



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

N° : D02P202230M

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire de Master

Filière: Physique

Spécialité: Physique des Rayonnements

THÈME

**Caractérisation optique et électrique des couches minces
de CuO obtenues par spray pyrolyse en utilisant la solution
du chlorure du cuivre CuCl_2**

Présenté par:

BEKKOUCHE ILYES

Soutenu le : 03 / 06 / 2022 devant le jury composé de:

C.Djebbari	MCA.	Université de Skikda	Présidente
R.Daira	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
F.Annane	MCA	Université de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....10

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES CuO ET LEURS

APPLICATIONS

I.1 Généralités Sur Les Couches Minces.....	13
I.1.1 Bref Historique.....	13
I.1.2 Définition D'une Couche Mince.....	14
I.1.3 Les Enjeux Technologiques Des Couches Minces.....	15
I.2 Les Propriétés Des Couches Minces CuO.....	16
I.2.1 Propriété Electrique Des Couches Minces De CuO.....	16
I.2.2 Propriétés Optiques.....	16
I.3 Applications.....	17
I.3.1 Application Dans Les Cellules Solaires.....	17
I.3.2 Application Dans Les Capteurs De Gaz.....	19
I.3.3 Application Dans La Photo-Catalyse.....	21

CHAPITRE II: METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE CuO

II.1 Techniques De Dépôt Des Couches Minces.....	27
II.1.1 Les Méthodes De Dépôt Physique.....	28
II.1.1.1 Pulvérisation Cathodique "Sputtering".....	28
II.1.1.2 Evaporation Thermique.....	30
II.1.1.3 Ablation Laser.....	31
II.1.2 Les Méthodes De Dépôt Chimiques.....	32
II.1.2.1 Dépôt Chimique En Phase Vapeur (CVD).....	32

SOMMAIRE

II.1.2.2 Sol-Gel.....	34
II.1.2.3 Bain Chimique (CBD).....	36
II.1.2.4 Spray Pyrolyse.....	36
II.2 Techniques De Caractérisation.....	38
II. 2.1 Mesure De L'épaisseur Par Le Profilo-Mètre.....	38
II.2.2 Caractérisation Electrique (Méthode De Quatre Points).....	39
II.2.3 Caractérisation Optique.....	40
II.2.3.1 Par Spectrophotométrie UV-Visible.....	40
II.2.3.1.1 Energie De Gap.....	42
CHAPITRE III: PROCEDURES EXPERIMENTALES ET RESULTATS	
III.1 Procédure Expérimentale.....	46
III.1.1 Préparation De L'échantillon.....	46
III.1.2 Dépôt De Couches Minces Avec Spray Pneumatique.....	47
III.2 Identification Des Couches Déposées.....	49
III.3 Mesure De L'épaisseur.....	49
III.4 Caractérisation Électrique.....	50
III.5 Caractérisation Optique Par UV- visible.....	52
III.5.1 Transmission.....	52
III.5.2 Energie De Gap.....	55
CONCLUSION GENERALE.....	59

LISTE DES FIGURES

N ^o	Titre de figure	Page
CHAPITRE I		
I.1	Schéma de la photo-électrode pour utilisant la couche ZnO/CuO	19
I.2	Réponse d'un seul capteur de nano-fils CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm	20
I.3	Schéma du capteur d'humidité nano-fil CuO	20
I.4	Schéma du principe de la photo-catalyse	21
CHAPITRE II		
II.1	Classification des procédés de dépôt de couches minces	28
II.2	Principe de pulvérisation Cathodique	30
II.3	Principe de l'évaporation thermique	31
II.4	Présentation schématique de l'ablation laser	32
II.5	Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud)	34
II.6	Schéma de principe de sol-gel: (a) spin-coating, (b) dip-coating	35
II.7	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	37
II.8	Différence de hauteur pour la mesure de l'épaisseur par profilo-mètre de surface	39
II.9	Schéma d'un dispositif quatre pointes	39
II.10	Le principe de fonctionnement d'UV-Visible	41
CHAPITRE III		
III.1	Préparation des échantillons	47
III.2	Montage réel du spray pyrolyse monté au laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda	48

LISTE DES FIGURES

III.3	Diafracto-grammes des couches de CuO	49
III.4	Variation de l'épaisseur avec la variation du nombre de spray	50
III.5	Photo réelle de la source mètre Keithley 2400	51
III.6	Variation de la résistivité en fonction du nombre de spray pour les deux précurseurs: acétate du cuivre et chlorure du cuivre	51
III.7	Spectre de transmission UV- visible du CuO pour différent temps de Spray et à une température de 350 °C	53
III.8	Variation de la transmission moyenne en fonction du nombre de spray	54
III.9	Coefficient d'absorption pour un nombre de 25 sprays	54
III.10	Variation de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, pour un nombre de 100 spray utilisé pour le calcul de l'énergie de gap	55
III.11	Variation de l'énergie de gap pour différent nombre de spray et en utilisant deux précurseur: acétate du cuivre et chlorure du cuivre	56

LISTE DES TABLEAUX

N^o	Titre de figure	Page
	CHAPITRE III	
III.1	Conditions expérimentales d'élaborations des couches de CuO	48

SIGLES ET ABREVIATIONS

Symboles	Dénomination	unités
ρ	la résistivité de la couche	$\Omega \cdot \text{cm}$
α	Le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde)	cm^{-1}
E_g	Le gap optique exprimé	eV
A	Une constante qui caractérise le degré de désordre dans une structure amorphe.	/
M	la mobilité de ces charges	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
n_v	la densité de porteurs de charge	cm^{-3}
q	la charge électrique élémentaire de l'électron.	C
d	l'épaisseur de la couche	nm
hv	l'énergie d'un photon.	eV
T	La transmission	%
R_s	Résistance superficielle	Ω
σ	conductivité	$\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$
K	Constant de Plank's	/

RÉSUMÉ

Résume:

Dans ce présent mémoire on a élaborées des couches minces en oxyde de cuivre sur des substrats en verre, par la technique spray pyrolyse à partir d'un précurseur de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec la fixation de la molarité de la solution (0.1mol/l) et la distance bec-substrat (25 cm); afin d'étudier l'effet du nombre de spray qui varie de 25 à 150 spray sur les diverses propriétés optiques et électriques à l'aide des dispositifs spectroscopie UV-Visible, méthode quatre pointes. La meilleur couche mince est élaborée avec le nombre de spray de 100, homogénéité de la surface, forte transmission optique dans le domaine visible ~ 50%, bande interdite ~ 2.1 eV, résistivité ~ 50 K Ω .cm.

Mots clés:

CuO, spray pyrolyse, caractérisation optique et électrique, cellule solaire.

Abstract:

In this work, thin layers of copper oxide have been developed on glass substrates by the pyrolysis spray technique from a copper chloride precursor ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with the fixation of the molarity of the solution (0.1mol/l) and the beak-substrate distance (25 cm); in order to study the effect of the spray number which varies from 25 to 150 spray on the various optical and electrical properties using UV-Visible spectroscopy devices, four-point method. The best thin layer is developed with the spray number of 100, homogeneity of the surface, strong optical transmission in the visible domain ~ 50%, optical gap band ~ 2.1 eV, resistivity ~ 50 K Ω .cm.

Keywords:

CuO, Spray pyrolysis, Optical and electrical characterization, Solar cells.

ملخص:

في هذا العمل، تم تطوير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس على ركائز زجاجية بواسطة تقنية رذاذ الرش الحراري مع تثبيت مولية المحلول (0.1 مل / لتر) ومسافة ركيزة المنقار (25 سم)، تم استخدام محلول كلوريد النحاس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) من أجل دراسة تأثير الرذاذ الذي يتراوح من 25 إلى 150 رذاذاً على الخصائص البصرية والكهربائية المختلفة باستخدام أجهزة التحليل الطيفي فوق البنفسجي المرئي، وطريقة أربع نقاط لقياس المقاومة. ثم تطوير أفضل طبقة رقيقة برذاذ 100، تجانس السطح، نقل بصري قوي في المجال المرئي ~ 50%، الفجوة البصرية ~ 2.1 eV، المقاومة ~ 50 K Ω .cm.

الكلمات المفتاحية:

CuO : الرش الحراري، الخصائص البصرية والكهربائية، الخلايا الشمسية.



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les oxydes de métaux de transition (OMT) ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles telles que les supercondensateurs, les capteurs, les cellules solaires, la photo-catalyse et les dispositifs électro-chromes. Parmi eux, l'oxyde de cuivre avec ces deux formes stables à savoir: la ténorite (CuO) et la cuprite (Cu_2O) de bande interdite de 1,2 - 1,9 eV et 2,0 - 2,2 eV respectivement a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique à travers le monde entier. L'oxyde de cuivre CuO présente un caractère semi-conducteur de type p en raison de la présence de lacunes de cuivre dans sa structure cristallographique. Cet oxyde présente trois principaux avantages qui sont: faible coût, moins toxicité, et grande stabilité.

De nos jours, les méthodes utilisées pour déposer des couches minces d'oxyde de cuivre sont: dépôt chimique, sol-gel, pyrolyse par pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique, évaporation du plasma et dépôt laser pulsé. Parmi ces méthodes, le spray pyrolyse est très simple, économique et permet un dépôt à grande échelle pour de nombreux films minces semi-conducteurs.

Dans ce travail, des films minces de CuO ont été préparés en utilisant la technique de spray pyrolyse. Les paramètres de dépôts jouent un rôle important et les propriétés finales des couches y sont fortement dépendantes. Le nombre de spray de dépôt est sans doute le paramètre le plus déterminant qui figure en premier lieu. C'est dans ce contexte, ce travail est pour but d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés électriques et optiques du système CuO .

Notre mémoire est structuré en trois chapitres comme suit:

Dans le premier chapitre, nous exposons la définition, les enjeux technologiques des couches minces et les propriétés électriques et optiques d'oxyde de cuivre et ses applications dans les cellules solaires, capteurs de gaz et photo-catalyse.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches selon le processus physique (PVD) et chimique (CVD). Ainsi les techniques de caractérisation comme: la technique de quatre pointes et la spectroscopie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'évolution des propriétés électriques et optiques de couches minces d'oxyde de cuivre CuO avec la variation du temps de spray, ces films sont déposés sur un substrat de verre échauffé à une température de 350 °C par la méthode du spray et en utilisant la solution du chlorure de cuivre de 0.1 M.

 **CHAPITRE I :**

**GENERALITES SUR LES
COUCHES MINCES CuO
ET LEURS
APPLICATIONS**

Chapitre I: Généralités sur les couches minces CuO et leurs applications

I.1 Généralités Sur Les Couches Minces:

I.1.1 Bref Historique:

Sur l'application des couches minces les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des certaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroir) [1], et antireflets [2], les domaines électriques avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couche abrasives ou résistantes à l'usure (nituration) et la chimie avec les couches protectrices (fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel.

Au milieu de 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques. Le développement de la microélectronique à pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940.

Les premiers circuits intègres sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente.

En effet, vers la fin des années cinquante, les couches minces ont été extrêmement utilisées essentiellement dans la réalisation des dispositifs électroniques, ensuite au début des années soixante, Weimer a proposé les premiers transistors à films minces (TFTs) à base de CdS [3], néanmoins leur instabilité a constitué un obstacle à leur utilisation industrielle.

Vers le milieu des années soixante, d'autres domaines d'application des couches minces sont apparus, comme les SAWs (onde acoustique de surface). Les ondes acoustiques ont été utilisées durant plusieurs années en électronique, notamment dans les résonateurs à quartz. En 1965, le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé [4]. Une grande variété

de couches minces fut ensuite développée. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique) stockage de grande densité), et les cellules solaires [5].

I.1.2 Définition D'une Couche Mince:

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Les couches minces sont principalement utilisées:

1. Dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
2. Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.
3. Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres antireflets ou miroirs).

I.1.3 Les Enjeux Technologiques Des Couches Minces:

A l'aire des nanotechnologies, tous les dispositifs existants sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits imposant ainsi une utilisation de matériaux de faibles dimensions, c'est la minimisation qu'impose un nanomatériau. Un nanomatériau, est défini comme étant un matériau ayant une ou plusieurs dimensions de tailles nanométriques. On peut donc les classer en trois catégories à savoir les nanomatériaux à zéro dimension ayant trois dimensions de taille nanométrique (point quantique), les nanomatériaux à une dimension ayant deux dimensions de taille nanométrique (fil quantique) et les nanomatériaux à deux dimensions ayant une dimension de taille nanométrique (couche mince). La très faible taille des nanomatériaux leurs confère des propriétés très intéressantes. Ces propriétés engendrées par la faible taille donnent naissance à des phénomènes quantiques qui modifient le comportement du matériau en couche mince par rapport au même matériau à l'état massif. En effet, un confinement quantique peut être à l'origine de la modification des propriétés du matériau par exemple le décalage du gap optique vers les grandes énergies.

En plus de l'enjeu technologique qu'offre la minimisation, un enjeu biologique est également en cause suite aux applications médicales et la possibilité offerte d'interagir de façon ciblée avec les entités biologiques telles que les tissus, les cellules. Une discipline nouvelle a donc vu le jour, la nano médecine, qui utilise les micro- et nanotechnologies dans un but médical avec des applications telles que l'exploration plus précise et moins traumatisante des patients ainsi que le diagnostic le plus précoce des maladies pour aboutir à une médecine plus préventive [6].

I.2 Les Propriétés Des Couches Minces CuO:

I.2.1 Propriété Electrique Des Couches Minces De CuO:

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p. CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 107 W.cm, Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités 10 W.cm et 0.5-5 W.cm respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont: la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène [7].

I.2.2 Propriétés Optiques:

Les oxydes de cuivre forment des oxydes stables, souvent colorés, avec une énergie de gap qui varie de 1.2 eV à 2.1 eV [8]. Par conséquent, CuO absorbe fortement dans tout le spectre

visible avec une légère transparence, ce sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes.

I.3 Applications:

Cette section, nous nous concentrons sur les développements récents dans les différents CuO comme blocs de construction de nanostructures pour des applications dans un large éventail de domaines. Ces domaines comprennent cellules solaires, capteurs de gaz et la photocatalyse.

I.3.1 Application Dans Les Cellules Solaires:

CuO, comme un semi-conducteur type p avec une énergie de gap qui varie [1,2 -2,1] eV [8], a été largement examiné pour des applications photovoltaïques à cause de son faible coût, la forte absorbance solaire, émittance thermique faible, non-toxicité, et procédé de fabrication simple. En outre, CuO est très prometteur pour l'utilisation dans le photovoltaïque solaire en raison de son excellente stabilité, bonnes propriétés électriques, et la concentration des porteurs élevés de CuO [9].

Anandane et coll ont montré qu'on peut utiliser le CuO comme une cathode en colorant-cellules solaires (DSSCs sensibilisée) sur la base de n-TiO₂ des nanoparticules. L'oxyde de cuivre CuO synthétisés à différentes conditions de préparation dans une cellule solaire ont été soumis à mesure caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination (15 mW/cm²). Une tension en circuit ouvert (V_{co}) allant de 230 mV à 564 mV, un courant de court-circuit (I_{sc}) allant de 0.332 mA à 0.521 mA, un facteur de remplissage (FF) allant de 0,16 à 0,23, et une efficacité de conversion de puissance allant de 0,12 % à 0,29 % ont été obtenus. Pour comparaison, l'efficacité de conversion de puissance régulière de cellules solaires à l'aide d'un Pt cathode (ITO/TiO₂/dye/électrolyte/pt/OTI) dans les mêmes conditions d'éclairage était de 1,23 %, ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que celui de la CuO nano-tiges / Cu cathode.

Ce résultat indique que la préparation du CuO nano-tiges/Cu cathode devrait encore être améliorée en réduisant la résistance et les états de surface du film du CuO. Liu et coll [10] ont rapporté de meilleurs résultats pour CuO préparé sur un pur Cu par oxydation thermique dans l'air à l'application comme une cathode en TiO₂. Un plein soleil efficacité de 1,12 % avec un FF de 0,37 a été obtenu. Cette efficacité est beaucoup plus élevée que celle (0,12 - 0,29%) dans l'étude d'Anandan [11] et même plus élevé que le 0,8% de rendement avec le film du Cu₂O utilisé comme la cathode. Les auteurs ont attribué l'amélioration de l'efficacité de la surface supérieure de CuO, qui peut accroître la longueur de diffusion d'électrons et de l'adsorption du colorant.

En plus de son utilisation comme cathode, CuO peuvent également agir comme de type p, couche de métal-oxyde avec n-ZnO pour former une barrière pour contrôler la dynamique de recombinaison de charge et améliorer les performances de ZnO. Raksa et al [12] ont examiné les effets des couches de CuO comme couches barrières sur la puissance de conversion caractéristiques de ZnO avec différents photo-électrodes. La poudre CuO, nano-fil, et film ont été utilisés comme une couche sur le haut de ZnO couche pour former une couche de blocage. Un schéma de la structure d'une cellule solaire fabriqué est illustré en Figure I.2. Les auteurs ont trouvé que ZnO et le CuO film a une densité de courant supérieure et une meilleure efficacité de conversion de puissance que ceux sans les films de CuO. Ces caractéristiques indiquent que CuO peut empêcher les électrons de reculer ou inverser le transfert du courant. Sahay et al [13] ont rapporté aussi une étude similaire à l'aide de CuO nano fibres en tant que barrière pour ZnO basée sur une augmentation de 25 % de la densité de courant a été observée avec l'utilisation de CuO.

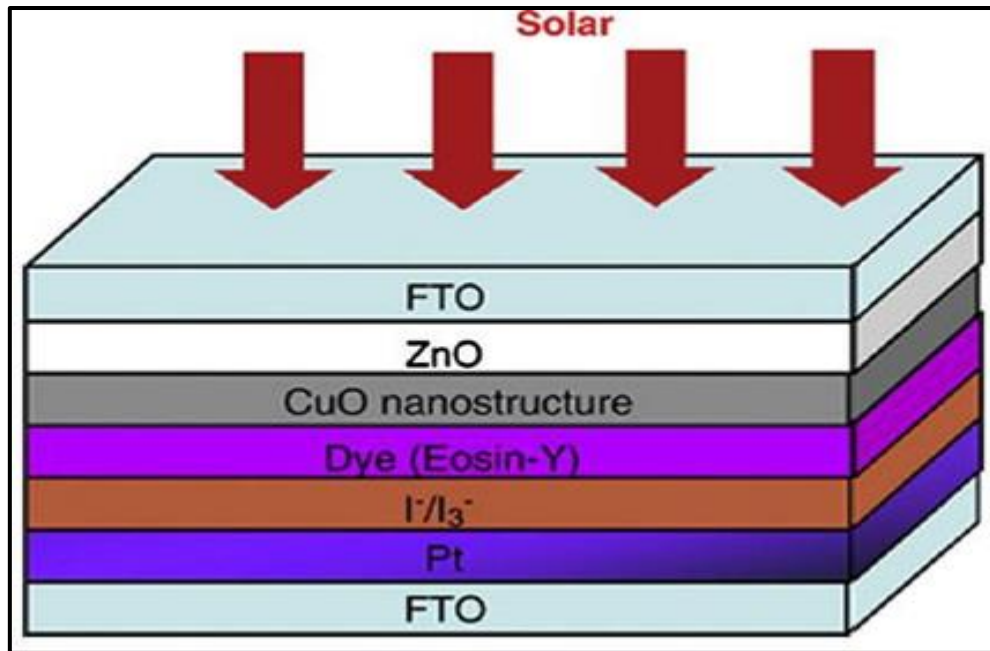


FIGURE I.1: Schéma de la photo-électrode pour utilisant la couche ZnO/CuO

I.3.2 Application Dans Les Capteurs De Gaz:

Les nanostructures du CuO ont été largement étudiées comme de bons candidats pour les applications de détection. Les capteurs de gaz basés sur CuO étaient exploités en mesurant la résistance des changements lorsqu'ils sont exposés à la réduction ou à gaz comburants [14].

Une température de fonctionnement appropriée est essentielle à la capacité de détection de gaz parce qu'il améliore la sensibilité et réduit la réponse et le temps de récupération [15].

Revêtement de catalyseurs de métaux nobles, comme Ag, Au, Pd et Pt, sur la surface des nanostructures de CuO amélioreront leurs propriétés de détection parce qu'ils peuvent agir comme sites d'adsorption d'analyte ou comme catalyseur de surface [16].

Liao et al [17] ont testé les propriétés de détection d'un seul nano-fil de CuO synthétisée par l'oxydation thermique. Les nano-fils de CuO ont été retirés du substrat par l'émission d'ultrasons, puis dispersés dans l'éthanol. Un seul capteur de nano-fils de CuO présenté la sélectivité de CO plutôt que d'autres gaz testé (Figure I.2).

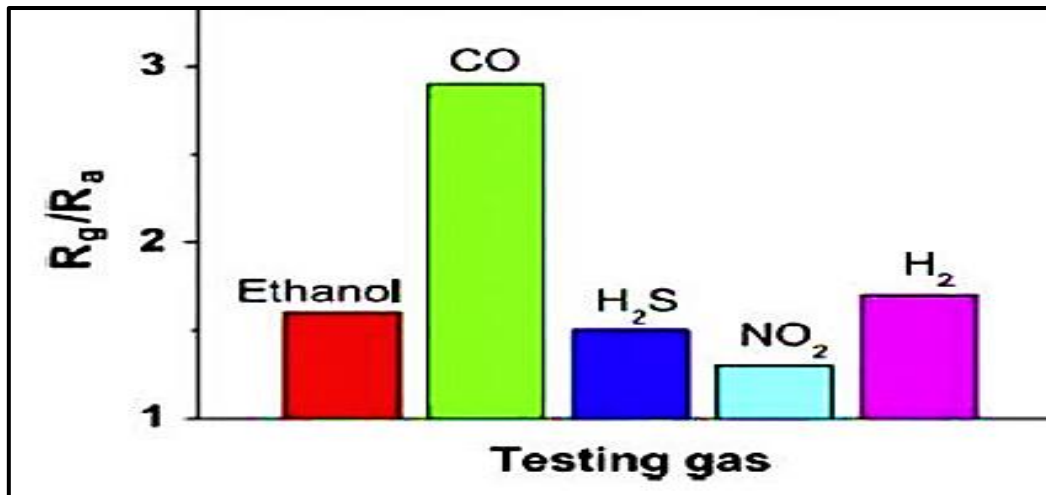


FIGURE I.2: Réponse d'un seul capteur de nano fil **CuO** pour différents gaz avec une concentration fixe de **500ppm**

Le capteur a plus haute sensibilité à 200 °C avec un temps de réponse inférieur à 10s lorsqu'ils sont exposés à du gaz CO. Aslani et Oroojpour [18] ont rapporté la morphologie du gaz CO dépendant de capteurs basés sur différents CuO. Leurs tests de sensibilité à l'égard des gaz a suggéré que la nanostructure du CuO, surtout la morphologie de type Cloud, sont extrêmement sensibles aux performances de détection améliorée CO. Hsueh et al [19] ont développé un capteur d'humidité basé sur CuO nano-fils déposés sur un substrat de verre. Les processus de fabrication sont indiqués sur la figure I.3.

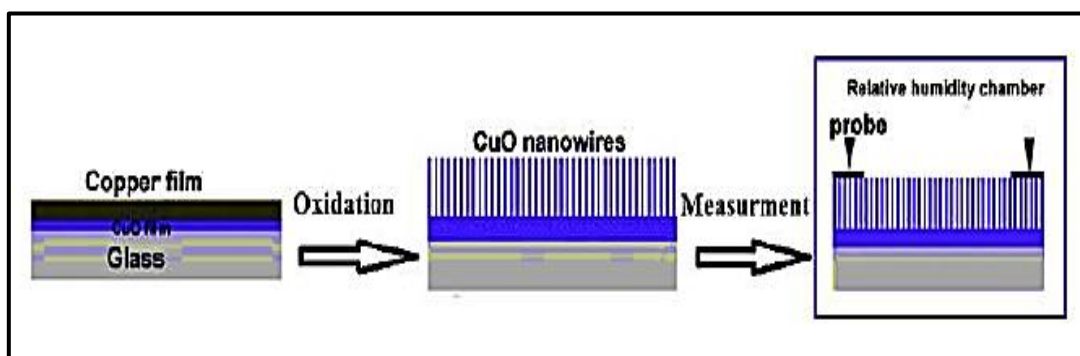


FIGURE I.3: Schéma du capteur d'humidité nano-fil CuO

I.3.3 Application Dans La Photo-catalyse:

Colorants organiques, qui sont largement utilisés dans divers procédés industriels, font partie intégrante des eaux usées industrielles. Ils ont été un sujet de préoccupation dans le monde entier en raison de la toxicité potentielle et la visibilité du colorant dans l'eau de surface. De nombreux processus et méthodologies ont été élaborées pour les colorants déposés des eaux usées [20]. L'utilisation de l'énergie solaire UV et la lumière visible pour la dégradation de polluants organiques diverses à l'aide de catalyseurs à semi-conducteurs (Figure (I.4)), a particulièrement attiré l'attention parce qu'il a été utilisé avec succès pour traiter un large éventail de substances toxiques et les polluants organiques [21].

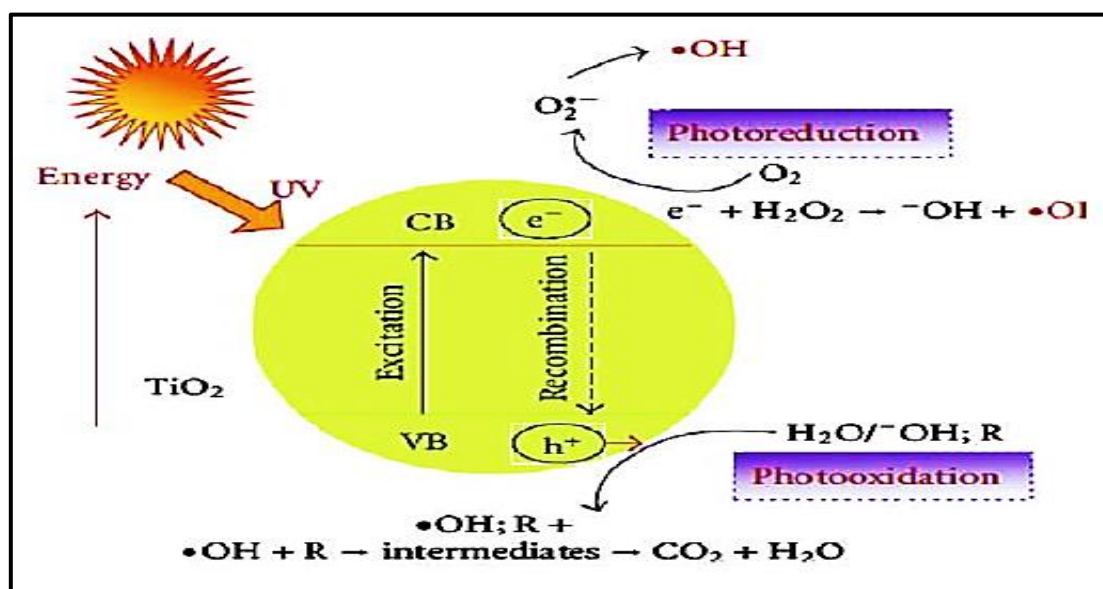


FIGURE I.4: Schéma du principe de la photocatalyse

Une variété de catalyseurs de semi-conducteurs, tels que TiO_2 [22], ZnO [23], Fe_2O_3 [24], et CuO [25], sont utilisés comme photo-catalyses pour dégrader les polluants organiques. CuO est un candidat prometteur en raison de son coût relativement faible. Pour renforcer la capacité de CuO de photo-catalytique de la dégradation des polluants organiques, H_2O_2 est souvent ajouté car sa structure électronique, joue un rôle important dans le processus photo-catalytiques. Miyauchi et al [26] s'est avéré que, en l'absence d' H_2O_2 , le photo-catalyseur du

CuO n'est pas efficace pour dégrader les polluants organiques en raison de son incapacité de produire une bonne quantité de radicaux OH, qui ont une forte capacité oxydative et provoquent l'oxydation destructive du colorant organique.

RÉFÉRENCE CHAPITRE I

REFERENCE CHAPITRE I:

- [1] R. Kandel, Y. Fouquart, thèse de doctorat, Etude et Réalisation par voie Sol- Gel des couches minces pour l'optique et l'optoélectronique.
- [2] A. Martin, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009, 17,320, thèse de doctorat, Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces pour l'optique et l'optoélectronique.
- [3] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, 2009.
- [4] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [5] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [6] Dossier de presse: Nano-biotechnologies- Nano-médecine: quels espoirs, quelles limites? CEA, Saclay (2007).
- [7] B. Himmetoglu, R. Wentzcovitch, M. Cococcioni. First-principles study of electronic and structural properties of CuO. Phys Rev B, 84, 1–8, 2011.
- [8] D. Tahir, S. Tougaard. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. J Phys: Condens Matter, 4:175002, 2012.
- [9] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. Appl Surf Sci 2009, 255, 9474–9479.
- [10] Y. Liu, L. Liao, J. Li, C. Pan. From copper nano-crystalline to CuO nano-needle array: synthesis, growth mechanism, and properties. J Phys Chem C, 2007, 111, 5050–5056.
- [11] S. Anandan, X. Wen, S. Yang. Room temperature growth of CuO nano-rod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells. Mater Chem Phys. 2005, 93, 35–40.

RÉFÉRENCE CHAPITRE I

- [12] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon, S. Choopun. Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 4741–4744.
- [13] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, V. Thavasi, SG. Mhaisalkar, S. Ramakrishna. Synthesis and characterization of CuO nano-fibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photo-catalyst in organic dye degradation. *J Solid State Chem*, 2012, 186, 261–267.
- [14] BJ. Hansen, N. Kouklin, G. Lu, I-K. Lin, J. Chen, X. Zhang. Transport, analyte detection, and opto-electronic response of p-type CuO nanowires. *J Phys Chem C*, 2010, 114, 2440–2447.
- [15] G. Zhu, H. Xu, Y. Xiao, Y. Liu, A. Yuan, X. Shen. Facile fabrication and enhanced sensing properties of hierarchically porous CuO architectures. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012, 4, 744–751.
- [16] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee. H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nano-rods. *Sensor Actuat B: Chem*, 2012, 161, 594–599.
- [17] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, QL. Bao, T. Wul. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nano-technology* 2009.
- [18] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 2011, 406, 144–149.
- [19] HT. Hsueh, TJ. Hsueh, SJ. Chang, FY. Hung, TY. Tsai, WY. Weng. CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *Sensor Actuat B: Chem*, 2011, 156, 906–911.
- [20] MN. Chong, B. Jin, CWK. Chow, C. Saint. Recent developments in photo-catalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 2010, 44, 2997–3027.

RÉFÉRENCE CHAPITRE I

- [21] S. Ahmed, M. Rasul, WN. Martens, R. Brown, M. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 2010, 261, 3–18.
- [22] YN. Tan, CL. Wong, AR. Mohamed. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants. *ISRN Mater Sci*, 2011.
- [23] Y. Zhang, MK. Ram, EK. Stefanakos, DY. Goswami. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J Nanomater* 2012.
- [24] NY. Tan, CL. Wong, AR. Mohamed. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants. *ISRN Mater Sci*, 2011.
- [25] J. Liu, J. Jin, Z. Deng, S. Huang, Z. Hu, L. Wangl. Tailoring CuO nano-structures for enhanced photo-catalytic property. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 384,1–9.
- [26] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. Photo-catalysis and photo-induced hydrophobicity of various metal oxide thin films. *Chem Mater*, 2002, 14, 2812–2816.

 **CHAPITRE II:**

**METHODES
D'ELABORATION ET DE
CARACTERISATION
DES COUCHES MINCES
DE CuO**

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces de CuO

II.1 Techniques De Dépôt Des Couches Minces:

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut exister plusieurs méthodes valables, et le choix parmi celles-ci peut dépendre des problèmes de compatibilité (possibilité de chauffer ou non, le substrat, nature des couches sous-jacentes déjà déposées), ainsi que des coûts de dépôt et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température.

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Déposition (l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique (Sputtering)). Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont: le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Déposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) tandis que les méthodes de spray pyrolyse sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs.

Les principales méthodes disponibles sont [1]:

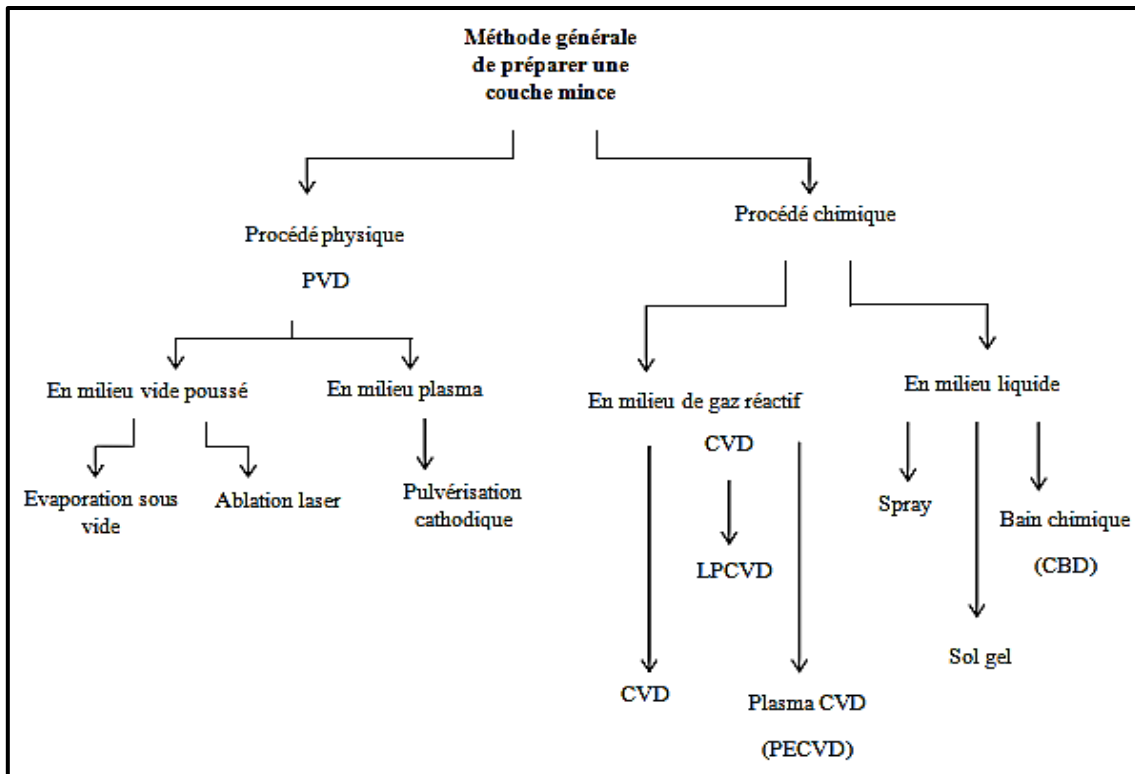


FIGURE II.1: Classification des procédés de dépôt de couches minces

II.1.1 Les Méthodes De Dépôt Physique:

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation thermique sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

1. La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
2. Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
3. Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

II.1.1.1 Pulvérisation Cathodique "Sputtering":

La technique de pulvérisation cathodique est utilisée pour le dépôt de tous les matériaux soit conducteurs, semi-conducteurs ou isolants (pulvérisation RF). Dans cette technique on peut utiliser une cible, pulvérisation mono-cible, ou des cibles, pulvérisation multi-cible, qui joue le rôle de la cathode qui contient le matériau ou les composés à déposer.

Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui provoque l'ionisation du gaz inerte de décharge, généralement l'argon. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon et donc des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont créés. Ces électrons secondaires vont subir des chocs avec d'autres atomes d'argon, créant de nouveaux ions et des électrons qui créent ainsi un plasma. Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, créés par bombardement de celle-ci par les ions de plasma accélérés du fait de la décharge électrique. L'éjection d'atomes de la cible est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Dans le cas particulier de la formation du CuO , nous utilisons une cible du cuivre Cu , et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au cuivre pour former des molécules de CuO . Les ions argon sont les seuls qui ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir arracher et pulvériser des atomes ou des particules de la cible. Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec les particules du plasma et donc sont diffusés dans toutes les directions avant de venir se déposer sur le substrat à recouvrir placée en face de la cible [2].

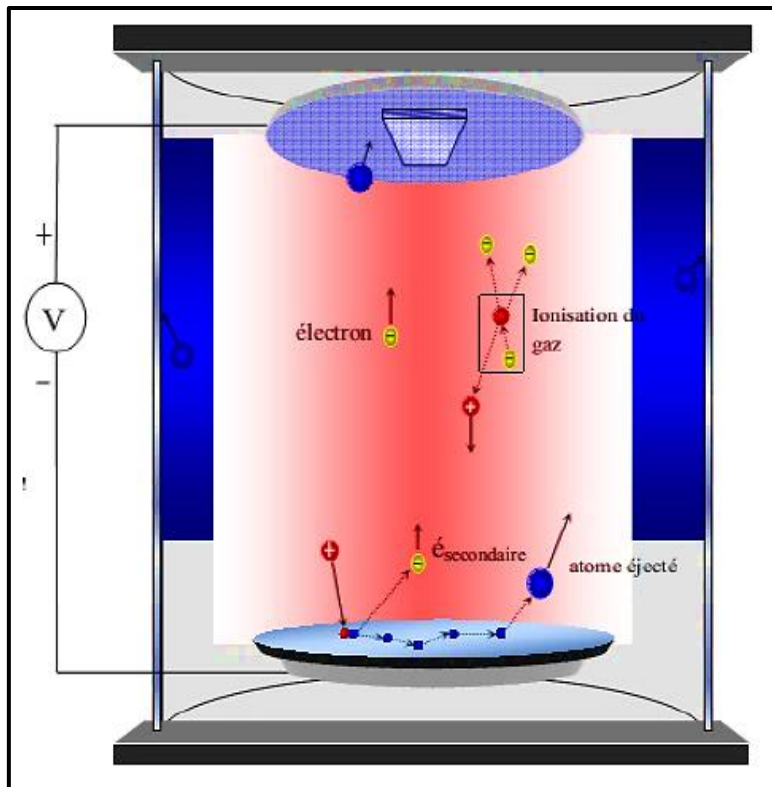


FIGURE II.2: Principe de pulvérisation Cathodique

II.1.1.2 Evaporation Thermique:

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (dans notre cas le cuivre). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

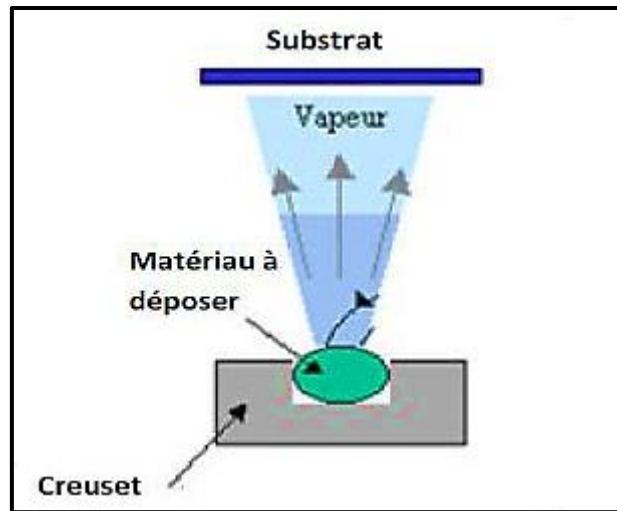


FIGURE II.3: Principe de l'évaporation thermique

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [3].

II.1.1.3 Ablation Laser:

L'ablation laser ou la PLD pour (Pulsed Laser Déposition) est une méthode de dépôt de couches minces, alternative aux méthodes de dépôt par évaporation et pulvérisation cathodique. Elle consiste à diriger un faisceau laser impulsionnel, les impulsions sont de courtes durée de l'ordre de la nanoseconde (10^{-9} sec) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques

centaines de femto secondes (UV et non IR, pour empêcher de surchauffer le matériau), sur une cible rotative placée dans une enceinte sous ultravide. Les impulsions du laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma (appelée aussi panache). Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis. Les nanostructures sont obtenues grâce à la condensation du matériau issu.

Cette méthode peut être utilisée afin de déposer des nano-fils de cuivre, elle permet le transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat, ce qui permet d'obtenir des nano-fils cristallins [4].

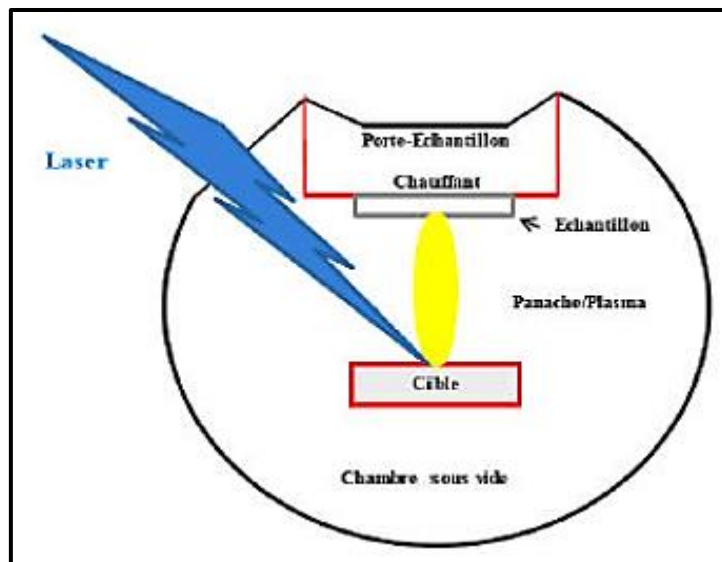


FIGURE II.4: Présentation schématique de l'ablation laser

II.1.2 Les Méthodes De Dépôt Chimiques:

II.1.2.1 Dépôt Chimique En Phase Vapeur (CVD):

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats. La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de

chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Déposition) [5]; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- L'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition (PECVD) [5] ou Plasma Assisted Chemical Vapor Déposition (PACVD) [5].
- L'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones – le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD [6]:

- a.** A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b.** A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure.

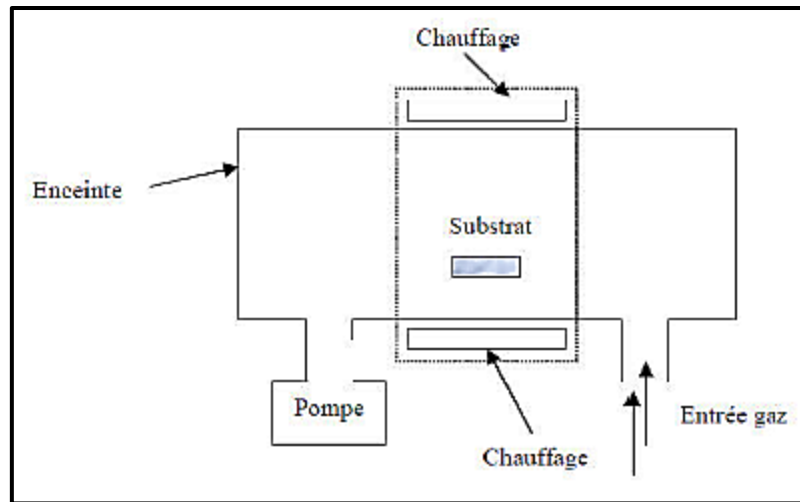


FIGURE II.5: Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud)

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures. Cette technique utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux: conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000 °C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C Cependant ce procédé reste onéreux.

II.1.2.2 Sol-Gel:

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation a fin de rigidifier une structure en trois dimensions appelé gel [7].

Le Sol-Gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme des couches minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse

température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, etc.) et les métal-organiques (al oxydes, acétates, etc.).

Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former une couche (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" [8] et le "dip-coating" [9] (Figure (II.6)).

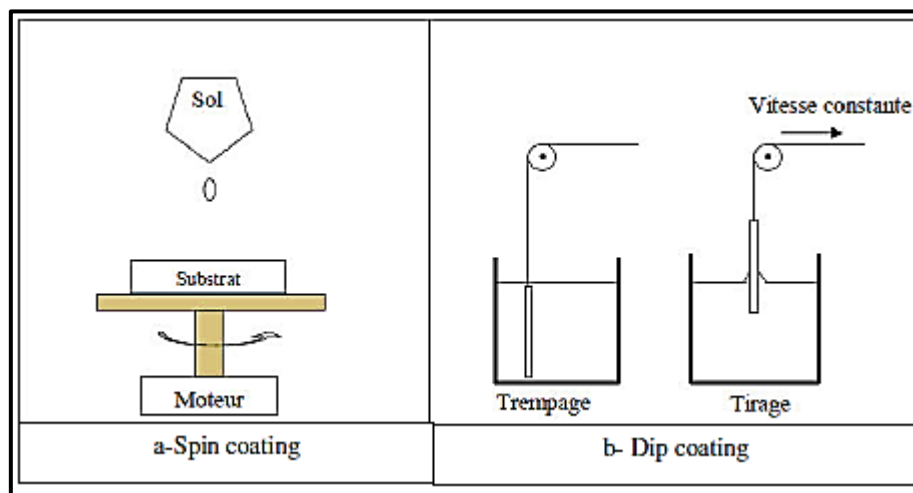


FIGURE II.6: Schéma de principe de sol-gel: (a) spin-coating, (b) dip-coating

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

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

II.1.2.3 Bain Chimique (CBD):

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Déposition: CBD) [10], se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

II.1.2.4 Spray Pyrolyse:

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autre technique de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les couts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe qu'elle composition, et elle ne nécessite pas des substrats ou des produits chimique de haute qualité.

« Spray Pyrolyse »: est le nom le plus courant donné à cette technique. Il est composé de spray et pyrolyse:

Spray: est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par une pulvérisation.

Pyrolyse: vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction

chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte) ou bien dans une chambre de réaction (sous un vide d'environ 50 Torr.

La figure (II.7): représente le schéma du système spray pyrolyse. Le processus de cette technique est le suivant:

- Le substrat est placé sur une plaquette régulée en température.
- Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées.
- Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygéné pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas des autres composés.
- La solution spray actionnée par le gaz porteur arrive vers l'atomiseur et se projette sur le substrat.
- La température du substrat est mesurée par un thermocouple.

La plage de mesure de la température est située entre 300 °C et 600 °C.

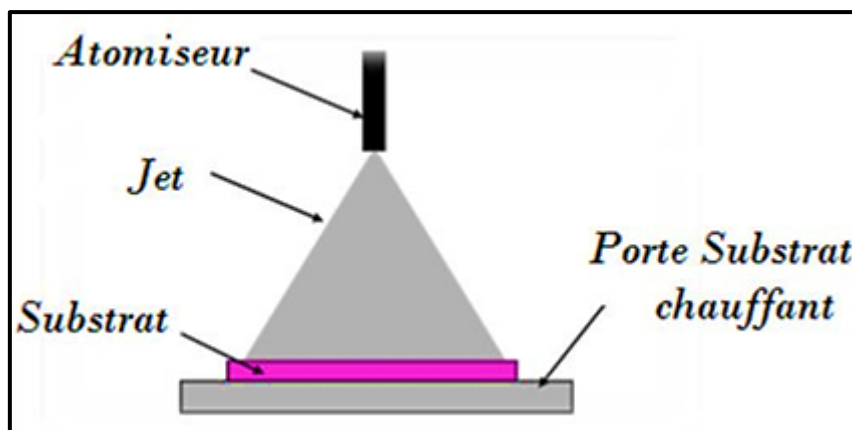


FIGURE II.7: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [10]

En effet, le dépôt de couches minces par spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (voir la figure). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique.

Les paramètres de dépôt influençant les propriétés des couches minces:

- ♦ La température de substrat.
- ♦ La solution du précurseur: le solvant, le type de sol, la concentration de la solution, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur.

Il y'a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur.

La microstructure des couches minces joue un rôle important sur les propriétés optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs transparents.

II.2 Techniques De Caractérisation:

II. 2.1 Mesure De L'épaisseur Par Le Profilo-Mètre:

L'épaisseur de nos couches est mesurée à l'aide d'un profilo-mètre de surface à palpeur mécanique.

Les mesures sont faites électro-mécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous de la pointe (figure II.8). Le plateau de haute précision déplace l'échantillon au-dessous la pointe avec une vitesse et une longueur de scanne programmées. Quand le plateau déplace l'échantillon, la pointe se déplace sur la de l'échantillon à analyser enregistrant la variation en hauteur d'où l'analyse de la marche permet de calculer l'épaisseur de la couche à mesurée.

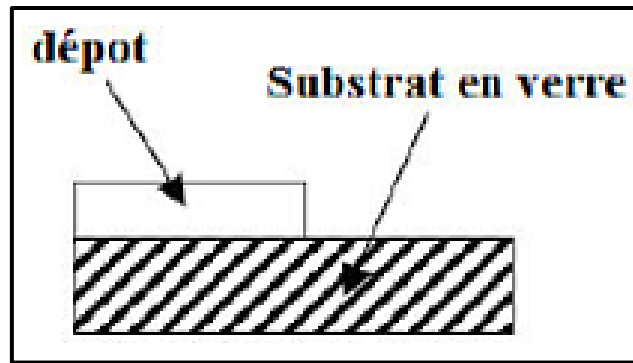


FIGURE II.8: Différence de hauteur pour la mesure de l'épaisseur par profilomètre de surface.

II.2.2 Caractérisation Electrique (Méthode De Quatre Points):

Nous allons étudier les propriétés électriques de nos couches à l'aide d'une technique, qui est la méthode de quatre points.

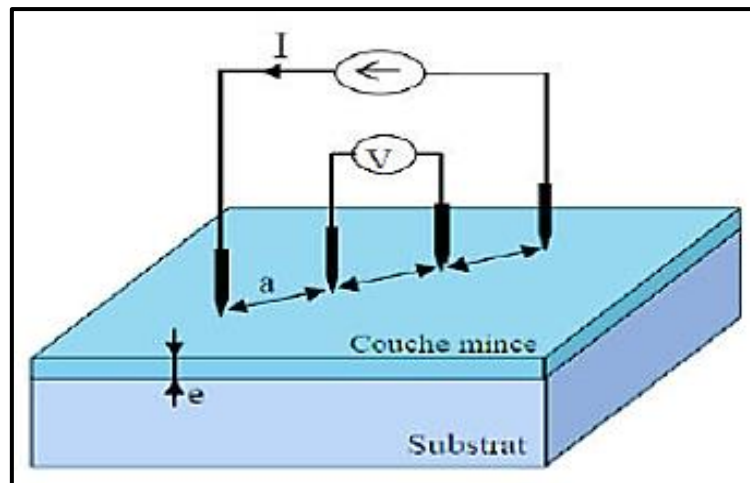


FIGURE II.9: Schéma d'un dispositif quatre points

La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension V est mesurée aux bornes des deux points intérieurs. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, les dimensions latérales peuvent être considérées

comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donné par:

$$\rho = \frac{V}{I} K d \Rightarrow \rho = R_s d \quad \text{II.1}$$

Où:

ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur de la couche

On note que:

$$K = \frac{\ln 2}{\pi} \quad \text{II.2}$$

Le rapport ρ / d caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en $\Omega/\mu\text{m}$.

Aussi la conductivité σ est donnée par:

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{II.3}$$

Où:

q : la charge électrique élémentaire de l'électron.

n_v : la densité de porteurs de charge en cm^{-3} .

μ : la mobilité de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'inverse de la résistivité est la conductivité σ .

II.2.3 Caractérisation Optique:

II.2.3.1 Par Spectrophotométrie UV-Visible:

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et

des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350nm.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales: La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure. C'est un enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.10.

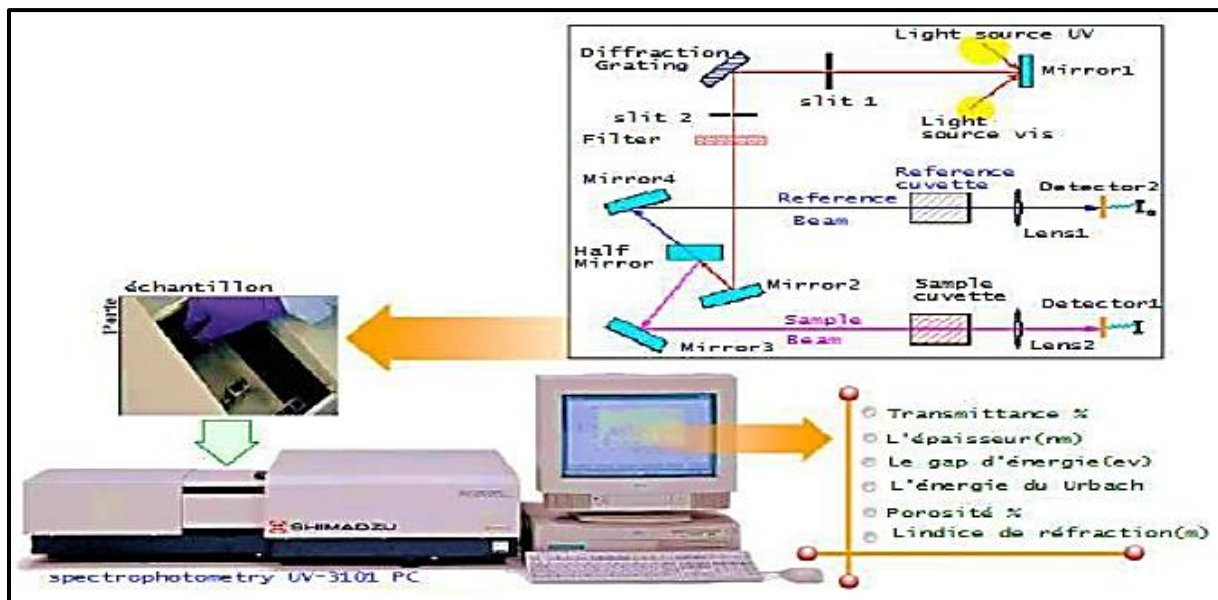


FIGURE II.10: Le principe de fonctionnement d'UV-Visible

L'évolution du coefficient d'absorption α , met en œuvre différentes transitions électroniques en fonction de l'énergie des photons:

- Des transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence
- Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence bande de conduction ou bande de valence queue de la bande de conduction), Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption.

II.2.3.1.1 Energie De Gap:

La largeur de la bande interdite dans le cas d'un semi-conducteur à gap directe tel que l'oxyde du cuivre CuO est donné par la relation suivante [11, 12]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A. (h\nu - E_g) \quad \text{II.4}$$

Où:

A: Une constante qui caractérise le degré de désordre dans une structure amorphe.

α : Le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde).

E_g : Le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie d'un photon.

L'énergie de gap peut être calculer en traçant la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon E exprimé en eV, par interpolation linéaire et pour une valeur de $(\alpha h\nu)^2=0$, cette énergie sera déduite.

On note aussi que le coefficient d'absorption α pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission, en utilisant la relation suivante de Lambert-Beer [13]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II.5}$$

D'où le coefficient d'absorption sera donné par:

$$a = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad \text{II.6}$$

REFERENCE CHAPITRE II:

- [1] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparé par bain chimique (CBD), Mémoire de magister, Université Constantine, 2009.
- [2] Z. Sofiani, Contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [3] M. Khechba, Caractérisation de la réaction inter-faciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, Mémoire de magister, Université Constantine, 2008.
- [4] P. Schaaf Prog. Mater Sci-47, p1-161, 2002.
- [5] J. Lu, Z. Ye, J. H. Huang, L. Wang, B. Zhao, App. Surf. Sci, 207, 2003, 295.
- [6] S.J. Baik, J.H. Honk, C. H. Lee, W. Y. Cho, K.S. Lim. Appl. Phys. Lett, 70, 1997.
- [7] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski., Electrochimical Acta. 41, 1287-1293, 1996.
- [8] H. Barkahoum. Etude des propriétés optiques des nano-cristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2006.
- [9] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., J. Phys. Chem. B 102, 6049-6055,1998.
- [10] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [11] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086,1992.
- [12] M. Rami, E. Benamar, M. Fahoume, F. Chraïbi, A. Ennaoui, Solid State Sciences t1, 179,1999.
- [13] M.Audronis, S.J.Hinder, P.Mack, V.Bellido-Gonzalez, D.Bussey, A.Matthews, M.A.Baker, Thin Solid Films 520, 1564, 2011



CHAPITRE III :

PROCÉDURES

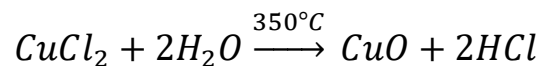
EXPÉRIMENTALES

ET RÉSULTATS

CHAPITRE III: PROCEDURES EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Le but de notre travail c'est l'étude de l'influence du nombre de spray sur les propriétés optique et électriques des couches minces du CuO obtenus par spray pyrolyse.

Les films du CuO sont obtenus en utilisant la solution du chlorure du cuivre CuCl_2 diluée dans $2\text{H}_2\text{O}$ avec une molarité de 0.1 M et élaborés à l'aide du spray pneumatique, le nombre de spray varie entre 25 et 150 spray avec un pas de 25 spray sur un substrat de verre de dimension de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ maintenu à une température de $350\text{ }^\circ\text{C}$ selon la réaction chimique suivante:



III.1 Procédure Expérimentale:

III.1.1 Préparation De L'échantillon:

Avant de commencer notre dépôt, notre échantillon de verre sera préparé comme suit :

- ♦ Nettoyage avec de l'alcool.
- ♦ Rinçage avec l'eau distillé.
- ♦ Et séchage.

L'échantillon préparé est enfin prêt pour le dépôt.



FIGURE III.1: Préparation des échantillons

III.1.2 Dépôt De Couches Minces Avec Spray Pneumatique:

Dans le cadre de ce travail, nous avons déposé des couches minces CuO par la méthode spray en mode discontinu sur des substrats en verre nettoyés. Un montage de cette technique a été réalisé au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda. Le dispositif utilisé est très simple, il est constitué de:

1. Un pulvérisateur manuel, dans lequel, nous avons mis la solution de dépôt.
2. Un pulvérisateur fixé à une distance de 20 cm du substrat. Le bec du pulvérisateur est orienté perpendiculairement vers le substrat.
3. Un chauffage par effet joule: dans le but d'évaporer les éléments volatiles se trouvant dans la solution aqueuse.
4. Un thermomètre digital: il affiche la température du porte substrat chauffé à partir d'un thermocouple posé à sa surface.



FIGURE III.2: Montage réel du spray pyrolyse monté au laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda.

Pour l'obtention de film de CuO, nous avons pulvérisé une solution du chlorure du cuivre de molarité de 0.1 M sur un substrat en verre. Le tableau suivant regroupe les paramètres utilisés lors du dépôt:

TABLEAU III.1: Conditions expérimentales d'élaborations des couches de CuO

Solution précurseur	(CuCl ₂ , H ₂ O)
La molarité de solution	0.1 mol/l
Substrat	Verre
Température du substrat	350 ⁰ ± 5°C
La distance bec-substrat	25 cm
L'angle bec-substrat	45°
Temps de chaque spray	1s
Temps entre deux sprays	1s
Nombre de spray	25, 50, 75, 100, 125,150

III.2 Identification Des Couches Déposées:

Les diffractogrammes des couches minces préparées par pulvérisation de 0.1 M du chlorure de cuivre en fonction de nombre de spray sont présentés dans la figure III.3. D'après la fiche JCPDS n° 45-0937, toutes les couches déposées montre la structure monoclinique d'oxyde de cuivre CuO. Dans l'ensemble des films, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle, mais plutôt deux directions: (002) et (111) avec des intensités variables.

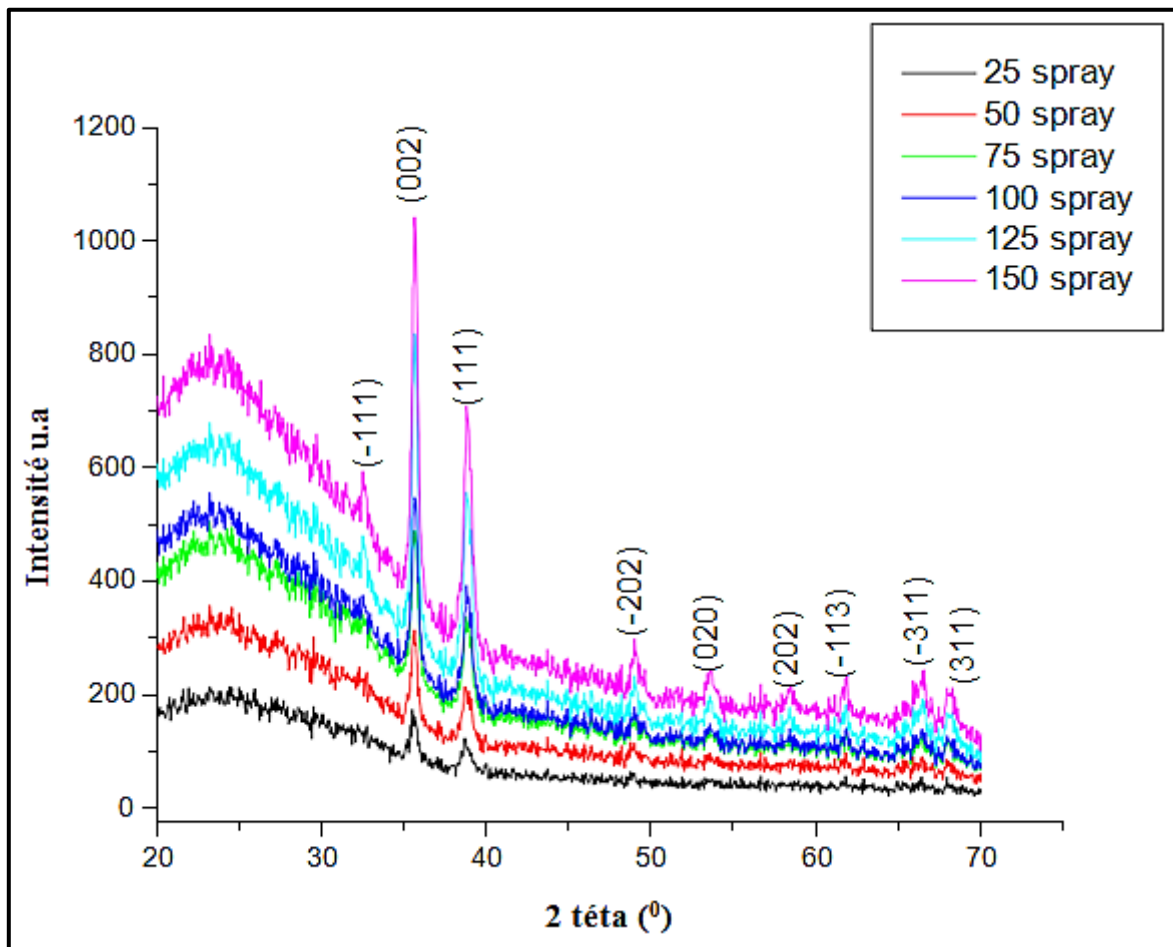


FIGURE III.3: Diafractogrammes des couches de CuO.

III.3 Mesure De L'épaisseur:

La figure III.4 montre la variation des épaisseurs de nos films qui ont été mesuré à l'aide du profilomètre Dektak 150 a palpeur mécanique.

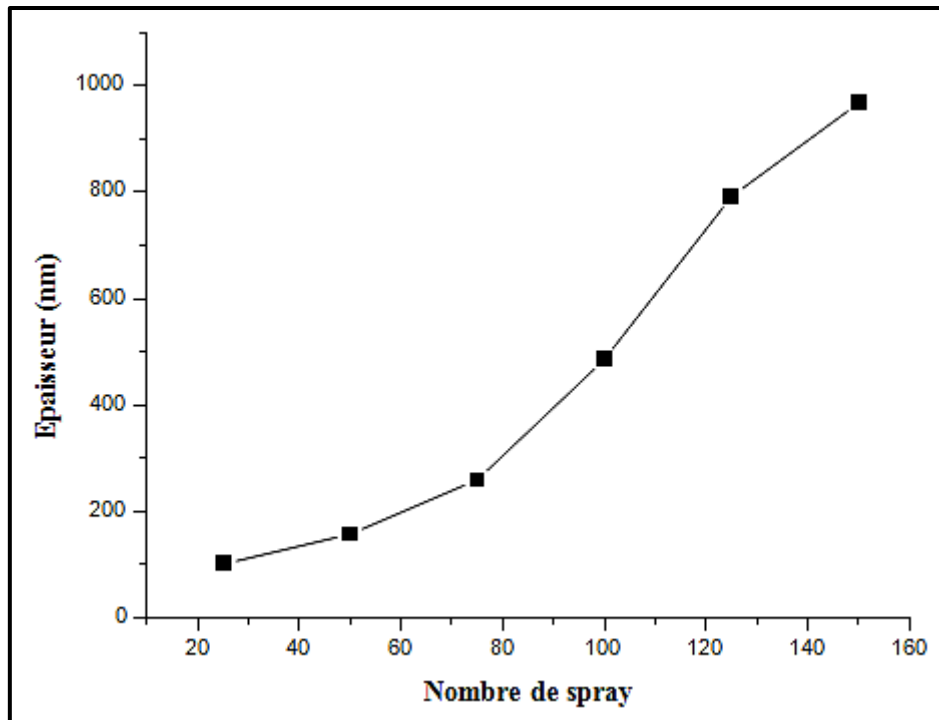


FIGURE III.4: Variation de l'épaisseur avec la variation du nombre de spray

Notre épaisseur augmente avec le l'augmantation du nombre de spray , avec une vitesse de début du dépôt de 3.16 nm /spray, et puis avec une vitesse de 10.33 nm/spray entre le nombre de spray de 75 et 125 spray et finalement avec une vitesse de 7 nm / spray entre 125 et 150 spray. cela peut être expliquée avec les paramètres de dépôt (vitesse, nombre de spray et température du substrat), que nos couches se fait d'une manière uniforme l'une au dessus de l'autre donc en augmentant le nombre de spray, le taux de couches augmente et cela conduit à une augmentation des épaisseurs.

III.4 Caractérisation Électrique:

Les propriétés électriques des couches minces sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs à gaz. Parmi les propriétés électrique la résistivité est l'un des paramètre important.

Pour connaître la résistivité électrique des couches minces que nous avons déposées par spray, nous avons utilisé un dispositif de mesure par quatre points, modèle JANDEL relié à une source mètre Keithley 2400 (Figure (III.5)).



FIGURE III.5: Photo réelle de la source mètre Keithley 2400

A partir de la relation II.1, on calcule la résistivité et la conductivité, les résultats sont montrés sur la figure III.6.

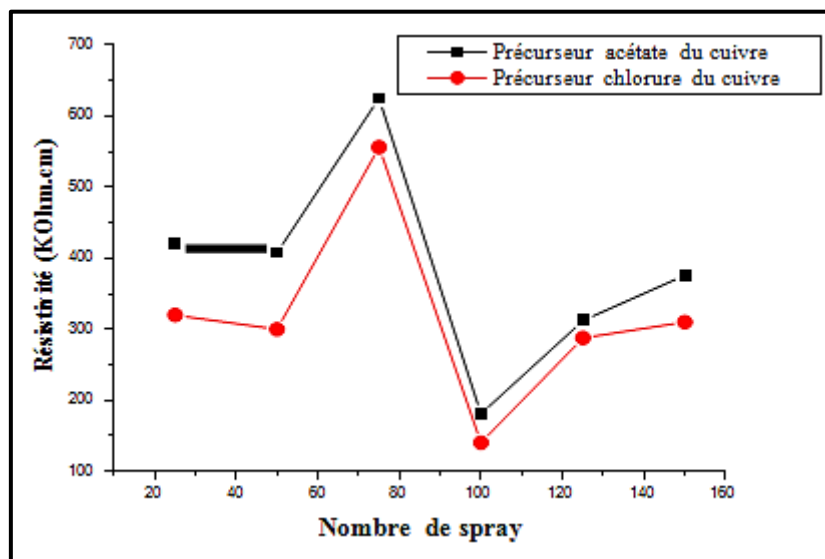


FIGURE III.6: Variation de la résistivité en fonction du nombre de spray pour les deux précurseurs: acétate du cuivre et chlorure du cuivre.

On remarque que la résistivité diminue en fonction du nombre de spray et après elle augmente pour un nombre de spray de 75, la valeur minimale est enregistrée pour un nombre de spray de 100 cette valeur est moins en utilisant le précurseur du chlorure du cuivre à celle

en utilisant le précurseur de l'acétate du cuivre (Figure (III.6)), cette dévaluation indique que notre matériau devient de plus en plus moins résistif et dévient plus conducteur, Ceci est dû probablement à l'augmentation des porteurs libres causé par l'augmentation du temps de spray. Nos valeurs sont mieux en comparaison avec M.L. Zeggar et al ont trouvé pour un débit de 30 ml/H, température du substrat 350 °C et pour un temps de 20 minutes une conductivité de $1.03 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ donc une amélioration remarquable dans les propriétés électriques de nos films de CuO. Au-dessus de 100 sprays, la résistivité électrique augmente pour les deux solutions utilisées.

III.5 Caractérisation Optique Par UV- visible:

III.5.1 Transmission:

Les spectres de transmission sont obtenus par spectrophotomètre UV – visible Shimatzu 1700 dans la plage de longueur d'onde entre 400-1000 nm. Les résultats sont montrés sur la figure III.7:

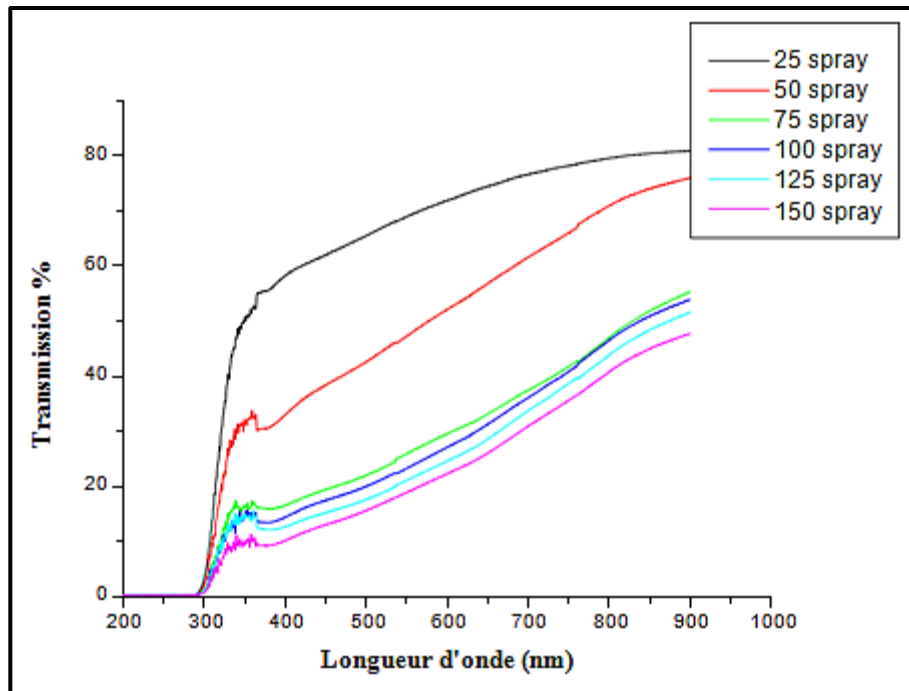


FIGURE III.7: Spectre de transmission UV- visible du CuO pour différent temps de Spray et à une température de 350 °C.

La caractérisation optique par la spectrophotométrie des couches minces de CuO a permis de constater en premier lieu que qu'il n'ya pas des figures d'interférences due à la faible épaisseur de nos couches. Dans les spectres de nos couches on distingue deux régions, une région de forte transmission compris entre 900 et 1000 nm, le facteur de transmission varie entre 80% et 40% d'où aussi on peut aussi représenter la transmission moyenne (Figure (III.8)). Et une autre région dans le visible de forte absorption à partir de laquelle le coefficient d'absorption α par la relation Lambert-Béer (équation II.5). (Figure III.9).

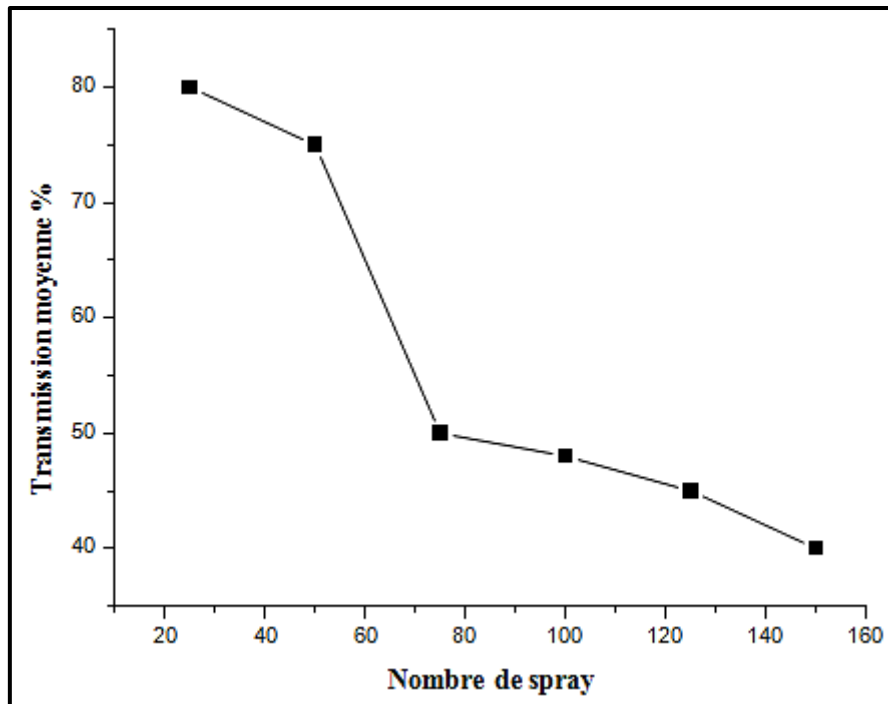


FIGURE III.8: Variation de la transmission moyenne en fonction du nombre de spray

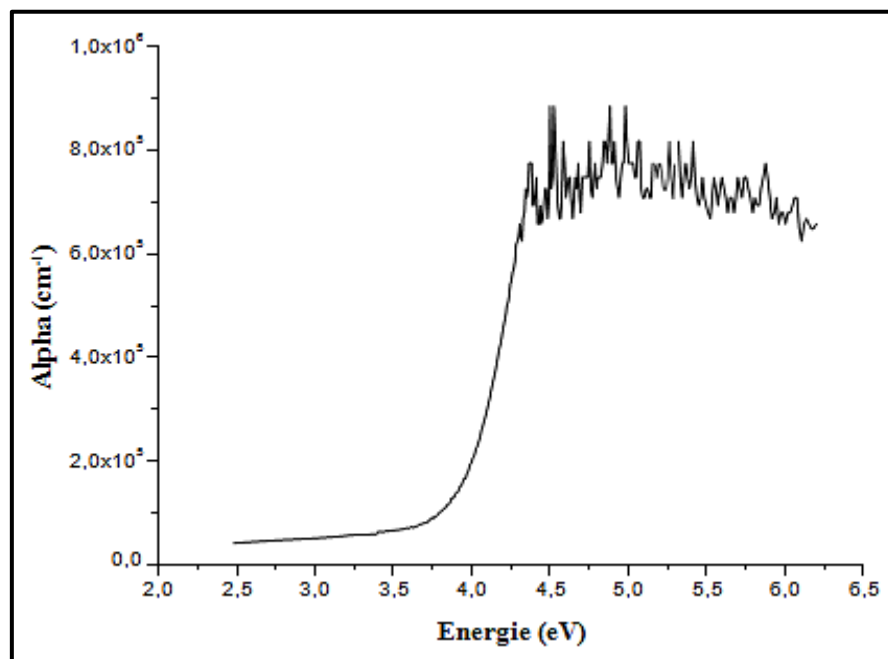


FIGURE III.9: Coefficient d'absorption pour un nombre de 25 sprays

III.5.2 Energie De Gap:

A partir de la relation II.4, on peut présenter $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, d'où l'énergie de gap est déduite par intersection de la courbe à l'axe de x.

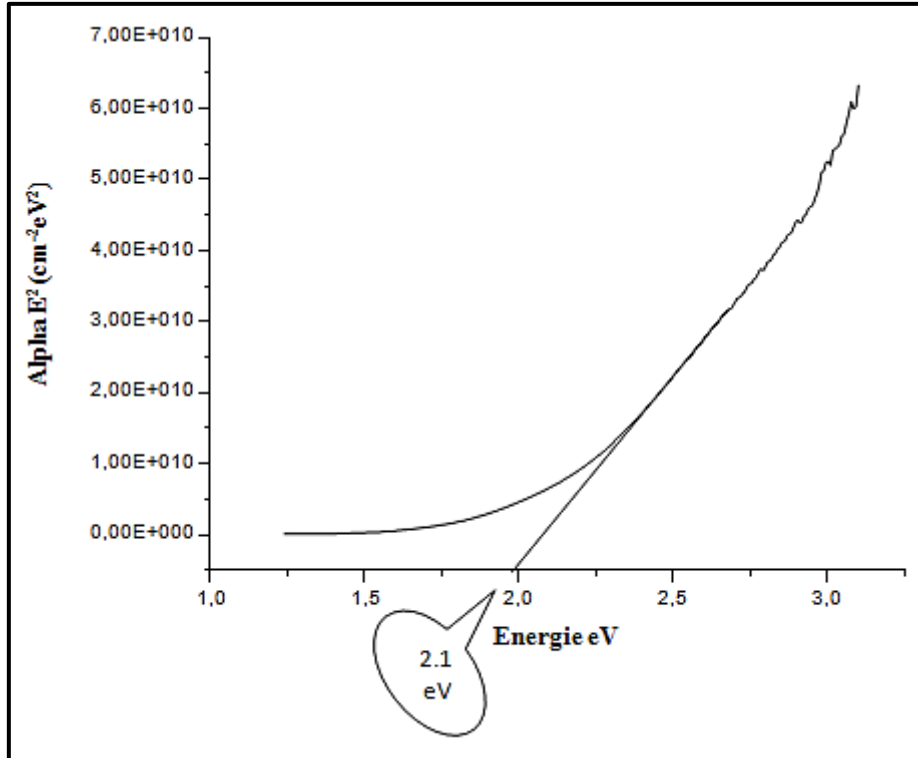


FIGURE III.10: Variation de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, pour un nombre de 100 spray utilisé pour le calcul de l'énergie de gap.

La figure III.11 représente cette variation de l'énergie de gap pour différent nombre du spray en utilisant deux précurseur: acétate du cuivre et chlorure du cuivre.

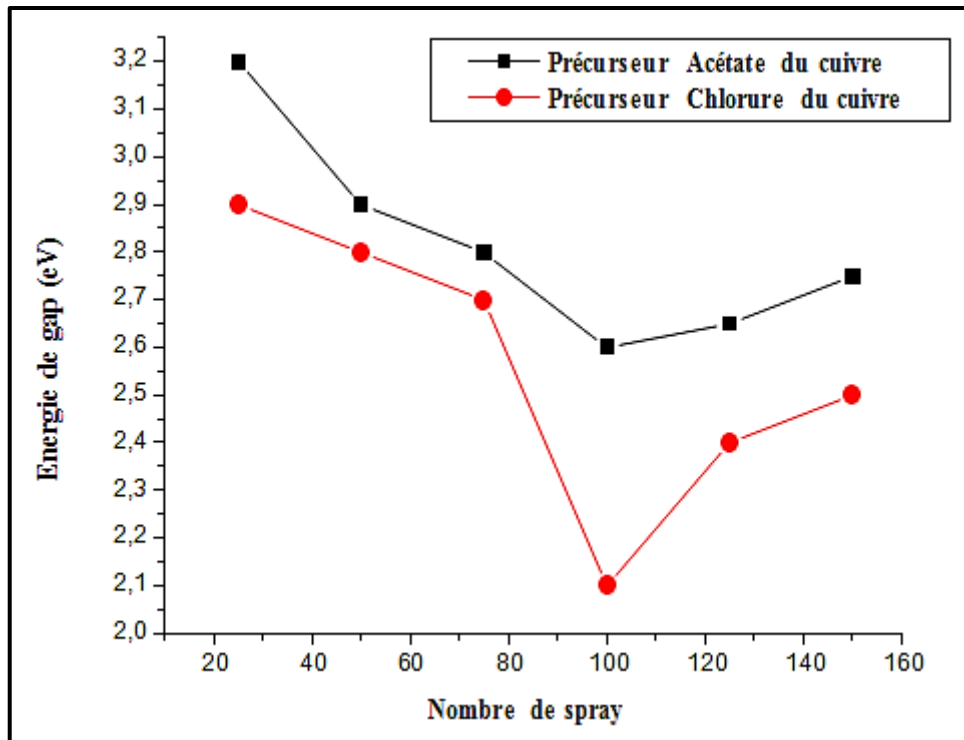


FIGURE III.11: Variation de l'énergie de gap pour différent nombre de spray et en utilisant deux précurseur: acétate du cuivre et chlorure du cuivre.

La figure (III.11), montre l'évolution du gap optique avec le nombre de spray (même allure obtenue en utilisant les deux précurseurs). Nous remarquons une diminution et une augmentation du gap optique avec l'élévation du nombre de spray jusqu'à l'obtention d'une valeur minimale de 2.1 eV en utilisant la solution du chlorure du cuivre et 2.5 eV en utilisant l'acétate du cuivre, qui correspond à un nombre de 100 sprays, cela peut être expliqué par une bonne cristallisation de notre matériau vu la faible résistivité obtenue pour ce nombre de spray et vu la faible transmittance aussi qui indique la quantité de matière déposée. Cette variation rapportée dans la littérature que des films plus cristallins admettent toujours des valeurs de gap plus faibles [2].

REFERENCES DU CHAPITRE III:

- [1] M.L.Zeggar, M.S. Aida and N.Attaf, Copper oxide thin films deposition by spray pyrolysis, Journal of New Technology JNTM, vol 4 n01, 86-88, 2014.
- [2] L Guo et al. Applied Surface Semi-conducteur 359:40, 2015.



CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrite du mémoire porte sur l'élaboration des couches minces de CuO sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse dans l'objectif d'étudier l'effet de nombre de spray sur les diverses propriétés de ces couches mince.

On a utilisé comme source du CuO le chlorure du cuivre pour déposer nos couches minces par spray pyrolyse avec l'augmentation du nombre de spray de 25 à 150 sprays avec un pas de 25 sprays, ensuite la caractérisation de leurs diverses propriétés conséquemment a rapportées les résultats suivants:

La spectroscopie UV-Visible permet l'évaluation du spectre de transmission dont la transmittance optique se progresse de 40 à 80% dans le domaine visible, l'énergie de gap diminue de 2.9 et 2,1 eV.

La méthode quatre pointes sert à calculer la résistivité électrique qui diminue de 550 KOhm.cm à 50 KOhm.cm Ω .cm avec l'accroissement du nombre de spray.

Finalement, le nombre de spray à un effet remarquable sur les différentes propriétés caractérisées de nos couche minces en CuO 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.