



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

N° :D02P2120...M

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Matériaux

Thème

Effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de cuivre

Présenté par :

Boutaina SACI

Soutenu le :04/07/2022 devant le jury composé de :

A. FEKRACHE	M.C.B	Université de Skikda	Président
K. KAMLI	M.C.B	Université de Skikda	Rapporteur
Z. HADEF	M.C.A	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Grâce a dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin,
que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce mémoire :

- A ma chère et tendre mère Souhila, source d'affection de courage et d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.
- A Mon cher papa Laamari. A celui qui a été toujours Mon support dans cette vie celui qui me donne le courage éclatant pour continuer à chaque fois que j'ai l'impression de reculer
Beaucoup.
- À mon frère Wassim et mes sœurs Malak et Ritedj, Pour leurs encouragements.
- Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.
- A tous mes amis.

Boutaina

Remerciement

Premièrement, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Cette étude a été effectuée sous la direction de madame **Kenza KAMLI** à qui nous adressons nos sincères remerciements, Docteur au département de physique de la faculté des sciences de l'université de Skikda, qui nous a été de grand aide tout au long de ce mémoire, et qui nous a soutenu dans cette épreuve, elle nous a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance. Qu'elle trouve ici l'expression de nos reconnaissances.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous a fait monsieur **Abd El Hak FEKRACHE**, Docteur à l'université de Skikda, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

Nos vifs remerciements sont distingués aussi vers Monsieur **Zakaria HADEF** Docteur de l'université de Skikda, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et

Nous adressons nos profonds remerciements à tous les responsables et les enseignants du département de physique, et particulièrement au chef du département en particulier monsieur **Salime Boukhessaim**.

Nos remerciements vont également à tous nos amis et ceux qui nous ont aidé de près ou de loin.

A tous un grand merci

LISTE DES FIGURES

Figure

Désignation

Chapitre I

- I.1. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.
- I.2. Les étapes du procédé de fabrication des couches minces
- I.3. Représentation de la structure cristalline de l'oxyde CuO
- I.4. Orbitales d'oxydes métalliques
- I.5. Défauts de structure des oxydes métalliques
- I.6. Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite ; (a) : cas d'un niveau donneur.
(b) : cas d'un niveau accepteur

Chapitre II

- II.1. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.
- II.2. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction de RX
- II.3. Principe de fonctionnement des UV-visible.
- II.4. Calcul du gap d'énergie E_g
- II.5. Schéma descriptif de l'effet Hall
- II.6. Système de mesure de la résistivité par effet Hall
- II.7. Dispositif expérimental de dépôt de couche mince par la technique 'Spray Ultrasonique'

Chapitre III

- III.1. Substrats de verre utilisés dans cette étude
- III.2. Spectres de rayons X des échantillons d'oxyde de cuivre
- III.3. Fiche ASTM no.05-0661 (CuO)
- III.4. Images MEB des films CuO déposés à différents temps de dépôt
- III.5. Image SEM en coupe transversale du film Cu O
- III.6. Variation du taux de dépôt en fonction du temps
- III.7. Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur des films
- III.8. Concentration des porteurs libres en fonction de l'épaisseur des films
- III.9. Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures de dépôt

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Désignation	Page
<i>Chapitre I</i>		
I.1.	Certaines propriétés physiques du semi-conducteur CuO	8
<i>Chapitre III</i>		
III.1.	Conditions expérimentales	28
III.2.	Paramètres structuraux des couches minces de CuO	31

Introduction générale	1
Chapitre I	
I.1 Notion de couche mince	3
I.1.1. Définition d'un couche mince.....	4
I.1.2. Principe de dépôt de couche mince.....	3
I.1.3. Techniques de dépôt des couches minces	4
I.1.4. Procédure de dépôt des couches minces.....	5
I.2. Les oxydes transparents conducteurs.....	6
I.2.1. Définition d'un matériau OTC	6
I.3. L'oxyde de cuivre	7
I.3.1. Les propriétés de l'oxyde de cuivre.....	7
I.3.1.a Propriétés structurales de Cu O	7
I.3.1.b Propriétés physiques de Cu O	8
I.3.1.c Propriétés optoélectroniques de Cu O.....	9
⇒ Propriétés électroniques : diagrammes de bandes.....	9
⇒ Propriétés optiques	9
⇒ Propriétés électriques... ..	10

Chapitre II

II.1. Caractérisation des couches minces	14
II.1.1. Caractérisation structurale	14
II.1.1.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	14
A/ Détermination de la taille des grains.....	15
B/ Détermination des contraintes	16

C/ D.RX utilisé dans cette étude	17
II.1.1.2. Caractérisation morphologique par MEB	17
II.1.2. Caractérisation optique.....	17
II.1.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible.....	17
A/ Principe d'absorption ultraviolette-visible	18
II.1.2.2. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique.....	18
A/ Coefficient d'absorption.....	18
B/ Gap optique.....	19
II.1.3. Caractérisation électrique par effet Hall	19
II.2. La technique de spray ultrasonique.....	21
II.2.1 Choix de la technique spray ultrasonique.....	21
II.2.2. Principe de la technique	22
II.2.3. Pulvérisation ultrasonique des liquides	22
II.2.4. Montage expérimental utilisé.....	23
II.2.5. Description du rôle des éléments du montage	23
Chapitre III	
III.1. Procédure expérimentale.....	27
III.1.1. Préparation des substrats	27
III.1.2. Paramètres expérimentaux	27
III.1.3. Préparation des solutions	28
III.1.4. Procédure de dépôt	28
III.2. Propriétés structurales.....	29

III.2.1. Spectres de diffraction.....	29
III.2.2. Taille des grains et paramètres structurales	30
III.3. Propriétés morphologique	31
A/ Qualité de surface.....	31
B/ Mesure de l'épaisseur.....	32
III.4. Vitesse de croissance	33
III.5. Propriétés électrique	34
III.5.1. Résistivité	34
III.5.2. Concentration en porteurs libres.....	34
III.6. Propriétés optique	35

Conclusion



*Introduction
générale*

Introduction générale

Les études menées au cours de ces dernières années sur les applications des semi-conducteurs manifestant une tendance générale à la miniaturisation. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi.

Des efforts importants ont été accomplis dans les domaines d'électronique, optoélectronique, environnemental et le photovoltaïque, ce qui a contribué à l'apparition de nouvelles voies de recherche visant à développer des matériaux à faible coût présentant à la fois de bonnes propriétés électriques et optiques. C'est dans ce cadre que des matériaux comme ZnO, CuO, SnO₂, TiO₂...etc, sont apparus.

Dans ce travail, nous focaliserons notre effort sur l'étude théorique et expérimentale d'un nouveau jeune matériau binaire, qui est, l'oxyde de cuivre. Récemment, les oxydes de cuivre ont de nouveau émergé pour devenir un sujet important dans les applications de cellules solaires à faible coût, en raison de la facilité de leur fabrication et de leur rendement élevé.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier et déposer des couches d'oxyde de cuivre à partir de la technique de Spray Ultrasonique, en utilisant une solution composée d'un précurseur dissous dans l'eau bi-distillée. Dans le but de réaliser des couches avec de bonnes propriétés physico-chimiques nous avons étudié l'influence d'un paramètre de dépôt important, en l'occurrence celui de la température de dépôt et son effet sur les propriétés physiques des films d'oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre (CuO) a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques, produit chimique élevé et stabilité mécanique. La technique de spray ultrasonique permet la possibilité d'obtention des couches minces de CuO avec les propriétés requises pour différentes applications.

Le présent mémoire s'articule autour des chapitres suivants :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions des couches minces suivie par l'étude bibliographique du composé oxyde de cuivre en l'occurrence la présentation générale de ses propriétés optiques, structurales et électriques
- ❖ Dans le deuxième chapitre nous présenterons les différentes techniques de caractérisations des films minces d'oxyde de cuivre qui seront utilisées dans cette étude.
- ❖ Dans le troisième chapitre, une description de la technique spray ultrasonique qui sera déployé au cours de dépôt de nos couches minces ainsi que la procédure expérimentale sera donnée. Finalement, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales optiques, et électriques des couches minces de CuO.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus qui entrent dans l'amélioration de la qualité des films CuO.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur les
couches minces et le CuO*

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique générale sur les couches minces et les oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales de l'oxyde de cuivre (chimiques, physique, structurales, optique et électrique).

I.1. Notion de couche mince

I.1.1. Définition d'une couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité ne sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].

I.1.2. Principe de dépôt de couche mince

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van Der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent

être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

A. Solide

Dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

B. Milieu liquide

Il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C. Gaz ou vide

Dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [1].

I.1.3. Techniques de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- ⇒ Méthodes physiques.
- ⇒ Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôt des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure I. 1) suivant :

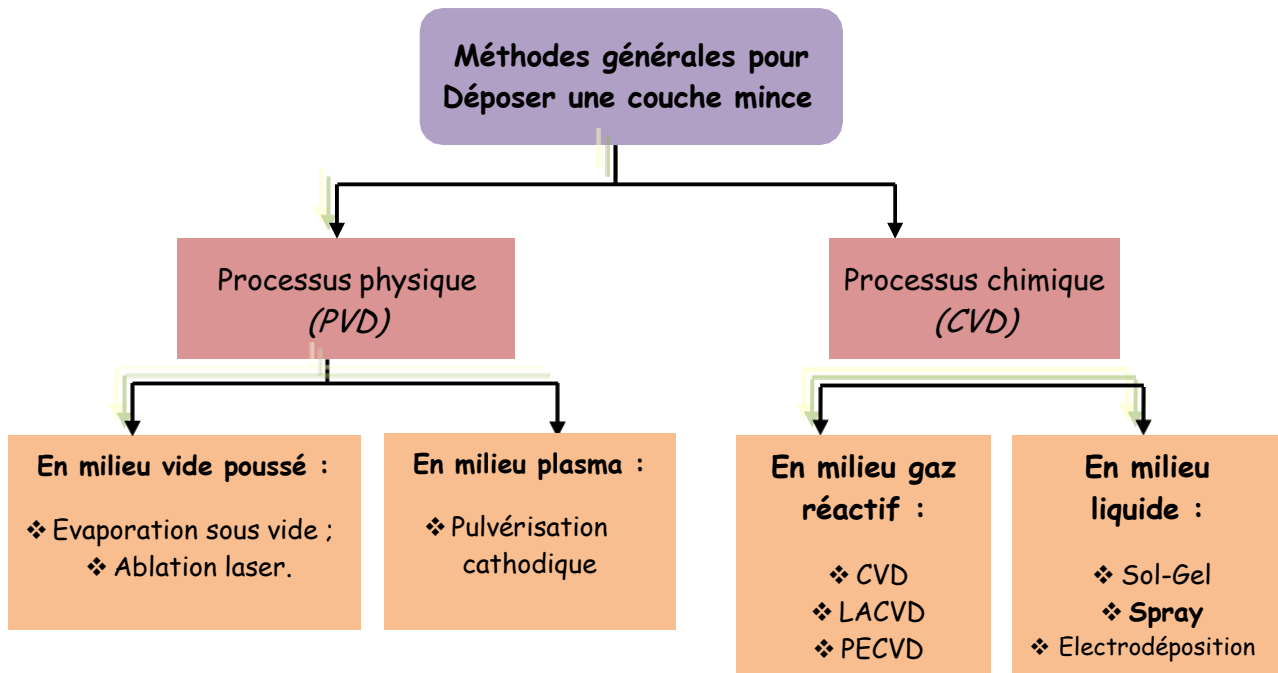


Figure I.1. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.1.4. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de dépôt des couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure I. 2.

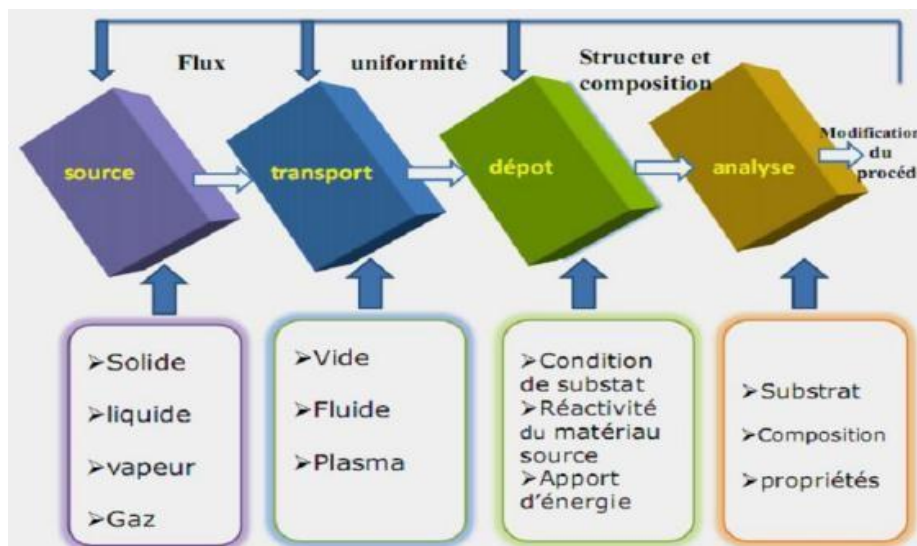


Figure I. 2. Les étapes du procédé de fabrication des couches minces.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs

I.2.1 Définition d'un matériau OTC

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur. Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [1].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, à des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e : sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteur possédant une large bande interdite (au minimum supérieur à 3,1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [2] sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grande bande interdite. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [3].

Un excellent OTC est défini par une conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui usuellement croit avec l'épaisseur di film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal pour améliorer leur conductivité.

Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il substitue au métal primaire [4].

I.3. L'oxyde de cuivre

Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, alors que dans des circonstances spéciales, certains composés de trivalent sont également rapportés. Il a été montré que ce cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre. Cependant, seule la phase oxyde de cuivre (CuO) est signalée comme matériau sensible aux gaz et présente un certain nombre de propriétés intéressantes [5]. Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite (Cu_4O_3), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de CuO et Cu_2O . D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [6].

I.3.1. Les propriétés de l'oxyde de cuivre

A. Propriétés structurales de CuO

Parmi les composés semi-conducteurs, l'oxyde de cuivre est d'un grand intérêt pour la physique des semi-conducteurs. Le cuivre forme deux oxydes stables bien connus : L'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu_2O). Ces deux oxydes ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes. Le CuO a une structure monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$. Les atomes du Cuivre et de l'Oxygène sont répartis de manière à former des couches alternées comme on peut l'observer sur la figure I.3. Chaque atome Cu possède une coordination planaire formée de 4 atomes d'oxygène. Les cristaux de CuO présentent une multitude de morphologies qui dépendent de la méthode et des conditions de synthèse.

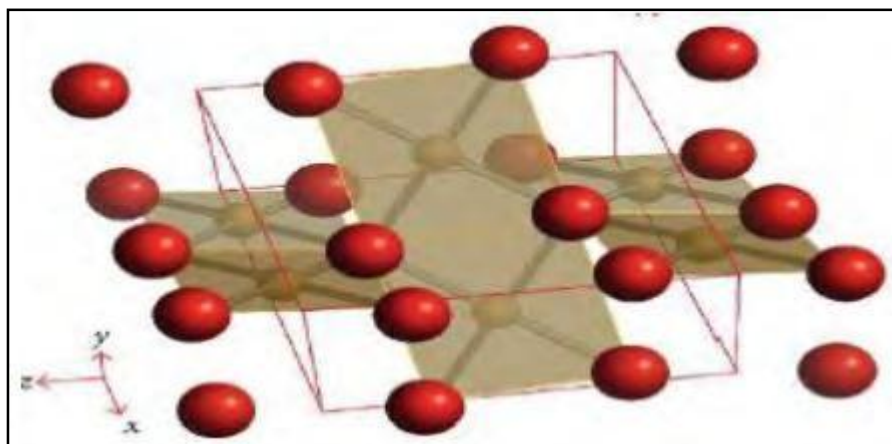


Figure I. 3. Représentation de la structure cristalline de l'oxyde CuO [6].

B. Propriétés physiques de CuO

L'Oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir d'une densité de 6.31 g/cm^3 et un haut point de fusion de 1201°C . Il est insoluble dans l'eau et est non dangereux. De même que pour l'oxyde cuivreux Cu_2O , la vacance du cuivre natif dans CuO rend le semi-conducteur de type p [5]. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde de cuivre CuO telles que l'oxydation thermique, [6], le frittage, la précipitation, la pulvérisation, le CVT (transport chimique en phase vapeur) et la déposition électrochimique. Le CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite de l'ordre de 1,2 à 1,55 eV dans l'état massif [7]. La possibilité de le produire par des méthodes à faible coût et les bonnes propriétés électrochimiques présentent le CuO comme l'un des meilleurs matériaux pour la détection électrique et optique. Comme mentionné précédemment, les nanostructures présentent de nombreuses fonctionnalités qui ne sont pas présentes chez le matériau massif. En raison de leur surface spécifique élevée par rapport au volume, les nanostructures de CuO ont un large éventail d'applications [8]. Ces applications incluent la catalyse et la détection de gaz où l'amélioration de l'état de la surface est particulièrement importante. Certaines des propriétés physiques du CuO sont listées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Certaines propriétés physiques du semi-conducteur CuO.

Propriétés	Valeur
Paramètres de la maille (300 K)	a=4.68 Å b=3.42 Å c=5.13 Å
Densité	6.31 g/cm ³
Point de fusion	1201 °C
La phase stable à 300 K	Monoclinique
Constant dielectric	18.1
Indice de réfraction	1.4
La bande gap (Eg)	1.21-1.55 eV, direct
Masse effective des trous	0.24 M ₀
Mobilité des trous	0.1-10 cm ² /Vs

C. Propriétés optoélectroniques de CuO

La connaissance des structures de bandes des différents oxydes à base du cuivre permet d'établir une corrélation entre l'arrangement des atomes dans la structure et les propriétés physiques et particulièrement les propriétés optoélectroniques.

⇒ *Propriétés électroniques : diagrammes de bandes*

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, semi-conducteur, isolant). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) comme le montre la figure I. 4. A chaque composé, oxyde à base du cuivre, correspond donc un diagramme monoélectrique. Sur la base de la structure cristalline des solides, l'établissement des courbes de dispersion $E = f(K)$ permet un calcul des densités d'états ($E = f(N(E))$). Ces calculs associés également à des résultats expérimentaux (luminescences, absorption, Raman, conductivité, pouvoir thermoélectrique...) permettent d'établir en toute rigueur ce type de diagramme [8].



Figure I.4. Orbitales d'oxydes métalliques [9].

Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins marqué. Généralement les métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes à base de cuivre la conduction est généralement de type p.

⇒ *Propriétés optiques*

Les cations de métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment des oxydes stables, souvent colorés. Pour les pierres précieuses tout comme les simples pigments, ceux sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption

de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions sont à distinguer : Les transitions inter-atomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts d'absorption et les transitions intra-atomiques autorisées pour certaines, et pour d'autres non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands. Ces dernières sont à l'origine de transitions souvent moins intenses que les précédentes car la probabilité de transition ou la force d'oscillateur associée à la transition demeure plus faible.

⇒ **Propriétés électriques**

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la plupart des oxydes métalliques simples présentent un gap important (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , CuO ...) et sont donc assez isolants à l'état de cristal parfait. Ces oxydes métalliques peuvent aussi présenter des défauts ponctuels chargés. Il peut s'agir :

- d'oxydes à défauts de métal par lacunes cationiques ou d'oxydes à excès d'oxygène par anions interstitiels qui libèrent des trous et qui rendent le matériau semiconducteur de type p comme l'oxyde de cuivre CuO (Figure I.5.a).
- d'oxydes à défauts d'oxygène par lacunes anioniques ou à excès de métal par cations interstitiels qui libèrent des électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc : ZnO (Figure I.5.b).

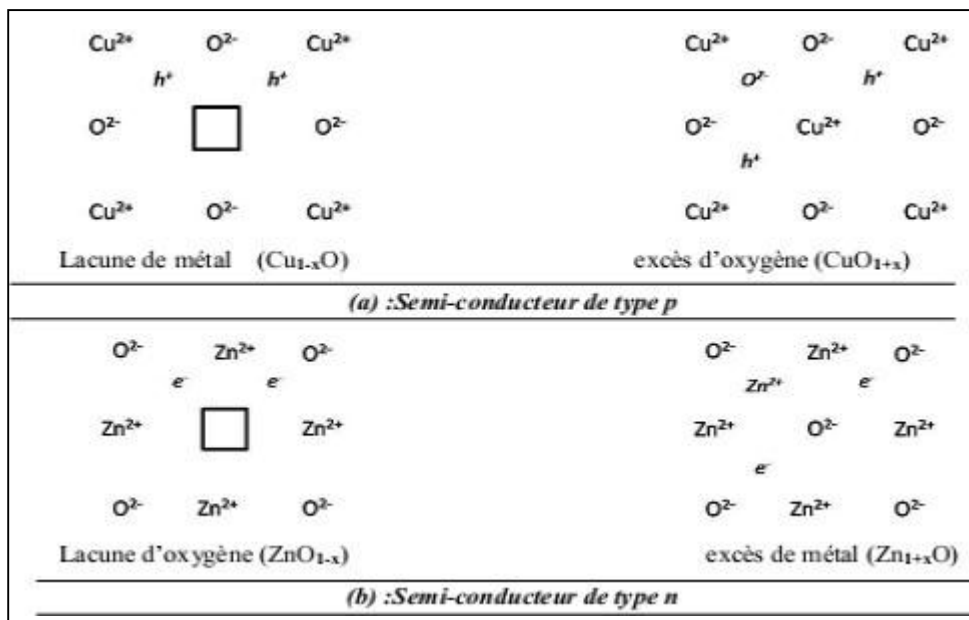


Figure I.5. Défauts de structure des oxydes métalliques [10].

Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est définie comme le premier niveau

énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités la largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction. Dans la conception classique de la théorie des bandes, les défauts présents dans l'oxyde introduisent des niveaux d'énergie discrets supplémentaires dans la structure de bandes du matériau. Ces niveaux peuvent être donneurs ou accepteurs selon la nature du défaut. On introduit donc par ces défauts des porteurs de charges, électrons ou trous libres, qui conditionnent en majeure partie les propriétés électriques du matériau. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, il y a la formation de niveaux donneurs (Figure I.6.a) occupés par des électrons libérés par les défauts donneurs présents dans le réseau. Ces niveaux d'énergie sont situés sous la bande de conduction. Quand l'électron est excité et passe de ce niveau donneur vers la bande de conduction, le défaut ponctuel est ionisé. Cette ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs donc de la distance entre le fond de la bande de conduction (E_C) et l'énergie du niveau donneur (E_d) et de la température. Pour un semi-conducteur de type p, on parle de la formation de niveaux accepteurs positionnés au-dessus de la bande de valence. Dans ce cas les électrons piégés dans les défauts cristallins sont liés moins fortement que les électrons de la bande de valence. Ils sont dans un niveau dit « accepteur ». Les défauts se conduisent donc comme des accepteurs. Quand l'électron de la bande de valence s'excite et passe sur le niveau accepteur, c'est un trou positif (h^+) qui se forme dans la bande de valence [11].

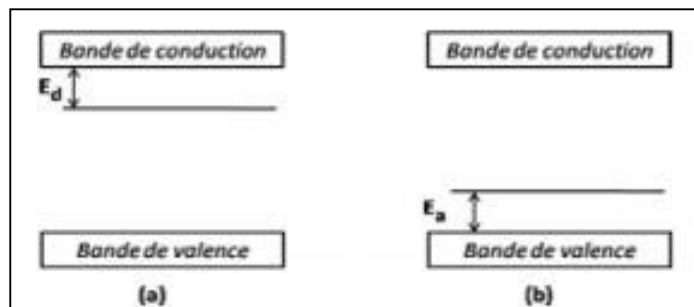


Figure I.6. Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite ; (a) : cas d'un niveau donneur. (b) : cas d'un niveau accepteur.

Les différents défauts que peuvent contenir les oxydes métalliques confèrent à ces matériaux des propriétés physico-chimiques très variées, d'où leur large utilisation dans l'ensemble des secteurs industriels.

Références du premier chapitre

- [1] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B., 61, 15019 ,2000.
- [2] S. Derkaoui, « Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique », mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [3] A. Bejaoui, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz », These de doctorat, Université de Carthage (2013).
- [4] S. C. Ray, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Vol 68. 307-312. 2001.
- [5] Berger LI. Semiconductor materials. Boca Raton, Fla. (u.a.) : CRC Press. 1997.
- [6] Ghijsen J, Tjeng LH, Vanelp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky GA, Phys Rev B. Vol 38. 11322-30. 1988
- [7] D. P. Singh, O.N. Scrivastava, Nanosci Nanotechno, 9, 5345-50, 2009.
- [8] O. Madelung, Semiconductors: data handbook. Berlin ; New York : springer, 2004.
- [9] K. Baek, H. L. Tuller, Solid State Ionics. 75, 179-186, 1995.
- [10] A. L. NESTOUR, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1, 2006.
- [11] F. HASSANI, Thèse de doctorat : Université de Toulouse. 2009.

Chapitre II

*Elaboration et caractérisation
des couches minces de CuO*

II.1. Caractérisation des couches minces

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation pour examiner la qualité et les caractéristiques d'une couche mince, mais dans ce chapitre on se limitera aux techniques utilisées dans notre étude ; qui sont :

- *La diffraction des rayons X (DRX)* : pour l'étude des propriétés structurales ;
- *Microscope électronique à balayage (MEB)* : pour l'étude des propriétés morphologique ;
- *La spectrophotométrie UV-Visible* : pour l'étude des propriétés optiques ;
- *L'effet Hall* : pour l'étude des propriétés électriques.

II.1.1. Caractérisation structurale

II.1.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit *spectre de diffraction des rayons X*.

Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [1].

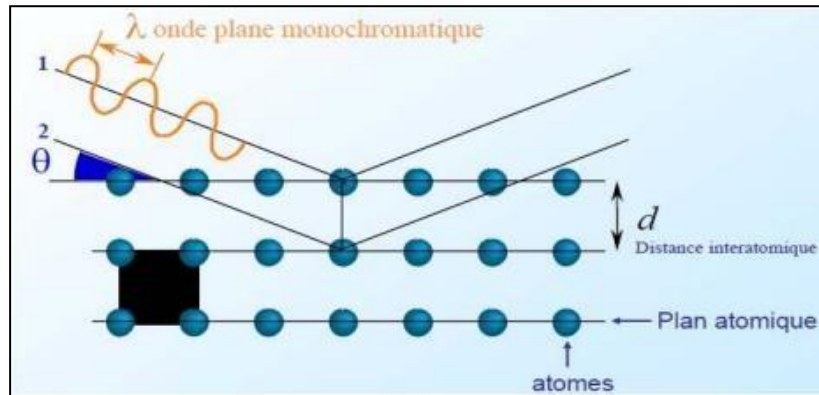


Figure II.1. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [9] :

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

Tant que θ représente la moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl, d_{hkl} la distance réticulaire, λ la longueur d'onde de rayon X et n est le nombre entier appelé ordre d'interférence.

A/ Détermination de la taille des grains

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions, et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne « **D** » des cristallites par la formule de Scherrer [2] qui s'écrit :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{Q \cos \theta} \quad \text{II.2}$$

Où :

D : Taille des grains en (\AA°) ou en (nm) ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X ;

θ : Angle de diffraction ;

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant (Figure II.2).

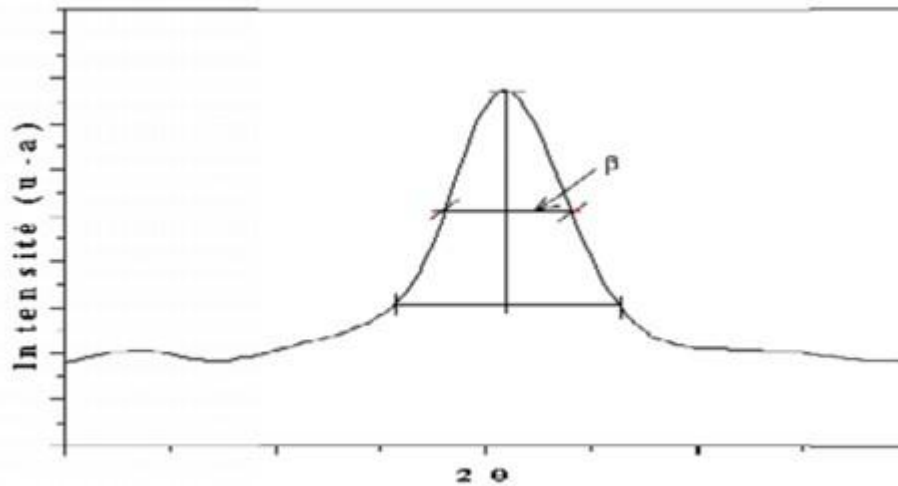


Figure II.2 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction de RX.

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [3] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.3}$$

B/ Détermination des contraintes

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

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Etant donné que les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes et la non disponibilité des constantes d'élasticité du CuO qui sont utilisées pour le calcul de ces derniers, on utilise la formule suivante [4] pour le calcul des déformations :

$$s = \frac{Q \cos(\theta)}{4} \quad \text{II.4}$$

La détermination des déformations nous permet de déduire l'aspect de variation des contraintes et ceci à partir de la loi de Hooke qui les relie :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad \text{II.5}$$

C/ D.R.X utilisé dans cette étude

La caractérisation structurale de nos couches minces, a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type X'pert Pro Panalytical (R.X produits d'une source de radiation Cu-K α , avec une longueur d'onde 1.541838 Å).

II.1.1.2. Caractérisation morphologique par MEB

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux solides pratiquement ainsi que la morphologie de la surface et la mesure de la taille et l'évolution des grains et la détermination de la composition des phases. Aussi cet appareil nous permet de déterminer l'épaisseur des films élaborés à l'aide de certains Logiciels tel que celui qu'on utilisera dans cette étude qui est le Visiomètre. L'appareillage utilisé dans cette étude est un MEB à effet de champ de type «FEI – QUANDA 200» équipé d'un système EDS. Cet EDS nous permis d'obtenir la composition élémentaire des échantillons.

La caractérisation microstructurale par MEB nous permet aussi de trouver l'épaisseur des films élaborés.

II.1.2. Caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont : la transmittance, l'énergie de gap.

II.1.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible

Spectroscopie ultraviolette-visible ou spectrophotométrie ultraviolette-visible (UV/Vis): fait référence à la spectroscopie d'absorption ou à la spectroscopie de réflectance dans la région spectrale visible ultraviolette. Cela signifie qu'il utilise la lumière dans le visible et adjacent (proche UV et proche- plages infrarouges [NIR]). L'absorption ou la réflectance dans la gamme visible affecte directement la couleur perçue des produits chimiques impliqués. Dans cette région du spectre électromagnétique, les molécules subissent des transitions électroniques. Cette technique est une spectroscopie de fluorescence complémentaire, en ce que la fluorescence traite des transitions de l'état excité à l'état fondamental, tandis que l'absorption mesure les transitions de l'état fondamental à l'état excité.

A/ Principe d'absorption ultraviolette-visible

Les molécules contenant des électrons π ou des électrons non liés (n électrons) peuvent absorber l'énergie sous forme de lumière ultraviolette ou visible pour exciter ces électrons vers des orbitales moléculaires anti-adhérentes supérieures.

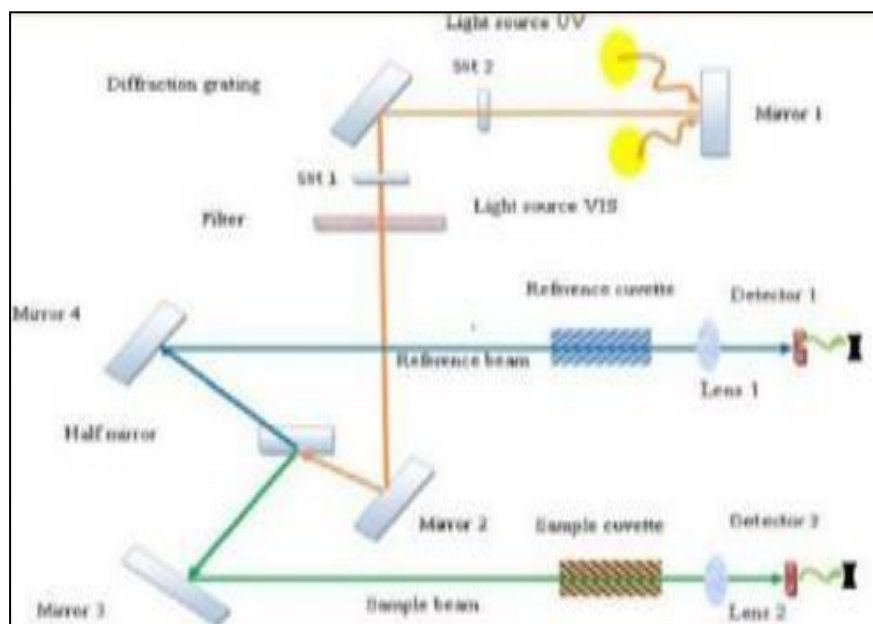


Figure II.3 : Principe de fonctionnement des UV-visible.

Afin de d'étudier les propriétés optiques des couches de CuO, et pour tracer les courbes de transmission et d'absorption, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur Cary 5000 UV-Vis-NIR, à double faisceaux, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 3000 nm.

II.1.2.2. Mesure du coefficient d'absorption et du gap optique

A/ Coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [5].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II.6}$$

Où :

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

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmittance mesurée en (%).

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat.

B/ Gap optique

Dans le domaine de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct tel que celui de sulfure d'étain, α s'exprime en fonction du gap (E_g) [6], selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{II.8}$$

Où :

A : constante ; **E_g** : gap optique en eV et **hν** : L'énergie d'un photon.

Ensuite on traçons $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon E [or : $E = h\nu \text{ (eV)} = hc / \lambda = 12400 / \lambda \text{ (Å)}$], et on prolongeons la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g comme il est illustré dans la (figure II.4).

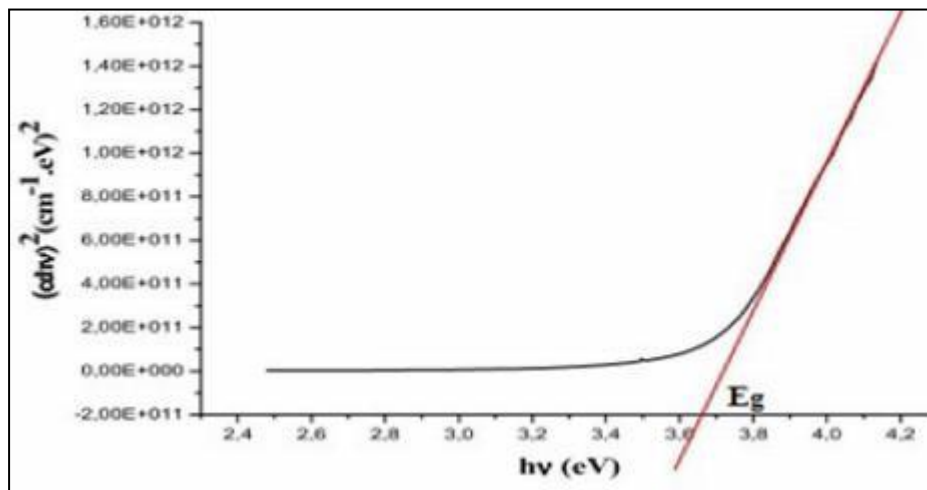


Figure II.4 : Calcul du gap d'énergie E_g .

II.1.3. Caractérisation électrique par effet Hall

Pour déterminer la résistivité, type de conduction, concentration des porteurs de charge ainsi que la mobilité des porteurs de charges de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de caractérisation électrique Effet Hall.

Le principe physique de base sur lequel repose cette technique [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\mathbf{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \mathbf{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons comme exemple un semi-conducteur de forme rectangulaire (figure II.5).

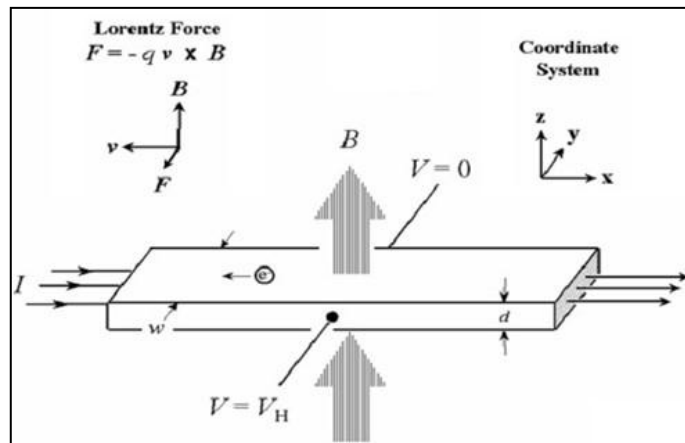


Figure II. 5 : Schéma descriptif de l'effet Hall.

Si on applique un champ magnétique \mathbf{B} (orienté selon la direction z) perpendiculaire au plan de l'échantillon, les porteurs de charges négatives, subissant la force de Lorentz, vont s'écarté de la ligne de courant, selon la direction y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II. 7) :

$$V_H = I \cdot \frac{B}{q \cdot N_H \cdot d} \quad \text{II.9}$$

Ou :

q : charge de l'électron.

d : l'épaisseur de la couche (conducteur).

Le montage utilisé dans cette étude est un dispositif de HMS 3000, et est représenté sur la figure II.6 :

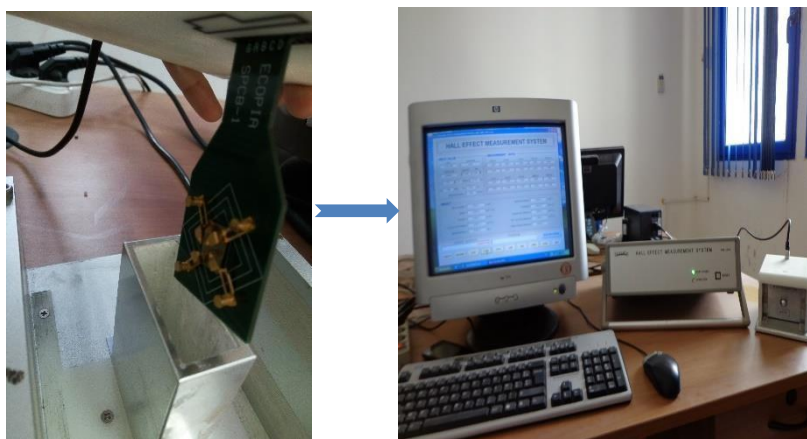


Figure II.6 : *Système de mesure de la résistivité par effet Hall.*

II.2. La technique de spray ultrasonique

II.2.1 Choix de la technique spray ultrasonique

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces d'oxyde de cuivre mais nous avons choisi dans notre travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- ❖ C'est une technique très simple, facile à manier et moins coûteuse ;
- ❖ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- ❖ Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- ❖ C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs ;
- ❖ Toute la technique est pareil ;
- ❖ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes ;
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- Possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz ; très faible consommation d'énergie qualité ;

- La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité.

Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

II.2.2. Principe de la technique

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. La formation des gouttes est toujours le résultat de l'application d'une force perturbatrice (de vibration) sur le système liquide. Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique. Cette technique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet (nappe). Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur qui augmente l'amplitude des vibrations. Une perturbation est alors appliquée sous la forme périodique dans le temps et l'espace (pulvérisation ultrasonique). Le jet des gouttelettes qui sort du bec arrivant sur des substrats chauffés à une température fixe de 350 °C, à l'aide d'un régulateur de température donc la décomposition des solutions utilisées se réalise sur substrat à l'aide de la température et converti en oxyde ou sulfure désiré.

II.2.3. Pulvérisation ultrasonique des liquides

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations

mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides :

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante;
- Possibilité de pulvériser de très petits débits;
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- Très faible consommation d'énergie.

II.2.4. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes. Le schéma de principe du système de dépôt est montré sur la figure II.7.

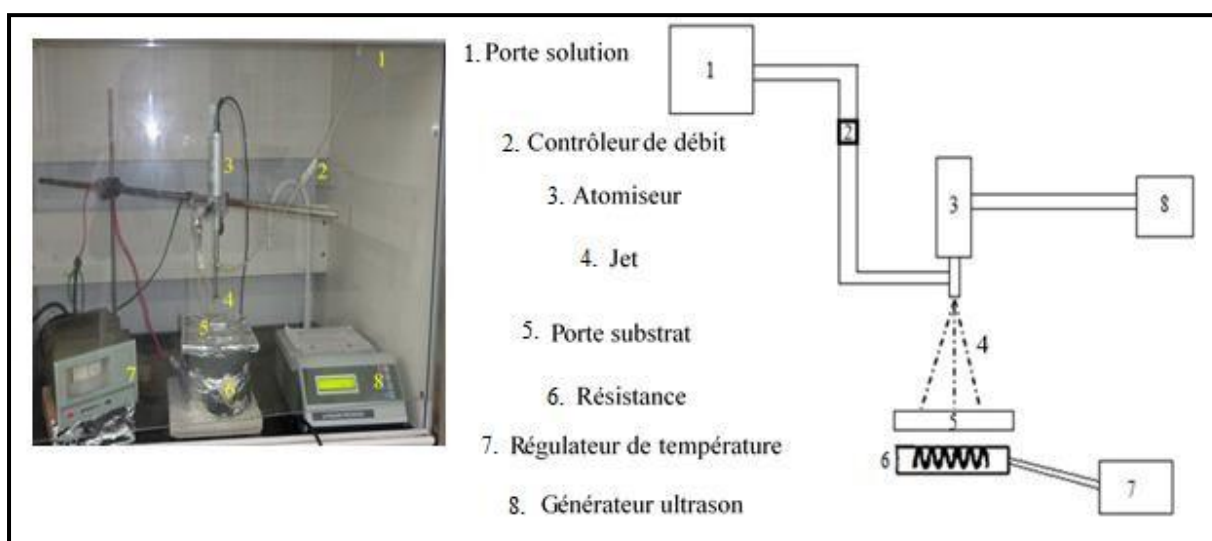


Figure II.7 : Dispositif expérimental de dépôt de couche mince par la technique 'Spray Ultrasonique'.

II.2.5. Description du rôle des éléments du montage

L'objectif de travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films. Les principaux éléments du montage sont :

➤ **Générateur ultrason à fréquence de 40 KHZ** : qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40 μm et placé en position inférieure du dispositif dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

➤ **Porte substrat** : C'est un plateau, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K.

➤ **Flacon porte solution** : alimente un atomiseur à faible débit.

Références du deuxième chapitre

- [1] T GÜNGÖR, Journal of Research in physics Vol. 27, No. 1, 9 – 14 (1998).
- [2] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436–6440.
- [3] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 1995.
- [4] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [5] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, 2002.
- [6] Kenza Kamli, « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2017.
- [7] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, L. Zhang, J. Electrochem. Soc. 159 (2011) H235–H238.



Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Procédure expérimentale

III.1.1. Préparation des substrats

La préparation des substrats est une étape très importante dans l'élaboration des couches minces, car c'est l'une des facteurs influant sur la qualité des couches obtenus. Cette étape consiste dans un premier lieu la vérification de la planéité de la surface des substrats ainsi que l'absence des rayures et des défauts, ensuite le nettoyage de ces derniers afin d'éliminer tous les traces de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité. Le substrat utilisé pour le dépôt est le verre ordinaire pour la raison de son faible coût et la facilité d'effectuer des études optiques et structurales des couches élaborées.



Figure III.1 : *Substrats de verre utilisés dans cette étude.*

Le traitement des lames de verre utilisé se fait par ces étapes :

- Premièrement, rinçage des lames dans l'eau distillée pendant 5 min.
- Ensuite, le dégraissage par le méthanol durant 5min, suivie d'un lavage avec l'eau distillé pendant 15 min.
- Puis, rinçage des substrats dans l'éthanol pour éliminer les traces de graisse et les impuretés collées sur la surface du substrat pendant un temps de 10 min.
- Enfin, un dernier rinçage dans l'eau distillée et un séchage pendant un bon moment.

III.1.2. Paramètres expérimentaux

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions opératoires telles que, la nature du précurseur et du solvant, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat.

La composition de la solution de spray utilisée, ainsi que les conditions opératoires adoptées pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III.1: Conditions expérimentales.

Précurseur / molarité	Chlorure de cuivre (CuCl ₂) 0.05 mol/l			
	Temps de dépôt <i>t</i> (min)	10	20	30
Solvant	Eau bidistillée			
Volume (ml)	100			
Distance bec- substrat	4 cm			
Pression	Atmosphérique (1 atm)			
Température (°C)	350			

III.1.3. Préparation des solutions

La solution de départ destiné au dépôt des films minces d'oxyde de cuivre renferme le précurseur de chlorure de cuivre CuCl₂.2H₂O, qui a été utilisé comme source de Cu. Ce matériau (CuCl₂), a été dissous dans de l'eau bi-distillée avec une molarité égale à 0,05 M.

III.1.4. Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout après la préparation des substrats et des solutions et est formée de plusieurs étapes :

- Premièrement, on commence par la mise en place des substrats bien nettoyés sur le porte substrat.
- Ensuite, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation.
- Après, on commence à chauffer progressivement le porte substrat de la température ambiante jusqu'à la température choisi pour le dépôt afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les substrats.
- Puis on met la hotte en marche (pour évacuer les gaz dégagés). Des gouttelettes très fines de 40µm de diamètre moyen sont pulvérisées sur les substrats chauffés, ceci provoquera l'activation de la réaction chimique formant la couche tandis que les autres éléments se volatilisent après réaction.
- A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidissent jusqu'à ce qu'ils atteignent la température ambiante [1].

III.2. Propriétés structurales

III.2.1. Spectres de diffraction

La figure III.2 représente les spectres DRX des échantillons des films d'oxyde de cuivre déposés à différents temps de dépôt.

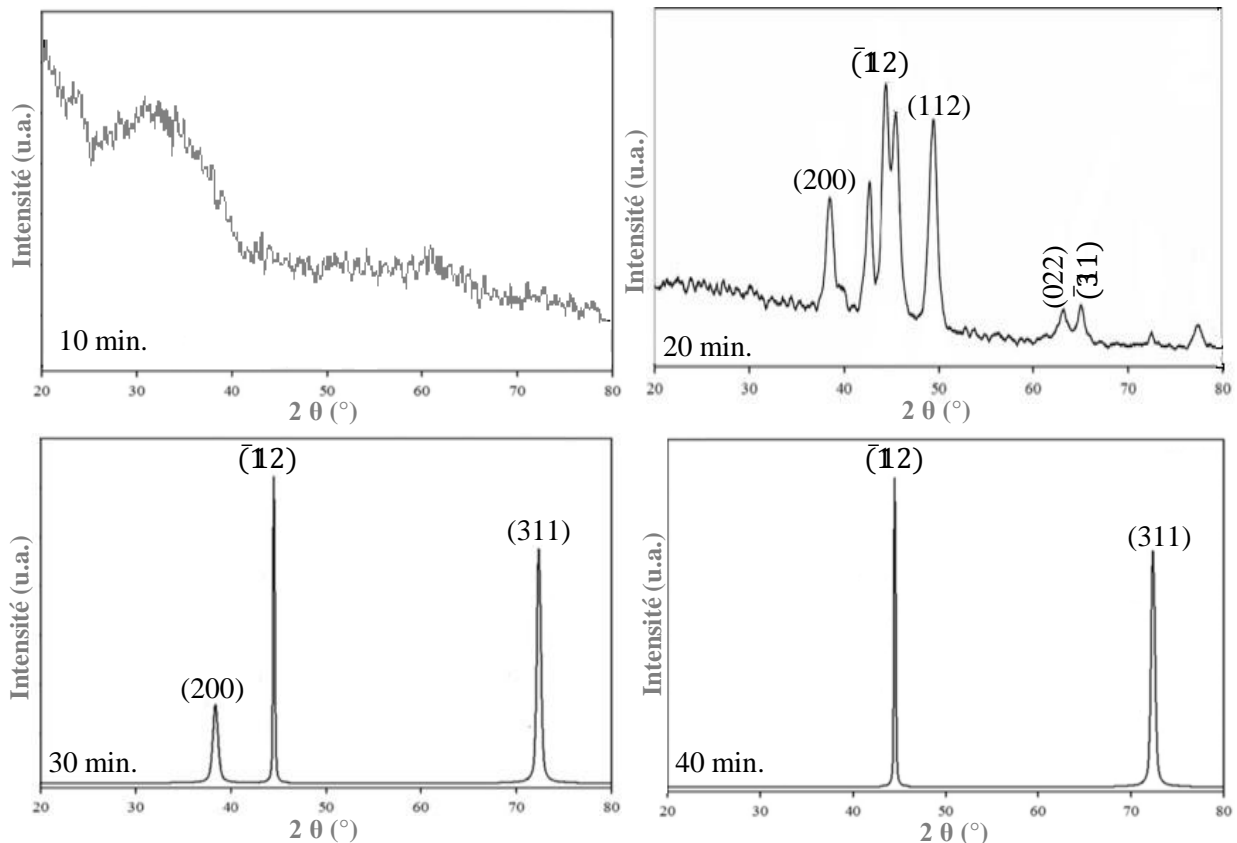


Figure III.2 : Spectres de rayons X des échantillons d'oxyde de cuivre.

Comme le montre la figure III.2, le temps de dépôt influence significativement sur les propriétés cristallines des couches minces d'oxyde de cuivre déposés par spray ultrasonique, comme suit :

L'échantillon déposé à 10 min est totalement amorphe, mais, en augmentant le temps à 20 min, nous notons l'apparition des pics de diffraction (200), $(\bar{1}12)$, (112), (022) et $(\bar{3}11)$ de la structure monoclinique du monoxyde de cuivre (CuO) situé aux angles : $2\theta = 38.89^\circ$, 46.27° , 51.30° , 65.89° et 66.09° , respectivement [2]. Avec l'augmentation supplémentaire du temps jusqu'à 40 min nous assistons à une augmentation de l'intensité du pic situé à 46.27° $(\bar{1}12)$ des deux échantillons E₃ et E₄, ainsi que la disparition des autres plans pour E₄ et l'apparition d'une nouvelle orientation (311), ce changement est probablement due à l'amélioration de la structure cristalline des couches et à l'augmentation de la taille des grains [3].

Par conséquent, les données des spectres de diffraction des films révèlent que les couches sont polycristallines avec une forte orientation préférentielle selon le plan $(\bar{1}12)$. La présence de ce plan indique que les couches ont une structure cristalline monoclinique ayant des paramètres de la maille ($a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$) (JCPDS donnée de la carte 05-0661).

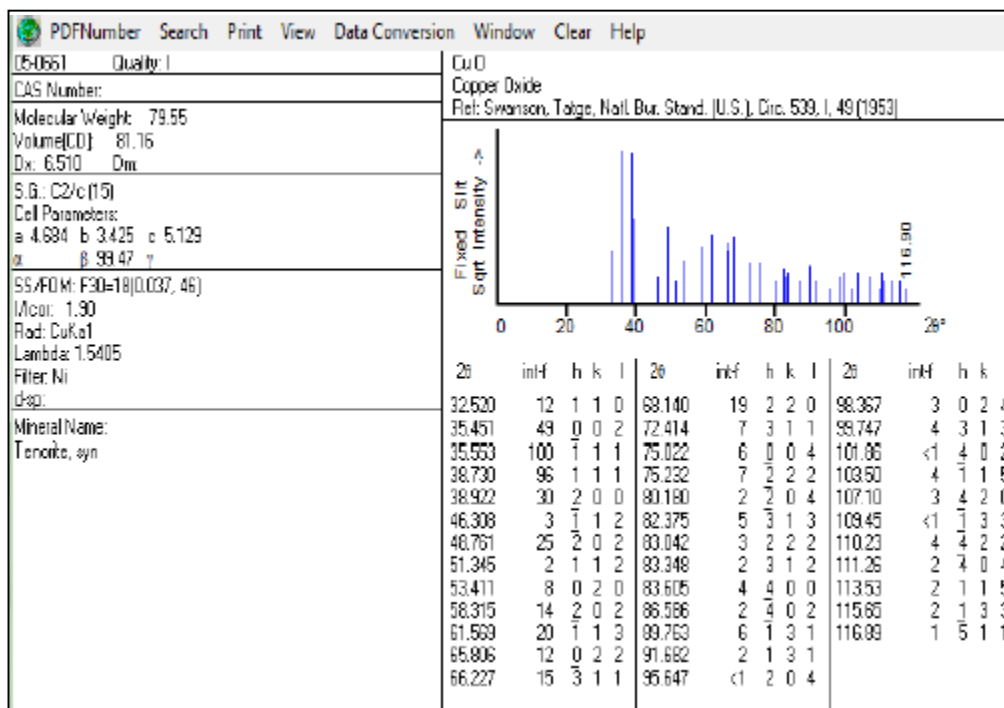


Figure III.3: Fiche ASTM no.05-0661 (CuO).

En comparant la position des pics obtenus expérimentalement avec la position extraite de la fiche ASTM 05-0661 (figure III.3), on note un décalage des pics, ce shift est probablement dû à l'augmentation des contraintes dans le matériau.

Les résultats de DRX révèlent que le temps de dépôt influence considérablement la structure et la cristallinité des films et que la couche déposée à 40 min présente la meilleure qualité cristalline.

III.2.2. Taille des grains et paramètres structuraux

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains "D" dans les films de CuO. La taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense $(\bar{1}12)$, en utilisant la formule de Scherrer (équation II-2). D'un autre côté, les valeurs de la largeur à mi-hauteur ont été exploitées afin d'évaluer les déformations dans les films, selon la formule II.4.

Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites a été utilisée pour la détermination de la densité de dislocation δ en utilisant la formule de Williamson et Smallman II.3.

Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres structuraux des couches minces de CuO.

Echantillon	Taille des grains D (nm)	Déformation ϵ (10^{-3})	Densité de dislocations δ (10^{-3} traits/nm ²)
E ₁ = 10 min	-	-	-
E ₂ = 20 min	31.98	10.16	8.11
E ₃ = 30 min	52.04	7.74	5.52
E ₄ = 40 min	72.16	4.51	3.94

Selon ce tableau on peut déduire que l'élévation du temps de dépôt a eu comme conséquence un accroissement quasi linéaire de la taille estimée des cristallites, cette augmentation peut être attribuée à l'optimisation de la cristallisation des couches élaborées avec l'accession du temps de dépôt. Cette augmentation de la taille des cristallites a comme conséquent la dégradation des déformations, car elle engendre la diminution des joints de grains qui font minimisées les contraintes dans le réseau du film [4].

III.3. Propriétés morphologique

A/ Qualité de surface

L'étude microstructurales des couches minces d'oxyde de cuivre, élaborés par spray ultrasonique a été faite pour mettre en évidence certains effets dus à la variation du temps de dépôt. Cette étude nous permet de faire une analyse qualitative des films, de vérifier leurs homogénéités, ainsi que d'avoir une idée sur la forme des grains et des agrégats. Les images du MEB des films sont représentées sur la figure III.4.

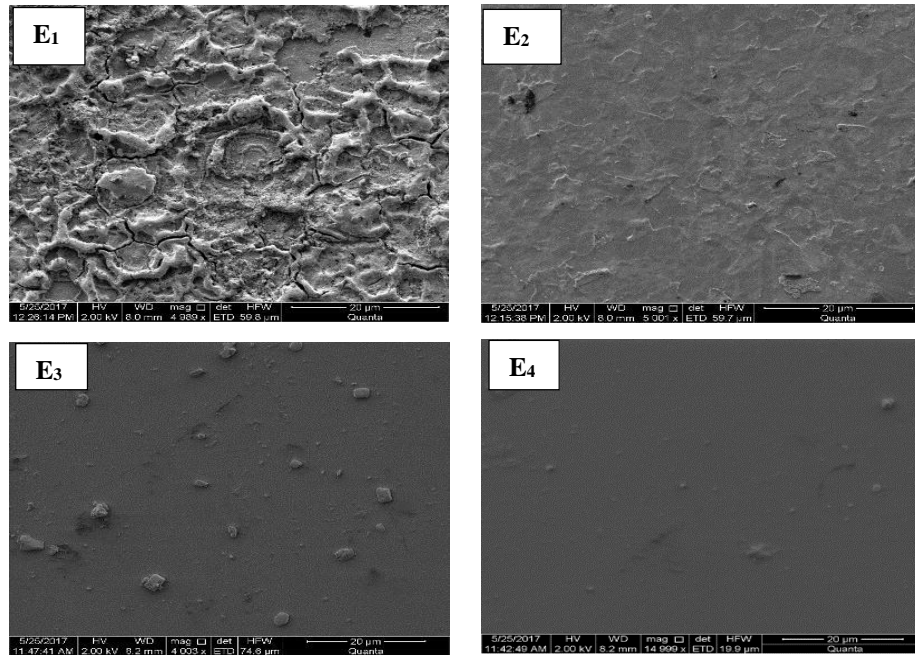


Figure III.4 : Images MEB des films CuO déposés à différents temps de dépôt.

Ces micrographes, montrent que les films sont de la même morphologie, elles sont rugueuses et la surface est granulaire, ce qui confirme les résultats optiques et structuraux que nous avons obtenus. Aussi, on remarque que les films déposés à différents temps de dépôt ont un aspect de surface homogène, dépourvu de fissures et présentent une structure dense avec une morphologie superficielle lisse.

B/ Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des films a été mesurée en utilisant une analyse SEM en coupe transversale comme le montre la figure III.5.

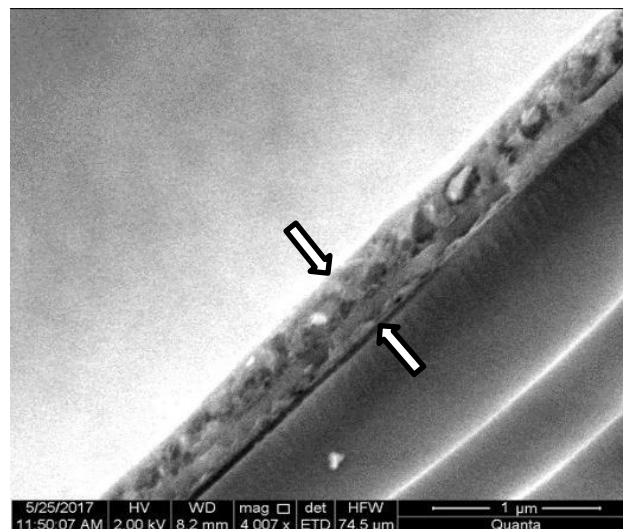


Figure III.5: Image SEM en coupe transversale du film CuO.

Dans le tableau III.3, nous avons reporté la variation de l'épaisseur et la vitesse de dépôt des films minces de CuO élaborés par spray ultrasonique avec des temps de dépôt allant de 10 à 40 min.

Tableau III.3 : Épaisseur des films et taux de dépôt des films minces de CuO.

Echantillon	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)	Taux de dépôt (nm/min)
E ₁	10	429	42.9
E ₂	20	612	30.6
E ₃	30	852	28.4
E ₄	40	1020	25.5

A partir de ce tableau, on peut remarquer que l'épaisseur augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. Les mêmes résultats ont été obtenus par Malle Krunks et al. [5].

III.4. Vitesse de croissance

La figure III.6 représente la variation de la vitesse de dépôt en fonction du temps. A partir de cette dernière on peut remarquer que la première partie de la courbe révèle une réduction rapide de la vitesse de dépôt (de 10 à 20 min.), cette diminution devient plus lente avec une pente constante. Le comportement du taux de dépôt pendant la phase initiale de croissance ($t \leq 20$ min) peut s'expliquer par le fait que les molécules de CuO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. La deuxième partie ($t > 20$ min) montre que le processus de nucléation, qui se traduit par la vitesse de dépôt, a atteint un régime stationnaire.

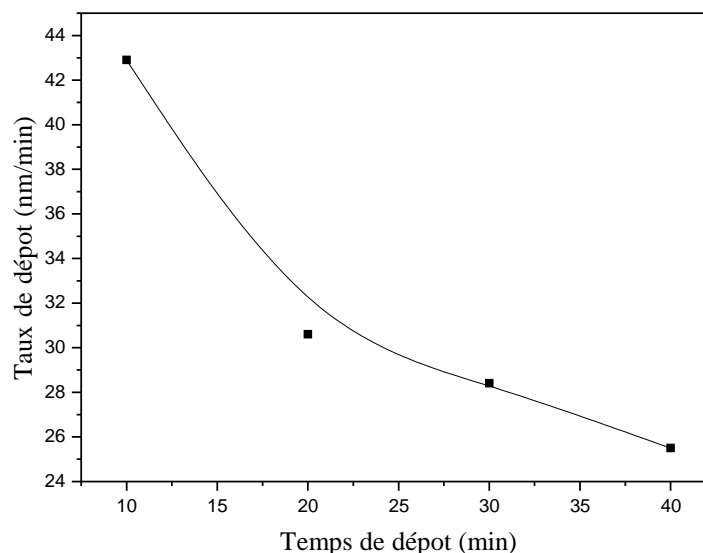


Figure III.6: Variation du taux de dépôt en fonction du temps.

III.5. Propriétés électrique

III.5.1. Résistivité

La résistivité des couches minces de CuO a été calculée et représentée sur la figure III.7. De cette courbe on remarque que les valeurs de la résistivité diminuaient avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Ces résultats sont en accord avec la littérature [6]. Nous attribuons cette baisse à un manque d'oxygène au début de la formation de la couche qui peut être dû au transfert de haute énergie, par la surface du substrat aux gouttelettes, provoquant une évaporation rapide du chlorure sans laisser le temps nécessaire pour que les atomes de cuivre réagissent avec l'oxygène de l'air. En plus, avec l'augmentation de l'épaisseur des couches il y a plus d'atomes de cuivre en position interstitielle ce qui génère plus d'électrons libres, d'où la chute de la résistivité.

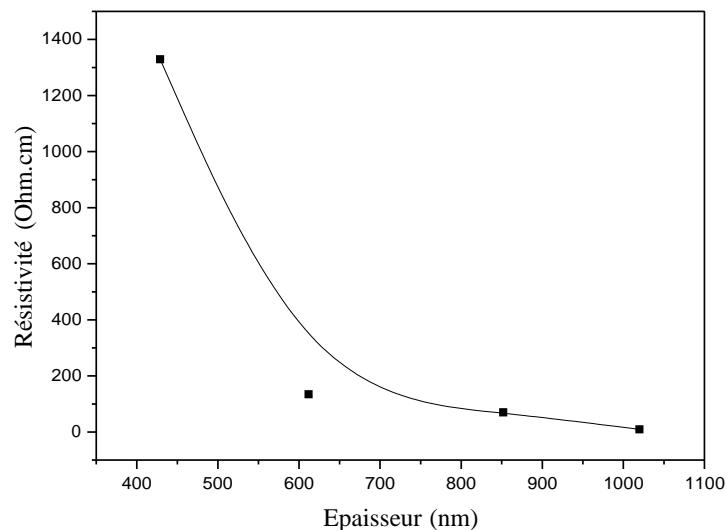


Figure III.7: Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur des films.

La résistivité la plus élevée était de 1329 Ω .cm pour l'échantillon E₁ et a diminué à 9,123 Ω .cm pour l'échantillon E₄. Par conséquent, on peut remarquer que la résistivité dépend également de l'épaisseur du film et qu'elle est considérablement plus faible pour les films plus épais.

III.5.2. Concentration en porteurs libres

Dans la figure III.8 nous avons représenté la variation des porteurs libres en fonction de l'épaisseur.

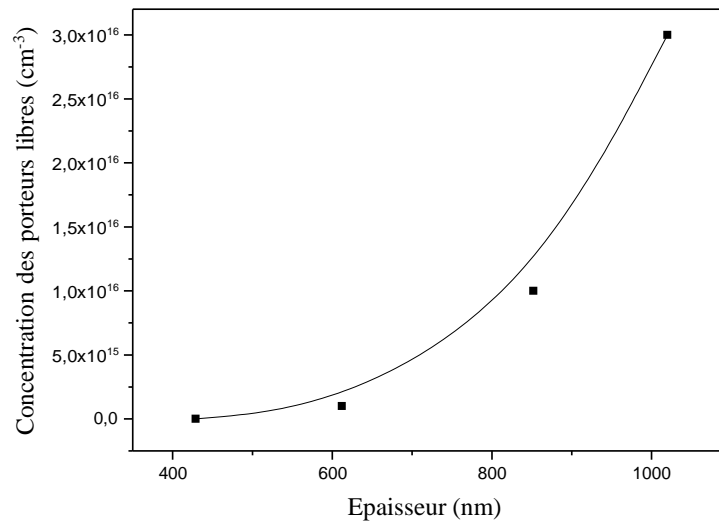


Figure III.8: Concentration des porteurs libres en fonction de l'épaisseur des films.

La figure III.8 indique clairement une augmentation significative de la concentration des porteurs libres des films d'oxyde de cuivre avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce résultat suggère que l'épaisseur des films joue un rôle majeur dans la concentration en porteurs. Cela pourrait être dû à l'amélioration du taux de dépôt qui contribue à l'amélioration du processus de nucléation.

III.6. Propriétés optique

Sur la figure III.9 nous avons présenté la variation du coefficient d'absorption α dans la gamme d'énergie explorée et qui représente le rayonnement solaire reçu par la terre dans le visible (300-800 nm).

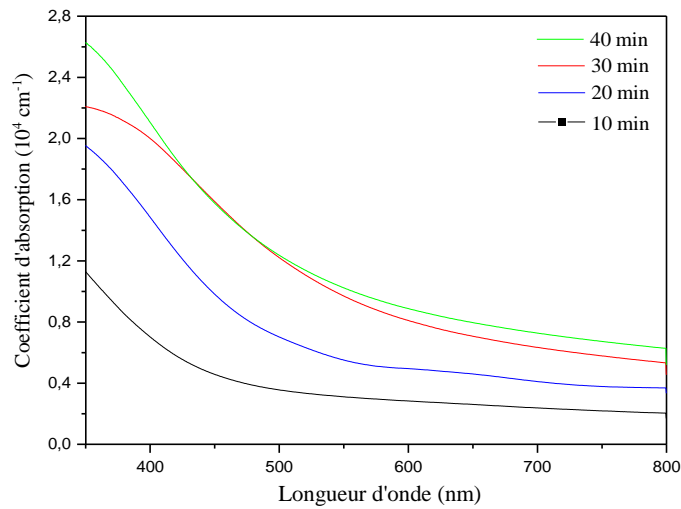



Figure III.9 : Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes températures de dépôt.

A partir de cette figure, on remarque que l'ensemble des films présente un grand coefficient d'absorption (de l'ordre de 10^4), et cette grande valeur suggère l'existence de transitions optiques directes [6]. On note aussi, que l'échantillon élaboré à 40 min montre le coefficient le plus grand. Ce résultat suggère que nos films sont constitués d'une seule phase CuO, ce dernier et conforme avec les résultats structuraux.

Références du troisième chapitre

- [1] K. Kamli, « Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [2] X. Liu, M. Xu, X. Zhang, W. Wang, X. Feng, A. Song, *Applied Surface Science*, 435 (2018) 305–311.
- [3] A. Boughelout, N. Zebbar, R. Macaluso, Z. Zohour, A. Bensouilah, A. Zaffora, M.S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 174 (2018) 77–85.
- [4] E.F. Bertaut, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 228 (1949) 187-189 et 492-494.
- [5] K. Kamli, Z. Hedef, B. Chouial, B. Zaidi, B. Hadjoudja, A. Chibani, *Surface engineering*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1080/02670844.2016.1271593>.
- [6] T. Gungor, H. Tolunay, *Turk J Phys*, 26 (2002)269 – 275.
- [7] A.K. Abass, K.J. Majeid and H.A. Jassim, *Solid State Commun.* 57 (1986) 805



Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire est porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches minces d'oxyde de cuivre préparées par la méthode « spray ultrasonique ».

L'objectif principal du présent travail était d'optimiser le temps de dépôt afin d'améliorer les propriétés physiques et surtout électriques des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO). Ces derniers ont été caractérisés par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, le MEB pour l'étude morphologique, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et pour déterminer les propriétés électriques de nos couches nous avons utilisé la technique Effet Hall.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que les dépôts sont de nature polycristalline à structure monoclinique avec une orientation préférentielle selon le plan cristallographique $(\bar{1}2)$.

Les valeurs des différents paramètres structuraux (taille des grains, déformations et densité de dislocations) ont montré l'influence de l'épaisseur sur la structure des couches de CuO, car on a noté l'amélioration de la qualité des films avec l'augmentation du temps de dépôt.

La caractérisation électrique ; montre que le film obtenu à 40 min représente la meilleure conductivité électrique.

L'étude des caractéristiques optiques des films minces de CuO nous a permis de déduire que la couche obtenue à 40 min représente un grand coefficient d'absorption.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de CuO.

Résumé

Le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre. Notre objectif est de fournir une étude complète sur l'effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques et aussi physico-chimiques de ce matériau. Les couches de CuO ont été synthétisées par la technique spray ultrasonique en raison de sa simplicité et son faible coût. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films minces élaborés de CuO ont été étudiées. Les différents résultats obtenus ont montré que les films déposés sont intéressants.

Mots clés : Couches minces, CuO, Spray ultrasonique, Temps de dépôt, Propriétés électriques.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of layers thin copper oxide. Our goal is to provide a comprehensive study on the effect of the thickness on the electrical and also physico-chemical properties of this material. The CuO layers were synthesized by the ultrasonic spray technique due to its simplicity and low cost. Structural, morphological properties, optical and electrical fine films elaborated from CuO were studied. The different results obtained have shown that the deposited films are interesting.

Keywords : Thin films, CuO, Ultrasonic spray, Deposition time, Electrical properties.

ملخص

يركز هذا العمل على تطوير و توصيف الطبقات أكسيد النحاس الرقيقة. هدفنا هو تقديم دراسة شاملة حول التأثير من سمك على الخصائص الكهربائية و الفيزيائية و الكيميائية لهذه المادة. تم تصنيع طبقات أكسيد النحاس بواسطة تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية بسبب بساطتها و تكلفتها المنخفضة. الخصائص الهيكلية و المورفولوجية تمت دراسة الأفلام الدقيقة البصرية و الكهربائية التي تم تطويرها من أكسيد النحاس. المختلف و قد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان الأفلام المودعة مثيرة للاهتمام.

الكلمات المفتاحية : اغشية رقيقة , أكسيد النحاس , رداد بالموجات فوق الصوتية , وقت الترسيب , الخصائص الكهربائية.