



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 : Matériau

Thème

**Etude structurale des couches de CuO obtenues par oxydation
du cuivre évaporé sous vide**

Présenté par :

Metatla Selma

Soutenu le :.../.../..... devant le jury composé de :

H. Sedrati	Prof.	Université de Skikda	Président
R. Djebien	MCB	Université de Skikda	Rapporteur
R. Daira	MCA	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Remercîment

Je remercie Dieu tout puissant de m' avoir donné le courage, la volonté et la patience d'achever ce travail et de m' avoir aidé à termine mes études et à m' avoir orienté sur le bon chemin ma vie.

J' adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, le Dr. H. Sedrati et le Dr. R. Daïra qui ont accepté d' évaluer ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance à ma superviseure, le Dr. Rafika Djebien, pour sa confiance, son soutien, son intérêt, ses bons conseils et ses qualités humaines. Pour tout cela, je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ces encouragements, notamment pour sa grande patience.

Je tiens également à remercier tous les professeurs du Département de Physique et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation d' un mémoire. Je tiens également à remerciements les membres de ma famille, en particulier les parents, pour leur soutien et leurs encouragements continus.

Dédicace

Louange à Dieu tout puissant, pour sa miséricorde. C'est lui qui nous a créé, c'est lui nous a donné le savoir, c'est grâce à lui que le fruit de mon travail est entre vos mains et je le dédie à :

- La plus merveilleuse de toutes les femmes au monde, celle qui m'a transmis sa générosité, à qui m'a appris à pardonner, à aimer et je donner le meilleur de Mama.
- Mon père qui m'a soutenu durant toutes mes années d'études et qui m'a appris à compter sur moi-même, qu'il me soit permis aujourd'hui de t'assurer mon profonde amour et ma grande reconnaissance ; papa, laisse-moi et témoigner ma profonde gratitude à travers ce modeste.

A mes très chers frères pour leur appui et leur encouragement.

Ames chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

Atout mes amis sans exception.

A ma fille, mon frère Razan et Noor Al-yaqin, et à Yahya, le fils de ma chère amie et camarade de classe, M.

A mon superviseur. R. Djebien.

Atout ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours scolaire a tout ceux qui m'ont encouragé pendant les moments les plus difficiles.

Résumé

Actuellement les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable dans la recherche scientifique en raison de leurs applications dans différents domaines optoélectroniques. Dans ce travail, on s'intéresse à un matériau, récemment connu dans la communauté scientifique, l'oxyde de cuivre II (CuO).

Des couches de CuO ont été élaborées par oxydation thermique à partir des couches de cuivre évaporées sous vide sur verre, dans un four à moufle à la température 300°C à l'air. Nous avons mené une étude structurale des films obtenus en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).

La diffraction X de tous les échantillons révèle existence d'une seule phase polycristalline de structure monoclinique d'orientation préférentielle suivant le plan (111) connue par CuO.

La transformation directe de Cu à CuO a été confirmée par spectroscopie Raman et FTIR.

L'évolution des paramètres et du volume élémentaire de la maille cristallographique de la phase obtenue CuO en fonction du temps de chauffage montre une influence collective des contraintes intrinsèque et thermique.

En plus, la taille des grains selon l'orientation préférentielle (111) varie entre 30.9 et 41.2 nm.

Mots clés : Couches minces, Oxydes métalliques, Semi-conducteurs type p, CuO , Evaporation à effet de Joule et DRX .

الملخص

حازت أكاسيد المعادن حاليا اهتماما كبيرا في البحث العلمي بسبب تطبيقاتها في مختلف مجالات الإلكترونيات الضوئية .

نهتم في هذا البحث بماده معروفة مؤخرا في المجتمع العلمي , وهي أكسيد النحاس الثنائي CuO .

ثم إنتاج الأفلام الدقيقة لأكسيد النحاس الثنائي (CuO) بطريقه الأكسدة الحرارية لأفلام النحاس المرسبة بتقنيه التبخير في الفراغ على مساند من الزجاج, عند درجة حرارة 300°C في الهواء .

أجرينا دراسة بنيوية للأفلام التي تم الحصول عليها باستخدام انعراج الأشعة السينية (DRX) , مطيافية رامان , مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR والمجهر الإلكتروني للمسح (SEM) .

كشفت الأشعة السينية لجميع العينات عن وجود طور وحيد يعرف ب CuO متعدد البلورات ذي البنية أحادي الميل مع اتجاه تفضيلي على طول المستوى (111) الذي صممه CuO .

ثم تأكيد التحويل المباشر من Cu إلى CuO بواسطة مطيافيه Raman و FTIR .

فسر التباين في الوسائط البلورية في التغير النسبي لحجم الخلية العنصري للشبكة البلورية للطور الناتج CuO كداله لزمن التسخين بمفعول الاجتهادات الذاتية والحرارية .

كما ان تغير حجم الحبيبات وفقا للاتجاه التفضيلي (111) يتراوح ما بين 30.9 و 41.2 نانومتر .

الكلمات المفتاحية :

الأغشية الرقيقة , أكاسيد المعادن , أشباه الموصلات من النوع , تبخر جول و DRX .

Abstract

Currently metal oxides have aroused considerable interest in scientific research due to their application in different optoelectronic fields. In this work, we are interested in a material, recently, known in the scientific community, copper II oxides (CuO).

CuO layers were produced by thermal oxidation from copper layers evaporated under vacuum on glass, in a muffle furnace at a temperature of 300 C in air.

We conducted a structural study of the obtained films using X-ray diffraction (DRX), Raman spectroscopy (FTIR) and morphological scanning electron microscopy (SEM). The X-ray diffraction of all the samples reveals the existence of a single polycrystalline phase with a monoclinic structure with a preferential orientation along the (111) plane designed by CuO.

The direct transformation of Cu to CuO has been confirmed by Raman and FTIR spectroscopy.

The evolution of the parameters and of the elementary volume of the crystallographic lattice of the CuO phase obtained as a function of the heating time shows a collective influence of the intrinsic and thermal stresses.

In addition, the size of the grains according to the preferential orientation (111) varies between 30.9 and 41.2 nm.

Keywords: Thin films, metal oxides, p-type semiconductors, CuO, joule evaporation and DRX.

Table des Matières

Introduction générale.	1
I.1 Introduction	3
I.2 Généralité	3
I.2.1 Les semi-conducteurs	3
I.2.1.1 Conduction type n	3
I.2.1.2 Conduction type p	3
I.2.2 Propriétés de couche mince	4
I.2.2.1 Définition d'une couches mince.....	4
I.2.3 Formation de couche mince	5
I.2.4 Oxydes métalliques	5
I.2.5 Oxydes transparents conducteurs (TCO)	8
I.2.6 Croissance des couches d'oxydes métalliques	8
I.2.7 Contraintes dans les oxydes métalliques en couches mince	10
I.2.7.1 Contraintes résiduelles	10
• Contraintes de croissance	10
• Contraintes thermiques	10
I.2.7.2 Contraintes extrinsèques	11
I.3 Intérêts et propriétés des oxydes de cuivre :	12
I.3.1 L'oxydation du cuivre	12
I.3.2 Croissance des oxydes de cuivre	13
I.3.3 Propriétés des oxydes de cuivre (Cu ₂ O)	14
II.3.3.1 Propriétés structurale.....	14
II.3.3.2 Propriétés électriques	15
II.3.3.3 Propriétés optiques	16
II.3.4 Applications	16
• Cellule Photovoltaïque	16
• Capteur gaz	17
I.3.3 Propriétés des oxydes de cuivre (CuO)	18
II.3.3.1 Propriétés structurale.....	18
II.3.3.2 Propriétés électriques	18
II.3.3.3 Propriétés optiques	19

II.3.4 Applications	19
• Cellule Photovoltaïque	19
• Capteur à gaz	20
II.4 Conclusion	20
Références bibliographiques	
II Procédés de synthèse et de caractérisation.....	25
II.1 Introduction.....	25
II.2 Méthodes de synthèse des couches minces	25
III.2.1 Procédés chimiques	25
II.2.1.1 Spray pyrolyse	25
II.2.1.2 Sol Gel	26
II.2.2 Procédés physiques	28
II.2.2.1 Pulvérisation cathodique.....	28
II.2.2.2 Evaporation sous vide à effet Joule	30
II.3 Synthèse et élaboration des couches d'oxydes de cuivre.....	34
II.3.1 Nettoyage du substrat.....	34
II.3.2 Elaboration de couches de cuivre par évaporation sous vide par effet de joule...34	
II.3.3 Oxydation thermique	35
II.4 Méthodes de caractérisation.....	36
II.4.1 Diffraction de rayons X (DRX)	37
II.4.1.1 Définition.....	37
II.4.1.2 Principe d'analyse	37
II.4.1.3 loi de Bragg	37
II.4.1.4 Taille des grains.....	39
II.4.1.5 Les contraintes.....	40
II.4.2 Spectroscopie Raman.....	41
II.4.2.1 Principe général.....	41
II.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	42
II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.4.4.1 Métallisation.....	48

II .4.4.2 Principe	49
II .4.4.23 Application du MEB	49
II.5 Conclusion	50

Références bibliographiques

Chapitre III

III.1 Introduction	55
III.2 Résultats de caractérisation	55
III.2.1 Diffraction x.....	55
III.2.2 Spectroscopie Raman	58
III.2.3 Spectroscopie infrarouge(FTIR).....	59
III.3 Effet du temps de chauffage sur la structure	60
III.3.1 Paramètres cristallographique	61
III.3.2 Volume élémentaire.....	62
III.3.3 Taille des cristallites des CuO	63
III.4 Etude morphologique	65
III.5 Conclusion	66
Références Bibliographiques	
Conclusion générale	70

Liste des figures

N°	Titre de figures	Page
	Partie I	
I.1	La transition directe et indirecte d'un semi-conducteur	04
I.2	Croissance d'une couche de SiO ₂ sur silicium par oxydation thermique	05
I.3	Types des oxydes métalliques	07
I.4	Enthalpies libres en fonction de la température d'oxydation	09
I.5	Enthalpies libres d'oxydes de cuivre	13
I.6	Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène(O), du cuivre(Cu) et de l'oxyde de cuivre (Cu ₂ O)	14
I.7	Schéma de la structure d'une cellule solaire (a) Hétéro jonction et (b) Homo jonction	17
I.8	Schéma montrant la structure cristalline du C _n O	18
I.9	Schéma de la structurale d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO)	20
	Parte II	
II.1	Le montage expérimental du dispositif de technique „SPRAY”	26
II.2	Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel (a) dip-coating, et (b) spin-coating	28
II.3	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	29
II.4	Schéma de principe de l'évaporation thermique sous vide	31
II.5	Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électron	32
II.6	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	33
II.7	Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur verre	36
II.8	Schéma de principe du diffractomètre	38
II.9	Principe de la loi de Bragg	39
II.10	Illustration la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons x	42
II.11	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	44
II.12	Interférogramme en sortie du détecteur	44
II.13	L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et d'électrons et l'échantillon	45

II.14	Poire de diffusion	47
II.15	Microscope Electronique à balayage	47
II.16	Schéma d'un métalliseur	48
II.17	Schéma d'un MEB	50
	Parte III	
III.1	Spectres de diffraction x de l'oxyde de cuivre obtenus par oxydation à 300°C pendant des durées de 2h,3h,4h et 6h	56
III.2	Spectre de Raman de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre	59
III.3	Spectres de FTIR de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre évaporé	60
III.4	Variation des paramètres de la maille en fonction du temps de chauffage	62
III.5	Variation de volume relatif de la cellule de la élémentaire en fonction du temps d'oxydation	63
III.6	Variation de la taille des cristallites orientées(111) en fonction de la durée d'oxydation	64
III.7	Image obtenue par MEB du système Cu-O oxyde	65

Liste de table :

N°	Titre de table	Page
	Parte I	
I.1	Types des oxydes métallique	08
I.2	Coefficients de dilatation thermique	11
I.3	Principales caractéristique cristallographiques du $Cu_2 O$	15
	Parte III	
III.1	Paramètres et volumes de la maille de CuO	61

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, les oxydes métalliques tels que : les oxydes d'Étain (SnO_2), les oxydes de Zinc (ZnO) et les oxydes de Cuivre ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) ont suscité un intérêt considérable dans la recherche scientifique en raison de leurs applications dans différents domaines optoélectroniques telles que les cellules photovoltaïques, les capteurs des gaz, anticorrosion, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie, capteur biologique, pile à combustible, etc.

Les oxydes de cuivre constituent des matériaux de choix pour le développement de cellules solaires à bas coût à base d'éléments abondants. En effet ; le cuivre qui fait partie de la famille des métaux nobles et aussi un élément de transition est utilisé dans une très large gamme d'applications électroniques en raison de sa grande conductivité électrique, son faible coût et du fait qu'il est non toxique. CuO et Cu_2O représentent les phases uniques stables thermodynamiquement résultent de l'oxydation du cuivre, ainsi qu'ils existent d'autres phases métastables à titre d'exemple : Cu_2O_3 , Cu_3O_2 et Cu_4O_3 . Ces deux oxydes présentent un caractère semi-conducteur de type p en raison de la présence de lacunes de cuivre dans leur structure cristallographique.

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'oxyde de cuivre II (CuO). Il est un des matériaux les plus attractifs pour sa large application dans divers domaines. Il possède des propriétés structurales spécifiques très connues. Le CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite comprise entre 1.3 et 2.1eV. La variation de la structure cristalline de la phase d'oxyde de cuivre : monoclinique, cubique et tétragonale confère à ce matériau une diversité dans les propriétés optoélectroniques. C'est pourquoi ce matériau a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs qui ont utilisé différentes méthodes pour sa préparation telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le sol gel, l'évaporation sous vide et la pulvérisation.

Des couches d'oxyde de cuivre CuO ont été préparées en utilisant l'oxydation thermique des couches de cuivre déposées sous vide sur verre. Cette méthode a été utilisé avec succès auparavant pour produire l'oxyde de cuivre. Notre choix de cette technique se justifie par sa simplicité de réalisation ; peu couteux et inoffensif pour l'environnement.

Notre objectif, dans ce travail, consiste à étudier les conditions optimales pour obtenir une structure cristallographique satisfaisante.

Ce travail est organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous introduisons quelques notions sur les couches minces, les semi-conducteurs, ainsi que les oxydes métalliques. Ensuite, nous donnons un aperçu général dans une certaine mesure sur la définition et les propriétés des oxydes de cuivre et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire les différentes techniques d'élaboration des couches selon le processus physique (PVD) et chimique (CVD). Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales de nos échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des couches déposées et la spectroscopie Raman pour confirmation, Microscopie électronique à balayage (M E B) et l'absorption dans le domaine de l'infrarouge(FTIR).

Le troisième chapitre présente la discussion des résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation des couches mince d'oxyde obtenu CuO.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui permet de faire la synthèse des résultats obtenus.

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous discutons de certains concepts tels que les semi-conducteurs, et le couches mince, l'oxyde métallique. Nous intéressons à notre étude sur l'oxyde de cuivre et ses propriétés.

I.2.Généralité :

I.2.1. Les semi-conducteurs :

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à la température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur.

Aux basses températures ; les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [1].

Afin de privilégier cette conduction des semi-conducteurs, on distingue deux modes de conduction :

1. Conduction type n :

On introduit ; en général, des atomes types donneurs (excès en électrons) de faible quantité. Pour un faible apport d'énergie (le gap) peut libérer les électrons des atomes qui se retrouvent alors ionisés positivement. Ce qui devient la concentration des électrons majoritaires dépendant de la température.

2. Conduction type p :

On introduit cette fois ci des atomes (des impuretés) type accepteurs (excès de trous). Les vibrations thermiques du cristal conduisent à ioniser ces atomes négativement. Donc on aura une concentration des trous majoritaire.

En général, les semi-conducteurs sont caractérisés par leur gap optique. Ainsi ils absorbent des rayonnements allant du visible jusqu'à l'infrarouge. L'absorption des photons

(énergie lumineuse) ayant une énergie supérieure au gap optique d'un semi-conducteur génère des paires électrons-trous. L'absorbance sera intense pour les semi-conducteurs à gap direct (transition directe) où l'énergie dans sa globalité est fournie à la transition d'un niveau haut de la bande de valence (BV) vers un niveau bas de la bande de conduction (BC) qui ont la même direction de la propagation d'une onde. Et moins intense pour les semi-conducteurs à gap indirect où une partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur (phonons), puisque les deux extrémités ne sont pas alignées verticalement voir la figure I.1 ci-dessous.

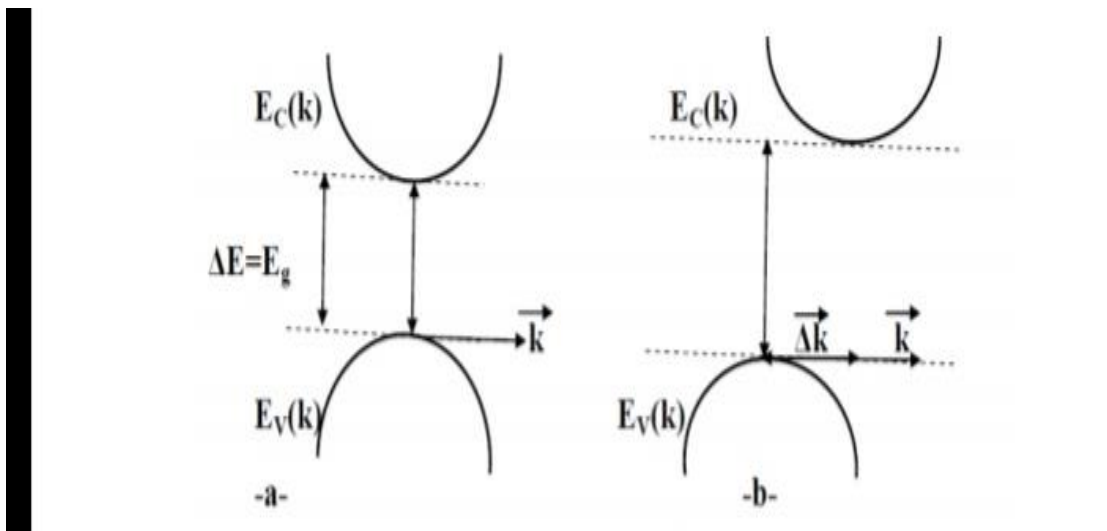


Figure I.1 La transition directe et indirecte d'un semi-conducteur [2].

I.2.2 Propriétés de couches minces :

I.2.2.1 Définition d'une couche mince :

Une couche mince est constituée d'un matériau dont l'épaisseur est très faible (quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de microns) comparativement à celle d'un matériau massif (épaisseur supérieure à la centaine de microns). Cette faible valeur de l'épaisseur rend l'effet de la surface très important sur les propriétés du volume de la couche.

A cause de son épaisseur très faible, une couche mince ne peut être formée sans l'utilisation d'un substrat qui la supportera et auquel elle devra s'accrocher (adhésion).

L'effet de la structure de ce substrat a un effet considérable sur la croissance et les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche mince [3].

I.2.3 Formation d'une couche mince :

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [5] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes de l'autre bien superposées. La figure

Bien superposées. La figure I.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [6].

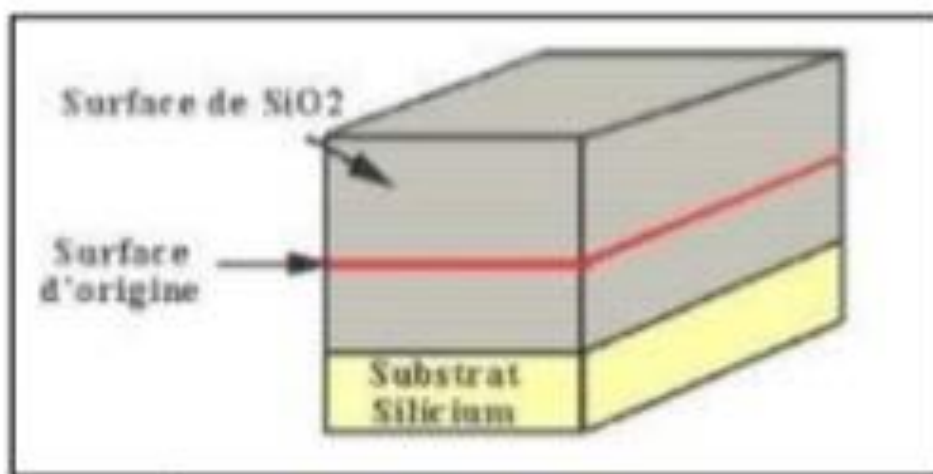


Figure I.2 : Croissance d'une couche de SiO₂ sur silicium par oxydation thermique [4]

I.2.4. Les oxydes métalliques :

Le métal est un corps simple, en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [7]. Il est malléable ductile, et possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques. Le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [8].

De manière générale, on définit un oxyde métallique comme un composé chimique constitué d'oxygène (anions oxyde) avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui (cations métalliques). Les oxydes ont une structure, en général, cristalline où les liaisons entre les atomes sont partiellement ioniques, partiellement covalentes et partiellement métalliques (surtout pour les degrés d'oxydation faibles des métaux de transition). Par simplification, on considère souvent des liaisons purement ioniques.

Les oxydes cristallins stœchiométriques, sont des isolants électriques. Ils peuvent être décrits comme des cristaux quasi-ioniques (proches des sels), les charges sont liées aux atomes et ne sont pas mobiles. Toutefois, les écarts à la stœchiométrie donnent naissance à des défauts ponctuels qui permettent une conduction électrique.

Les oxydes métalliques de formule générale MO peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie résultante de la présence de défauts ponctuels plus ou moins ionisés dans les réseaux cristallins de ces oxydes. Le caractère semi-conducteur de ces oxydes provient de cette aptitude à la sous ou sur stœchiométrie. Il peut s'agir de lacunes anioniques ou de cations interstitiels qui libèrent des électrons et rendent le matériau semi-conducteur de type n, ou bien de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels qui libèrent des trous d'électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p.

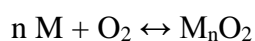
Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, on peut retrouver les quatre formes d'oxydes : MO_{1+x} , $M_{1+x}O$, MO_{1-x} , $M_{1-x}O$ (M= métal, O= oxygène, x= écart à la stœchiométrie). Les quatre types de solides sont représentés sur la figure I.3.

Par suite des lois sur les défauts ponctuels, les lacunes d'oxygène entraînent la présence d'électrons libres dans le réseau cristallin de l'oxyde, donc une augmentation de la concentration en porteurs libres, ce qui confère le caractère n du semi-conducteur.

Considérons un élément M, et l'oxyde de cet élément M_nO_2 , on peut le décrire comme un sel (M^{z+} , O^{2-}). L'écart à la stœchiométrie peut provenir de deux facteurs à savoir l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère et le dopage .

Soient :

- 1- L'oxyde et l'élément réduit sont en équilibre suivant la réaction d'oxydation :



Selon la pression partielle de dioxygène et de la température, l'équilibre se déplace d'un côté ou de l'autre. Dans les conditions où l'oxyde est stable, on va avoir des écarts à la stoechiométrie et la formule de l'oxyde devient :

- $M_{n-x}O_2$: l'oxyde est dit « déficitaire en cation » ;
- $M_{n+x}O_2$: l'oxyde est dit « excédentaire en cation » ;
- M_nO_{2-y} : l'oxyde est dit « déficitaire en anion » ;
- M_nO_{2+y} : l'oxyde est dit « excédentaire en anion ».

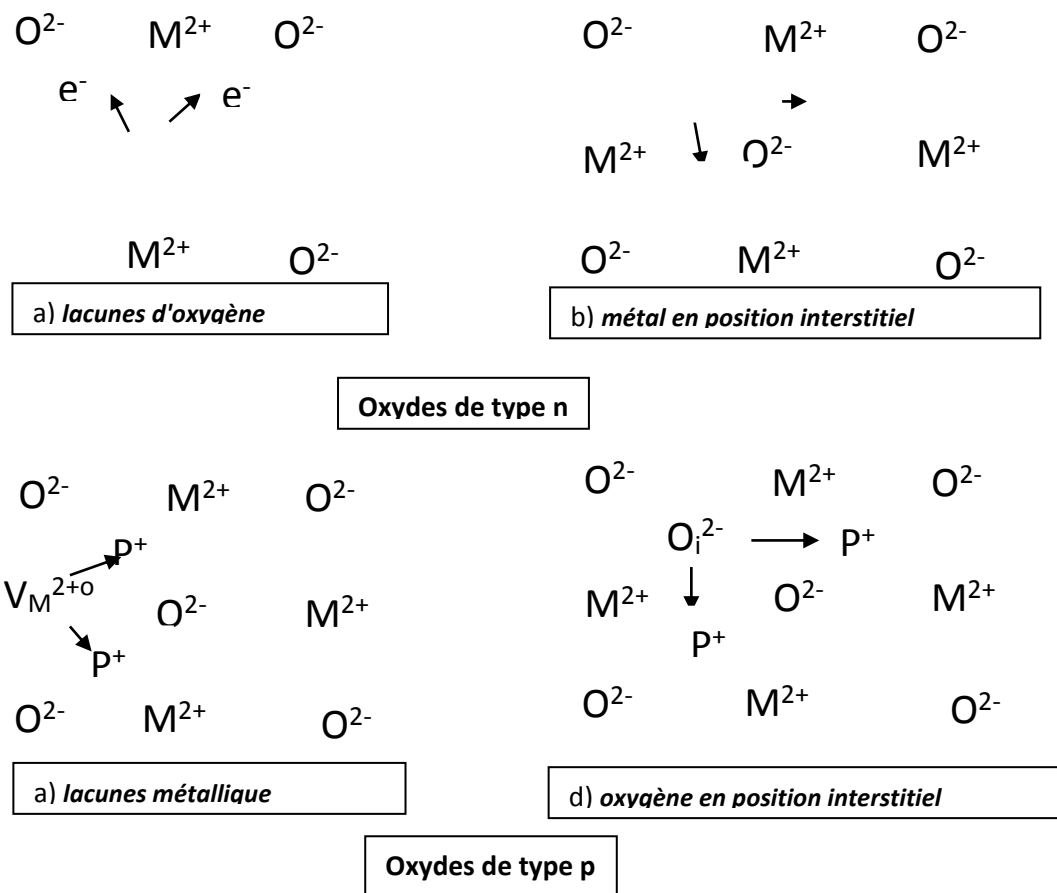


Figure I.3 Types des Oxydes Métalliques [9]

2- L'oxyde peut contenir des éléments étrangers qui peuvent se placer en interstitielles ou en substitution :

- Impuretés introduites involontairement dans le procédé de fabrication ou bien : présents dans le produit naturel.

- Ajouts volontaires pour modifier le comportement de l'oxyde.

I.2.5 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

C'est un type particulier des oxydes métalliques. Les TCOs présentent une combinaison incroyable entre deux propriétés très intéressantes, grâce aux travaux de K. Baedeker en 1907 [10]. La transparence et la bonne conductivité électrique sont caractéristiques des TCO conventionnels pour les deux types de conduction tels que Sn : In₂O₃ (ITO) [11], Cd : SnO₂ [12], [13] ; Al : ZnO [14], [15], (voir tableau I.1)

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
ZnO	CuO, Cu ₂ O
TiO ₃	La ₂ O ₃
In ₂ O ₃	BaTiO ₃
Ta ₂ O ₅	Ag ₂ O

Tableau I.1 Types des oxydes métalliques

I.2.6 La croissance des couches d'oxyde métalliques :

La formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal est un processus activé thermiquement, cette formation est basée sur des mécanismes de transport de la matière [16], [17], [18]. On peut alors préciser l'existence des différentes phases d'oxydes des différents métaux à l'aide de la construction du tracé de l'Ellingham (voir figure II.4). La diffusion des cations ou des anions est contrôlée par les concentrations de ses défauts de structures (lacunes, dislocations, joints de grains) et chimiques (atomes étrangers), lesquelles influent sur la mobilité des porteurs. Les propriétés du film formé dépendent largement de sa structure morphologique ainsi que du mode de croissance de la couche.

Le processus d'oxydation d'un métal s'effectue selon les étapes suivantes :

- Nucléation des germes d'oxyde à la surface du métal : interaction entre les atomes métalliques et les molécules de dioxygène adsorbées et dissociées à la surface du métal.
- Diffusion des espèces métalliques vers la surface en créant des îlots. Donc, ces derniers vont subir de fortes réactions entre eux-mêmes qui permettent l'augmentation de la taille de la couche puis s'étalent parallèlement et perpendiculairement à la surface.
- Croissance : le film se développe dans l'espace selon les énergies d'interaction aux interfaces existantes.

Au cours de la croissance du film d'oxyde, il peut intervenir un phénomène de coalescence des lacunes qui sont derrière la formation de cavités et de pores à l'intérieur de la couche, au sein du métal ainsi qu'à leur interface [16] [17]. Parfois ces défauts peuvent conduire à des phénomènes de fissuration et de décollement de la couche du substrat

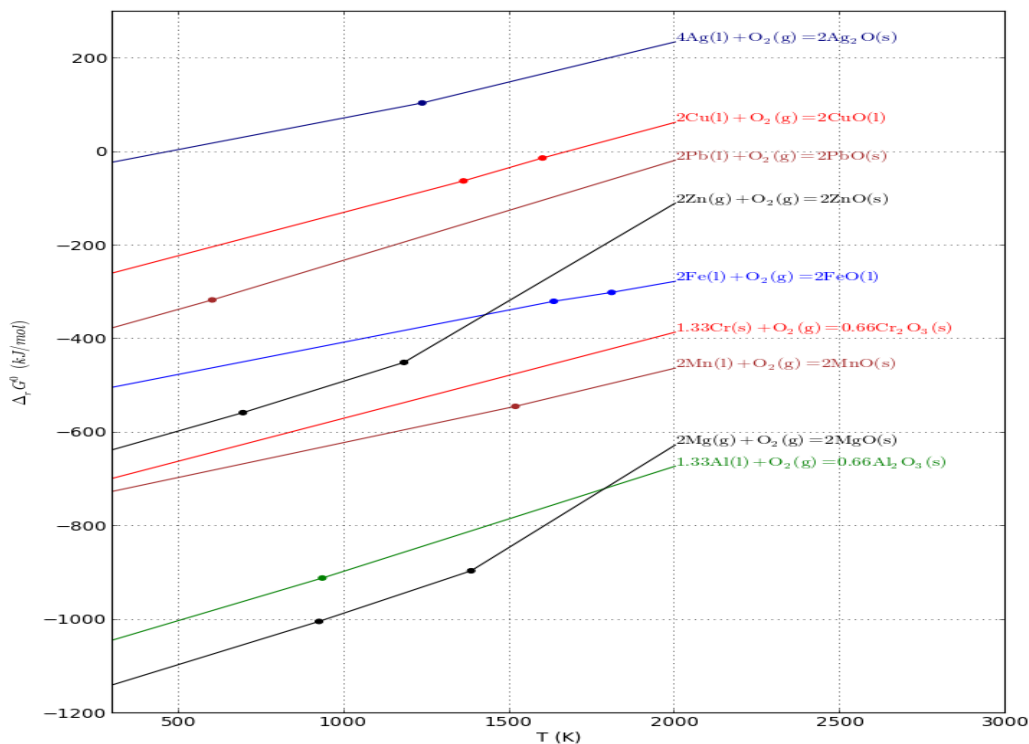


Figure I.4 Enthalpies libres en fonction de la température d'oxydation [19]

La formation de la couche d'oxyde s'effectue en volume, c'est-à-dire la cinétique des espèces est contrôlée par la diffusion aux joints de grains, ou bien par la diffusion interne (création des contraintes à l'interface couche/métal) ou par la diffusion externe. Mais, lorsque les deux modes de diffusion vont intervenir simultanément, cela conduit à générer une contrainte de compression ou une déformation latérale dans l'oxyde [13,17,20].

I.2.7 Contraintes dans les oxydes métalliques en couches mince:

Le processus d'élaboration des couches minces nécessite, toujours, de sélectionner le substrat approprié pour obtenir une bonne adhérence au niveau de l'interface film/substrat. Il faut agir sur les conditions de dépôt telles que : le nettoyage du substrat, le Choix de la méthode de dépôt pour éviter certains problèmes (fissures, décollements, cloquage...),

I.2.7.1 Contraintes résiduelles :

- Ces contraintes sont générées, en général, au cours de l'oxydation isotherme et pendant le processus de refroidissement connu par contraintes résiduelles : contraintes de croissance (intrinsèques) et contraintes thermiques.
- **Contraintes de croissance**

La croissance des couches minces produit des contraintes qui se développent pendant l'oxydation isotherme. Ces contraintes sont connues aussi par les contraintes intrinsèques. Ce mode de contraintes favorise la diffusion mixte des cations et des anions. Les contraintes de croissance peuvent être liées à la variation des paramètres cristallographiques entre le métal et l'oxyde formé.

- **Les contraintes thermiques :**

Ce sont des contraintes générées lors du changement de la température ou lors du refroidissement qui suit le processus d'oxydation. Les contraintes thermiques sont le résultat de la différence des coefficients de dilatation thermique du film d'oxyde et du métal, ce qui implique la possibilité d'observer des fissurations et peut être un décollement de la couche d'oxyde du substrat. Le tableau ci-dessous regroupe les coefficients de dilatation thermique des oxydes formés et le métal.

état-Oxyde	Réactif	produit	Rapport
Cu-Cu ₂ O	18.6	4.3	4.3
Cu-CuO	18.6	9.3	2
Ni-NiO	17.6	14.5	1.2
Fe-FeO	15.3	12.2	1.3
FeO-Fe ₂ O ₃	12.2	14.9	0.8

Tableau I.2 Coefficients de dilatation thermique [21].

I.2.7.2. Contraintes extrinsèques :

Ces contraintes sont liées à l'interaction du matériau déposé avec les éléments présents dans l'environnement du film, pendant ou après le dépôt. Des impuretés telles que de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'eau ou des atomes de gaz inertes peuvent s'incorporer dans les films, et induire une déformation qui engendre des contraintes de tension ou de compression.

L'incorporation d'oxygène ou d'hydrogène dans les films entraîne généralement l'apparition de contraintes compressives. Windisch Mann étudie l'incorporation de l'oxygène [22] sur des films de cuivre, d'oxyde de fer (Fe₂O₃) induit des contraintes de tension comme le cas des oxydes de chrome. En revanche, l'incorporation d'hydrogène produit des contraintes compressives dans les films pour plusieurs types de matériaux.

Mais l'incorporation d'eau dans les films poreux peut varier l'état de contrainte. En effet, les molécules d'eau adsorbées dans les pores du film peu denses, peuvent interagir entre elles et modifier les forces d'interaction.

I.3 Intérêts et propriétés des oxydes de cuivre :

I.3.1 L'oxydation du cuivre :

Le cuivre, à l'état métallique, est un élément très abondant dans la nature, connu par sa couleur rouge brunâtre, malléable et ductile, possède souvent des propriétés particulières élevées (conductivité électrique, thermique...) qui lui confèrent des utilisations dans des différents domaines. Il est connu parmi les métaux de transition de structure électronique [Ar] 3d¹⁰4s¹. Comme il peut exister sous différents degré d'oxydation Cu⁰ (3d¹⁰ 4s¹), Cu⁺ (3d¹⁰ 4s⁰), Cu⁺⁺ (3d⁹ 4s⁰ et encore Cu³⁺ (3d⁸ 4s⁰).

Dans ce travail, on s'intéresse à étudier l'oxydation thermique du cuivre pour produire des couches minces d'oxydes semi- conductrices de la cuprite (Cu₂O) et de la ténorite (CuO).

Dans ce domaine, les chercheurs s'accordent que l'oxydation du cuivre produit deux seuls composants qui peuvent exister dans la nature du point de vue thermodynamique sont : l'oxyde cuivreux nommé la cuprite (Cu₂O) et l'oxyde cuivrique nommé la ténorite (CuO) [23]. Pratiquement, le Cu₂O est une phase instable à la température ambiante, cependant la cinétique de se transformer en CuO est si lente.

En réalité, il existe d'autres composants instables de l'oxyde de cuivre tels que Cu₂O₃ Cu₃O₂ et Cu₄O₃ (paramélaconite) [24] qui sont intermédiaires entre les deux oxydes précédents (cuprite et la ténorite). La Cu₄O₃ porte une structure tétragonale ayant des paramètres de réseau a= 5.837 Å et c= 0.993Å. Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I(cuprite) et à l'état d'oxydation II(Ténorite) du cuivre.

D'après le diagramme des enthalpies du système Cu-O, (Figure I.5) on peut conclure :

- Le cuivre ne peut jamais coexister avec les deux oxydes simultanément. Ainsi, lorsque le cuivre s'oxyde, il n'est jamais en contact avec l'oxyde le plus riche en oxygène ; mais il est séparé de celui-ci par Cu₂O.
- L'oxydation de Cu₂O donne toujours CuO stable, et jamais par l'oxydation du cuivre pur car l'enthalpie de formation du Cu₂O est inférieure à celle du CuO, il n'y a pas intersection entre les deux courbes de l'énergie de Gibbs.
- L'impossibilité de la coexistence du cuivre pur avec l'oxyde CuO.

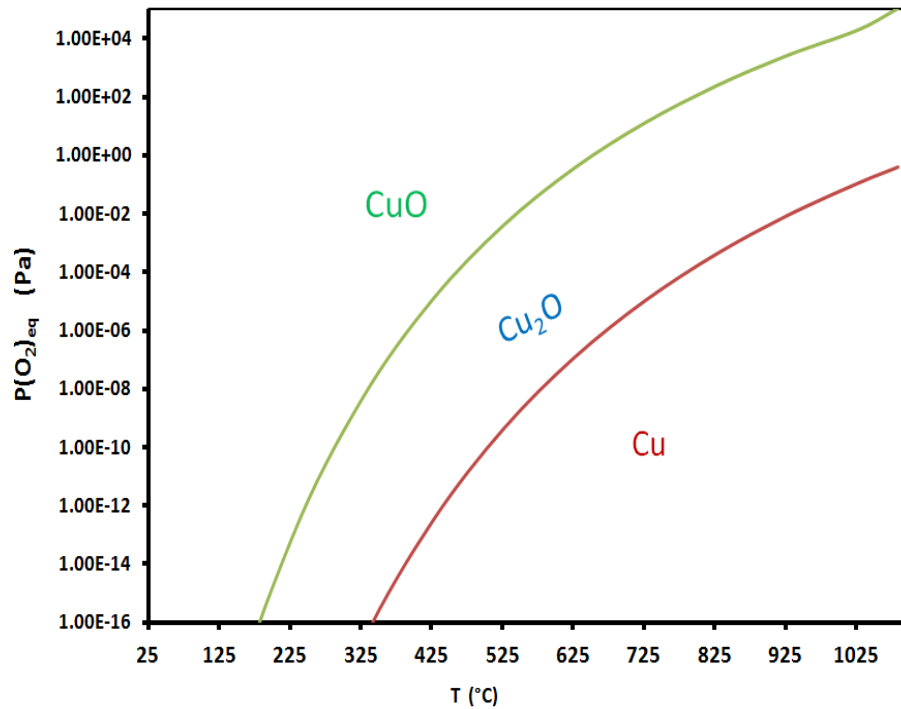


Figure I .5 Enthalpies libres d'oxydes de cuivre [25]

I.3.2. Croissance des oxydes de cuivre :

Dans ce paragraphe nous allons décrire brièvement le mécanisme de croissance des nanostructures d'oxyde de cuivre par oxydation proposé par Ayman Altaweel dans sa thèse [26] et le comparer aux mécanismes de croissance par oxydation thermique.

Lors de l'oxydation thermique du cuivre dans l'air à basse température (< 450°C), un empilement de CuO sur Cu₂O est généralement obtenu [27]. En raison d'une différence importante dans les cinétiques de croissance des deux oxydes, l'épaisseur de la couche de Cu₂O est beaucoup plus élevée que celle de la couche de CuO [28].

Par analogie avec l'oxydation thermique, on peut supposer que le mécanisme de croissance de l'oxyde de cuivre dans le cas d'une oxydation par à pression atmosphérique est aussi contrôlé par la diffusion de cations métalliques vers l'extérieur. Cette diffusion est en partie contrôlée par les contraintes engendrées par la forte variation du volume molaire entre le cuivre et ses oxydes. D'un autre côté, le flux des cations métalliques vers l'extérieur provoque une diffusion de lacunes vers l'intérieur à travers l'oxyde. Ces lacunes s'agglomèrent pour former des porosités Kir Kendall [29].

I.3.3 Propriétés d'oxyde cuivrique (Cu_2O) :

I.3.3.1 Propriété structurale :

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou la cuprite cristallise dans un réseau de Bravais cubique simple qui peut être vue comme deux sous-réseau, son groupe d'espace est $Pn\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de 4.2696 \AA . Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$.

En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stœchiométrie 2:1 (voir figure I.6) [30].

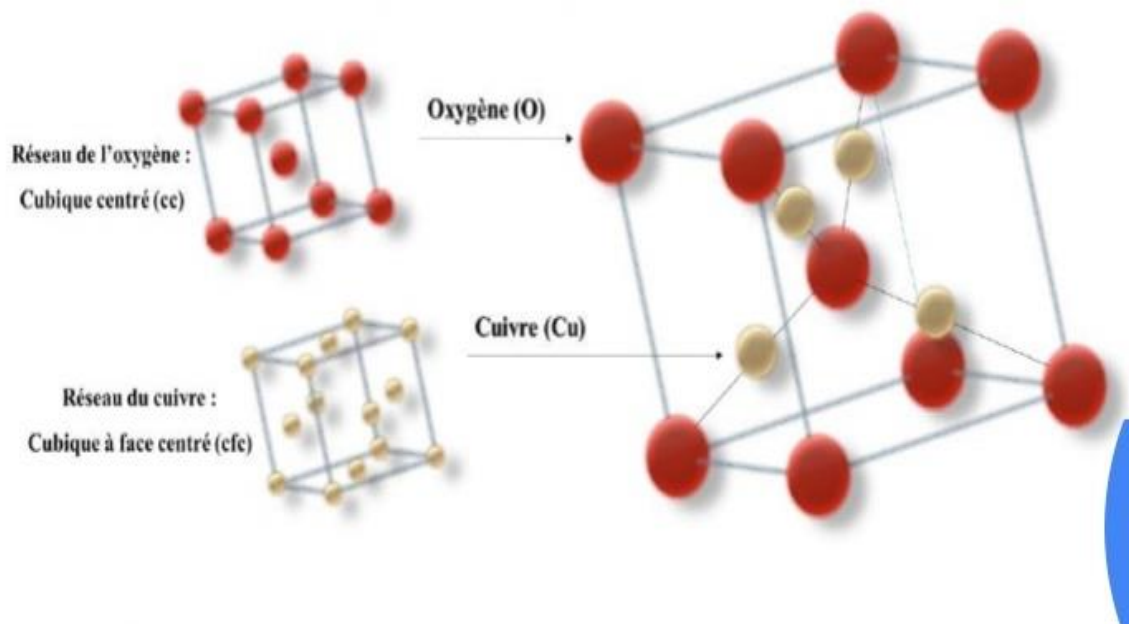


Figure I.6 Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu) et de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) [31].

Le tableau I.3 ci-dessous résume quelques paramètres cristallographiques propres à l'oxyde de cuivre.

Formule	Cu₂O
Apparence	Solide rouge-brun
Trecture	Cubique
Groupe spatiale	Pn3m
Paramètre de maille	a=b=c=4,269Å°
Volime de la maille (Å°)	77,83
Longeure de la liaison Cu-O (Å°)	1,849
Séparation O-O (Å°)	3,68
Séparation Cu-Cu (Å°)	3,012
Distance interatomique dhkl (Å°)	2,465

Tableau I-3. Principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O [31].

I.3.3.2. Propriétés électriques :

La conductivité électrique de l'oxyde de cuivre Cu₂O est souvent expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts donnent au Cu₂O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de forme couche mince [32]. Il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [30].

I.3.3.3. Propriétés optiques :

Les calculs théoriques principaux prédisent que Cu_2O possède une bande interdite directe d'environ 1,97-2,1 eV et une bande interdite optique d'environ 2,50 - 2,70 eV [33-34], tandis que la bande interdite optique expérimentale est d'environ 2,38 - 2,51 eV [35]. Cette valeur de la bande interdite (2 eV) en couche mince, permet la transmission de la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune), alors que celle de longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée. Ceci est relié au fait que la bande interdite dans les couches minces peut varier en fonction des conditions de dépôt [36].

I.3.4. Applications :

Les oxydes de cuivre ont également des applications liées directement à ses propriétés. Ses applications sont nombreuses. Elles concernent divers domaines de la technologie; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie [37], capteur biologique, pile à combustible.

- **Cellule photovoltaïque :**

La cellule solaire est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Les facteurs clés de cet effet sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le coefficient d'absorption du matériau et le circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire aux exigences de conversion de l'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion efficace de l'énergie, des matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels [38]. Le Cu_2O , présent plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [39]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût [38].

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu_2O et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I. 2a).

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme Cu_2O , qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I.7- 2a) [39], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I.7- 2b) [39].

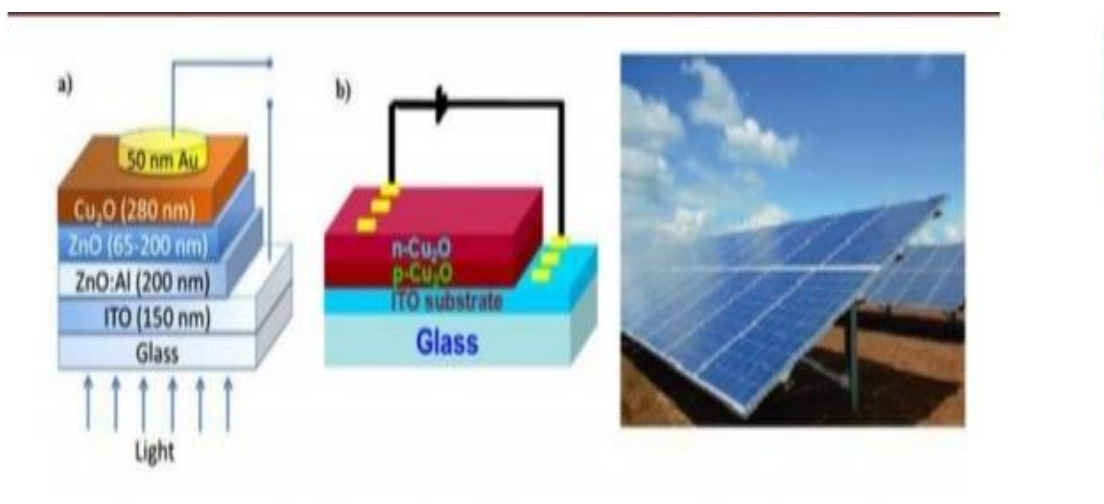


Figure I.7 schéma de la structure d'une cellule solaire : (a) Hétéro jonction et (b) Homo jonction.

- **Capteur à gaz :**

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique. Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques [40].

I.3.3 Propriétés de l'oxyde cuivreux (CuO) :

I.3.3.1 Propriétés structurales :

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.8) [30].

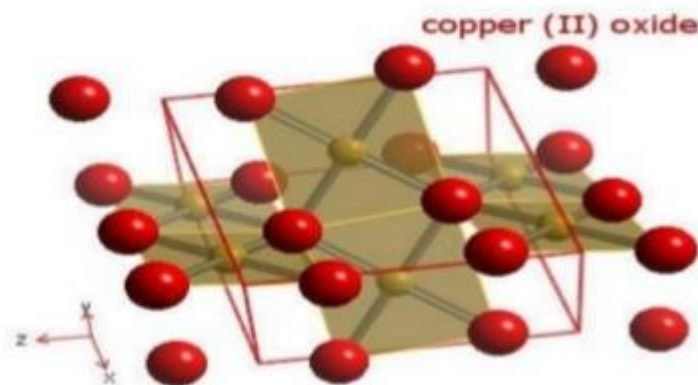


Figure I.8 schéma montrant la structure cristalline du cou [41].

I.3.3.2 Propriétés électriques/

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.4 eV. Généralement, le CuO montre une faible conductivité. 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, 10W.cm et 0.5-5W.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 comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène [30].

I.3.3. Propriétés optiques :

Les couches minces de CuO ont une transparence entre 0 et 80% dans la région visible et un indice de réfraction varie dans la plage de 1.5 à 3.5 [42]. Les défauts ponctuels natifs sont intrinsèques aux semi-conducteurs, ils jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Les propriétés optiques du CuO varient en fonction de divers facteurs tels que: la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation, les paramètres structuraux, les défauts de structure, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt [30].

I.3.4 Applications:

- **Cellule photovoltaïque**

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV [43], il est largement étudié pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émit tance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un matériau prometteur dans la cellule photovoltaïque; (voir figure I.9) ; en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée. [44].

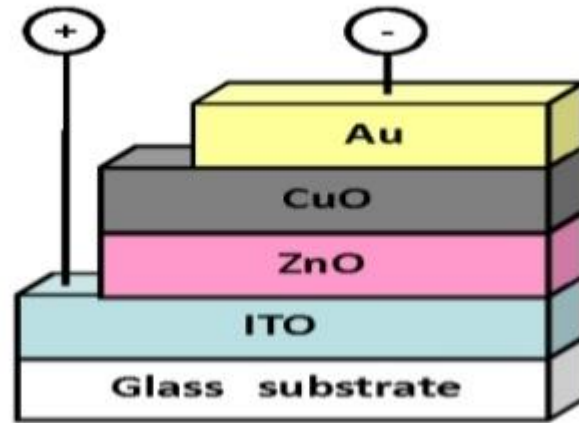


Figure I.9 : schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO).

- **Capteur à gaz :**

Un capteur de gaz est un dispositif qui traduit un changement de concentration d'un gaz à détecter en une variation de signal électrique (résistance, fréquence, impédance, ...) [45]. Le capteur de gaz permet de transformer un phénomène physique ou chimique à un signal électrique mesurable afin de savoir quelques informations sur la nature des gaz détectés et éventuellement leurs concentrations [46].

Parmi les oxydes métalliques utilisés on trouve celles de type P comme le CuO, la conduction se fait par des échanges des trous et la conductivité augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène [46].

Conclusion :

Dans cet axe, nous avons abordé une étude générale sur les couches minces et les semi-conducteurs. Nous avons également étudié les oxydes métalliques précisément l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) et ses propriétés structurales, optiques et électriques.

Références Bibliographiques

- [1] R. Foudil, thèse de magister, Université de M'sila, 2009
- [2] Cours de physique des S-C, écoles poly technique de Marseille, (2005).
- [3] P. Sarrzin, A. Galerie, and J. Fouletier, EDP Sciences, Paris (2000).
- [4] O. Bonneud, notes de cour : technologies des composant en microélectronique. Université de rennes p175
- [5] A. Richardt et A-M. Durand, Edition In-Fin, Paris, (1994).
- [6] N Attaf Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2003).
- [7] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, (1978).
- [8] Shriver Atkins, trad André pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, (1993).
- [9] C. Pijolat, Spin / ENSMSE, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne.
- [10] K. Bädeker, Ann. Phys. 327, (1907), 749
- [11] M. V. Speight and J. E. Harris, Acta. Metall. 26 (1978) 1043.
- [12] B. Panicaud, J. L. Grosseau – Poussar and J. F. Dinhut, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5700.
- [13] B. Panicaud, J. L. Grosseau - Poussard, and J. F. Dinhut, Comp. Mat. Sci. (42) 286, 209, (2008).
- [14] D. R. Clarke, Current Opinion Sol. State and Mat. Sci. 6 (2002) 237.
- [15] D. R. Clarke, Growth Stresses in Thermally Grown Oxides on Nickel-Based SingleCrystal Alloys, Act. Mat. 51 (2003) 1393.
- [16] P. Kofstad, Elsevier Applied Science, Londres (1988) 558.
- [17] M. Schutze, The institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, Chichester UK (1997).

- [18] A. M. Huntz and B. Pieraggi, Lavoisier, Paris (2003).
- [19] www.flegrand.fr/scidoc/docimg/sciphys/thermochim/redoxmetal/redoxmetal.html
- [20] D. R. Clarke, *Current Opinion Sol. State and Mat. Sci.* 6 (2002) 237.
- [21] Fabien Rioult, Thèse de doctorat, l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2005.
- [22] G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii, *Inorg. Mater.* 42, (2006), 632-634
- [23] N. A. Mohemmed Shanid, M. Abdul Khadar, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6245.
- [24] A. Liu, S. Nie, G. Liu, H. Zhu, C. Zhu, B. Shin, E. Fortunato, R. Martins, F. Shan, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 2524.
- [25] Mounir Mansour, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint – Etienne 2013.
- [26] Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [27] L. Yuan, G. Zhou, « Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 159, 2012, p. 205.
- [28] J.B. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, « Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils », *Applied Surface Science*, vol. 257, 2010, p. 62.
- [29] Y. Hu, X. Huang, K. Wang, J. Liu, J. Jiang, R. Ding, X. Ji, X. Li, « Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, 2010, p. 662.
- [30] K. Ahlem « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photo-catalytique ».Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri, (2018).
- [31] I. Y. Bouderbala « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, (2019).

- [32] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163502.
- [33] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 115111.
- [34] J. A. Resende « Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices », Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique, (2017).
- [35] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, J. F. Pierson, *J. Appl. Phys.* 115(2014) 073505.
- [36] L. Bergerot « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au Photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2015).
- [37] M. Berrahal « Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique », Mémoire de Magistère, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Oran, (2017).
- [38] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, K. K. J. *Mater. Chem.* 40 (2012) 21767-21775.
- [39] S. Jeong, S. H. Song, K. Nagaich, S. A. Campbell, E. S. Aydil, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 6613.
- [40] F. O. Hassani « couches minces d'oxydes spinelles et de nano-composites spinelles-CuO a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [41] A. Altaweel « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique », Thèse de Docteur, Université de lorraine, (2014).
- [42] Synthesis and characterisation of CuO /Graphene oxide composite. National institute of technologies.
- [43] G. Altamura « Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2014).
- [44] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. Achiev. *Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007) 172-179.
- [45] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5729-5734.

- [46] D. Sabbouri « Caractérisation de micro-capteurs de gaz innovants pour l'analyse de la qualité d'air intérieur ». Stage de fin d'étude: Master II, LAAS-CNRS Toulouse (2016).

CHAPITRE II Procédés de synthèse et de caractérisation :

II. 1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous abordons les différentes méthodes d'assemblage et de préparation des couches minces, ainsi que les méthodes permettant leur caractérisation.

II.2 Méthodes de synthèse des couches minces :

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches mince, dont deux méthodes : la méthode physique et la méthode chimique.

II.2.1 Procède chimiques :

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. [1]

II .2.1.1 Spray pyrolyse :

Ces dernières années de nombreuses recherches se sont intéressés à l'élaboration des couches minces par des méthodes simples et moins coûteuses (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique...) [2].

La méthode de pulvérisation chimique réactive dit "spray" elle a été connue depuis le 16ème siècle [3]. Est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle

composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité, en vue d'applications dans différents domaines: batteries rechargeables [4,5], piles à électrolytes solides [6,7], systèmes micro électromécaniques [5, 8], réacteurs à échange de chaleur [4], couches de protection pour diélectriques, [9], capteurs [10], et même implants céramiques biomédicaux [11]. De plus, quelques études parlent aussi de couches minces de protéines ou de polymères déposés à l'aide de cette technique. La (figure II.1) représente le montage expérimental de cette technique

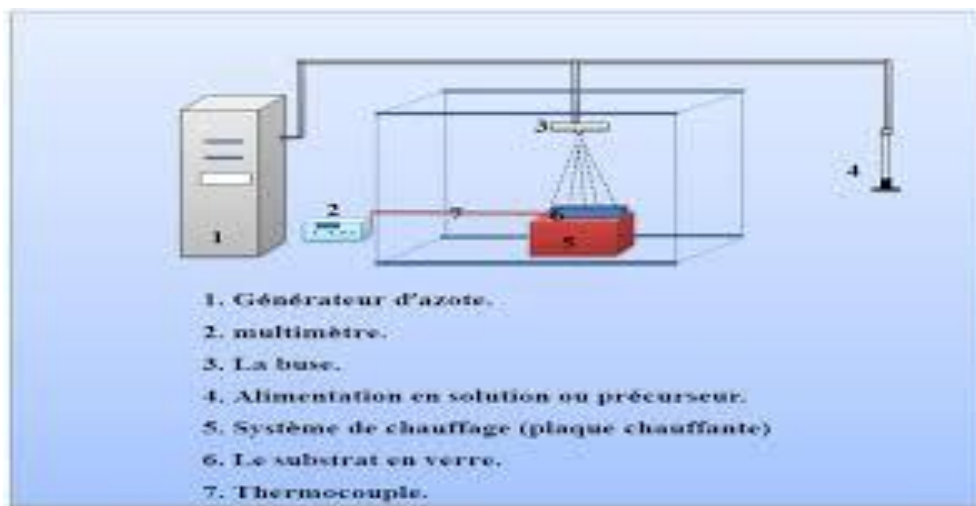


Figure II.1 : Le montage expérimental du dispositif de technique „SPRAY“.

Le montage est composé de quatre parties principales :

- 1- Un système de chauffage
- 2- Un système de pulvérisation
- 3- Une seringue ou une alimentation en solution
- 4- Un générateur de gaz vecteur [12].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition) [13].

II.2.1.2 Sol-Gel

Fin des années 1970, les procédés solution-gélification (Sol-Gel) ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [14]. La technique Sol-Gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de Nano-particules d'oxydes métalliques. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines telle que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [14]. Elle présente, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [15].

Le principe de base du procédé Sol-Gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (réactions d'hydrolyse-condensation) de type polymérisation à température proche de l'ambiante [16]. Les techniques de dip-coating et de spin-coating sont les techniques les plus connues et les plus utilisées (Figure II.2) [14].

Généralement, ce procédé est décrit en quatre étapes [16].

- Tout d'abord, un excès de « sol » est déposé sur le substrat immobile,
- Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale,
- L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge,
- Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

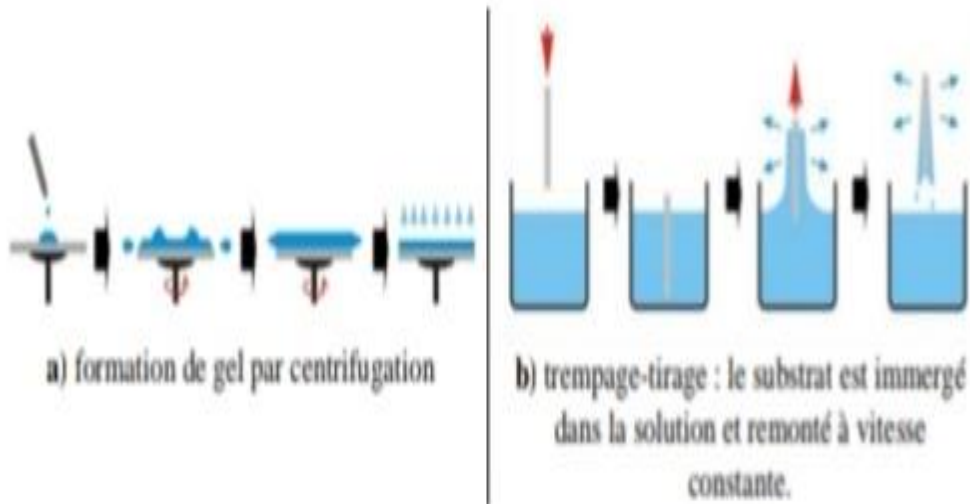


Figure II.2 : Principe de dépôt de couches minces par voie Sol-Gel :
(a) dip-coating, et (b) spin-coating.

II.2.2. Procédés physiques :

Les techniques de dépôt de physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et des molécules d'un substrat par un procédé qui repose sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Le dépôt est effectué dans un vide poussé pour éviter toute contamination du film par l'atmosphère ambiante [17].

II.2.2.1. Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique (Sputtering) a été découverte en 1852 par Grove et Plucker pendant l'étude de la conductivité électrique de gaz, ils ont observé des couches métalliques de même nature que la cathode déposée sur les parois du tube à décharge. Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir est présenté sur la figure II.3 [18]. Le processus de pulvérisation est défini comme étant l'éjection des atomes

de la surface du matériau à déposer sous l'effet d'un bombardement d'ions énergétiques d'un gaz neutre (gaz pulvérisant).

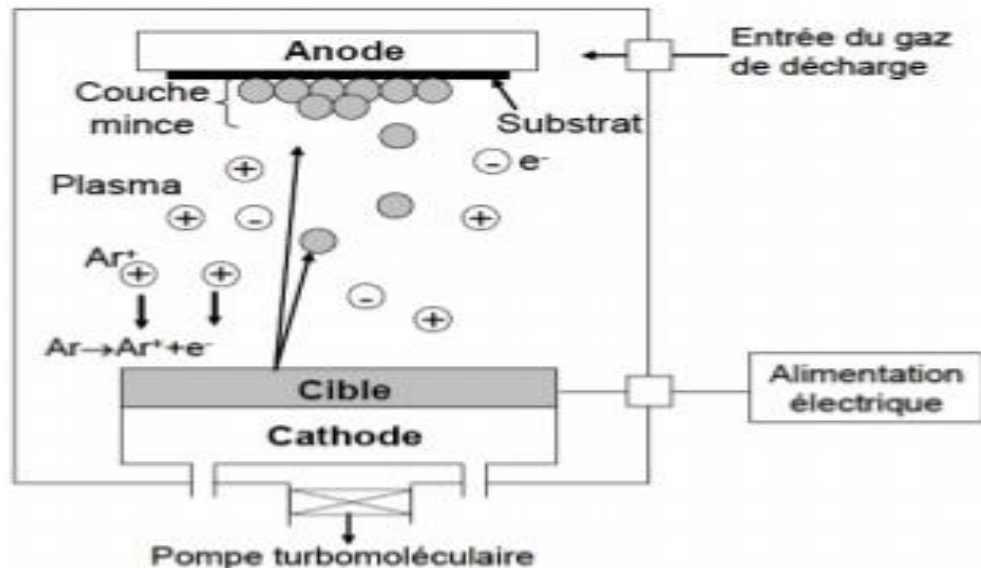


Figure II.3 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [19].

Ce phénomène est un effet purement mécanique dû au choc des ions du gaz pulvérisant le matériau. Il est comparable au choc entre deux boules, l'une est l'ion incident et l'autre l'un des atomes éjectés du matériau. En pulvérisation cathodique nous distinguons [18] :

- la pulvérisation simple dans laquelle l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.

- la pulvérisation réactive ou pulvérisation cathodique réactive dans laquelle l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 .

Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, qui se distinguent par le type de tension appliquée entre les deux électrodes (substrat et cible) ou la nature de la cible (Conductrice ou isolante) [18] :

- Dans le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode), la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est utilisé exclusivement pour la préparation des couches minces métalliques.
- La pulvérisation cathodique radiofréquence permet de déposer des isolants comme les céramiques ou la silice. L'idée est d'alterner la tension d'excitation du plasma. Ainsi, lors de l'alternance négative, les ions Ar⁺ viennent pulvériser la cible et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui se précipitent sur la cible et rétablissent ainsi l'équilibre.
- Dans la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, un double champ magnétique constant, est appliqué autour de la chambre pour créer un confinement magnétique du plasma et par là même augmenter le rendement d'ionisation des atomes, les électrons effectuent alors des trajectoires hélicoïdales [18].

Le plus grand avantage de la pulvérisation cathodique est la possibilité d'obtenir des dépôts de tous matériaux quelle que soit leur pression de vapeur. Elle permet de déposer les couches à de faibles températures tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel pur ou dopé [20,21,22], mais il y a de nombreux problèmes inhérents à cette technique :

- La stœchiométrie des couches est difficile à contrôler,
- Les couches présentent généralement une faible densité et de nombreux défauts.

II.2.2.2 Évaporation sous vide :

Les premières couches évaporées avaient été réalisées par Faraday en 1857 par une explosion d'un métal sous vide. Le dépôt de couches minces métalliques par effet joule a été découvert en 1887 par Nahrwold. Les applications industrielles des techniques d'évaporation ont été exploitées après la seconde guerre mondiale [18].

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer; le matériau ainsi évaporé est déposé par voie de condensation sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous vide faible (10^{-4} Pa) pour que, d'une part, tout risque de pollution soit limité et que, d'autre part, l'évaporation du matériau de source soit facilitée (réduction de la trajectoire d'évaporation) [23-25]. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [23,26]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source et de la distance entre le creuset et le substrat et aussi du coefficient

de collage des espèces évaporées sur le substrat. D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [23] :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

a) Le chauffage par effet joule

Les formes les plus simples de sources d'évaporation sont des fils et des feuilles de matériaux réfractaires (Mo, Ta, W). Comme les résistances électriques de ces sources sont faibles, il faut les chauffer à partir d'une alimentation électrique de basse tension et avec une forte intensité du courant (Figure II.4) (par exemple 0-5 V et 0-400 A ou bien 2 kW en courant alternatif) [27].

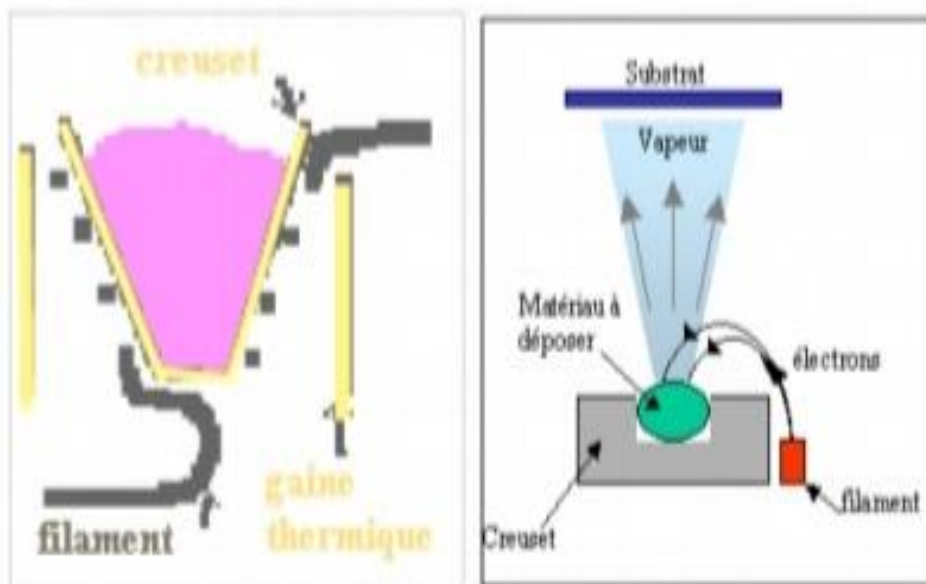


Figure II.4 Schéma de principe de l'évaporation thermique sous vide.

b) Le chauffage par faisceau d'électrons

Le principe de la méthode est présenté sur la figure II.5 Le faisceau d'électrons généré par un filament de tungstène (W) est défléchi par un électroaimant vers le creuset contenant le matériau. Le faisceau d'électrons produit un échauffement local, donc une succession d'évaporations (flash) ce qui évite de détruire la stœchiométrie du matériau [18].

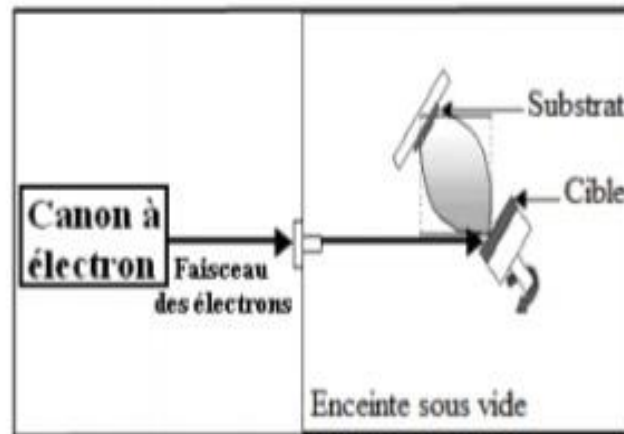


Figure II.5 Schéma de principe de l'évaporation par faisceau d'électron.

Cette technique présente deux avantages importants [18] :

- Il est facile de contrôler la puissance appliquée, donc la vitesse d'évaporation, Par conséquent, le dépôt sur les substrats peut être facilement contrôlé dans une plage de vitesses étendue, de très faibles à très importantes.
- Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau, ce qui élimine les problèmes dus aux contaminations par le creuset.

C) Le chauffage par faisceau laser concentré ou « ablation laser »

L'ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) (figure II.6).

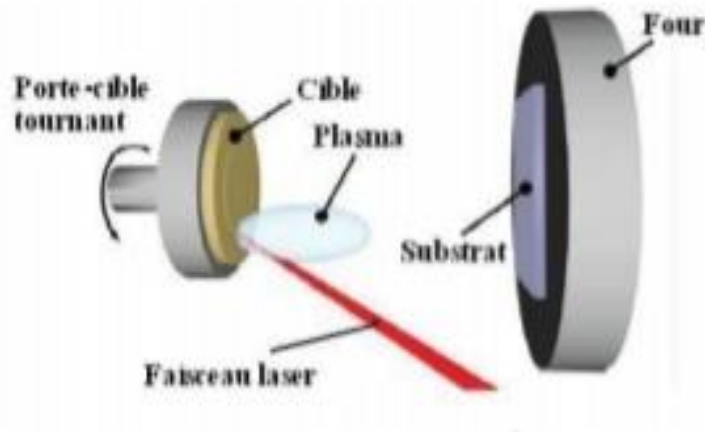


Figure II.6 Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [14].

Les rayons laser peuvent être utilisés pour fondre et évaporer des matériaux mais il faut toutefois tenir compte des limitations suivantes [18,27] :

- ✓ Impossible de mettre la source laser sous vide, il faut la placer à l'extérieur de la chambre à vide et transmettre le faisceau laser au travers d'une fenêtre (hublot) transparente à la longueur d'onde du laser utilisée.
- ✓ la longueur d'onde du laser doit être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer ;

d) Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy) diffère par la source constituée d'éléments évaporés thermiquement et par les conditions d'ultravide (10^{-6} à 10^{-9} Pa). Ainsi, l'épitaxie du silicium utilise une source de silicium chauffée par bombardement électronique sous vide. La croissance s'effectue à basse température (400-800°C). Elle est surtout utilisée pour les composés III-V. Pour des applications en microélectronique. L'épitaxie par jet moléculaire de GaAs a permis de réaliser des couches pures avec une mobilité électronique très élevée (10^2 m²/v.s).

De plus cette technique permet d'avoir [18]:

- ✓ Un bon état de surface : rugosité inférieure à 10 Å.
- ✓ L'obtention de variations de dopage.

- ✓ D'opérer à une température de substrat relativement faible, ce qui permet d'éviter des phénomènes de diffusion couche-substrat.
- ✓ Un bon contrôle de la vitesse de croissance.
- ✓ Une pureté des dépôts liée à la technique se faisant sous ultravide.

II. 3 Synthèse et élaboration des couches d'oxydes de cuivre

La préparation des couches minces des oxydes de cuivre s'est effectuée selon le processus suivant:

II.3.1 Nettoyage du substrat

Pour obtenir une couche homogène, on doit veiller à une bonne adhésion de la couche qui nécessite une propreté acceptable de la surface du substrat. Cette dernière est obtenue par :

- Dégraissage avec des solvants organiques (trichloréthylène et acétone).
- Rinçage à l'eau distillé.
- Nettoyage par ultrason dans un bain de méthanol.
- Chauffage sous vide pour éliminer les dernières impuretés.

II.3.2 Elaboration de couches de cuivre par évaporation sous vide par effet de Joule :

Dans cette étude, on a utilisé Le cuivre 99.99% sous forme de couches minces a été déposé sur des substrats en verre (lames de microscope optique) par la méthode la plus connue et la plus simple l'évaporation thermique sous vide par effet de Joule. On a utilisé successivement une pompe rotative (pompe primaire) et une pompe à diffusion (pompe secondaire). On a pu arriver à une pression de déposition à vide 10^{-5} torrs. La présence de n'importe qu'elle impureté (atomes d'oxygène) dans l'autoclave conduirait, dans notre cas, à la formation d'oxydes de cuivre ce qui empêcherait la formation d'une couche de cuivre pur. Sous l'effet joule, le creuset en Tungstène dans lequel on a mis le métal (le cuivre) s'est chauffé jusqu'à atteindre la température de fusion de l'ordre de 1084°C du cuivre. Dans ce cas les atomes de cuivre se condensent sur le substrat situé à 10 cm du creuset. Notons, le dépôt est effectué sur une seule lame de verre qui est ensuite découpée par une pointe de

diamant de sorte qu'on aura à notre disposition plusieurs échantillons identiques et de différentes dimensions.

Les films de cuivre sur verre obtenus par évaporation thermique sont ensuite soumis à une oxydation thermique sous l'air atmosphérique.

II.3.3 Oxydation thermique

Dans notre travail, on a utilisé l'oxydation thermique sous l'air atmosphérique après avoir préparé des couches minces de cuivre sur des substrats en verre (lames du microscope optique). L'oxydation thermique est un procédé qui utilise l'énergie thermique pour chauffer les couches minces obtenues par évaporation comme étant une voie pour produire les oxydes métalliques, en particulier des couches minces semi-conductrices des oxydes de cuivre. Cette technique d'élaboration a été utilisée par succès auparavant pour préparer de l'oxyde de cuivre [28]. Il a également été utilisé pour préparer d'autres oxydes métalliques tels que SnO₂ [29] et ZnO [30]. Notre choix de ce procédé d'oxydation thermique se justifie par sa simplicité de réalisation ainsi que son faible coût. En effet, la croissance de tout oxyde métallique a lieu quel que soit la forme du métal (plaque, fil...). En thermodynamique, tous les métaux ont une tendance à s'oxyder. Ce processus d'oxydation est influencé ; généralement ; par différents facteurs, parmi ces facteurs, on peut citer :

- La température [31]
- La pression partielle de l'oxygène [32]
- La durée de recuit.

Il a été démontré que la vitesse d'oxydation augmentait avec l'augmentation de la température [33]. Aucun effet de la pression d'oxygène sur le taux d'oxydation lorsque la pression est supérieure au potentiel d'équilibre du système Cu – CuO [33]. Selon la littérature la diffusion du cuivre à travers le film d'oxyde suit une loi logarithmique à des températures comprises entre 300 et 500 °C et une loi parabolique à des températures comprises entre 600 et 1 000 °C [34]. Le processus d'oxydation des couches minces de cuivre influence les propriétés électriques [35], les propriétés structurales et morphologiques [35] et les propriétés optiques [36], [37].

Donc, l'oxydation des films de cuivre évaporés sous vide a été effectuée à 300°C dans un four classique à moufle type Lin Electro Therm LM312, au niveau de notre laboratoire LRPCSI, sous une pression atmosphérique (air). La température a été fixée à 300°C pour des différentes durées de chauffage. L'augmentation de la température jusqu'à 300 ° C (température choisie) a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 20 ° C / min. Dans le but d'éviter toutes fluctuations de la température, les échantillons sont placés dans une nacelle placée dans la chambre du four. À la fin de chaque opération de chauffage, l'échantillon est retiré rapidement du four.

Après le processus de refroidissement (Figure II.7), on remarque que les échantillons chauffés ont eu un changement de couleur visible à l'œil nu, qui passe du rouge jaunâtre (couleur du cuivre) au noir (couleur de CuO) après un recuit à 300 °C. Ceci prouve qu'il y'a eu une transformation de phase à partir de l'oxydation du cuivre. Plusieurs techniques ont été utilisées pour savoir l'effet du temps de chauffage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons ainsi préparés car elles dépendent fortement du processus d'élaboration

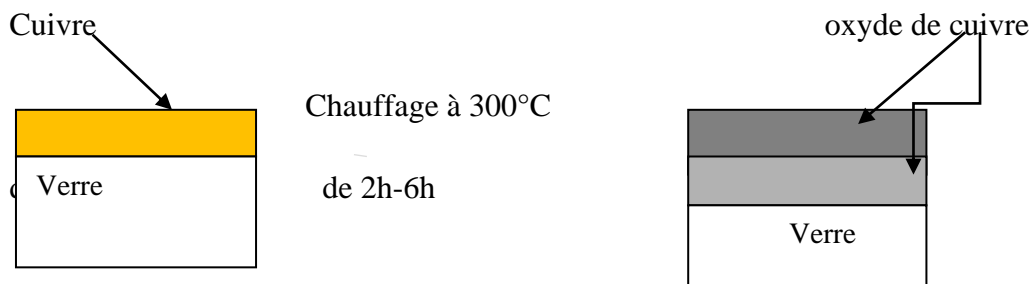


Figure II.7 Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur verre

II.4 Méthodes de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisés, pour caractériser les couches d'oxydes de cuivre (CuO) que nous avons élaborées.

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

II.4.1.1 Définition :

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X est une méthode non destructive et est applicable sur des petites quantités de matière. Elle permet principalement d'identifier les phases cristallines des matériaux ainsi que de suivre leurs évolutions selon certaines conditions expérimentales telles que la température de recuit, la pression, la compositionetc.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont unique d'une phase à l'autre, ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement, appelés plans réticulaires.

Notons que cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre, elle permet d'établir les modifications cristallines des phases présentes et de les quantifier. [38]

II.4.1.2. Principe d'analyse :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (Figure II.8). Le principe de la technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX Monochromatique de longueur d'onde λ , qui converge du tube RX sous un angle de 6° . Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dans la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [39]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire (noté l'angle de Bragg), l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante ω alors que le compteur est en rotation à la vitesse double 2θ .

II.4.1.3 Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, Figure II.9, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par

les atomes, et si l'on appelle « d » la distance entre ces plans [40], alors les interfaces sont conductrices si :

$$2d\sin\Theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Où :

Θ : est la moitié de la déviation.

n: est un nombre entier appelé „ordre de diffraction“

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

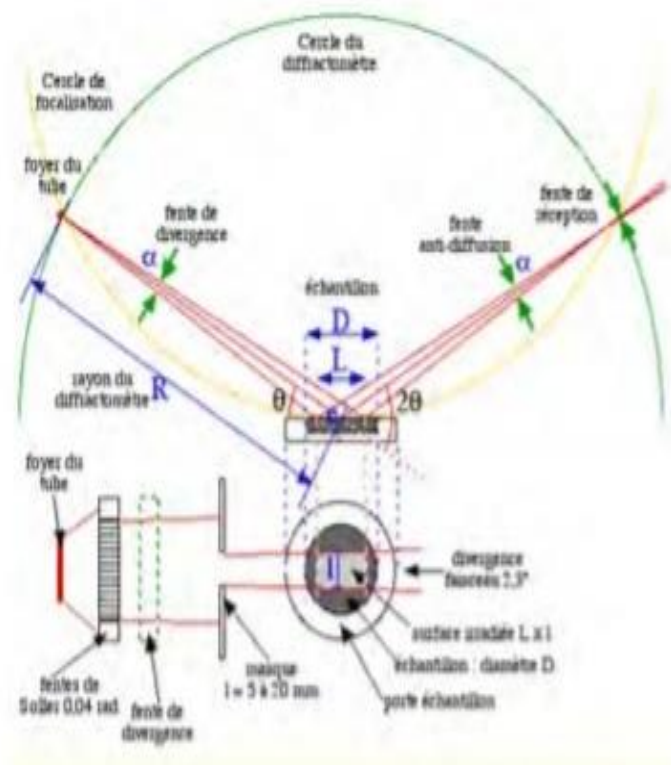


Figure II.8 Schéma de principe du diffractomètre [39].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du spectre de diffraction X trouvé permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [41].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

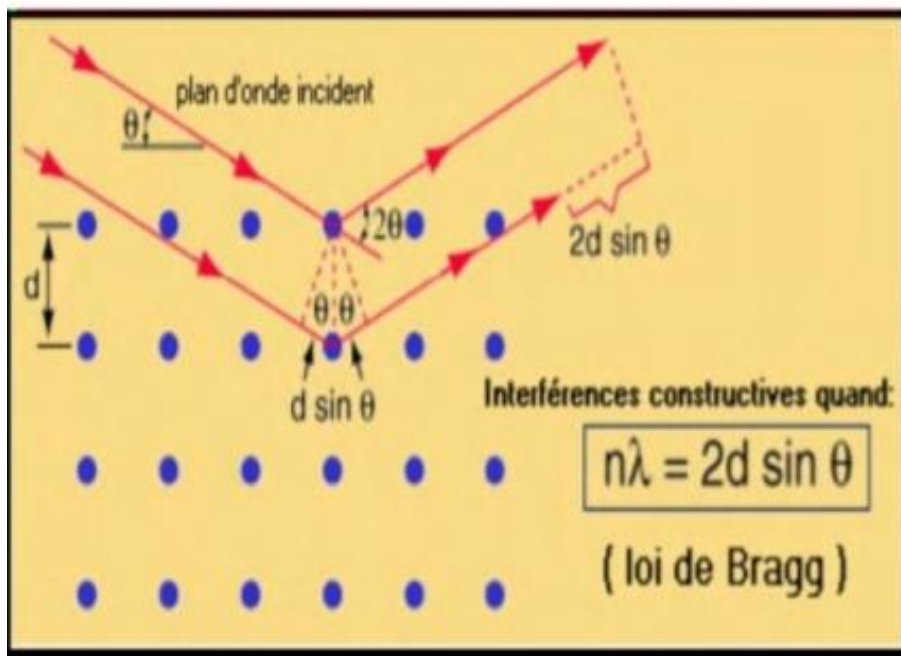


Figure II.9 principe de la loi de Bragg.

II.4.1.4. Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir de la raie la plus intense du spectre de diffraction. A partir de la relation de Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Où

D : est la taille des grains dans l'échantillon ([D]=nm).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : l'angle de diffraction

β : la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction exprimée en radian,

II.4.1.5 Les 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 déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [43].

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h,k,l) et la distance inter réticulaire d_{hkl} intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [44].

Dans notre cas il s'agit de la maille monoclinique du CuO dont l'expression est donnée sous la forme suivant :

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Comme on peut déduire le volume de cette maille élémentaire de CuO type monoclinique selon la relation donnée dans la cristallographie :

$$V_{CuO} = abc \sin \beta \quad (4)$$

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons à les valeurs théoriques $a = 4.671 \text{ \AA}$, $b = 3.385 \text{ \AA}$ et $c = 5.193 \text{ \AA}$.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cos \theta}{4} \quad (5)$$

Où :

$\Delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

θ : position du pic de la diffraction.

II.4.2. Spectroscopie RAMAN :

La technique de caractérisation Spectroscopie RAMAN a été découverte par Chandra Shekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam en 1928. C'est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et très sensible à courte distance. La diffusion Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [45]. Elle permet également de détecter les très faibles variations structurales en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. De plus, elle offre la possibilité de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%), ainsi que la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Les raies d'un spectre Raman sont aussi bien caractéristiques de la composition chimique du matériau et de sa structure cristalline que de ses propriétés électroniques.

II.4 .2.1 Principe général :

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé

« état virtuel » (Figure II.10). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [46] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

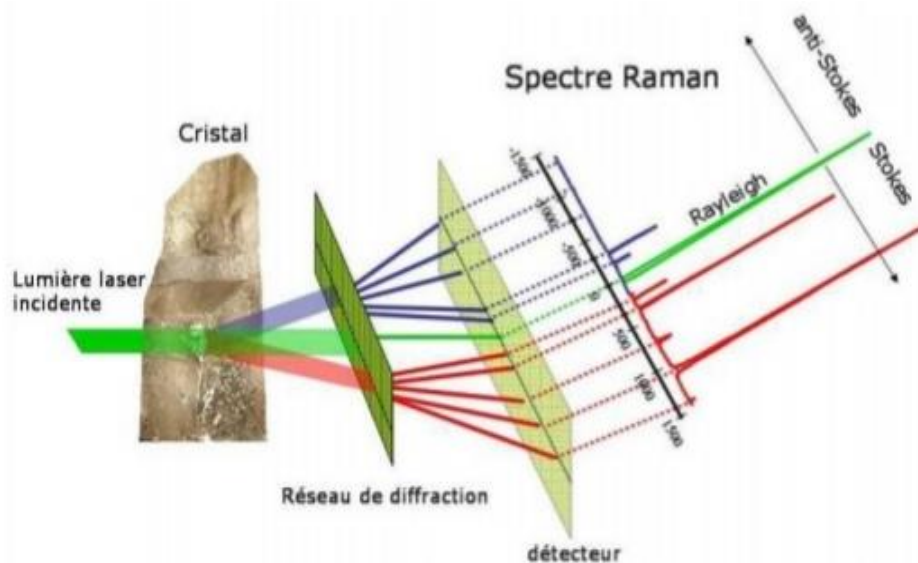


Figure II.10: Image montrant le principe de la spectroscopie Raman

II.4.3. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires [47].

L'étude infrarouge de poudre solides pure et des espèces adsorbées sur les solides, remonte aux années 1960 [48], mais vers 1980 la spectroscopie a été profondément renouvelée par l'introduction de la transformée de Fourier, qui a augmenté considérablement la sensibilité de la technique et la qualité des spectres, et a donné naissance à la spectrométrie infrarouge par transformation de Fourier (FTIR).

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge s'étend entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Elle est basée sur le principe que chaque molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type de la liaison et des atomes la constituant. Seules les vibrations faisant varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Dans le proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et de combinaison [49].

Dans celui-ci, la lumière est divisée sur une séparatrice avant d'aller frapper l'échantillon. Les deux faisceaux sont recombinaison par deux miroirs qui les renvoient vers l'échantillon, mais un des deux miroirs est mobile et permet de créer une différence de marche entre les deux faisceaux. Quand les deux faisceaux se recombinaison, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique qui apparaît comme un interférogramme [50] (figure II.11).

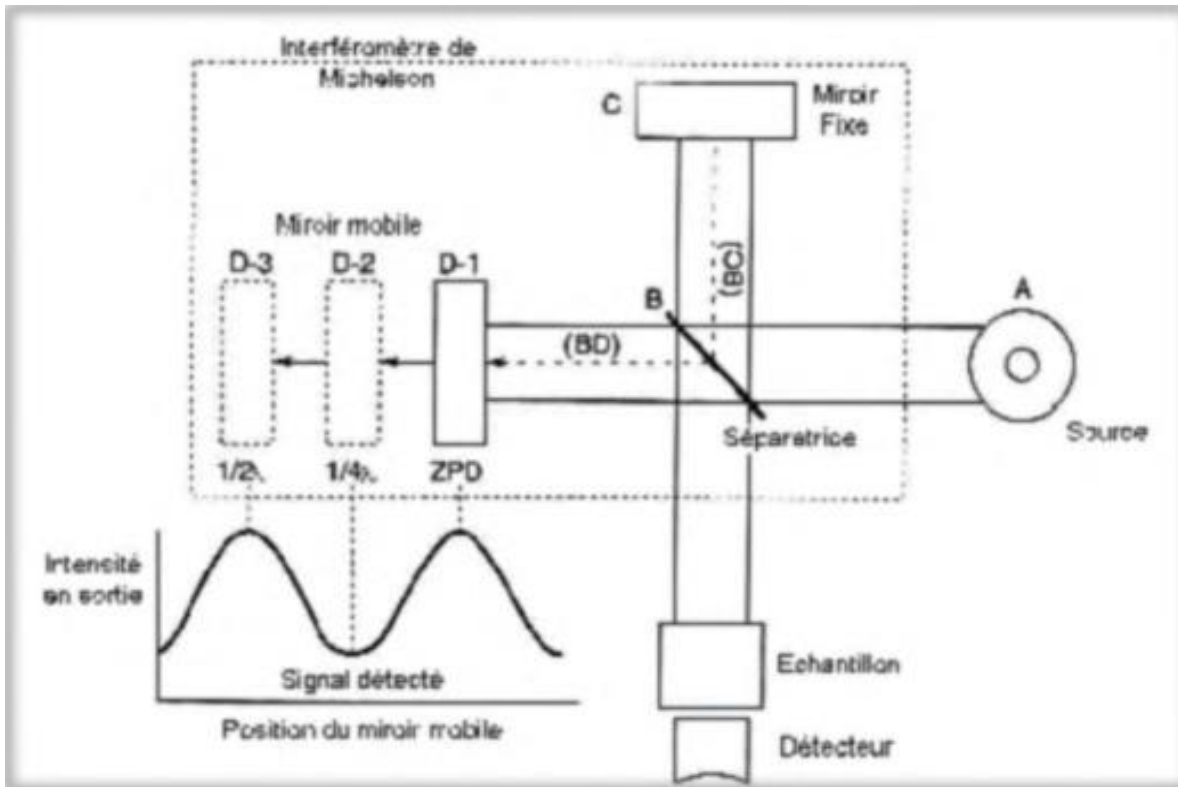


Figure II .11. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.



Figure II.12. Interférogramme en sortie du détecteur.

II.4.4 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible

(de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation des échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer avec précision la morphologie de surface des nanoparticules (forme, taille) et de s'assurer du bon conditionnement du nano cristal organique dans la coquille silicatée. De plus, ce microscope permet de déterminer la composition chimique des matériaux par interaction électron-matière [45 ; 51]. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants... Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure II.13(a), (b)) [51].

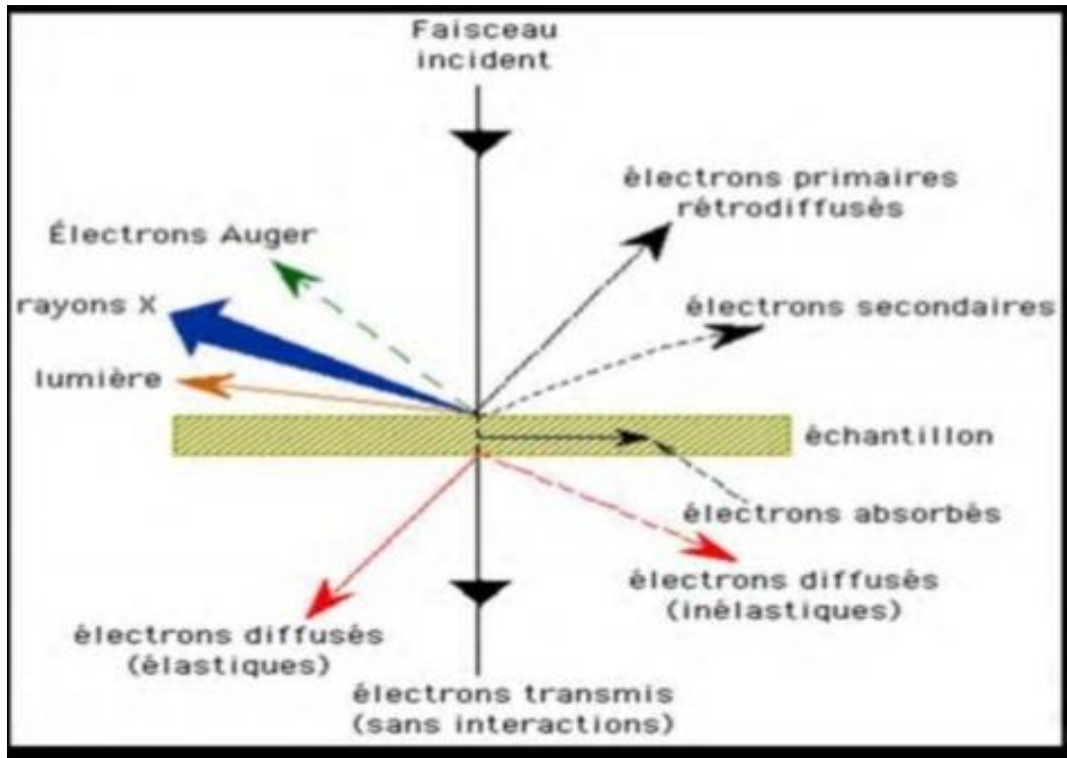


Figure II.13. L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et d'électrons et l'échantillon [52].

➤ **Émission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes. Lors de la désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X.

L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. En détectant ces rayons X, on peut identifier les éléments contenus dans l'échantillon (analyse détectât ces rayons X), on peut identifier les éléments contenus dans l'échantillon (analyse qualitative), mais on peut aussi déterminer la concentration de ces mêmes éléments (analyse quantitative [49].

➤ **Émission d'électrons Auger :**

Certains matériaux sulfures oxydes ou semi-conducteurs émettent des photons (ultraviolet, visible) lorsqu'ils sont bombardés par le faisceau d'électrons. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté (détection d'impuretés) [49].

➤ **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

➤ **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interarticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, Figure II.14) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon.

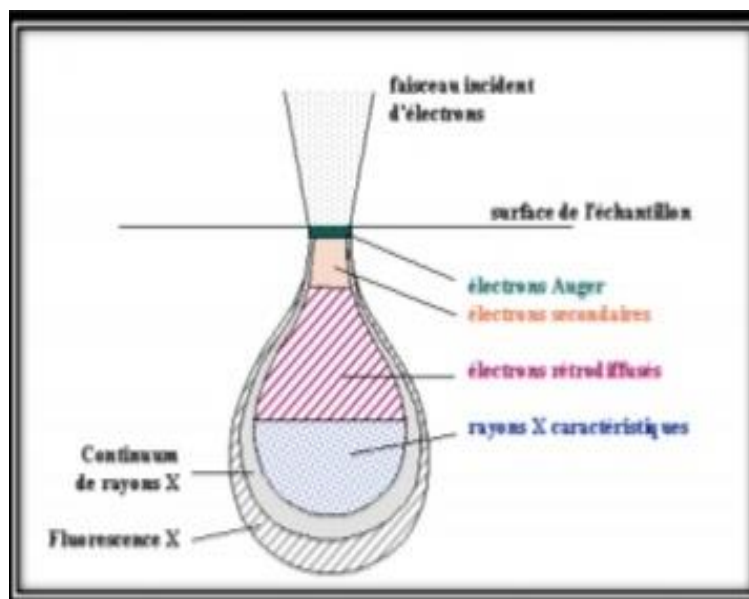


Figure II.14. Poire de diffusion [52].



Figure II.15. Microscope Electronique à balayage.

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

II.4.4.1. Métallisation :

L'interaction entre les électrons et la matière conduit à des accumulations de charges à sa surface.

Ces charges sont évacuées vers la masse si l'échantillon est conducteur. Si l'échantillon est isolant ou n'est pas assez conducteur, l'accumulation de charges déforme le faisceau d'électrons entraînant une élévation de température à l'endroit de l'irradiation, ce qui peut endommager les objets biologiques. Pour remédier à cet inconvénient on le rend conducteur en

le recouvrant d'une fine couche d'or (25 à 30nm) Cette couche de métal va également permettre d'augmenter la qualité d'image.



Figure II.16. Schéma d'un métalliseur.

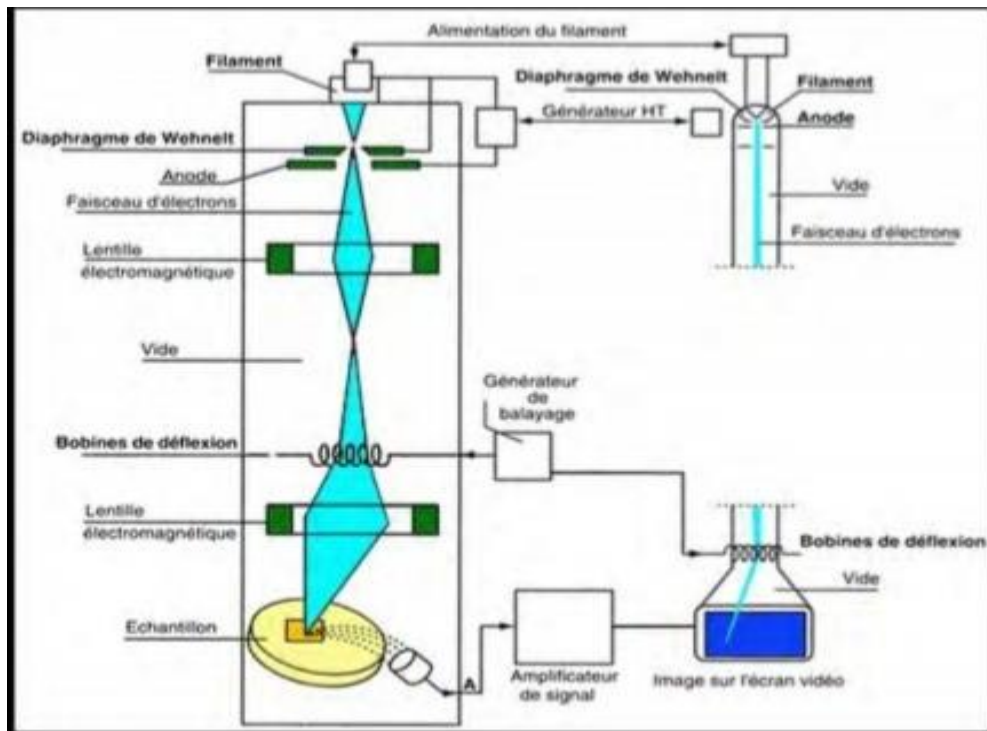
II .4 .4. 2. Principe:

Dans l'enceinte, une pompe primaire fait le vide (5.10^{-3} mbar) L'air résiduel est remplacé par de l'argon.

- 1-On applique une DDP entre l'anode (échantillon) et la cathode (cible d'or). On obtient un plasma d'argon fortement ionisé:
- 2- Les électrons libres sont entraînés en spirale par un système magnétique et entrent en collision avec les atomes d'argon.
- 3- Chaque collision éjecte un électron de l'atome d'argon qui devient positif. Cet électron rencontre à son tour un autre atome d'argon (réaction en chaîne).
- 4- Les ions argon sont accélérés vers la cathode qu'ils bombardent, arrachant ainsi des atomes de métal qui forment un nuage diffus.
- 5-Les atomes d'or atteignent le spécimen dans toutes les directions et s condensent dessus. Ainsi même les échantillons très fissurés sont recouverts d'un film conducteur [49].

II.4.4.3. Applications du MEB :

- ✓ La **Microélectronique** et les **Nanotechnologies** utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. En revanche, pour l'observation et la manipulation d'atome individuellement, c'est un microscope à effet tunnel qui est utilisé dans les nanotechnologies.
- ✓ Les **Sciences des matériaux** ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques.
- ✓ La **Biologie** utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes



Figur II.17 : Schéma d'un MEB [53]

Conclusion:

Dans cet axe, nous avons présenté une classification des techniques de dépôt de couches mince, notamment physique et chimiques, et nous avons abordé les modalités de leur préparation et de leur caractérisation.

Bibliographie

- [1] S. Chelouche, propriétés des fenêtres optique ZnO : Al pour cellules solaires en couches mince à base de CIGS, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie, 2012.
- [2] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane and M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tindoped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 438-445, 2003
- [3] R. R. Chamberlin, and J.S.SKarman, Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films, *Journal of the Electrochemical Sostiety*, vol. 113, pp. 86-89, 1966.
- [4] C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Schoonman, Fabrication of LiCoO₂ thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, vol. 80, pp. 1-4, 1995.

- [5] C. H.Chen, E. M.Kelder and J. Schoonman, Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 68, pp. 377-388, 1997.
- [6] O. Wilhelm, S.E. Pratsinis and D. Perednis, Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films, *Thin Solid Films*, vol. 497, pp. 121-125 2005.
- [7] T. I, V. L. R. C, and S. J, Electrostatic spray deposition of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.87}$, thin films. *Solid State Ionics*, vol. 160, pp. 271-279, 2003.
- [8] I.Taniguchi, R.C.VanLandschoot, J. Schoonman, Microstructure and electrical properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$ thick film prepared by electrostatic spray deposition, *Sensors and Actuators A:Physical*, vol. 185, pp. 2-6, 2003.
- [9] M.Nomura, B. Meesterand, J. Schoonman, Preparation of thin porous titania films on stainless steel substrates for heat exchange (HEX) reactor, *Separation and Purification Technology*, vol. 32, pp. 387-395, 2003.
- [10] S.G. Kim, J.Y. Kim, H. J. KIM, Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, vol. 376, pp. 110-114, 2000.
- [11] H.Gourai, M. Lumberras and R.C.VanLandschoot, Elaboration and characterization of SnO_2 - Mn_2O_3 thin layers prepared by electrostatic spray deposition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 47, pp. 189-190, 1998.
- [12] S.C. G.Leeuwenburgh, J. C. G.Wolke and J. Schoonman, Deposition of calcium phosphate coatings with defined chemical properties using the electrostatic spray deposition technique, *Journal of the European Ceramic Society*, vol.26, pp. 487-493, 2006.
- [13] Y. Larbah, mémoire de magister, Université d'Oran, 2011.
- [14] S. Kemache, Élaboration et caractérisation de couches minces de $Ni_{1-x}Zn_xO$, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [15] M.S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1 (2003).

- [16] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2003).
- [17] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publishers, New York, 1998.
- [18] A. Hakim, J. Hossain, K.A. Khan, Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films, *Renew. Energy* 34 (2009) 2625–2629.
- [19] G. Huertas, Etude nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [20] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de doctorat, Université Constantine 1(2013).
- [21] R. Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [22] S.H. Jee, H. Park, S.H. Kim, J.W. Lee, Y.S. Yoon, Properties of hetero-structured diode with n-type ZnO and p-type NiO, *J. Korean Phys. Society* 53 (1) (2008) 446–450
- [23] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [24] M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei, L. Shu-ying, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method, *Thin Solid Films* 357 (2) (1999) 98–101.
- [25] G. Gordillo, C. Calderon, Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, 69 (3) (2001) 251–260.
- [26] S. J. Chen, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 467–472.
- [27] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide*, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [28] N. Ozer, F. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 30 (1) (1993) 13-26.

- [29] A. Kabir, D. Boulainine, I. Bouanane, G. Schmerber, B. Boudjema, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 2481.
- [30] A. Kabir, I. Bouanane, D. Boulainine, S. Zerkout, G. Schmerber, et B. Boudjema, *Silicon*, vol. 11, n° 2, (2019), 837-842.
- [31] G. Zhou, J.C. Yang, *Appl. Surf. Sci.* 222 (2004) 357.
- [32] CL Chu, Hc Lu, Cv Lo, Cy Lai, YH Wang, *Physica B: Condensed Matter*, 2009.
- [33] Jei-Pil Wang and W. D. Cho *ISIJ International*, Vol. 49 (2009).
- [34] G. Plascencia, T. Utigard, *Yazawa Int. Symp. On Metal. Mater. Proc.TMS*, (2003), 359. Warrendale, PA.
- [35] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 51 (1998) 305.
- [36] H. Derin, K. Kantarli, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 391.
- [37] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barqunha, L. Pereira, N. Franco, E. Ives, R. Martins, E. Fortunato, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3949.
- [38] B. Jennifer, de la synthèse d'une molécule organique fluorescente à l'élaboration de Nanoparticules hybrides coeur-coquille. Univ Joseph Fourier 2012-2013.
- [39] Mathieu Quintin, Synthèse et caractérisation des nanoparticules et nanocomposites et étude de leur comportement vis à vis de l'insertion électrochimique de lithium, « thèse de doctorat » 2006.
- [40] Z. Sofiani, Thèse de doctorat. Université d'Ibn Tofail de Maroc, 2007.
- [41] Mathieu Quintin, Synthèse et caractérisation des nanoparticules et nanocomposites et étude de leur comportement vis à vis de l'insertion électrochimique de lithium, thèse de doctorat, 2006.
- [42] S. Chelouche, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [43] S. Boulmelh, mémoire de magister, élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, université de mentouri constantine, 2015.
- [44] R. Bacha, mémoire de magister, université de constantine, 2015.

- [45] N.Benrguira, S.Bessaid, A. Akroune, A. Gue Chrian-Laidoudi ; INT. Cong. Mater. Sci Eng. USTHB, 27, 1999.
- [46] J. Wiley, and S. L. Chichester, The Raman Effect: a unified treatment of the theory of scattering by molecules, *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 597, 2002.
- [47] M. Avila, L.Reguera, J.Rodriguez-Hernandez, J.Balmaseda , E.Reguera , *Journal of Solid State Chemistry* 181. 2008 2899–2907.
- [48] E. Régulera, E Marin, A. Calderon, J. Rodriguez-Hernandez, *Spectrochimica Acta aPart A* 68, 191–197, 2007.
- [49] Biatrice Fernandez, la microscopies électronique.
- [50] Fouzi Bouanaka, thèse de magister en électronique, université mentouri Constantine, 2008.
- [51] A. Tabbouche, thèse de magistère, Univ de Mentouri Constantine.
- [52] W. Djeghboub, thèse de magistère, Univ de Mentouri Constantine. (2010).
- [53] Bhattacharya, M.; Ganguli, S. J. Chem. Soc., *Faraday Trans. 1*, 79, 1513, (1983).

III.1 INTRODUCTION

Dans le but d'atteindre l'objectif principal de notre travail, on présente et on discute les résultats obtenus après l'oxydation thermique sous air atmosphérique à la température 300°C du système Cu-O. Ce travail ; a été réalisé dans un four à moufle au niveau du laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda pendant différentes durées.

Nous abordons une étude détaillée au niveau de la structure cristallographique et morphologique de la phase obtenue en utilisant les techniques de caractérisation les plus couramment utilisées et les plus effectives à savoir : la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie à balayage MEB.

III.2 RESULTATS DE CARACTERISATION

III.2.1 DIFFRACTION X

L'identification de la phase obtenue par oxydation thermique du cuivre déposés par évaporation sous vide sur des substrats en verre et s'effectué à l'aide de la diffraction de rayon X (DRX).

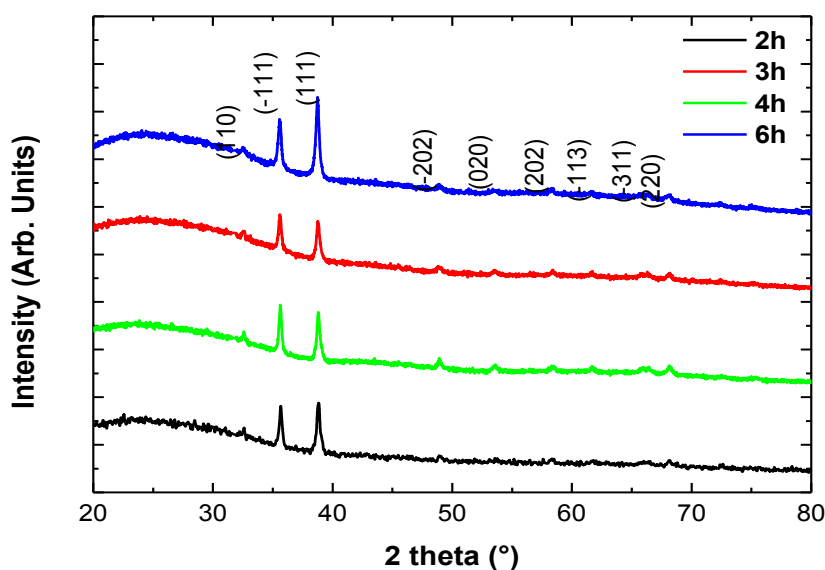


Figure I.1: Spectres de diffraction X de l'oxyde de cuivre obtenus par oxydation à 300°C pendant des durées de 2h, 3h, 4h et 6h.

La figure III.1, montre les spectres de diffraction X du système "Cu/verre" oxydés à une température 300°C, pendant des durées de deux (2) heures jusqu'à six (6) heures. On remarque ; tous les spectres de tous ces échantillons ont le même aspect. En plus, il existe plusieurs réflexions de rayons X sur la couche mince. L'indexation des pics selon la carte JCPDS N°45-0937 qui sont situés 32.6°, 35.56°, 38.89°, 48.91° ; 53.60° ; 58.36° ; 61.69° ; 66.33° et 68.16° correspondant respectivement aux plans réticulaires (110), ($\bar{1}11$), (111), ($\bar{2}02$), (020), (202), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$) et (220) de la phase unique CuO poly cristalline d'orientation préférentiel (111) correspondant à l'angle 38.87. Donc, il n'existe aucune autre phase comme : la phase Cu₂O (cuprite) ou la phase métastable Cu₄O₃ (paramelaconite). Ceci confirme que toute la surface de la couche est couverte de CuO. Il a été remarqué auparavant, à l'œil nu, le changement de couleur des échantillons qui passe du rouge (couleur du Cuivre) au noir (couleur de CuO) après un recuit à 300 °C pendant toutes les durées. Ce résultat est en bon accord avec celui de Hsucha et al [1].

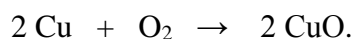
En fait, la formation de la phase unique CuO pur est due que les échantillons ont été retirés du four directement après le chauffage. La formation de CuO est très raisonnable, et est

en bon accord avec le diagramme d'équilibre du système Cu-O qui montre la stabilité de CuO à 300 °C à faible pression d'oxygène [2, 3].

V. Figuerido [3] a obtenu après un recuit de cuivre sous atmosphère une seule phase de Cu₂O dans l'intervalle de température 200-250 °C avec une orientation intense. Lorsque la température de recuit a été portée à 300 °C la phase Cu₂O s'est transformée en phase d'oxyde de cuivre 2 (CuO). Toutefois, une petite quantité apparaît ce qui révèle l'existence d'un mélange de Cu₂O et CuO. D'autres travaux ont montré que CuO se forme au- de-là de 250 °C [4].

Choudhary et al. [5] ont trouvé après une oxydation du Cu à 300 °C, la phase Cu₂O seulement, à partir de 15 min jusqu'à 3 h 25 min, mais aucune trace de CuO n'a été apparue à des températures inférieures à 320 °C, même si le temps de chauffage est prolongé de plus de 20 heures. Selon ces chercheurs, le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG) n'est pas négatif à une réaction spontanée dans le cas de la formation de CuO. Ces derniers présument que l'enthalpie H et l'entropie S ne change pas avec la température. La différence entre nos résultats et ceux de Choudhary et ses collaborateurs, pourrait être liée à la stratégie du traitement thermique. En effet, ces chercheurs ont utilisé une vitesse de chauffage de 2 °C / min, de la température ambiante, jusqu'à 130 °C. Cette température devient beaucoup plus lente jusqu'à atteindre 0,15 °C / min pour les dernières 5 °C de chauffage. Cependant, dans notre travail le taux de réchauffement est constant et est de l'ordre de 20 °C / min, ce qui est 10 fois plus grand. Pourtant la phase de transformation de Cu au CuO ne pourrait pas être directe sans la formation de Cu₂O [6]. Ce dernier pourrait être formé et transformé à la phase Cu₄O₃ qui s'est transformé à son tour en CuO. Ce phénomène d'oxydation est causé par la diffusion des molécules d'oxygène à travers les couches de Cu depuis la surface [7].

Alors, la cinétique du mécanisme de formation de la phase CuO dépend du temps d'oxydation où les réactions chimiques suivantes deviendraient plus favorables :



III.2.2 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman a été également employée pour identifier et confirmer l'existence de l'oxyde de cuivre II (CuO) seul à la surface du substrat en verre. La figure III.2 au-dessous, montre les spectres Raman de la couche mince de CuO. Les échantillons se sont exposés au laser avec une onde d'excitation égale à 473 nm pendant 20 secondes dont la gamme de fréquence entre 200-700 cm^{-1} .

Rappelons que CuO se cristallise dans un réseau de Bravais monoclinique de groupe spatial C2/c [9]. Chaque maille élémentaire de CuO possède 12 branches de photons. Les modes de centre-zone de CuO sont donnés par Chrzanowski et al [10], se composent de : $A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u$, tels que 3 seulement $A_g + 2B_g$ représentent les vibrations Raman actifs, les autres appartiennent à trois modes acoustiques ($A_u + 2B_u$). Sachant que les positions A_g et B_g attribuées à CuO varient considérablement, en raison des écarts de teneur en oxygène [12]. Pour nos couches, le spectre Raman obtenu est caractéristique de celui de la phase stœchiométrique, trois signaux typiques sont localisés aux alentours de 278, 327 et 615 cm^{-1} correspondants aux modes principaux A_g et $2B_g$ de CuO [13] et conformément aux résultats menés par Zhenzhen et al [14]. Ces résultats confirment ceux du DRX.

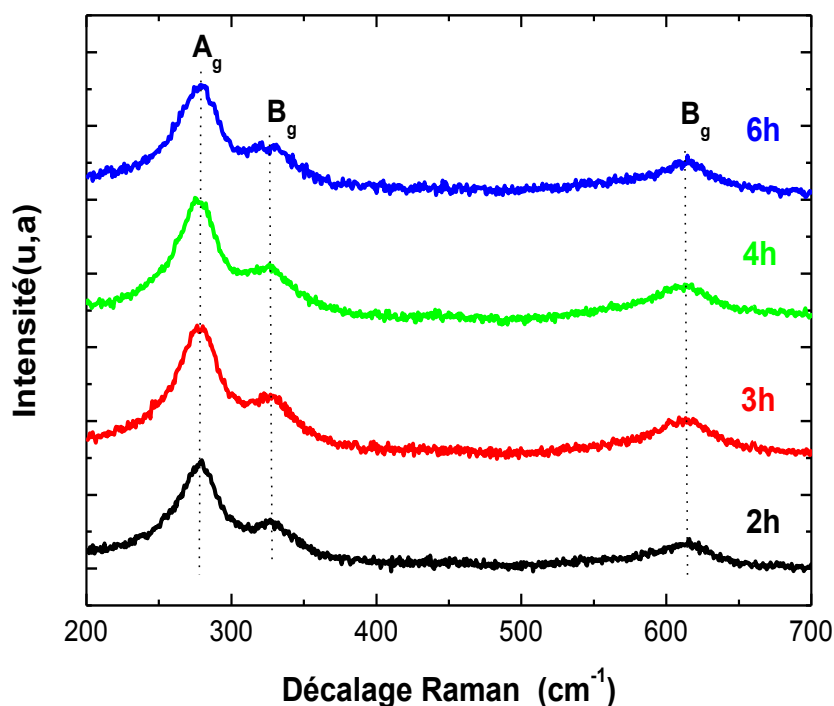


Figure III. 2 Spectres de Raman de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre

III.2.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Pour renforcer les résultats précédents, on a effectué une analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans le domaine de fréquences $[500-1400]$ cm^{-1} à nos échantillons. La figure III.3 montre ; en mode absorption ; des spectres d'infrarouge quasiment identiques.

L'identification de l'oxyde de cuivre II (CuO) avec la spectroscopie IF est possible dans la gamme de 300 à 900 cm^{-1} des bandes d'absorption, ainsi les fréquences de vibration des liaisons atomiques des oxydes métalliques Cu-O [15, 16]. Trois signaux seulement apparaissent à 500 cm^{-1} , 756 cm^{-1} et 882 cm^{-1} dans notre cas. Les bandes sont en bon corrélation avec les modes optiques transversales et longitudinales de la phase CuO .

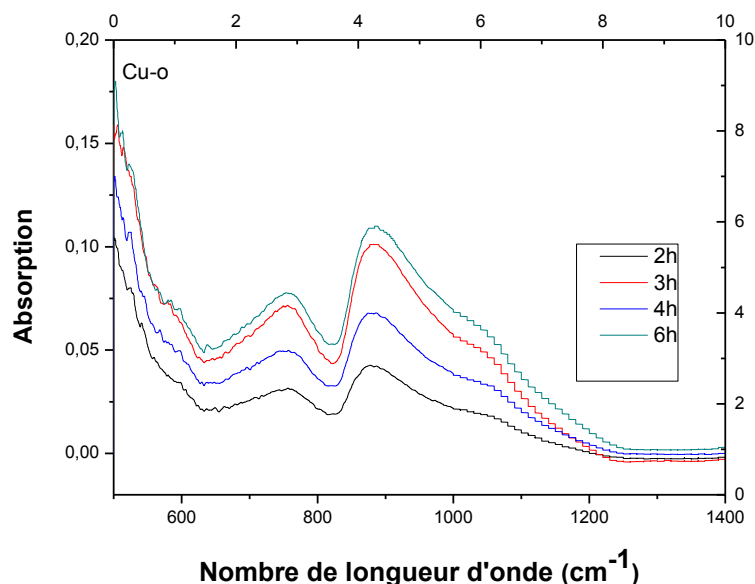


Figure III.3 Spectres de FTIR de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre évaporé

L'étude des propriétés optiques de l'oxyde CuO à l'aide la spectroscopie FTIR confirme la nature cristallographique du CuO (monoclinique de groupe spatial C2/c, qui contient deux atomes à chaque cellule élémentaire) et permet la prédiction de l'existence de six modes caractéristiques actives infrarouges $3A_u + 3B_u$ [11, 16]. Les pics existants sont larges. Le premier pic d'absorption se situe à la fréquence $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande d'absorption (TO) de CuO, en basant sur les résultats de ceux de [2, 16, 18, 19, 20] qui confirment l'existence des bandes de la ténorite à 480 cm^{-1} , 530 cm^{-1} (TO) et à 580 cm^{-1} (LO). On remarque une absence totale de la phase Cu_2O puisque cet oxyde présente deux modes de fréquences à 610 cm^{-1} attribués à la bande optique transversale (OT) et 650 cm^{-1} à la bande optique longitudinale (OL) [21].

III.3 Effet du temps de chauffage sur la structure

III.3.1 Paramètres cristallographiques

L'oxyde cuivrique (CuO) se cristallise dans une structure monoclinique, dont les paramètres de maille a, b ;c sont déterminés selon une equation. Cette dernière, relie la distance

interreticulaire d_{hkl} , les paramètres cristallographiques et les indices de miller (hkl) de la maille étudiée CuO (monoclinique) [25] (voir chapitre II).

Les résultats obtenus en appliquant $\beta = 99.45^\circ$ et l'angle de Bragg correspondent et les indices de Miller dans le tableau III.2 sont illustrés par la figure III.4

T(h)	A	b	C	v	$\frac{v - v_0}{v_0}$
0	4.685	3.425	5.130	81.166	0
2h	4.671	3.385	5.579	87.014	0.072
3h	4.438	3.458	5.418	81.834	0.008
4h	3.571	4.332	5.256	79.834	-0.016
6h	3.492	4.369	5.193	78.045	-0.038

Tableau III.1 Paramètres et Volumes de la maille de CuO

La figure III.4 montre la variation des paramètres de maille monoclinique de la nouvelle phase obtenue en fonction du temps de chauffage, on remarque que :

Le paramètre **a** de la maille élémentaire de la structure cristalline monoclinique, diminue légèrement à 4,7 Å, qui est proche de la valeur de référence $a_0 = 4,685$ Å, puis se stabilise autour de 3,6 Å après une décroissance rapide au-delà de 3 h.

Une variation inverse est observée pour le paramètre du réseau **b**. Ce paramètre augmente de 3,48 Å, qui est proche de la valeur de référence $b_0 = 3,425$ Å. Également, au-delà de 3 h, il se stabilise aux alentours de 4,2 Å.

Mais le paramètre **c** décroît de 5,6 Å ; au-delà de 3 h et se stabilise autour d'une valeur proche de celle de la référence $c_0 = 5.130$ Å.

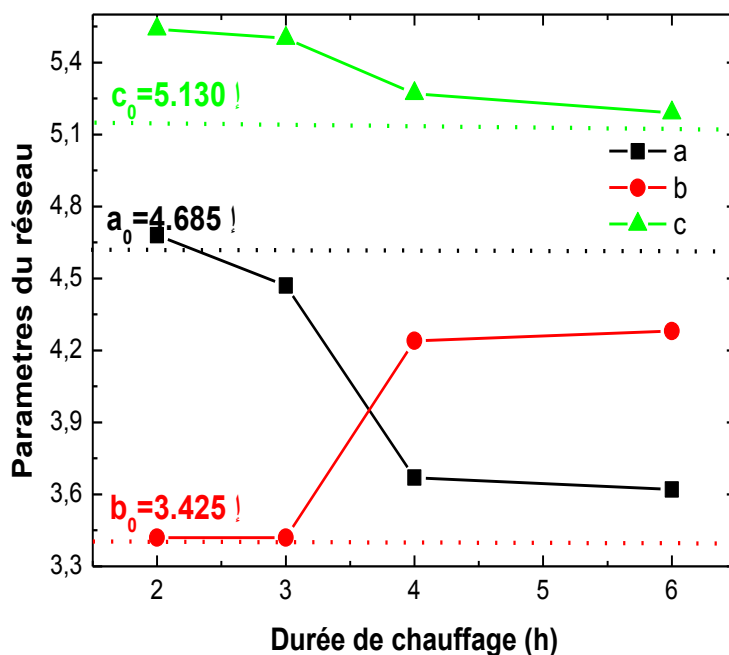


Figure III.4 Variation des paramètres de la maille en fonction du temps de chauffage

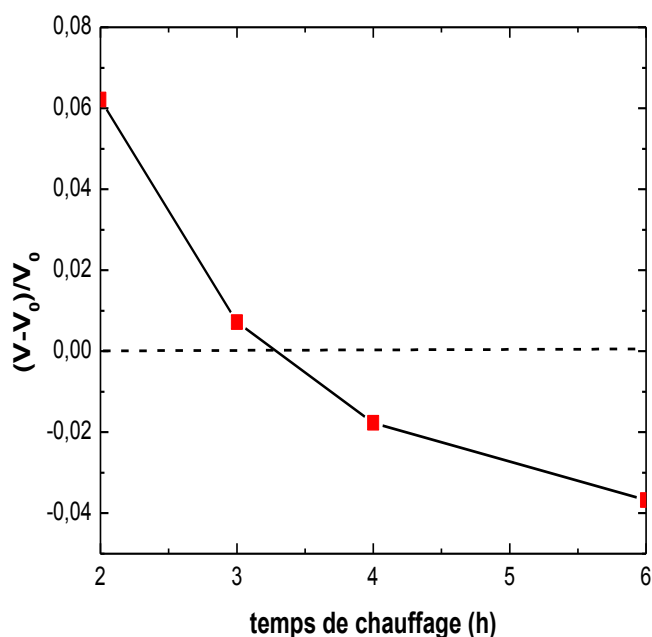
III.3.2 Volume élémentaire

A partir de l'équation notée dans le chapitre II, le changement relatif du volume de la maille élémentaire $V-V_0/V_0$ de la phase obtenue (CuO) est tracé -à partir du tableau III.1- comme une fonction du temps de chauffage et est illustré par la figure (III.5).

Le changement relatif du volume élémentaire de la maille décroît des valeurs positives aux valeurs négatives. Le volume élémentaire relatif, après un chauffage de 2h est équivalent à 87.43 \AA^3 décroît jusqu'à ce qu'il s'approche de la valeur de référence ($v_0 = 82.316 \text{ \AA}^3$) après un chauffage de 3h. Au-delà de ce temps (3h), on voit que le volume élémentaire de la maille continue sa diminution pour atteindre 79.28 \AA^3 après 6h de chauffage.

La variation des paramètres de la maille du CuO conduit logiquement à la variation du volume élémentaire lors du traitement thermique. Ce résultat nous informe l'influence des contraintes résiduelles exercées sur le matériau. Ce changement en volume associé, sûrement, à la croissance d'une couche d'oxyde (la couche de CuO) à partir d'une autre est considéré comme une source importante des contraintes lors de l'oxydation des métaux. Dans ce cas, el

premier temps, le matériau a été soumis à une contrainte de relaxation pendant 2 h et pendant 3h. Puis il a été suivi d'une contrainte de compression au-delà de 3h où le changement de volume élémentaire de la maille devient négatif.



Figure

III.5 Variation de volume relatif de la cellule élémentaire en fonction du temps d'oxydation.

III.3.3 Taille des cristallites de CuO :

L'évolution de la taille moyenne des cristallites D (nm) des films de CuO obtenus après chauffage en fonction du temps de chauffage ; choisissons l'orientation préférentielle (111) ; est présentée par la figure III.6.

La taille des cristallites D a été calculée (voir tableau IV.1) en utilisant la formule de Debye Scherrer notée dans le chapitre III [38].

Dans le cas des cristaux d'orientation préférentielle (111), la taille de la cristallite augmente de 30.9 à 41.2 nm. Nous pouvons clairement distinguer deux régimes de croissance différents dans la gamme de la durée de chauffage. Une interpolation linéaire de la courbe de croissance nous donne les pentes et par conséquent les deux taux du mécanisme de croissance

des grains. La première partie de la courbe entre 2h et 3h a montré que la cinétique de croissance des grains est de l'ordre 7.3 nm/h, l'autre est environ 1 nm/h au-delà de 3h selon la variation du temps de chauffage.

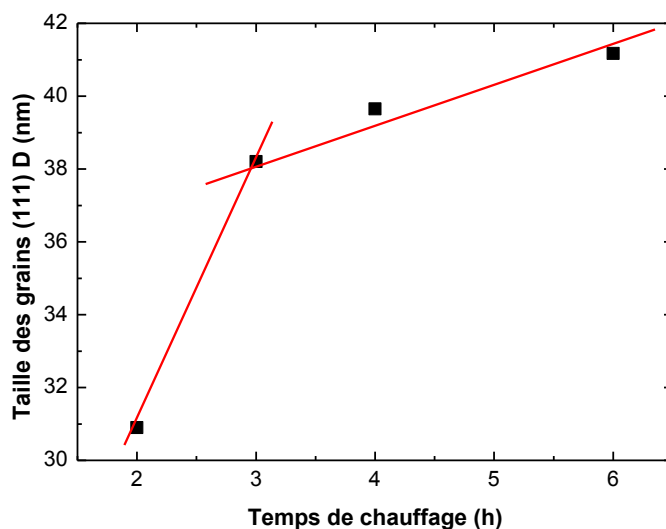


Figure III. 6 : Variation de la taille des cristallites orientées (111) en fonction de la durée d'oxydation.

On note que les contraintes résiduelles peuvent contenir deux différents composantes tels que : les contraintes intrinsèques et les contraintes thermiques [26]. Pratiquement, les contraintes intrinsèques (imperfection du matériau) proviennent du processus du dépôt [27]. Elles dépendent de différentes conditions d'élaboration (Paramètres de déposition) tels que le degré de la pression du vide, la température de chauffage du substrat, le temps de dépôt ... etc. L'évaporation sous vide, le cas de notre étude, une des techniques physiques qui produite ce type de contraintes. Le changement du volume élémentaire résulte un déplacement des atomes et une coalescence des lacunes (formation des pores) [28]. Heurle et al [29], montre que l'élaboration des films dans des conditions éloignées des conditions d'équilibre thermodynamique sur des substrats dont la température est relativement basse, conduit à des couches initialement désordonnées. Par conséquent, il se produit une contrainte de relaxation qui tend à rendre le système à l'état d'équilibre [30], et s'ensuit par une variation de densité du film obtenu.

Tandis que les contraintes thermiques se développent lorsque le système Cu/verre se trouve à une température différente à la température de dépôt (chauffage ou refroidissement). Ainsi que la différence du coefficient de dilatation thermique entre le coefficient du film

d'oxyde obtenu et celui du substrat au sein du système métal/ oxyde durant le processus de chauffage conduit à la génération des contraintes thermiques [33, 34]. Donc la couche d'oxyde se trouve en réalité en compression et le métal en tension c'est-à-dire : $\alpha_m/\alpha_{ox}>1$ [35]. C'est notre cas. Ces coefficients agissent beaucoup sur les contraintes thermiques, plus la différence est grande plus les contraintes sont importantes. Dans le système Cu-CuO, le rapport $\alpha_{Cu}/\alpha_{CuO}=2$ [36], nous indique que le système cuivre / oxydes est le plus soumis à des contraintes lors du changement de température. Par conséquent, il peut apparaître des fissures au niveau de la couche après refroidissement. Appleby et al [37], confirment que la croissance d'une couche à partir d'une autre est une source importante d'une contrainte lors de l'oxydation des métaux. Et par conséquent, il y a eu une diminution de volume de 10% lors de la croissance de Cu_2O à partir de CuO .

III.4 ETUDE MORPHOLOGIQUE :

En parallèle et afin de compléter l'étude microstructurale, une autre analyse typique a été réalisée en utilisant le microscope électronique à balayage MEB. La micrographie montre que la surface de la couche CuO contient des clusters homogènes de tailles variant entre 2 à 5 μm .

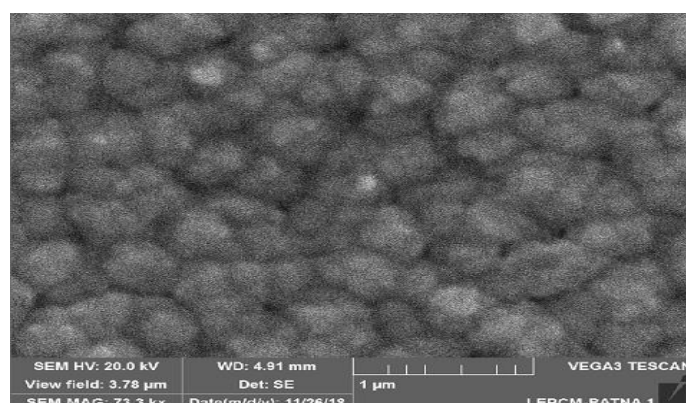


Figure III.7 Image obtenue par MEB du système Cu-O oxydé

CONCLUSION

Les couches minces d'oxyde de cuivre sont élaborées par l'oxydation thermique à partir des couches de cuivre évaporées sous vide.

Ces couches oxydées sont caractérisées par DRX, spectroscopie Raman, spectroscopie FTIR microscopie électronique à balayage.

L'identification par diffraction X a montré que l'unique couche obtenue est la ténorite(CuO). Elle est poly cristalline avec une structure de bravais monoclinique d'orientation préférentielle selon le plan (111). La formation directe de la phase CuO est confirmée par la spectroscopie Raman et par la spectroscopie FTIR.

L'effet de la durée de chauffage sur les paramètres de la maille du réseau cristallin et sur le volume élémentaire a indiqué l'existence des contraintes thermique et intrinsèque.

Un ajustement de la variation de la taille de la cristallite, en utilisant une loi parabolique qui révèle que la croissance du grain est contrôlée par la diffusion des pores en surface.

Les images MEB montre une structure homogène.

Bibliographie

- [1] H.T. Hsueha, T.J. Hsuehb, S.J. Change, F.Y. Hunga, T.Y. Tsaic, W.Y. Wengc, C.L. Hsud, B.T. Daib, *Sens. Actuators B* 156 (2011) 911
- [2] G. Papadimitropoulos, N.Vourdas, V.Em.Vamvakas, D. Davazoglou, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2428-2432
- [3] V. Figueiredo a, E. Elangovan a, *. G. Gonc,alves a, P. Barquinha a, L. Pereira a, N. Franco b, E. Alves b, R. Martins a, E. Fortunato *Applied Surface Science* 254 (2008) 3949–3954.
- [4] Y.C. Zhou, J.S. Switzer, *Mater. Res. Innov.*2 (1998).
- [5] S. Choudhary, J.V.N. Sarma, S. Pande, S. Ababou-Girard, P. Turban, B. Lepine, S. Gangopadhyay, *AIP Advances* 8 (2018) 055114.
- [6] A. Subramaniyan, J.D. Perkins, R.P. O’Hayre, S. Lany, V. Stevanovic, D.S. Ginley, D.Z. Andriy, *Appl. Mater.* 2 (2014) 022105.
- [7] W. Zheng, Y. Chen, X. Peng, K. Zhong, Y. Lin, Z. Huang, *Materials* 11 (2018) 1253.
- [8] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 351–358.
- [9] M.Z.Sahdan, M.F.Nurfazliana, S.A.Kamaruddin, Z.Embong, Z.Ahmad, H.Saim *Procedia Manufacturing* 2 (2015) 379-384
- [10] J.Chrzanowski, J.Irwin, *Solid State Commun.* 70 (1989) 11-14.
- [11] M.Y.Lin, C.Y.Lee, S.C.Shiu, I.J.Wang, J.Y.Sun, W.H.Wu, Y.H.Lin, J.S.Huang, C.F.Lin, , *Org. Electron* 11 (2010) 1828- 1834.
- [12] H.F.Goldestein, D.S.Kim, P.Y.Yu, L.C.Bourne . J.P.Chaminade, L.Nganga, Raman study of CuO single crystals, *phys. Rev. B Condens. Matter* 41 1990 7192-7194.
- [13] D.P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza, *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 537
- [14] Zhenzhen Li, Kemeng Tong, Ruifang shi, Yonglong Shen *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 3116-3123.
- [15] S.S. Shariffudin, S.S. Khalid, N.M. Sahat, M.S.P. Sarah, H. Hashim *IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering* 99 (2015).

- [16] B.Leffez, R.Souchet, K.Kartouni, M.Lenglet, *Thin Solid Films* 286(1995) 45-48.
- [17] Z. Cmjak Grel and B. Grel, *Sol. Energy Mater.* 21 (1991) 267-281
- [18] Nyquist RA, Kagel RO: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* New York and London: Academic Press; 1997, 220.
- [19] G. Kliche and Z.V. Popovic, *Phys. Rev. B*, 42(16) (1990) 10060- 10065.
- [20] K. Kartouni, Thesis, Rouen, 1993
- [21] J.M. Machefert, Thesis, Rouen, 1990.
- [22] <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-fr>
- [23] A.T. Ravichandran, K. Dhanabalan, S. Valanarasu, A. Vasuhi, A. Kathalingam, *J. Mater Sci: Mater. Electron.* 26 (2015) 921
- [24] S. Korkmaz, B. Gecici, S.DenisKorkmaz, R. Mohammadighrehabagh *Vacuum* 131 (2016) 142-146.
- [25] K.Mageshwari, R.Sathyamoorthy *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 337-343.
- [26] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui and L. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 219
- [27] M. Zaouali, Thèse de doctorat, Université de Paris France 1990.
- [28] Pawlowski, L., PPUR presses polytechniques, 2003.
- [29] d'Heurle F.M., Harper J.M.E., *Thin Solid Films*, 171, (1989) 81.
- [30] Neil W.Ashcroft et N.David Mermin « physique des solides » EDP Science.
- [31] d'Heurle, F., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1970. 1(3): p. 725-732.
- [32] Spaepen F., *Interfaces and stresses in thin films*, *Acta. Mater*, 48, 31 (2000).
- [33] C.H. Hsueh, P.F. Becher, *J. Mat. Sci. Lett.* 10 (1991) 1165.
- [34] Felaniaina Nirisoa Rakotovao, Thèse de doctorat, université La Rochelle CNRS 2016.
- [35] A. M. HUNTZ, *Mater. Sci. Eng. A* 201 (1995) 211.
- [36] Fabien RIOULT ; Thèse de doctorat ; 2005.
- [37] W.K .Appleby and R. F. Tylecote, *Corrosion Science*, 10 (1970) 325- 341.

- [38] B. Dennis, Third ed. Prentice-Hall International, Upper Saddle River, N.J, London, 2000.
- [39] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, *Scr. Mater.* 49 (2003) 441.
- [40] N. Bouhssira, M. S. Aida, A. Mosbah, J. Celier, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3282-3286.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce mémoire, des couches minces d'oxyde de cuivre CuO ont été obtenues par oxydation thermique des couches de cuivre évaporées par effet de Joule sous vide sur un substrat en verre. Les couches oxydées ont la température constante 300 °C pendant des durées différentes ; dans un four à moufle ; ont été caractérisé par différentes techniques : la diffraction X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).

La diffraction des rayons X a montré la formation d'une phase unique de structure poly cristalline monoclinique d'orientation préférentielle selon le plan (111) dite CuO.

La formation d'une phase directe a été confirmé par la spectroscopie Raman et infrarouge.

Le MEB a montré une structure homogène.

L'évolution des paramètres et du volume élémentaire de la maille cristallographique de la phase obtenue CuO en fonction du temps de chauffage montre une influence collective des contraintes intrinsèque et thermique.

En plus, la taille des grains selon l'orientation préférentielle (111) varie entre 30.9 et 41.2 nm.

Et en perspective, nous allons étudier les propriétés optique et électrique en vue de leurs applications dans la photovoltaïque.