

République Algérienne Démocratique et Populaire
Université du 20 Août 1955-Skikda
Faculté des Sciences
Département des Sciences Fondamentales



THESE DE DOCTORAT LMD

Présenté par :

Mme. Allouche Nihed

Pour obtenir le grade de : Doctorat LMD de l'Université du 20 Août 1955-Skikda

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Elaboration et caractérisation d'oxyde du cuivre dopé et non dopé.

Soutenue le :

Jury composé de:

Khonfais Kamel

Pr Université de Skikda

Président

Bouزيد BOUDJEMA

Pr Université de Skikda

Rapporteur

Daira Radouane

MCA Université de Skikda

Co-Rapporteur

Tifouti Issam

MCA ENSET de Skikda

Examineur

Bouatrous Mahieddine

MCA Université de Skikda

Examineur

Année universitaire 2024-2025

REMERCIEMENTS

El Hamdouli Allah, merci à **ALLAH** de m'avoir guidé dans le chemin droit, de m'avoir aidé à achever ce travail. De plus je le remercie de m'avoir octroyé la capacité physique et morale de mener à terme ce modeste projet.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse monsieur **BOUDJEMA Bouzid**, Professeur à l'Université 20 Aout 1955 de Biskra, d'avoir encadré cette thèse, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je tiens à remercier monsieur **DAIRA Radouane**, Maître de conférences A à l'université de Skikda, pour m'avoir dirigé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur **KHONFAIS Kamel**, Professeur à l'université de skikda, pour avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **TIFOUTI Issam**, MCA à l'école normale supérieure d'enseignement technologique (ENSET Skikda), Monsieur **BOUATROUS Mehiedddine**, MCA à l'université de Skikda, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé chacun selon ses compétences et ses responsabilités il s'agit de Monsieur : **LARBAH Youssef** (Chercheur principal au CRNA), **Mohamed AIDA** (professeur à l'université de King Abdelaziz) et **Fatih BAYANSAL** (MCA à l'université de Connecticut)

Je tiens à exprimer mes remerciements au directeur de notre laboratoire LRPCSI monsieur **DJAZI Fayçal**.

Je souhaite maintenant remercier tous mes amies et collègues pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de ce travail. .

Je dédie ce travail

À ma très chère mère Malika

À mon père Mohamed

À mon mari Zakaria

À ma chère sœur Nada et son mari

À mes frères (Nadir, Nadjib et Nafaa)

À tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Table des matières

Chapitre I: Généralités et état de l'art	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. Oxydes conducteurs transparents.....	6
I.2.1. Evolution historiques de CuO.....	7
I.2.2. TCO de type P.....	8
I.2.3. Applications des TCO.....	9
I.3. Couches minces	10
I.3.1. définition d'une couche mince.....	10
I.3.2. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince.....	10
I.3.2.1. La condensation	10
I.3.2.2. Nucléation.....	11
I.3.2.3. Coalescence	11
I.3.2.4. Croissance.....	12
I.3.3. Les mécanismes de croissance.....	12
I.3.4. Modes de croissances des couches minces	13
I.3.4.1. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Vander Merve).....	13
I.3.4.2. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)	13
I.3.4.2. La croissance de Stranski-Krastanov	13
I.4. L'oxyde de cuivre	14
I.4.1. Formation des oxydes à base de cuivre.....	14
I.4.2. Propriétés physiques de base des oxydes de cuivre	16
I.4.2.1. Propriétés structurales	16
I.4.2.2. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre.....	19
I.4.2.3. Propriété électrique des couches minces de l'oxyde du cuivre.....	19
I.4.2.4. Propriété optiques	20
I.5. Dopage de l'oxyde du cuivre	22
I.5.1. Dopage de type P.....	22
I.5.2. Dopage de type N.....	22

I.5.3. Dopage par Lithium, Eribuim et Le Baryum	23
I.6. Le CuO et ses différentes applications	24
I.6.1. Application dans les cellules solaires	24
I.6.2. Application dans les capteurs de gaz	26
I.6.3. Application dans la photocatalyse	28
Références	30
CHAPITREII : Techniques de caractérisations	35
II.1. Introduction	36
II.2. Technique d'élaboration des couches minces	36
II.2.1. Les méthodes physiques	37
II.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur	37
II.2.1.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique	38
II.2.1.1.2. L'ablation laser (Evaporation par rayon laser).....	38
II.2.1.1.3. Evaporation thermique sous vide.....	40
II.2.2. Les méthodes par voie chimique.....	41
II.2.2.1. En milieu de gaz réactif	41
II.2.2.1.1. Le procédé CVD	41
II.2.2.2. En milieu liquide.....	43
II.2.2.2.1. Sol gel	43
II.2.2.2.2. Dépôt par bain chimique	44
II.2.2.2.3. Dépôt par procédé spray pyrolyse	45
a-définition.....	45
b- Principe général du procédé spray.....	45
II.3. Technique de caractérisations	48
II.3.1. Mesure de l'épaisseur par le profilomètre.....	48
II.3.2. Caractérisation structurale... ..	49
II.3.2.1. Diffraction des rayons X.....	49
II.3.2.1.1. Paramètre de la maille.....	51
II.3.2.1.2. Taille des grains	51
II.3.2.1.2. Contraintes	52
II.3.2.2. Spectroscopie Raman.....	52
II.3.3. Caractérisation optique.....	42
II.3.3.1. La spectroscopie UV-Visible	54
II.3.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	55

II.3.4. Techniques de caractérisation électrique	57
II.3.4.1. La méthode des quatre pointes	58
II.3.5. Techniques de caractérisation morphologique.....	58
II.3.5.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
II.3.5.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie.....	59
Références	64
CHAPITRE III : Procédures expérimentales et résultats	67
III.1. Techniques de synthèse.....	69
III.1.1. Dépôt de couches minces par méthode de Spray pyrolyse.....	68
III.1.2. Procédure Expérimentale	68
III.1.2.1.Préparation du substrat.....	69
III.1.2.1.a. Choix du substrat de dépôt.....	69
III.1.2.1.b. Nettoyage des substrats	69
III.1.3. Préparation de la solution de CuO non dopé.....	69
III.1.4. Préparation de la solution de CuO dopé par Li	70
III.1.5. Dépôt de couches minces par méthode de Sol gel (spin coating).....	71
III .1.5.1. Matériaux	71
III.1.5.2. Synthèse de films minces de CuO non dopé et de CuO dopé au Ba et Er	71
III.2. Couche mince de CuO non dopé.....	73
III .2.1. Propriétés structurales.....	73
III.2.1.1. Diffraction des rayons X.....	73
III.2.1.2.Analyse μ -Raman	78
III .2.2. Propriétés optiques.....	79
III .2.2. Propriétés électriques.....	82
III.3. Effet de dopage à lithium	84
III .3.1.Caractérisation structurelle	84
III .3.2.Caractérisation optique	79
III .3.3.Caractérisation électrique	81
III.4. Effet dopant de l'Eribuim (Er) et du Baryum (Ba).....	82
III.4.1.Analyse structurale	82
III.4.1.1. Analyse DRX.....	82
III.4.2. Analyse spectroscopique.	82
III.4.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier.....	83

III.4.3. Analyse optique	85
III.4.4. Etude morphologique.....	87
III.4.4.1. Microscope électronique à balayage par émission.....	87
III.4.4.1. Analyse élémentaire (spectroscopie dispersive d'énergie)	87
Références	88
Conclusion.....	92

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

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

Figure I.2 : Schéma qui représente la coalescence.

Figure I.3 : Les trois modes de croissances d'une couche mince.

Figure 1.4 : Diagramme de stabilité de l'équilibre pour les oxydes de cuivre.

Figure I.5 : Composé de CuO.

Figure I.6 : Structure cristalline des oxydes de cuivre binaires, cubique et tétragonale.

Figure I.7 : Structure de bande du CuO calculé à l'aide de la méthode DFT.

Figure 1.8: Schéma de la photoélectrode pour utilisant la couche ZnO/CuO.

Figure I.9 : Réponse d'un seul capteur de nanofil CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500ppm.

Figure I.10 : Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO.

Figure I.11 : Schéma du principe de la photocatalyse.

CHAPITRE II

Figure II.1 : Diagramme de différentes méthodes de déposition des couches minces.

Figure II.2 : technique de pulvérisation cathodique.

Figure II.3 : Technique de l'ablation par faisceau laser pulsé.

LISTE DES FIGURES

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

Figure II.5 : Illustration de diverses étapes du procédé CVD.

Figure II.6 : Représentant le principe de : la configuration (spin coating), trempage, (dip-coating).

Figure II.7 : dépôt par spray pyrolyse : pulvérisation par un système pneumatique classique.

Figure II.8 : schéma expliquant la mesure d'épaisseur par profilomètre,

Figure II.9 : Schéma de diffraction de Bragg.

Figure II.10 : Principe d'une diffraction des rayons X.

Figure II.11 : Représentation schématique de la diffusion de Rayleigh et de Raman.

Figure II.12 : principe de spectroscopie Raman.

Figure II.13 : Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre.

Figure II.14 : Schéma d'un interféromètre de Michelson utilisé dans les instruments FTIR modernes.

Figure II.15 : schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.

Figure II.16 : coupe transversale schématique d'un microscope électronique à balayage typique.

Figure II.17 : spectre EDS d'un film mince de CuO sur un substrat de verre.

CHAPITRE III

Figure III.1 : Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Figure III.2 : Montre de la technique spin coating.

Figure III.3 : Etape de la production des couches minces de CuO.

Figure III.4 : Diagramme XRD des films minces de CuO pour différents Nombres de Pulvérisations.

Figure III.5 : Variation de l'épaisseur du film de CuO en fonction du nombre de pulvérisations.

Figure III.6 : Diffractomètre de rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE .

LISTE DES FIGURES

Figure III.7 : Spectres Raman des films minces de CuO en fonction de différents nombres de pulvérisations.

Figure III.8 : Spectroscopie Raman utilisé de marque Horiba Jobin Yvon.

Figure III.9 : Spectres de transmittance optique en fonction du nombre de pulvérisations.

Figure III.10 : Variation de la bande interdite des films minces de CuO pur, (Encadré : Comportement de l'énergie de la bande interdite en fonction du nombre de Pulvérisation).

Figure III.11 : Spectrophotomètre UV-Visible Shimatzu 1700 (Université de Skikda).

Figure III.12 : Variation de la résistivité en fonction du nombre de pulvérisations.

Figure III.13 : Variation de la taille des cristallites D et de la résistivité des films minces de CuO En fonction du nombre de pulvérisations.

Figure III.14.a : diagrammes XRD de films minces de CuO purs et dopés au Li (2, 4 et 6%).

Figure III.14.b : L'ajustement des diffractogrammes des films minces de CuO 6%Li a été réalisé à l'aide du logiciel High Score.

Figure III.15 : Variation du coefficient de texture en fonction de la concentration en Li pour Les plans (111) et ($\bar{1}\bar{1}$ 1).

Figure III.16 : Variation de la taille moyenne des cristallites avec dopage Li.

Figure III.17 : Spectre de transmittance pour le CuO pur et le CuO dopé au Li.

LISTE DES FIGURES

Figure III.18 : Variation de la bande interdite des films de CuO pur et de CuO dopé au Li.

Figure III.19 : La variation de la résistivité en fonction de la concentration en Li.

Figure III.20.a : diffractogramme drx.

Figure III.20.b : diffractogramme drx pic (-111).

Figure III.21 : Taille des cristallites, densité des dislocations et microdéformation du CuO non Dopé et CuO dopé Er et Ba.

Figure III.22 : Diffractomètre Siemens/Bruker D5000.

Figure III.23 : Spectres FTIR du CTF-P, du CTF-Er, du CTF-Ba.

Figure III.24 : Spectre de transmission Spectrum Du CTF-P, CTF-Er, et CTF-Ba.

Figure III.25.a : Variation de l'énergie de bande interdite du CTF-P, du CTF-Er et du CTF-Ba.

Figure III.25.b : Comportement de l'énergie de bande interdite directe des films avec différents Dopants.

Figure III.26 : Le coefficient d'extinction (k) de tous les échantillons.

Figure III.27 : L'appareillage UV visible modèle V-770.

Figure III.28 : Images de surface FE-SEM, histogramme de distribution de la taille des Particule Rugosité de la surface des films.

Figure III.29 : Microscope électronique à balayage (MEB).

Figure III.30.a : Analyse EDS du CTF-Er.

Figure III.30.b : Analyse EDS du CTF-Ba.

Figure III.31 : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Représente les propriétés cristallographiques de CuO, Cu₂O, CuO₃.

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre.

Tableau I.3 : Regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre.

Tableau I.4 : Regroupe quelques propriétés optiques de l'oxyde de cuivre.

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Position du pic 2θ , FWHM, paramètre de réseau (a, b et c), taille des cristallites (D) et déformation (ϵ) des films minces de CuO en fonction du nombre de pulvérisations.

Tableau III.2 : Paramètres structuraux des couches minces CuO dopées au Li.

Tableau III.3 : Constantes de réseau pour les films CuO non dopé et dopé au Li.

Tableau III.4 : Paramètres du réseau, cellule de volume et rapport « c/a » du CuO dopé et non Dopé.

Les récentes avancées technologiques et la recherche scientifique ont eu un impact significatif sur des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, l'environnement et le photovoltaïque, ce qui a entraîné l'émergence de nouvelles lignes de recherche visant à développer des matériaux à faible coût dotés de bonnes propriétés structurales, électriques et optiques. C'est dans ce contexte que les oxydes conducteurs transparents TCO sont utilisés, ce qui en fait des matériaux exceptionnels pour toute une série d'applications. Leur double qualité de conductivité électrique et de transparence à la lumière visible en fait de bons candidats pour toute une série d'applications.

Les oxydes de cuivre comptent parmi les oxydes conducteurs transparents les plus importants. Ils se présentent sous deux formes stables : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques distinctes et sont étudiés en tant que candidats potentiels pour diverses applications en raison de leurs propriétés électriques et optiques favorables.

L'oxyde cuivrique CuO , souvent connu sous le nom de ténorite, est un oxyde conducteur transparent (TCO). En raison de ses caractéristiques inhabituelles, cet oxyde a suscité la curiosité des scientifiques du monde entier [1]. Il présente un caractère semi-conducteur de type p, avec une bande interdite comprise entre 1,2 et 2,1 eV à température ambiante. Ces oxydes possèdent des propriétés distinctes telles que la non-toxicité, l'abondance sur Terre, le faible coût, la grande stabilité, la disponibilité et l'absorption optique élevée dans les domaines du visible et de l'ultraviolet [2].

Plusieurs procédés sont utilisés pour produire des couches minces de CuO. Il s'agit notamment Ablation laser [3], l'électrodéposition [4], le sol gel [5] et spray pyrolyse [6], simplicité de préparation, abondance dans la nature, faible coût et non-toxicité, en font aujourd'hui considéré comme l'un des plus utilisés dans les technologies de modules Photovoltaïques pour la fabrication de cellules solaires, en raison de sa forte absorption solaire, de sa faible émission thermique, de ses bonnes propriétés électriques et de sa forte concentration en porteurs. Ce matériau est également prometteur en tant que matériau d'électrode pour la prochaine génération de batteries rechargeables au lithium, en raison de sa capacité théorique élevée et de son innocuité pour l'environnement. Il est également largement utilisé dans les capteurs de gaz.

Dans ce manuscrit, les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de films minces d'oxyde de cuivre dopés et non dopés ont été étudiées.

Pour ces recherches, des films minces d'oxyde de cuivre ont été déposés sur des substrats de verres chauffés en utilisant deux techniques différentes : la pyrolyse par pulvérisation et le sol gel. Les structures de phase des films minces ont été déterminées par diffraction des rayons X, spectrométrie Raman et par Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier. Les propriétés optiques et les structures électroniques ont été étudiées par spectroscopie de photoémission dans l'ultraviolet. Les propriétés électriques ont été caractérisées par la méthode des quatre points, et les propriétés morphologiques par la microscopie électronique à émission à balayage et la spectroscopie à dispersion d'énergie.

Ce manuscrit est organisé comme suit : il commence par une introduction et se termine par une conclusion générale :

- Le premier chapitre est consacré aux notions d'TCO, rappelant les oxydes de cuivre, leurs propriétés et leurs applications.
- Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons aux couches minces et aux différentes techniques de dépôt de couches minces de CuO.
- Dans le troisième chapitre, nous abordons les différentes techniques de caractérisation utilisées. Aussi nous rassemblons et discutons les résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurelles, morphologiques, optiques et électriques) de couches minces d'oxyde de cuivre non dopées et dopées avec différents éléments, à savoir le lithium, l'erbium et le baryum.

Références:

- [1] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest Journal Nanomaterials and Biostructures Vol. 7, No. 2, April - June 2012, p. 833 – 839.
- [2] D.P. Singh, N. Ali, Science of Advanced Materials, 2 (2010) 295-335.
- [3] W.L. Jang, Y.M. Lu, W.S. Hwang, W.C. Chen, J. Eur. Ceram. Soc. 30, 503 (2010).
- [4] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, P. Lu, Vacuum, 83 (2009) 927-930.
- [5] J. Chen, F. Zhang, J. Wang, G. Zhang, B. Miao, X. Fan, D. Yan, P. Yan, Journal of Alloys and Compounds, 454 (2008) 268-273.
- [6] S.W. Lee, Y.S. Lee, J. Heo, S.C. Siah, D. Chua, R.E. Brandt, S.B. Kim, J.P. Mailoa, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Improved Cu₂O-based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p–n junction, Adv. Energy Mater. 4 (2014).

CHAPITRE I

Généralités et état de l'art

Ce chapitre est consacré à une vue d'ensemble des matériaux d'oxydes conducteurs Transparents, à des informations générales sur le CuO, à ses propriétés structurales, optiques et électriques, ainsi qu'à quelques applications technologiques du CuO.

I.1. Introduction :

Récemment, Les couches minces d'oxyde de cuivre sont étudiées depuis longtemps. Comme ils présentent une conductivité de type p, les études actuelles sont de plus en plus consacrées à leur utilisation dans l'électronique, les catalyseurs et les films conducteurs transparents. Ce chapitre fournit une brève revue sur les propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces d'oxyde de cuivre, leurs applications et leur importantes dans divers domaines technologiques.

I.2. Oxydes conducteurs transparents :

Des progrès rapides et significatifs ont été réalisés dans le domaine de la physique des semi-conducteurs au cours des dernières décennies. Dans le domaine de la recherche et de l'industrie, les semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt en raison de leurs nombreuses applications pratiques. Les scientifiques s'intéressent au développement de matériaux qui conservent les propriétés requises dans des conditions environnementales extrêmes. Les aspects fondamentaux et les applications des couches minces transparentes semi-conductrices constituent l'un des domaines les plus importants de la science des matériaux. Ces matériaux sont hautement conducteurs et présentent une grande transparence dans la région visible du spectre électromagnétique. Grâce à cette propriété unique, les oxydes conducteurs transparents (TCO) trouvent un large éventail d'applications dans la recherche et l'industrie. Ils constituent un élément essentiel des technologies qui nécessitent un contact électrique sur une grande surface et un accès optique dans la partie visible du spectre lumineux.

Un TCO est un semi-conducteur à large bande interdite qui présente une concentration relativement élevée d'électrons libres dans la bande de conduction. Ceux-ci proviennent soit de défauts dans le matériau, soit de dopants extrinsèques, dont les niveaux d'impureté se situent près du bord de la bande de conduction. La forte concentration de porteurs entraîne l'absorption de radiations électromagnétiques dans les parties visible et infrarouge du spectre [1]. Un TCO doit nécessairement représenter un compromis entre la conductivité électrique et la transmission optique ; un équilibre minutieux entre ces propriétés est nécessaire. La réduction de la résistivité implique soit une augmentation de la concentration de porteurs, soit une augmentation de la mobilité.

Toutefois, une augmentation de la première entraînera une augmentation de l'absorption dans le domaine visible, tandis qu'une augmentation de la mobilité n'a pas d'effet négatif sur les propriétés optiques. La recherche de nouveaux matériaux TCO doit donc se concentrer sur l'obtention de matériaux présentant une plus grande mobilité des électrons. L'objectif ci-dessus peut être atteint en fabriquant des matériaux avec des temps de relaxation des électrons plus longs ou en identifiant des matériaux avec des masses effectives d'électrons plus faibles.

Les TCO sont des matériaux très utiles pour l'optoélectronique transparente car ils possèdent des propriétés optiques uniques dans la région de la lumière visible, telles que la transparence de plus de 85 % et une bande interdite supérieure à 3 eV, ainsi qu'une conductivité électrique contrôlable, avec des concentrations de porteurs d'au moins 10^{20}cm^{-3} et une résistivité d'environ $10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ [2].

I.2.1. Évolution historique des TCO :

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont largement utilisés depuis plus de 50 ans, Le premier rapport sur le TCO a été publié en 1907 par Bädeker [3]. Il a rapporté que des films minces de cadmium métallique déposés dans une chambre à décharge lumineuse pouvaient être oxydés pour devenir transparents tout en restant conducteurs d'électricité. Depuis, la valeur commerciale de ces films minces a été reconnue et la liste des matériaux TCO potentiels s'est élargie pour inclure le ZnO dopé à l'aluminium [4], le SnO₂ [5], l'In₂O₃ dopé au fluor [6], etc. La plupart des recherches visant à développer des films minces hautement transparents et conducteurs se sont concentrées sur les semi-conducteurs de type n constitués d'oxydes métalliques. Cependant Le type p a été remarqué pour la première fois en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur le NiO, dont les porteurs de charge sont des trous chargés positivement [7]. En 1997, H. Kawazoe et al [8] ont également découvert que les couches minces de CuAlO₂ étaient des TCO de type p. Cela a ouvert un nouveau champ en optoélectronique en permettant de fabriquer des hétérojonctions p-n basées uniquement sur des oxydes conducteurs transparents. Des améliorations sont apportées à ces TCO par dopage.

Historiquement, les films TCO sont constitués de composés binaires développés au moyen de méthodes de dépôt physiques et chimiques [8]. L'un des avantages de l'utilisation de composés binaires comme matériaux TCO est que leur composition chimique dans le dépôt du film est relativement plus facile à contrôler que celle des oxydes ternaires et multi-composants.

I.2.2. TCO de type P :

En 1997, H. Kawazoe et al [9] ont également découvert que les couches minces de CuAlO_2 étaient des TCO de type p, conformément à l'article de synthèse de Banerjee et Chattopadhyay [10,11]. Cela a ouvert un nouveau champ en optoélectronique en permettant de fabriquer des hétérojonctions p-n basées uniquement sur des oxydes conducteurs transparents. Après le CuAlO_2 , d'autres films d'oxyde de type p à base de cuivre avec inclusion de Ga, Sc, In et Y [12,13-16] ont été rapportés.

Quelques TCO de type p, notamment NiO, ZnO, TCO délafossite et CuO, ont été étudiés. Avec une bande interdite de 3,6-4,0 eV [17], le NiO est un candidat pour les films TCO de type p. Le NiO est susceptible de ne pas être stœchiométrique, ce qui peut donner lieu à des propriétés semi-conductrices et à de fortes absorptions optiques, ce qui se traduit par une faible transparence. Saito et al [18] ont obtenu des films minces semi-transparentes de NiO de type p avec une conductivité de $7,14 \text{ S.cm}^{-1}$ et une concentration de trous de $1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par pulvérisation magnétron. Le mécanisme de conduction dans le NiO [19, 20] est encore incertain. Des films d'oxydes mixtes strontium-cuivre de type P avec une transparence de plus de 60% dans le domaine visible et une conductivité aussi élevée que $5,3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ont été préparés par évaporation par faisceau d'électrons [21]. Asbalter et Subrahmanyam [22] ont préparé des films minces polycristallins $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ en utilisant la technique d'évaporation réactive par faisceau d'électrons, mais ces films ont une faible conductivité et une faible transparence.

I.2.3. Applications des TCO :

Les TCO sont des matériaux qui présentent une grande transparence dans le domaine visible et une bonne conductivité. En raison de cette coexistence de propriétés électriques et optiques, les TCO ont fait l'objet d'une attention accrue de la part de la recherche et de l'industrie ; ils sont à la base de nombreuses applications et de divers composants [23, 24] :

- Cellule solaire
- Systèmes optoélectroniques
- Capteurs de gaz
- Écrans tactiles
- Écrans plats

- Miroirs et fenêtres électrochromes
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours...)

I.3. Couches minces :

I.3.1. 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 "µm" (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 possédent des propriétés très différentes [25].

I.3.2. 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 [26].

I.3.2.1. 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 (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes 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.3.2.2. 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 [27].

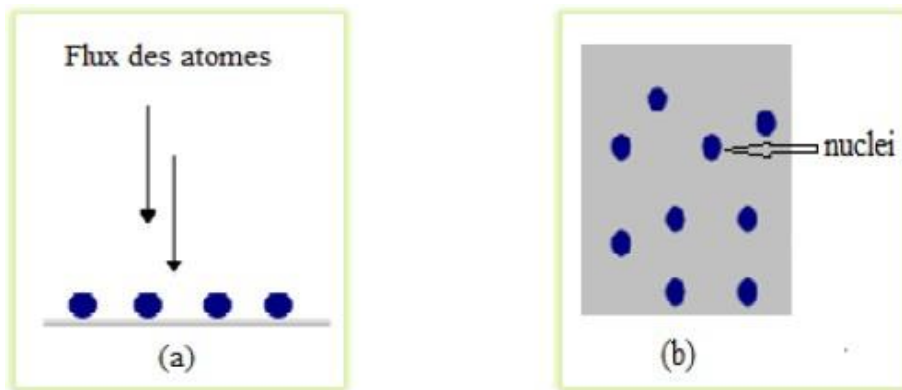


Figure I.1 : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [28].

I.3.2.3. 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 [29].

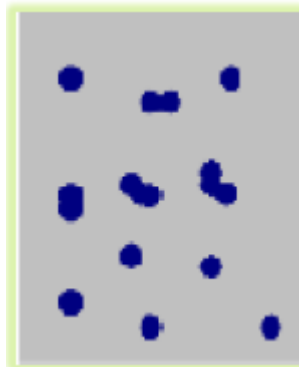


Figure I.2 : Schéma qui représente la coalescence [28].

I.3.2.4. Croissance :

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats on 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 des surface des espèces adsorbée 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 [29-30].

I.3.3. 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.3.4. Modes de croissance des couches minces :

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

I.3.4.1. 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 γ , 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.

I.3.4.2. 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.3.4.3. 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 [31].

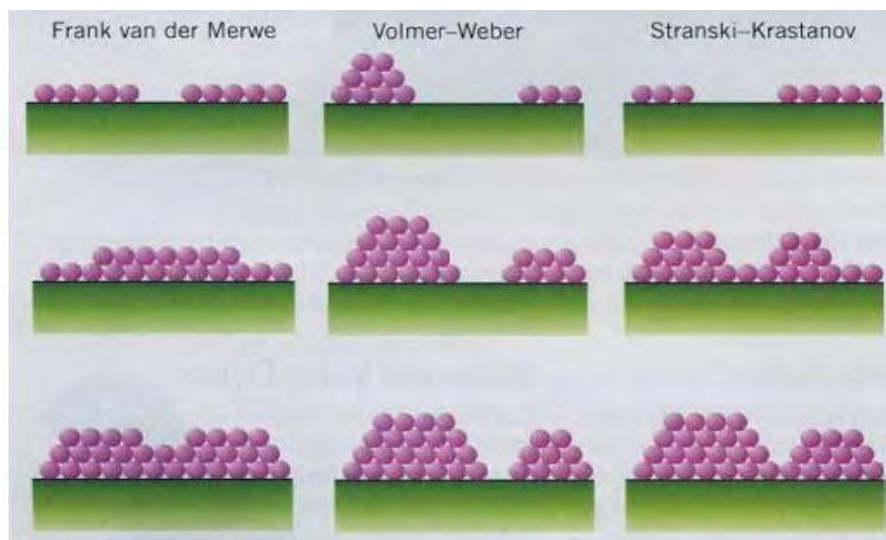


Figure I.3 : Les trois modes de croissance d'une couche mince [32].

I.4. L'oxyde de Cuivre :

I.4.1. Formation des oxydes à base de cuivre :

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 [33].

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, Le cuivre est un élément chimique dont le symbole est "Cu". Il s'oxyde en deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique ou ténorite (CuO). Le CuO se forme soit directement à partir du cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, soit à partir du Cu_2O lors d'un changement de phase, en fonction d'un certain nombre

De paramètres tels que la température, la pression partielle d'oxygène, le temps d'oxydation, 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 supraconductivité dans ces matériaux est associée aux liaisons Cu-O [34, 35]. Outre son usage dans les supraconducteurs, le CuO est étudié comme matériau potentiel de nano fluide pour les applications de transfert de chaleur [36]. 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 [37-41]:

- ❖ Méthodes chimiques.
- ❖ Méthodes physiques.

Dans le cadre de notre travail, la préparation du CuO sous forme de nanoparticules a été réalisée par la méthode **spray pyrolyse** et la méthode **de sol gel**. L'objectif du présent travail est d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés structurels, électriques et optiques du CuO [42-43].

La figure I.4 montre le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité d'état (DFT) à l'équilibre [44].

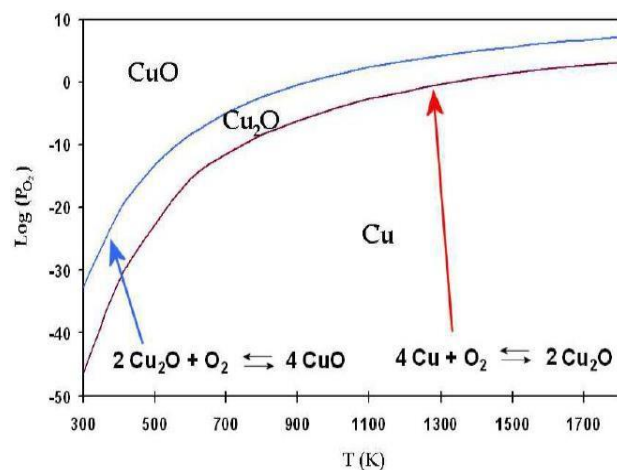


Figure I.4 : Diagramme de stabilité de l'équilibre pour les oxydes de cuivre [45].

Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite (Cu_4O_3), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, Ce composé est rarement mentionné dans les calculs ou les expériences de diagramme de phase en raison de son caractère métastable.

I.4.2. Propriétés physiques de base des oxydes de cuivre :

I.4.2.1. Propriétés structurales :

La composition du CuO comporte deux phases : monoclinique et tétragonale. Dans la plupart des cas, le CuO se stabilise naturellement sous la forme de la phase monoclinique (ténorite), avec un groupe spatial $C2/c$.

Oxyde de cuivre (II) ou oxyde cuivrique (CuO) est un solide ionique de couleur noire. Comme le montre la figure. Le point de fusion du CuO est de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ et il libère de l'oxygène en fondant. C'est pourquoi, dans de nombreuses techniques de croissance, il est nécessaire de fournir un flux d'oxygène à l'atmosphère de croissance ou d'effectuer un post-recuit afin de résoudre la vacance de l'oxygène. Chaque atome de cuivre est coordonné à quatre atomes d'oxygène coplanaires aux coins d'un parallélogramme, tandis que chaque atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes de cuivre aux angles d'un tétraèdre déformé [46], comme le montre la figure 1.5. Il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque de type p. Les constantes de réseau sont les suivantes : $a=4,6837\text{ \AA}$, $b=3,4226\text{ \AA}$, $c=5,1288\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99,54^\circ$ et $\gamma=90^\circ$. Le CuO attire beaucoup d'attention car le matériau de croissance de départ est peu coûteux et facile à obtenir, et les méthodes de préparation de ces matériaux sont peu coûteuses [47]. Certaines des caractéristiques physiques du CuO sont résumées dans le tableau 1.1.

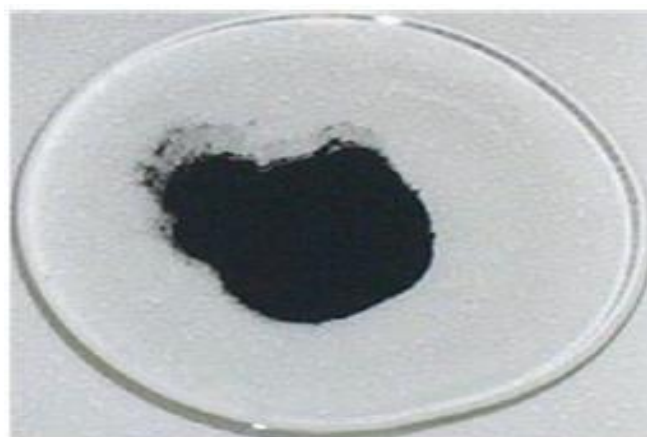


Figure I.5 : Composé de CuO

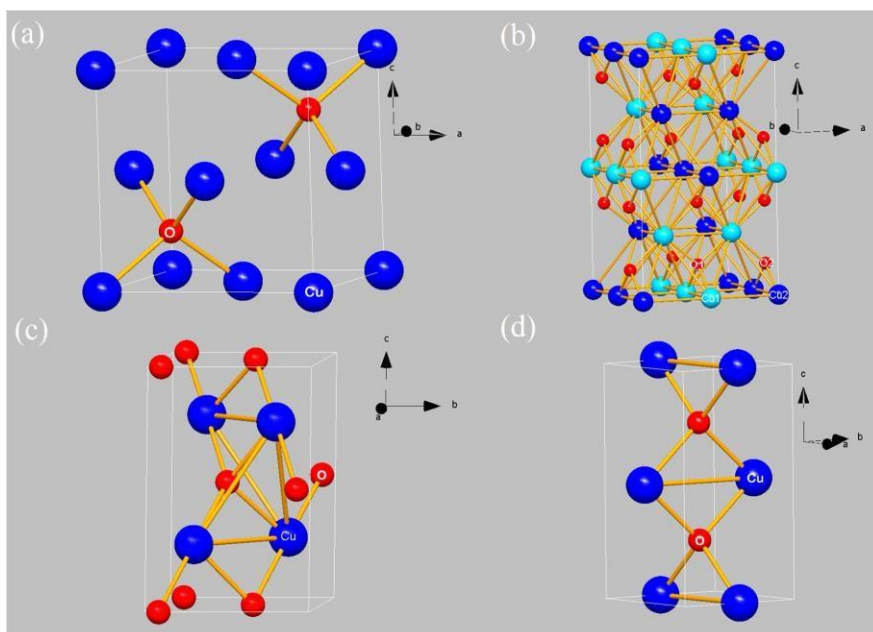


Figure I.6 : Structure cristalline des oxydes de cuivre binaires. (a) Cu₂O cubique. (b) Cu₄O₃ tétragonale. Cu₁ (en bleu ciel) et Cu₂ (en bleu) représentent respectivement Cu¹⁺ et Cu²⁺. O₁ et O₂ représentent deux types de positions de l'oxygène. (c) CuO monoclinique. (d) CuO tétragonale.

Tableau 1.1. Représente les propriétés cristallographiques de CuO, Cu₂O, Cu₄O₃ [48,49]

	Cu₂O Cubique	CuO monoclinique
Constantes de maille (Å)	$a=4,269$	$a=4,684$ $b=3,423$ $c=5,129$ $\beta=99,549^\circ$
Groupe d'espace	Pn-3m	C2/c
Densité (gcm ⁻³)	6,11	6,516
Point de fusion (°C)	1230	1278
Module d'Young (GPa)	30	81,6

I.4.2.2. Propriété physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre :

Nous avons regroupés quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre (CuO et Cu₂O) dans le tableau suivant :

Tableau I.2. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde du cuivre [50].

Propriétés	Oxyde cuprique (CuO)	Oxyde cuivreux (Cu ₂ O)
Nom chimique	Oxyde du cuivre II Oxyde cuprique	Oxyde du cuivre I Oxyde cuivreux
La formule moléculaire	CuO	Cu ₂ O
La forme minérale	Ténorite	Cuprite
L'apparence	Poudre noire	Poudre rouge brun
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble
La masse moléculaire (g/mol)	79,55	143,092
Densité ρ (g/cm ³)	6,32	6,10
Permittivité diélectrique relative	12	7,5
Point de fusion (°C)	1134	1235
Point d'ébullition (°C)	2000	1800

I.4.2.3. Propriété électrique des couches minces de l'oxyde du cuivre :

L'oxyde de cuivre (CuO, Cu₂O) 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) [51] sont principalement déterminés par les défauts :

Tableau I.3. Regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde du cuivre [52].

Propriétés	CuO	Cu ₂ O
Nature de la bande interdite	Directe	Directe
Constante diélectrique relative ξ_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 ² /V.s)	10 à 100	62 à 100
Type de conductivité	P	P
Conductivité électrique ((Ω .cm) ⁻¹)	10 ⁻⁴ à 10 ⁻³	10 ⁻³ à 10 ⁻²
Concentration des porteurs intrinsèques (cm ⁻³)	6,32	6,10

I.4.2.4. Propriétés optiques :

Les oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O) 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 [52]. En raison de la forte interaction corrélée entre la charge, le spin, l'orbitale et le réseau. Par exemple, il existe une contradiction dans le type de bande interdite : bande interdite directe ou indirecte. Rendent la bande interdite indirecte entre 1,39 et 2,74 eV, respectivement [53]. Le calcul effectué à l'aide de la théorie de la fonction de densité (DFT) dans l'approximation de la densité localisée a révélé des valeurs de bande interdite direct de 1,251 eV, ce qui est conforme aux mesures expérimentales rapportées à température ambiante, indiquant des valeurs de bande interdite comprises entre 1 et 2 eV [54-56].

Tableau I.4. Propriétés optiques de l'oxyde du cuivre [56].

Propriétés	CuO	Cu ₂ O
Transmission dans le visible	25 à 30	40
Indice de réfraction	1,5	2,24
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	$(1,72 \text{ à } 3,52) \cdot 10^4$	$(1,256) \cdot 10^3$
Gap optique (eV)	1,2	2,1

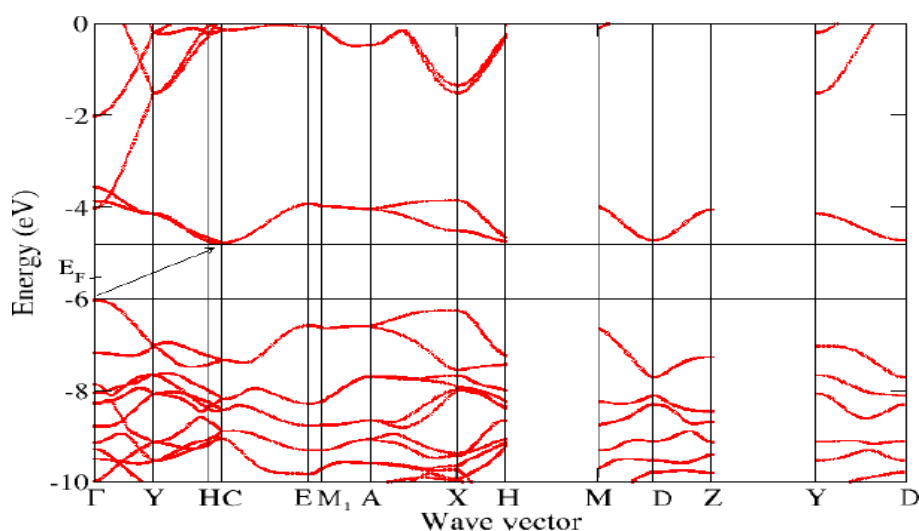


Figure.1.7 : Structure de bande du CuO calculée à l'aide logiciel Siesta [57].

Ce matériau a un moment magnétique local de $0,60 \mu\text{B}$ [58]. Le CuO présente généralement une grande résistivité (environ de $0,64 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}$) et une faible conductivité. Cependant, l'évolution de la conductivité présente un comportement original qui peut être utilisé comme

Composant clé pour les verres semi-conducteurs ou même pour les gaz à base de semi-conducteurs. Les raisons possibles de ce comportement sont : la faible quantité d'impuretés dans le composé et sa stabilité thermique dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

I.5. 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 [56]. Il existe deux types de dopages :

I.5.1. Dopage de type P :

Les semi-conducteurs de type P sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type P est de créer un excès de trous [57]. Ces dernières années le dopage type P fait partie des études faites sur certains oxydes métalliques conducteurs [54].

I.5.2. 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-conducteur [53]. Ce type de dopage fait par le remplacement des 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 [53].

I.5.3. Dopage par Lithium, Eribuim et Le Baryum :

Le lithium est un élément chimique du tableau périodique dont le symbole chimique est Li, le numéro atomique 3 et le poids atomique 6,938 u. Il est classé parmi les métaux alcalins et fait partie du groupe 1. Le Lithium est le métal le plus léger et la densité la plus faible de tous les éléments solides. Le lithium est principalement utilisé dans les piles rechargeables pour les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, les appareils photo numériques et les véhicules électriques. Le lithium est également utilisé dans certaines piles non rechargeables, notamment pour les stimulateurs cardiaques, les jouets et les horloges. C'est pourquoi les Scientifiques se sont intéressés au mélange du lithium avec de nombreux oxydes métalliques tels que le CuO [59] et le SnO₂ [60], car ces matériaux jouent un rôle efficace dans les applications des batteries et le stockage de l'énergie.

L'erbium est un élément chimique de symbole Er et de numéro atomique 68. L'erbium est un métal du groupe des terres rares. Comme la majorité des autres lanthanides, il est gris-blanc, malléable et ductile à température ambiante. L'erbium est peu utilisé comme métal car il se ternit lentement à l'air et est attaqué par l'eau. Lorsqu'il est allié à des métaux, l'erbium réduit leur dureté et améliore leur maniabilité. L'erbium peut être utilisé dans les guides d'ondes optiques parce qu'il peut fournir un gain optique élevé et permettre la formation d'amplificateurs compacts dans les guides d'ondes. Les éléments de terres rares d'Er dopés au CuO peuvent absorber davantage de lumière UV et constituent donc un excellent dopage pour améliorer les propriétés de photodétection.

Le baryum, représenté par le symbole "Ba", est un élément du groupe 2 du tableau périodique dont le numéro atomique est 56. Le baryum (Ba) a été utilisé comme dopant pour modifier les propriétés de nombreux semi-conducteurs tels que le CdO, le ZnO et le TiO₂ pour différentes applications. Le Ba fait partie des métaux alcalino-terreux et présente toujours un état d'oxydation de +2. Le Ba peut être utilisé dans de nombreuses applications telles que les varistances, les capteurs de liquide, les lampes fluorescentes, les couches de guidage, les céramiques, le verre optique et le caoutchouc. L'ion Ba²⁺ a un rayon ionique de 1,35 Å, supérieur à celui de l'ion Cu²⁺ (0,73 Å). De plus, Ba²⁺ a une faible électronégativité (0,9 Pauling) par rapport à celle de Cu²⁺ (1,9 Pauling).

Pour le dopage au Li, Er et Ba, il est évident que les méthodes de dopage/croissance en solution (dépôt en bain chimique, synthèse en solution, Silar, etc.) sont prioritaires car elles peuvent être appliquées très facilement et sont bon marché et sûres dans la plupart des cas. C'est pourquoi, dans cette thèse, la méthode de spray pyrolyse et la méthode de sol gel sont utilisées pour produire des films minces de CuO dopé et non dopé.

I.6. Le CuO et ses différentes applications :

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

I.6.1. Application dans les cellules solaires :

CuO, comme un semi-conducteur type p avec une énergie de gap qui varie [1,2-2,1] eV [60], a été largement examiné pour des applications photovoltaïques à cause de son faible coût, la forte absorbance solaire, émissivité 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 utiliser le CuO comme une cathode en colorant-cellules solaires (DSSCs sensibilisée) sur la base de n-TiO₂ des nanoparticules. L'oxyde de cuivre CuO synthétisés à différentes conditions de préparation dans une cellule solaire ont été soumis à mesure caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination (15 mW/cm²). Une tension en circuit ouvert (V_{CO}) allant de 230 mV à 564 mV, un courant de court-circuit (I_{SC}) allant de 0,332 mA à 0,521 mA, un facteur de remplissage (FF) allant de 0,16 à 0,23, et une efficacité de conversion de puissance allant de 0,12 % à 0,29 % ont été obtenus. Pour comparaison, l'efficacité de conversion de puissance régulière de cellules solaires à l'aide d'un Pt cathode (ITO/TiO₂/dye/électrolyte/pt/OTI) dans les mêmes conditions d'éclairage était de 1,23 %, ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que celui de la CuO 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 [61] ont rapporté de meilleurs résultats pour CuO préparé sur un pur Cu par oxydation thermique dans l'air à l'application comme une cathode en TiO₂. Un plein soleil efficacité de 1,12 % avec un FF de 0,37 a été obtenu. Cette efficacité est beaucoup plus élevée que celle (0,12 - 0,29%) dans l'étude de Anandan [62] et même plus élevé que le 0,8% de rendement avec le le film du Cu₂O utilisé comme la cathode. Les auteurs ont attribué l'amélioration de l'efficacité de la surface supérieure de CuO, qui peut accroître la longueur de diffusion d'électrons et de l'adsorption du colorant.

En plus de son utilisation comme cathode, CuO peuvent également agir comme de type p, couche de métal-oxyde avec n-ZnO pour former une barrière pour contrôler la dynamique de recombinaison de charge et améliorer les performances de ZnO. Raksa et al [63] 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 illustré en Figure I.8. 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. Sahay et al [64] 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.

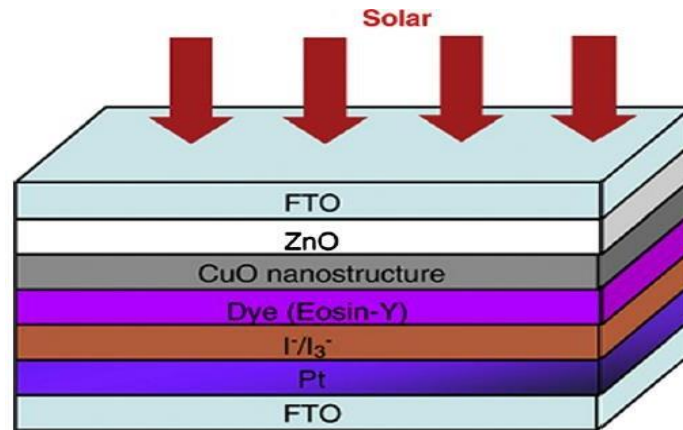


Figure I.8 : Schéma de la photoélectrode pour utilisant la couche ZnO/CuO [65].

I.6.2. 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 [66]. 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 [66]. 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 [67] ont testé les propriétés de détection d'un seul nanofil de CuO synthétisée par l'oxydation thermique. Les nanofilms de CuO ont été retirés du substrat par l'émission 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.9).

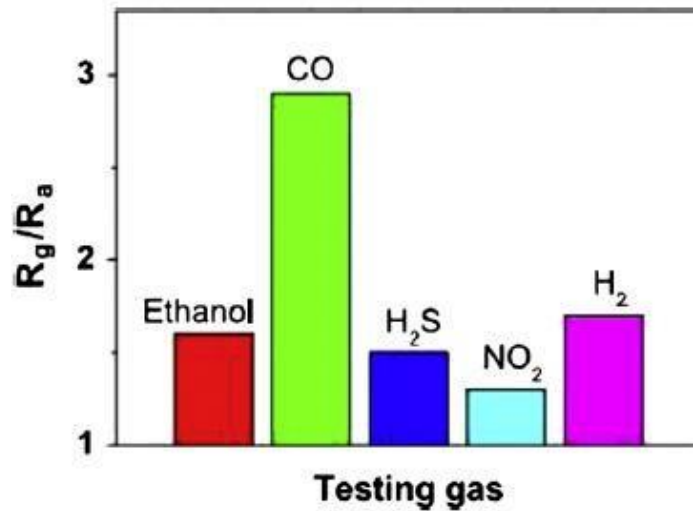


Figure I.9 : Réponse d'un seul capteur de nanofil CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm [67].

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 [53] 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 [54] ont développé un capteur d'humidité basé sur CuO nanofilms déposés sur un substrat de verre. Les processus de fabrication sont indiqués sur la Figure I.10.

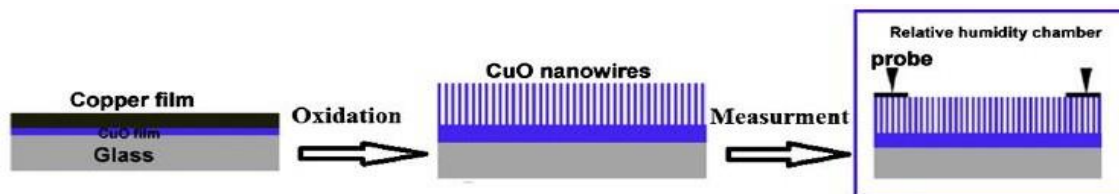


Figure I.10 : Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO.

I.6.3. 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 [63]. 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.11, 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.

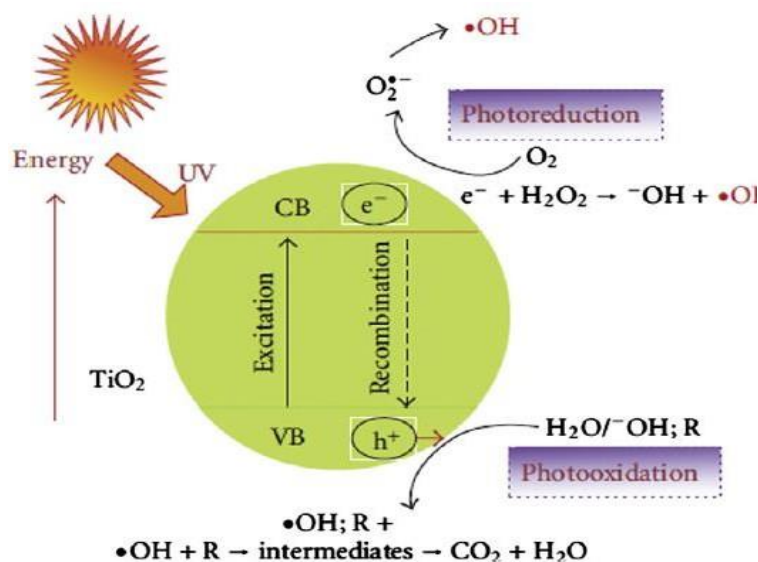


Figure I.11 : Schéma du principe de la photocatalyse [67].

Une variété de catalyseurs de semi-conducteurs, tels que TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , et CuO , sont utilisés comme photocatalyses pour dégrader les polluants organiques. CuO est un candidat prometteur en raison de son coût relativement faible. Pour renforcer la capacité de CuO de photocatalytique de la dégradation des polluants organiques, H_2O_2 est souvent ajouté car sa structure électronique, joue un rôle important dans le processus photocatalytique. 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 [67].

References

- [1] T.J. Coutts, T.O. Mason, J.D. Perkins, D.S. Ginley, Transparent conducting oxides: status and opportunities in basic research, *Proc Electrochem Soc.* 99 (1999) 274–288.
- [2] J.H.Kim, A.Cho, H. Yin, D.A. Schafer, G. Mouneimne, K.J. Simpson, K.V. Nguyen, J.S. Brugge, D.J. Montell, (2011).
- [3] K. Badeker, Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds, *Ann Phys.* 22 (1907) 749.
- [4] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.* 25 (2000) 45– 51.
- [5] M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique, *J. Phys. Appl. Phys.* 37 (2004) 1248.
- [6] Y. Shigesato, N. Shin, M. Kamei, P.K. Song, I. Yasui, Study on fluorine-doped indium oxide films deposited by RF magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6422.
- [7] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin solid films*, 236 (1993) 27-31.
- [8] Larbah. Y, Adnane.M et Rahal. B “ Growth and Characterization of ZnO and Al-Doped ZnO Thin Films by a Homemade Spray Pyrolysis” Published: Nov 2020 in *Semiconductors*. DOI: 10.1134/S1063782620110184.
- [9] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*, 389 (1997) 939-942.
- [10] H. Gong, Y. Wang, and Y. Luo. *Appl. Phys. Lett.*, 76:3959{3961, 2000.
- [11] A.N. Banerjee and K.K. Chattopadhyay. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50:52.105, 2005.
- [12] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono. *Appl. Phys. Lett.*, 78:1583{1585, 2001.
- [13] N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, and J. Tate. *Appl. Phys. Lett.*, 77:1325{1326, 2000.
- [14] J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, and R. L. Ho@man. *Thin Solid Films*, 411:119{124, 2002.
- [15] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano. *J. Appl. Phys.*, 89:1790{1793, 2001.
- [16] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight. *Thin Solid Films*, 3:265{270, 2001.
- [17] D. Adler and J. Feinleib. *Phys. Rev. B*, 2:3112{3134, 1970.
- [18] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada. *Thin Solid Films*, 236:27{31,1995.
- [19] E. Antolini. *J. Mater. Sci.*, 27:3335{3340, 1992.
- [20] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann, and K. Bange. *Phys. Rev. B*, 44:5927{5930, 1991.
- [21] E. Bobeico, F. Varsano, C. Minarini, and F. Roca. *Thin Solid Films*, 444:70{74, 2003.
- [22] J. Asbalter and A. Subrahmanyam. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18:1672{1676,2000.

- [23] KHERCHAOUI née GHOMRANI Fatima-Zohra, thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al/TiO₂, Université M'hamedBougara-Boumerdes, 2012.
- [24] S. O'Brien, Mehmet Çopuroglu, Paul Tassie et al., "The effect of dopants on the morphology, microstructure and electrical properties of transparent zinc oxide films prepared by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 1174–1177, 2011.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [29] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 461–467, 2009.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] G.B. Williamson, R.C. Smallman, *Philos. Mag.* 1, 1956.
- [33] F.Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, 2010.
- [34] K. Ellmer, *Journal of Physics D, Applied Physics*, 33, 4, 2000.
- [35] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky, I. W. Boyd, *Thin Solid Films* 259, 1995.
- [36] K. Badeker, *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*, *Ann. Phys.* 22, 749, 1907.
- [37]D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; *J. Mater. Sci.* 27, 4705, 1992.
- [38]D. Lambe et al., *Thin solid films*, 518, 1222-1224, 2009.
- [39]T. Dauzhenka, Couches minces d'oxyde d'étain : la localisation faible et les effets de l'interaction, Thèse doctorat. Université de Toulouse, 2011.
- [40]K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, *Thin Solid Films*,102-105, 1988

- [41] LARBAH Youssef Thèse doctorat, Université des sciences et technologies Mohamed Boudiaf USTO, 2017
- [42] W. Daranf, mémoire de magister, élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. Université mentouri-Constantine.
- [43] S. Hafri, mémoire magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d'Oran, 2015.
- [44] Fabien RIOULT, thèse, ENS St. Etienne.
- [45] <http://www.icdd.com/>.
- [46] A.P. Moura, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo, Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants, *Advanced Powder Technology*, 21 (2010) 197-202.
- [47] G. Filipič, U. Cvelbar, Copper oxide nanowires: a review of growth, *Nanotechnology*, 23 (2012) 194001.
- [48] JCPDS cards, "04-007-9767, 04-007-2184, 04-007-1375."
- [49] J. F. Pierson, C. Petitjean, and D. Horwat, "Structure control in reactively sputtered Ag/Cu/(Mn)/O films," *Plasma Process. Polym.* vol. 6, pp. 393–400, 2009.
- [50] R. Shabu, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas, *Materizls Research Bulletin* 68,1,2015.
- [51] 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.
- [52] R. Shabu, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas, *Materizls Research Bulletin* 68,1,2015.
- [53] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 604, 144-149, 2011.
- [54] HT. Hsueh, TJ. Hsueh, SJ. Chang, FY. Hung, TY. Tsai, WY. Weng. CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *Sensor Actuat B : Chem*, 156, 906-911, 2011.
- [55] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, QL. Bao, T. Wul. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, 2009.
- [56] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 406, 144–149, 2011.
- [57] Dangxin Wu and Qiming Zhang, *Phys. Rev. B* 73, 235206 (2006).
- [58] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmin, C. Ravidhas, « Effect of annealing on the properties of Nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity », *Ceramics International*, 2013.
- [59] A. Torrisi, G. Ceccio, J. Vacik, V. Lavren-tiev, *Chemosensors* 9, 246 (2021).
- [60] G. Goward, L. Nazar, W. Power, *J. Mater. Chem.* 10, 1241 (2000).
- [61] Y. liu, Liao, J. Li, C. pan. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and proprerties. *J phys Chem C*, 111, 5050-5056, 2007.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.

[65]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.

[66]H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee, H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. *Sensor Actuat B : Chem*, 161,594-599, 2012.

[67]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.

CHAPITRE II

Techniques d'élaboration et de caractérisations

Ce chapitre décrit les différentes techniques d'élaboration des couches minces et de caractérisations utilisées dans cette thèse, notamment les techniques d'analyse de surface telles que la diffraction des rayons X, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB), qui joue un rôle important dans la caractérisation morphologique et structurelle des films, les techniques optiques (spectroscopie UV-Vis), et une sonde à quatre pointes pour les mesures électriques.

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 deposition". 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 deposition "[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 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.

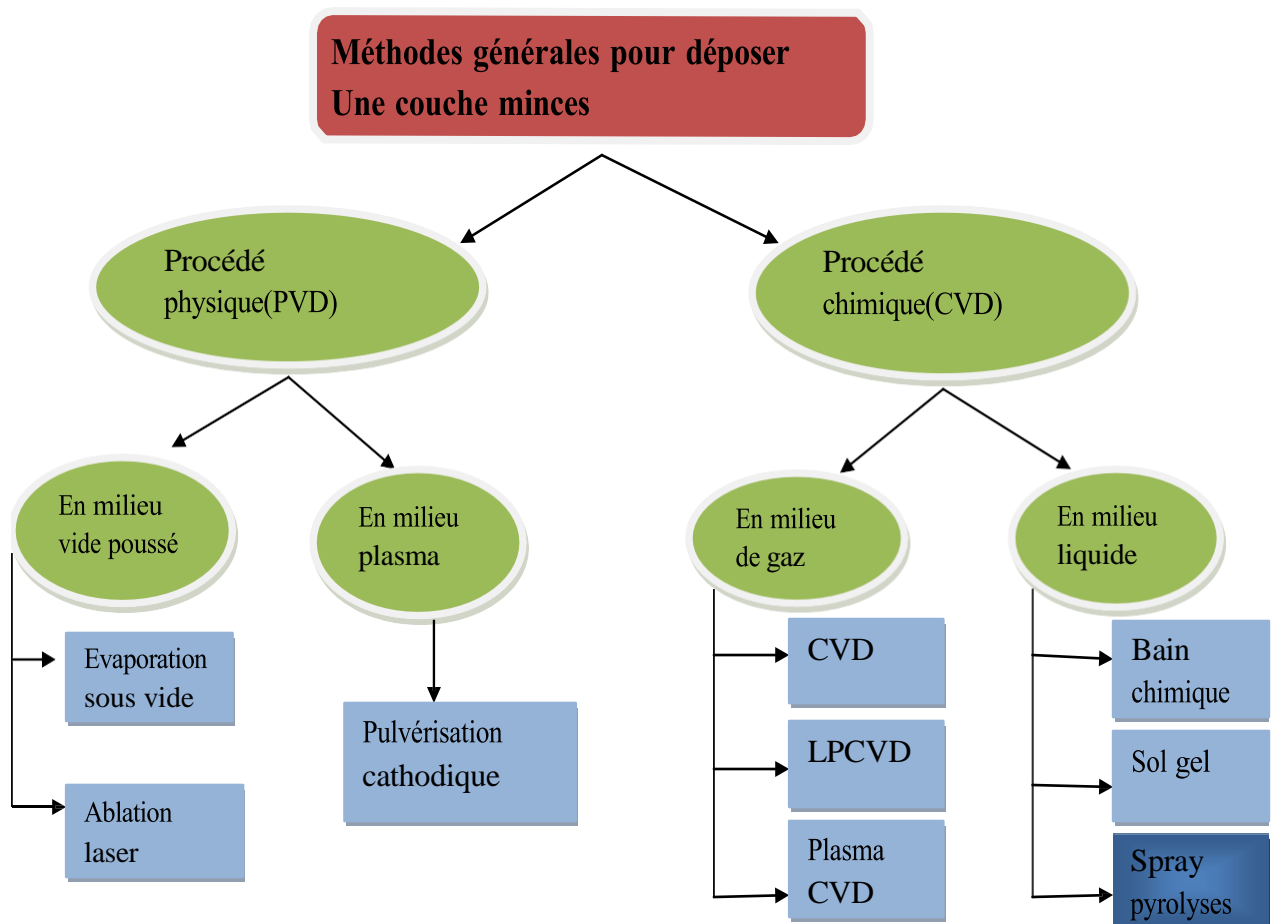


Figure.II.1 : Diagramme des différentes méthodes de dépôt des couches minces [1].

II.2.1. Les méthodes physiques :

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].

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 stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [3].

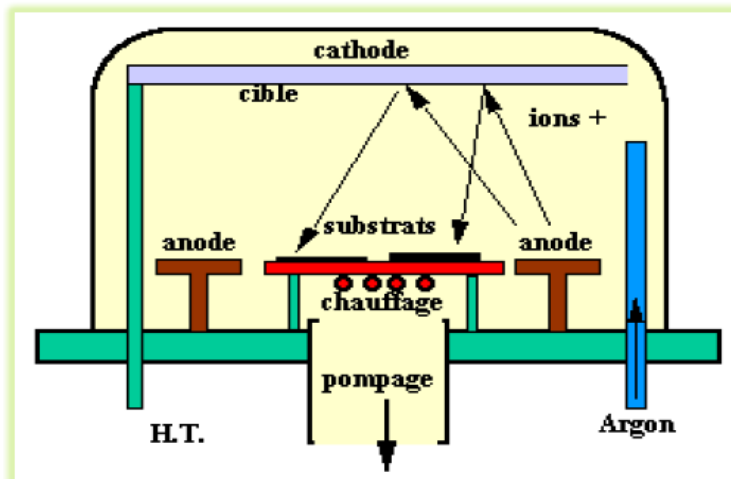


Figure II.2 : Technique de pulvérisation cathodique [4].

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 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.

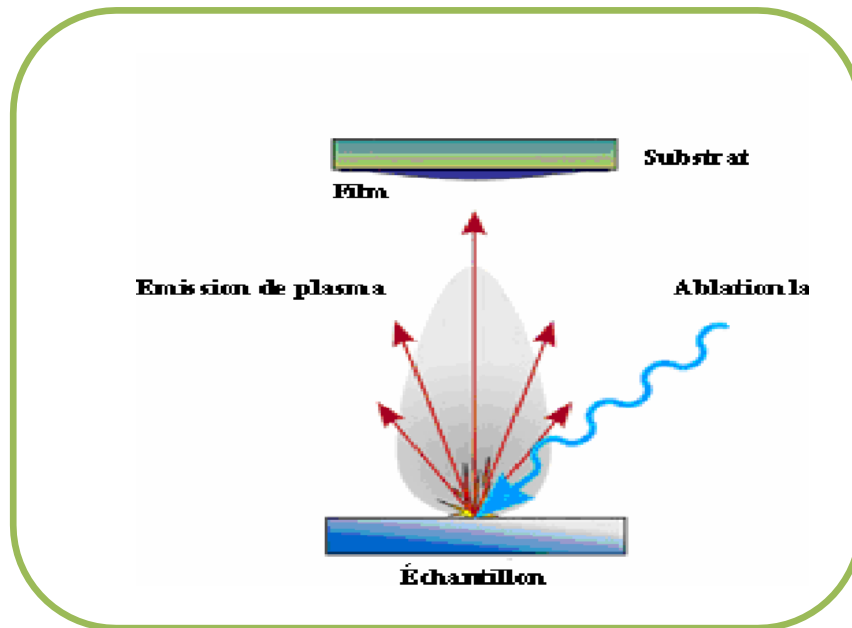


Figure II.3 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [7].

II.2.1.1.3. Évaporation 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 de dépôt.

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

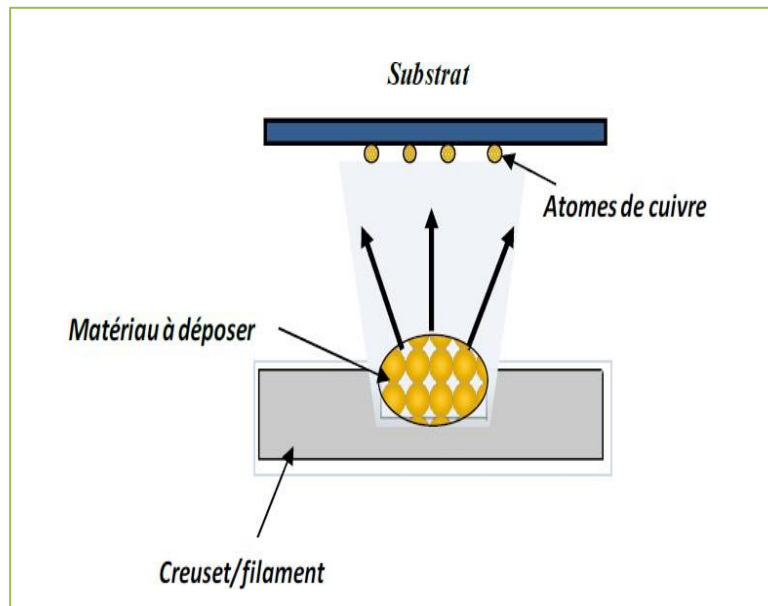


Figure II.4 : Schéma descriptif de l'évaporation thermique sous vide [10].

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].

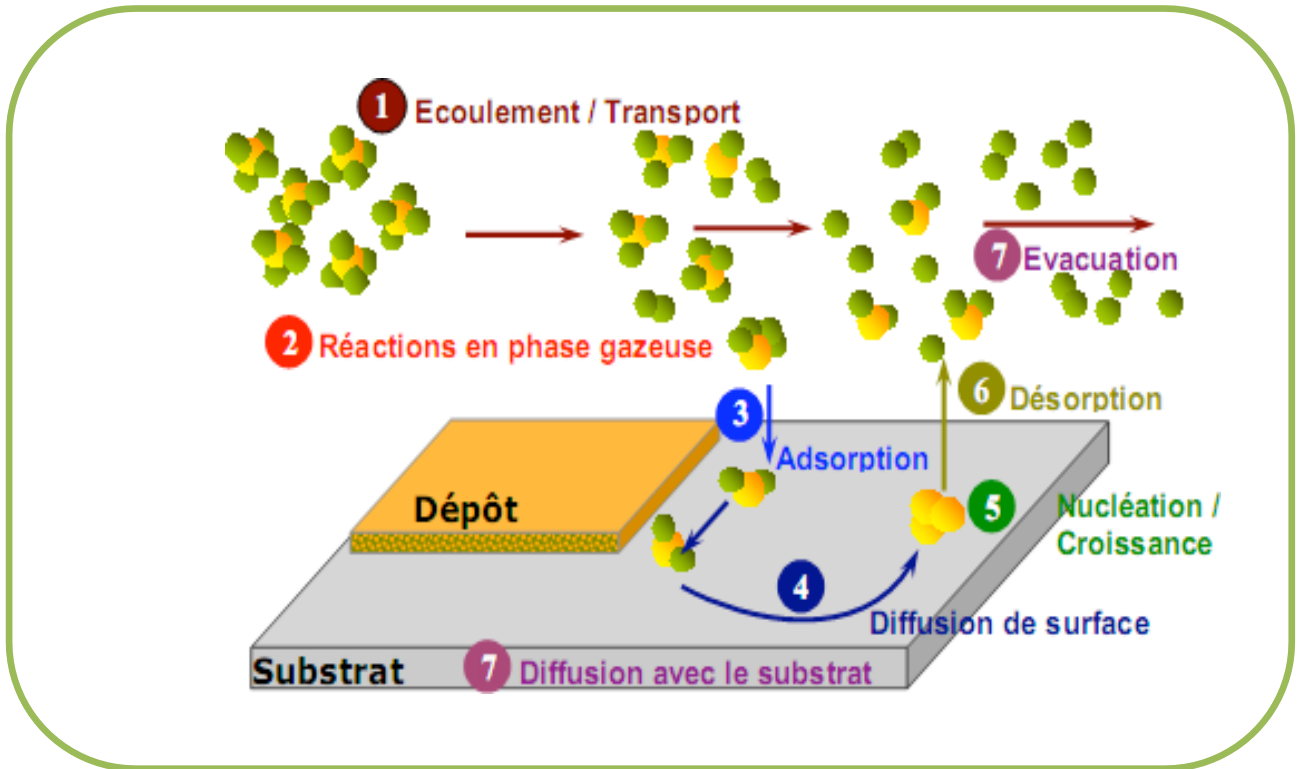


Figure II.5 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD [12].

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.
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.

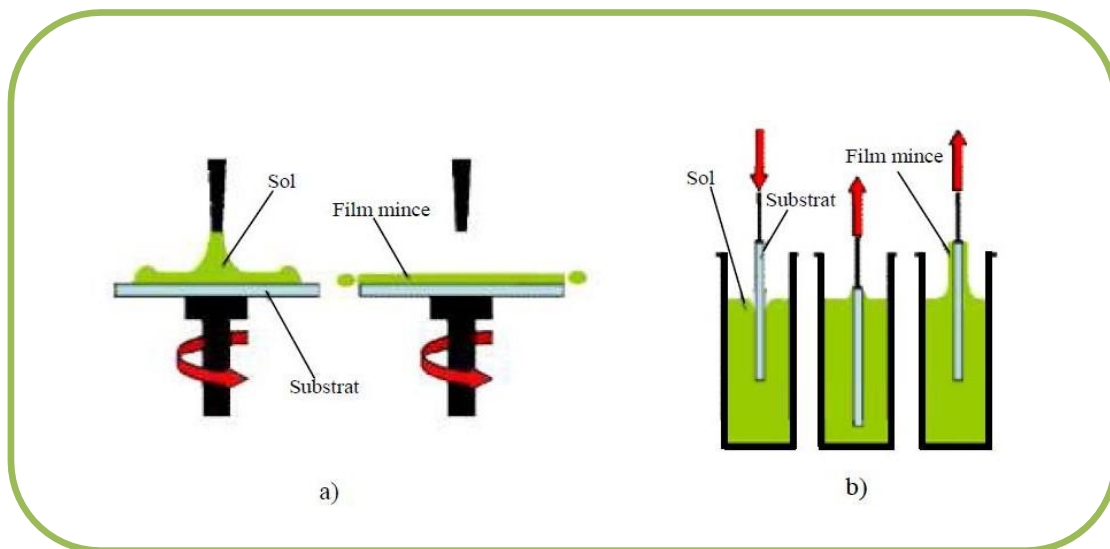


Figure II.6 : Représentant le principe de : a)- la centrifugation (Spin –coating), b)- trempage (dip- coating) [15].

II.2.2.2. 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.2.2.3. 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 phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût 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 ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [17]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un 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 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.

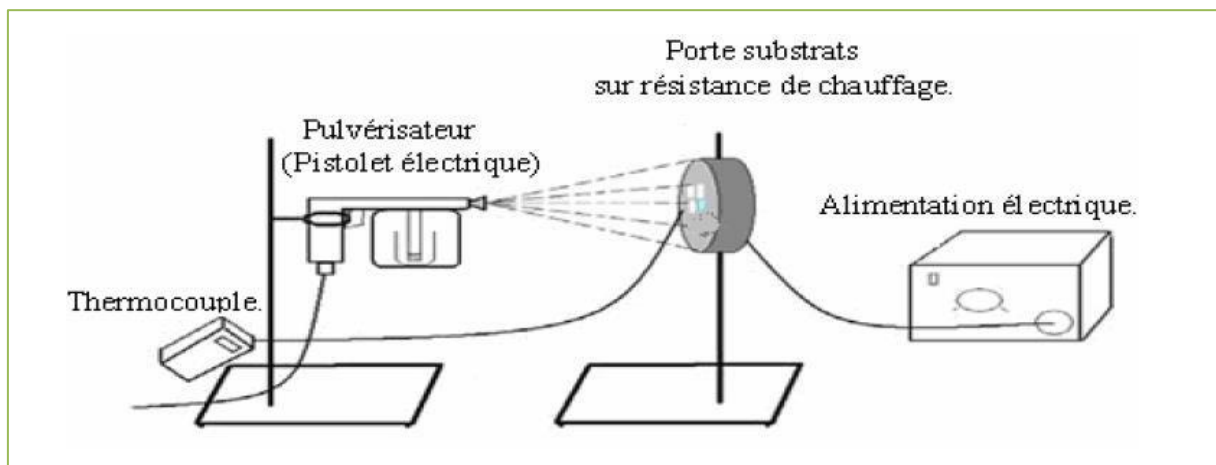


Figure II.7 : Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [17].

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 ± 500 °C), le spray pyrolysis peut produire des films avec moins de matériaux robustes.
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.

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.8). 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 registrant la variation en hauteur d'où l'analyse de la marche permet de calculer l'épaisseur de la couche à mesurée.

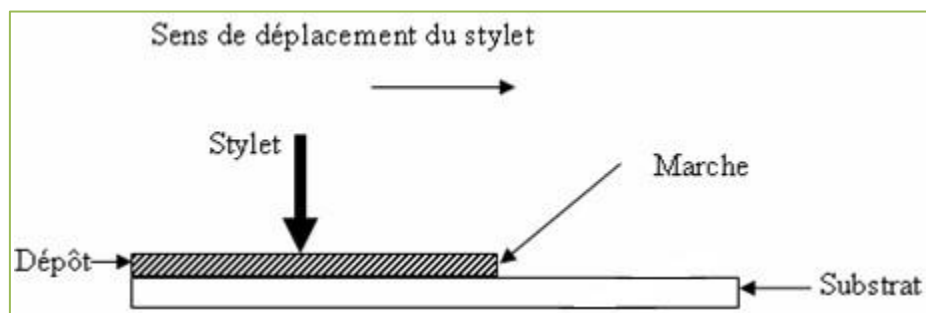


Figure II.8 : Schéma expliquant la mesure d'épaisseur par profilomètre.

II.3.2. Caractérisation structurale :

II.3.2.1. Diffraction des rayons X :

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ et un

Détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

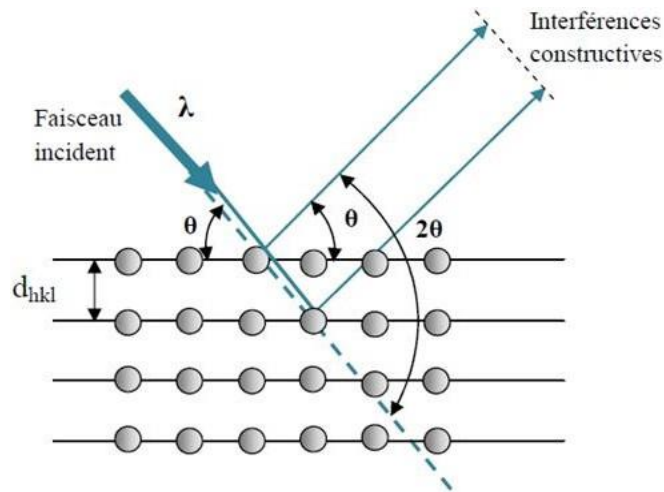


Figure II.9 : Schéma de diffraction de Bragg [18].

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

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

Où :

λ : la Longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : indice de diffraction.

d : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant.

θ : l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (figure II.10). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre

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

terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre ou l'échantillon

Effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire ω , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2ω .

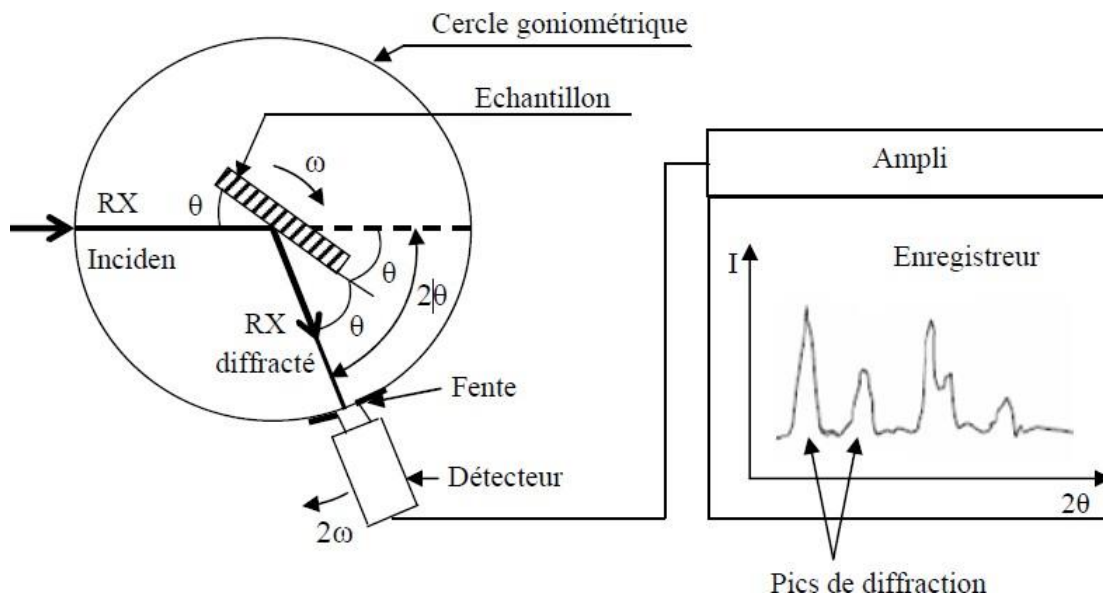


Figure II.10 : Principe d'une diffraction des Rayons X [18].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances interréticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS.

II.3.2.1.1. Paramétré de la maille :

En étudiant le spectre de diffraction obtenu et on le compare avec les fiches de JCPDS, permet de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h k l) et une distance d donnée par la formule de Bragg. Aussi il y a une relation qui relie les plans (h k l) et la distance interréticulaire d pour chaque maille (pour chaque matériau utilisé). Dans notre cas l'oxyde du cuivre CuO a une maille monoclinique donnée par la formule suivante (selon la fiche ASTM n° 45-0937):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{a.c \sin^2 \beta} \quad (\text{II.2})$$

Où : a, b et c étant les paramètres de la maille, (hkl) sont les indices de Miller, d est la distance interplanaires et B est l'angle de 99,48°

II.3.2.1.2. Taille des grains :

A partir des spectres de diffraction, on peut calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [19, 20] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

Où : D : est la taille des grains.

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

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

θ_{hkl} : est la position du pic de diffraction considéré.

II.3.2.1.3. Contraintes :

Les contraintes sont les forces internes à la matière. L'effet des contraintes se traduit par un déplacement ou décalage des pics de diffraction causé par ces forces qui induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), et qui entraîne un changement dans les distances interréticulaires d . Les paramètres de mailles sont calculés à partir du spectre enregistré, le calcul de ces derniers nous donne une indication sur les contraintes des couches déposées. Les contraintes internes sont calculées par la relation suivante [21, 22] :

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)\cos\theta}{4} \quad (\text{II.4})$$

Où :

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

θ : position du pic de la diffraction.

II.3.2.2. Spectroscopie Raman :

Le phénomène de diffusion inélastique de la lumière par la matière a été observé pour la première fois expérimentalement par C.V. Raman, un professeur de physique indien, et son collaborateur K.S. Krishnan en 1928 (Raman et Krishnan 1928) [23]. En 1930, il a reçu le prix Nobel de physique pour ses travaux sur la diffusion de la lumière et pour la découverte de l'effet qui porte son nom. La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive des matériaux, qui apporte des informations complémentaires aux techniques de diffraction. Elle permet également de détecter la présence d'impuretés en petites quantités et de caractériser des matériaux cristallisés ou amorphes à température ambiante. Le mécanisme de la diffusion Raman repose sur le changement des états quantiques de rotation ou de vibration des molécules éclairées. Lorsqu'une lumière monochromatique est diffusée par une surface, 99,99 % de cette lumière sera diffusée de manière élastique, c'est-à-dire qu'elle aura la même longueur d'onde au

moment de la diffusion. C'est ce qu'on appelle la diffusion Rayleigh. Elle est considérée comme une diffusion élastique car il n'y a pas de transfert net d'énergie entre les photons incidents et les vibrations du réseau (figure II.11). Cependant, pour la diffusion Raman, l'énergie de la lumière diffusée est différente de celle de la lumière incidente. Si le faisceau lumineux perd de l'énergie au cours de l'interaction, le phénomène est appelé diffusion de Stokes, alors qu'il est appelé diffusion anti-Stokes dans le cas inverse. La différence entre la lumière diffusée et la lumière incidente peut être utilisée pour identifier l'échantillon en termes de modes vibrationnels caractéristiques.

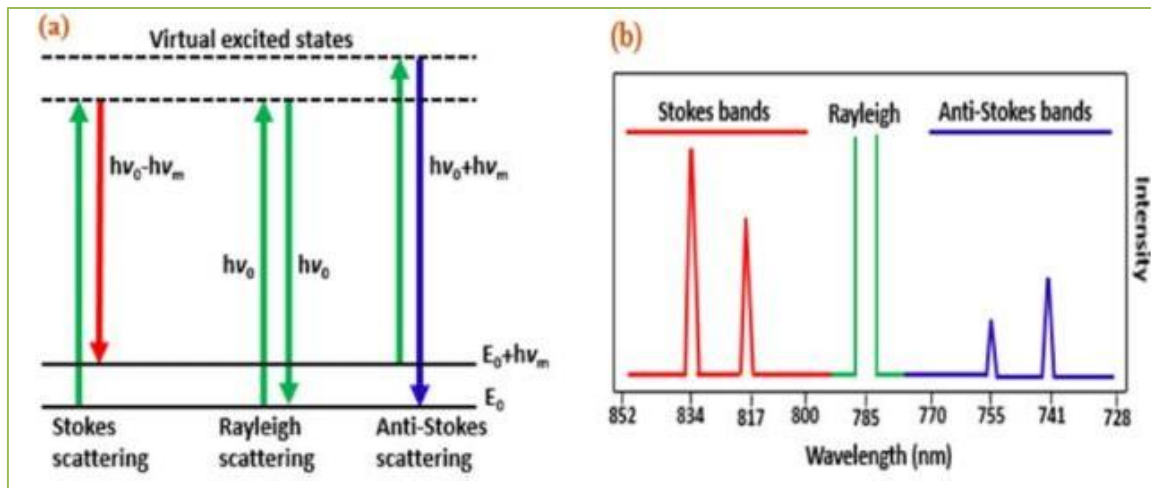


Figure II.11 : (a) Représentation schématique de la diffusion de Rayleigh et de Raman. ν_0 indique la fréquence du laser (vert : pas de différence d'énergie), la diffusion Stokes (rouge : énergie de perte du photon incident) et la diffusion anti-Stokes (bleu : énergie de gain du photon incident). (b) diagramme illustratif du spectre Raman résultant (la différence de fréquence entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé est appelée décalage Raman) [24].

Le schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie Raman est représenté sur la Figure II.12.

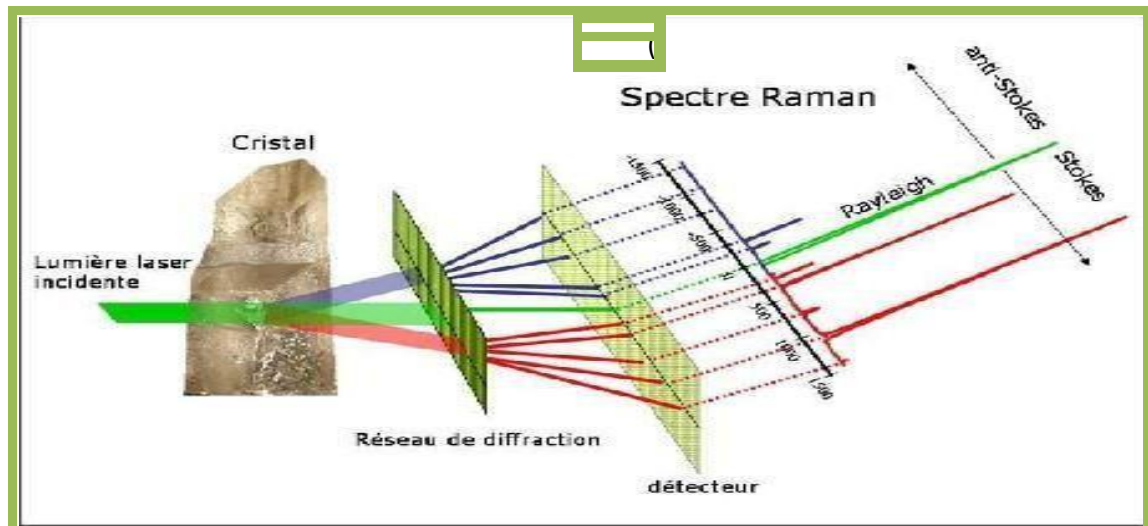


Figure II.12 : principe de Spectroscopie Raman [25].

II.3.3. 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.

II.3.3.1. 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.13), 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 :

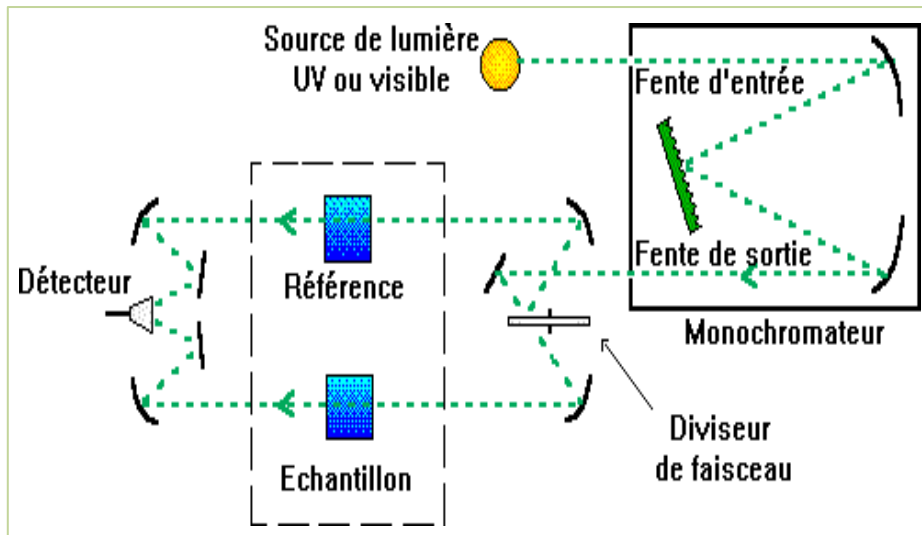


Figure II.13 : Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [26].

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 :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = -\log(T) \quad \text{II.5}$$

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 [27].

- **Energie de gap :**

Le gap optique a été déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la Haute (fort) absorption [28]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{II.6}$$

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

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

E_g : Le gap optique exprimé en eV.

$h\nu$: est l'énergie d'un photon.

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

On note aussi que le coefficient d'absorption α pourra être calculé directement à partir de la courbe de transmission, en utilisant la relation de Lambert-Beer [28] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.8})$$

II.3.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Chaque liaison chimique dans les solides ou les molécules possède des modes vibratoires distincts (quantifiés). Ces modes, qui fonctionnent comme des oscillateurs, peuvent absorber des photons avec une énergie équivalente à la transition de l'oscillateur. Le spectre d'absorption représente les liaisons chimiques d'un échantillon qui sont actives dans les IR, ce qui signifie qu'elles ont un moment dipolaire et peuvent absorber le rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'identification des composés organiques et inorganiques. Cette approche compare l'absorption de la lumière infrarouge par le matériau de l'échantillon à différentes longueurs d'onde. Les bandes d'absorption infrarouge détectent les composants et les structures moléculaires. Lorsqu'un matériau est irradié par un rayonnement infrarouge, le rayonnement infrarouge absorbé excite généralement les molécules dans un état vibratoire supérieur. La longueur d'onde de la lumière absorbée par une molécule dépend de la différence d'énergie entre son mode vibratoire au repos et son mode vibratoire stimulé. Les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon reflètent sa structure chimique. [29].

La spectroscopie d'absorption IR peut être réalisée à l'aide d'une source monochromatique ou d'une source IR à large spectre. Avant que la lumière incidente n'atteigne l'échantillon, elle est divisée par un séparateur de faisceau en deux faisceaux lumineux et réfléchi par un miroir fixe et un miroir mobile, respectivement. Les deux faisceaux lumineux réfléchis se recombinent

Ensuite et subissent des interférences, ce qui est normalement appelé l'interféromètre de Michelson, comme le montre la figure II.14.

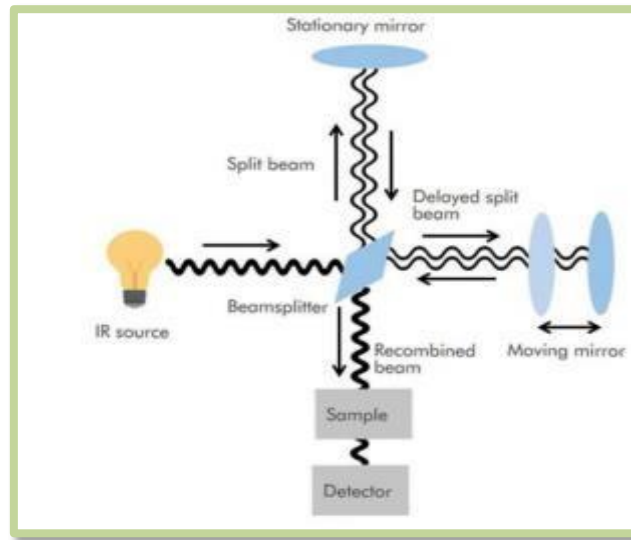


Figure II.14 : Schéma d'un interféromètre de Michelson utilisé dans les instruments FTIR modernes [30]

II.3.4. Techniques de caractérisation électrique :

II.3.4.1. 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.15). 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 [30] :

$$\rho = R \cdot e \quad \text{II.9}$$

Ou e : Epaisseur de la couche

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

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad \text{II.10}$$

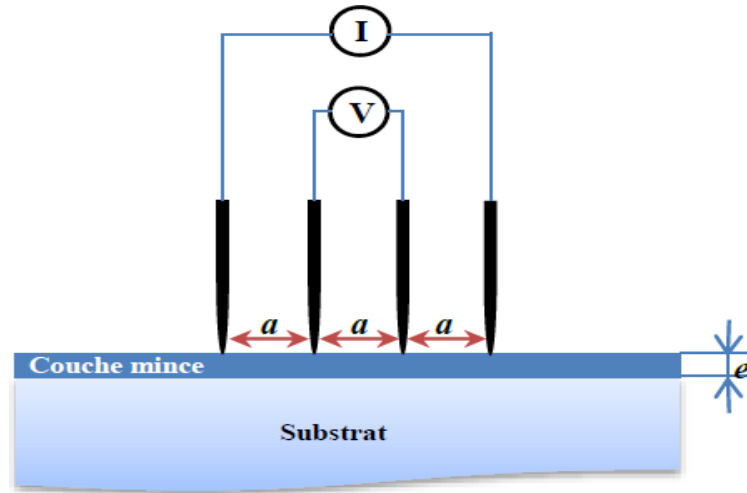


Figure II.15 : Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre points [30].

II.3.5. Techniques de caractérisation morphologique :

II.3.5.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Les techniques de caractérisation morphologique varient en termes de coût, de résolution et de type d'informations obtenues. Lorsqu'une résolution plus élevée est requise, des techniques microscopiques avancées peuvent être utilisées [31]. Les microscopes optiques classiques ont généralement une limite de grossissement d'environ 1000 à 2000 fois, en raison de la nature de l'image qu'ils recueillent. Les microscopes électroniques, quant à eux, peuvent facilement atteindre des grossissements de 500000 fois et la limite supérieure n'est limitée que par l'équipement utilisé et l'habileté de l'opérateur. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est un outil de base dans plusieurs branches de la science. Il s'agit d'une méthode d'imagerie à haute résolution des surfaces qui utilise un faisceau d'électrons focalisé sur une zone d'un échantillon [32].

Il existe une grande diversité d'équipements de MEB mais, en général, ils suivent tous le même principe : un faisceau d'électrons incidents produit à partir de différents types de canons à électrons dans une colonne d'électrons, puis condensé en un faisceau ou une sonde fine à travers une combinaison de lentilles électromagnétiques et d'ouvertures au-dessus de la chambre de l'échantillon. Les électrons sont produits par une source d'émission thermique, telle qu'un

filament de tungstène chauffé, ou par une cathode à émission de champ. L'énergie des électrons incidents peut être aussi faible que 100 eV ou aussi élevée que 30 keV, selon les objectifs d'évaluation. Les électrons sont concentrés en un petit faisceau par une série de lentilles électromagnétiques dans la colonne du MEB [32]. Après l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon, les électrons individuels atteignent le détecteur. Un vide poussé est essentiel pour le MEB, car il réduit le nombre de collisions entre le faisceau d'électrons et l'atmosphère de la chambre à échantillon. La figure II.16 présente une vue en coupe d'une installation de MEB montrant ses principaux composants.

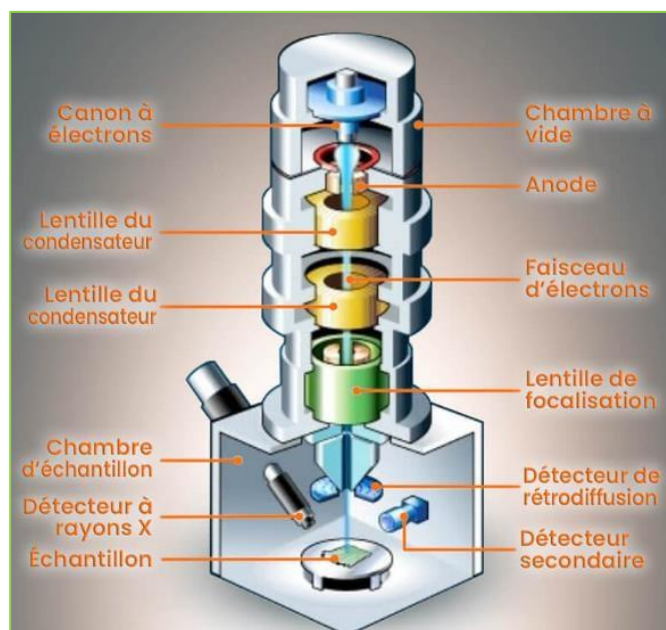


Figure II.16 : Coupe transversale schématique d'un microscope électronique à balayage typique [31]

II.3.5.2.. Spectroscopie à dispersion d'énergie :

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est souvent associée à l'équipement SEM car les principes d'analyse des échantillons sont similaires. Il s'agit d'une technique analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Ses capacités de caractérisation sont en partie dues au principe fondamental selon lequel chaque élément possède une structure atomique unique, ce qui permet d'identifier et de différencier les rayons X caractéristiques de l'élément [31].

Les rayons X sont produits lorsque les électrons d'un faisceau d'électrons interagissent avec les électrons de l'orbite interne d'un atome. La force du choc fait sortir l'électron des orbitales de

l'atome, ce qui donne un électron "libre". L'atome ionisé s'adapte en faisant tomber les électrons des orbitales supérieures vers les orbitales inférieures, libérant ainsi de l'énergie sous diverses formes, telles que les rayons X. L'énergie des photons de rayons X est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux [33]. L'électron émet des rayons X, qui sont recueillis par un détecteur à semi-conducteurs et transformés en un spectre d'énergie (figure II.16).

La mesure de la quantité d'énergie dans les rayons X générés par un échantillon lors d'un bombardement par faisceau d'électrons permet d'identifier l'atome responsable de l'émission. Les rayons X caractéristiques de chaque élément sont utilisés pour calculer les concentrations des différents éléments dans l'échantillon. Chaque pic est propre à un atome et correspond à un élément donné. Un pic plus important dans un spectre indique une concentration plus élevée de l'élément dans l'échantillon [34].

L'EDS n'est pas une analyse de surface, mais une analyse de volume. Ceci est important pour l'évaluation des films minces car la profondeur est souvent plus grande que l'épaisseur du film mince. Cela signifie que des éléments provenant du substrat seront détectés et doivent être pris en compte. Deuxièmement, les pics produits par l'EDS doivent être évalués avec soin. Dans cet exemple, cet échantillon illustre un spectre dérivé d'une fine couche de CuO sur un substrat de verre. L'axe des x indique le niveau d'énergie mesuré, tandis que l'axe des y indique le nombre de cette énergie, ou la quantité de l'élément présent.

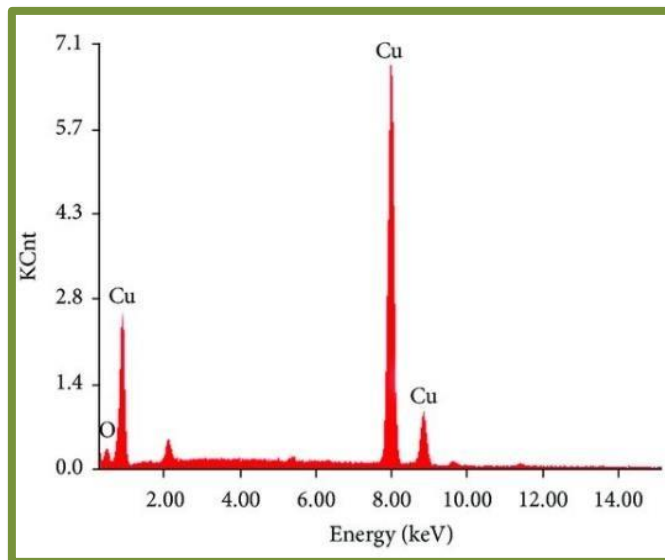


Figure II.17. Spectre EDS d'un film mince de CuO sur un substrat de verre

Références :

- [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 (In₂O₃) 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. JacquesBessot, 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 TiO₂ 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-olGel.png>
- [17] saâd rahmane. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Université Mohamed kheider – Biskra, 2008.
- [18] S. Mathew, P.S. Mukerjee, K.P. Vijayakumar, Thin Solid Films, 254, 278, 1995.
- [19] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.P.B. Sinha, J. Electro-chem. Soc. Indiq, 124, 743, 1977.
- [20] S.K. Das, G.C. Morris, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 30, 107, 1993.
- [21] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.P.B. Sinha, J. Electro-chem. Soc. Indiq, 124, 743, 1977.
- [22] S.K. Das, G.C. Morris, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 30, 107, 1993.
- [23] G. N. Dar, PhD thesis, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, University of Patras Greece, 2015.
- [24] Cuscó R., Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Artús L., Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. Physical Review B, vol. 75, p. 165202/1-11.2007.
- [25].Daher,Analyse parspectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat.Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [26] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>.
- [27] S. Amara, Thèse de doctorat Unive Ferhat Abbas Sétif 1, caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques.
- [28] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray pyrolyse ultrasonique», Mémoire de Magister, univ – Med Khaider -Biskra, 2010.

- [29] Lohumi, Santosh & Kim, moon seok & Qin, Jianwei & Cho, Byoung-Kwan. (2017). Raman imaging from microscopy to macroscopy: Quality and safety control of biological materials. TrAC Trends in Analytical Chemistry.
- [30] Helmut Günzler; Alex Williams, Handbook of analytical techniques, Weinheim; New York : WileyVCH, 2001.
- [31] Sara Marouf, Propriétés Optiques des Nanostructures d'Oxyde de Zinc (ZnO), Ph.D Thesis, Université Ferhat Abbas Sétif 1 2017.
- [32] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, SpringerVerlag Berlin Heidelberg, (2013).
- [33] T. R. Prasada, M.C. S. Kumar, S. A. Angayarkanni and M. Ashok, J. Alloys Compd, 485 (2009) 413– 417.
- [34] Leng, Y. (2013). In Y. Leng, Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods (pp. 47-82). Weinheim: Wiley-VCH

CHAPITRE III

Procédures expérimentales et résultats

Ce chapitre divisé en deux parties :

La première partie décrit les procédés utilisés pour produire les films minces d'oxyde de cuivre étudiés. Il s'agit de la préparation de solutions d'oxydes de CuO dopés et non dopés déposés par la méthode de spray pyrolyse et la méthode de sol gel (spin coating).

La deuxième partie se concentre sur les résultats obtenus.

III.1. Techniques de synthèse :

III.1.1. Dépôt de couches minces par méthode de Spray pyrolyse :

La technique de dépôt par spray pyrolyse est l'une des méthodes de dépôt chimique. Le dispositif de dépôt de couches minces utilisé est installé au Laboratoire de recherche sur la physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPSCI) de l'université de Skikda. La technique est très simple à mettre en œuvre et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Le schéma du système de dépôt utilisé est présenté dans la figure III.1.

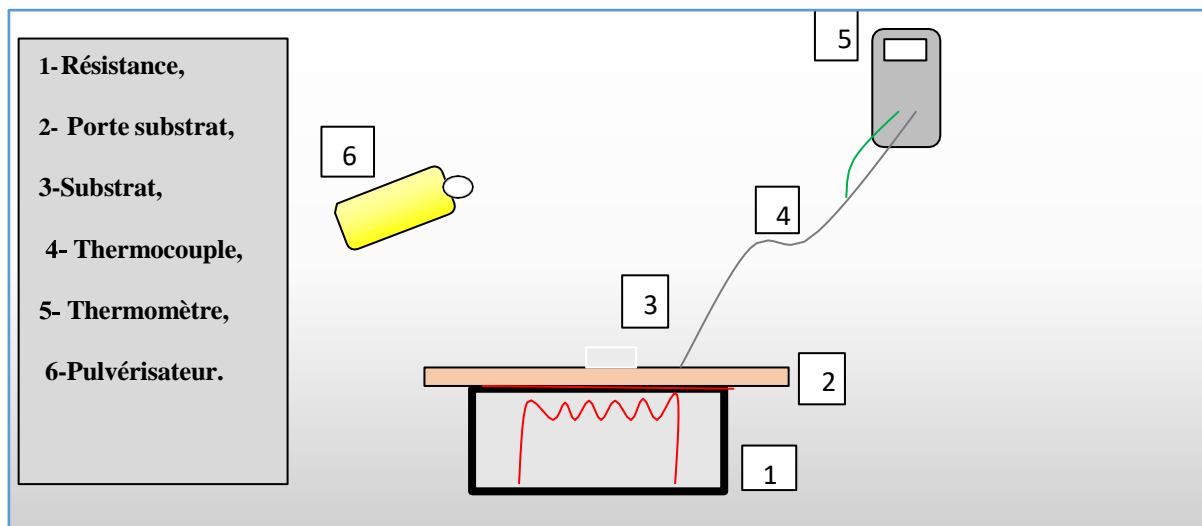


Figure III.1 : Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

La méthode de spray pyrolyse utilise des précurseurs organométalliques sur le substrat chauffé. Pour le dépôt de CuO non dopé et dopé Li, nous avons utilisé le chlorure du cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le chlorure du lithium LiCl comme source de dopage. Les solutions utilisées ont une grande pureté chimique (99.9%). Cette technique permet d'obtenir un film mince homogène et de bonne qualité.

III.1.2. Procédure Expérimentale :

Pour déposer les couches, il est inévitable de passer par le choix des substrats et l'étape de nettoyage.

III.1.2.1. Préparation du substrat :**III.1.2.1.a. Choix du substrat de dépôt :**

Dans ce travail, nous utilisons un substrat de verre. Les substrats sont découpés en une surface carrée à l'aide d'un stylo à pointe de diamant. Le verre a été choisi comme substrat de dépôt en raison de sa capacité à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, de sa transparence, qui convient à la caractérisation optique et électrique des couches minces, et pour des raisons économiques.

III.1.2.1.b. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt, et par conséquent la qualité de l'échantillon produit, dépendent fortement de la propreté et de l'état du substrat. Le nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier visuellement que la surface du substrat ne présente pas de rayures ou d'irrégularités. Ces conditions sont essentielles pour que le dépôt adhère bien au substrat et soit uniforme.

Le processus de nettoyage de la surface du substrat commence par un trempage de 15 minutes dans un bain ultrasonique contenant divers solvants :

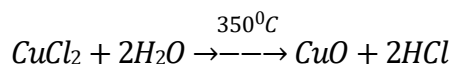
- Laver à l'acétone (CH_3COCH_3).
- Laver avec du méthanol (CH_3OH) à température ambiante pour enlever les traces de graisse et les impuretés adhérant à la surface du substrat.

Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés à l'eau distillée et enfin séchés à l'aide d'un gaz azote N_2 . La surface du substrat ne doit pas être touchée, afin d'éviter toute contamination.

III.1.3. Préparation de la solution de CuO non dopé :

Les films de CuO sont obtenus à l'aide de la solution de chlorure de cuivre CuCl_2 diluée dans $2\text{H}_2\text{O}$ avec une molarité de 0,1 M, sur un substrat de verre de dimension de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ chauffé à 350°C .

Cette température de 350°C provoque la réaction chimique suivante :



Le dispositif utilisé est très simple, il s'agit d'un pulvérisateur manuel, dans lequel on met la solution de dépôt, qui dans notre cas est du chlorure de cuivre, le pulvérisateur est fixé à une distance de 25 cm du substrat, la buse de ce dernier est dirigée vers le substrat chauffé, la température de la plaque chauffante est affichée par un thermomètre à partir d'un thermocouple placé sur le substrat. Le schéma du dispositif de dépôt déjà présenté dans la figure III.1.

III.1.4. Préparation de la solution de CuO dopé Li :

Les conditions de dépôt utilisées ici sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude précédente (CuO non dopé). L'acétate de cuivre(II) dihydraté ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 - 2\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé comme précurseur à une concentration de 0,1 M. Le chlorure de lithium (LiCl) a été utilisé comme source saline d'atomes de dopage Li. Le rapport atomique du Li a été ajusté à 2, 4 et 6 % en ajoutant du LiCl à la solution de départ, la température du substrat était de 450°C .

III.1.5. Dépôt de couches minces par méthode de Sol Gel (Spin Coating) :

Cette stratégie présente l'avantage d'être simple à utiliser et efficace pour des investissements modérés. , L'appareil que nous avons utilisé pour obtenir les films était une coucheuse à spin CY-SP4, installée dans le laboratoire de physique de l'université de Fayoum, en Égypte. (Figure III.2)



Figure III.2 : Montre de la technique Spin Coating.

III.1.5.1. Matériaux :

L'acétate de cuivre $[(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ a été utilisé comme matière première. Le chlorure de baryum dihydraté $[\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et le chlorure d'erbium hexahydraté $[\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ont été utilisés comme dopants. Le 2 méthoxyéthanol $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]$ et la monoéthanolamine $[\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}]$ ont été utilisés respectivement comme solvants et agents (stabilisateurs).

III.1.5.2. Synthèse de films minces de CuO et de CuO dopé au Ba et Er par sol gel :

Pour déposer des films de CuO de haute qualité, il est essentiel que les substrats de verre soient propres, car la contamination de la surface du substrat entraîne une cristallisation indésirable et la création de films non uniformes. Avant le spin coating, les substrats en verre ont été nettoyés suivant le même protocole de nettoyage.

La fabrication de films de CuO dopés et non dopés comporte plusieurs étapes, notamment :

Tout d'abord, une solution de 0,1M a été préparée en dissolvant l'acétate de cuivre dans 10 ml de 2-méthoxyéthanol sous agitation magnétique à 60°C. Après 10 minutes, quelques gouttes de monoéthanolamine ont été ajoutées et l'agitation s'est poursuivie pendant 2 heures. Le sol obtenu a été conservé pendant 24 heures à température ambiante (RT) pour le vieillissement

afin d'obtenir le gel. Pour les échantillons de CuO dopés avec Ba et Er, les mêmes étapes ont été effectuées en ajoutant 7.0 % de BaCl₂ et ErCl₃·6H₂O. Des films minces non dopé et dopés ont été déposés par spin coating à 3000 rpm pendant 30 s et séchés sur une plaque chauffante à 250°C pendant 10 minutes pour éliminer le solvant et les composés organiques. Le processus de dépôt/séchage a été répété six fois pour obtenir des films d'une épaisseur raisonnable. Enfin, tous les films ont été recuits à l'air à 500°C pendant deux heures.

Les étapes de préparation d'une couche mince par le procédé sol-gel tel qu'il a été suivi dans le cadre de ce travail sont schématisées dans la figure III.3.

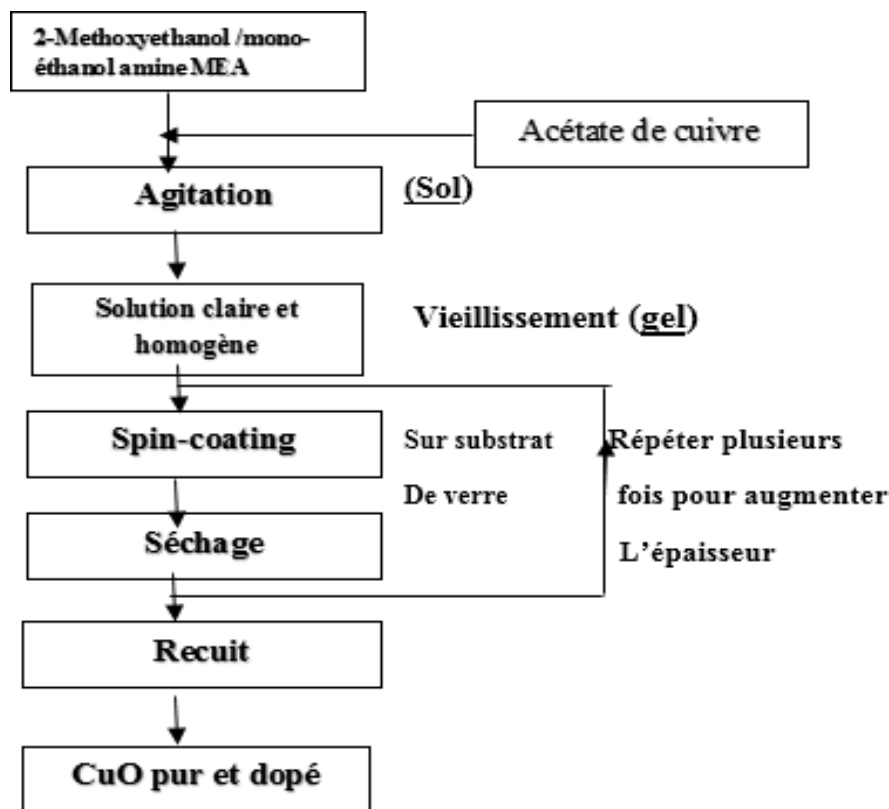


Figure III.3 : Étapes de la production des couches minces de CuO.

III.2. Couche mince de CuO non dopé :

Dans cette première partie, nous étudions l'effet du nombre de pulvérisations sur les propriétés physiques des films minces de CuO déposés par la méthode de pyrolyse par pulvérisation. Les conditions expérimentales utilisées pour préparer les films minces de CuO sont décrites dans la

Figure III.1. Tous les résultats de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman, de la spectroscopie U/Vis et de la sonde à quatre points sont discutés.

III.2.1. Propriétés structurales :

III.2.1.1. Diffraction des rayons X :

La figure III.4 montre les spectres de diffraction des films minces de CuO obtenus pour un nombre de pulvérisation de 25, 50, 75, 100, 125 et 150 sprays. Les spectres de diffraction sur les diagrammes montrent que le CuO a une structure polycristalline. Les diffractogrammes montrent des plans atomiques (002) proéminents situés à des valeurs 2θ de $35,5^\circ$ pour tous les films préparés à différents numéros de pulvérisation. La phase CuO a également été signalée dans diverses études [1-3], où il y'a une orientation préférentielle (002). Kose et al [4] ont observé que le plan (-111) est une orientation préférentielle.

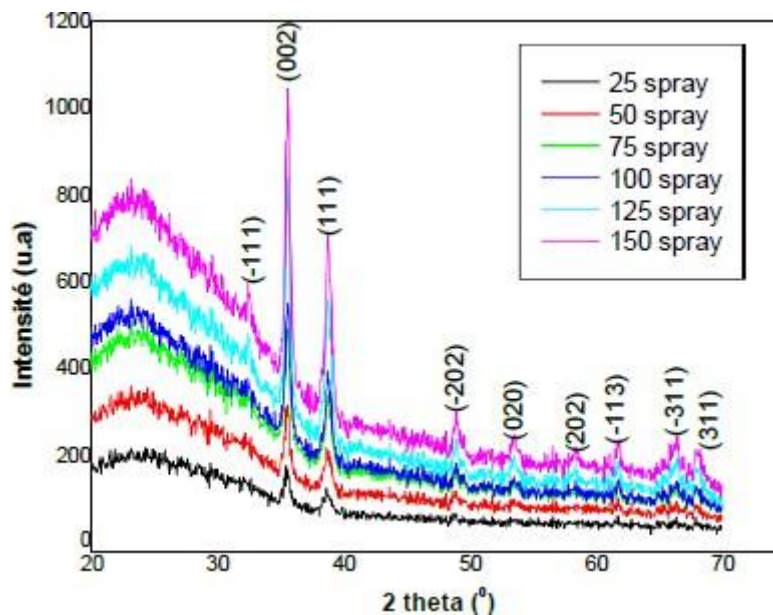


Figure III.4 : Diagramme XRD des films de CuO pour différents nombres de pulvérisations.

L'oxyde de cuivre CuO présente une structure monoclinique, la taille des cristallites et la déformation interne des grains orientés (002) sont indiquées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Position du pic 2θ , FWHM, paramètre de réseau (a, b et c), taille des cristallites (D) et déformation (ϵ) des films minces de CuO en fonction du nombre de

Pulvérisations.

Sample	2(deg.)	Fwhm	a(Å)	c(Å)	b(Å)	D (nm)	ε(%)
CuO : 25spray	34,414	0,330	4,52	5,31	3,421	32	0,58
CuO : 50spray	34,431	0,302	4,58	5,24	3,422	37	0,48
CuO : 75spray	34,436	0,301	4,62	5,21	3,423	45	0,41
CuO : 100spray	34,425	0,252	4,67	5,12	3,423	50	0,35
CuO : 125spray	34,385	0,241	4,53	5,19	3,423	62	0,28
CuO : 150spray	34,296	0,236	4,46	5,23	3,423	68	0,22

La taille des cristallites D, la déformation ε et les paramètres de mailles des films minces de CuO ont été calculées à l'aide des relations suivantes [5] :

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{III.2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{a.c \sin^2 \beta} \quad (a \neq b \neq c) \quad \text{III.3}$$

Le tableau III.1 montre la variation des paramètres de réseau du CuO en fonction du nombre de pulvérisations ; les valeurs sont en concordance avec celles rapportées dans la littérature [6-8]. Les paramètres de réseau a et c varient inversement. Lorsque le paramètre a augmenté en fonction du nombre de pulvérisation, le paramètre c diminue. Cela peut être dû à la contrainte résiduelle, qui induit une déformation dans les films déposés [9].

Le paramètre de réseau b reste constant, en fonction du nombre de pulvérisations. La taille de la cristallite (D) augmente, en fonction du nombre de pulvérisations, de 32 à 68 nm. Les valeurs de taille des cristallites sont comparables à celles de la littérature [10, 11]. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites révèle une diminution de la déformation interne du matériau. L'évolution de l'épaisseur des films de CuO en fonction du nombre de pulvérisation est montrée dans la figure III.5. On note que l'épaisseur des films augmente avec l'augmentation du nombre de spray, cette corrélation entre l'épaisseur des films et le nombre de spray a également été obtenue par R.Daira et al et B.Boudjema et al [12, 13].

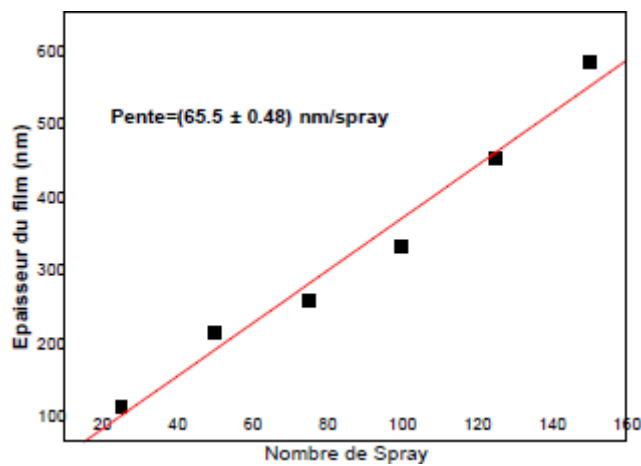


Figure III.5 : Variation de l'épaisseur du CuO en fonction du nombre de pulvérisations.

La figure III.6 représente un diffractomètre XRD Bruker D8 Advance avec une ligne Cu K_{α} de longueur d'onde $1,5406 \text{ \AA}$ a été utilisée pour analyser la structure cristalline. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ont été obtenus à une tension de fonctionnement et Un courant de 40 keV et 35 mA, respectivement. La gamme 2θ de $20\text{-}70^{\circ}$.

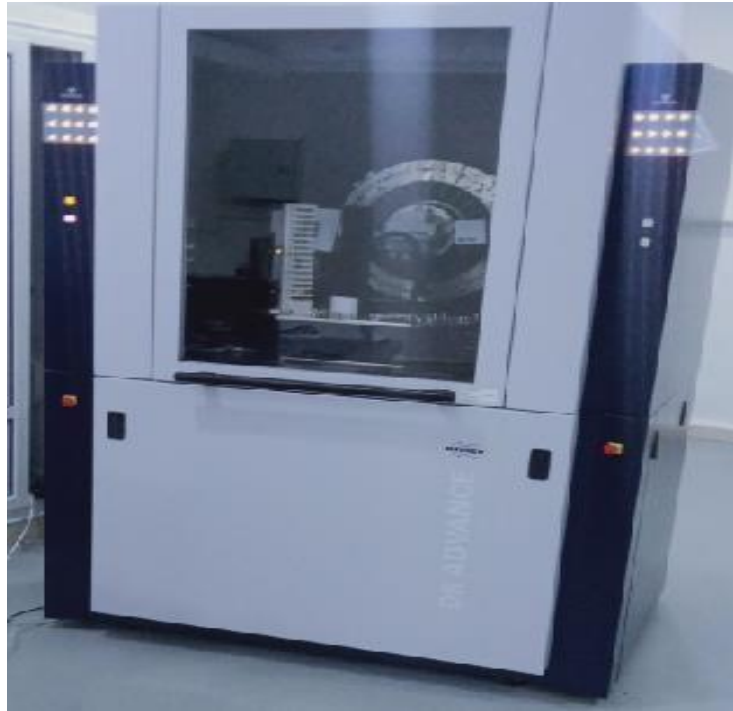


Figure III.6 : Diffractomètre de rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE
(Ecole polytechnique-Constantine)

III.2.1.2. Analyse Raman :

Dans cette partie nous avons utilisé la caractérisation par spectroscopie Raman Pour confirmer la structure des films CuO. La figure III.7 montre les spectres Raman des films de CuO pour différents nombres de pulvérisation. Les spectres Raman sont composés de trois modes principaux Ag et 2 Bg situés à $277,27\text{ cm}^{-1}$; $333,11\text{ cm}^{-1}$ et $624,64\text{ cm}^{-1}$. Ces pics sont largement rapportés dans la littérature [9, 14,15]. Cela confirme la présence d'une seule phase de CuO avec une structure monoclinique, comme le montre l'analyse par diffraction.

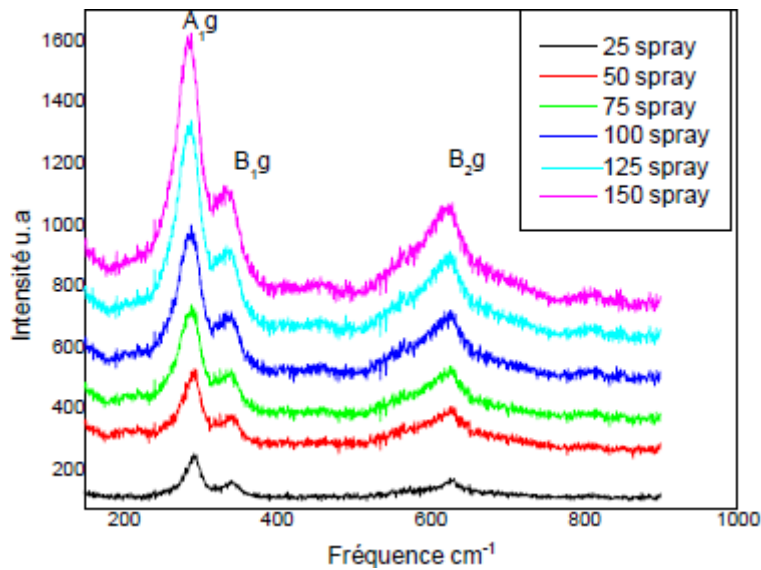


Figure III.7 : Spectres Raman des films minces de CuO en fonction de différents nombres de pulvérisations.

Chaturvedi et Sathe [16] ont étudié la variation des modes Raman dans les films minces de CuO par dépôt laser pulsé en fonction de l'épaisseur à l'aide de la spectroscopie Raman. Ils ont noté que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de l'intensité des principaux modes Raman.

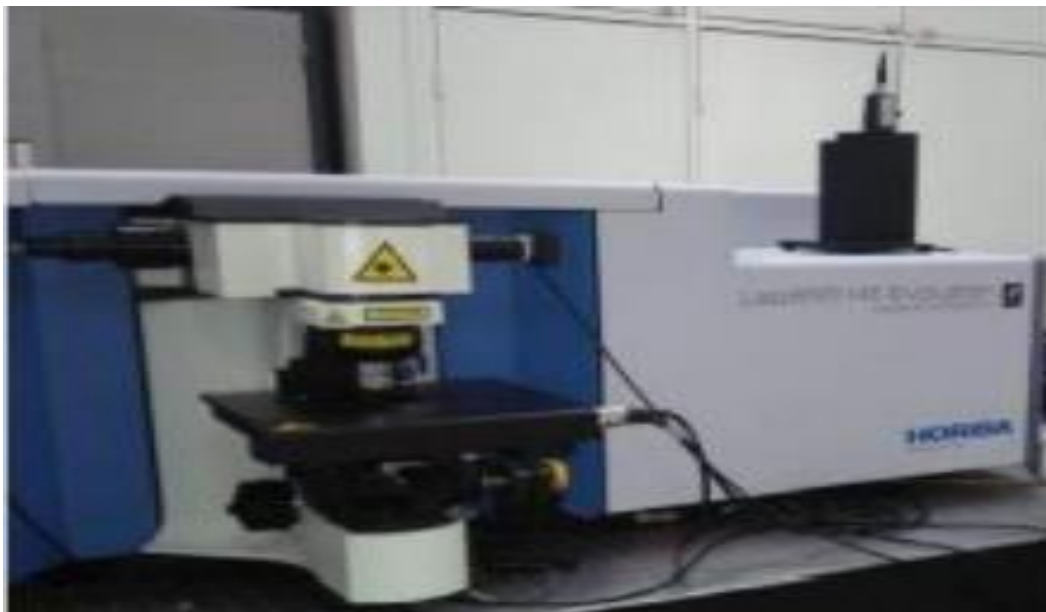


Figure III.8 : Spectroscopie Raman utilisé de marque Horiba Jobin Yvon.
(Ecole polytechnique –Constantine)

III.2.2. Propriétés optiques :

La figure III.9 montre les spectres de transmittance optique en fonction du nombre de pulvérisations, a été étudiée dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 800 nm pour tous les films minces de CuO pulvérisés. Ces spectres sont similaires à ceux du CuO déposé par spray pyrolyse [17] et par d'autres méthodes [18,19]. Les spectres de transmittance des films sont influencés par la pulvérisation. Selon la Figure III.9, on peut observer que les valeurs de transmission diminuent avec l'augmentation du nombre de pulvérisations. Pour les longueurs d'onde d'environ à 800 nm, la transmittance des films entiers est comprise entre 35 et 80 %. Cette variation se situe dans la même plage que celle rapportée dans la littérature [20, 21].

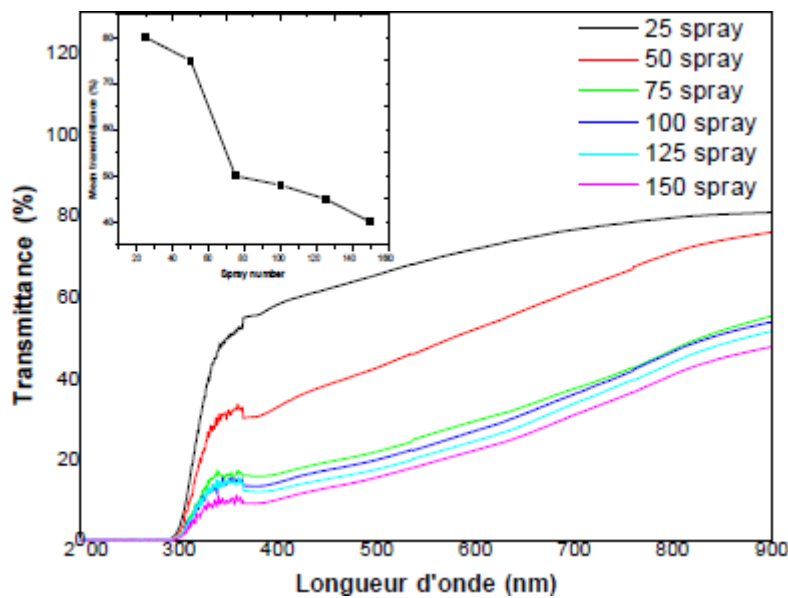


Figure III.9 : Spectres de transmittance optique en fonction du nombre de pulvérisations.

(Encadré : variation de la transmittance moyenne en fonction du nombre de pulvérisations).

La bande interdite (E_g) du matériau peut être calculée à partir de l'équation de Tauc [13] :

$$(\alpha h\nu)^n = (h\nu - E_g) \quad \text{III.4}$$

Où E_g est le gap optique exprimé en eV, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la Longueur d'onde) et $h\nu$ est l'énergie d'un photon d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et n est lié au type de transition (égal à 2 et 1/2 pour les transitions directes et indirectes, respectivement). Pour obtenir les valeurs d' E_g , le diagramme de Tauc qui montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) a été tracé dans la figure III.10. Les valeurs ont été obtenues en extrapolant la partie linéaire et en trouvant le point d'interception des tracés avec l'axe des x, L'énergie de la bande interdite correspondant aux films de CuO pulvérisés élaborés avec différents nombres de pulvérisation, varie de 1,75 à 1,2 eV. On peut en déduire que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation du nombre de pulvérisations.

La bande interdite diminue avec l'augmentation de la taille de la cristallite et des niveaux d'énergie discrets apparaissent dans la bande. Lorsque des photons tombent sur un semi-conducteur, ils ne sont absorbés que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter l'électron. Bien entendu, l'énergie de la bande optique des films minces de CuO est supérieure à l'énergie du matériau en poudre [22-24].

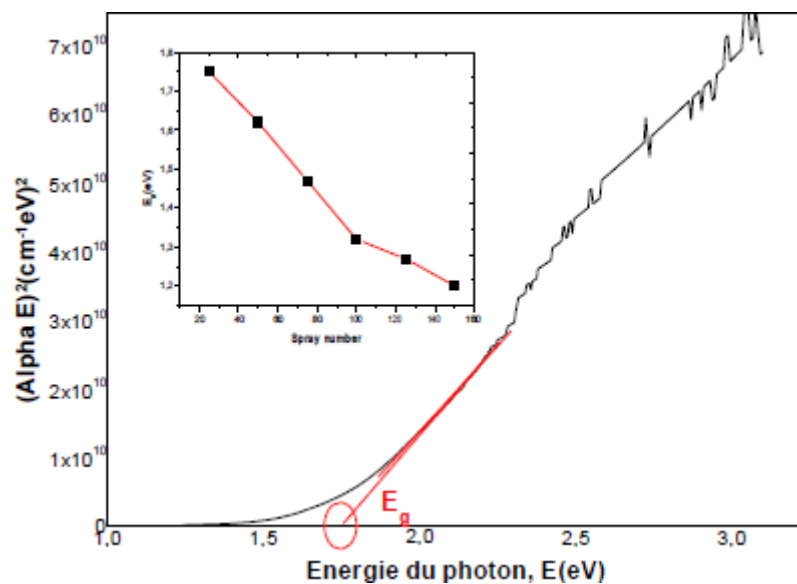


Figure III.10 : Variation de la bande interdite des films minces de CuO non dopé, (Encadré : comportement de l'énergie de la bande interdite en fonction du nombre de pulvérisation).

Afin de mesurer les énergies de la bande interdite des films, un spectrophotomètre UV-vis Shimatzu 1700 a été utilisé dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm. Shimatzu1700 est illustré à la Figure III.11.



Figure III.11 : Spectrophotomètre UV-Visible Shimatzu 1700
(Laboratoire LRPSCI-Université de Skikda).

III.2.3. Propriétés électriques :

Pour montrer l'effet du nombre de pulvérisations sur les propriétés électriques, la résistivité électrique carrée des films minces de CuO a été mesurée à l'aide de la méthode des quatre points à température ambiante. La figure III.12 montre l'évolution de la résistivité électrique en fonction du nombre de spray.

Tel que la résistivité électrique est donnée par la relation suivante [25] :

$$\rho = \frac{Ln2}{\Pi} \cdot \frac{l}{\Delta V} e \quad III.5$$

Où ρ est la résistivité et e l'épaisseur de la couche mince.

D'après la figure III.12 et III.13, La valeur de la résistivité diminue au fur et à mesure que le nombre de pulvérisations augmente, pour atteindre une valeur minimale de 1,7 Kilo. Ω ; cette

Diminution Ceci est dû à l'augmentation de défauts et tailles des grains, ce qui confirme le résultat obtenu dans les mesures DRX (Figure III.4). D'autre part, la nécessité d'avoir de bonnes propriétés électriques dans ces couches minces est cruciale pour les applications en capteurs à gaz [26].

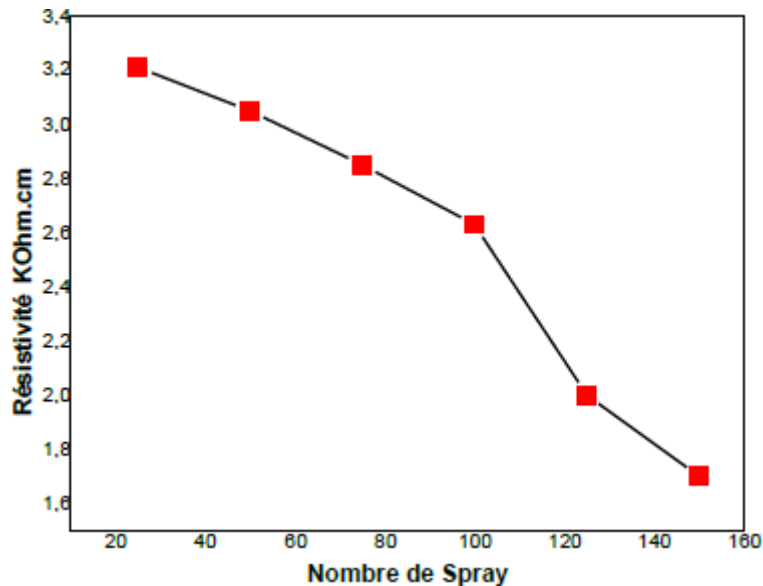


Figure III.12 : Variation de la résistivité du CuO en fonction du nombre de pulvérisations.

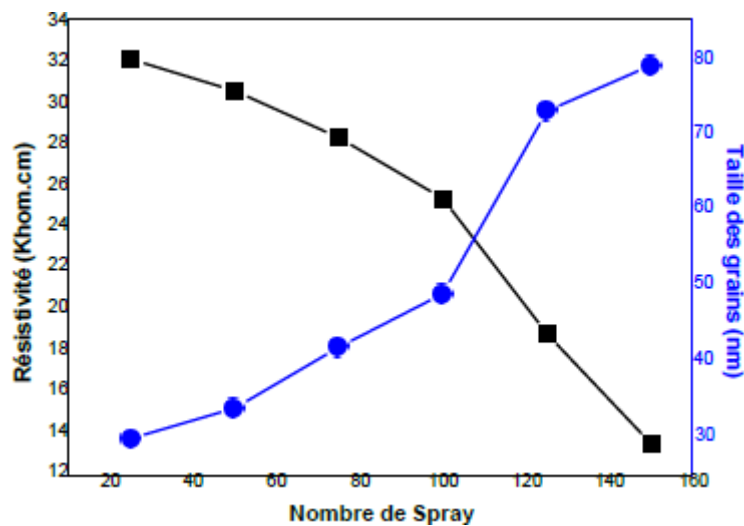


Figure III.13 : Variation de la taille des cristallites D et de la résistivité des films minces de CuO en fonction du nombre de pulvérisations.

III.3. Effet de dopage à lithium :

Dans cette section, les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces d'oxyde de cuivre ont été étudiées en fonction de la concentration du dopage au lithium préparé par la méthode de pyrolyse par pulvérisation afin de déterminer l'influence du niveau de dopage sur les propriétés des films minces d'oxyde de cuivre.

III.3.1. Caractérisation structurelle :

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films sont présentés à la figure III.14.a. L'analyse a révélé que les films ont des structures polycristallines avec des phases monocliniques stables qui sont membres du groupe spatial C2/c (JCPDS file N°. 001-1117). Tous les modèles d'échantillons présentaient 2 pics intenses situés à 35,88° et 39,06° attribués Aux plans (-111) et (111), respectivement. L'intensité de la diffraction augmente avec le dopage Au Li, ce qui confirme l'amélioration de la cristallinité. D'autres études indiquent que l'augmentation du rapport de dopage a un effet générateur sur la cristallinité [27, 28]. Une amélioration similaire a également été observée dans les petits pics des plans (202), (020), (202), (113), (022) et (113). Aucun pic d'impureté n'a été détecté, ce qui signifie que les ions lithium ont été incorporés dans les sites cuivre du réseau, voir Figure III.14.b. L'observation de la structure monoclinique dans tous les échantillons a confirmé que le dopage a affecté l'intensité de diffraction des pics mais pas la structure cristalline du CuO.

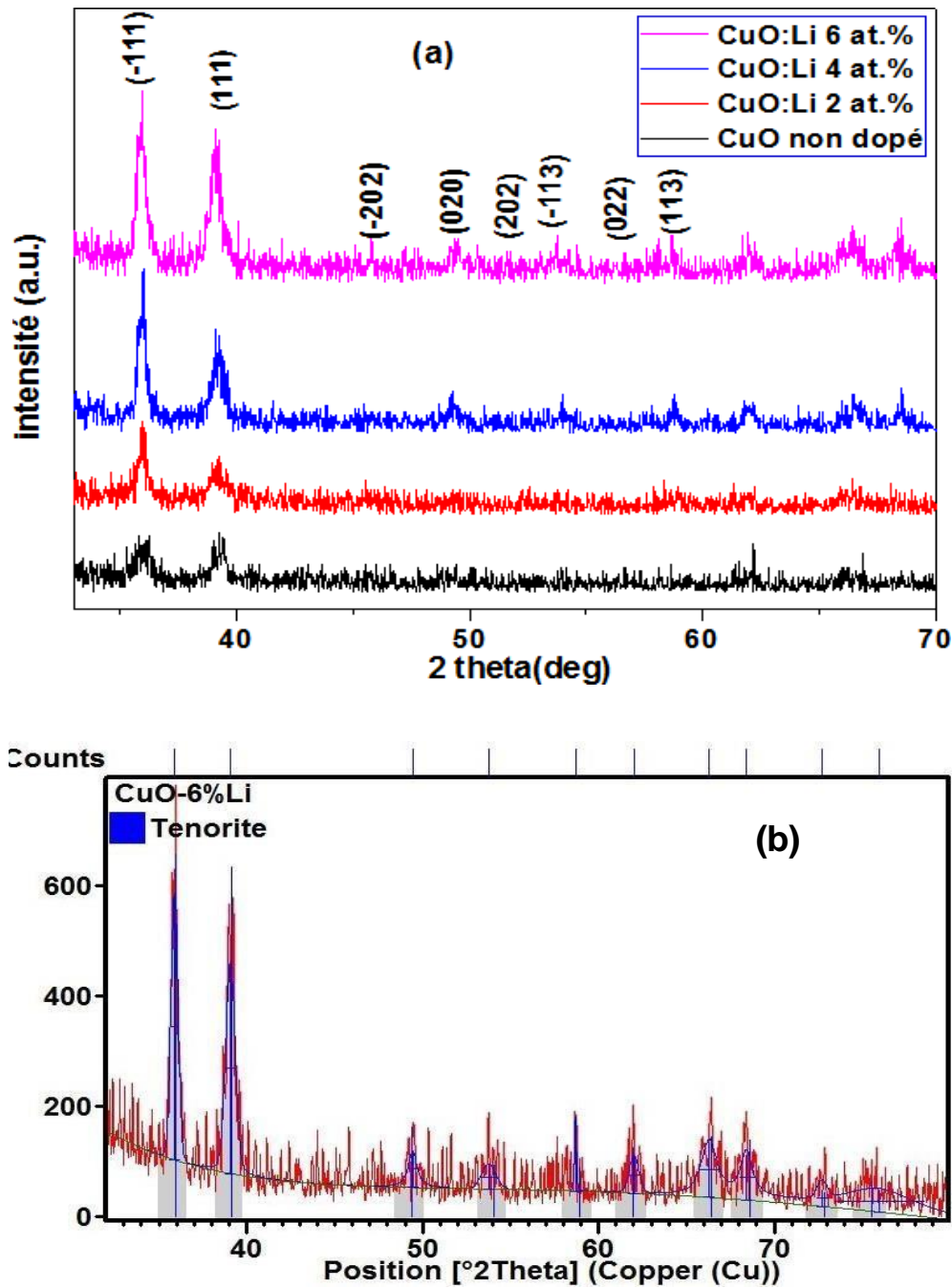


Figure III.14 : (a) diagrammes XRD de films minces de CuO non dopé et dopés au Li (2, 4 et 6 %), (b) l'ajustement des diffractogrammes des films minces de CuO 6%Li a été réalisé à l'aide du logiciel High Score.

Les coefficients de texture sont calculés à partir des données XRD en utilisant l'équation suivante [29] :

$$TC_{(hkl)} = \frac{(I_{(hkl)}/I_{o(hkl)})}{(1/N \sum_N (I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}))} \quad \text{III.6}$$

Où $I_0(hkl)$ est l'intensité relative standard, $I(hkl)$ est l'intensité mesurée et N est le nombre de réflexions. Les coefficients de texture des plans (-111) et (111) ont été calculés et leurs variations en fonction de l'augmentation du dopage Li sont représentées sur la figure III.15. Il a été observé que le coefficient de texture du plan (111) était supérieur à l'unité, qu'il diminuait avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à 2 % de Li et qu'il se stabilisait autour de l'unité. Il est connu qu'une augmentation du coefficient de texture indique un nombre accru de grains le long du plan. Par conséquent, on peut conclure que le dopage au Li réduit le nombre de grains à de faibles concentrations, mais l'augmente à nouveau à des concentrations élevées. Cependant, le même comportement a été observé dans le plan (-111) . La figure III.15, montre également clairement que les plans (111) et (-111) constituent l'orientation préférentielle des films de CuO dopé au Li par rapport au CuO non dope. Naveena et al [30] et Prabu et al [31] ont également rapporté dans leurs études que le plan (111) est l'orientation préférentielle des films de CuO.

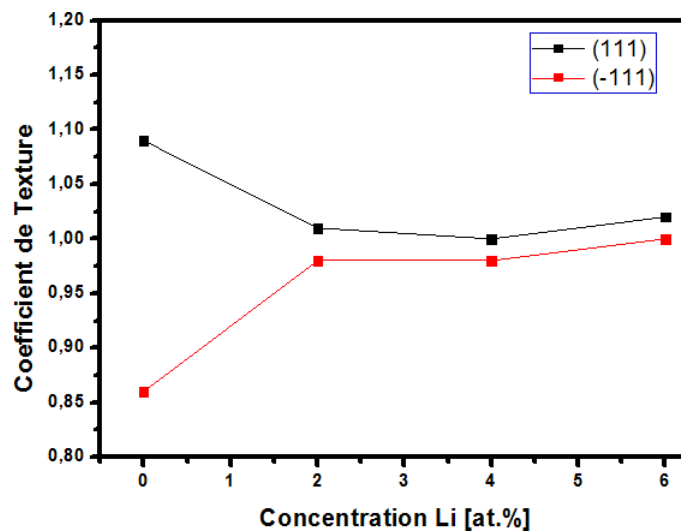


Figure III.15 : Variation du coefficient de texture en fonction de la concentration en Li pour les plans (111) et (-111) .

La taille des cristallites (D) des films a été obtenue à partir des deux pics intenses, La taille moyenne des cristallites (D_{moy}) est de 124, 112, 114 et 104 Å pour les films dopés au Li à 0, 2, 4 et 6 %, respectivement. Comme le montrent les paramètres structuraux énumérés dans le

Tableau III.2 et la figure III.16, le dopage au Li a entraîné la formation de cristallites plus grandes.

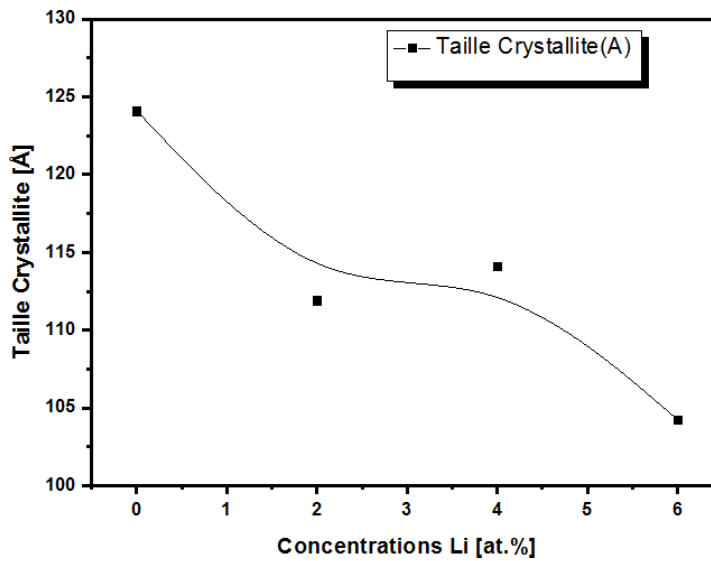


Figure III.16 : Variation de la taille moyenne des cristallites avec dopage Li.

La déformation (ϵ) a été obtenue à l'aide de l'équation décrite dans la première partie et la densité de dislocation (δ) à l'aide de l'équation suivante [32] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{III.7}$$

Les valeurs de déformation (ϵ) et de densité de dislocation (δ) appartenant aux plans (-111) et (111) sont données dans le tableau III.2. Une relation inversement proportionnelle entre la déformation et la taille des cristallites a été observée. Les valeurs de déformation (ϵ) et de densité de dislocation (δ) sont augmentées en raison de l'augmentation du nombre de grains et de la diminution de la taille des cristallites avec le dopage au Li. Ce changement peut également s'expliquer par la différence des rayons ioniques entre les ions lithium Li^+ (0,76 Å) et cuivre Cu^{2+} (0,73 Å). Des résultats similaires, comparables à ceux obtenus ici, ont également été trouvés par Shannon et al [33]. Cependant, l'atténuation de la déformation suggère une réduction de la concentration des défauts du réseau. En conséquence, du fait que ces deux quantités sont liées aux réseaux de dislocation, leur diminution est synonyme d'une meilleure

Qualité cristalline. Cela signifie que les films dopés ont des valeurs de microcontrainte plus petites, ce qui peut indiquer une légère augmentation de la cristallinité. Bayansal et al. [34] ont également présenté des conclusions similaires à l'appui de cet effet.

Tableau III.2 : Paramètres structuraux des couches minces CuO dopées au Li.

Li Concentration (%)	2 θ (°)	FWHM	d _{hkl} (Å)	D (Å)	D _{moy} (Å)	ϵ (%)	δ (1/nm ²)10 ⁻³ (hkl)
0	35,96	0,676	2,497	115,272	124	0,31	7,5257 (-111)
	39,39	0,909	2,293	132,945		0,40	5,6578 (111)
2	35,97	0,307	2,498	118,526	112	0,41	7,1181 (-111)
	39,05	0,512	2,304	134,905		0,63	5,4947 (111)
4	35,98	0,451	2,498	105,272	114	0,66	9,0234 (-111)
	39,09	0,758	2,304	122,945		0,83	6,6157 (111)
6	35,88	0,471	2,500	117,362	104	0,65	7,2601 (-111)
	39,06	0,612	2,304	91,1356		0,83	12,04 (111)

Les paramètres de réseau calculés a, b, c pour les films sont donnés dans le tableau III.3, où les valeurs standard des constantes a = 4,6530 Å, b = 3,410 Å et c = 5,1080 Å ont été utilisées (fichier JCPDS 001-1117). Il est évident que les constantes calculées dans cette étude sont très proches des valeurs standards. Cela pourrait être dû à la variation des constantes du réseau résultant du fait que CuO a une structure monoclinique complexe et des déformations survenues pendant le film de formation. Cependant, l'augmentation de la concentration de Li a entraîné une légère augmentation des constantes du réseau. À 4 % de dopage Li, la constante de réseau, a, atteint 4,671 Å. L'augmentation observée du paramètre a peut être attribuée aux différents rayons ioniques de Cu²⁺ et Li⁺.

Tableau III.3 : Constantes de réseau pour CuO les films CuO non dopé et dopé au Li

Li (at. %)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	c/b
0	4,643	3,412	5,112	1,361	1,498
2	4,643	3,406	5,101	1,363	1,498
4	4,671	3,402	5,118	1,373	1,504
6	4,641	3,409	5,095	1,361	1,494
JCPDS (001-1117)	4,653	3,410	5,108	1,364	1,498

III.3.2. Caractérisation optique :

III.3.2. Caractérisation optique :

Les points forts de la transmission optique par rapport à la longueur d'onde dans la gamme spectrale de 300 à 900 nm sont présents sur la figure III.17. Le spectre du film non dopé présentait un maximum (environ 70 %) autour de 780 nm. En revanche, elle diminue avec l'augmentation du dopage au Li et atteint un minimum (environ 50 %) lorsque la concentration en Li était 6 %. Cette plage de transparence correspond à une absorption acceptable en CuO en raison des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Naveena et al. [29] et Hussin et al. [35] présentent des résultats similaires. Les valeurs estimées de E_g des films se sont avérées être 1,88, 1,79, 1,72 et 1,64 eV, et elles sont montrées dans la Figure III.18. A des concentrations croissantes de Li, E_g est réduit de 1,88 à 1,64 eV. Ceci est conforme aux données précédemment déclarées [36,37]. Cette diminution peut être attribuée aux variations de la taille des cristallites et aux ions Li adoptant des sites de position de substitution dans le réseau CuO.

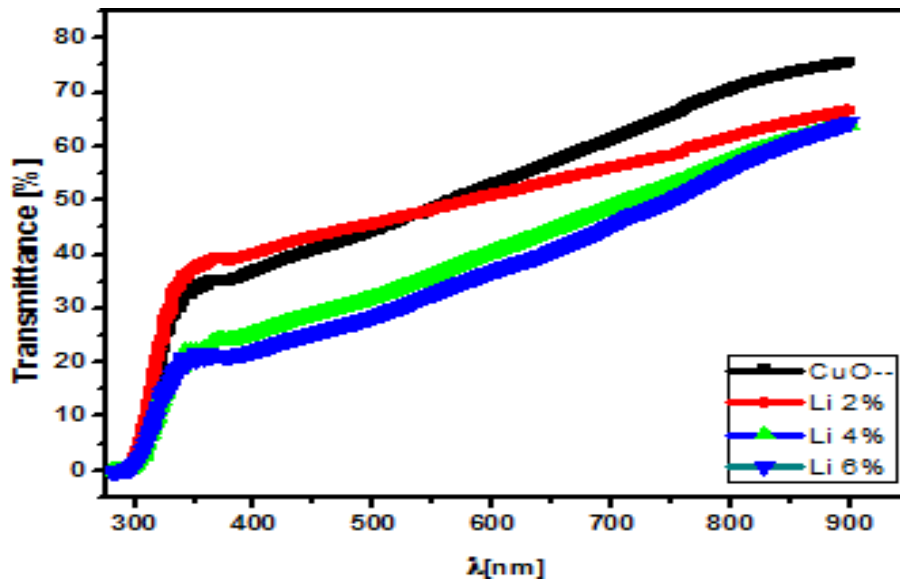


Figure III.17 : Spectre de transmittance pour le CuO non dopé et le CuO dopé au Li.

Lorsque le Li est dopé dans le CuO, l'énergie de gap diminue en raison des effets de queue de bande. Dû au fait que la densité des donneurs augmentent parallèlement à l'augmentation du taux de Li ajouté à la structure. Cela peut entraîner la création d'états de type queue qui s'étendent en dessous de la bande de conduction [38].

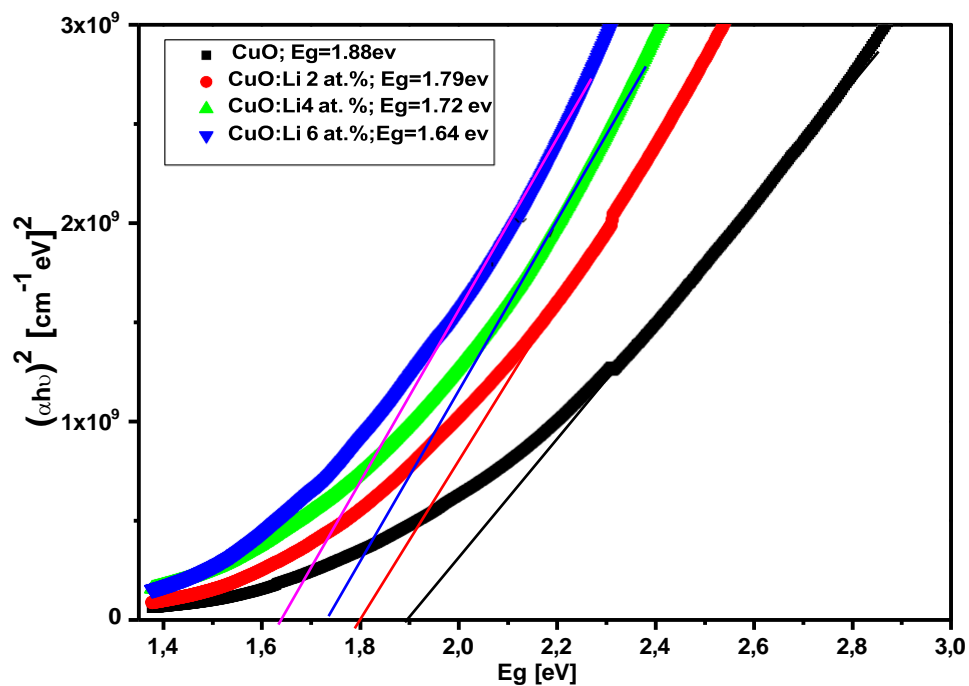


Figure IV.18 : Variation de la bande interdite des films de CuO non dopé et de CuO dopé Li.

III.3.3. Caractérisation électrique :

Les propriétés électriques des couches minces présentent un intérêt considérable pour plusieurs applications, telles que les capteurs de gaz et les cellules solaires. Parmi elles, la résistivité est l'un des paramètres les plus importants à étudier dans les oxydes transparents et conducteurs. Par conséquent, la résistivité des films a été mesurée à température ambiante dans l'obscurité en utilisant la méthode de la sonde à quatre points. La figure III.19 montre la variation de la résistivité des films en fonction de la concentration en Li. Les résultats révèlent que la résistivité des films diminue de 339 à 186 K Ω avec l'augmentation de la concentration en Li. La diminution de la résistivité peut également être due aux raisons suivantes : (i) amélioration de la cristallisation, (ii) position interstitielle des ions Li, et (iii) réduction de la diffusion des porteurs en conséquence de la diminution du nombre de grains. Anand et al [39] et Khodair et al [40] ont obtenu des résultats comparables aux valeurs de résistivité calculées dans cette étude.

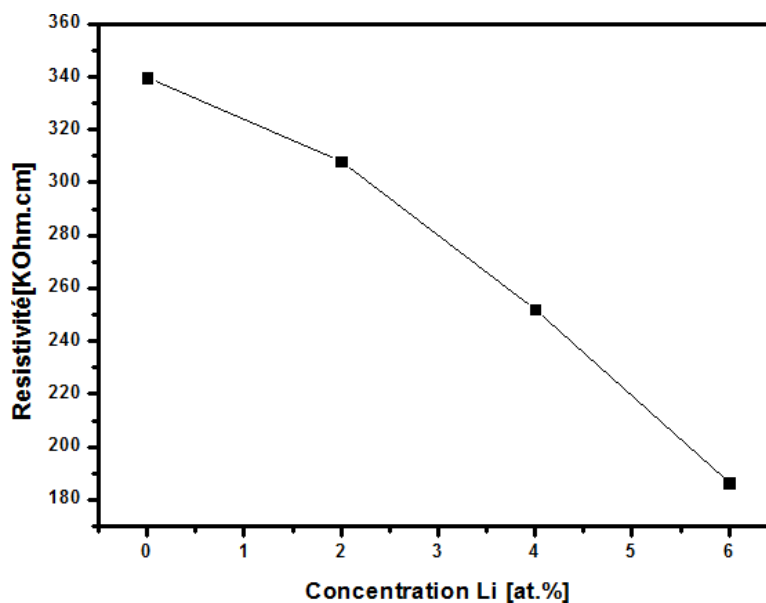


Figure III.19 : la variation de la résistivité en fonction de la concentration en Li

III.4. Effet dopant de l'Eribuim (Er) et du Baryum (Ba) :

Dans cette dernière partie, afin de déterminer l'influence du dopage Er et du Ba sur les couches minces d'oxyde de cuivre, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces préparées par la méthode sol gel (spin coating).

III.4.1. Analyse structurale :

III.4.1.1. Analyse DRX :

Les spectres DRX des films CuO non dopés, dopés au Ba et dopés à l'Er (7%) sont présentés à la figure III.20.a. Tous les films sont polycristallins avec une structure monoclinique stable et appartiennent au groupe spatial C2/c (carte JCPDS N°. 98-006-9757). Nous avons montré que les échantillons avaient deux pics principaux d'intensité égale, situés à des angles $2\theta = 35,88^\circ$ et $39,06^\circ$, attribués respectivement aux plans (-111) et (111). De nombreuses études antérieures réalisées sur CuO ont confirmé la présence de pics assez similaires [41]. De plus, le dopage n'a pas altéré la structure monoclinique de ces échantillons. En outre, nous avons noté l'absence de toute phase liée aux dopants Er et Ba. Un léger décalage à gauche du pic du plan (-111) (à une valeur 2θ plus petite) est dû à l'effet de l'ajout du dopage, comme le montre la Figure III.20.b. Ce résultat confirme le remplacement des ions Cu^{+2} par des ions Ba^{+2} et Er^{+3} dans les films CuO dopés. Ce changement peut s'expliquer par la comparaison des rayons ioniques, puisque les rayons ioniques du baryum Ba^{+2} (1,35 Å) [42] et de l'erbium Er^{+3} (1,14 Å) [43] sont plus grands que ceux du cuivre Cu^{+2} (0,73Å) [44]. L'incorporation de ces ions augmente l'espacement de (d) et par conséquent diminue 2θ , selon la loi de diffraction de Bragg, $\sin \theta = n\lambda/2d$

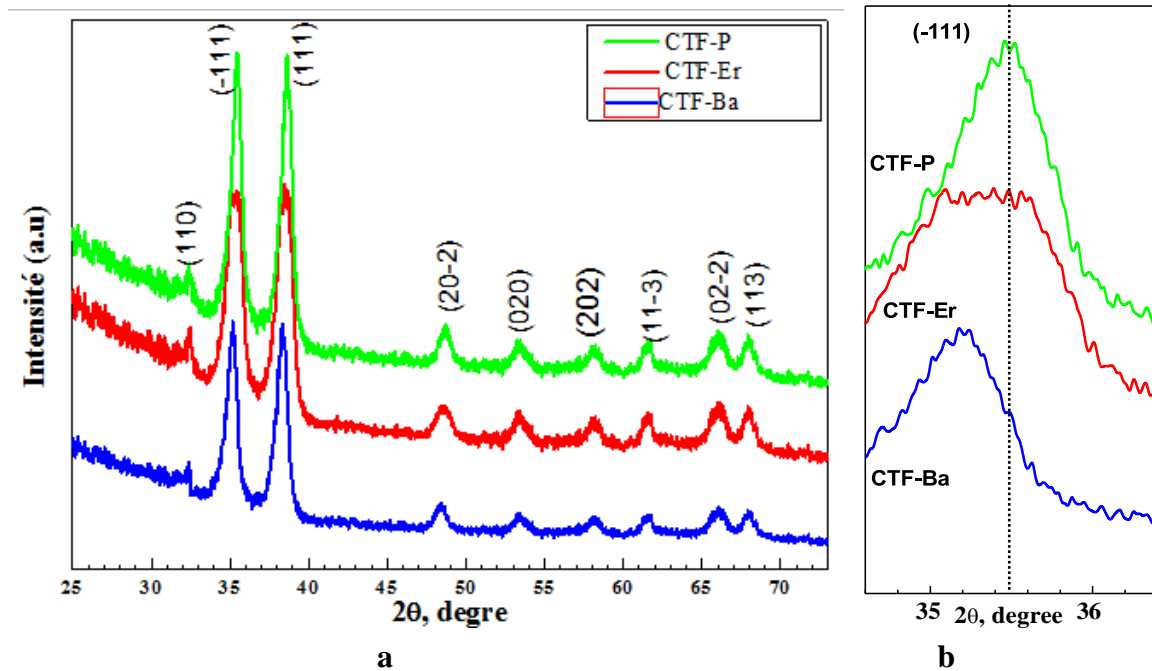


Figure III.20 : (a) diffractogramme drx, (b) diffractogramme drx pic (-111)

La taille des cristallites (D) des films a été obtenue à partir des deux pics intenses, la figure III.21 révèle les changements de (D), (δ), et (ε) des films minces de CuO non dopé et dopé. Nous avons observé une diminution de la valeur D et une augmentation de ε et δ . Les valeurs de D pour CuO non dopé, CuO dopé Ba et CuO dopé Er sont respectivement de 10,4, 10,2 et 9 nm. La diminution des valeurs de D peut être due à la modification de la matrice hôte CuO en raison de la présence d'ions dopants, qui réduisent le taux de croissance et entravent la nucléation [45]. Cela signifie que les substances dopantes entravent le développement et la croissance des cristaux et provoquent des tensions internes dans le réseau hôte. En outre, la différence considérable entre les rayons ioniques de Cu^{+2} , Ba^{2+} , et Er^{+3} pourrait expliquer la diminution de la taille des cristallites causée par le dopage. Des études similaires ont obtenu les mêmes résultats, mais avec d'autres dopages. (D) diminuent avec l'augmentation du taux de dopage dans les films de CuO préparés par la méthode de bai chimique [46], ainsi que dans le gel sol d'où le CuO est dopé au Zn [47]. La variation de D est inversement proportionnelle à la variation de la densité de dislocation, selon l'équation III.2.

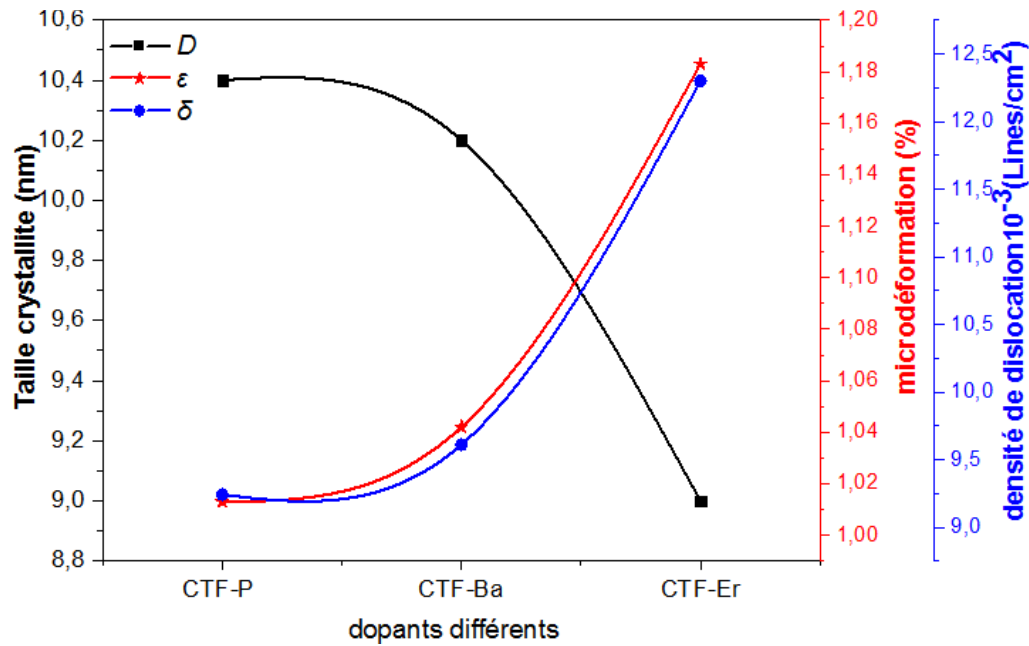


Figure III.21 : Taille des cristallites, densité des dislocations et microdéformation du CuO non dopé, et CuO dopé Er et Ba.

Les constantes de réseau calculées pour les films et le volume (V) sont regroupées dans le tableau III.4. Nous avons observé une légère augmentation du paramètre de réseau et du volume cellulaire. Cette différence est due au remplacement du petit rayon ionique Cu⁺² (0,73 Å) par le grand rayon ionique Ba⁺² (1,35 Å) et Er⁺³ (1,14 Å) dans le réseau CuO. Après dopage avec Er et Ba, il y a une légère variation du volume cellulaire (de 81,77 Å³ à 82 Å³). D'autres groupes de recherche ont déjà identifié des changements similaires dans les paramètres de maille, et ceci avec un dopage différent [48].

Tableau III.4 : Paramètres du réseau, cellule de volume et rapport « c/a » du CuO dopé et non dopé.

Sample	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)	c/a
CTF-P	4,70	3,43	5,13	81,77	1,0915
CTF-Er	4,71	3,43	5,14	81,92	1,0913
CTF-Ba	4,71	3,43	5,15	82,0	1,0934
JCPDS 98-006-9757 :	4,69	3,42	5,13	81,50	1,0938

Dans ce Partie, les propriétés structurales ont été étudiées par diffractomètre à rayons X (diffractomètre Siemens D5000) dans l'intervalle ($20^\circ < 2\theta < 80^\circ$) de l'Université de Fayoum – égypt.



Figure III.22 : Diffractomètre Siemens/Bruker D5000 (université el Fayoum –égypt)

III.4.2. Analyse spectroscopique :

III.4.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier :

Les spectres FTIR de CTF-P, CTF-Er et CTF-Ba exécutés dans la plage de fréquences 400 à 4000 cm^{-1} sont présentés à la figure III.23. Le pic à environ $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ confirme le processus de formation de CuO ; les pics à 760 et 905 cm^{-1} correspondent à la plage de stérilisation de Cu-O [49]. Les spectres FTIR montrent qu'aucun profil de bande Cu_2O (à 610 cm^{-1} [50]) ou O-H (à 1100 cm^{-1} [51]) n'a été enregistré, l'absence de ces deux derniers signifie que la formation du CuO s'est faite sans impuretés. En outre, le pic entre $2360,2\text{ cm}^{-1}$ et $2337,9\text{ cm}^{-1}$ est attribué à l'étirement asymétrique et symétrique du CO_2 [52] qui a été absorbé à la surface du CuO . . Cela permet de conclure que les échantillons peuvent être utilisés comme

Capteurs pour la détection du gaz CO₂.

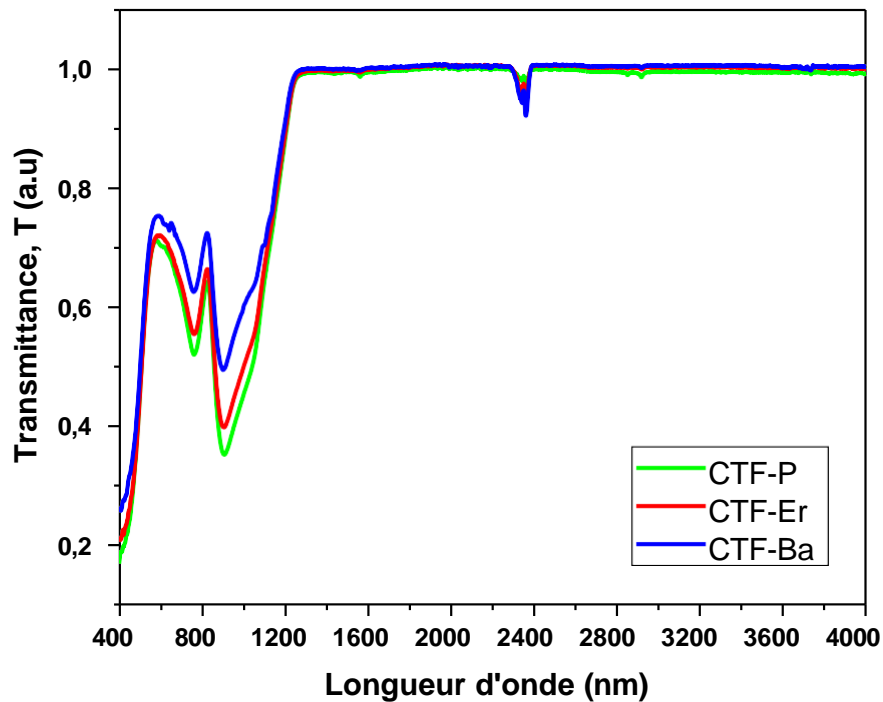


Figure III.23 : Spectres FTIR du CTF-P, du CTF-Er, du CTF-Ba

III.4.3. Analyse optique :

Les propriétés optiques du CTF-P, du CTF-Er et du CTF-Ba ont été extraites de la mesure des spectres de transmittance, dont les valeurs ont été déterminées entre 300 et 1000 nm, comme le montre la figure III.24. La transmittance augmente fortement dans la région UV, linéairement dans le visible et presque constamment dans la région NIR. Le film CTF-P présente une transmittance moyenne comprise entre 40 et 70 %, qui augmente légèrement après dopage à l'Er et au Ba, où $T (\%)$ pour CTF-Ba $>$ $T (\%)$ pour CTF-Er. Cette augmentation de $T (\%)$ est due à la diminution de la taille des grains et de la concentration du porteur, qui sont les principaux facteurs contribuant l'augmentation de la transmittance dans les films de CuO dopé.

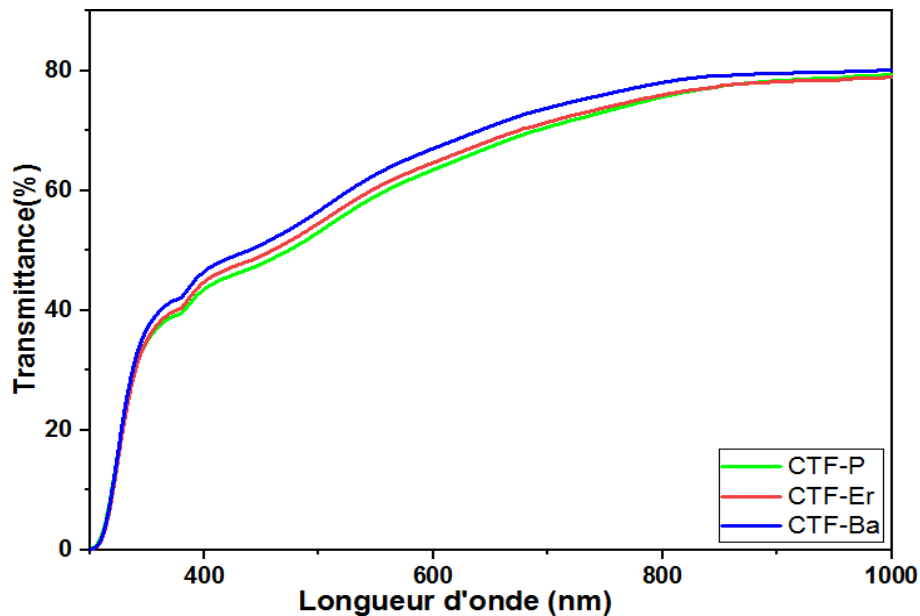


Figure III.24 : Spectre de transmission des couches minces CTF-P, CTF-Er, et CTF-Ba.

La figure III.25.a montré les bandes interdites du CTF-P, du CTF-Er et du CTF-Ba à 1,96 eV, 2,05 eV et 2,11 eV, respectivement. Des recherches antérieures ont montré des valeurs de E_g comprises entre 1,85 et 2,95 eV pour les films minces d'oxyde de cuivre créés par traitement thermique du nitrate d'hydroxyde de cuivre [53]. M.Al- Qahtani et al ont montré dans leurs recherches que les valeurs E_g chutaient de 2,58 à 2,49 eV, et que cela se produisait avec l'augmentation du temps d'oxydation de 1 heure à 3 heures [54]. T.gnanasekar et al ont constaté un léger changement dans la valeur E_g de 2,02 à 2,08 eV observée dans les films d'oxyde de cuivre dopés Er et Tb préparés par la méthode de pyrolyse par pulvérisation [43]. Les impuretés présentes dans le dopant peuvent réduire la cristallinité, la rugosité de la surface et la taille des particules, ce qui entraîne une augmentation de l'absorption optique et de la lumière diffusée [55]. Différents facteurs affectent de manière significative la bande interdite optique, notamment les lacunes en oxygène, la contamination interfaciale et les défauts de substitution [56]. La bande interdite optique des films minces est affectée par des défauts substitutifs et interstitiels, qui se produisent dans la matrice du réseau de CuO mentionnée dans l'étude de

Caractérisation structurale. Plus important encore, ces défauts créent toujours une sous-bande au-dessus de la bande de valence (VB) ou au-dessous de la bande de conduction (CB) [57]. La bande interdite optique des films minces dopés au CuO (Er et Ba) peut augmenter en raison de la réduction de la densité d'états et de l'augmentation de la concentration de porteurs, également connue sous le nom d'effet Moos-Borstein [58].

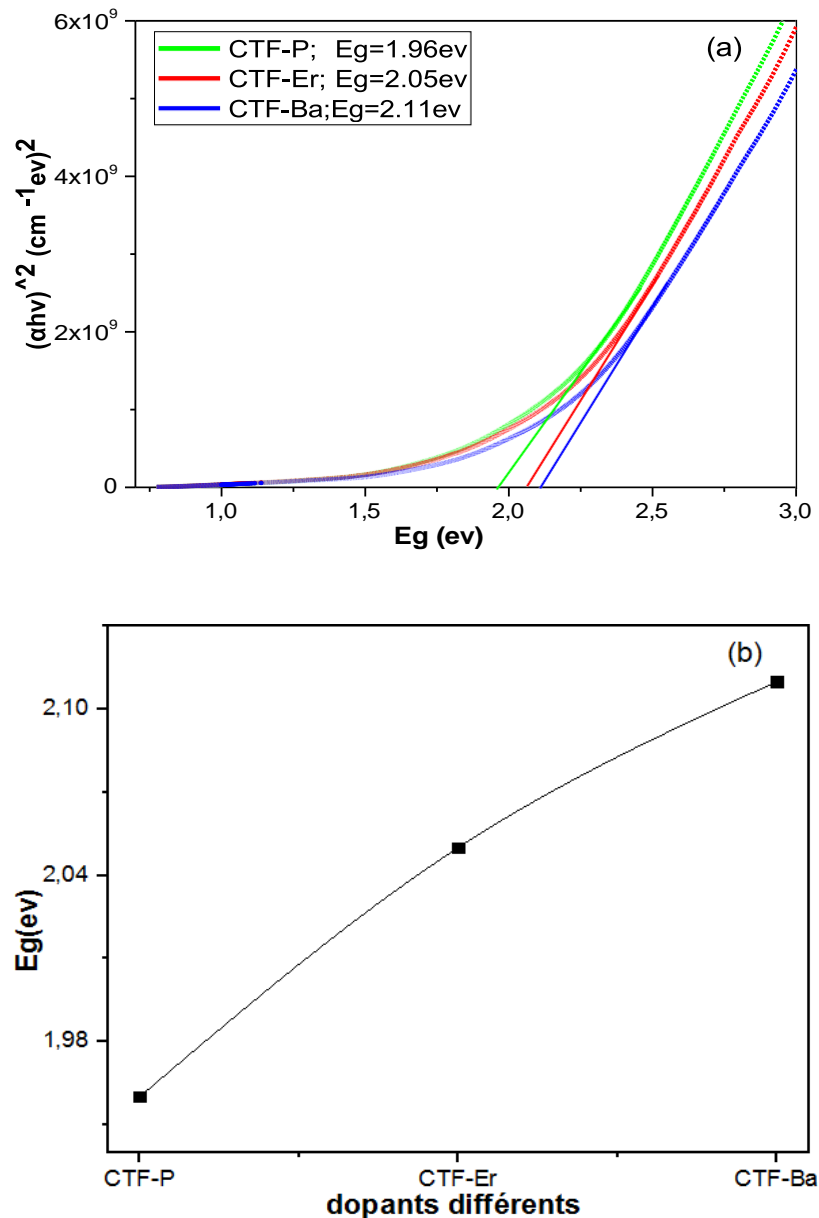


Figure III.25 : (a) Variation de l'énergie de bande interdite du CTF-P, du CTF-Er et du CTF-Ba, (b) Comportement de l'énergie de bande interdite directe des films avec différents dopants.

Le coefficient d'extinction (k) est la mesure de la perte de lumière par absorption et diffusion liée à α , donnée par $k = \alpha\lambda / 4\pi$, où λ est la longueur d'onde [59]. La figure III.26 montre les variations de k en fonction de la longueur d'onde pour CTF-P, CTF-Er et CTF-Ba, où $0,1 \leq k \leq 0,9$. Une forte bande d'absorption autour de 250 nm (région UV) dans le spectre k du film CuO a été renforcée après dopage avec Ba et Er. Dans les régions visibles et IR, les valeurs de k sont très faibles et stables. La diminution de k peut être causée par l'absorption de la lumière aux joints de grains [60], et la valeur maximale de k correspond à une absorption effective élevée avec une faible diffusion [61]. Des travaux similaires ont été enregistrés par Nesa et al [60] et A. Ahmed et al [61].

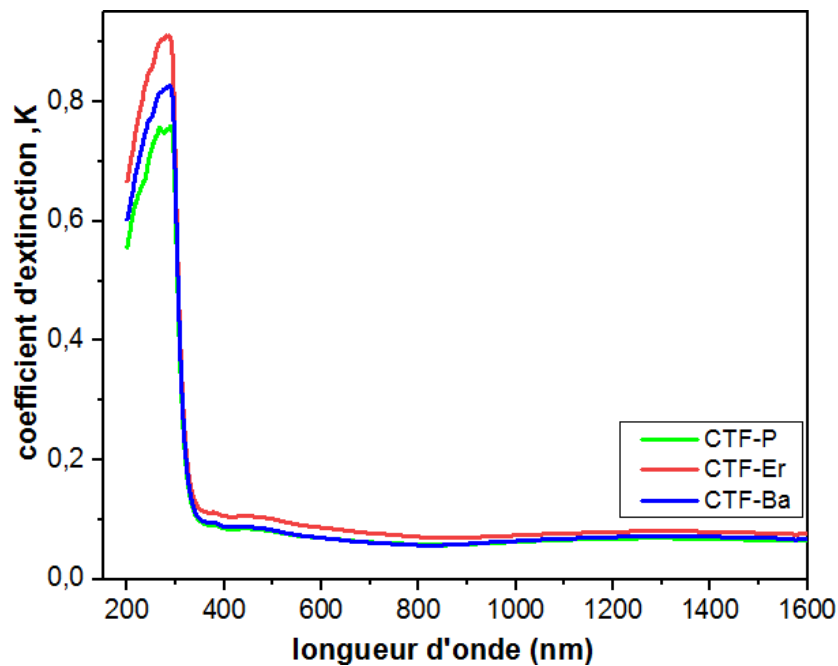


Figure III.26 : Le coefficient d'extinction (k) de tous les échantillons.

L'indice de réfraction est une donnée essentielle pour la fabrication de dispositifs optiques et pour caractériser les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs. La valeur n correspond à la bande interdite optique du matériau selon l'équation suivante [62] :

$$\frac{n^2+2}{n^2-1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad \text{III.8}$$

Les valeurs de n sont égales à 2,75, 2,71 et 2,69 pour le CTF-P, le CTF-Er et le CTF-Ba, respectivement. En outre, n peut être exprimé dans une autre relation en termes de bande interdite comme suit [63] :

$$n = \sqrt{\frac{12.417}{\sqrt{E_g - 0.365}}} \quad \text{III.9}$$

Quant aux valeurs n obtenues par l'équation III.9, elles sont de 3,13, 3,09 et 3,06 pour les CTF-P, CTF-Er et CTF-Ba, respectivement. Comme nous l'avons noté, les valeurs enregistrées par l'équation III.9 sont plus élevées d'une valeur constante (0,37) que les résultats enregistrés par l'équation III.8. Les valeurs obtenues à l'aide de l'équation III.9 sont plus cohérentes avec les données publiées [55]. Cependant, dans les deux cas, nous remarquons que les valeurs de n sont inversement proportionnelles à la bande interdite.



Figure III.27 : L'appareillage utilisé dans ce travail modèle V-770 (Université el Fayoum-Egypt)

III.4.4. Etude morphologique :

III.4.4.1. Microscopie électronique à balayage par émission :

Pour étudier la surface des films CTF-Ba et CTF-Er, la technique de microscopie électronique à balayage par émission (MEB), a été utilisée en raison de sa capacité à grossir et à décrire précisément la surface. Le logiciel Image J a également été utilisé pour calculer la taille moyenne des particules, la rugosité de la surface et déterminer l'effet du dopage sur la morphologie de la surface des films d'oxyde de cuivre. La figure III.28 présente des micrographies MEB du CTF-Ba et du CTF-Er.

La figure III.28.Ba1, montre que la surface est constituée de nanoparticules sous forme de petites particules sphériques espacées qui recouvrent les substrats de verre de manière uniforme, homogène et continue. En raison des faibles températures de croissance. La surface du film ne présente aucune cavité ou fissure. La figure III.28.Er1. Montre une différence d'aspect de surface par rapport à la photo précédente, où la surface est constituée de nanoparticules plus denses et agglomérées en forme de chou-fleur, réparties régulièrement et uniformément sur le substrat, où les particules s'agglutinent pour donner l'apparence d'une surface rugueuse. Nous avons également observé de nombreux pores entre les nanoparticules. La différence enregistrée dans les résultats est due à la différence de rayons ioniques entre les éléments dopants et les ions OH^- dissous dans la solution, ce qui affecte directement la croissance et la morphologie de la structure cristalline [64, 65].

L'histogramme de la distribution de la taille des particules dérivé des images MEB est présenté dans la figure III.28 (Ba2, Er2). Les données montrent une distribution étroite de tailles de particules allant de 10 à 25 nm, avec une taille moyenne de 20 nanomètres pour l'oxyde de cuivre dopé à Ba, comme le montre la figure III.28.Ba2, nous avons ensuite enregistré une distribution de tailles de particules de CTF-Er allant de 50 à 70 nm, avec une taille moyenne de

60 nm, comme le montre la figure III.27.Er2. La rugosité moyenne quadratique (RMS), notée R_q , est souvent utilisée pour mesurer la différence de hauteur. Comme le montre la figure III.28 (Ba3, Er3), le CTF-Er a une valeur RMS de 6,38 nm et le CTF-Ba une valeur RMS de 2,16 nm. Selon la rugosité de la surface du CTF-Er, qui est plus rugueuse que celle du CTF-Ba, cela prouve ses propriétés de détection élevées vis-à-vis du CO_2 , et sa réponse est meilleure que celle du CTF-Ba.

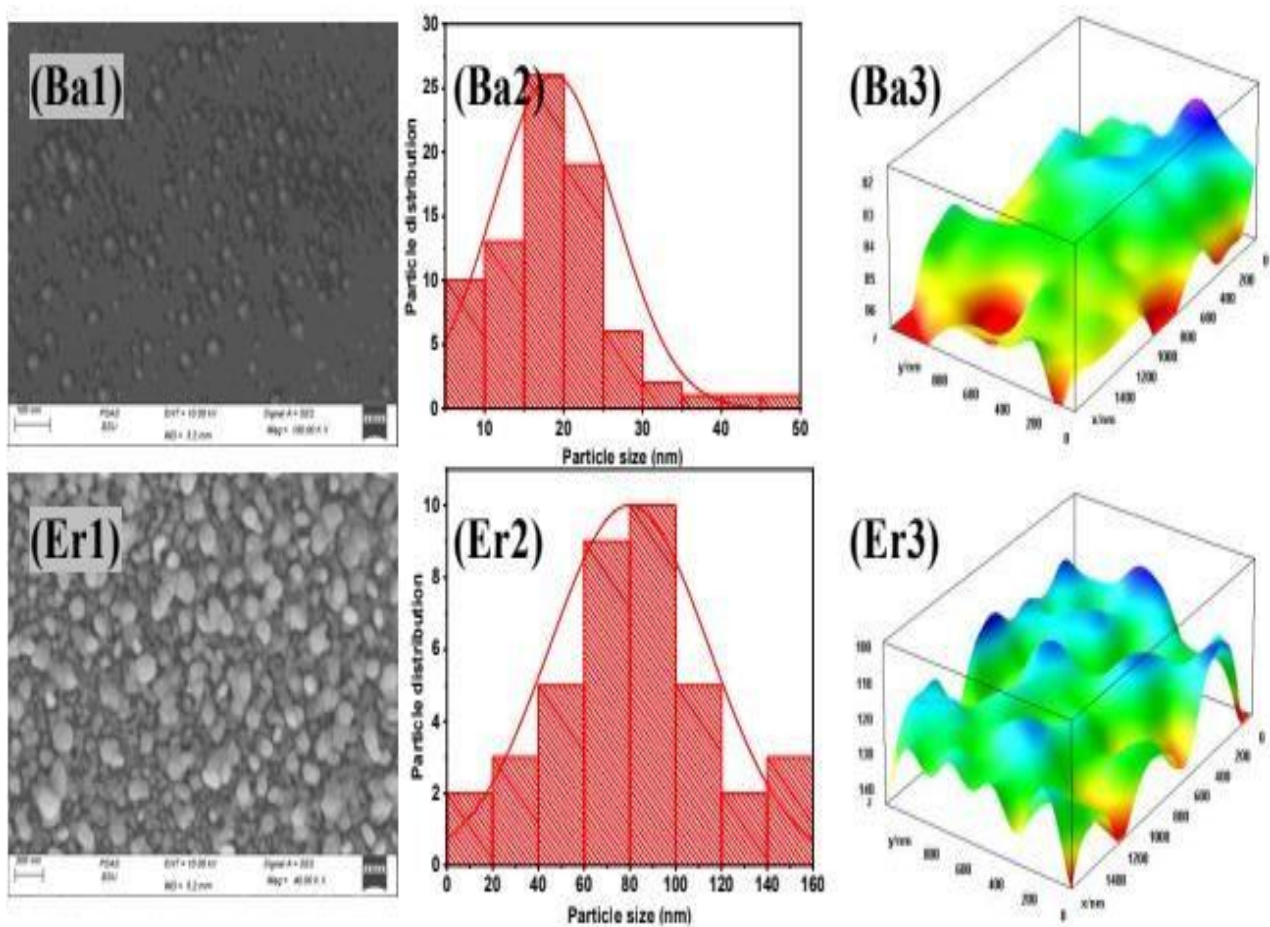


Figure III.28 : Images de surface de MEB, histogramme de distribution de la taille des particules et rugosité de la surface des films.

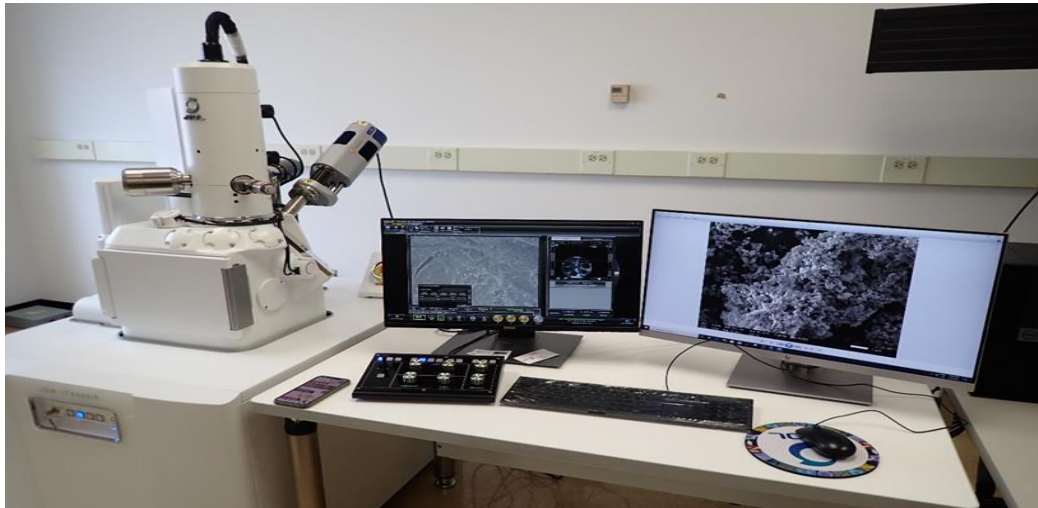
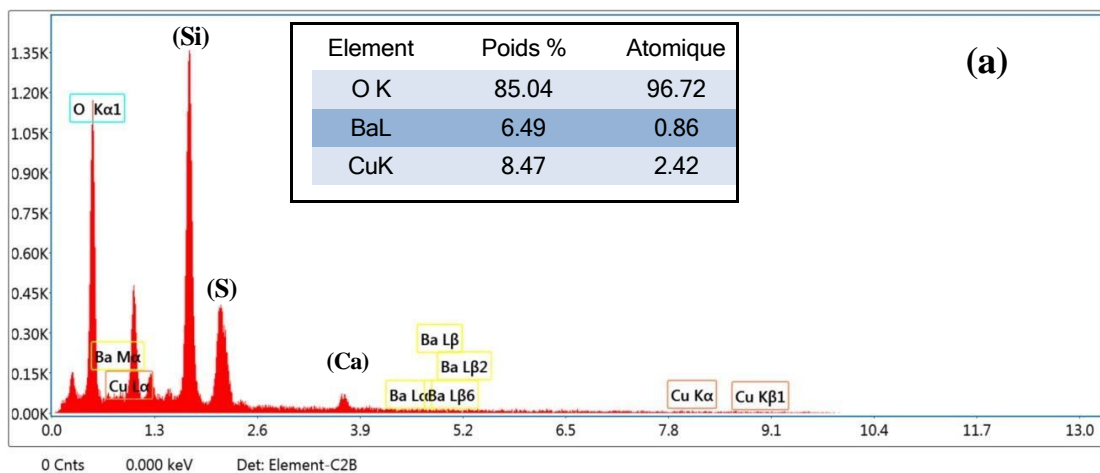


Figure III.29 : Microscope électronique à balayage (MEB).

(Université el Fayoum –égypt)

III.4.4.2. Analyse élémentaire (spectroscopie dispersive d'énergie) :

Nous avons étudié la composition chimique des films CTF-Er et CTF-Ba à l'aide de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats que nous avons obtenus sont présentés à la Figure III.30. Le spectre EDS a confirmé la présence d'Er et de Ba dans les films, comme le montre la Figure III.30 (a, b), respectivement, ce qui signifie que ces deux éléments sont effectivement incorporés dans la nanostructure CuO. EDS nous a également permis d'observer l'apparition des pics Ba et Er, comme le montre la Figure III.30 (a, b), respectivement. Nous avons également observé la présence des éléments Cu et O dans tous les films CTF-Er et CTF-Ba, mais avec des valeurs différentes.



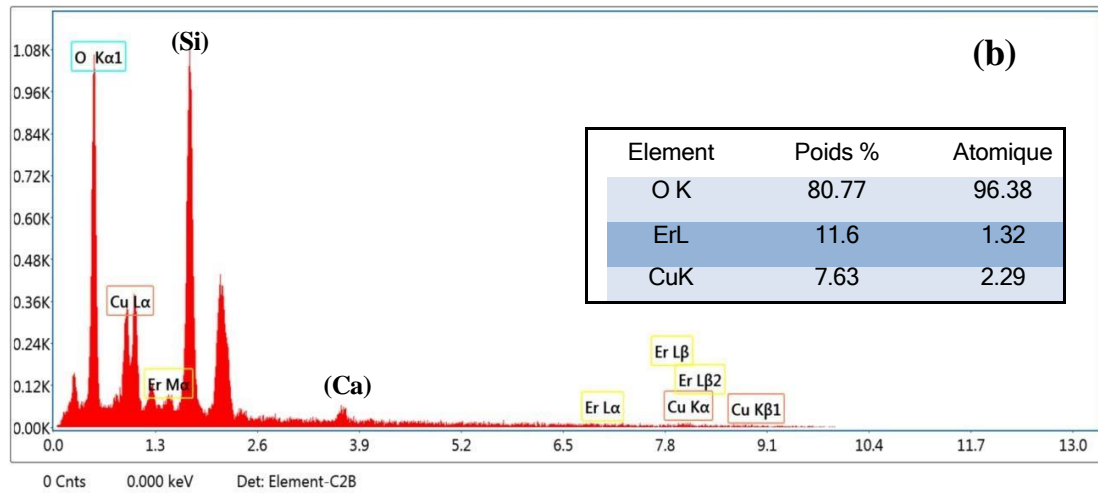


Figure III.29 : (a) Analyse EDS du CTF-Ba et (b) du CTF-Er.



Figure III.30 : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

(Université el Fayoum –égypt)

Références

- [1] N. Serin, T. Serin, Ş. Horzum, Y. Celik, *Semiconductor science and technology*, 20 (2005) 398
- [2] E. Nicollian, *JR Brews in MOS Physics and Technology*, in, Wiley, New, 1982.
- [3] A.S. Grove, *Physics and technology of semiconductor devices*, (1967).
- [4] S. Kose, E. Ketenci, V. Bilgin, F. Atay, I. Akyuz, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 890- 895;
- [5] S. Kulkarni, Y. Navale, S. Navale, F. Stadler, N. Ramgir, V. Patil, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 288 (2019) 279-288;
- [6] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A. Ramirez, *Nature materials*, 7 (2008) 291-294;
- [7] F.Ö. Kuş, T. Serin, N. Serin, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **11**, 1855 (2009).
- [8] M. Rashad, D. Rayan, A. Ramadan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2013) 2742-2749;
- [9] D. Volanti, D. Keyson, L. Cavalcante, A.Z. Simões, M. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P. Pizani, A. Souza, *Journal of Alloys and Compounds*, 459 (2008) 537-542;
- [10] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. Ramos-Barrado, M. Sanchez, *Thin solid films*, 474 (2005) 133-140;
- [11] R. Shabu, A. Moses Ezhil Raj, C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas, *Mater. Res. Bull.*, (2015)1 ;
- [12] R. Daira, A. Kabir, B. Boudjema, C. Sedrati, *Solid State Sciences*, 104 (2020) 106254;
- [13] B. Boudjema, R. Daira, A. Kabir, R. Djebien, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2017, pp. 33-36; H. Fan, B. Zou, Y. Liu, S. Xie, *Nanotechnology*, 17 (2006) 1099;
- [14] T. Yu, C.-H. Sow, A. Gantimahapatruni, F.-C. Cheong, Y. Zhu, K.-C. Chin, X. Xu, C.-T.Lim, Z. Shen, J.T.-L. Thong, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1238;
- [15] A. Chaturvedi, V. Sathe, *Thickness Dependent X-Ray and Raman Studies of PrMnO₃ Thin Films*.
- [16] A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, El khalidi, Z.; Arachchige, HMMM; Fadili, S.; Thevenin, P., *SuperlatticesMicrostruct*, 127 (2019) 2-10;
- [17] A.A. Al-Ghamdi, M. Khedr, M.S. Ansari, P. Hasan, M.S. Abdel-Wahab, A. Farghali, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 81 (2016) 83-90;
- [18] Y. Yasaki, N. Sonoyama, T. Sakata, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469 (1999) 116- 122;
- [19] P. Ooi, S. Ng, M. Abdullah, H.A. Hassan, Z. Hassan, *Materials Chemistry and Physics*, 140 (2013) 243-248;
- [20] V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, R. Chandramohan, J.-K. Rhee, J. Chu, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6608-6613;
- [21] D.S. Murali, S. Kumar, R. Choudhary, A.D. Wadikar, M.K. Jain, A. Subrahmanyam, *AIP advances*, 5 (2015) 047143;
- [22] J. Sengupta, R. Sahoo, K. Bardhan, C. Mukherjee, *Materials Letters*, 65 (2011) 2572-2574;
- [23] R. Hong, J. Huang, H. He, Z. Fan, J. Shao, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 346-352;
- [24] J.I. Pankove, *Optical processes on semiconductors* Dover publication, Inc. New York, (1971).
- [25] C.R. Dhas, D. Alexander, A.J. Christy, K. Jeyadheepan, A.M.E. Raj, C.S. Raja, *Asian Journal of Applied Sciences*, 7 (2014) 671-684;
- [26] J. Iqbal, T. Jan, S. Ul-Hassan, I. Ahmed, Q. Mansoor, M.U. Ali, F. Abbas, M. Ismail, *AIP Adv.* 5, 1632 (2015).
- [27] S. Das, T.L. Alford, *J. Appl. Phys.* 113,244905 (2013).
- [28] M.V. Zdorovets, D.B. Borgekov, I.E. Ken-zhina, A.L. Kozlovskiy, *Phys. Lett. A* 382, 175 (2018).

- [29] D. Naveena, T. Logu, R. Dhanabal, K. Sethuraman, A. Chandra Bose, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 561 (2019).
- [30] R.D. Prabu, S. Valanarasu, H.A.H. Geno et al, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29, 10921 (2018).
- [31] A. Badawi, M.G. Althobaiti, S.S. Alharthi, A.M. Al-Baradi, Phys. Lett. A 411, 127553 (2021).
- [32] R.D. Shannon, Acta. Cryst. A. 32, 751 (1976).
- [33] F. Bayansal, O. Sahin, H.A. Cetinkara, Thin Solid Films 697, 137839 (2020).
- [34] H.A. Hussin, R.S. Al-Hasnawy, R.I. Jasim, N.F. Habubi, S.S. Chiad, J. Green Eng. 10, 7018 (2020).
- [36] I.A. Zghair, A.O. Al Khayatt, A. Asaad, Sh.K. Hussain, Optik (Stuttg). 19, 48(2019).
- [37] Y.S. Yu, G.Y. Kim, B.H. Min, S.C. Kim, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 1865(2004).
- [38] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, second ed., Courier Dover Publication Inc., New York, NY, (2010).
- [39] V. Anand, A. Sakthivelu, K. Deva Arun Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam et al, Ceram.Int. 44, 6730 (2018).
- [40] T.Z. Khodair, H.A. Adwan, H.N. Shallal, diyala J. Pure Sci 13, 198(2017).
- [41] S. Sonia, P. Suresh Kumar, N. D. Jayram, Y. Masuda, D. Mangalaraj, and C. Lee, "Superhydrophobic and H₂S gas sensing properties of CuO nanostructured thin films through a successive ionic layered adsorption reaction process," RSC Adv., vol. 6, no. 29, pp. 24290–24298, Mar. 2016,
- [42] D. Antosoly, S. Ilangovan, M. Suganya, S. Balamurugan, and A. R. Balu, "Optical and magnetic properties of CdO thin films doped with Ba²⁺ (cation) ions," Mater. Res. Innov., vol. 22, no. 4, pp. 237–241, Jun. 2018,
- [43] T. Gnanasekar et al., "Fabrication of Er, Tb doped CuO thin films using nebulizer spray pyrolysis technique for photosensing applications," Opt. Mater. (Amst)., vol. 123, p. 111954, Jan. 2022,
- [44] N. Dogru, S. Gurakar, T. Serin, and A. Yildiz, "Comparative structure, optical and electrical characteristics of sol-gel-deposited In-, Ga-, and Sn-doped CuO thin films," Materialia, vol. 32, p. 101970, Dec. 2023,
- [45] M. Shaban, R. Saad, and A. M. El Sayed, "Influence of chromium and lanthanum incorporation on the optical properties, catalytic activity, and stability of IrO_x nanostructured films for hydrogen generation," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 48, no. 38, pp. 14255–14270, May 2023,
- [46] M. Shaban, A. Almohammed, R. Saad, and A. M. El Sayed, "Design of SnO₂:Ni, Ir Nanoparticulate Photoelectrodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting," Nanomaterials, vol. 12, no. 3, p. 453, Feb. 2022,
- [47] A. S. Altowyan, M. Shaban, K. Abdelkarem, and A. M. El Sayed, "The Impact of Co Doping and Annealing Temperature on the Electrochemical Performance and Structural Characteristics of SnO₂ Nanoparticulate Photoanodes," Materials (Basel)., vol. 15, no. 19, 2022,
- [48] S. Muthukumar and R. Gopalakrishnan, "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method," 2012
- [49] A. Yildiz, Horzum, N. Serin, and T. Serin, "Hopping conduction in In-doped CuO thin films," Appl Surf. Sci., vol. 318, pp. 105–107, 2014,
- [50] J. Jayaprakash, N. Srinivasan, P. Chandrasekaran, and E. K. Girija, "Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method," 2014,
- [51] N. FB *et al.*, "Synthesis, characterization of (Fe, Sn) doped and co-doped Copper oxide NPs and evaluation of their antibacterial activities," Dec. 2023,
- [52] J. K. Sharma, M. S. Akhtar, S. Ameen, P. Srivastava, and G. Singh, "Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 321–325, May 2015,
- [53] M. Basu, A. K. Sinha, M. Pradhan, S. Sarkar, Y. Negishi, and T. Pal, "Fabrication and functionalization of CuO for tuning superhydrophobic thin film and cotton wool," J. Phys. Chem. C, vol. 115, no. 43, pp. 20953–20963, Nov. 2011,
- [54] M. S. Alqahtani, N. M. A. Hadia, and S. H. Mohamed, "Effect of oxidation time on structural, optical and electrical properties of mixed copper oxides nanocrystallites," 2018,
- [55] R. Saad et al., "Enhanced CO₂ gas sensing at room temperature using Ag-plated Na-doped CuO thin films synthesized by successive ionic layer adsorption and reaction technique," Surfaces and Interfaces, vol. 44, no. December 2023, p. 103789, 2024, doi: 10.1016/j.surfin.2023.103789.
- [56] R. Ramarajan, M. Kovendhan, K. Thangaraju, and D. P. Joseph, "Indium-free large area Nb-doped SnO₂ thin film as an alternative transparent conducting electrode," 2020,

- [57] I. Ahmad et al., “Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, no. November 2022, p. 102830, 2023,
- [58] E. Burstein, “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb,” *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, p. 632, Feb. 1954,
- [59] A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, Q. M. Al-Bataineh, and M. A. Al-Naafa, “Optical and structural investigations of dip-synthesized boron-doped ZnO-seeded platforms for ZnO nanostructures,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 6, pp. 1–13, Jun. 2018,
- [60] M. Nesa, M. Sharmin, K. S. Hossain, and A. H. Bhuiyan, “Structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited zinc doped copper oxide thin films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 17, pp. 12523–12534, 2017,
- [61] A. A. Ahmad, A. B. Migdadi, A. M. Alsaad, Q. M. Al-Bataineh, and A. Telfah, “Optical, structural, and morphological characterizations of synthesized (Cd–Ni) co-doped ZnO thin films,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 12, pp. 1–12, 2021,
- [62] F. M. Ali and · R M Kershi, “Synthesis and characterization of La 3+ ions incorporated (PVA/PVP) polymer composite films for optoelectronics devices,” vol. 31, pp. 2557–2566, 2020,
- [63] C. Salma and B. H. Rudramadevi, “Structural and photoluminescence properties of a trivalent rare earth Sm ion-doped PVA/PVP blend polymer films,” *Ferroelectr. Lett. Sect.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 30–44, 2022,
- [64] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, and C. Manoharan, “Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 76, pp. 35–46, Feb. 2016,
- [65] A. M. Ahmed, E. M. Abdalla, and M. Shaban, “Simple and Low-Cost Synthesis of Ba-Doped CuO Thin Films for Highly Efficient Solar Generation of Hydrogen,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 41, pp. 22347–22356, Oct. 2020,

L'objectif principal de cette thèse est de se concentrer sur la synthèse et la caractérisation de films minces d'oxyde de cuivre non dopés et dopés, utilisant deux différentes techniques d'élaboration : spray pyrolyse et le sol gel avec différentes concentrations de dopants (Li 0-6%), Ba et Er(7%). Cette recherche vise à étudier les propriétés microstructurales, optiques et électriques des films minces. Plusieurs types de caractérisation ont été réalisés pour analyser les caractéristiques physico-chimiques des films minces : La diffraction des rayons X (DRX), le Raman (sont utilisés pour l'analyse microstructurale, tandis que le MEB-EDX est utilisé pour la morphologie, UV-Visible pour l'analyse optique et la méthode quatre points pour l'étude électrique.

Dans la première partie, Des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) ont été déposés en utilisant la méthode de spray pyrolyse. L'influence du nombre de pulvérisations sur les propriétés des films a été étudiée, ainsi que leurs propriétés structurales. D'après le DRX, les films déposés étaient polycristallins et principalement composés de mono phase CuO le long du plan (002). La spectroscopie Raman confirme la présence d'une phase unique de CuO. Les paramètres du réseau restent principalement constants, à partir de l'UV-Visible et la méthode des quatre points. Nous avons constaté que nos films sont absorbants dans le domaine visible et que la transparence commence dans le domaine du proche infrarouge, avec un gap optique allant de 1,75 à 1,2 eV, ce qui convient à la fabrication de cellules solaires. En outre, les films ont une résistivité électrique comprise entre 3,21 K Ω .cm et 1,7 K Ω .cm.

Dans la 2^{ème} partie, L'analyse DRX a révélé que les films minces de CuO dopé Li synthétisés ont des structures polycristallines pures avec des phases monocliniques. Deux orientations Préférentielles le long de (111) et (-111) sont indiquées. Les études optiques ont montré que la Transmittance des films diminuait avec l'augmentation des concentrations de Li. En outre, le dopage au Li a entraîné une diminution des valeurs du gap optique direct de 1,88 à 1,64 eV.

Dans la 3^{ème} partie des résultats, Des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) dopé Er et Ba ont été déposés en utilisant la technique de sol gel. Nous avons enregistré la présence d'une structure de phase monoclinique pour tous les films (ténorite), qui sont été confirmée par les techniques DRX et FTIR. La taille moyenne des cristallites a été estimée à 10,4, 10,2 et 9 nm pour le CTF-P, le CTF-Ba et le CTF-Er, respectivement, et la rugosité de la surface a augmenté pour le CTF-P, le CTF-Ba et le CTF-Er, respectivement. La valeur de l'énergie de gap est passée de 1,96 à 2,05 et 2,11 eV après l'incorporation du dopage. L'indice de réfraction de l'échantillon pur est plus élevé que celui des autres échantillons. Les images MEB ont montré des granules sphériques étroitement emballés formés à la concentration de dopage de Ba. Les mesures EDS ont confirmé la présence des éléments Cu, Er, Ba et O.

Résumé : L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes de cuivre dopés et non dopés afin de les optimiser pour une large gamme d'applications. Nous nous sommes concentrés sur l'élaboration de films minces en utilisant deux méthodes différentes : Spray pyrolyse et la méthode sol-gel (spin coating).

Notre travail est divisé en trois parties : Dans la première partie, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur (nombre de couches) sur les propriétés physiques des films de CuO en utilisant la méthode de spray pyrolyse, L'étude a confirmé l'existence d'une structure monoclinique avec une seule phase CuO, et l'étude optique a montré que nos films sont absorbants dans le domaine visible, tandis que la transparence commence dans le domaine NIR. La deuxième partie consistait à étudier les propriétés physiques du CuO n dopé et non dopé au lithium par la méthode de la même méthode que la premier partie , où une structure monophasée avec des orientations (111) et (-111) a été confirmée, et les valeurs de la bande interdite pour le gap directe ont diminué avec l'augmentation des concentrations de lithium. Dans la dernière section, nous avons étudié les propriétés physiques de l'oxyde de cuivre dopé au baryum et l'erbium en utilisant la méthode du sol gel en mode spin coating, où nous avons constaté une structure monoclinique avec une seul phase CuO , ce qui a été confirmé par XRD et le FTIR , tandis que la valeur de la bande interdite a augmenté de 1,96 à 2,11 après l'incorporation de Ba et Er. Et pour l'étude morphologiques, nous avons observé une augmentation de la rugosité de surface pour les films dopés par rapport au CuO pur et au CuO dopé avec Ba et Er , respectivement, aussi la taille moyenne des particule des films minces dopé au Er est plus grande que les films dopé au Ba .

Mots clé : TCO : CuO, dopage (Li, Ba, Er), Spray pyrolyse, spin coating, MEB, DRX, propriétés physiques.

Abstract: The aim of our work is to study the structural, optical and electrical properties of doped and undoped copper oxides in order to optimize them for a wide range of applications. We have focused on the production of thin films using two different methods: Spray pyrolysis and the sol-gel method (spin coating). Our work is divided into three parts: In the first part, we studied the effect of thickness (number of layers) on the physical properties of CuO films using the spray pyrolysis method. The study confirmed the existence of a monoclinic structure with a single CuO phase, and the optical study showed that our films are absorbent in the visible range, while transparency begins in the NIR range. The second part consisted in studying the physical properties of lithium-doped and undoped CuO n using the same method as the first part, where a single-phase structure with (111) and (-111) orientations was confirmed, and the band gap values for the direct gap decreased with increasing lithium concentrations. In the final section, we studied the physical properties of barium and erbium-doped copper oxide using the spin-coating mode (sol gel method), where we found a monoclinic structure with a single CuO phase, which was confirmed by XRD and FTIR, while the band gap value increased from 1.96 to 2.11 after the incorporation of Ba and Er. for the morphological study , we observed an increase in surface roughness for doped films compared to pure CuO and CuO doped with Ba and Er , respectively, also the average particle size of Er-doped thin films is larger than Ba-doped films .

Key words: TCO: CuO, doping (Li ,Ba Er), Pyrolysis spray, Spin coating, SEM, DRX, physical properties .