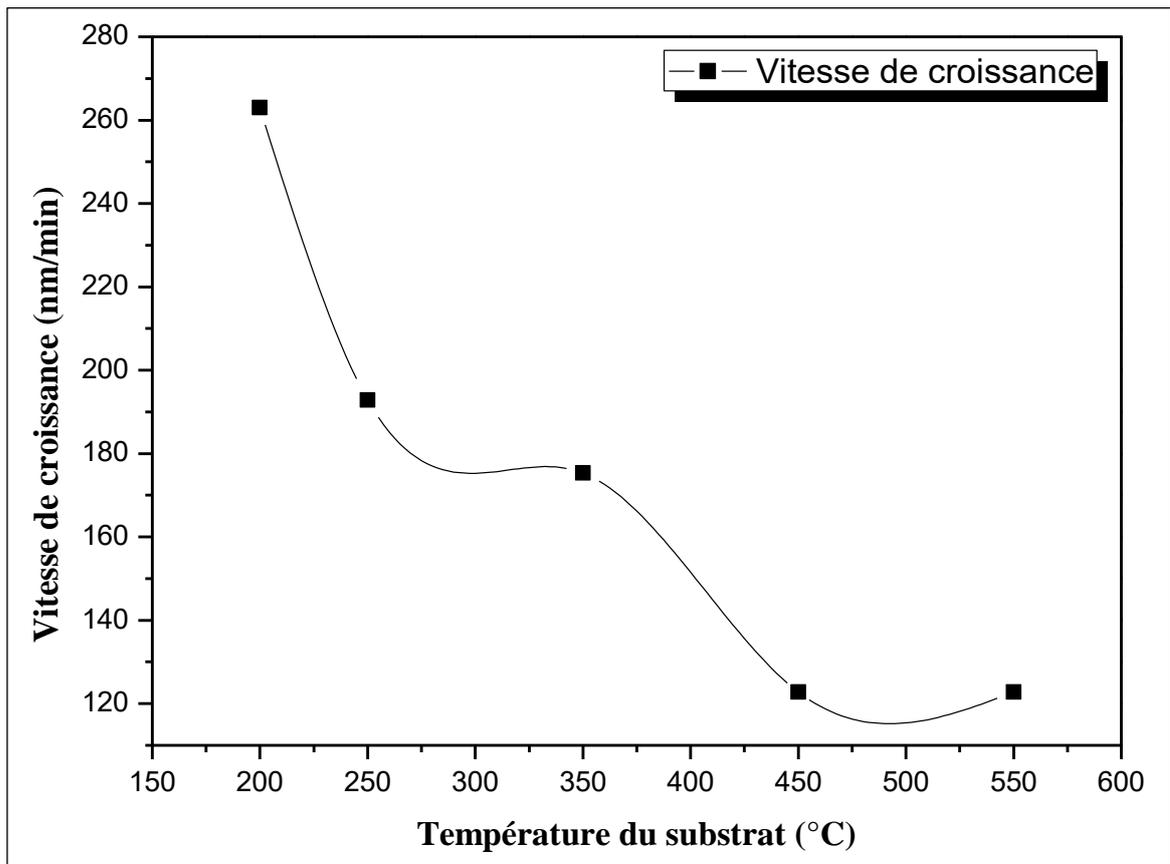


Figure III.2 : La variation de la vitesse de déposition et l'épaisseur des couches minces élaborées en fonction de la température du substrat

III.2.2. Propriétés structurales

Pour étudier les propriétés structurales de nos couches minces élaborées à des différentes températures du substrat, on a utilisé la diffraction des rayons X (Figure II.8) à l'aide de diffractomètre illustré dans le chapitre précédent. Cette dernière permet d'avoir les diffractogrammes de l'intensité en fonction de l'angle 2θ qui servent à l'identification des composés par la comparaison des valeurs de l'angle θ_{hkl} et de l'intensité I_{hkl} obtenue par DRX à celles des références ICDD, présentée dans la Figure III.3.

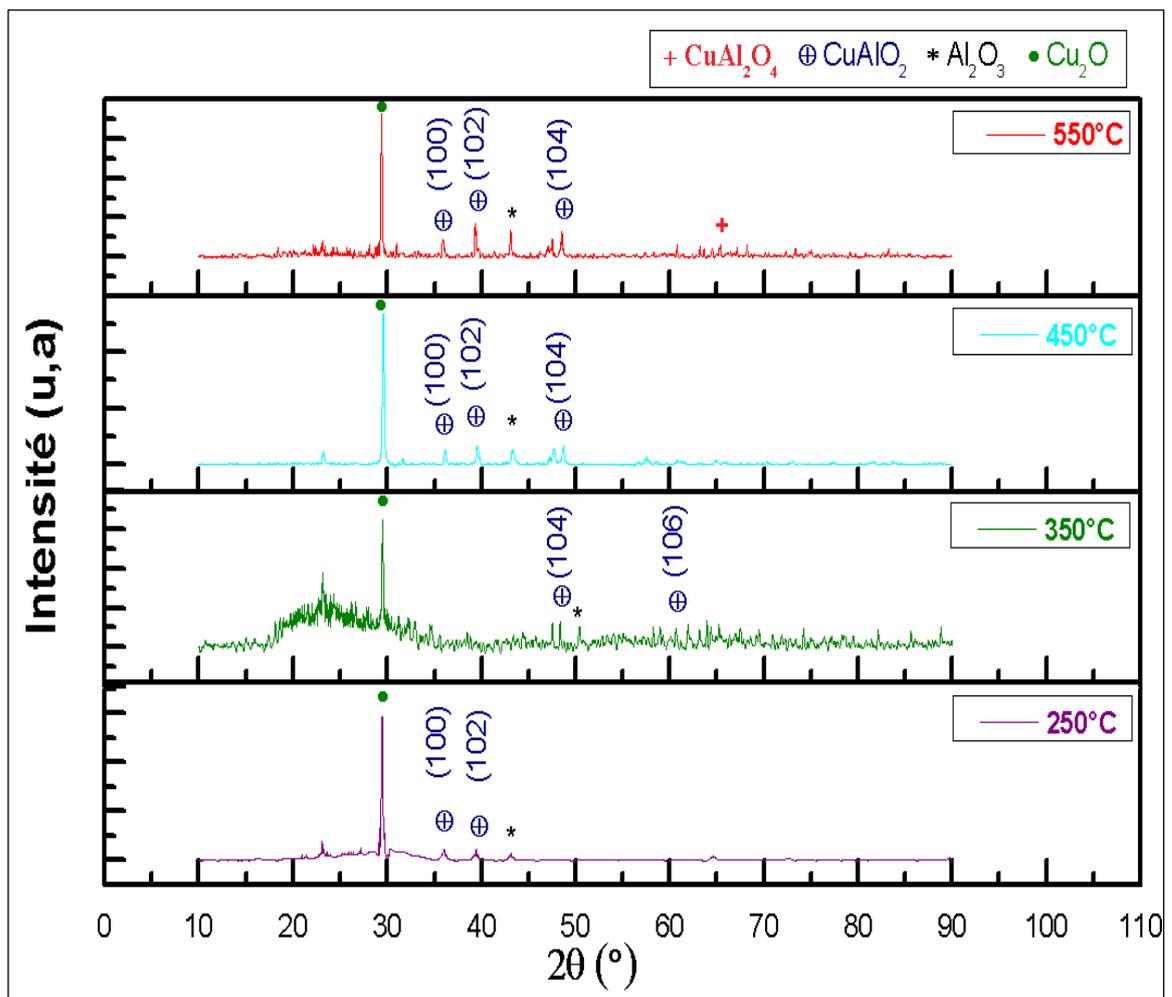


Figure III.3 : Diffractogramme des couches minces élaborée à des différentes températures du substrat

La Figure III.3 montre que la température du substrat joue un rôle significatif dans les propriétés structurales des couches minces en CuAlO_2 , qui sont identifiées avec une structure Delafossite hexagonale du groupe d'espace $P6_3/mmc$ (fiche ICDD No : 01-077-2494 représentée dans la Figure III.4) ; avec deux orientations cristallines préférentielles (100) et (102) autour des angles (36°) et (39°) successivement dans le cas des températures du substrat 450 et 550°C.

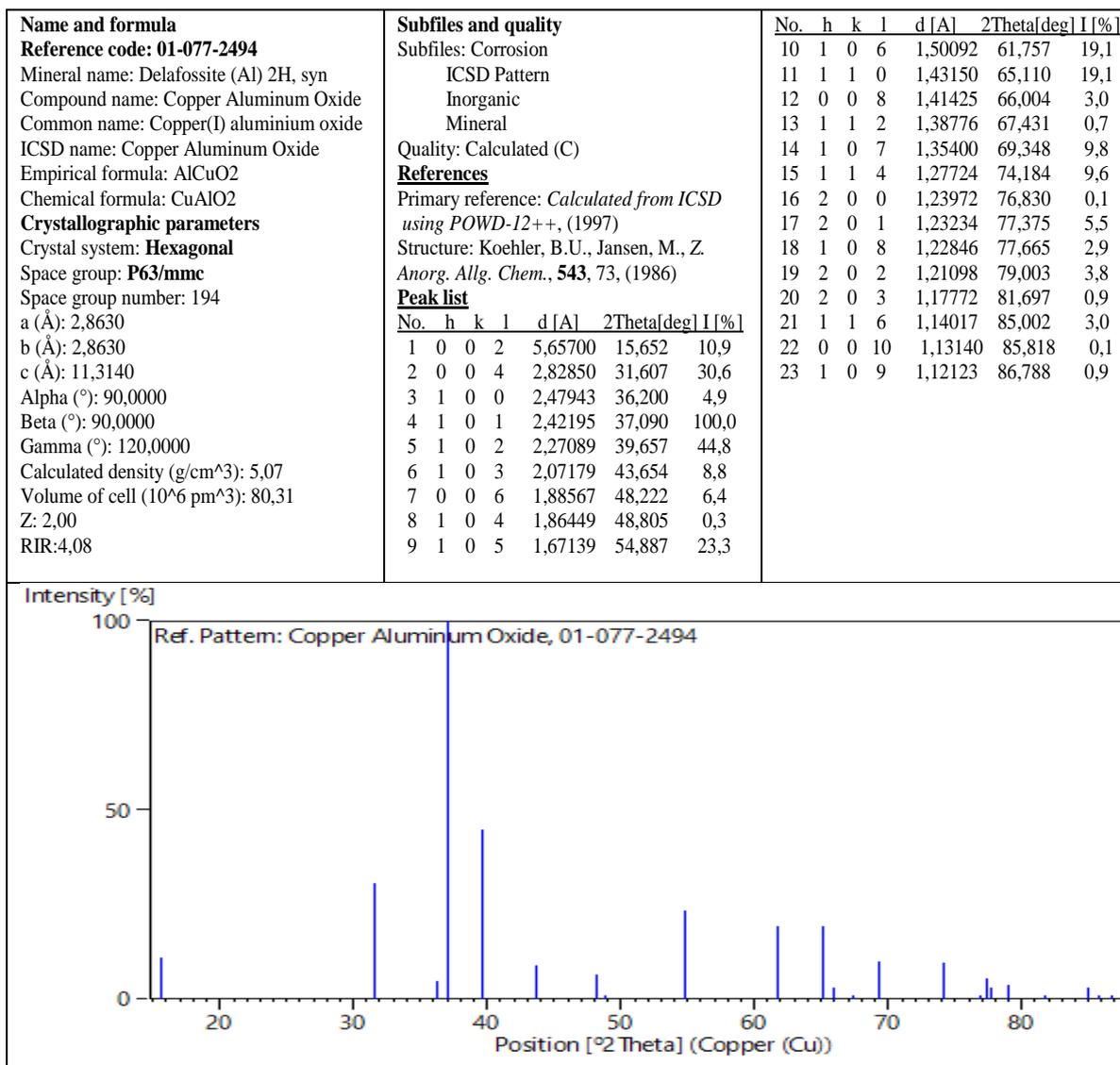
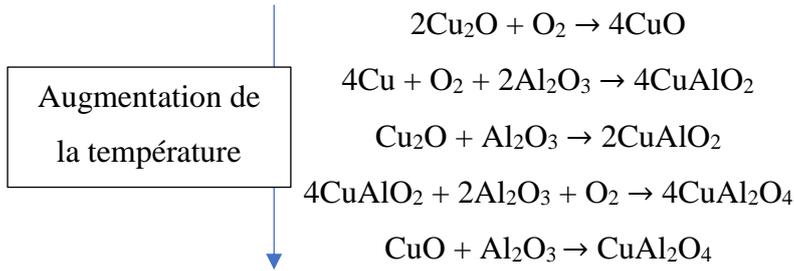


Figure III.4 : Fiche ICDD du CuAlO_2

Généralement le CuAlO_2 est un composé instable thermodynamiquement dans les températures $<1000^\circ\text{C}$ à l'air, ce qui provoque sa décomposition facile en Cu_2O , CuO , Al_2O_3 et CuAl_2O_4 [39]. Le précurseur utilisé donne la réaction chimique suivante :



et d'après l'étude thermodynamique du CuAlO₂ de Jacob et Alcock [81], les formules de la réaction chimique de la formation du CuAlO₂ avec l'augmentation de la température sont :



celles qui signifie l'apparitions des différents pics des composées Cu₂O (fiche ICCD No : 00-005-0667) à basse température 250°C (début de la formation), Al₂O₃ (fiche ICCD No : 01-089-3072 et 00-047-1770) à toutes les températures et le CuAl₂O₄ (fiche ICCD No : 01-071-0967) à haute température 550°C.

On utilise les relations (II.2) et (II.3) pour calculer la taille des grains (D) et la déformation successivement des pics de composées présent dans nos couches minces à des différentes températures du substrat, le résultat est dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : L'angle de Bragg, les directions (hkl), la tailles des grains et la déformation des couches minces élaborées à des différentes températures du substrat

Ts (°C)	Composé	2θ (°)	(hkl)	D(nm)	Dmoy (nm)	Déformation *10 ⁻⁴
250	Cu ₂ O	29,46	(110)	38,06	16,48	20,05
	CuAlO ₂	36,00	(100)	11,61		
	CuAlO ₂	39,40	(102)	9,77		
	Al ₂ O ₃	43,10	(113)	9,89		
	CuAlO ₂	64,47	(110)	13,05		
350	Cu ₂ O	29,48	(110)	55,70	26,93	12,88
	CuAlO ₂	48,33	(006)	12,15		
	CuAlO ₂	61,90	(106)	12,93		
450	Cu ₂ O	29,58	(110)	91,37	34,46	10,07
	CuAlO ₂	36,16	(100)	35,41		
	CuAlO ₂	39,58	(102)	35,77		
	Al ₂ O ₃	43,32	(113)	28,98		
	CuAlO ₂	48,61	(104)	32,35		
	Cu ₂ O	29,39	(110)	37,95		

550	CuAlO ₂	35,87	(100)	29,02	34,78	9,98
	CuAlO ₂	39,44	(102)	40,20		
	Al ₂ O ₃	43,15	(113)	33,93		
	CuAl ₂ O ₄	65,31	(440)	32,78		

Dans les calculs et les caractérisations suivantes, on élimine l'échantillon qui a été déposé à la température 200°C du substrat, car il ne contient aucune proportion de nos couches minces en CuAlO₂ à étudier (absence d'adhérence), sauf dans l'étude des propriétés morphologiques on a pris cet échantillon comme référence.

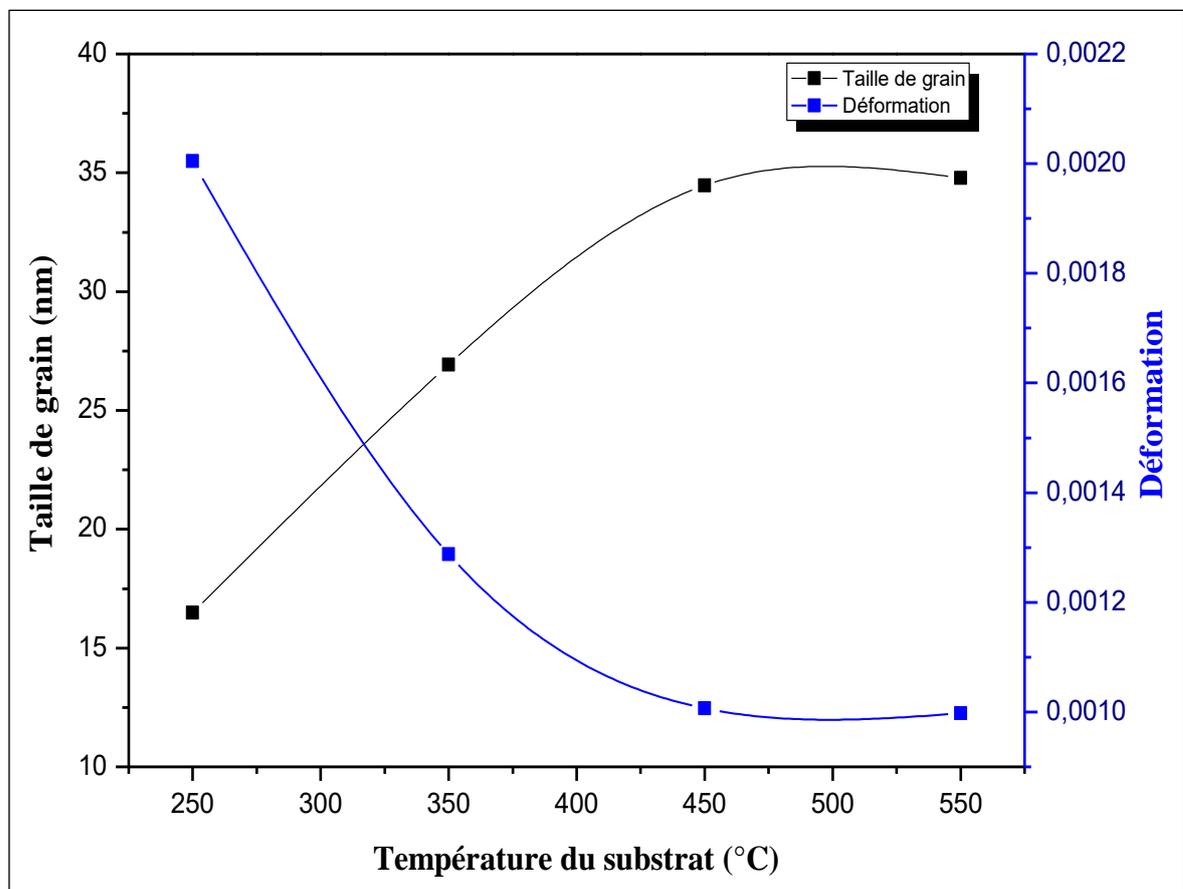


Figure III.5 : Variation de la taille des grains et la déformation des couches minces élaborées en fonction de la température du substrat

On remarque de la Figure III.5 que l'augmentation de la température du substrat joue le rôle d'un recuit, ce qui permet une meilleure cristallisation (augmentation de la taille des grains) et une organisation du réseau cristallin (diminution de la déformation).

III.2.3. Propriétés morphologiques

Afin d'avoir des renseignements morphologiques de la surface de l'échantillon, on a utilisé la technique d'analyse par microscopie électronique à balayage du LPCMA (schéma de la Figure II.10). Les images de la morphologie de la surface des échantillons préparés à des différentes températures de substrat (200,350,450,550°C), obtenues par le MEB dans les échelles de 20 et 100µm sont représentées dans les figures suivantes.

La Figure III.6 de la couche mince élaborée à 200°C présente des fissurations et des zones non couvertes dans la surface qui peuvent être expliquées par l'absence de croissance complète à faible température.

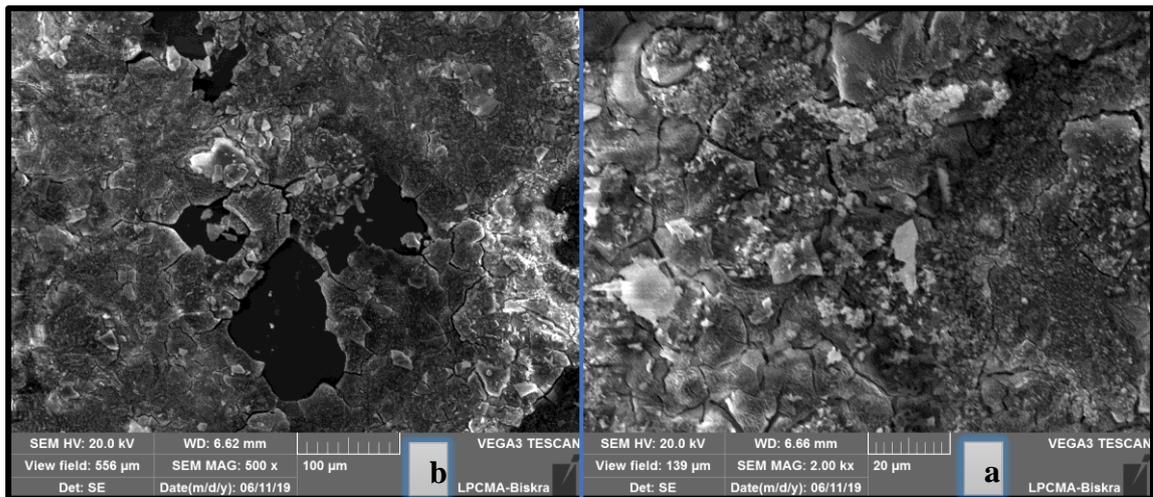


Figure III.6 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=200^\circ\text{C}$. (a) 100µm, (b) 20µm

Par contre dans la Figure III.7 on remarque que la température du substrat (350°C) est assez suffisante pour donner une croissance presque complète de la couche mince, mais elle présente encore des fissurations à cause du manque de la coalescence des différentes parties de la couche à température moyenne.

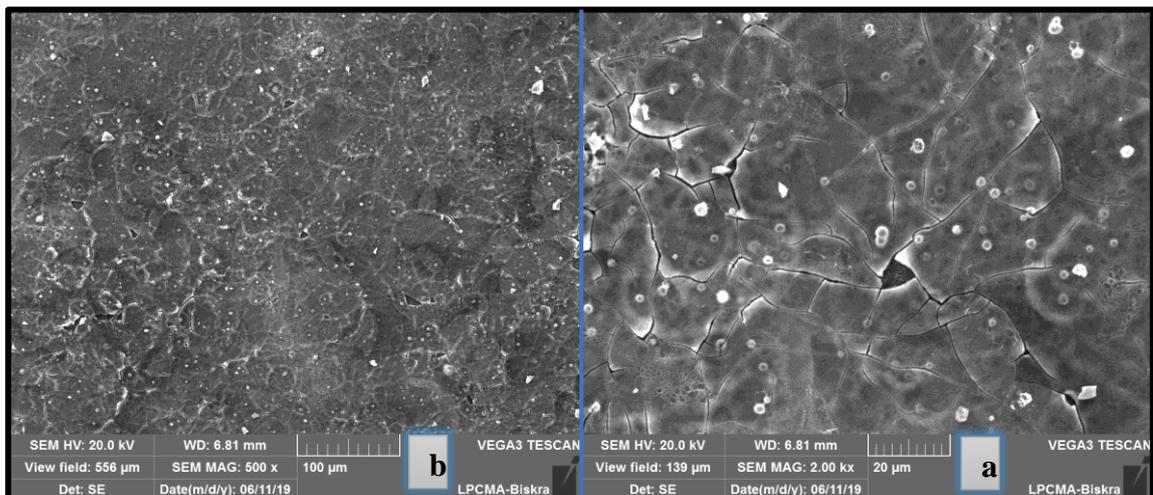


Figure III.7 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=350^\circ\text{C}$. (a) 100µm, (b) 20µm

Avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à 450°C (Figure III.8), on constate à l'échelle de 100µm une homogénéité de la surface due à la bonne croissance et la coalescence entre les zones de la couche mince qui à effet d'éliminer les fissurations remarquées pour les températures 200 et 350°C. Dans l'échelle de 20µm on voit clairement l'augmentation de la taille des grains ce qui correspond à l'analyse structurale par DRX.

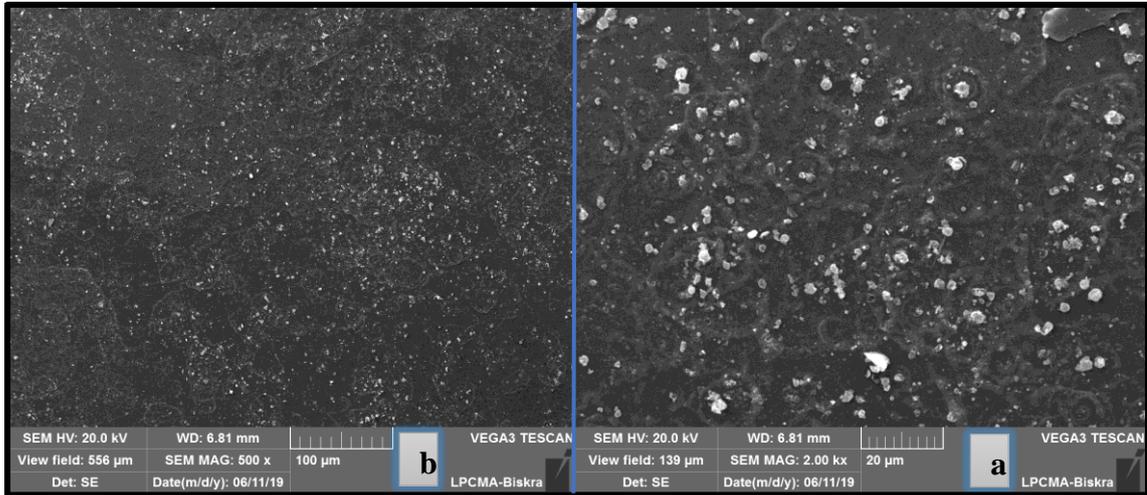


Figure III.8 : Image MEB de la couche mince élaborée à $T_s=450^\circ\text{C}$. (a) 100µm, (b) 20µm

Dans la plus haute température de substrat (550°C) la surface de la couche mince élaborée (Figure III.9) reste homogène mais la meilleure augmentation de la taille des grains est dans le cas précédent ($T_s = 450^\circ\text{C}$).

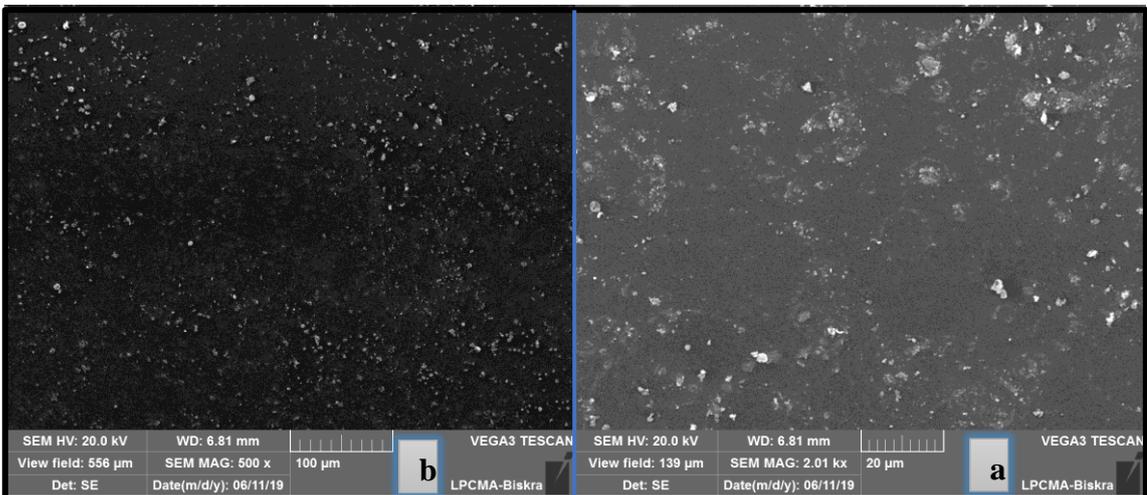


Figure III.9 : Image MEB de la couche mince élaboré à $T_s=550^\circ\text{C}$. (a) 100µm, (b) 20µm

D'après l'analyse par MEB la meilleure couche mince a été obtenue à $T_s = 450^\circ\text{C}$ avec une bonne homogénéité de la surface et la plus grande taille de grains, ces résultats sont en accord avec les propriétés structurales précédentes où on a constaté une diminution de la déformation en fonction de l'augmentation de la température du substrat. Par la suite on fait une

microanalyse chimique (Figure III.10) spectroscopie de dispersion de l'énergie des rayons X (EDS) d'un point blanc de cette couche mince qui présent un grain à l'échelle 20 μ m (Figure III.8.a).

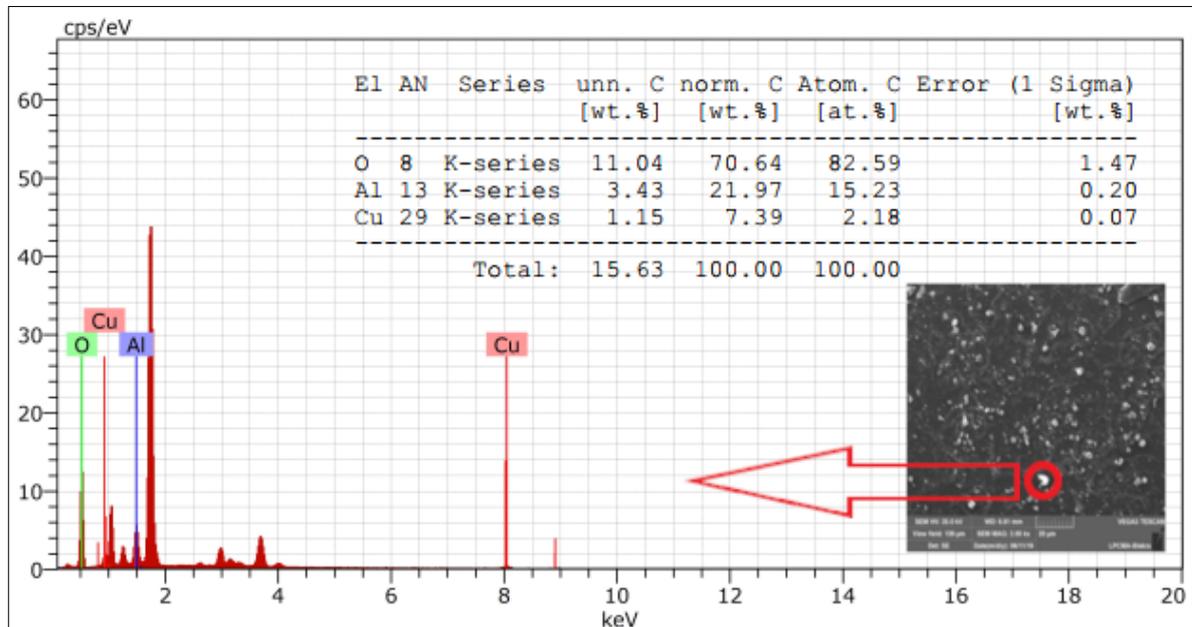


Figure III.10 : Analyse par EDS du point blanc le plus intense de la couche mince élaborée à une température du substrat de 450°C

Le résultat de la microanalyse chimique par EDS (Figure III.10) confirme que les constituants du grain sont l'aluminium, le cuivre et l'oxygène ; ce qui implique (avec les résultats des propriétés structurales) que la couche mince élaborée à $T_s = 450^\circ\text{C}$ est du CuAlO_2 , et elle a les meilleurs propriétés structurales et morphologiques parmi les couches préparées.

III.2.4. Propriétés Optiques

À l'aide du spectromètre enregistreur JASCO V-770 à double faisceau du LPCMA (schématisé sur la Figure II.11), on a pu faire la caractérisation optique de nos couches minces pour mesurer les propriétés suivantes.

III.2.4.1. La transmittance

Dans la (Figure III.11) les courbes de la transmittance de nos couches minces à des différents températures du substrat est en fonction de la longueur d'onde.

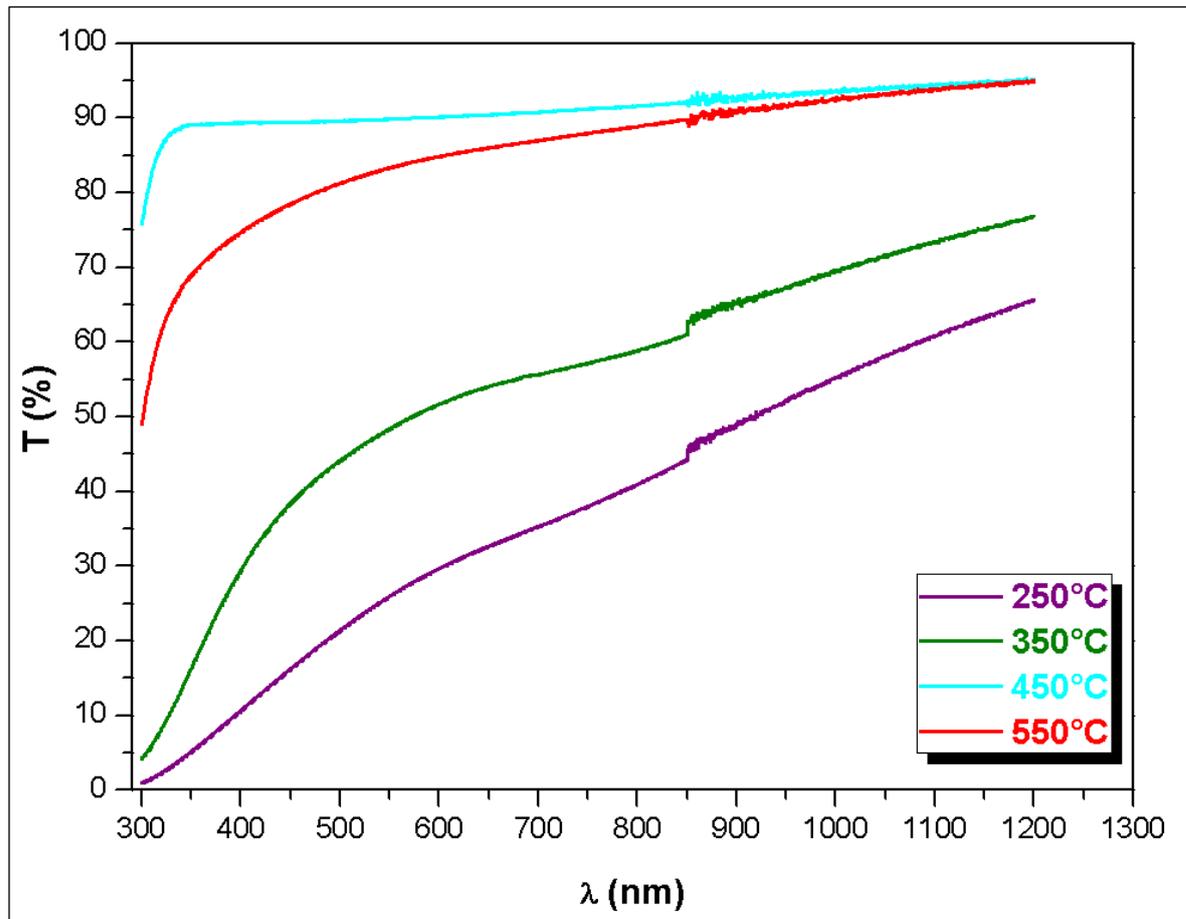


Figure III.11 : La transmission des couches minces élaborés à des différentes températures du substrat en fonction de la longueur d'onde

On remarque que la transmittance optique s'améliore avec l'augmentation de la température du substrat dans le domaine visible. Elle est de l'ordre de 70% et 90% à basse et à haute températures successivement. Le couche mince déposée en $T_s = 450^\circ\text{C}$ a la meilleure transmission optique 90% qui est proche à celle du A. Mohammad et T. Darma [35].

Nous remarquons également que la température de substrat a pour effet d'augmenter la largeur de la fenêtre optique de transmission vers les petites longueurs d'ondes.

III.2.4.2. L'énergie de la bande interdite (gap) et l'énergie d'Urbach

À partir du spectre de transmission dans le domaine UV-Visible (Figure III.11), on peut déterminer l'énergie de la bande interdite des différents couches minces élaborées avec l'utilisation des relations (II.7), (II.8), (II.9) et le cas de la transition directe ($m = 1/2$) ; par le traçage des différentes courbes $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) puis l'extrapolation de chacune jusqu'à $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ (Figure III.12). On peut déterminer aussi l'énergie d'Urbach par le calcul

de la tangente de la partie linéaire de chaque courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.13), tracer à l'aide la relation (II.11).

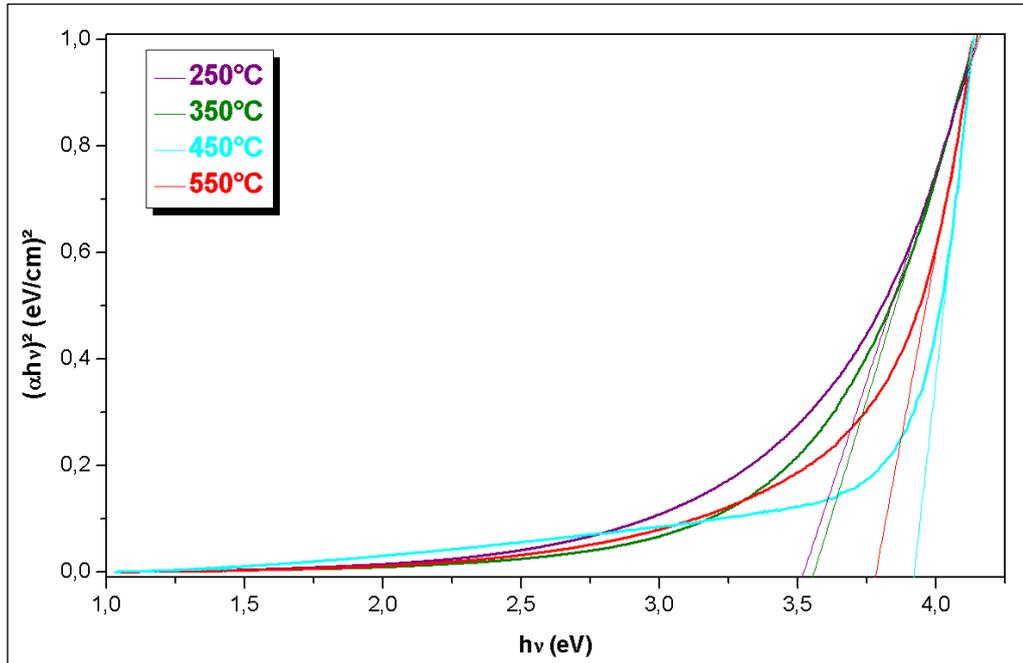


Figure III.12 : Extrapolation des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des différentes couches minces élaborées à des différentes températures du substrat

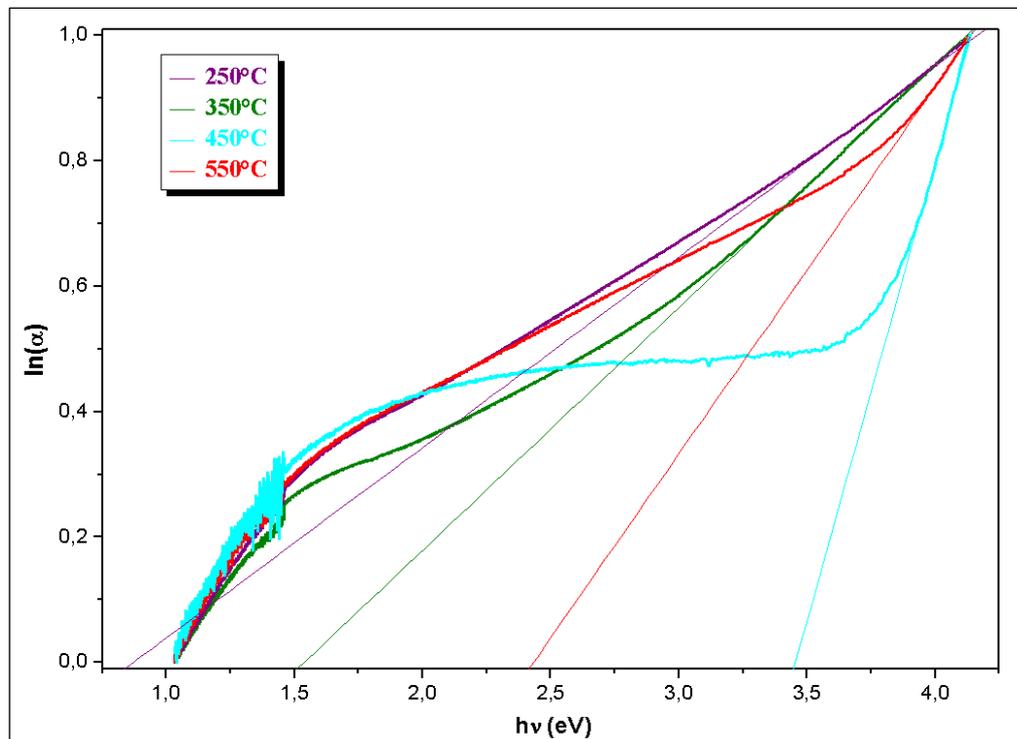


Figure III.13 : Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$

Les différents résultats de la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach obtenus des courbe précédente (Figure III.12), (Figure III.13), sont présentés dans le tableau III.5 et tracer dans la Figure III.14.

Tableau III.5 : Valeurs de la largeur de la bande interdite (E_g) et l'énergie d'Urbach (E_u) des différentes couches minces à des différentes températures du substrat.

Ts (°C)	E_g (eV)	E_u (eV)
250	3,52	1,22
350	3,56	0,71
450	3,92	0,29
550	3,78	0,40

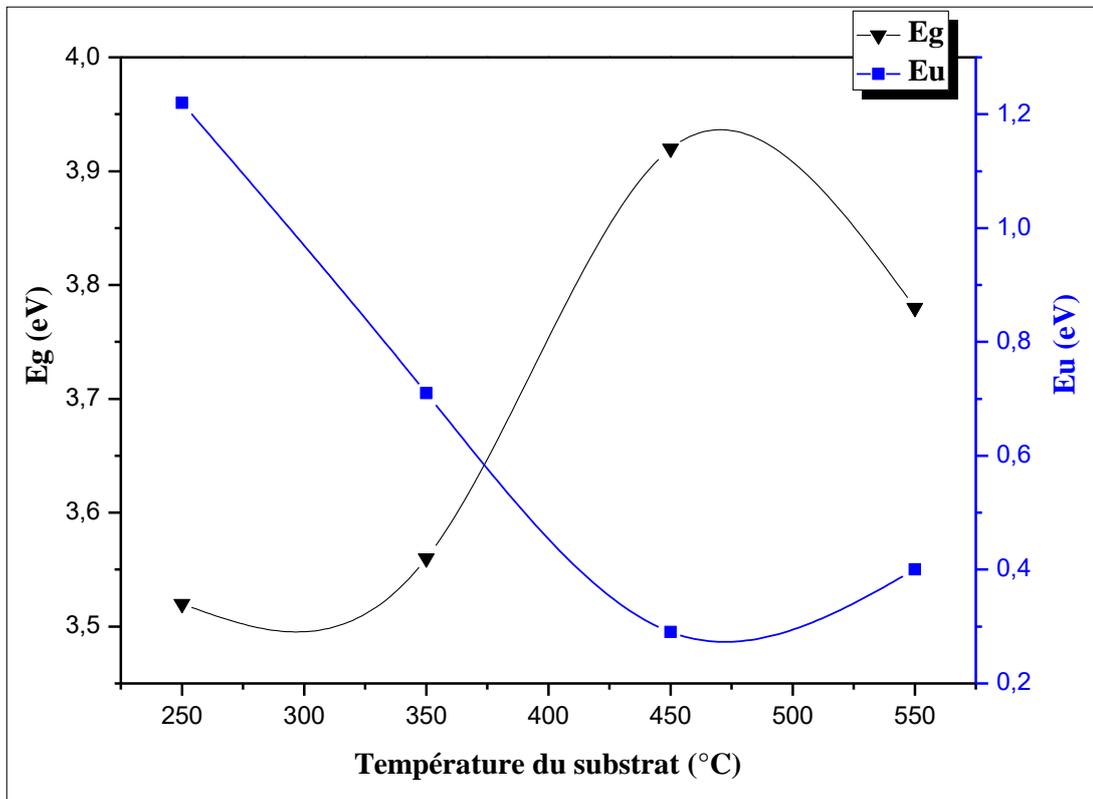


Figure III.14 : Variation de la largeur de la bande interdite et l'énergies d'Urbach en fonction de la température du substrat

D'après le Tableau III.5 la largeur de la bande interdite varie de 3,52 à 3,92 eV qui est presque similaire au résultat de T. Eharact et R. Iizaka [36], l'énergie d'Urbach varie entre 0,29 à 1,23 eV.

Les couches minces élaborées à haute température (450 et 550°C) sont plus transparentes et plus minces. L'augmentation de la transmittance optique avec l'augmentation de la température du substrat est due à la diminution de l'épaisseur de ces couches minces causé par l'augmentation de l'homogénéité structurale et la taille des grains.

L'augmentation de l'homogénéité et la taille des grains est une conséquence à stœchiométrie du réseau cristallin des couches minces, ce qui provoque la diminution des défauts et les impuretés c'est-à-dire la diminution du désordre ou l'énergie d'Urbach (Figure II.14) avec l'augmentation du gap optique. Cette notation étendue récemment aux semiconducteur à gap optique directe comme le CuAlO_2 .

III.2.5. Propriétés électriques

À l'aide du dispositif quatre pointe (Figure II.14) de la caractérisation électrique qui se trouve au niveau du LMSM (Université Mohamed Khider Biskra) on a appliqué les deux pointe externes (sur nos échantillons un par un) qui injecte un courant de 0.01 μm , puis on a mesuré la chute de tension (ΔV) avec les deux autres pointes internes. À la fin on a mesuré la résistivité électrique de nos couches minces (Figure III.15), utilisant le relation (II.12).

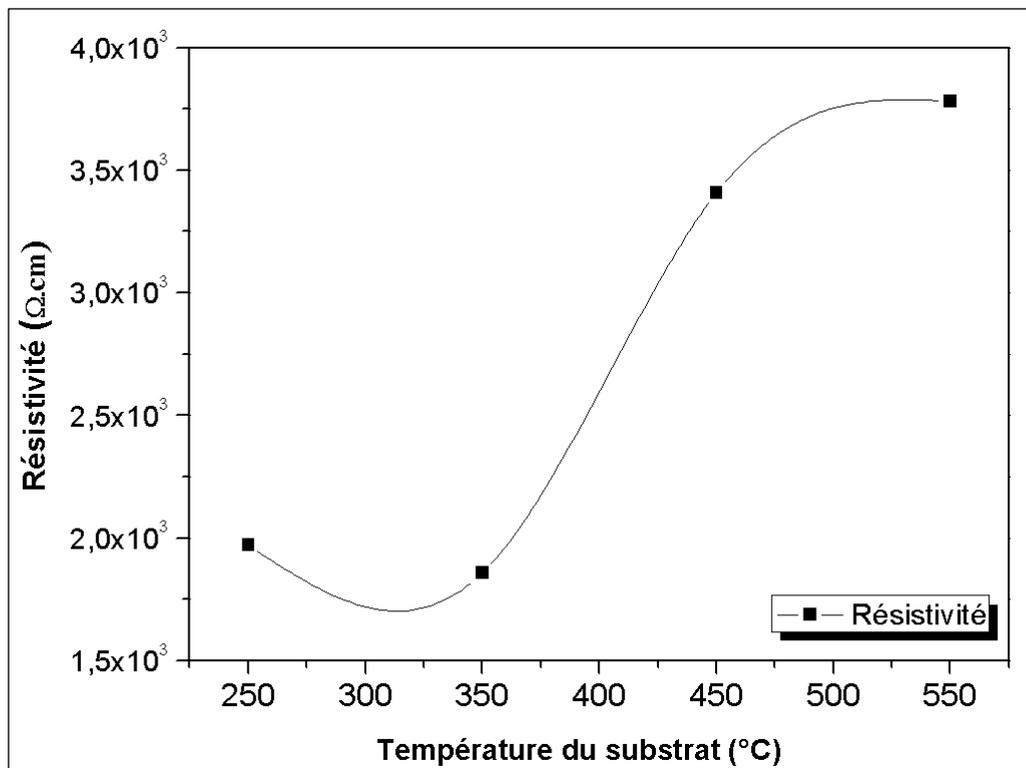


Figure III.15 : La variation de la conductivité électrique des couches mince élaborées en fonction de la température de substrat

D'après la Figure III.15 on constate une augmentation de la résistivité électrique en fonction de l'augmentation de la température du substrat, qui peut être due à la réduction des porteurs de charges avec l'élévation de la température du substrat qui joue le rôle d'un recuit pendant la déposition ; malgré que l'énergie du désordre diminue en fonction de la température.

La rétivité mesurée de la meilleur couche mince élaborée à $T_s = 450^\circ\text{C}$ est $3,4.10^3 \Omega.\text{cm}$ c'est-à-dire une conductivité de l'ordre de $3,9.10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$, et elle est proche de celle de T. Ehara et R. Iizaka [36].

III.2.6. Propriétés diélectriques

Pour faire la caractérisation des propriétés diélectrique en à programmer deux méthodes, la méthode capacitive en configuration MIM et la méthode d'ellipsométrie afin de voir l'effet de la température sur la constante diélectrique (ϵ_r).

La caractérisation par la méthode capacitive n'a pas été fructueuse pour des raisons que nous présentant comme nous le pensons ici :

- L'utilisation d'un substrat en verre sur le quelle il y a une couche mince en SnO_2 (ou ZnO) à haute conductivité, qui a joué le rôle de la première électrode dans la configuration MIM puis on a déposé les couches minces en CuAlO_2 à des différentes températures du substrat par la technique spray pyrolyse, par la suite on a ajouté une couche d'aluminium adhésive comme la deuxième électrode de la configuration MIM ; et à la fin la prise de la valeur de la capacité pour calculer la constante diélectrique (formule II.14) à l'aide d'un capacimètre (intégré dans un multimètre). Les valeurs mesurées de la capacité sont de l'ordre du microfarad pour les températures 250, 350 et 450°C . La couche mince déposée à 550°C n'a pas été caractérisée à cause de la réduction de la conductivité de la couche SnO_2 (ou ZnO) à cause des effets de recuit lors du dépôt par spray de la couche CuAlO_2 .

Les valeurs calculées à partir des mesures de la capacité sont récapitulés dans le Figure III.16.

Ces valeurs (dans l'intervalle 750 à 3000) sont trop élevées par rapport aux valeurs qu'on trouve dans la bibliographie. Ce qui est en bon accord avec l'amélioration de la structure des couches minces déposées. La valeur de la permittivité relative du Delafossite est autour de 7.7 et celle de l'oxyde de cuivre est autour de 80. Il faut noter que les sources d'erreurs dans ces mesures sont multiples comme la possibilité d'existence du vide entre la couche mince et l'électrode en aluminium. Ces mesures peuvent être améliorés dans les futurs travaux.

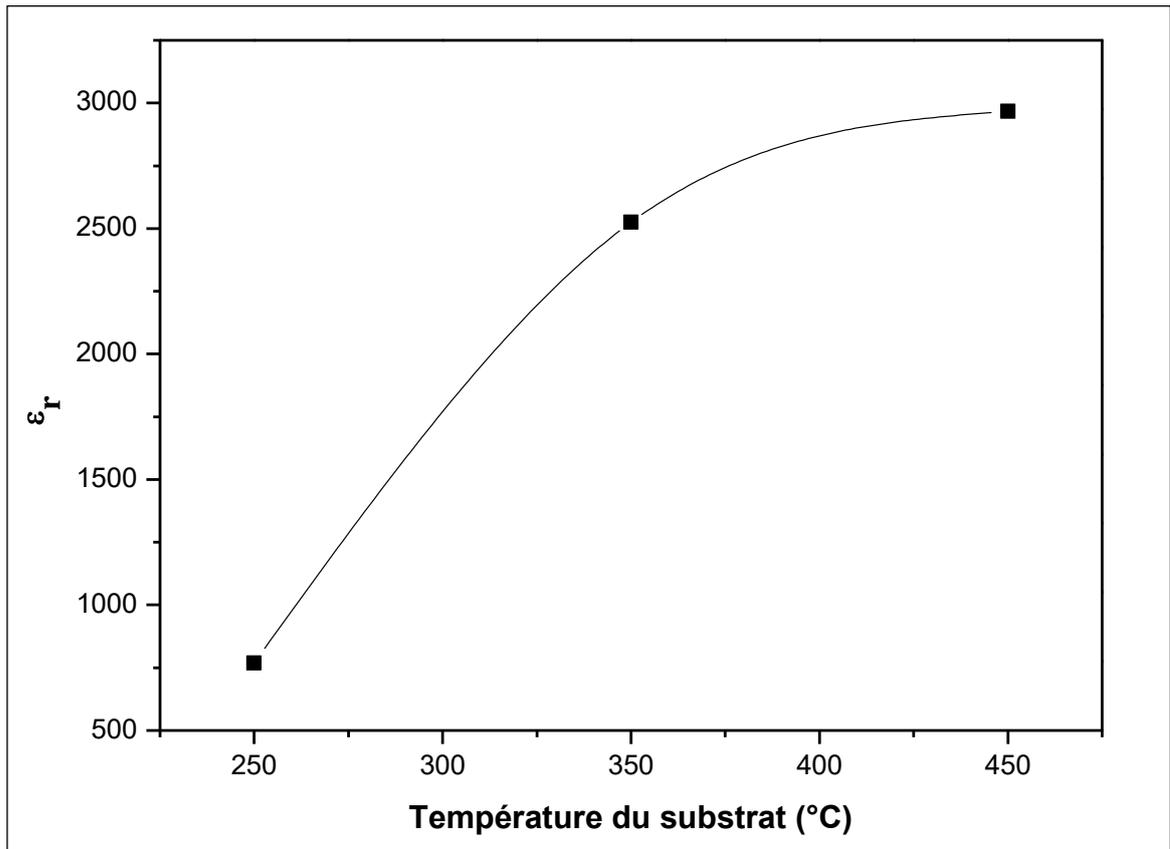


Figure III.16 : La variation de la constante diélectrique relative en fonction de la température du substrat

Conclusion

Dans ce chapitre on a expliqué la procédure d'élaboration de nos couches mince en CuAlO_2 par la technique spray pyrolyse à partir d'un précurseur de chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et à des différentes températures du substrat avec la fixation de : la distance bec-substrat, la concentration de la solution, le temps de déposition et la pression.

D'après les différentes méthodes de caractérisations structural par DRX, morphologiques par MEB et EDS, Optiques à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible, électrique utilisant la méthode de quatre pointe et diélectriques suivant la méthode capacitive en configuration MIM, on a obtenu les résultats suivants :

- La vitesse de déposition et l'épaisseur diminue généralement avec l'augmentation de la température du substrat.
- Le CuAlO_2 est un composé instable thermodynamiquement dans les températures $< 1000^\circ\text{C}$ à l'air, ce qui provoque sa décomposition facile en Cu_2O , CuO , Al_2O_3 et CuAl_2O_4 .
- La taille des grains augmente et la déformation diminue ce qu'implique une homogénéité de la surface des couches minces en fonction de l'augmentation de la température du substrat.
- La transmittance et l'énergie de la bande interdite augmentent de 70 à 90% et de 3,3 à 3,9 eV respectivement avec l'augmentation de la température du substrat, par contre l'énergie du désordre et la résistivité diminue de 1,22 à 0,29 eV et de $2 \cdot 10^3$ à $3,8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ l'un après l'autre.
- La calcul de la constante diélectrique par la mesure de la capacité. Les valeurs dans l'intervalle 750-3000 augmentent avec la température de substrat ce qui est en bon accord avec l'amélioration de la structure des couches minces déposées.

Finalement la meilleur couche mince en CuAlO_2 déposée est à $T_s = 450^\circ\text{C}$ dont son épaisseur est de 386 nm, avec une structure hexagonale du groupe d'espace $P63/mmc$ avec deux orientations cristallines préférentielles (100) et (102) autour des angles (36°) et (39°) successivement, et une grande taille de grains et une petite déformation ce qui à imposer une homogénéité de la structure confirmé par la MEB et la faible énergie du désordre. La transmittance de cette couche dans le domaine visible est de l'ordre de 90% avec une énergie de gap de 3,92 eV déduite à partir de la région de forte absorption du spectre de transmission. Électriquement la conductivité obtenue est de l'ordre de $3,9 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans ce manuscrite du mémoire porte sur une synthèse bibliographique à propos de l'oxyde de cuivre-aluminium suivi par les différentes techniques de dépositions et des méthodes de caractérisation, ensuite le procédé de l'élaboration des couches minces de CuAlO_2 sur des substrats en verre (principalement) par la technique spray pyrolyse dans l'objectif d'étudier l'effet de la température du substrat sur les diverses propriétés de ces couches mince.

On a utilisé comme source du CuAlO_2 le chlorure d'aluminium hexa-hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour déposer nos couches minces par spray pyrolyse avec l'augmentation de la température du substrat de 250 à 550 °C avec un pas de 100°C, ensuite la caractérisation de leurs diverses propriétés conséquemment a rapportées les résultats suivants :

- La DRX a montré que les couches minces obtenues de CuAlO_2 ont une structure Delafossite hexagonale du groupe d'espace $P63/mmc$ avec deux orientations cristallines préférentielles (100) et (102) aueur des angles (36°) et (39°) successivement, pour la température du substrats 450 et 550°C. Thermodynamiquement elle sont instable à cause de l'apparition des composées Cu_2O , CuO , Al_2O_3 et CuAl_2O_4 dans cette gamme de température.
- La MEB confirme l'homogénéité de la surface de nos coches mince à 450 et 550°C.
- La spectroscopie UV-Visible permet l'évaluation du spectre de transmission dont la transmittance optique se progresse de 70 à 90% dans le domaine visible, l'énergie de gap élargit de 3,3 et 3,9 eV et l'énergie du désordre réduit de 1.22 à 0,29 eV avec l'élévation de T_s .
- La méthode quatre pointe sert à calculer la résistivité électrique qui augmente de $2 \cdot 10^3$ à $3,8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'accroissement de la température du substrat.
- La diminution similaire de l'épaisseur et la vitesse de déposition avec la croissance de la température du substrat.
- Les valeurs de la constante diélectrique (permittivité) diélectrique sont dans l'intervalle 750-3000 augmentent avec la température de substrat ce qui est en bon accord avec l'amélioration de la structure des souches minces déposées.

- La meilleur figure de mérite est obtenue avec une température du substrat égale à 450°C.

Finalement, la température du substrat à un effet remarquable sur les différentes propriétés caractérisées de nos couche minces en CuAlO_2 élaborées par spray pyrolyse, par conséquent on peut dire que l'objectif de ce travail est presque réalisé, dont la perspective que l'on peut envisager par la suite de ce travail l'amélioration de l'étude des propriétés diélectriques des couches minces élaborées en utilisant des techniques plus fructueuses telles que l'ellipsométrie. On peut aussi penser à une étude de l'effet de la concentration de la source sur la structure des couches minces notamment leurs contenus en Delafossite.

RÉFÉRENCES

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-Type Electrical Conduction in Transparent Films of CuAlO_2 ," *Nature*, vol. 389, pp. 939-942, 1997.
- [2] K. Wasa, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*: Elsevier Science, 2012.
- [3] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique," Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [4] S. Guitouni, "Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray," Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [5] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*: Elsevier Science, 2004.
- [6] N. Ziani, "Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium," Mémoire de Magistère Université Tizi-Ouzou, 2013.
- [7] M. Lalanne, "Etude de phase delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p," Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [8] K. H. L. Zhang, K. Xi, M. G. Blamire, and R. G. Egdell, "P-type transparent conducting oxides," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, p. 383002, 2016/07/27 2016.
- [9] F. Hild, "Structural and optical properties of tin oxide tin films doped with rare earths (Ce, Tb, Yb)," Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.
- [10] M. A. Gillispie, "Metal oxide-based transparent conducting oxides," Thèse de Doctorat Université Iowa State, 2006.
- [11] M. Marquardt, N. Ashmore, and D. Cann, "Crystal Chemistry and Electrical Properties of the Delafossite Structure," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 146-156, 2006.

- [12] O. Garlea, "Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés MCuO_{2+d} de type Delafossite excédentaires en oxygène," Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001.
- [13] 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_2 ," Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2012.
- [14] L. Zhang, Y. Cheng, and G. Ji, "Thermodynamic and optical properties of CuAlO_2 under pressure from first principle," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 30, pp. 1338-1344, 2015.
- [15] J. Tate, H. Ju, J. C. Moon, A. Zakutayev, A. P. Richard, J. Russell, and D. H. McIntyre, *Origin of p-Type Conduction in Single-Crystal CuAlO_2* vol. 80, 2009.
- [16] L. V. Olivante, *Materials Science Research Trends*: Nova Science Publishers, 2008.
- [17] M. Z. Jansen, "Darstellung und Strukturdaten von "Delafossiten" CuMO_2 (M = Al, Ga, Sc, Y)," *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie - Z ANORG ALLG CHEM*, vol. 543, pp. 73-80, 1986.
- [18] S. Gražulis, A. Merkys, A. Vaitkus, and M. Okulič-Kazarinas, "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, pp. 85-91, Feb 2015.
- [19] B. U. Köhler and M. Jansen, "Synthesis and crystal structure of 2H - CuAlO_2 ," *Zeitschrift fur Kristallographie*, vol. 165, pp. 313-314, 1983.
- [20] C. Ruttanapun, W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, and A. Wichainchai, "Reinvestigation Thermoelectric Properties of CuAlO_2 ," *Energy Procedia*, vol. 56, pp. 65–71, 2014.
- [21] N. Wolff, D. Klimm, and D. Siche, *Thermodynamic investigations on the growth of CuAlO_2 delafossite crystals* vol. 258, 2017.
- [22] D. Scanlon, A. Walsh, B. Morgan, G. Watson, D. Payne, and R. Egdell, *Effect of Cr Substitution on the Electronic Structure of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$* vol. 79, 2009.
- [23] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka, and F. Marumo, "Charge-density distribution in crystals of CuAlO_2 with d-s hybridization," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 39, pp. 564-569, 1983.

- [24] T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, and M. Kato, "Single-crystal growth and crystal structure refinement of CuAlO₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 40, pp. 170-174, 1981/11/15/ 1981.
- [25] R. E. Stauber, "Thin Film Growth of Transparent p-type CuAlO₂," *Electrochemical and Solid State Letters* 2, vol. 2, 1999.
- [26] H. Yanagi, S.-i. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, "Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Transparent p-Type Conducting CuAlO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 4159-4163, 2000.
- [27] M. Ohashi, Y. Iida, and H. Morikawa, "Preparation of CuAlO₂ Films by Wet Chemical Synthesis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 270-272, 2002/01/01 2002.
- [28] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, and F. Kaneko, "Delafossite CuAlO₂ films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1671-1674, 2003/09/01/ 2003.
- [29] C. Bouzidi, H. Bouzouita, A. Timoumi, and B. Rezig, "Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 118, pp. 259-263, 2005.
- [30] W. Lan, W. L. Cao, M. Zhang, X. Q. Liu, Y.-Y. Wang, E. Xie, and H. Yan, "Annealing effect on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO₂ films deposited by magnetron sputtering," *Journal of Materials Science* vol. 44, pp. 1594-1599, 2009.
- [31] S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, and P. Löbmann, "Preparation of CuAlO₂ and CuCrO₂ thin films by sol-gel processing," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1153-1156, 2009/12/15/ 2009.
- [32] H.-Y. Chen and M. Wei Tsai, "Delafossite-CuAlO₂ Thin Films Prepared by Thermal Annealing," *Journal of Nano Research*, vol. 13, pp. 81-86, 2011.
- [33] B. Yang, Y. Lu, C. Neumann, A. Polity, C. Z. Wang, and B. K. Meyer, "Structural and optical properties of delafossite-type CuAlO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering," *MRS Proceedings*, vol. 905, 2011.
- [34] Y. Zhang, Z. Liu, D. Zang, L. Feng, X. Che, and Y. Li, "Optical and Electrical Properties of Magnetron Sputtering Deposited Cu-Al-O Thin Films," *International Journal of Antennas and Propagation*, vol. 2012, 2012.

- [35] A. Mohammad, T. Darma, A. Barde, S. Isyaku, and A. Umar, "Investigation of the morphology and optical properties of CuAlO₂ thin film," *Journal of Applied and Physical Sciences*, vol. 3(1), pp. 17-25, 2017.
- [36] T. Ehara, R. Iizaka, M. Abe, K. Abe, and T. Sato, "Preparation of CuAlO₂ thin films by radio frequency magnetron sputtering and the effect of sputtering on the target surface," vol. 8, pp. 7-12, 2017.
- [37] J. Pellicer-Porres, A. Segura, and D. Kim, "Refractive Index of the CuAlO₂ Delafossite," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, p. 015002, 2008.
- [38] Z. Deng, X. Fang, D. Li, R. Tao, W. Dong, W. Tao, S. Zhou, G. Meng, and X. Zhu, "Structural and electrical properties of delafossite CuMO₂ (M=Al, Cr, Y) semiconductors and their exploitation for ozone detection," presented at the International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009: Material and Device Technology for Sensors, Beijing, China, 2009.
- [39] S. Thirumalairajan, V. Mastelaro, and C. Escanhoela Jr, "An In-Depth Understanding of the Relation Between CuAlO₂ Particle Size and Morphology for Ozone Gas Sensor Detection at a Nanoscale Level," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, 2014.
- [40] Z. Deng, X. Fang, D. Li, R. Tao, W. Dong, T. Wang, S. Zhou, G. Meng, and X. Zhu, *Structural and electrical properties of delafossite CuMO₂ (M=Al, Cr, Y) semiconductors and their exploitation for ozone detection* vol. 7381: SPIE, 2009.
- [41] B. Chavillon, "Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2011.
- [42] A. Nattestad, X. L. Zhang, U. Bach, and Y.-B. Cheng, "Dye-sensitized CuAlO₂ photocathodes for tandem solar cell applications," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 1, pp. 011103-011103, 2011.
- [43] S. Koussi-Daoud, "Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides," Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI-France, 2016.
- [44] A. Banerjee, D. Panda, and K. K Chattopadhyay, "Fabrication of p-CuAlO₂ / n-ZnO: Al Heterojunction Diodes for Transparent Electronics," presented at the Proc. of Seventh International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, Kochi, India, 2004.
- [45] S. Li, X. Zhang, P. Zhang, X. Sun, H. Zheng, and W. Zhang, "Preparation and Characterization of Solution-Processed Nanocrystalline p-Type CuAlO₂ Thin-Film Transistors," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, 2018.

- [46] A. Moustaghfir, "Elaboration and caracterisation of zinc oxide thin films. Application as photoprotective coating on polycarbonate," Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.
- [47] S. Rahmane, "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces Par Spray Pyrolyse Et Pulverisation Magnetron," Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra, 2008
- [48] E. Defaÿ, *Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium*: Hermes Science Publications, 2011.
- [49] A. Derbali, "L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)," Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaider Biskra, 2011.
- [50] L. Pawlowski, *Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [51] A. Mennad, "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications," *Revue des Energies Renouvelables*, vol. Vol 18 N°4, 2015.
- [52] G. Somia, "Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂," Mémoire de Master Université Larbi Tébéssi - Tébéssa, 2016.
- [53] F. Bourfaa, "Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc " Mémoire de Magister, Université Mentouri - Constantine 2012.
- [54] F. C. Yong and N. S. Shiong, *Sol-Gel Spin Coating Growth Of Gallium Nitride Thin Films A Simple, Safe, and Cheap Approach*: Penerbit USM.
- [55] M. A. Aegerter and M. Mennig, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*: Springer US, 2004.
- [56] L. Hadjeris, A. Hafdallah, and M. s. Aida, "Elaboration par spray pyrolyse et caracterisation de couches minces de ZnO semiconductrices et transparentes," presented at the Conférence International sur la Physique et ses Applications, Oran, Algérie, 2007.
- [57] Y. Benkhetta, "Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications," Doctorate Thesis, University Mohamed Khider of Biskra, 2019.
- [58] K. Baba, "Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques," Thèse de Doctorat, Université paris 13, 2013.

- [59] J. George, *Preparation of Thin Films*: Taylor & Francis, 1992.
- [60] J. S. J. C. Vigui, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.: SOLID - STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. Vol. 122, No. 4, 1975.
- [61] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*: De Boeck, 2003.
- [62] C.-B. Loundja, "Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque," Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2017.
- [63] B. Soufiane, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse," Thèse de doctorat Université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [64] R. Dib, "Characterization of magnetic and dielectric layers of multilayer structures using microwave resonant cavity," Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014.
- [65] K. Garello, "Matériaux magnéto-diélectriques en couches minces à forte perméabilité et à forte permittivité pour les applications microondes," Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [66] C. Borderon, D. Averty, R. Renoud, and H. Gundel, Wolfgang, "Caractérisation diélectrique de couches minces de PZT," in *Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux*, Brest, France, 2010, pp. 1-4.
- [67] Y. Lu, "New materials for miniaturized frequency agile antennas : synthesis and dielectric characterization of oxynitride thin films," Thèse de Doctorat, Université Rennes 1, 2012.
- [68] T. T. Grove, M. F. Masters, and R. E. Miers, "Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor," *American Journal of Physics*, vol. 73, pp. 52-56, 2005.
- [69] U. Pattar, "An innovative approach to determine the dielectric constant of a solid," *Latin American Journal of Physics Education*, vol. 8, pp. 4318-1, 2015.
- [70] N. Belhadj-Tahar, O. Dubrunfaut, and A. Fourier-Lamer, "Broad-band microwave characterization of a tri-layer structure using a coaxial discontinuity with applications for magnetic liquids and films," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 46, pp. 2109-2116, 1998.

- [71] A. Gensbittel, A. Banisadr, O. Dubrunfaut, J. Badot, A. Kreisler, and A. Dégardin, *Caractérisations diélectriques de films minces d'YBaCuO semiconducteur en vue de l'optimisation de bolomètres pour l'imagerie THz*, 2010.
- [72] J. B. Jarvis, *Measuring the Permittivity and Permeability of Lossy Materials: Solids, Liquids, Metals, Building Materials, and Negative-Index Materials (Classic Reprint)*: 1kg Limited, 2019.
- [73] M. Iqbal, "A study of the emc performance of a graded-impedance, microwave, rice-husk absorber," *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 131, pp. 19-44, 2012.
- [74] R. Dib, D. Vincent, and A. Elrafhi, "Measurement of the electromagnetic properties of thin-films using a microwave resonant cavity," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 61, 2018.
- [75] J. Sheen, C.-Y. Li, L.-W. Ji, w.-l. Mao, W. Liu, and C.-A. Chen, *Measurements of dielectric properties of TiO₂ thin films at microwave frequencies using an extended cavity perturbation technique* vol. 21, 2010.
- [76] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*: Wiley, 2007.
- [77] M. C. P. Gilliot, "Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellipsométrie spectroscopique : application aux propriétés optiques isotropes et anisotropes de nanoparticules sphériques et ovoïdes de cobalt," Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, 2006.
- [78] C. Schittich and D. Debord, *Construire en verre*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [79] Y. Gacem, "L'influence de la concentration de l'aluminium sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique " Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [80] A. Hassan and N. F. Abd Al-Rushed, "Structural and Optical Properties of CuAlO₂ Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis," *Eng. &Tech.Journal*, vol. 33, p. 602, 2015.
- [81] K. T. Jacob and C. B. Alcock, "Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Cu₂O-CuO-Al₂O₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, pp. 192-195, 1975/05/01 1975.

RÉSUMÉ

Dans ce présent mémoire on a élaborées des couches minces en oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2) sur des substrats en verre, par la technique spray pyrolyse à partir d'un précurseur de chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec la fixation de la pression (1bar), le temps de déposition (3min), molarité de la solution (0.02mol/l) et la distance bec-substrat (30cm) ; afin d'étudier l'effet de la températures qui varie de 200 à 550°C sur les diverses propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et diélectriques à l'aide des dispositifs DRX, MEB, spectroscopie UV-Visible, méthode quatre pointes et de la méthode capacitive en configuration MIM respectivement. La meilleur couche mince est élaborée dans la température du substrat 450°C avec une structure Delafossite hexagonal P63/mmc, homogénéité de la surface, forte transmission optique dans le domaine visible ~ 90%, large bande interdite ~ 3,9eV, grande résistivité ~ $3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ et des valeurs de la constante diélectrique dans l'intervalle 750-3000.

Mots clés : L'oxyde de cuivre-aluminium (CuAlO_2), Delafossite type p, spray pyrolyse, température du substrat, élaboration et caractérisations des couches minces, permittivité diélectrique

ملخص

في هذه المذكرة قمنا بترسيب شرائح رقيقة من أكسيد النحاس-ألومنيوم على مساند زجاجية، بتقنية الرش الكيميائي الحراري انطلاقاً من المحلول الأساسي لخليط ملح سداسي هيدرات كلوريد الألومنيوم وملح كلوريد النحاس المائي مع تثبيت كل من الضغط (1بار)، زمن الترسيب (3 دقائق)، التركيز المولي للمحلول (0.02 مول/لتر)، المسافة مسند-مخرج البخار (30 سم)، من أجل دراسة تأثير درجة حرارة المسند التي تتغير من 200 إلى 550 درجة مئوية على مختلف الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية، الكهربائية والعازلة بواسطة مختلف الأجهزة انعراج الأشعة السينية، المطيافية في المجال الفوق بنفسجي-مرئي، طريقة الوصلات الأربع وطريقة قياس السعة بالتوزيعة (معدن-عازل-معدن) على التوالي. وجدنا أن أحسن الخصائص نسبياً توفرت في الشريحة المترسبة عند درجة حرارة مسند تساوي 450 درجة مئوية فهي ذات بنية ديلافوسيت سداسية، سطح متجانس، شفافية في حدود 90 بالمئة، فاصل طاقي كبير في حدود 3,9 إلكترون فولط، مقاومة كبيرة = $3 \cdot 10^3 \text{ أوم} \cdot \text{سم}$ وثابت سماحية كهربائية نسبية في المجال 750-3000.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النحاس-ألومنيوم (CuAlO_2) ، ديلافوسيت نوع p، الرش الكيميائي الحراري، حرارة المسند، ترسيب وتوصيف الشرائح الرقيقة، سماحية كهربائية