



**Université 20 août 1955-Skikda**

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° : D02P202231M

# Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

## Thème

---

**Caractérisation optique et électrique des couches minces de  
CuO dopées Fe et élaborées par la méthode du spray  
pyrolyse**

---

Présenté par :

**CHEKAKTA Zakaria**

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

K.Khonfais	Prof.	Université de Skikda	Président
R.Daira	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
S.Djellab	MCA	Université de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<i>CHAPITRE I : Généralités sur les couches minces CuO et leurs applications</i>	
I.1. Introduction	4
I.2. Couches minces	5
I.2.1. Définition d'une couche mince	5
I.2.2. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince	6
I.2.2.1. La condensation	6
I.2.2.2. Nucléation	6
I.2.2.3. Coalescence	8
I.2.2.4. Croissance	8
I.2.3. Les mécanismes de croissance	8
I.2.4. Modes de croissance des couches minces	8
I.2.4.1. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve)	8
I.2.4.2. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)	9
I.2.4.3. La croissance de Stranski-Krastanov	9
I.3. L'oxyde de cuivre CuO	10
I.3.1. Définition d'oxyde de cuivre CuO	10
I.3.2. Quelques données sur l'oxydation du cuivre	10
I.3.3. Structure électronique de bande	10
I.3.4. Propriété physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre	11
I.3.5. Propriété électrique des couches minces de l'oxyde de cuivre	12
I.3.6. Propriétés optiques	13
I.3.7. Dopage de l'oxyde de cuivre	13
I.3.7.1. Dopage de type P	13
I.3.7.2. Dopage de type N	14
I.3.7. Applications de l'oxyde de cuivre	14
I.3.7.1. Application dans les cellules solaires	14

I.3.7.2. Application dans les capteurs de gaz	16
I.3.7.3. Application dans la photocatalyse	18

## ***CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces de CuO***

II.1. Introduction	20
II.2. Technique d'élaboration des couches minces	20
II.2.1. Les méthodes physique	21
II.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur	21
II.2.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique	22
II.2.1.1.2. L'ablation laser (Evaporation par rayon laser)	22
II.2.1.1.3. Evaporation thermique sous vide	24
II.2.2. Les méthodes par voie chimique	25
II.2.2.1. En milieu de gaz réactif	25
II.2.2.1.1. Le procédé CVD	25
II.2.2.2. En milieu liquide	27
II.2.2.2.1. Sol gel	27
II.2.2.2.2. Dépôt par bain chimique	28
II.2.2.2.3. Dépôt par procédé spray pyrolyse	28
II.3. Techniques de caractérisation	32
II.3.1. Mesure de l'épaisseur par le profilomètre	32
II.3.2. Caractérisation optique	32
II.3.2.1. La spectroscopie UV-Visible	33
II.2.3. Techniques de caractérisation électrique	35
II.2.3.1. La méthode des quatre pointes	35

## ***Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats***

III. 1. Dispositif expérimental utilisé	37
III.2. Procédure du dépôt	38

III.3. Identification du matériau obtenu	39
III.4. Mesure de l'épaisseur	40
III.5. Caractérisation électrique	40
III.6. Caractérisation optique par UV- visible	42
III.6.1. Transmission	42
III.6.2. Energie de gap	45

## Liste des figures

N°	Titre de figure	Page
<b>Chapitre I</b>		
I.1	Schéma de la nucléation des couches minces. a- l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat	7
I.2	Schéma qui représente la coalescence	7
I.3	Les trois modes de croissance d'une couche mince	9
I.4	Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO	11
I.5	Schéma de la photoélectrode pour utilisant la couche ZnO/CuO	16
I.6	Réponse d'un seul capteur de nanofil CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm	17
I.7	Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO	17
I.8	Schéma du principe de la photocatalyse	18
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Diagramme des différentes méthodes de déposition des couches minces	21
II.2	Technique de pulvérisation cathodique	22

II.3	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	23
II.4	Schéma descriptif de l'évaporation thermique sous vide	25
II.5	Illustration des diverses étapes du procédé CVD	26
II.6	Représentant le principe de: a)- la centrifugation (Spin –coating), b)- trempage (dip- coating)	28
II.7	Dépôt par Spray-Pyrolyse: Pulvérisation par un système pneumatique classique	30
II.8	Schéma expliquant la mesure d'épaisseur par profilomètre	32
II.9	Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre	33
II.10	Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes	36
<b>Chapitre III</b>		
III.1	Schéma du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse	37
III.2	Diafractogrammes des couches de CuO dopées Fe pour différents taux de dopage	39
III.3	Image réelle du soucemètre Keithley 2400	40

III.4	Variation la résistivité électrique des couches de CuO en fonction du taux de dopage par Fe	41
III.5	Image réelle du spectrophotomètre UV-visible Shimatzu 1700	42
III.6	Spectre de transmission UV- visible du CuO pour différents pourcentage de dopage par Fe	43
III.7	Coefficient d'absorption pour un pourcentage de dopage de 0.5% de Fe	44
III.8	Variation de la transmission moyenne en fonction du nombre de spray dans le visible	45
III.9	Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en foction de l'énergie( $h\nu$ ) , Eg est déterminée par extrapolation de la partie linéaire vers zéro	46
III.10	Variation de l'énergie de gap optique Eg en fonction du pourcentage de dopage par Fer	47

## Liste de tableaux

N°	Titre des tableaux	page
<b>Chapitre I</b>		
I.1	Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre	11
I.2	Regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde du cuivre	12
I.3	Regroupe quelques propriétés optiques de l'oxyde du cuivre	13
<b>Chapitre III</b>		
III.1	Conditions expérimentales d'élaborations des couches de CuO dopées Fe	38

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les nanomatériaux et les nanodispositifs sont les aspects les plus importants de la nanotechnologie avec un brillant avenir d'applications dans le monde réel pour servir et surveiller l'environnement de l'humanité. Ces matériaux de nanostructure sont connus pour tirer des avantages réels des oxydes métalliques semi-conducteurs (MO). Ces matériaux ont des propriétés intéressantes telles que la stabilité chimique, l'activité électrochimique, et la facilité de synthèse. Les semi-conducteurs à oxydes métalliques sont le réquisite incontestable pour le développement de matériaux divers et intelligents. Ces MO ont attiré beaucoup d'attention non seulement pour la recherche scientifique fondamentale, mais aussi pour diverses applications pratiques pour leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes.

Parmi tous ces oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre (CuO) a gagné une pointe dans les domaines les plus actifs des applications technologiques. Ce matériau fait preuve d'une grande attention dans différents domaines pour améliorer de nouvelles méthodes faciles, peu coûteuses et efficaces pour la recherche scientifique et les industries en raison de sa gamme d'applications appropriée. En outre, l'oxyde du cuivre CuO a été un sujet d'actualité à travers les études de progrès en raison de ses propriétés intéressantes comme un semi-conducteur de type p avec un gap optique direct égale à 1,2 eV, la simplicité de préparation, abondante dans la nature, à faible coût et non toxique. Ce matériau est considéré aujourd'hui comme l'un des plus utilisés dans les photovoltaïques pour la fabrication des cellules solaires, sa forte absorption solaire, sa faible émission thermique, ses bonnes propriétés électriques et sa concentration porteuses élevée. Ce matériau est également prometteur comme matériau d'électrode pour la prochaine génération de batteries lithium rechargeables en raison de sa

capacité théorique élevée, de sa sécurité et de son respect de l'environnement. Il est également largement considéré pour les applications de capteurs de gaz. Ainsi, les applications de CuO devraient augmenter rapidement en raison de sa phase cristalline unique de haute qualité. Par conséquent, ce matériau a été étudié pour être considéré comme un matériau futur, compte tenu de ses propriétés encourageantes dans diverses autres applications, y compris les matériaux énergétiques, les supercondensateurs, le stockage magnétique, les émissions de champ, les photodétecteurs, les spintroniques et les supraconducteurs à  $T_C$  élevé, la photocatalyse, les nanofluides et les applications de transfert de chaleur, les biocapteurs, les activités anticancéreuses et antimicrobiennes et l'élimination des polluants inorganiques. Sur la base de ces considérations, les nanostructures CuO ont également des propriétés magnétiques plus attirantes.

De façon expérimentale, des films minces CuO ont été préparés à l'aide de diverses techniques chimiques et physiques, y compris le revêtement par spin [89-90], le revêtement par immersion, le sol gel, le SILAR, la pulvérisation, l'évaporation thermique, l'ablation laser, l'électrodéposition, dépôt chimique en vapeur et pyrolyse par pulvérisation. La pyrolyse par pulvérisation a attiré plusieurs recherches selon sa simplicité, technique peu coûteuse et rentable. La méthode de pulvérisation conduit à la formation de films de bonne qualité. En fait, la préparation de films minces CuO avec cette technique affiche d'excellents résultats en comparaison avec les autres techniques.

L'objectif de ce mémoire porte sur la préparation des couches minces d'oxyde du cuivre avec dopage de Fer par la technique de spray en mode discontinu en variant le pourcentage de dopage. Nous tâchons d'optimiser le taux de dopage convenable afin d'obtenir des films de CuO de bonne qualité. Pour ce faire nous avons suivi l'évolution des propriétés électriques et optiques avec l'élévation du taux de dopage pour la compréhension de l'effet de ce paramètre

sur les propriétés de ce matériau dans le but d'optimiser leurs performances en vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les cellules solaires.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres comme suit:

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

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

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'évolution des propriétés électriques et optiques de couches minces d'oxyde du cuivre CuO avec l'augmentation du pourcentage de dopage par Fe, ces films sont déposés sur un substrat de verre échauffé à une température de 350 °C par la méthode du spray en mode discontinu en utilisant la solution du chlorure de cuivre de 0.1 M et comme source de dopant nous avons utilisé le chlorure de fer.

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

---

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

### **I.1. Introduction :**

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nano matériaux, grâce à la combinaison de plusieurs facteurs :

- a- L'émergence de nouvelle technologie permettant d'atteindre une observation directe des nano objets (microscope électronique à transmission, à balayage et à force atomique).
- b- Le nombre d'atomes constitutifs d'un nano objet qui fait un état intermédiaire entre la molécule et le matériau massif lui conférant des nouvelles propriétés particulières.
- c- Les nombreuses applications dans divers domaine (électronique, pharmacie, médecine), ces matériaux sont plus légers ou plus résistants, avec une capacité d'enregistrement magnétique plus importante, catalyseurs, pièges nanostructures pour piéger les polluants des rejets industriels, transporteurs d'éléments actifs.
- d- Système de diffusion ciblée de médicaments [1].

Les semi –conducteurs dans les dernières années ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la recherche, à la fois du point de vue fondamental et technologique, parmi tous les oxydes métalliques l'oxyde de cuivre (CuO), qui est un semi-conducteur de type p avec une largeur de bande interdite directe égale à (2.1 eV). Le CuO a attiré une attention considérable à cause de ses propriétés particulières, l'oxyde de cuivre utilisé comme un matériau de base dans les supraconducteurs à hautes températures comme la

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

---

supraconductivité dans ces matériaux est associée aux liaisons Cu-O [2, 3]. Outre son usage dans les supraconducteurs, le CuO est étudié comme matériau potentiel de nano fluide pour les applications de transfert de chaleur [4]. Comme catalyseur en raison de son grande activité et sélectivité dans les réactions d'oxydation.

Le CuO est aussi utilisé comme matériau standard dans l'étude de la compréhension des propriétés physiques différentes de celle du massif, propriétés générées par la transformation de la morphologie due essentiellement à la réduction de la taille, ainsi ils existent divers méthodes de synthèse pour atteindre la taille nanométrique. Le CuO sous forme nanométrique a fait l'objet dans la littérature de plusieurs méthodes de synthèse, nous en rapportant dans ce qui suit les différentes méthodes utilisées dans sa préparation [5-10]:

- ❖ Méthodes chimiques.
- ❖ Méthodes physiques.

Dans le cadre de notre travail, la préparation du CuO sous forme de nano particules a été réalisée par la méthode **spray pyrolyse**. L'objectif du présent travail est d'étudier l'effet du dopage par aluminium sur les propriétés électriques et optiques du CuO [11-12].

## **I.2. Couches minces :**

### **I.2.1. Définition d'une couche mince:**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " $\mu\text{m}$ " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possédé des propriétés très différentes [13].

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

---

## **I.2.2. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince:**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance [14].

### **I.2.2.1. La condensation :**

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente  $E_i$  (avant le choc) et  $E_{ac}$  (après le choc). Le choc peut être élastique ( $E_i = E_{ac}$ ) ou inélastique ( $E_{ac} < E_i$ ).

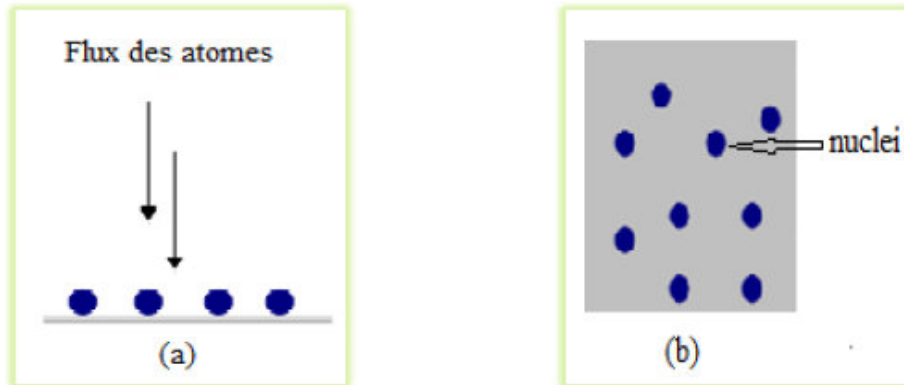
Si après le choc, l'énergie  $E_{ac}$  est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

### **I.2.2.2. Nucléation:**

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat [15].

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

---

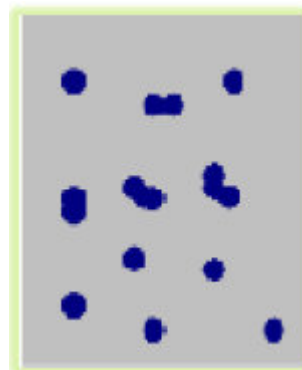


**Figure I.1:** Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [16].

### I.2.2.3. Coalescence:

Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [17].



**Figure I.2:** Schéma qui représente la coalescence [16].

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

---

## **I.2.2.4. Croissance:**

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité de surface des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [18].

## **I.2.3. Les mécanismes de croissance :**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

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

## **I.2.4. Modes de croissance des couches minces:**

Expérimentalement, il est observé trois modes de croissance de films:

### **I.2.4.1. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve) :**

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. En terme d'énergie superficielle  $\gamma$ , on s'attend à avoir ce type de croissance si :  $\gamma_s < \gamma_s d + \gamma_v d$  où  $s$ ,  $v$  et  $d$  désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt.

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

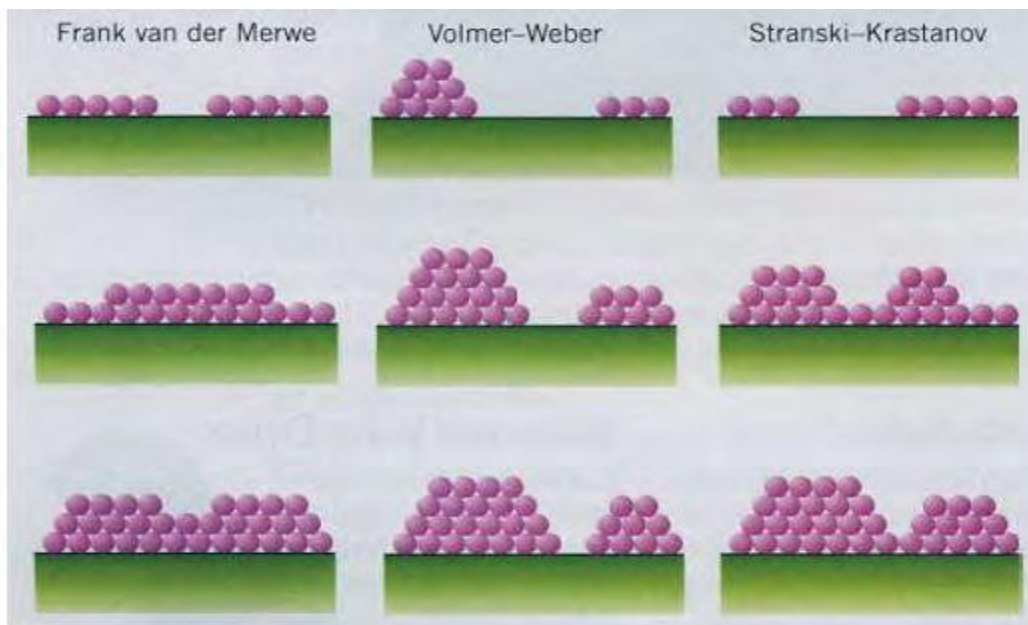
---

## I.2.4.2. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) :

Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques. A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielles et interfaciales à la forme de l'îlot.

## I.2.4.3. La croissance de Stranski-Krastanov :

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle. On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches. Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations des hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée [19].



**Figure I.3 :** Les trois modes de croissance d'une couche mince [19].

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

---

## I.3. L'oxyde de cuivre CuO :

### I.3.1. Définition d'oxyde de cuivre CuO:

L'oxyde de cuivre (II) est un composé chimique de formule CuO. Il s'agit d'un solide noir à structure ionique fondant vers 1 200 °C en dégageant un peu d'oxygène. Le cuivre y est à son état d'oxydation +2. Sa forme minérale est la ténorite.

### I.3.2. Quelques données sur l'oxydation du cuivre:

Le cuivre et l'oxygène peuvent se combiner pour donner différents corps de composition plus ou moins définie.

a- Cu et Cu<sub>3</sub>O sous la pression atmosphérique ;

b- Cu, O; par chauffage du cuivre au contact de l'air ou de l'oxygène, on obtient un mélange de Cu, O en proportions variables selon la pression et la température ; entre 1323 °K et 1 773 °K;

c- des oxydes intermédiaires.

### I.3.3. Structure électronique de bande :

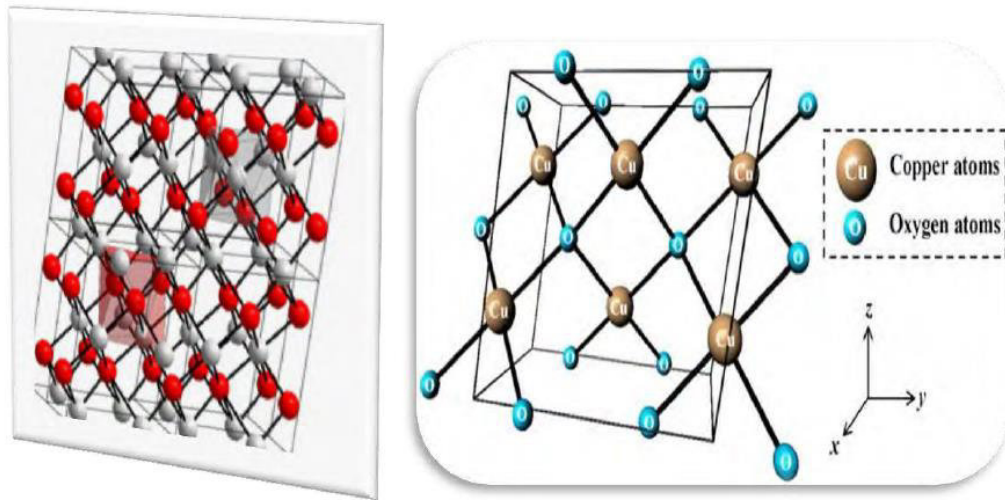
On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du cuivre sont :

O : 1S<sub>2</sub>2S<sub>2</sub>2P<sub>4</sub>

Cu : 1S<sub>2</sub>2S<sub>2</sub>2P<sub>6</sub>3S<sub>2</sub>3P<sub>6</sub>3d<sub>10</sub>4S<sub>1</sub>

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du cuivre constituent la zone de conduction du semi-conducteur du CuO. La structure électronique de bandes montre que le CuO est un semi-conducteur de type p à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite compris entre 1.2 et 1.85eV.

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



**Figure I.4 :** Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO [20-22].

### I.3.4. Propriété physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre :

Nous avons regroupés quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre

(CuO et Cu<sub>2</sub>O) dans le tableau suivant :

**Tableau I.1.** Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre [21].

Propriétés	Oxyde cuprique (CuO)	Oxyde cuivreux (Cu <sub>2</sub> O)
Nom chimique	Oxyde du cuivre II Oxyde cuprique	Oxyde du cuivre I Oxyde cuivreux
La formule moléculaire	CuO	Cu <sub>2</sub> O
La forme minérale	Ténorite	Cuprite
L'apparence	Poudre noire	Poudre rouge brun
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble

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

La masse moléculaire (g/mol)	79.55	143.092
Densité $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.32	6.10
Permittivité diélectrique relative	12	7.5
Point de fusion (°C)	1134	1235
Point d'ébullition (°C)	2000	1800

### I.3.5. Propriété électrique des couches minces de l'oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre (CuO, Cu<sub>2</sub>O) est intrinsèquement un semi-conducteur de type p, en raison de la présence des trous en cuivre comme accepteurs responsables de la conduction, avec de bonnes propriétés électriques qui intrinsèques dominants (trous) [9, 23] sont principalement déterminés par les défauts :

**Tableau I.2.** Regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre [7, 8, 9, 16].

Propriétés	CuO	Cu <sub>2</sub> O
Nature de la bande interdite	Directe	Directe
Constante diélectrique relative $\xi_r$	12	7.5
Masse effective de l'électron	0.16-0.46 $m_e$	0.98 $m_e$
Mobilité de trous à 300 K pour une conductivité de type p (cm <sup>2</sup> /V.s)	10 à 100	62. à 100
Type de conductivité	P	P
Conductivité électrique (( $\Omega$ .cm) <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup> à 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-2</sup>
Concentration des porteurs intrinsèques (cm <sup>-3</sup> )	6.32	6.10

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

## I.3.6. Propriétés optiques :

Les oxydes de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O) sont des matériaux absorbants dans le domaine de visible proche et proche infrarouge, ils ont d'une bande optique qu'elle peut varier dans une large plage, avec une absorption élevée [15].

**Tableau I.3.** Regroupe quelques propriétés optiques de l'oxyde du cuivre [5, 6, 9, 16, 19].

Propriétés	CuO	Cu <sub>2</sub> O
Transmission dans le visible	25 à 30	40
Indice de réfraction	1.5	2.24
Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	(1.72 à 3.52).10 <sup>4</sup>	(1.256).10 <sup>3</sup>
Gap optique (eV)	1.2	2.1

## I.3.7. Dopage de l'oxyde du cuivre:

Afin d'améliorer les propriétés électriques telles que le nombre de porteurs de charges et la conductivité électrique qui sont modifiées par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Le dopage induira le type de conduction (n ou p) qui dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs [14]. Il existe deux types de dopages :

### I.3.7.1. Dopage de type P :

Le semi-conducteur de type P sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type P est de créer un excès de trous [12]. Ces dernières années le dopage type P fait partie des études faites sur certains oxydes métalliques conducteurs [11, 13].

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

---

## **I.3.7.2. Dopage de type N :**

Les semi-conducteurs de type N sont appelés des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type N est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteurs [12, 13]. Ce type de dopage fait par le remplacement les atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur [11, 12].

## **I.3.8. Applications de l'oxyde du cuivre:**

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

### **I.3.8.1. Application dans les cellules solaires :**

CuO, comme un semi-conducteur type p avec une énergie de gap qui varie [1,2-2,1] eV [23], a été largement examiné pour des applications photovoltaïques à cause de son faible coût, la forte absorbance solaire, émittance thermique faible, non-toxicité, et procédé de fabrication simple. En outre, CuO est très prometteur pour l'utilisation dans le photovoltaïque solaire en raison de son excellente stabilité, bonnes propriétés électriques, et la concentration des porteurs élevés de CuO .

Anandan et coll ont montré qu'on peut utilisé le CuO comme une cathode en colorant-cellules solaires (DSSCs sensibilisée) sur la base de n-TiO<sub>2</sub> des nanoparticules. L'oxyde du cuivre CuO synthétisés à différentes conditions de préparation dans une cellule solaire ont été soumis à mesure caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination (15 mW/cm<sup>2</sup>). Une tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) allant de 230 mV à 564 mV, un courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) allant de

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

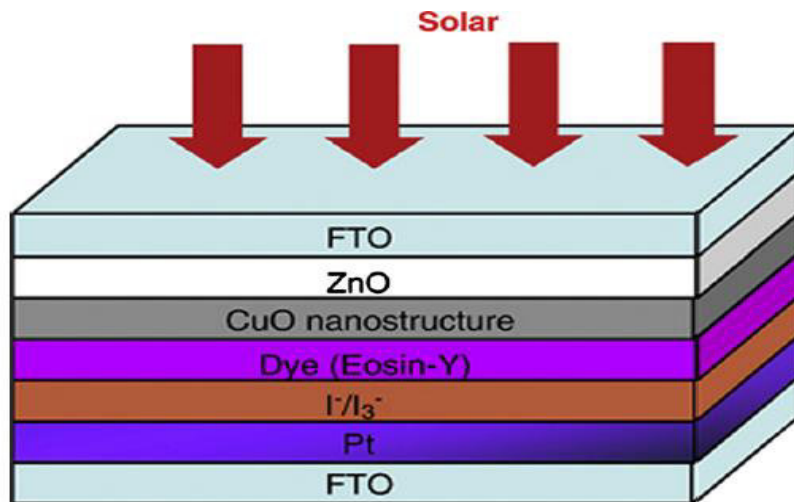
---

0.332 mA à 0.521 mA, un facteur de remplissage (FF) allant de 0,16 à 0,23, et une efficacité de conversion de puissance allant de 0,12 % à 0,29 % ont été obtenus. Pour comparaison, l'efficacité de conversion de puissance régulière de cellules solaires à l'aide d'un  $P_t$  cathode (ITO/TiO<sub>2</sub>/dye/électrolyte/pt/OTI) dans les mêmes conditions d'éclairage était de 1,23 %, ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que celui de la CuO nanotiges/Cu cathode. Ce résultat indique que la préparation du CuO nanotiges/ Cu cathode devrait encore être améliorée en réduisant la résistance et les états de surface du film du CuO. Liu et coll [24] ont rapporté de meilleurs résultats pour CuO préparé sur un pur Cu par oxydation thermique dans l'air à l'application comme une cathode en TiO<sub>2</sub>. Un plein soleil efficacité de 1,12 % avec un FF de 0,37 a été obtenue. Cette efficacité est beaucoup plus élevée que celle (0,12 - 0,29%) dans l'étude de Anandan [25] et même plus élevé que le 0,8% de rendement avec le le film du Cu<sub>2</sub>O utilisé comme la cathode. Les auteurs ont attribué l'amélioration de l'efficacité de la surface supérieure de CuO, qui peuvent accroître la longueur de diffusion d'électrons et de l'adsorption du colorant.

En plus de son utilisation comme cathode, CuO peuvent également agir comme de type p, couche de métal-oxyde avec n-ZnO pour former une barrière pour contrôler la dynamique de recombinaison de charge et améliorer les performances de ZnO. Raksa et al [26] ont examiné les effets des couches de CuO comme couches barrières sur la puissance de conversion caractéristiques de ZnO avec différents photoélectrodes. La poudre CuO, nanofil, et film ont été utilisés comme une couche sur le haut de ZnO couche pour former une couche de blocage. Un schéma de la structure d'une cellule solaire fabriqué est illustrée en Figure I.4. Les auteurs ont trouvé que ZnO et le CuO film à une densité de courant supérieure et une meilleure efficacité de conversion de puissance que ceux sans les films de CuO. Ces caractéristiques indiquent que CuO peut empêcher les électrons de reculer ou inverser le transfert du courant.

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

Sahay et al [27] ont rapporté aussi une étude similaire à l'aide de CuO nanofibres en tant que barrière pour ZnO basée sur une augmentation de 25 % de la densité de courant a été observée avec l'utilisation de CuO.



**Figure I.5:** Schéma de la photoélectrode pour utilisant la couche ZnO/CuO [27].

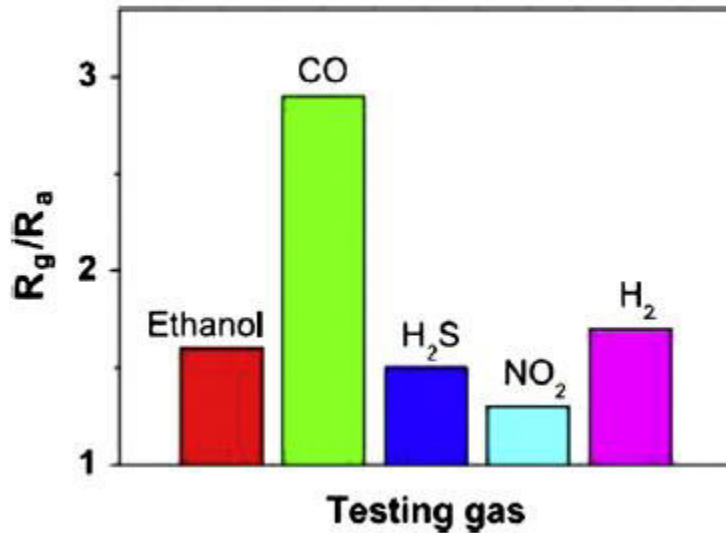
### I.3.8.2. Application dans les capteurs de gaz:

Les nanostructures du CuO ont été largement étudiées comme de bons candidats pour les applications de détection. Les capteurs de gaz basés sur CuO étaient exploités en mesurant la résistance des changements lorsqu'ils sont exposés à la réduction ou à gaz comburants [28]. Une température de fonctionnement appropriée est essentielle à la capacité de détection de gaz parce qu'il améliore la sensibilité et réduit la réponse et le temps de récupération [29]. Revêtement de catalyseurs de métaux nobles, comme Ag, Au, Pd et Pt, sur la surface des nanostructures de CuO amélioreront leurs propriétés de détection parce qu'ils peuvent agir comme sites d'adsorption d'analyte ou comme catalyseur de surface .

Liao et al [30] ont testé les propriétés de détection d'un seul nanofil de CuO synthétisée par l'oxydation thermique. Les nanofils de CuO ont été retirés du substrat par l'émission

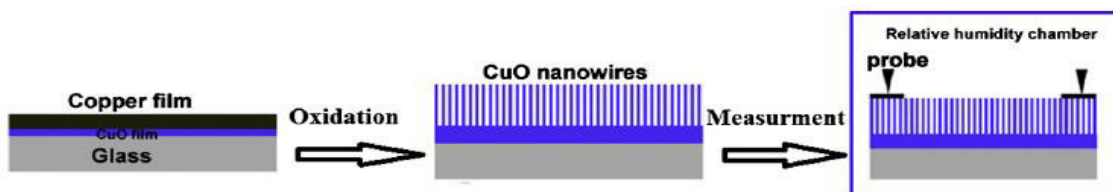
# Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

d'ultrasons, puis dispersés dans l'éthanol. Un seul capteur de nanofil de CuO présenté la sélectivité de CO plutôt que d'autres gaz testé (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Réponse d'un seul capteur de nanofil CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm [31].

Le capteur a plus haute sensibilité à 200 °C avec un temps de réponse inférieur à 10 s lorsqu'ils sont exposés à du gaz CO. Aslani et Oroojpour [31] ont rapporté la morphologie du gaz CO dépendant de capteurs basés sur différents CuO. Leurs tests de sensibilité à l'égard des gaz a suggéré que la nanostructure du CuO, surtout la morphologie de type cloud, sont extrêmement sensibles aux performances de détection améliorée CO. Hsueh et al [32] ont développé un capteur d'humidité basé sur CuO nanofils déposés sur un substrat de verre. Les processus de fabrication sont indiqués sur la Figure I.7.



**Figure I.7 :** Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO.

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

## I.3.8.3. Application dans la photocatalyse :

Colorants organiques, qui sont largement utilisés dans divers procédés industriels, font partie intégrante des eaux usées industrielles. Ils ont été un sujet de préoccupation dans le monde entier en raison de la toxicité potentielle et la visibilité du colorant dans l'eau de surface. De nombreux processus et méthodologies ont été élaborées pour les colorants déposés des eaux usées [33]. L'utilisation de l'énergie solaire UV et la lumière visible pour la dégradation de polluants organiques diverses à l'aide de catalyseurs à semi-conducteurs (Figure (I.7)), a particulièrement attiré l'attention parce qu'il a été utilisé avec succès pour traiter un large éventail de substances toxiques et les polluants organiques.

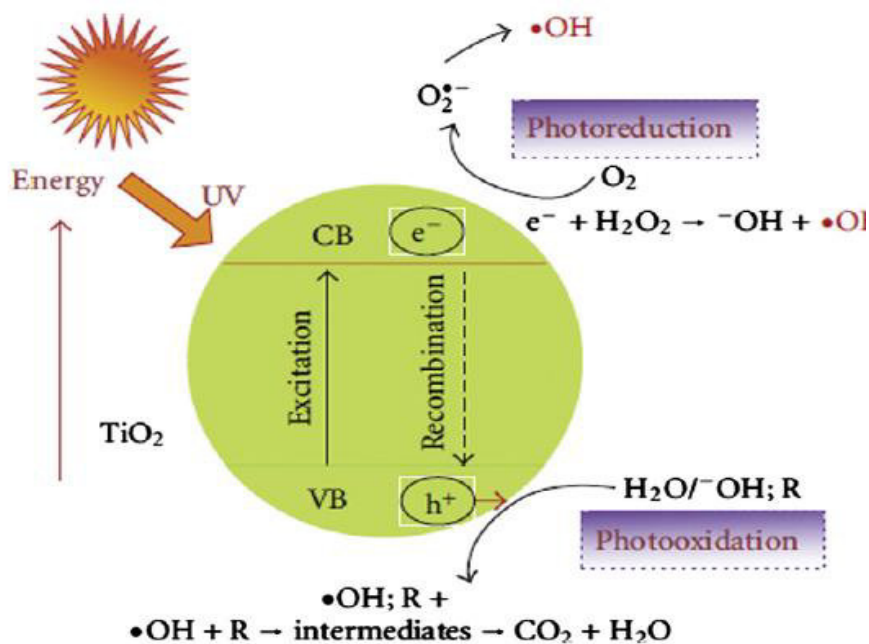


Figure I.7 : Schéma du principe de la photocatalyse [34].

Une variété de catalyseurs de semi-conducteurs, tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{CuO}$ , sont utilisés comme photocatalyses pour dégrader les polluants organiques.  $\text{CuO}$  est un candidat prometteur en raison de son coût relativement faible. Pour renforcer la capacité de  $\text{CuO}$  de

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

---

photocatalytique de la dégradation des polluants organiques,  $H_2O_2$  est souvent ajouté car sa structure électronique, joue un rôle important dans le processus photocatalytiques. Miyauchi et al s'est avéré que, en l'absence d' $H_2O_2$ , le photocatalyseur du CuO n'est pas efficace pour dégrader les polluants organiques en raison de son incapacité de produire une bonne quantité de radicaux OH, qui ont une forte capacité oxydative et provoque l'oxydation destructive du colorant organique [34].

## **Références du chapitre I :**

- [1] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, 2010.
- [2] K. Ellmer, Journal of Physics D, Applied Physics, 33, 4, 2000.
- [3] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky, I. W. Boyd, Thin Solid Films 259, 1995.
- [4] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Phys. 22, 749, 1907.
- [5] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; J. Mater. Sci. 27, 4705, 1992.
- [6] D. Lambe et al., Thin solid films, 518, 1222-1224, 2009.
- [7] T. Dauzhenka, Couches minces d'oxyde d'étain : la localisation faible et les effets de l'interaction, Thèse doctorat. Université de Toulouse, 2011.
- [8] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films,102-105, 1983.
- [9] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, 2004.
- [10] W. Daranfad, mémoire de magister, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Université mentouri-Constantine.
- [11] S. Hafri, mémoire magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran ,2015.
- [12] K. Medjnoun, Thèse de doctorat, étude et réalisation de semi-conducteurs transports ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques. Univ de perpignan Via Domitia, 2015.

- [13] N.Bouhssira, Le diplôme de doctorat, élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine, 2013.
- [14] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran, 2015.
- [15] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [16] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Journal of Alloys and Compounds, 477, 461–467, 2009.
- [17] noua bouhssira. Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine, 2013.
- [18] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran , 2015.
- [19] G.B. Williamson, R.C. Smallman, Philos. Mag. 1, 1956.
- [20] Medjnoun Kahina. These de doctorat étude et réalisation de semi-conducteurs transports ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques. Univ de perpignan Via Domitia , 2015.
- [21] R.Shabu,A.Moses Ezhil Raj, C.Sanjeeviraja, C.Ravidhas,Materizls Research Bulletin 68,1,2015.
- [22] W.Shockley, H.J.Queisser, J.Appl.Phys, 32, 510, 1961.
- [23] M.Vaseem, A.Umar, S.H.Kim, Y.B.Hanh. Low temperature syntyesis of flower-shaped CuO nanostructures by solution process :formation mechanism and structural properties.J Phys Chem,112, 5729-5735, 2008.

- [24] Y. Liu, Liao, J. Li, C. Pan. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array : synthesis, growth mechanism, and properties. *J Phys Chem C*, 111, 5050-5056, 2007.
- [25] S. Anandan, X. Wen, Yang, Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells, *Mater Chem Phys*, 93, 35-40, 2005.
- [26] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon, S. Choopun, Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 517, 4741-4744, 2009.
- [27] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh kumar, V. Thavasi, SG. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation, *J Solid State Chem*, 186, 261-267, 2012.
- [28] G. Zhu, H. Xu, Y. Xiao, Y. Liu, A. Yuan, X. Shen, Facile fabrication and enhanced sensing properties of hierarchically porous CuO architectures. *ACS Appl Mater Interfaces* 4, 744-751, 2012.
- [29] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee, H<sub>2</sub>S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. *Sensor Actuat B : Chem*, 161, 594-599, 2012.
- [30] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wul. Multifunctional CuO nanowire devices : p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, 2009.
- [31] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 604, 144-149, 2011.
- [32] H. T. Hsueh, T. J. Hsueh, S. J. Chang, F. Y. Hung, T. Y. Tsai, W. Y. Weng. CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *Sensor Actuat B : Chem*, 156, 906-911, 2011.
- [33] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wul. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, 2009.

[34] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 406, 144–149, 2011.

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

---

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

#### **II.1. Introduction :**

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " Physical vapor déposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur CVD " Chemical Vapor déposition "[1].

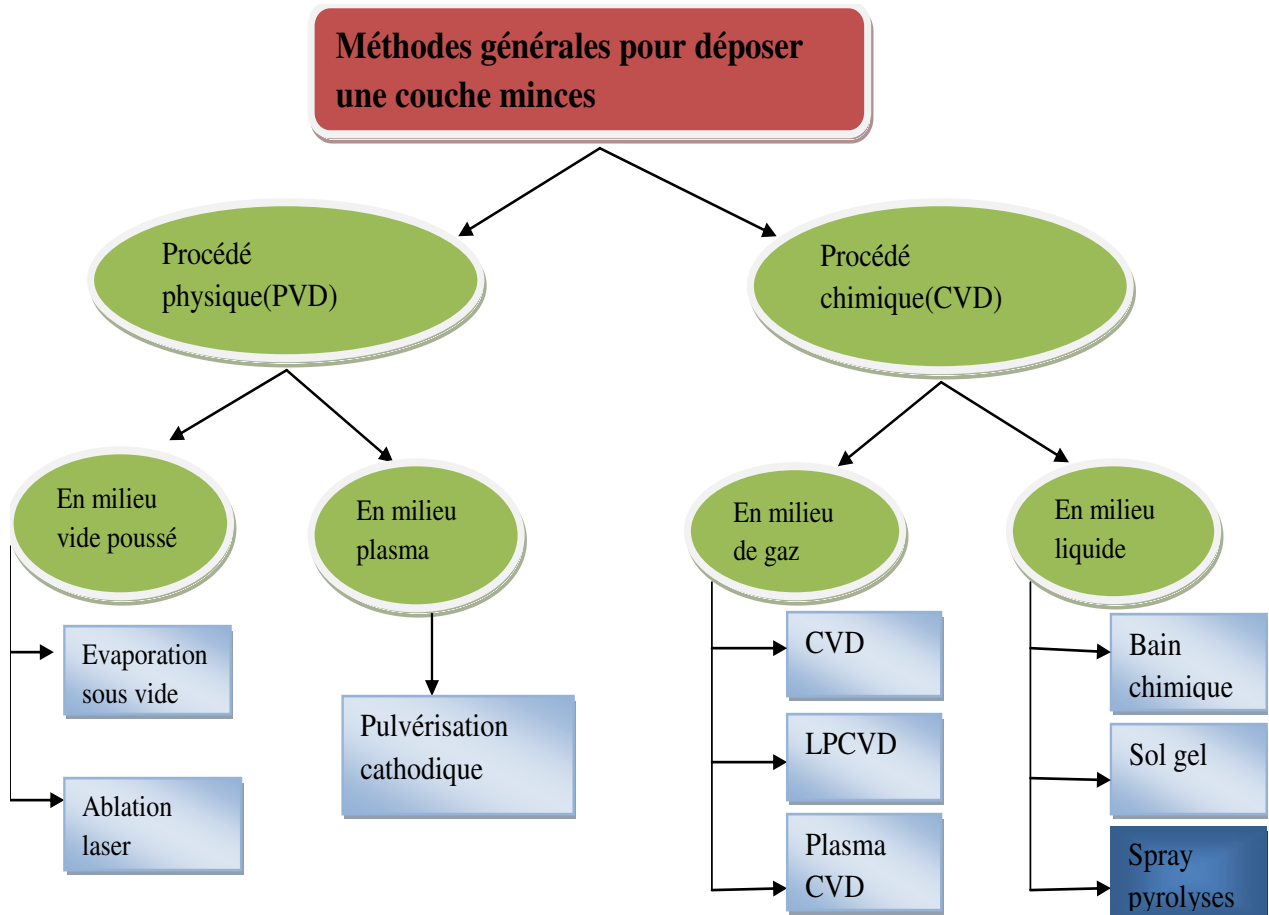
L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

#### **II.2. Technique d'élaboration des couches minces:**

Pour l'élaboration il y a plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déposer des couches minces pures ou sous forme d'alliage. Le dépôt en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physique ou chimique. Les méthodes de dépôt physique sont en général en

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

recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. La Figure II.1 donne un résumé sur les technique d'élaborations.



**Figure.II.1:** Diagramme des différentes méthodes de dépôt des couches minces [1].

### II.2.1. Les méthodes physique:

#### II.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur:

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [2].

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

### II.2.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique:

La pulvérisation cathodique (en l'anglais: sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [3].

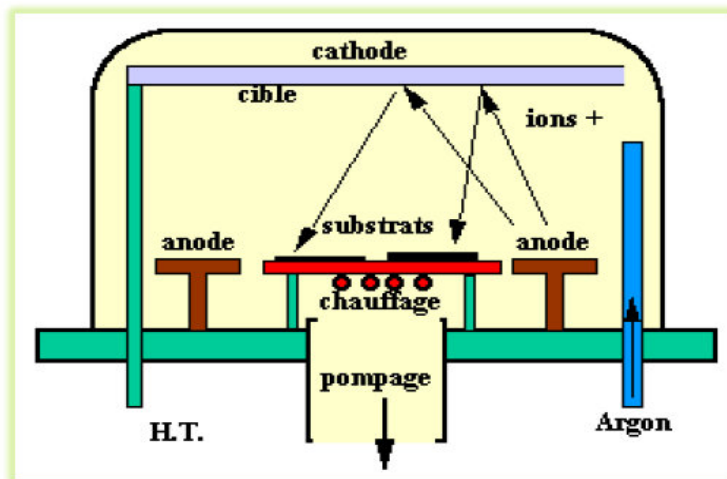


Figure II.2: Technique de pulvérisation cathodique [4].

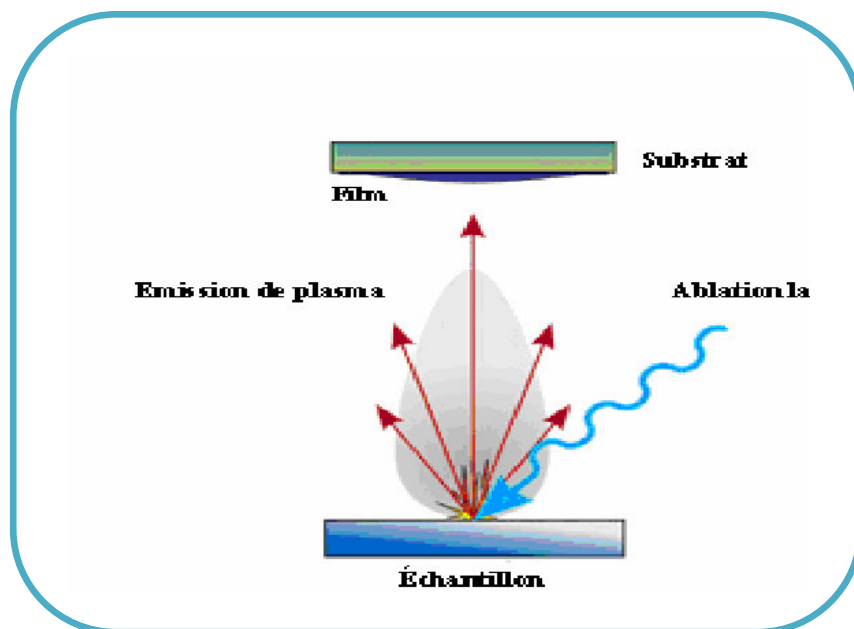
### II.2.1.1.2. L'ablation laser (Evaporation par rayon laser) :

Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des

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

alliages complexes, dont l'oxyde de cuivre. D'où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [5]. Les couches de CuO réalisées par cette technique ont des propriétés structurales, optiques et électriques meilleures, ceci est dû la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [6]. La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser.

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.



**Figure II.3 :** Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [7].

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

---

### II.2.1.1.3. Evaporation thermique sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens: effet Joule, induction magnétique (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse de la formation du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [8].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [9].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

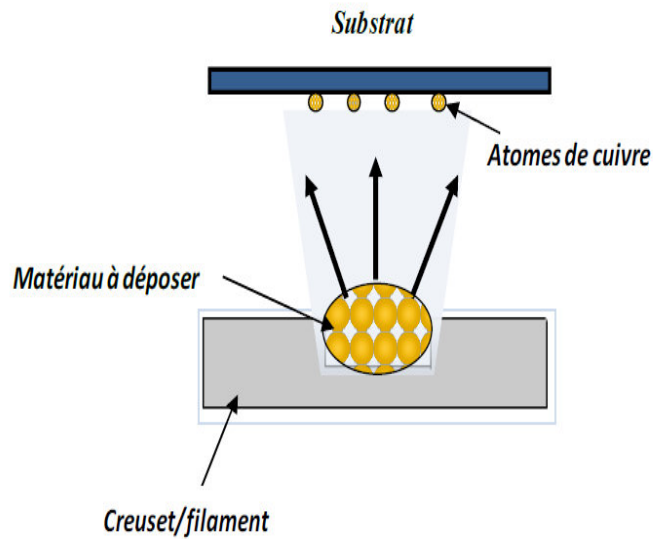
- la dissociation des oxydes.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ. L'évaporation reste une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [10, 11]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Les avantages de l'évaporation thermique résident principalement dans sa facilité de mise en œuvre et sa possibilité de contrôle du processus durant le dépôt.

Le schéma de l'évaporateur sous vide est représenté dans la Figure II.4, ci-dessous.

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

---



**Figure II.4 :** Schéma descriptif de l'évaporation thermique sous vide.

### II.2.2. Les méthodes par voie chimique :

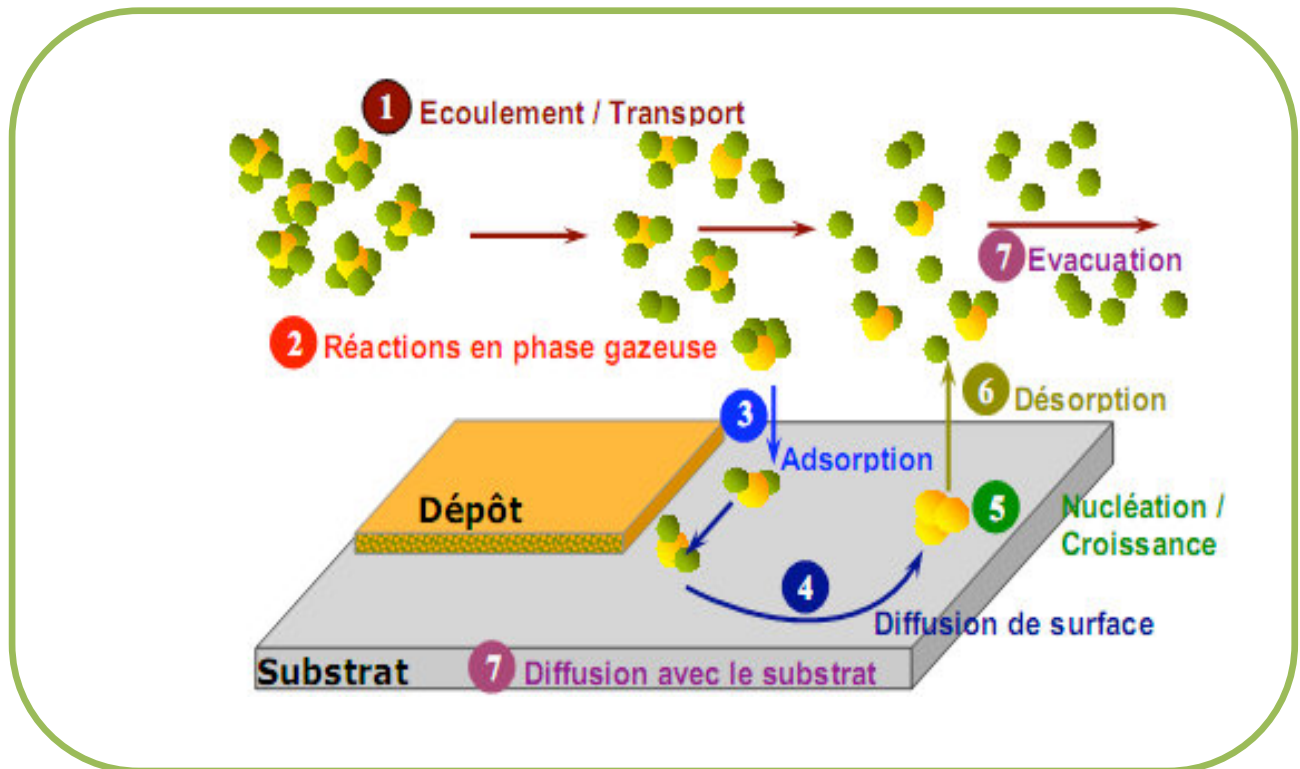
Les méthodes chimiques sont plus faciles à réaliser et moins coûteuses mais la qualité des films est inférieure à la qualité des films déposés par les méthodes physiques.

#### II.2.2.1. En milieu de gaz réactif :

##### II.2.2.1.1. Le procédé CVD :

##### -Le principe de la méthode :

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat [12].



**Figure II.5:** Illustration des diverses étapes du procédé CVD [12].

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes, décrites sur la figure II 5:

1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt, apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
2. Réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
3. Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
4. Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
5. Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance).
6. Désorption des produits de réaction.

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

---

7. Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur, diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa). [13]

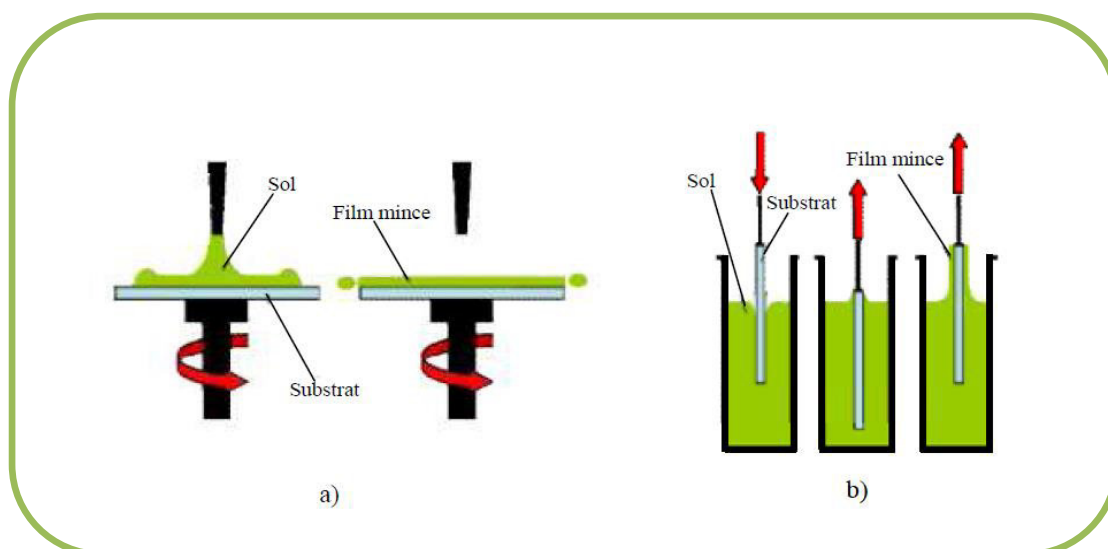
### **II.2.2.2. En milieu liquide :**

#### **II.2.2.2.1. Sol gel :**

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [14]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.



**Figure II.6:** Représentant le principe de: a)- la centrifugation (Spin –coating), b)- trempage (dip- coating) [15].

### II.2.2.2.2. Dépôt par bain chimique :

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Déposition ; CBD), se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [16].

### II.2.2.2.3. Dépôt par procédé spray pyrolyse :

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en

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

---

phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le cout d'équipement [17].

### **a-Définition :**

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique .Il se compose à de :  
spray et pyrolyse.

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines de gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pour la pyrolyse, on note qu'elle a diverses définitions « la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène outous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites moléculesvolatiles » [17]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérerun métal ou un composé.

### **b-Principe général du procédé spray :**

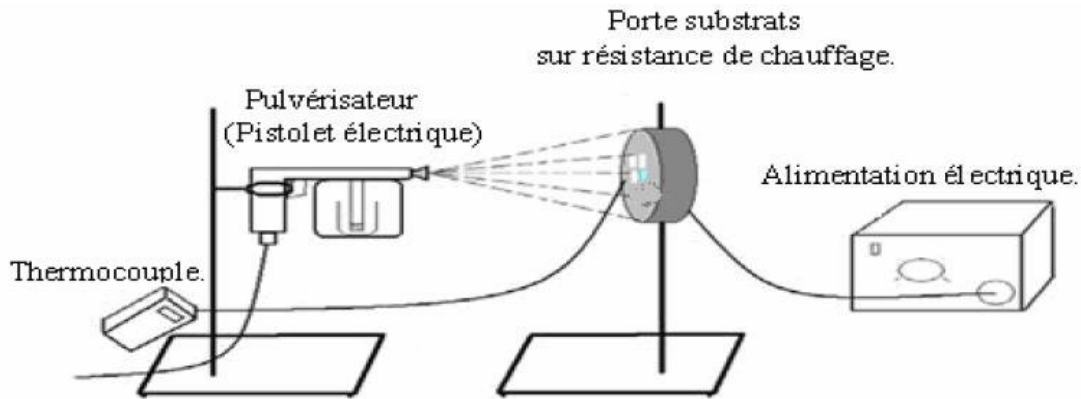
Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projeté, sur un substrat chauffé (Figure II.7). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air .Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [17].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source

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

sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.



**Figure II.7 :** Dépôt par Spray-Pyrolyse: Pulvérisation par un système pneumatique classique [17].

Malgré sa simplicité, le spray pyrolysis a un certain nombre d'avantages :

1. Il propose un moyen facile de doper les films avec pratiquement n'importe quel élément dans toute proportion par simple ajout d'une certaine forme de la solution de pulvérisation.
2. Contrairement aux méthodes de dépôt en phase vapeur fermée, le spray pyrolysis n'exige pas des cibles de haute qualité, ce qui est un grand avantage pour des applications industrielles.
3. Le taux de dépôt et l'épaisseur des films peut être facilement contrôlée sur une large gamme en changeant les paramètres de pulvérisation, éliminant ainsi les principaux inconvénients des méthodes chimiques comme sol-gel qui produit des films d'épaisseur limitée.
4. Fonctionnant à des températures modérées ( $100\pm 500$  °C), le spray pyrolysis peut produire des films avec moins de matériaux robustes.

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

---

5. En modifiant la composition de la solution de pulvérisation pendant le processus de pulvérisation, il peut être utilisé pour faire des films en couches ayant des gradients de composition tout au long de l'épaisseur.

On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 Torr.

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

Les paramètres de dépôt influençant les propriétés des couches minces :

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

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

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

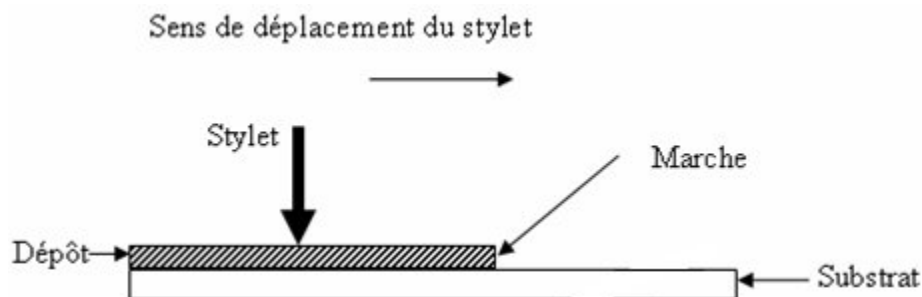
## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces de CuO

### II.3. Techniques de caractérisation :

#### II.3.1. Mesure de l'épaisseur par le profilomètre :

L'épaisseur des couches déposées a été mesurée à l'aide d'un profilomètre à palpeur mécanique.

Les mesures sont faites électromécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous d'une pointe en diamant (Figure II.9). Le plateau de haute précision déplace l'échantillon au-dessous de la pointe avec une vitesse et une longueur de scanne programmées. Quand le plateau déplace l'échantillon, la pointe se déplace sur la de l'échantillon à analyser en enregistrant la variation en hauteur d'où l'analyse de la marche permet de calculer l'épaisseur de la couche à mesurée.



**Figure II.8 :** Schéma expliquant la mesure d'épaisseur par profilomètre.

#### II.3.2. Caractérisation optique :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer.

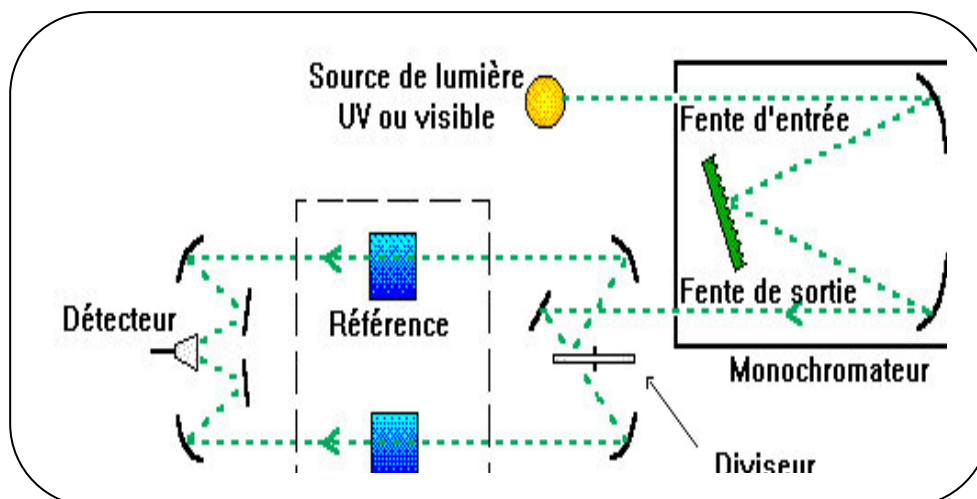
## Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces de CuO

### II.3.2.1. La spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie ou spectrophotométrie consiste à mesurer les rayonnements magnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Les spectrophotomètres sont le plus souvent à double faisceau. Comme le montre la Figure (II.9), les éléments de base le constituant sont : une source lumineuse, un support pour l'échantillon, monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction), afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. Les sources de lumière utilisées couvrent généralement trois domaines spectraux, l'ultraviolet [200 nm- 400 nm], le visible [400 nm- 750 nm] et le proche infrarouge [750 nm- 1400 nm].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement).

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



**Figure II.9:** Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [19].

Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante :

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

---

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = -\log(T) \quad \text{II.1}$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance ( $T = I_t/I_0 \leq 1$ ).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme : le gap optique [20].

### - Energie de gap :

Le gap optique a été déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la Haute (fort) absorption [26]:

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

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

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde).

$E_g$ : Le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$  : est l'énergie d'un photon.

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

On note aussi que le coefficient d'absorption  $\alpha$  pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission, en utilisant la relation de Lambert-Beer [21] :

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

---

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II.3}$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{II.4}$$

### II.2.3. Techniques de caractérisation électrique :

#### II.2.3.1. La méthode des quatre pointes :

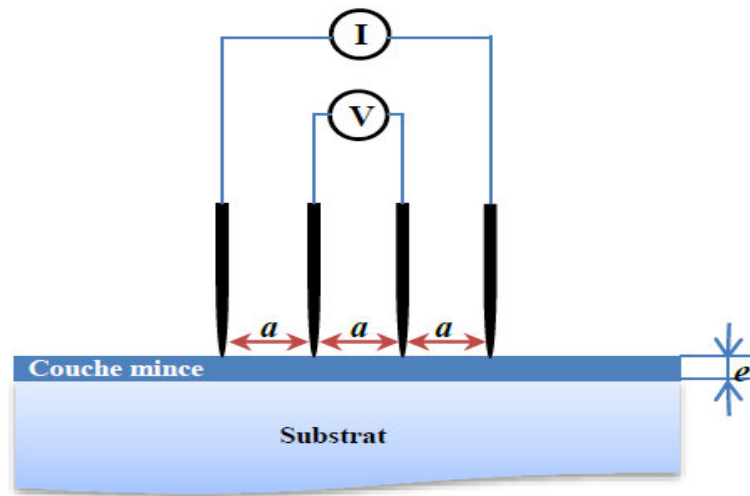
C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes (figure II.10). Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carré ensuite en déduire la valeur de la résistivité. La formule utilisée pour le calcul est la suivante [22] :

$$\rho = R \cdot e \quad \text{II.5}$$

Ou e : Epaisseur de la couche

R : C'est la résistance carré qui donne par la relation suivant :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad \text{II.6}$$



**Figure II.10:** Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.

## **Références du chapitre II :**

- [1] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat.
- [2] Pierre-Eugène COULON, Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique, Thèse de Doctorat, Univ de Toulouse, 2009.
- [3] S. Chelouche Salim, mémoire de magister propriétés des fenêtres optiques ZnO: al pour cellules Solaires en couches minces à base de cigs. Université Ferhat Abbas de Sétif, 2012.
- [4] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- [5] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII, 1988.
- [6] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196, 474, 2002.
- [7] M. KHECHBA, Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, mémoire de magister en physique, univ-Mentouri-Constantine, 2008.
- [8] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2004.
- [9] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240, 467-472, 2002.
- [10] J. JacqueBessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4*, 1655-1660, 1989.
- [11] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.* 51, 619, 1987.
- [12] S. Elhelli, Mémoire master académique contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues avec la méthode sol-gel. Université Kasdi Merbah Ouargla 2014.

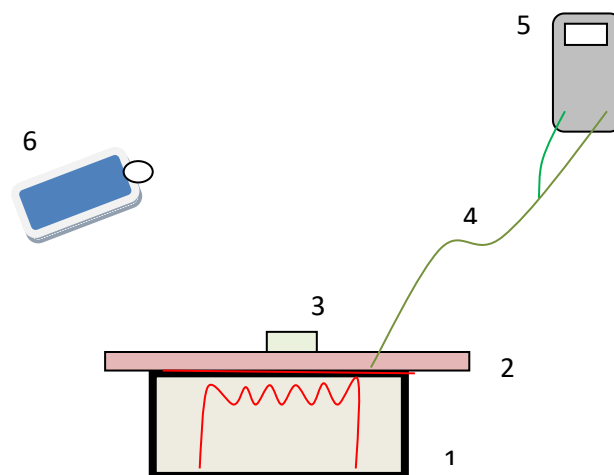
- [13]. Simona Andreia Jacota Popescu, films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd, Thèse de doctorat ; Univ de Toulouse ;p 32, 2008.
- [14] K. Daoudi Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel , Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.
- [15] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) , Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [16]<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/SpinDipSolGel.png/500px-SolGel.png>
- [17] saâdrahmane. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Université Mohamed kheider – Biskra, 2008.
- [18] Hafdallah Abdelkader. thèse de Magister. Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. Université Mentouri Constantine, 2007.
- [19] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>.
- [20] S. Amara, Thèse de doctorat Unive Ferhat Abbas Sétif 1, caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques.
- [21] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, 2010.
- [22] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Mémoire de magister, université Constantine, 2009.

### *Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats*

#### III. 1. Dispositif expérimental utilisé :

Nous avons déposé des couches minces CuO par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre nettoyés. Le montage a été réalisé au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda.

Le dispositif utilisé est très simple, c'est un pulvérisateur manuel, dans lequel, nous avons mis la solution de dépôt qui est dans notre cas le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$ , ce dernier on le dope avec du fer avec un pourcentage de 2%, 4%, 6% et 8% en utilisant la solution de chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ , le pulvérisateur est fixé à une distance de 25 cm du substrat, le bec de ce dernier est orienté vers le substrat chauffé, la température de la plaque chauffante est affichée par un thermomètre à partir d'un thermocouple posé sur le substrat. Le schéma de principe du système de dépôt utilisé est montré sur la figure (III.1).



- 1- Résistance , 2- Porte substrat, 3- Substrat , 4- Thermocouple, 5- Thermomètre, 6- Pulvarisateur

**Figure III. 1.** Schéma du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

## Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

### III.2. Procédure du dépôt :

Le dépôt de CuO s'effectuera sur des substrats de verre qui sont découpés par un stylo à pointe de diamant. Tenant compte que la qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat, Ces derniers sont nettoyés avec de l'acétone, après rincer avec de l'eau distillée et enfin séchage à l'aide d'un séchoir.

Pour l'obtention des films d'oxyde de cuivre CuO dopé Fe, nous avons pulvérisé une solution du chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en mélangeant avec la solution du chlorure de Fer  $\text{FeCl}_3$  sur un substrat en verre chauffé à  $350^\circ\text{C}$  avec un pourcentage de 2%, 4%, 6% et 8%.

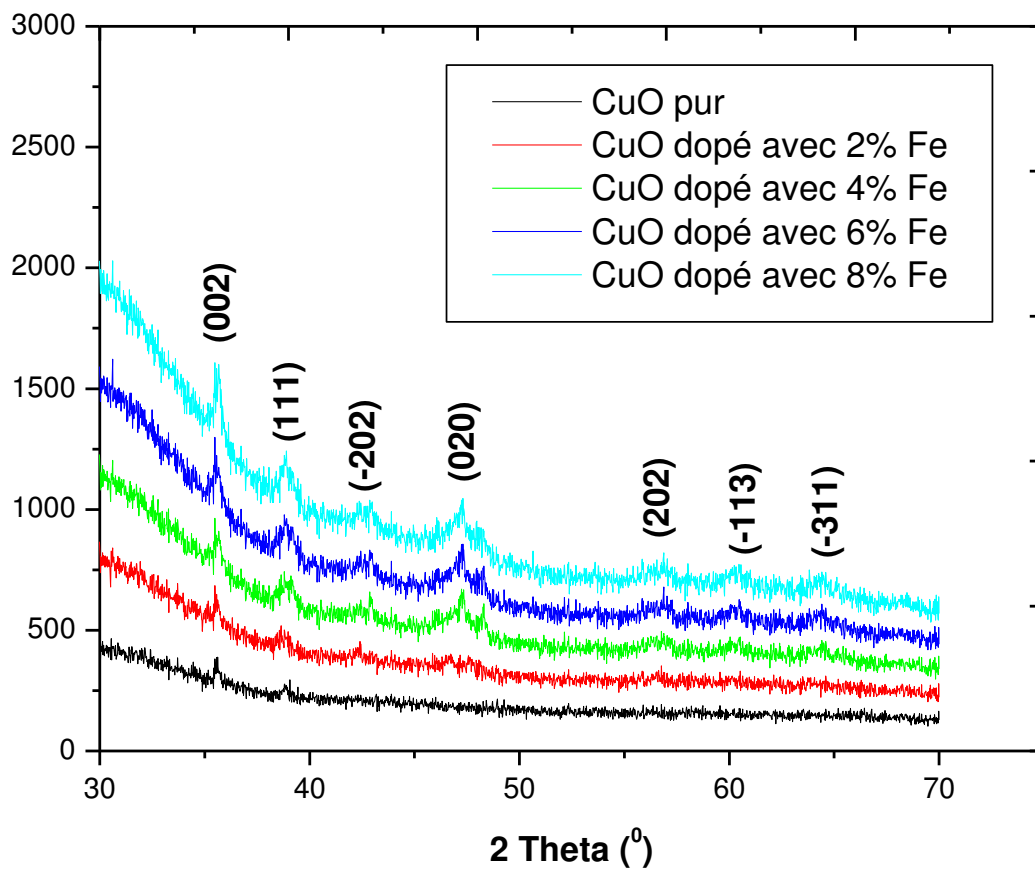
Le tableau (II.1) suivant regroupe les paramètres utilisés lors du dépôt :

**Tableau III.2.** Conditions expérimentales d'élaborations des couches de CuO dopées Fe.

<b>La solution</b>	$(\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + (\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
<b>La molarité des deux solution</b>	0.1 mol/l
<b>Substrat</b>	Verre
<b>Température du substrat</b>	$350^0 \pm 5^\circ\text{C}$
<b>La distance bec-substrat</b>	25 cm
<b>L'angle bec-substrat</b>	$45^\circ$
<b>Temps de chaque spray</b>	1s
<b>Temps entre deux sprays</b>	1s
<b>Nombre de spray</b>	100

### III.3. Identification du matériau obtenu :

La comparaison des données avec les références JCPDS (fiche N=° 45-0937) a confirmé la structure cassitérite (structure monoclinique) de nos films. La phase CuO a été obtenue vers  $2\theta = 36.43^\circ, 38.51^\circ, 42.5^\circ, 47.33^\circ, 56.58^\circ, 60.77^\circ,$  et  $64.13^\circ$ , ce qui correspond respectivement aux plans (002), (111), (-202), (020), (202), (-113) et (-311). (Figure III.2).



**Figure III.2 :** Diaffractogrammes des couches de CuO dopées Fe pour différents taux de dopage

Les spectres de diffraction montrent que notre matériau a une structure polycristalline. Dans tous ces films il y a deux directions préférentielles dans les directions (111) et (002) cette dernière qui est la plus intense. L'intensité de ces deux pics augmente avec l'augmentation du taux de dopage (Figure III.2).

## Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

---

### III.4. Mesure de l'épaisseur :

L'épaisseur de nos couches a été mesurée par le profilomètre à palpeur mécanique, dans notre cas on trouve une épaisseur de 486 nm, qui correspond à un nombre de spray fixe de 100 spray (spray optimale obtenue dans le cadre d'encadrement du mémoire de master de cette année : un nombre qui présente des bonnes caractéristiques optiques, structurales et électriques).

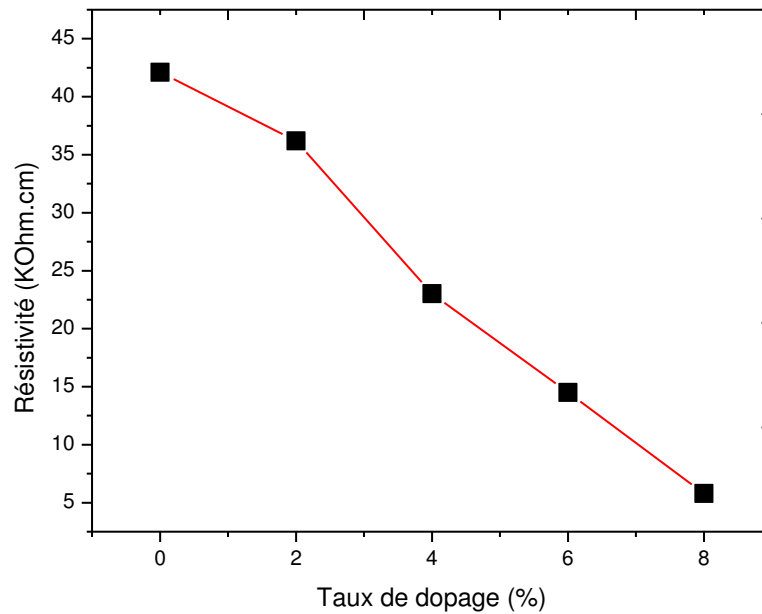
### III.5. Caractérisation électrique :

Les propriétés électriques des couches minces sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les cellules solaires, les capteurs à gaz et les écrans plats. Parmi ces propriétés nous citons la résistivité électrique comme étant l'un des paramètres les plus importants dans l'étude des oxydes transparents et conducteurs. Pour le calcul des résistances de nos films, nous avons utilisé un dispositif de mesure par quatre points, modèle *JANDEL* relié à une source métre *Keithley 2400* (Figure III.3).



**Figure III.3 :** Image réelle du soucemètre Keithley 2400.

La résistivité électrique est tracée en fonction du taux de dopage par Fe comme le montre dans la figure (III.4).



**Figure III.4.** Variation la résistivité électrique des couches de CuO en fonction du taux de dopage par Fe.

La raison d'une telle diminution de la résistivité électrique peut être expliquée par l'existence de différents couples actifs tels que comme  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  (en CuO pur) avec  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  qui facilite le saut d'électrons entre les paires d'ions  $\text{Cu}^{+2}/\text{Fe}^{+2}$  et/ou  $\text{Cu}^{+}/\text{Fe}^{+3}$  résultant d'une interaction de charge mutuelle [1-6]. D'autre part, la diminution de la résistivité électrique peut correspondre à une facilité possible dans la mobilité des transporteurs de charge. En effet, la croissance de la mobilité des transporteurs est en raison du dopage Fe. En fait, l'insertion d'oxygène peut améliorer le degré de la distorsion de réseau et ainsi renforcer la diffusion porteuse [7, 8].

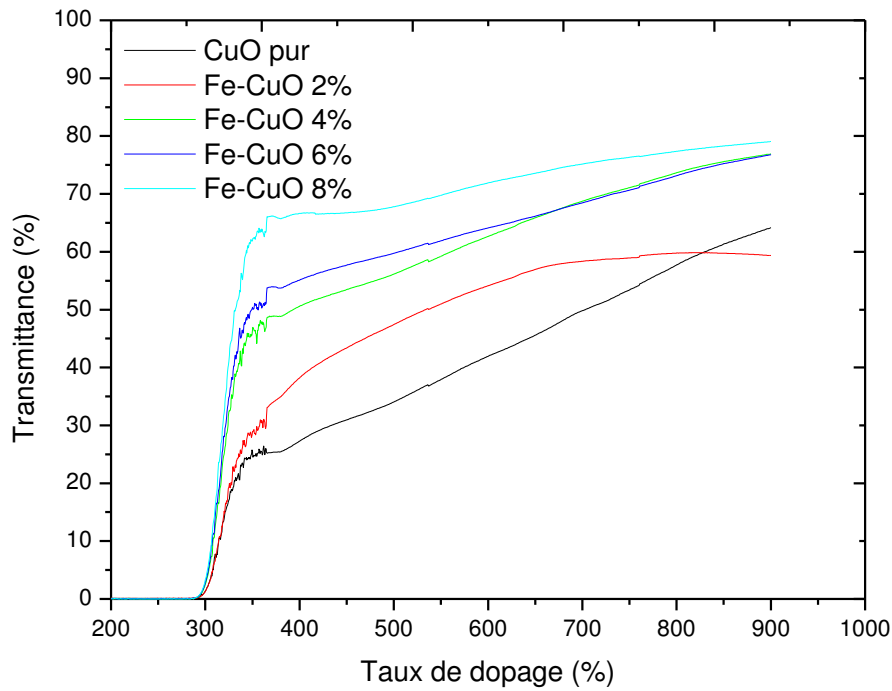
### III.6. Caractérisation optique par UV- visible:

#### III.6.1. Transmission :

La transmission optique dans le domaine UV-visible constitue une caractérisation importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible [9-14]. Les spectres de transmission sont obtenus par spectrophotomètre UV – visible Shimatzu 1700 ( Figure III.5), dans la plage de longueur d'onde entre 200-900 nm. Les résultats sont montrés sur la figure III.6.



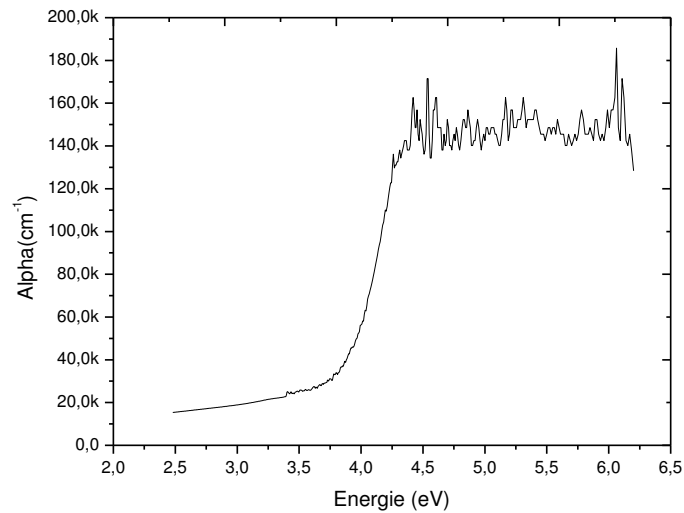
**Figure III.5:** Image réelle du spectrophotomètre UV-visible Shimatzu 1700.



**Figure III.6** : Spectre de transmission UV- visible du CuO pour différents pourcentage de dopage par Fe.

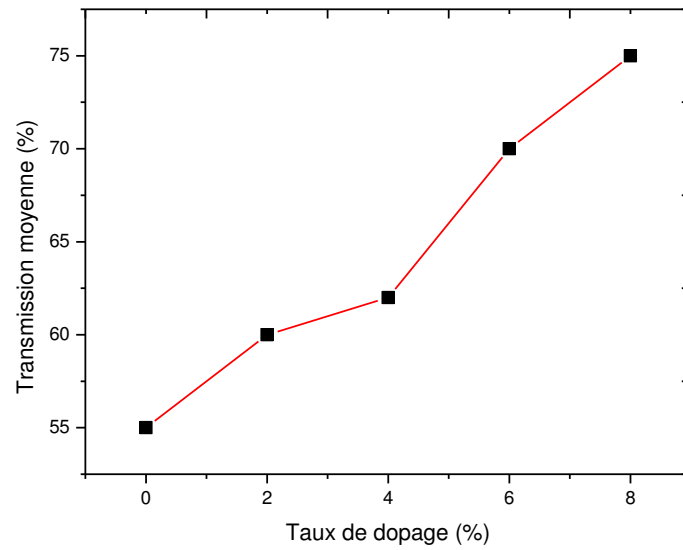
Comme le montre cette figure, la transmittance des films passe de 55 % pour le CuO pur à 80 % pour la plus élevée valeur de dopage de Fe (8%). D'autre part, on constate que pour les petites longueurs d'onde les films sont sombres, alors que pour les valeurs plus élevées de la longueur d'onde les films deviennent transparents. En outre, pour une longueur d'onde donnée, la transmittance augmente en augmentant la concentration de dopage de fer. Ce résultat est similaire aux résultats publiés par Oral et al [15].

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé par la relation Lambert-Beer (équation II.3).(Figure III.7).



**Figure III.7** : Coefficient d'absorption pour un pourcentage de dopage de 0.5% de Fe.

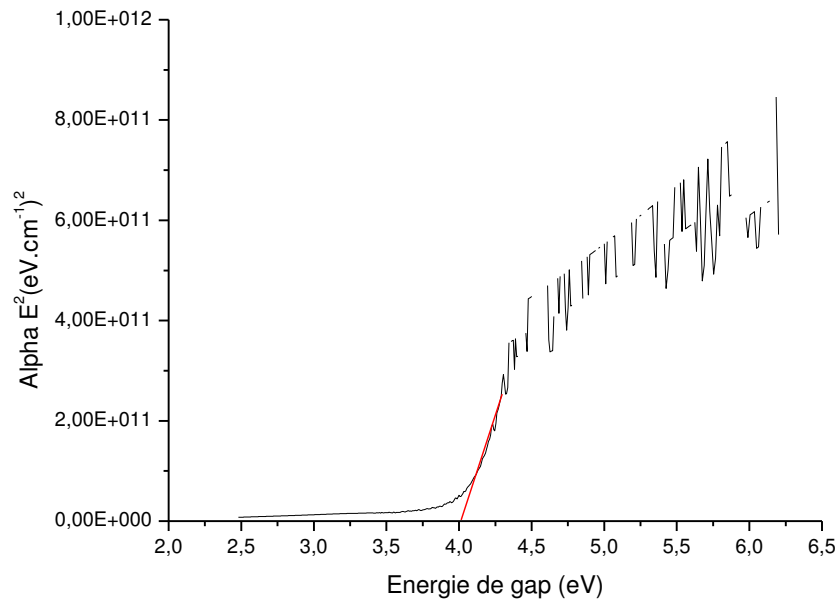
La Figure III.8 montre l'évolution de la transmission moyenne dans le visible en fonction du pourcentage de dopage par Fe, on voit qu'il y a une augmentation de transmission moyenne avec l'augmentation du pourcentage de dopage jusqu'à une valeur maximale obtenue pour un taux de dopage de 8% . La faible transmission peut être expliquée par la densité des couches. Ainsi que l'utilisation du chlorure du cuivre comme un matériau précurseur sert à obtenir des films d'une couleur noir et donc d'une faible transmission. Les mêmes résultats ont été obtenus par O.Lupan et al [16].



**Figure III.8 :** Variation de la transmission moyenne en fonction du nombre de spray dans le visible.

### III.6.2. Energie de gap :

Pour la détermination du gap optique, en connaissant l'épaisseur des films, on trace la variation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , ensuite on extrapole la partie linéaire et le gap sera le point de croisement correspondant, d'après l'équation II.2, à un coefficient d'absorption nul ( $\alpha=0$ ). La figure III.8 montre un tracé typique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$ .



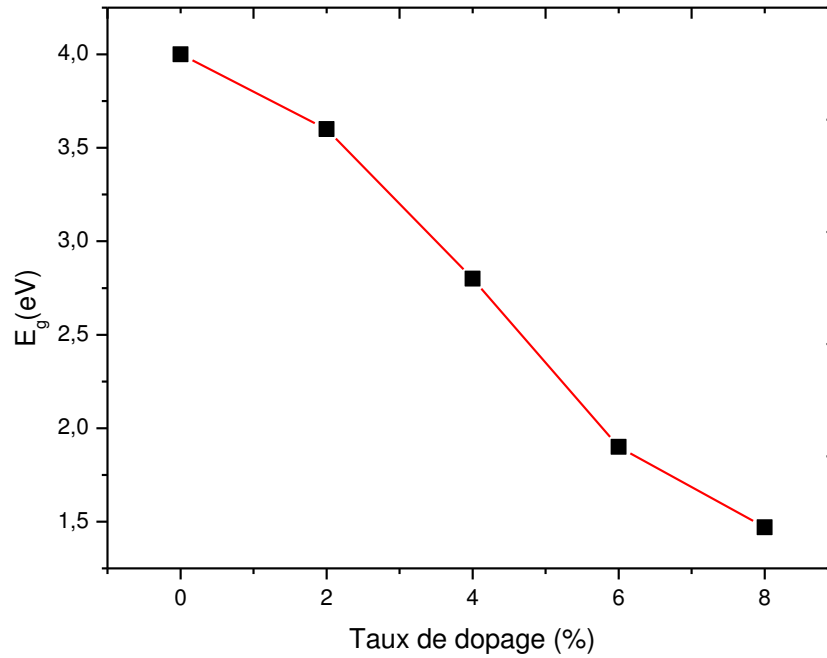
**Figure III.9 :** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ),  $E_g$  est déterminée par extrapolation de la partie linéaire vers zéro.

La variation de l'énergie de gap optique est montrée dans la figure (III.10). La valeur obtenue de l'énergie de gap est de 4.0 eV pour le CuO pur. Cependant, il s'avère être de 3.7, 2.8, 1.7 et 1.2 eV pour  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x=0.02$ ,  $x=0.04$ ,  $x=0.06$  et  $x=0.08$ ), respectivement. Des résultats similaires ont été rapportés par Sahay et al. pour les nanofibres CuO [17]. Récemment, Basith et al. [18] et Mahmood et al. [19] ont révélé que l'augmentation de l'énergie de gap des films a été effectivement diminuée avec l'augmentation du contenu de Fe. Le changement du gap peut être expliqué lorsque la concentration du dopant augmente, le niveau de Fermi se décale vers la bande de conduction. Par conséquent, dues au remplissage de la bande de conduction, les transitions se font entre la bande de valence et le niveau de Fermi situé dans la bande de conduction au lieu entre la bande de valence et le fond de la bande de conduction. Dans notre cas, le dopage par Fe influe sur les porteurs de charge ce qui induit un décalage dans le niveau

## Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

---

de Fermi vers les énergies faibles et donc une diminution dans l'énergie de gap. X.B.Wang et al [20] ont obtenu les mêmes résultats.



**Figure III.10** : Variation de l'énergie de gap optique  $E_g$  en fonction du pourcentage de dopage par Fer.

### **Références du chapitre III :**

- [1] N Duan, AW Sleight, MK Jayaraj, J Tate Appl Phys Lett 77:1325,2000.
- [2] AN Banerjee, CK Ghosh, KK Chattopadhyay Sol Energy Mater Sol Cells 89:75, 2005.
- [3] D Li *et al.* Vacuum 84:851, 2010.
- [4] WM Shaheen, AA Ali J Inorg Mater 3:1073–1081, 2001.
- [5] WM Shaheen, IH Abd El-Maksod J Alloys Compd 476:366–372, 2009.
- [6] NH Amin *et al.* Arab J Chem, <http://dxdoiorg/101016/jarabjc201107026>, 2011.
- [7] D Li *et al.* J Phys D: Appl Phys 42:055009, 2009.
- [8] L Shi, G Li, SJ Feng, XG Li Phys Status Solidi A 198:137, 2003.
- [9] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spraypyrolysis in lithium cells, *Thin Solid Films*, 474,pp. 133– 140, 2005.
- [10] Papadimitropoulos G., Vourdas N, Vamvakas V. E.and Davazoglou D, Deposition and characterization of copper oxide thin films, *J. Phys: Conf. Ser*, 10, pp. 182–185, 2005.
- [11] Marabelli F., Parraviciny G. B, Orioli F. S, Optical gap of CuO, *Phys. Rev. B.*, 52, pp 1433–1436, 2005.
- [12] S. Roy, A. H. Bhuiyan, Properties of Spray Pyrolysed Copper Oxide Thin Films, *Sensors and Transducers*, Vol. 209, Issue 2, pp 20-27, 2017.
- [13] A. Alkaya, R. Kaplan, H. Canbolat, S.S. Hegedus, A comparaison of fill factor and recombination losses in amorphous silicon solar cells on ZnO and SnO<sub>2</sub>, *Renewable energy*, 34, 1595-1599, 2009.
- [14] A. F. Khan, M. Mehmoud, A. M. Rana. M. T. Bhatti, A. Mahmood, *Phys.Lett* 7, 2009.
- [15]. AY Oral, E Mensur, M H Aslan, E Basaran, *Mater Chem Phys* 83:140–144, 2004.
- [16] O.Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, *Electrochimica Acta*, ,doi :10 ,1016/j.electacta, 2011.

- [17] R Sahay *et al.* J Solid State Chem 186:261–267, 2012.
- [18] NM Basith *et al.* Physica E53:193–199, 2013.
- [19] M Ul-haqa *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, dxdoior, 101016 jphotochem11020, 2016.
- [20] X.B.Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F.Zeng, F. Pan, Applied Surface Science 253, 1639-1643, 2006.

## **CONCLUSION GENERALE**

Pour améliorer la qualité des couches de film, un autre domaine extrêmement intéressant pour l'oxyde de cuivre CuO était d'étudier l'influence du dopage. En fait, le schéma de diffraction des rayons X (DRX) a montré que les contenus de dopage de Fe amélioreraient la cristallinité de CuO sans détériorer sa structure monoclinique. Les films étudiés avec les concentrations de dopage les plus élevées ont montré le pourcentage de transmission le plus élevé. Cependant, le gap optique a été étudié pour différentes quantités de dopage. En effet, la partie électrique a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité.

Une diminution de la résistivité et de la concentration porteuse des films préparés a été étudiée et a confirmé que la croissance dans les films était de type p dans la nature. Ces résultats mènent à des investigations expérimentales lors de l'amélioration de leurs propriétés pour les capteurs de gaz.

En outre, le matériau étudié CuO présenté dans ce travail est d'une grande importance parce qu'il permet la fabrication et le développement d'un capteur de gaz efficace à très faible coût. En outre, il a un grand potentiel pour les dispositifs photovoltaïques peu coûteux. Pour atteindre ces objectifs, d'autres recherches sont nécessaires. Beaucoup de travail et d'efforts sont encore en cours dans notre laboratoire pour utiliser ce matériau afin de réaliser un capteur de gaz et des dispositifs photovoltaïques à base de couches minces de CuO. C'est une tâche ambitieuse qui est une perspective comme un travail futur qui sera une continuité du présent travail.

## Résumé :

Les couches minces CuO dopées par Fe ont été déposées sur des substrats de verre par la technique de pyrolyse par pulvérisation. Les propriétés optiques et électriques des échantillons synthétisés ont été étudiées en détail. La diffraction de rayons X DRX a confirmé que les échantillons étudiés présentent une structure monoclinique monophasée de CuO. Le spectrophotomètre UV-VIS mentionne que la transmission augmente à 75 % en augmentant la concentration de Fe. De plus, le gap optique du CuO obtenu était de 1,2 eV. Cette valeur a été légèrement augmentée par la substitution de Fe. En outre, les propriétés électriques des films tels que la résistivité a été étudiée. Les mesures de ont confirmé la conductivité de type p des films étudiés.

**Mots clés :** Couche mince, CuO dopé Fe, spray pyrolyse, énergie de gap, propriétés électriques.

## Abstract:

Thin Fe-doped CuO films were deposited on glass substrates by the spray pyrolysis technique. The optical and electrical properties of the synthesized samples were studied in detail. XDR-ray diffraction confirmed that the samples studied have a single-phase CuO monoclinic structure. The UV-VIS spectrophotometer mentions that the transmission increases to 75% by increasing the concentration of Fe. In addition, the obtained CuO optical gap was 1.2 eV. This value was slightly increased by the substitution of Fe. In addition, the electrical properties of films such as resistivity have been studied. The measurements confirmed the type p conductivity of the films studied.

**Keywords:** Thin film, Fe doped CuO, spray pyrolysis, band gap, electrical properties.

## ملخص:

تم ترسيب طبقات CuO رقيقة على صفائح زجاجية بواسطة تقنية الانحلال الحراري للرداذ. تمت دراسة الخصائص البصرية والكهربائية للعينات المركبة بالتفصيل. أكد حيود أشعة DRX أن العينات التي تمت دراستها لها بنية أحادية المرحلة CuO. يذكر مقياس الطيف UV-VIS أن الانتقال يزداد إلى 75٪ عن طريق زيادة تركيز Fe. بالإضافة إلى ذلك، كانت الفجوة البصرية لـ CuO التي تم الحصول عليها من 1.2 eV وقد زادت هذه القيمة زيادة طفيفة بالاستعاضة عن Fe. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة الخصائص الكهربائية للأفلام مثل المقاومة. أكدت القياسات نوع p موصلية الأفلام المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة. أكسيد النحاس مطعم حديد. الرش الكيميائي. الفجوة البصرية. الخصائص الكهربائية.