

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



THESE DE DOCTORAT LMD

Présenté par :

Melle. Stambouli Isra

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

Spécialité : Physique Option : Physique des matériaux

**Elaboration, caractérisation des films minces de
 $Cu_2//Cu/Zn/Sn/O$ pour des applications photovoltaïque à
faible coût**

Soutenue le : 09/07/2025

Jury composé de:

Boudjema Bouzid	Pr	Université de Skikda	Président
Daira Radouane	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
Khounfais Kamel	Pr	Université de Skikda	Examineur
Tifouti Aissam	MCA	ENSET Skikda	Examineur

REMERCIEMENTS

ELHAMDOULI 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 DAIRA RADOUANE, PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ 20 AOUT 1955 DE SKIKDA, 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 REMERCIE TRÈS RESPECTUEUSEMENT MONSIEUR BOUDJEMA BOUZID, 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 AISSAM, MCA À L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE D'ENSEIGNEMENT TECHNOLOGIQUE (ENSET SKIKDA), MONSIEUR KHOUNFAIS KAMEL, PROFESSEUR 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

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.

Résumé :

Les films minces d'oxyde de cuivre (CuO) sont largement étudiés en raison de leurs propriétés uniques, y compris le comportement des semi-conducteurs, la bonne activité catalytique et les applications potentielles dans divers dispositifs optoélectroniques tels que les capteurs, les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes. Cette étude étudie les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de CuO dopés au Sn, synthétisés à l'aide d'une méthode simple basée sur la solution. L'analyse par diffraction aux rayons X (XRD) a confirmé que le dopage au Sn n'induisait pas de transitions de phase dans le CuO, les films conservant la structure monoclinique. La taille du cristallite a diminué de 90 nm (non dopé) à 37 nm (dopé au 5 % de Sn). La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que le dopage au Sn influençait la taille et la morphologie des grains, avec une réduction de la taille moyenne des grains observée de 1,2 μm à 0,8 μm à mesure que la concentration en Sn augmentait. La spectroscopie Raman a démontré que les modes vibrationnels caractéristiques du Cu-O (Ag et Bg) sont demeurés cohérents, ce qui indique qu'il n'y a pas de changements significatifs dans la structure cristalline. L'analyse optique a montré une réduction de l'écart-bande des films CuO de 4,03 eV (non dopés) à 1,6 eV (5 % Sn), accompagnée d'un décalage vers le rouge du bord d'absorption, ce qui était attribué à l'introduction d'états de défaut et de modifications structurales. La résistivité électrique a diminué de façon significative avec l'augmentation de la concentration en Sn, passant de 380 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (non dopé) à 156 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (5 % de Sn), ce qui suggère une conductivité accrue due à l'introduction de porteurs libres. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des films minces de CuO dopés au Sn pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les capteurs de gaz et le photovoltaïque, en améliorant les propriétés optiques et électriques sans compromettre l'intégrité structurale.

Mots-clés : Films minces CuO, Dopage au Sn, Pyrolyse par pulvérisation, Bande optique, Conductivité électrique, Nanostructures.

Abstract

Copper oxide (CuO) thin films are widely studied due to their unique properties, including semiconductor behavior, good catalytic activity, and potential applications in various optoelectronic devices such as sensors, photovoltaic cells, and light-emitting diodes. This study investigates the structural, optical, and electrical properties of Sn-doped CuO thin films, synthesized using a simple solution-based method. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that Sn doping did not induce phase transitions in CuO, with the films maintaining the monoclinic structure. The crystallite size decreased from 90 nm (undoped) to 37 nm (5% Sn-doped). Scanning electron microscopy (SEM) revealed that Sn doping influenced grain size and morphology, with a reduction in average grain size observed from 1.2 μm to 0.8 μm as the Sn concentration increased. Raman spectroscopy demonstrated that the characteristic Cu-O vibrational modes (Ag and Bg) remained consistent, indicating no significant changes to the crystal structure. Optical analysis showed a reduction in the bandgap of CuO films from 4.03 eV (undoped) to 1.6 eV (5% Sn), accompanied by a redshift in the absorption edge, which was attributed to the introduction of defect states and structural modifications. The electrical resistivity decreased significantly with increasing Sn concentration, dropping from 380 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (undoped) to 156 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (5% Sn), suggesting enhanced conductivity due to the introduction of free carriers. These findings highlight the potential of Sn-doped CuO thin films for applications in optoelectronic devices, such as gas sensors and photovoltaics, by enhancing both optical and electrical properties without compromising structural integrity.

Keywords: CuO thin films, Sn doping, Spray pyrolysis, Optical bandgap, Electrical conductivity, Nanostructures.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Généralités sur les couches minces et leurs applications	
I. Introduction	5
I.2. Les couches minces	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Le principe de dépôt des couches minces	6
I.2.3. Les étapes de formation d'une couche mince	6
I.2.4. Mécanisme de croissance des couches minces	7
I.2.4.1. La nucléation	7
I.2.4.2. La coalescence	8
I.2.4.3. La croissance	9
I.2.5. Applications des couches minces	11
I.3. Les oxydes conducteurs transparents (TCO)	12
I.3.1. Généralités sur les TCO	12
I.3.2. Applications des TCO	14
I.4. Les semi-conducteurs	15
I.4.1. Définition	15
I.4.2.1. Dopage de type n	16
I.4.2.2. Dopages de type p	16
I.5. Les oxyde de cuivre CuO et Cu ₂ O	17
I.5.1. Généralités	17
I.5.2. Les propriétés de l'oxyde de cuivre	18
I.5.2.1. Cas de CuO	18
I.5.2.1.1. Les propriétés structurales	19
I.5.2.1.2. Les propriétés physique et chimiques de CuO	20
I.5.2.1.3. Les propriétés optiques	21
I.1.2.1.4. Les propriétés électriques	22
I.5.2.2. Cas du Cu ₂ O	24
I.5.2.2.1. Propriétés structurales	24
I.5.2.2.2. Propriétés Physiques	25
I.5.2.2.3. Propriétés Optiques	26
I.5.2.2.4. Propriétés électriques	27

I.5.3. Les application de CuO	28
I.5.3.1. Cellules solaires	28
I.5.3.2. Capteurs de gaz	29
I.5.3.3. Application en Catalyse	31
I.5.3.4. Application dans les micros batteries au lithium	32

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

II.1. Introduction	35
II.2. Technique de dépôt des couches minces	35
II.2.1. Méthodes Physiques	36
II.2.1.1. La pulvérisation cathodique	37
a. Pulvérisation par diode DC	38
b. La pulvérisation par diode RF	38
II.2.1.2. Evaporation thermique	38
II.2.1.3. Ablation laser	39
II.2.2. Méthodes chimiques	41
II.2.2.1. Electrodeposition	41
II.2.2.2. Dépôt en bain chimique (CBD)	42
II.2.2.3. Le sol-gel	43
II.2.2.3.1. Le principe de la technique de sol-gel	43
II.2.2.3.2. Avantages et inconvénients du sol-gel	45
a. Les avantages	45
b. Les inconvénients	46
II.2.2.4. Le spray pyrolyse	46
II.2.2.4.1. Le principe du procédé spray	46
II.2.2.4.2. Les avantages de spray pyrolyse	47
II.2.2.4.3. Paramètres du dépôt	48
II.3. Méthodes de caractérisations	48
II.3.1. Introduction	48
II.3.2. Caractérisation structurale	49
II.3.2.1. Diffraction des rayons X(DRX)	49
II.3.2.1.1. Le principe d'analyse	49
II.3.2.1.2. Déterminations des propriétés structurales	51

II.3.2.1.2.1. Identification des phases	51
II.3.2.1.2.1. Détermination des paramètres cristallins	68
II.3.2.1.2.2. Détermination de la taille des cristallites	52
II.3.2.1.2.3. Détermination des contraintes	52
II.3.2.1.2.4. Le coefficient de texturation	53
II.3.2.2. Spectrométrie Raman	54
II.3.3. Caractérisation morphologique	54
II.3.3.1. Microscopie à balayage (MEB)	56
II.3.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)	56
II.3.4. Caractérisation optique	57
II.3.4.1. Détermination de l'épaisseur par profilométrie	58
II.3.4.2. La spectrométrie UV-Visible	58
II.3.4.3. Détermination le coefficient d'absorption	60
II.3.4.4. Détermination du gap-optique	62
II.3.4.5. Détermination de l'énergie d'Urbach	64
II.3.5. Caractérisation électrique	64
II.3.5.1. la méthode des quatre pointes	64

CHAPITRE III : Procédures expérimentales et résultats

III.1.1. Le dispositif d'élaboration des couches minces	67
III.1.2. Préparation de la solution	68
III.1.3. Préparation de substrat	71
III.1.3.1. Substrat en verre	71
III.1.3.2. Nettoyage de substrat	72
III.1.4. Procédure de dépôt	73
III.2.1. Caractérisations structurales	75
III.2.1.1. Diffraction des rayons X	75
III.2.1.2. Les paramètres de maille	77
III.2.1.3. La taille des grains et la déformation	80
III.2.1.4. Spectroscopie Raman	87
III.2.2. Caractérisations morphologiques	91
III.2.2.1. Le MEB et L'AFM	91
III.2.3. Les caractéristiques optiques	93
III.2.3.1. Les spectres de transmittance	93
III.2.3.2. L'énergie de gap	96

III.2.3.3. Les coefficients d'absorption et d'extinction	100
III.2.4. Les caractéristiques électriques	102
CONCLUSION	113

Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication de couches minces	07
I.2	Schéma de la nucléation des couches minces a : L'arrivée des atomes sur un substrat b : La morphologie du substrat	08
I.3	Un schéma qui représente la coalescence	09
I.4	La croissance des couches minces (a): étape après coalescence. (b) : la croissance	10
I.5	Un schéma qui montre les trois modes de croissance d'une couche mince	11
I.6	Applications des couches minces	12
I.7	Structure des bandes des semi-conducteurs a) type p et b) type n	17
I.8	Oxyde de cuivre (CuO)	19
I.9	Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO	19
I.10	Spectre d'absorption UV-Visible d'un réseau de nanofils de CuO	22
I.11	Poudre de Cu ₂ O	24
I.12	Représentation de la maille cristalline de Cu ₂ O	25
I.13	Valeur de gap de Cu ₂ O sous forme de film obtenue par interaction de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses (hν)	27
I.14	Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO)	29
I.15	Les 10 matériaux les plus utilisés pour les applications de capteurs de gaz dans les publications depuis 2002	30
I.16	Réponse d'un seul capteur de nanofil CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm	31
I.17	Schéma du réacteur d'oxydation catalytique	32
II.1	Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique	35
II.2	Classification des méthodes de dépôt de couches minces.	36
II.3	Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"	37

II.4	Schéma du principe de l'évaporation thermique sous vide	38
II.5	Schéma du principe de dépôt par ablation laser	40
II.6	Schéma d'illustration de la technique d'électrodéposition	42
II.7	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.	43
II.8	Schéma des étapes du dépôt par spin-coating	44
II.9	Schéma des étapes du dépôt par dip-coating.	45
II.10	Schéma de la technique du spray pyrolyse	47
II.11	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	50
II.12	Principe de fonctionnement du diffractomètre	51
II.13	Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β).	53
II.14	le principe de l'effet Raman	55
II.15	Schéma représentatif d'un spectromètre Raman	56
II.16	Schéma du microscope électronique à balayage	57
II.17	Schéma du montage d'un microscope à force atomique	58
II.18	Principe de mesure de l'épaisseur par un profilometre	60
II.19	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS	62
II.20	Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche minces de CuO.	63
II.21	Schéma d'un dispositif quatre pointes	65
III.1	Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse	67
III.2	Montage réel du spray de pyrolyse monté au laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda.	68
III.3	Montage pour la centrifugation de la solution utilisé (montage disponible à l'université de Jijel)	71
III.4	Photographie de la lame de verre.	72
III.5	Un bain à ultrasons	73
III.6	Schéma descriptif de préparation des couches minces de CuO	74
III.7	Diagramme DRX de couches minces de CuO dopées Sn	77
III.8	La variation des paramètres de maille (a, b, et c) des films de CuO non dopé et CuO dopé Sn par spray pyrolyse en fonction de la concentration de Sn	78
III.9	Variation de la taille cristallite et de la microdéformation du CuO pur et dopés Sn	83
III.10	Analyse de déformation par la méthode Williamson-Hall de CuO dopé au Sn et non dopé : a) CuO non dopé, (b) CuO dopé au Sn à 1 %, (c) CuO dopé au Sn à 2 %, (d) CuO dopé au Sn à 3 %, (e) CuO dopé au Sn à 4 %, et (f) CuO dopé au Sn à 5 %.	85
III.11	Diffractomètre de rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE	86

III.12	Spectres Raman de couches minces de CuO pur et de CuO dopé Sn en fonction de la teneur en Sn : (a) : Spectres Raman dans la gamme de 100-1100 cm^{-1} , montrant les modes vibrationnels globaux des films minces de CuO pur et dopé au Sn. (b) : Vue agrandie du décalage Raman dans la gamme de 200-400 cm^{-1} , mettant en évidence les pics spécifiques correspondant aux modes vibrationnels du dopage Sn sur ces modes	90
III.13	Spectroscopie Raman utilisé de marque Horiba Jobin Yvon	91
III.14	Analyse de la morphologie de surface 2D et 3D de (a, b) CuO pur et (c, d) CuO dopé au Sn à 5% à l'aide d'imagerie SEM et AFM	92
III.15	Image réelle du spectrophotomètre UV-visible Shimatzu 1700 au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda	93
III.16	Spectres de transmittance UV-visible de films CuO élaborés à 350 °C par spray pyrolyse en fonction de la concentration en Sn : (a) Spectres de transmittance dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm, montrant le comportement optique global des films CuO purs et dopés au Sn. (b) Vue agrandie des spectres de transmittance dans la gamme de longueurs d'onde de 300-400 nm, mettant en évidence les changements spécifiques dans la région UV dus au dopage Sn	96
III.17	Effet du dopage Sn sur les propriétés optiques des films minces de CuO. (a) CuO, (b) CuO dopé Sn à 1 %, (c) CuO dopé Sn à 2 %, (d) CuO dopé Sn à 3 %, (e) CuO dopé Sn à 4 %, et (f) CuO dopé Sn à 5 %. (g) Energie de bande interdite (E_g) en fonction de la concentration en Sn en %.	100
III.18	Analyse des propriétés optiques des nanostructures de CuO dopées au Sn en fonction de la teneur en Sn: (a) Coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde, montrant la variation de l'absorption de la lumière avec l'augmentation de la concentration de dopage au Sn. (b) Coefficient d'extinction (K) en fonction de la longueur d'onde, illustrant les changements dans l'atténuation de la lumière dus au dopage Sn dans les nanostructures de CuO	102
III.19	Image réelle de Keithley 2400 au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda	103
III.20	Variation de la résistivité de couches de CuO pur et dopé au Sn développés à 350° C par spray pyrolyse en fonction de la concentration en Sn	105

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Les propriétés structurales de CuO	20
I.2	Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre(CuO)	21
I.3	Propriétés électriques de couche mince de CuO déposés par divers procédés de dépôt	23
I.4	Les propriétés cristallographiques de Cu ₂ O	25
I.5	Propriétés physiques de Cu ₂ O	26
III.1	Quelques propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés	69
III.2	Masses et concentrations de chlorure d'étain pour les différents dopages	70
III.3	Les paramètres de dépôt de nos couches minces CuO	74
III.4	Taille des cristallites et paramètres de réseau des couches minces d'oxyde de cuivre non dopé et dopé en fonction de dopage de Sn (%).	86

Introduction

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les nanomatériaux et les nanodispositifs sont les aspects les plus importants de la nanotechnologie, avec un avenir prometteur d'applications réelles pour servir et surveiller l'environnement de l'humanité. Ces matériaux de nanostructure sont connus pour tirer des avantages réels des oxydes métalliques semi-conducteurs (TCO). Ces matériaux ont des propriétés intéressantes telles que la stabilité chimique, l'activité électrochimique et la facilité de synthèse. Les semi-conducteurs à base d'oxyde de métal sont la condition pour le développement de matériaux divers et intelligents. Ces TCO ont suscité beaucoup d'intérêt non seulement pour la recherche scientifique de base, mais aussi pour diverses applications pratiques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes.

Parmi tous ces oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre (CuO) a pris une longueur d'avance dans les domaines les plus actifs des applications technologiques. Ce matériau montre une grande attention dans différents domaines pour améliorer de nouvelles méthodes faciles, peu coûteuses et efficaces pour la recherche scientifique et les industries en raison de sa gamme appropriée d'applications. En outre, l'oxyde de cuivre CuO a été un sujet brûlant dans les études de progrès en raison de ses propriétés intéressantes en tant que semi-conducteur type p avec un écart optique direct égal à 1,2 eV, simplicité de préparation, abondante dans la nature, faible coût et non toxique. Ce matériau est considéré aujourd'hui comme l'un des plus utilisés en photovoltaïque pour la fabrication de cellules solaires, son absorption solaire élevée, ses faibles émissions thermiques, ses bonnes propriétés électriques et sa forte concentration en porteurs. Ce matériau est également prometteur en tant que matériau d'électrode pour la prochaine génération de batteries au lithium rechargeables en raison de sa capacité théorique élevée, de sa sécurité et de son respect de l'environnement. Il est également largement

considéré pour les applications de capteurs de gaz. Ainsi, on s'attend à ce que les applications de CuO augmentent rapidement en raison de sa phase cristalline unique de haute qualité. Par conséquent, ce matériau a été étudié pour être considéré comme un futur matériau, étant donné ses propriétés encourageantes dans diverses autres applications, y compris les matériaux énergétiques, les supercondensateurs, le stockage magnétique, les émissions de champ, les photo-détecteurs, les spintroniques et les supraconducteurs à haute TC, la photocatalyse, les nanofluides et les applications de transfert thermique, les biocapteurs, les activités anticancéreuses et antimicrobiennes et l'élimination des polluants inorganiques. Sur la base de ces considérations, les nanostructures CuO ont également des propriétés magnétiques plus attrayantes.

Expérimentalement, des films minces de CuO ont été préparés en utilisant diverses techniques chimiques et physiques, y compris le revêtement par centrifugation, le revêtement d'immersion, le sol gel, SILAR, la pulvérisation, l'évaporation thermique, l'ablation au laser, la galvanoplastie, le dépôt chimique en phase vapeur et la pyrolyse. La pyrolyse par pulvérisation a attiré plusieurs recherches en raison de sa simplicité, de son coût et de son efficacité. La méthode de pulvérisation conduit à la formation de films de bonne qualité. En fait, la préparation de films minces CuO avec cette technique montre d'excellents résultats par rapport à d'autres techniques.

L'objectif de cette thèse est de préparer des couches minces d'oxyde de cuivre avec dopage en étain par pulvérisation en mode discontinu en variant le pourcentage de dopage. Nous nous efforçons d'optimiser le taux de dopage approprié afin d'obtenir des films CuO de bonne qualité. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution des propriétés électriques et optiques avec l'élévation du taux de dopage afin de comprendre l'effet de ce paramètre sur les propriétés de ce matériau afin d'optimiser leurs performances pour leurs utilisations dans le domaine technologique des dispositifs tels que les cellules solaires.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres comme suit :

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

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de développement des couches selon le procédé physique (PVD) et chimique (CVD). Ainsi des techniques de caractérisation telles que : DRX, spectroscopie Raman, technique à quatre points et spectroscopie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'évolution des propriétés structurales, électriques et optiques des films minces d'oxyde de cuivre CuO avec l'augmentation du pourcentage de dopage par Sn, ces films sont déposés sur un substrat en verre chauffé à 350 °C par la méthode de pulvérisation en mode discontinu à l'aide de la solution de chlorure de cuivre 0,1 M et comme source de dopant nous avons utilisé du chlorure d'étain.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces et leurs applications

CHAPITRE I

Généralités et état de l'art

Ce chapitre est consacré à une vue d'ensemble sur le CuO, à ses propriétés structurelles, optiques et électriques, ainsi qu'à quelques applications technologiques du CuO.

I.1. Introduction :

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Les matériaux en couches minces sont devenus les éléments clés des avancées technologiques enregistrées et ce grâce à leur employabilité dans pratiquement tous les secteurs. Aujourd'hui, les couches minces sont élaborées en majorité par déposition [1].

Le présent chapitre expose les résultats d'une large recherche bibliographique, il est structuré en trois parties. La première partie est consacrée à la description des couches minces (définition, le principe d'une couche mince et leurs applications...etc). Et dans la deuxième partie nous exposerons quelques données générales sur les oxydes conducteurs transparents. Tandis que dans la troisième partie, nous présentons quelques rappels sur les propriétés d'oxyde de cuivre (structure cristallographique, propriétés optiques et électroniques). A la fin, nous résumerons les principales applications technologiques des couches minces de CuO.

I.2. Les couches minces :

I.2.1. Définition :

Une couche mince est un film fin dont l'une des dimensions en général l'épaisseur a été fortement réduite allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Elle se dépose sur d'autres matériaux appelés substrats lesquels sont choisis selon les exigences du dépôt et qui peuvent être dans la plupart du temps du verre, quartz, silicium et aluminium. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette structure notamment sa faible épaisseur [2]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces).

I.2.2. Le principe de dépôt des couches minces :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant.

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van des Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

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

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

C- gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

I.2.3. Les étapes de formation d'une couche mince :

Tous les procédés de dépôt de couches minces, se déroulent selon les trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.
- L'analyse de des films obtenus.

Les différents procédés de dépôt de couches minces, sont illustrés dans la Figure I.1 suivante :

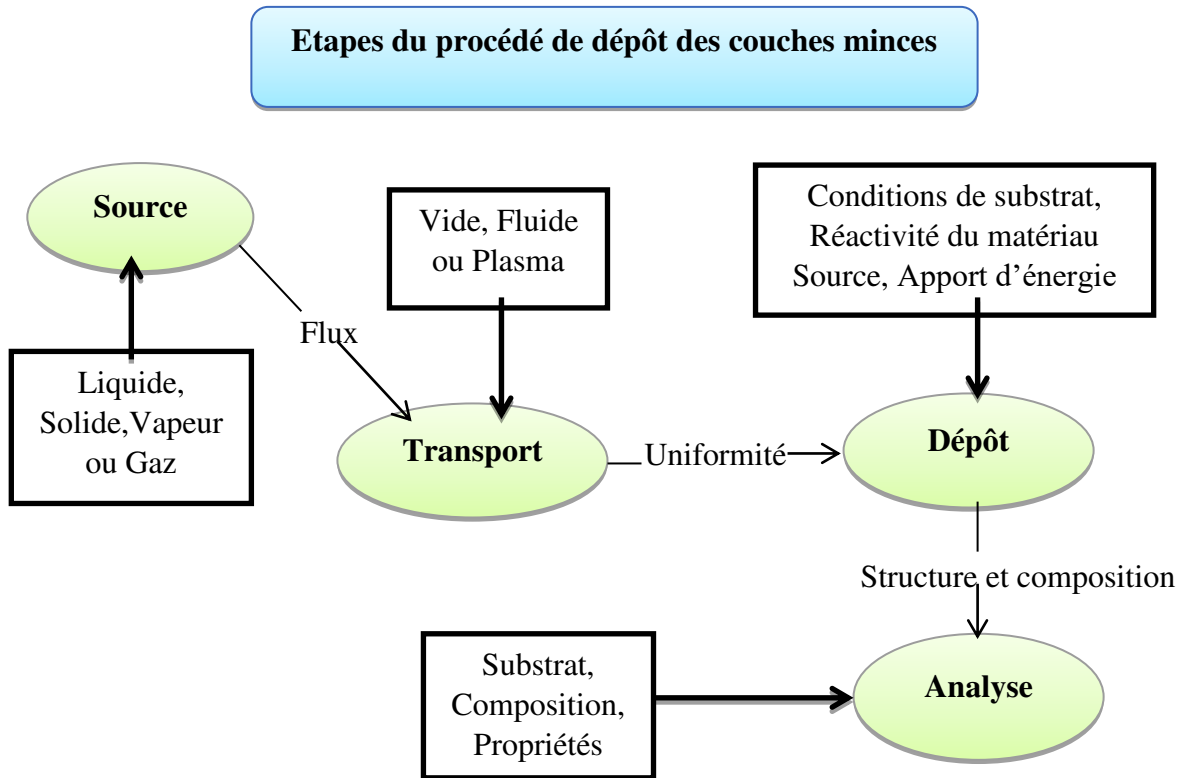


Figure I.1 : Carte conceptuelle représentant les étapes du procédé de fabrication de couches minces [3].

I.2.4. Mécanisme de croissance des couches minces :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation de coalescence et de croissance [4].

I.2.4.1. La nucléation :

En arrivant sur le substrat, les espèces n'ont pratiquement plus de composantes de vitesse normales à la surface du substrat et sont adsorbées par cette dernière. Les espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat et se déplacent donc sur sa surface. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

L'étape de la nucléation est montrée sur la Figure I.2.

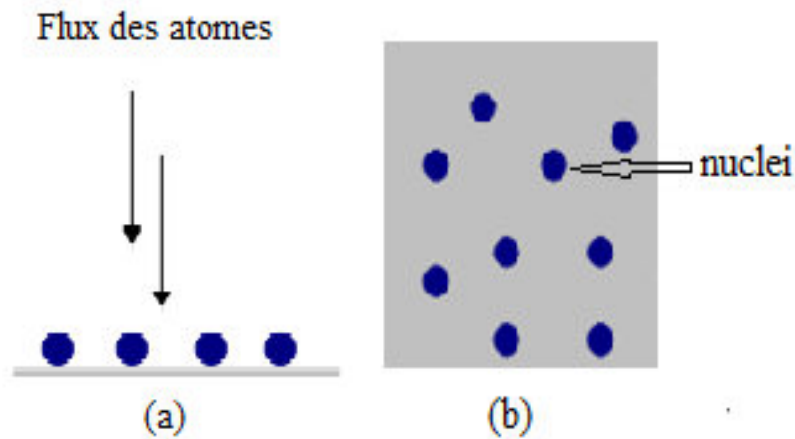


Figure I.2 : Schéma de la nucléation des couches minces [5].

a : L'arrivée des atomes sur un substrat.

b : La morphologie du substrat.

I.2.4.2. La coalescence :

Une première étape de coalescence correspondant à la croissance des îlots stables par absorption des plus petites par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [6].

La Figure I.3 représente la phase de la coalescence.

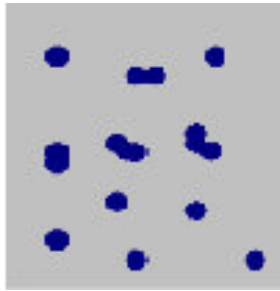


Figure I.3 : Un schéma qui représente la coalescence [5].

I.2.4.3. La croissance :

La croissance se produit soit par diffusion des particules, soit par coalescence. Dans le cas de la diffusion, des monomères en solution interagissent avec les particules solides pour former une plus grosse particule, alors que dans la coalescence des noyaux fusionnent en une plus grosse particule [7].

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [8].

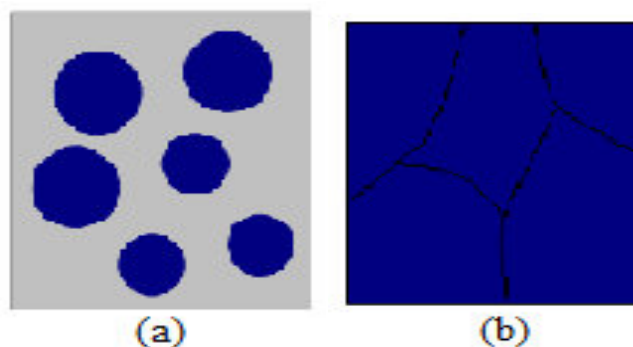


Figure I.4. La croissance des couches minces [5].

(a): étape après coalescence. (b) : la croissance

Les étapes de nucléation et de croissance d'îlots, peuvent être décrites selon trois modes connus sous :

➤ **La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :**

Dans ce mode de croissance les adatoms se regroupant, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat. Ces adatoms vont se fixer et créer une croissance perpendiculaire à la couche, ce qui conduit à la formation d'une nouvelle couche avant que la précédente ne soit complète, et par la suite, on assistera à la croissance de plusieurs couches simultanément. Les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D, et au bout d'un temps assez court, la surface de la couche devient rugueuse. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

➤ **La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :**

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître (îles), Une forte mobilité des atomes en surface, équivaut à une large diffusion, et par conséquent, les germes peuvent aller plus loin pour s'incorporer aux bordures des îlots. On a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour permettre une excellente croissance de films (former une couche, puis une croissance couche par couche 2D).

➤ **La croissance mixte (mode 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 n . 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.

La Figure I.5 représente les trois types de formation d'une couche mince.

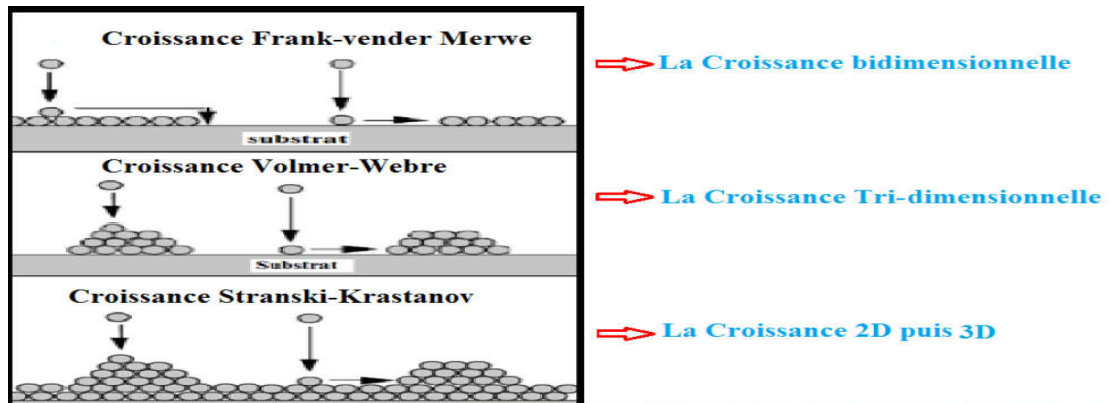


Figure I.5 : Un schéma qui montre Les trois modes de croissance d'une couche mince.

I.2.5. Applications des couches minces :

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [9] et antireflets [10], l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices.

Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis microélectroniques.

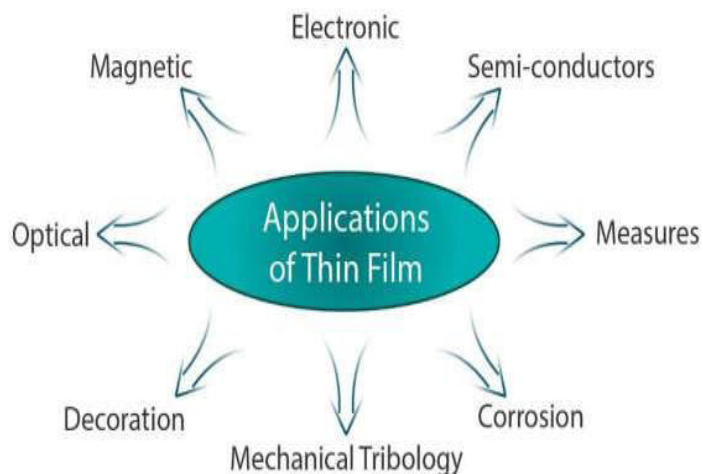


Figure I.6 : Applications des couches minces [11].

Les couches minces seront employées en électronique pour les interconnexions entre différents dispositifs éloignés d'une puce, par exemple. Nous utiliserons pour cela de fines couches d'aluminium, d'or ou de cuivre, car ce sont de bons conducteurs et relativement peu coûteux. Les couches minces peuvent également être utilisées dans les têtes de lecture de disque dur. Ensuite, des films minces magnétiques sont utilisés.

Les couches minces seront utilisées dans l'optique pour créer des films anti-reflet, des verres, des pare-brise automobiles et même des films réfléchissants. De même, des couches minces peuvent être utilisées pour créer des surfaces anti-corrosion, des surfaces qui permettent aux matériaux sur lesquels elles sont posées de durcir, ou encore des surfaces décoratives.

I.3. Les oxydes conducteurs transparents (TCO) :

I.3.1. Généralités sur les TCO :

Les oxydes qui sont à la fois transparents et semi-conducteurs avec une grande conductivité électrique (TCO: Transparent Conductive Oxide) sont très attrayants et d'un grand intérêt à cause de leurs applications diverses, on les trouve pratiquement dans les applications optiques, optoélectroniques, photoniques, etc. Ils sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simple, binaire et plus récemment multiples. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

été utilisées telles que le jet pyrolyse, la pulvérisation, l'évaporation, l'épitanie à faisceau moléculaire, et l'ablation laser [12, 13].

En 1907 [14], le scientifique allemand Karl Baedeker a découvert un matériau transparent et conducteur, en déposant des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse. Cependant, les vraies avancées dans le domaine des TCOs ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 [15], et le dopage de cet oxyde avec du Chlore ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [16] et du Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [17] respectivement en 1947 et 1951. Aussi en 1951 [18] le scientifique John M. Mochela découvre le dopage de l'oxyde d'indium avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), connus sous le nom d'ITO.

Les décennies suivantes ont vu des études et des développements des TCO à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) pour la première fois en 1971 [19].

À l'heure actuelle, le meilleur candidat proposé est le ZnO (non dopé et dopé), à cause de sa faible résistivité (de l'ordre de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ au moins), son faible coût, et son non toxicité.

Le TCO est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. Cependant entre les semi-conducteurs, il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents avec un gap d'énergie large au minimum supérieure à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm, peuvent devenir conducteurs (de types n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Ce qui. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur.

Un excellent TCO qui est la plus adoptée, est défini par une forte conductivité électrique (environ $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ce qui les classent parmi les semi-métaux) combinée avec une faible

absorption dans le visible (transparence optique supérieure à 80%). En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée.

Malgré les recherches intensives menées durant les dernières années dans le but d'améliorer la conductivité électrique des matériaux OTCs, il est toujours nécessaire de réaliser des OTCs avec de meilleures performances afin de répondre aux exigences des nouveaux dispositifs optoélectroniques. Les recherches sur les OTCs ne se limitent pas aux améliorations de leurs propriétés physiques, mais s'étendent à la réduction du coût de fabrication, la température de dépôt ainsi qu'à l'exploration de nouveaux substrats.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité Q , mais, pour chaque matériau on utilise dans le domaine correspondant d'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental en ce qui concerne l'injection des porteurs). Tous ces paramètres jouent un rôle clé dans le choix des TCO [20].

I.3.2. Applications des TCO :

Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) sont des matériaux très utilisés dans plusieurs domaines des composants. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous [21]:

- ✓ Les afficheurs à cristaux liquides.
- ✓ Les fenêtres antigel.
- ✓ Les réseaux de satellites.
- ✓ Les écrans plats.
- ✓ Les fenêtres réfléchissant la chaleur (Bâtiments, fours, ...).
- ✓ Les boucliers électromagnétiques.
- ✓ Les cellules solaires.
- ✓ les capteurs à gaz.
- ✓ Les capteurs d'ondes acoustiques

- ✓ Les systèmes piézoélectriques.

I.4. Les semi-conducteurs:

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classifiés en trois catégories ; conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

Les conducteurs ont la plus haute conductivité avec une valeur de $10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$. Quant aux isolants, ils ont la plus basse conductivité électrique $10^{-10} (\Omega\text{m})^{-1}$. Les semi-conducteurs possèdent une conductivité électrique variant de 10^{-6} et $10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$ [22].

I.4.1. Définition :

Le semi-conducteur est un matériau qui peut être soit un conducteur ou un isolant électrique en fonction de la température et de la tension d'excitation. Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Deux bandes d'énergie sont à distinguer dans un atome et qui ont un rôle particulier :

- **La bande de valence :** c'est la dernière bande d'énergie, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes. Ils interagissent avec les atomes voisins pour rendre la structure stable.
- **La bande de conduction :** c'est la bande d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande de valence, mais qui n'est pas remplie. Cette bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

L'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée gap, bande interdite. Cette bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt.

I.4.2. Dopage :

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charges au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n. Cependant, il y a deux types de dopage :

I.4.2.1. Dopage de type n :

Les dopants de type N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés. Dans le semi-conducteur type n, les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont porteurs minoritaires.

I.4.2.2. Dopages de type p :

Les dopants de type P, ou accepteurs sont des éléments ou des composés ayant trois au moins d'électrons de valence et acceptent des électrons. Dans le semi-conducteur type p, les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons sont porteurs minoritaires.

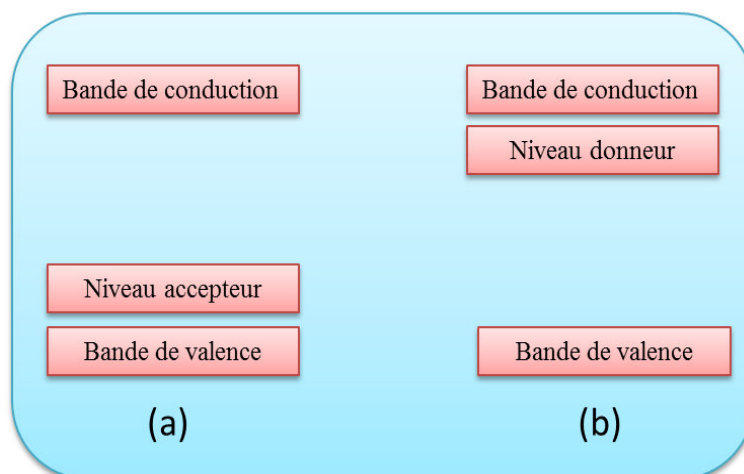


Figure I.7. Structure des bandes des semi-conducteurs a) type p et b) type n [22].

I.5. Les oxyde de cuivre CuO et Cu₂O :

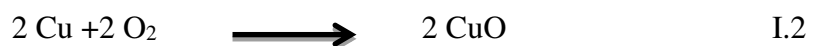
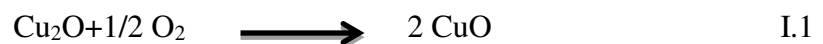
I.5.1. Généralités :

L'oxyde de cuivre (II) est également connu sous le nom d'oxyde cuivrique ou de ténorite, est un semi-conducteur a d'abord été étudié dans les années 1920. Les couches minces de CuO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

Le cuivre est un élément chimique dont le symbole est "Cu". Il s'oxyde en deux phases stables bien connus à savoir l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde cuivrique ou l'oxyde de cuivre (CuO) [23]. Ces deux oxydes ont des propriétés physiques et électriques différentes, des couleurs différentes et des structures différentes. Et aussi les deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite (1.2 eV) [24], (2.09 eV) pour le CuO et Cu₂O respectivement et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs domaine.

Le CuO a attiré une attention particulière parce que c'est le membre le plus simple de la famille des composés de cuivre et présente une gamme de propriétés physiques potentiellement utiles, telles que la supraconductivité à haute température, les effets de corrélation électronique, et la dynamique de spin.

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu facilement en chauffant de l'oxyde cuivreux (Cu₂O) ou du cuivre dans l'air à 1273-1373 K presque, l'oxyde cuivrique est formé comme suit:



L'oxyde cuivreux (Cu₂O) est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certain lubrifiants comme agent antisalissure pour les peintures marines.

Des applications ont été envisagées en cellules solaires [25], supraconducteurs, catalyseurs [26,27], détecteur de gaz [28], système de stockage magnétique [29].

I.5.2. Les propriétés de l'oxyde de cuivre :

I.5.2.1. Cas de CuO :

CuO est un matériau semi-conducteur de type p, de formule chimique CuO. Il est de nature abondante, et non toxique. Il s'agit d'un solide noir à structure ionique fondant vers 1200°C en dégageant un peu d'oxygène [30].



Figure I.8. Oxyde de cuivre (CuO).

I.5.2.1.1. Les propriétés structurales :

L'oxyde de cuivre (II) (CuO) présente une structure cristalline monoclinique appartenant au groupe d'espace $C2/c$. Dans cette structure, chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes d'oxygène, formant un environnement coordonné où les atomes de cuivre sont situés au centre d'un rectangle formé par les atomes d'oxygène (Figure I.9). Inversement, chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de cuivre, se trouvant au centre d'un tétraèdre déformé de cuivre. Cette disposition crée une structure complexe où les interactions Cu-O jouent un rôle

crucial dans la stabilité et les propriétés physiques du matériau. Les paramètres de maille et d'autres propriétés cristallographie sont définis dans le tableau I.1.

La structure cristalline originale de CuO a été déterminée pour la première fois par Tunnel en 1933, puis étudié en cristal par des méthodes des rayons X en 1970 [31].

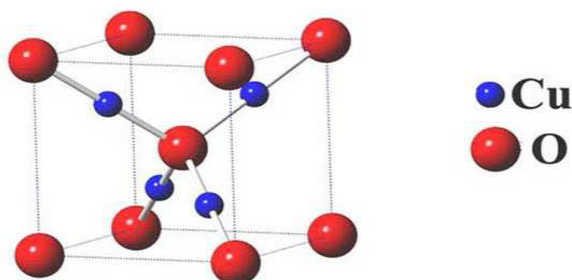


Figure I.9. Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

Tableau I.1: Les propriétés structurales de CuO [32].

Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille	$a=4.6837\text{Å}^0$ $b=3.4226\text{Å}^0$ $c=5.1288\text{Å}^0$ $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
Volume cellulaire	81.08Å^03
Contenu cellulaire	4[CuO]
Masse moléculaire	79.57 g/mol

Distance	
Cu-Cu	1.96 Å
O-O	2.62 Å
Cu-Cu	2.90 Å

I.5.2.1.2. Les propriétés physique et chimiques de CuO :

Quelques propriétés physiques et chimiques de CuO sont représentées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre(CuO).

Nom chimique	Oxyde cuprique Oxyde du cuivre II
La formule moléculaire	CuO
La masse moléculaire	79.55 g/mol
L'apparence	Poudre noir
Densité ρ	6,32 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point de fusion	1134 °C
Point d'ébullition	2000 °C
Permittivité diélectrique relative	12

I.5.2.1.3. Les propriétés optiques :

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) possède des propriétés optiques très intéressantes du point de vue optoélectronique. Le CuO est matériau un semi-conducteur possède une bande interdite compris souvent entre 1.2 et 2.1 eV [33] à l'état massif, mais pouvant aller jusqu'à 4.08 eV en fonction de sa méthode de préparation [34, 35]. Son indice de réfraction varie entre 1.5 et 3,5 [36]. L'indice de réfraction est une mesure de la vitesse à laquelle la lumière se déplace à travers un matériau comparé à la vitesse de la lumière dans le vide. Plus l'indice de réfraction est supérieur, plus la lumière se déplace lentement dans le matériau.". De plus les films minces CuO ont une transparence dans la région visible comprise entre 0 et 80%.

De nombreuses études notamment théoriques et expérimentales ont rapporté que l'analyse des caractéristiques optiques d'oxyde de cuivre dans la région du visible fournissait des informations sur là l'absorption de ce matériau. La Figure I.10 montre le spectre d'absorbance de l'oxyde de Cuivre.

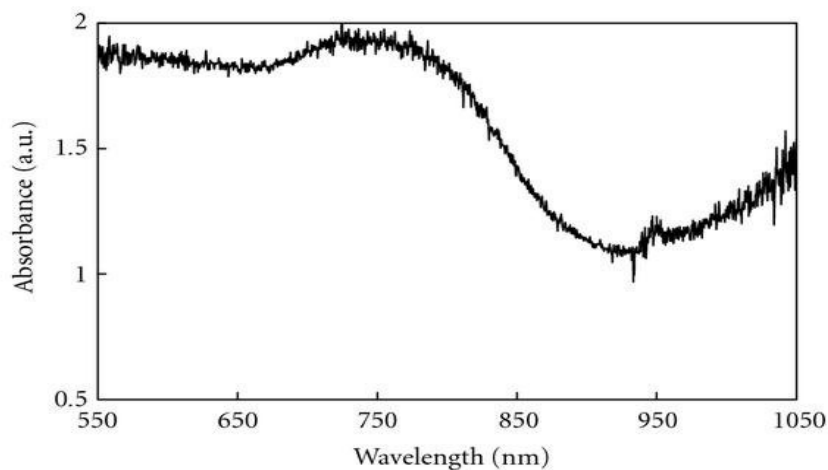


Figure I.10 : Spectre d'absorption d'un réseau de nanofils de CuO [37].

I.1.2.1.4. Les propriétés électriques :

Dans un semi-conducteur la propriété la plus importante est sa structure de bande, car elle permet de déterminer d'autres caractéristiques importantes, telles que l'énergie de gap et les

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

masses efficaces pour les électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et de nombreux autres phénomènes [38]. L'oxyde de cuivre II est un semi-conducteur intrinsèquement de type p présente généralement une faible conductivité. Cette conductivité varie en fonction de la technique d'élaboration ainsi que des paramètres de dépôt. Pour les semi-conducteurs de type p, les porteurs de charge sont basés sur une concentration considérable des trous libres présente dans leurs bandes de valence (BV) sont largement acceptés. Les propriétés électriques du CuO pur sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants, comme les lacunes de cuivre et / ou d'oxygène.

La résistivité électrique est un paramètre déterminant dans les propriétés électriques. Ces valeurs sont très dépendent fortement de la méthode d'élaboration, des paramètres de préparation et tout particulièrement de la température de dépôt ou du traitement thermique (le recuit), ainsi que du taux et du type de dopant utilisé. La résistivité augmente avec l'épaisseur et la température de dépôt en raison de la croissance de grains irréguliers qui contribue à une dispersion des porteurs de charge [39, 28]. Ohya et al [40] ont observé une grande différence de conductivité entre des couches minces de CuO brutes élaborés par voie sol gel et les mêmes couches frittées à différentes températures (entre 300 °C et 700 °C). Les valeurs de la conductivité passent de 10^{-7} à 10^{-5} S/cm respectivement.

Le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs des grandeurs électriques de CuO synthétisé par différentes techniques.

Tableau I.3. Propriétés électriques de couche mince de CuO déposés par divers procédés de dépôt.

Technique de Dépôt	Paramètres	Conductivité électrique ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Références
Pulvérisation cathodique RF	Pourcentage d'oxygène (%)	0.001×10^3	

	10 20 30 40 50	0.130×10^3 0.700×10^3 1×10^3 2.500×10^3	[41]
Sol-gel	Température de recuit 400-650 °C	127-371	[42]
Spray pyrolyse	Concentration des précurseurs 0.15 M 0.20 M	1.56×10^4 2.57×10^3	[43]
Evaporation thermique	Température de recuit 300 °C 400 °C 500 °C 550 °C	2.7×10^5 2×10^5 6.8×10^4 4.8×10^4	[44]

I.5.2.2. Cas du Cu₂O :

La cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des Semi-conducteurs. Ce matériau de formule chimique Cu₂O, est un composé de couleur rouge-brun (Figure I.11) existe naturellement sous forme de minerai : la cuprite.



Figure I.11. Poudre de Cu_2O .

I.5.2.2.1. Propriétés structurales :

L'oxyde de cuivre I ou cuprite (Cu_2O) se cristallise dans un réseau de Bravais cubique (Figure I.12), dans le groupe d'espace $Pn\bar{3}m$ avec une constante de réseau $a= 4.27 \text{ \AA}$, et ces matériaux conviennent pour les applications photovoltaïques. Le Cu_2O présente les avantages d'un faible coût et d'une haute disponibilité [45].

Dans cette structure, chaque atome de cuivre est lié à deux atomes d'oxygène tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre [46].

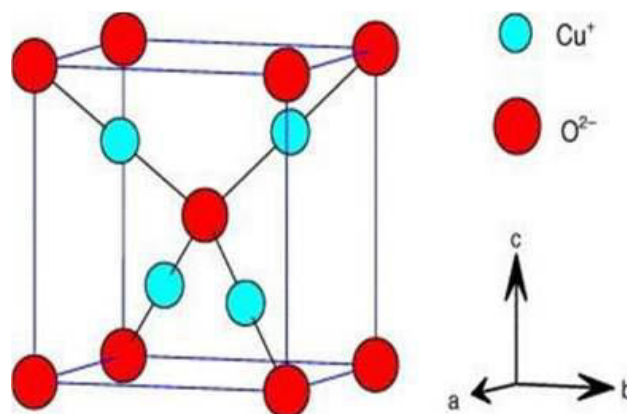


Figure I.12: Représentation de la maille cristalline de Cu_2O [46].

Les propriétés structurales de Cu_2O sont regroupées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4. Les propriétés cristallographiques de Cu₂O [47].

	Cu ₂ O
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	a=4.2696
Volume (Å ³)	77.83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Z	2

I.5.2.2.2. Propriétés Physiques :

La cuprite est un solide rougeâtre avec une densité de 6 g/cm³, il présente plusieurs avantages tels que la faible toxicité, bonne acceptabilité environnementale et peu coûteuse, abondante et facilement disponible [48]. L'oxyde de cuivreux possède un point de fusion d'environ 1235⁰C et il n'est pas soluble dans l'eau [49].

Quelques propriétés physiques sont résumées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Propriétés physiques de Cu₂O [50].

Propriétés	Valeur
Masse de la bande conduction	0.98 m _e
Masse de la bande de valence	0.58 m _e
Constante diélectrique relative	7.5
Température de fusion	1235 ⁰ C
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å

Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Energie de bande interdite	2.09 eV

I.5.2.2.3. Propriétés Optiques :

Le Cu_2O est un semi-conducteur de conductivité de type p avec une largeur de bande interdite de 2.17 eV. Cette valeur de la bande interdite fait qu'en couche mince, elle permet la transmission de la longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine jaune). La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou entièrement absorbée (en fonction de l'épaisseur de la couche). Il en résulte que les couches minces de Cu_2O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Le gap optique de Cu_2O varie en fonction de la méthode d'élaboration.

Le Cu_2O présente un coefficient d'absorption optique élevée dans la gamme de 2.10^5 - $3.7.10^6 \text{ cm}^{-1}$. Son indice de réfraction a une valeur 2.3 selon la méthode de dépôt [51].

L'oxyde cuivreux est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines.

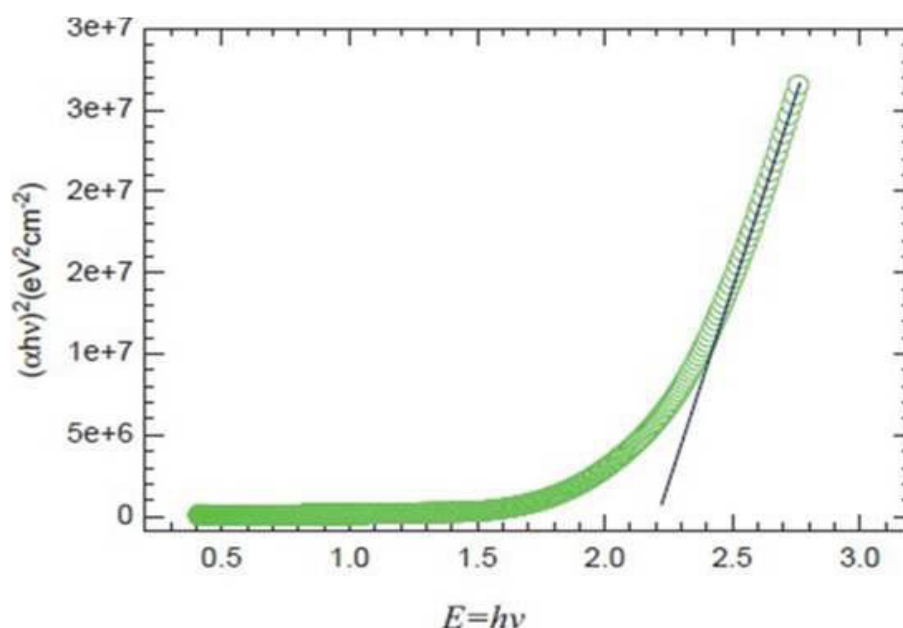


Figure I.13. Valeur de gap de Cu_2O sous forme de film obtenue par interaction de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses $(h\nu)$ [52].

I.5.2.2.4. Propriétés électriques :

Les propriétés de la cuprite et notamment ses caractéristiques électriques ont été abondamment étudiées. La conductivité électrique est souvent expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts donne au Cu_2O une conduction électrique de type p avec une large mobilité des porteurs positifs à température ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sous forme de couche mince [53]. Les propriétés électriques de Cu_2O (la résistivité, la mobilité) peuvent être ajustées en variant la stœchiométrie et la cristallinité de ses films lors de la déposition. Les valeurs de conductivité de Cu_2O varient entre 10^{-6} et 10^{-8} S/cm selon la méthode de préparation des échantillons [54]. La conductivité a été mesurée dans la gamme de température de la conductivité externe. Brattain résume les barres de données, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de concentration des trous dans le Cu_2O [55].

I.5.3. Les application de CuO :

L'oxyde de cuivre I ou cuivrique a reçu un grand intérêt pour la recherche en raison de ses propriétés. Il est utilisé dans un certain nombre de domaines d'activité, pour des applications très variées telles que les cellules solaires [56], condensateurs [57], les capteurs de gaz [58], antimicrobiens matériaux d'anode pour batteries lithium-ion [59] et catalyse [60]. Nous vous proposons à présent certaines de ses applications les plus populaires.

I.5.3.1. Cellules solaires :

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Les cellules solaires sont les meilleurs composants constitués des matériaux semi-conducteurs, elles sont très économiques. L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour libérer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appelée trou. L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. Ces cellules ont la particularité de fournir directement une puissance électrique continue lorsqu'elles sont exposées au rayonnement solaire. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique.

De manière générale, la plupart des oxydes semi-conducteurs utilisés dans les systèmes photovoltaïques sont principalement des oxydes absorbants. Parmi les plus répandus : CuO, SnO₂, ZnO. Les caractéristiques d'oxyde de cuivre en tant qu'un semi-conducteur, et l'un des matériaux candidats qui présentent un coefficient d'absorption optique élevé, une faible émittance thermique et une fabrication à faible coût. En tant que semi-conducteur de type p, avec une bande interdite très proche du gap énergétique idéal pour les cellules solaires. Le CuO est un très prometteur pour une utilisation dans les cellules solaires en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [61].

Les couches minces de CdS, Si, GaAs, ZnO, par exemple, peuvent être déposées sur des substrats par diverses méthodes. L'avantage principal des cellules solaires à couches minces est dû au fait qu'elles sont fabriquées à partir de matériaux et procédés, qui ne reviennent relativement pas très chères. K. Fujimoto et al [62], ont fabriqué une cellule solaire à hétérojonction p-CuO / n-ZnO (Figure I.14): en utilisant un procédé d'électrodéposition, ils ont

trouvé une efficacité solaire de conversion égale à 0.25 %. Ils ont démontré que la couche de CuO améliore l'efficacité des cellules solaires.

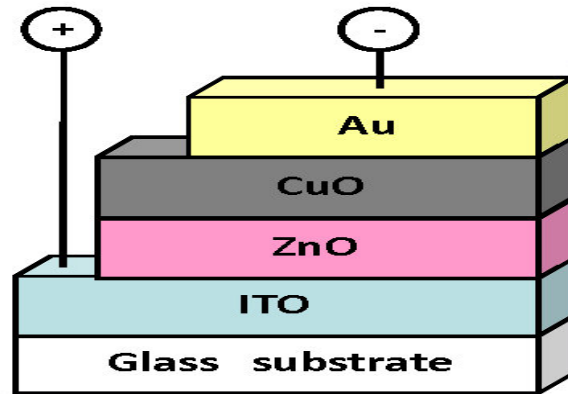


Figure I.14. Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO).

I.5.3.2. Capteurs de gaz :

Un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue son cœur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif de conversion qui permette de traduire réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable. Ce phénomène a été prouvé pour la première fois dans des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en raison des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques uniques de ce matériau. Les couches minces de semi-conducteurs tels que SnO₂, TiO₂, WO₃, MoO₃ et In₂O₃ ont été largement utilisés pour détecter différents gaz toxiques. Parce que la conductivité du semi-conducteur dépend fortement de la présence d'un gaz réducteur (Co, hydrocarbure, H₂, ...), elle augmente lorsque le milieu d'environnement contient plus de gaz toxique. À cet effet, un grand nombre d'appareils a été fabriqué.

L'oxyde de cuivre (CuO) pourrait être un candidat prometteur pour les applications de détection de gaz, il a la caractéristique unique d'être intrinsèquement de type p et est avantageux en raison de son faible coût, de sa grande stabilité, de sa non-toxicité et de sa capacité à transférer des électrons [63]. En raison de l'amélioration de la sensibilité et de la réduction du temps de réponse

et de récupération, une température de fonctionnement appropriée est cruciale pour la capacité de détection de gaz du CuO [64].

Des couches minces de CuO ont été utilisées pour détecter les gaz toxiques, inflammables et polluants: NO₂, CO, H₂, CO₂, NH₃ et H₂S [65]. Jusqu'à présent, la plupart des efforts dans le domaine des capteurs de gaz à oxyde métalliques ont été consacrés aux semi-conducteurs de type n, tandis que les propriétés de détection des semi-conducteurs à oxyde métallique de type p ont rarement été étudiées parmi ces oxydes cuivriques.

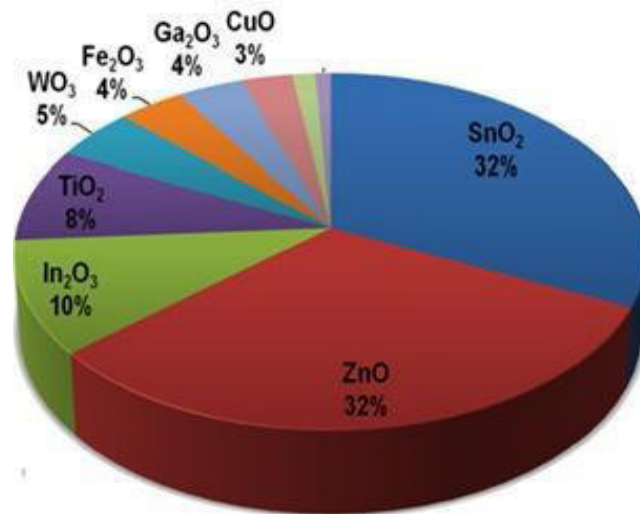


Figure I.15. Les 10 matériaux les plus utilisés pour les applications de capteurs de gaz dans les publications depuis 2002 [66].

Liao et al [28] ont testé les propriétés de détection d'un seul nanofil de CuO synthétisée par l'oxydation thermique. Les nanofils de CuO ont été retirés du substrat par l'émission 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.16)

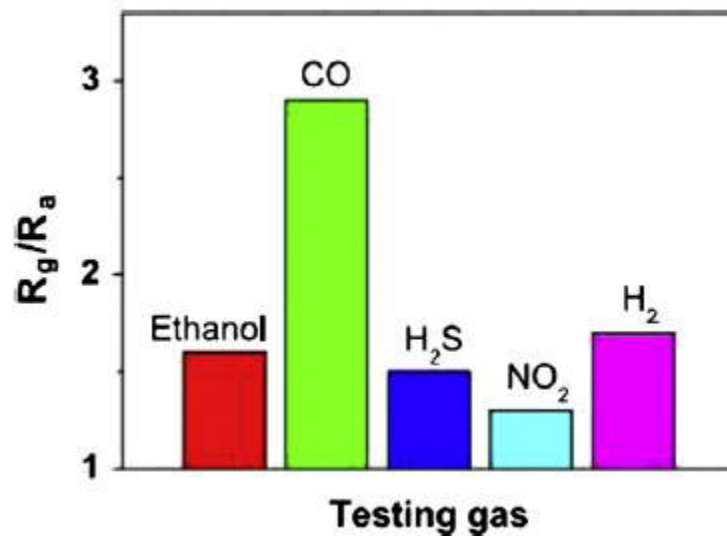


Figure I.16. Réponse d'un seul capteur de nanofilCuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm [28].

I.5.3.3. Application en Catalyse :

Aujourd'hui les applications industrielles de la photocatalyse sont nombreuses telle que la purification de l'air, l'élimination des odeurs, le nettoyage des revêtements de surface..., de ce fait la photocatalyse hétérogène se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale.

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). Donc le terme activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction.

L'oxyde de cuivre (CuO) est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisés dans le domaine de la catalyse environnemental. Les nanostructures de CuO (oxyde de cuivre (II)) présentent une activité catalytique plus élevée par rapport au CuO massif, en raison de leur surface spécifique. Les nanostructures de CuO sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et en remplacement des catalyseurs à base de métaux nobles a cause de leur activité catalytique élevée, la non-toxicité, un faible coût et la disponibilité [67].

Lio et Flytzani-Stephanopoulos ont été parmi les premiers chercheurs à introduire des systèmes catalytiques à base de CuO [68]. En raison de leur efficacité catalytique (Figure I.17) élevée vis-à-vis de diverses réactions chimiques (comme la synthèse du diméthylchlorosilane, les réactions de cycle trou, la dégradation des colorants, etc.) et un coût relativement faible par rapport aux nanoparticules de métaux nobles comme Ag et Au [69].

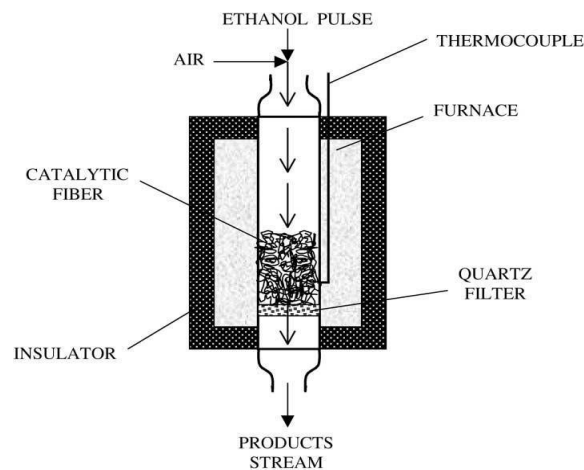


Figure I.17. Schéma du réacteur d'oxydation catalytique [70].

Les nanoparticules de CuO, avec une capacité d'adsorption d'oxygène plus élevée, présentent une activité beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon avec une capacité d'adsorption d'oxygène faible à basse température. Cela implique que l'activité catalytique pour une oxydation complète est directement liée à la quantité d'oxygène adsorbé.

I.5.3.4. Application dans les micros batteries au lithium :

Une micro batterie au lithium est préparée par dépôts successifs du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative, très souvent le lithium métallique.

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Son épaisseur totale, incluant les couches barrières et les couches d'encapsulation, ne dépasse pas une dizaine de microns pour une surface variant du cm^2 à mm^2 . Leur fonctionnement est identique à celui d'un accumulateur au lithium. Les batteries lithium-ion rechargeables sont des candidats prometteurs pour le stockage d'énergie pour diverses applications dans l'électronique mobile, les véhicules électriques (VE) et les véhicules électriques hybrides (VEH) [71]. Le CuO est un matériau prometteur pour les batteries au lithium car ses caractéristiques notables, il possède, une capacité de stockage d'énergie spécifique élevée de 674 mAhg^{-1} , ce qui est beaucoup plus élevé que celui des matériaux anodiques à base de graphite, qui est de 372 mAh / g . Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion [72]. Plusieurs chercheurs ont confirmé que les matériaux CuO sous forme de nanostructures (CuO Ns) ont étudié comme des matériaux prometteurs pour les anodes dans les batteries Li-ion à haute capacité et à excellente rétention de charge [73].

De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion avec des matériaux de taille nanométrique, ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de poudre et couche mince [74].

Références du chapitre I

- [1] M. C. Rao and M. S. Shekhawat, « a brief survey on basic properties of thin films for device Application», *Inter. J. of Modern Physics: Conference Series* V 22, 576-582, (2013).
- [2] J.F. Chang et al., « The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor», *Sensors and Actuators B* V 84, 258-264, (2002).
- [3] K. Kamli, Thèse "Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain", Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [4] N.Bouhssira, Thèse «élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés». Université Constantine, (2013).
- [5] O. Daranfad, Mémoire de Magister « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Université Mentouri-Constantine.
- [6] A. Allag, mémoire de master2, université de Med Khider, Biskra (2013).
- [7] Javeed Akhtar, Thèse de Doctorat « Structural and Optoelectronic Studies of Lead Chalcogenide Thin Films and Nanocrystals», School of Chemistry, The University of Manchester, Oxford Road.(2010).
- [8] Noua Bouhssira, Mémoire de Magister «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par Evaporation Université Mentouri de Constantine, Constantine, Algérie, (2005).
- [9] Barnes, « Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared», *Phys. Rev.* V 38, 338-345, (1931).
- [10] K.B. Blodgett, « Use of interference to extinguish reflection of light from glass», *Phys. Rev.* V 55, 391-404, (1939).
- [11] L. Tomasini, « Les traitements de surface sous vide, (SOLLAC, Groupe Usinor)», *La Revue de Métallurgie.* V 98, 411-419, (2001).
- [12] K.Ellmer, « Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide:relation between the sputtering parameters and the electronic properties», *Journal of Physics D: Applied Physics* V 33, 17-32, (2000).
- [13] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky, I. W. Boyd, « Growth of ZnO thin films on GaAs by pulsed laser deposition», *Thin Solid Films.* V 259, 1-4, (1995).

- [14] K. Badeker, *Annals of Physics* V 22, (1907).
- [15] J. T. Littleton, US Patent 2118795, (1938).
- [16] H. A. McMaster, US Patent 2429420, (1947).
- [17] W. Lytle, and A.E. Junge, US Patent 2566346, (1951).
- [18] J. Mochel, U.S. Patent 2564707, (1951).
- [19] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Japanese Journal of Applied Physics* V 10, (1971).
- [20] K. Daoudi, Thèse de doctorat, «Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé l'étain obtenus par voie Sol-Gel», Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [21] L. Herissi, Thèse de doctorat, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques», Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, (2016).
- [22] D. Doğu, Thesis, «The Photocatalytic activity of praseodymium doped titanium dioxide, PhD , Ankara (2012).
- [23] V. Patil, D. Jundale, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, S. Patil, B. Raut and S. Sen, « Nanocrystalline CuO Thin Films for H₂S Monitoring: Microstructural and Optoelectronic Characterization». *Journal of Sensor Technology*, V 1, 36-46, (2011).
- [24] Nagase, K., Zheng, Y., Kodama, Y, Kakuta, «Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O». *Journal of Catalysis*, V 187, 123-130, (1999).
- [25] Wu, H., Lin, D., Pan, W. « Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers», *Applied Physics Letters*, V 89, 1-3, (2006).
- [26] Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., Mukherjee, T., Mandal, S., Mitra, R., Saha, P., and Punniyamurthy, T. « CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O, and C-S cross-coupling reactions: scope and mechanism». *Journal of Organic Chemistry* V 74, 1971-1976, (2009).
- [27] Kidwai, M., Bhardwaj, S., Poddar, R. « C-Arylationréactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions», *Beilstein Journal of Organic Chemistry* V 6, 1-6, (2010).
- [28] Liao, L., Zhang, Z., Yan, B., Zheng, Z., Bao, Q.L., Wu, T., Li, C.M., Shen, Z.X., Zhang, J.X., Gong, H., Li, J.C. and Yu, T. « Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sen-sors». *Nanotechnology*, V 20 , (2009).
- [29] Barrera, C. E., Méndez, V. J., Ortega, L. M., Huerta, A. L., Morales, C. J. and Olayo G. R. Silica - « copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol gel», *Research Letters in Materials Science*, (2008).

- [30] « oxyde de cuivre (I) », fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, (2009).
- [31] S Asbrink, LJ Norrby. « A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s » . Acta Crystallogr Sect A: Found Crystallogr V 26. 8-15, (1970).
- [32] S Rehman, A Mumtaz, SK Hasanain J Nano part Res 13:2497–507, (2010)
- [33] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, J. Achiev. Mater.Manufact. Eng.V 24, 172-179, (2007).
- [34] F. Marabelli, G. B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, “*Optical gap of CuO.*” , Phys. Rev. B, 52, 1433-1436, (1995).
- [35] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, *Electronic structure of Cu₂O and CuO*”. Phys. Rev. B, V 38, 11322-11330, (1988).
- [36] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng, Environ. Sci. Technol. V 45, 6088-6182, (2011).
- [37] Benjamin J. Hansen, Ganhua Lu, and Junhong Chen. Journal of Nanomaterials. 830474, 7 (2008).
- [38] Sajjad Hussain, thèse de doctorat intitulée: « *Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO* », Linköping University, Sweden (2008).
- [39] A. Ghosh, D. Chakravorty, J. Phys. Condens. Matter, “*Electrical conductivity in semiconducting cupric oxide-bismuth oxide-phosphorus pentoxide glasses.*” 2, 4, 931-938 (1990) .
- [40] Y. Ohya, S. Ito, T. Ban, Y. Takahashi, Key Eng. “Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity.”, Key Eng Mater. 113-116, (2000).
- [41] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan. « Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering ». Materials Chemistry and Physics. V 140, 243-248, (2013).
- [42] V. Dhanasekaran, T. Mahalingam. Physical properties evaluation of various substrates coated cupric oxide thin films by dip method. Journal of Alloys and Compounds V 539, 50-56, (2012).
- [43] R. Shabu , A. Moses Ezhil Raj , C. Sanjeeviraja, C. Ravidhas. « Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications ». Materials Research Bulletin. V 68, 1-8, (2015) .

- [44] L. D. Valladares , D. H. Salinas, A. B. Dominguez, D. A. Najarro ,S.I. Khondaker , T. Mitrelias, C.H.W. Barnes , J. A. Aguiar , Y. Majima *Thin Solid Films* V 520, (2012).
- [45] D. S. C. Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, Hamid, M. A. A. « Characterizations of cuprous oxide thin films prepared by sol-gel spin coating technique with different additives for the photoelectrochemical solar cell». *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- [46] JiashengXu, DongfengXue, *Acta. Materialia*. V 55, 2397-2406, (2007).
- [47] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, *Natl. Bur. Standard x-ray diffraction powder patterns*". Stand. (US),V 539, (1953) .
- [48] K. Ahlem, Thèse de Doctorat « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photo-catalytique ». Université des Frères Mentouri, (2018).
- [49] D. D. Arhin. Thèse de Doctorat « élaboration et caractérisation des couche mince », Université de Trento, Italie, (2006).
- [50] S. Mehdjebi, mémoire magister « La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseurCuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques », université Mentouri –Constantine, (2015).
- [51] F. Hajakbari, A. Hojabri, M. Gholami, M. Ghoranneviss, « calculation of Cu₂O thin film optical constants using the transmittance data». *ISPC Proceedings*, Bochum (2009).
- [52] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. V 108, (2013) .
- [53] A. Mittiga, E. Salza, F.Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, *Appl. Phys. lett.* V 88, 163502-163504(2006).
- [54] W. Feldman, "*The Electrical Conductivity and Isothermal Hall Effect in Cuprous Oxide.*" *Phys. Rev.*V 64, 113-118, (1943) .
- [55]A. P.Young, C. M. Schwartz. « Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V 30, 249-252, (1969).
- [56] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. E. Vamvakas, et D. Davazoglou, « Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers », *Thin Solid Films*, V 515, 2428-2432, (2006).
- [57] H Zhang, M Zhang *Mater ChemPhys* 108:184 (2008).
- [58] S. Choudhary et al., « Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase », *AIP Adv.*, V 8, (2018).
- [59] JC Park, J Kim, H Kwan, H Song *Adv Mater* V 21, (2009).
- [60] E.H. Nicollian,,J.R Brews,"*MOS Physics and Technology*".Wiley, New York (1982).
- [61] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* V 112, (2008).

- [62] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki. Conference Series, V 433, 522-533, (2013).
- [63] O Akhavan, E Ghaderi J Mater Chem V 21, (2011).
- [64] G Zhu *et al.* ACS Appl Mater Interfaces V 4, 744-751, (2012)
- [65] B. Balamurugan, B.R. Mehta Thin solid films V 396, (2001).
- [66] M. LAMRI ZEGGAR, THESIS doctorat «Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application», University FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, (2016).
- [67] Z. Zhou, N. Tian, J. Li, I. Broadwell, S. Sun, Chem. « Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage». Soc. Rev. V 40, 4167–4185, (2011).
- [68] R. Prasad, G.Rattan. « Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review». Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, V 5, 5-30, (2010).
- [69] Z. Zhou, C.Lu, X.Wu, Zhang, X. « Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction». RSC advances, V 3, 26066-26073, (2013).
- [70] J. Ramírez-Ortiz, T.Ogura, J.Medina-Valtierra, Acosta-Ortiz, S. E., Bosch, P., de Los Reyes, J. A., & Lara, V. H. « A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass». Applied surface science, V 174, 177-184, (2001)..
- [71] W. Zhang, H. Wang, Y.Zhang, Z.Yang, Q. Wang, J. Xia, X.Yang. «Facile microemulsion synthesis of porous CuO nanosphere film and its application in lithium ion batteries». Electrochimica Acta, V 113, 63-68, (2013).
- [72] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo. « Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu₂O Thin Film: Effect of Surfactants». ACS Applied Materials & Interfaces, V 6, 22534-22543, (2014).
- [73] V Saravanakannan, T Radhakrishnan. « Structural, electrical and optical characterization of CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique». Mater Res Bull V 6, 306-310, (2014).
- [74] Y. N.Chang, M.Zhang, L.Xia, J.Zhang, G.Xing. « The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles». Materials, V 5, 2850-2871, (2012).

Chapitre II

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

CHAPITRE II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

Ce chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse, telles que la diffraction des rayons X, 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.

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

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre on va citer les principales méthodes de déposition des couches minces et précisément celles des couches minces en oxyde de cuivre CuO. Les couches minces d'oxyde de cuivre sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Et aussi les techniques utilisées pour leurs synthèses.

II.2. Technique de dépôt des couches minces :

Les techniques de fabrications des couches minces ont acquis un grand progrès et permettent de synthétiser des matériaux avec une grande pureté. Ces techniques de dépôt de couches minces de l'oxyde de cuivre peuvent être divisées en deux grandes catégories (voir la Figure II.1), le dépôt sous vide par les méthodes physiques telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique et l'ablation laser, et le dépôt hors vide par les méthodes chimiques comme le spray pyrolyse, CVD et le sol-gel.

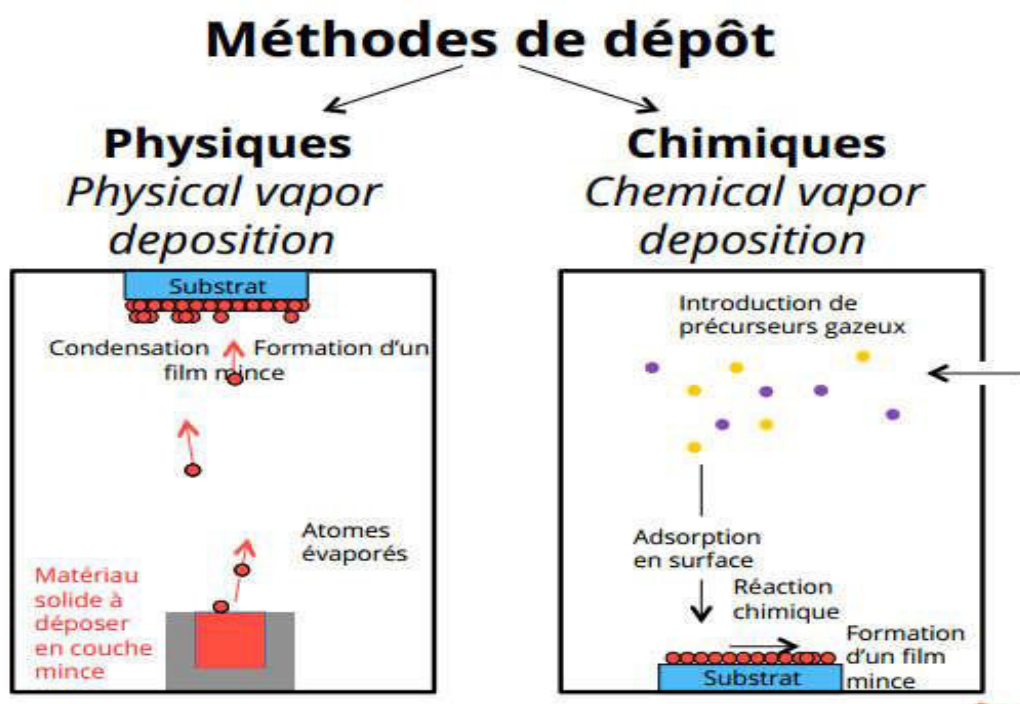


Figure II.1: Exemples de la méthode de dépôt physique et chimique [1].

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

La classification des techniques de déposition est présentée sur la figure II.2.

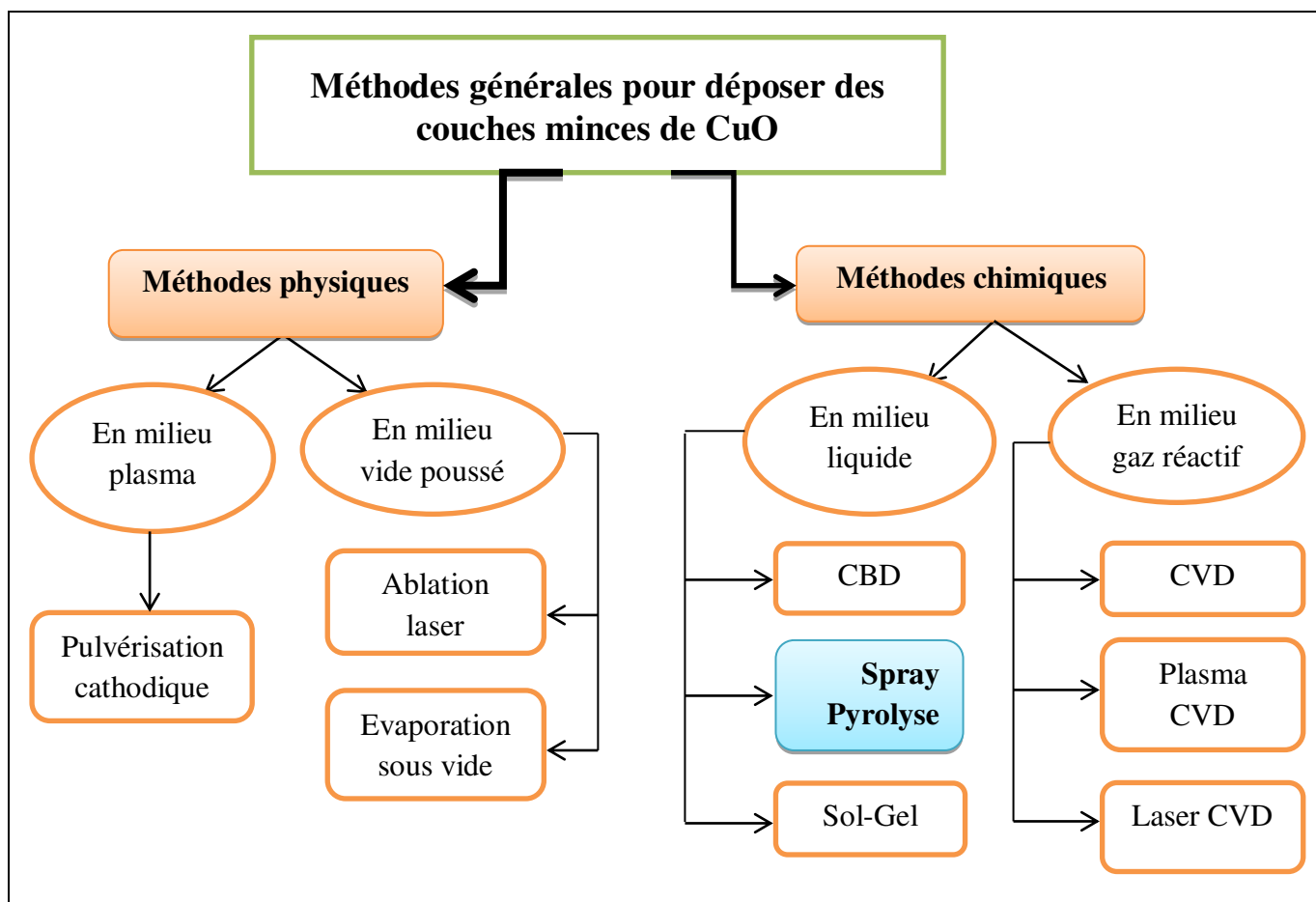


Figure II.2: Classification des méthodes de dépôt de couches minces.

II.2.1. Méthodes Physiques :

Le dépôt par voie physique peut se réaliser sous vide ou dans un milieu plasma. Il existe plusieurs méthodes de dépôt telles que la pulvérisation, l'ablation laser et l'évaporation.

Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [2]:

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

- La vaporisation des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- La condensation de ces espèces à la surface du substrat et la croissance de la couche.

Les films dans ce type de dépôt sont denses et homogènes, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution.

II.2.1.1. La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique (ou sputtering en anglais), est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) couramment utilisée pour élaborer des couches minces de haute qualité. Cette technique a été découverte par W. R. Groveen 1852 [3].

La pulvérisation, c'est l'extraction sous vide des atomes du matériau cathode (cible) à déposer. Des ions généralement Ar^+ (atomes d'Argon ionisés ou plasma) accélérés par un potentiel électrique viennent bombarder la cathode, les atomes de cette dernière sont arrachés et vont se déposer sur le substrat. Le matériau à déposer se présente sous la forme d'une plaque, c'est la cible à pulvériser. La cible et le substrat sont introduits dans une enceinte sous vide.

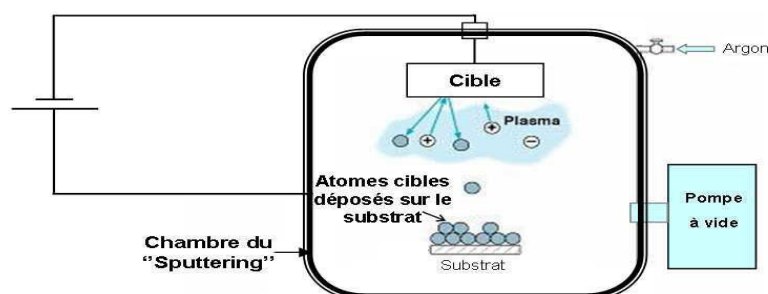


Figure II.3: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

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

L'avantage de cette méthode est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [4].

Il existe deux variantes de ces techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation radiofréquence.

a. Pulvérisation par diode DC :

La pulvérisation cathodique directe c'est la technique la plus simple et la plus ancienne, cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conductrices [5]. Le dispositif de la pulvérisation (DC) est composé d'une enceinte à vide où règne une pression inférieure à 10^{-3} Torr, dans laquelle sont disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV.

b. La pulvérisation par diode RF :

La pulvérisation cathodique radio fréquence a été créée comme moyen de dépôt des couches minces de matériaux isolants. Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante dans la pulvérisation en courant continu, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée.

II.2.1.2. Evaporation thermique :

L'évaporation thermique est une technique très utilisée pour l'obtention de couches minces. Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. La température nécessaire pour l'évaporation est fournie par la source d'évaporation. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat à recouvrir et pour ainsi former une couche sur le substrat. La

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

vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet joule), par bombardement par faisceau d'électrons et par faisceau laser concentré 'ablation laser', et par induction d'un champ magnétique [6,7].

La figure II.4 montre le principe de la méthode évaporation thermique.

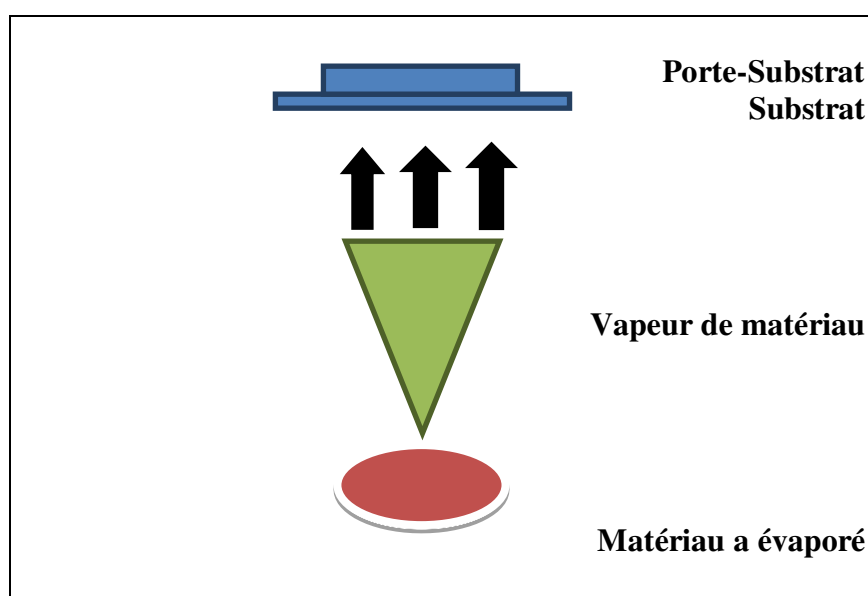


Figure II.4: Schéma du principe de l'évaporation thermique sous vide [8].

Des couches minces d'oxyde de cuivre ont été déposées par évaporation thermique de poudre d'oxyde cuivreux (Cu_2O). Des travaux antérieurs sur des films minces d'oxyde de cuivre évaporé thermiquement ont été principalement réalisés par évaporation de cuivre pur dans une atmosphère d'oxygène [9]. 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.

II.2.1.3. Ablation laser :

La technique de dépôt par ablation laser pulsé (Pulsed Laser deposition (PLD) en anglais) est plus récente que les techniques de pulvérisation cathodique et d'évaporation. Cette technique

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

utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Le matériau évaporé est ensuite déposé sous forme de couches minces sur un substrat, il s'agit donc d'une évaporation. L'ablation laser présente plusieurs avantages notables par rapport aux autres propriétés de dépôt de couches minces, elle permet le dépôt de couches minces à température ambiante et le revêtement de tous types de substrats [10], on peut aussi utiliser des cibles de très petites dimensions.

Les couches de CuO réalisées par cette technique ont des propriétés structurales, optiques et électriques meilleures, ceci est dû à la diminution des défauts et l'augmentation de la taille des grains [11]. La surface de substrat recouverte 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.

La figure II.5 présente le schéma de dépôt par ablation laser.

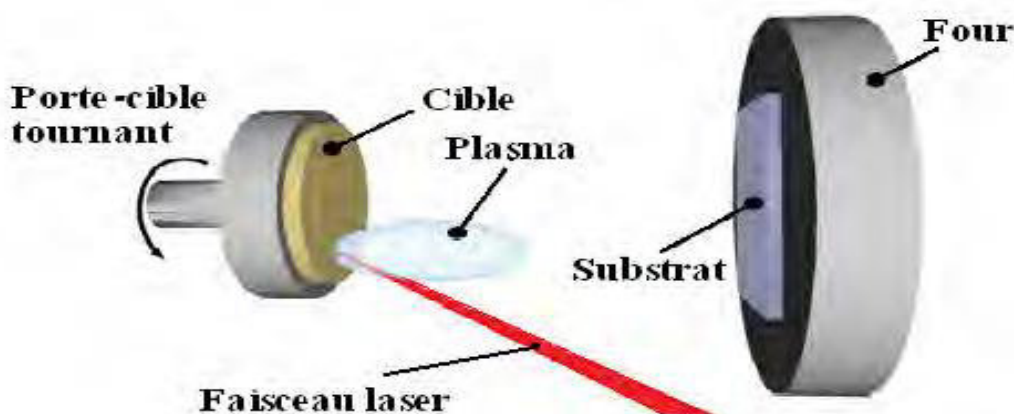


Figure II.5: Schéma du principe de dépôt par ablation laser [12].

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

II.2.2. Méthodes chimiques :

Les méthodes de dépôt chimique en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide permettent de réaliser des dépôts à partir de la source (précurseurs) qui réagissent chimiquement pour former une couche mince solide déposée sur un substrat.

II.2.2.1. Electrodeposition :

L'électrodéposition est une méthode utilisée pendant plus de 200 ans. Un scientifique italien Luigi Brugnatella a été le premier à utiliser ce procédé en 1805 pour préparer des couches décoratives et protectrices [13]. Elle a été utilisée plus récemment dans l'industrie microélectronique pour la fabrication des circuits intégrés [14], ainsi pour les dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [15] et dans l'industrie de l'automobile [16]. L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des sels métalliques des métaux à déposer (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Cette technique nécessite trois électrodes (une électrode de travail, substrat à surface conductrice sur lequel est réalisé le dépôt, une contre électrode pour le passage du courant et une électrode de référence, typiquement utilisée pour contrôler le potentiel appliqué au substrat), un potentiostat, un bain chimique et un ordinateur pour piloter la manipulation. Le schéma de principe de cette expérience est représenté sur la figure II.6.

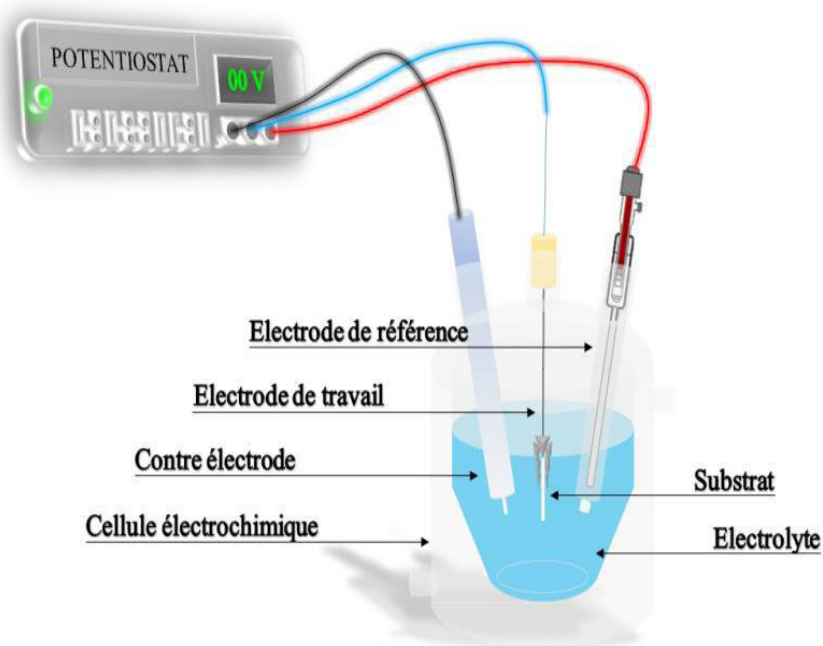


Figure II.6: Schéma d'illustration de la technique d'électrodéposition.

II.2.2.2. Dépôt en bain chimique (CBD) :

Le dépôt en bain chimique (en anglais chemical bath deposition (CBD)) est un procédé de dépôt de couches minces très ancienne et simple. En 1835 Liebig a développé le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une méthode chimique en solution. Le CBD est une technique qui produit une structure solide en une seule immersion par le contrôle des cinétiques de formation du solide et ce sans changement des états d'oxydation des métaux. Le CBD ne nécessite pas d'équipements coûteux tels que des systèmes de vide, des systèmes de chauffage, des cibles et autres matériaux coûteux. Les produits chimiques de départ du CBD sont généralement des sels métalliques qui sont disponibles et peu coûteux. Cette méthode a souvent été utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures, principalement des sulfures et des séléniures, mais depuis le milieu des années 1970 et particulièrement dans les années 1990, des travaux concernant l'extension de cette technique à l'étude de la croissance d'oxydes ont été publiés [17, 18].

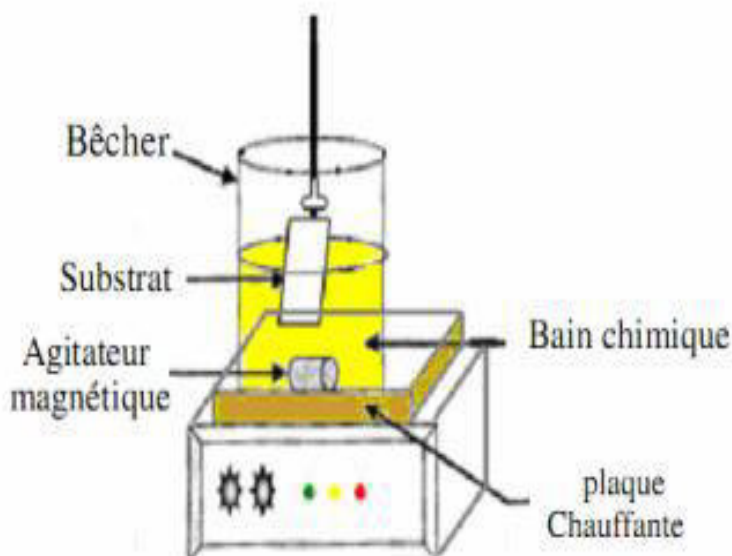


Figure II.7: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

II.2.2.3. Le sol-gel :

II.2.2.3.1. Le principe de la technique de sol-gel :

Le procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de solution-gélification) est une technique qui consiste à déposer sur un substrat une solution gélifiée contenant des précurseurs moléculaires dissous dans un solvant et un liant. Par la suite, ce gel déposé sur le substrat soumis à un séchage pour évaporer le solvant et puis à un recuit pour former la cristallisation de précurseurs obtenant ainsi une couche mince du matériau désiré. Ce procédé sol-gel permet d'élaborer une large gamme d'oxydes sous différentes formes (poudres, monolithes, et films minces) [19].

Cette méthode est utilisée dans plusieurs domaines tel que les biomatériaux et l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Les deux procédés les plus connus pour le dépôt de couches minces par voie sol-gel sont :

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

➤ Le spin coating:

Le spin-coating est une technique de dépôt de couches minces de quelques nm à quelques μm d'épaisseur. Cette technique consiste à déposer une solution liquide (sous forme de gouttes) sur un substrat en rotation par une tournante. Lorsque le substrat tourne à grande vitesse, la force de centrifugation et la tension superficielle de la solution entraînent la formation d'une couche uniforme à partir de la solution liquide. Une fois la couche formée, l'échantillon doit être soumis à un processus d'évaporation du solvant à température ambiante et à un traitement thermique (les paramètres dépendent du solvant et des applications visées).

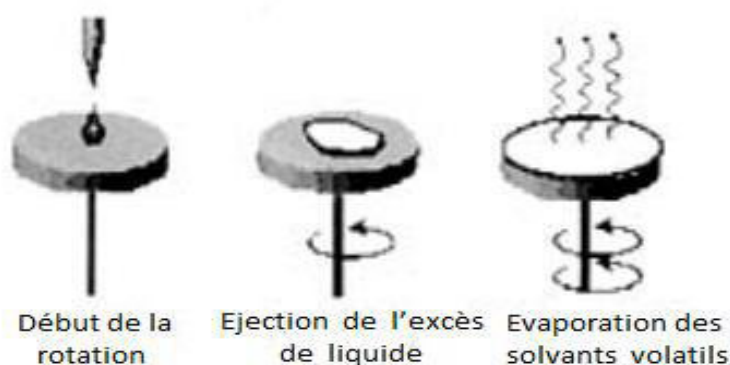


Figure II.8: Schéma des étapes du dépôt par spin-coating [20].

➤ Le dip-coating

La technique dip-coating appelée aussi « méthode de trempage-retrait » est une technique moins utilisée consiste à plonger le substrat verticalement dans une solution contenant le "sol" puis le retirer avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Après chaque immersion le substrat est séché puis recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène pour obtenir une bonne cristallisation. Dans cette technique, l'épaisseur de la couche dépend principalement de la viscosité de la solution, de la concentration des précurseurs dans la solution et de la vitesse à laquelle le substrat est retiré.

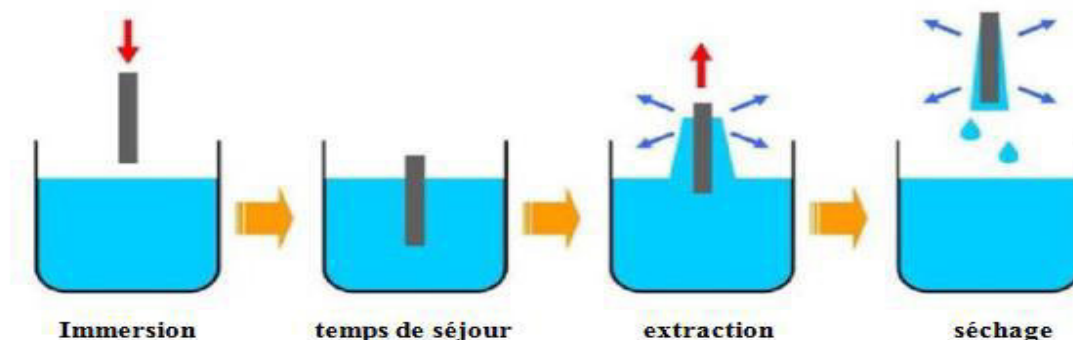


Figure II.9: Schéma des étapes du dépôt par dip-coating.

II.2.2.3.2. Avantages et inconvénients du sol-gel :

Comme dans n'importe quelle technique d'élaboration de couches minces, la méthode sol-gel présente aussi des avantages et des inconvénients :

a. Les avantages :

- * Une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution.
- * Une meilleure pureté.
- * Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les autres méthodes.
- * Simple et faible coût.
- * Un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes.
- * Indépendance du solvant ou des propriétés de la solution.
- * La méthode sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (oxydes de métaux de transition, de terres rares, nanoparticules,.....) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques.
- * La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

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

b. Les inconvénients :

- * Temps de procédé long.
- * Le prix élevé des précurseurs de synthèse.
- * Le problème de contamination ainsi que le revêtement sur les deux côtés du substrat.
- * Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- * La procédure est difficile à reproduire.
- * La toxicité de certains précurseurs.

II.2.2.4. Le spray pyrolyse :

II.2.2.4.1. Le principe du procédé spray :

Le spray pyrolyse est une méthode simple et rapide utilisée pour l'élaboration des films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Cette technique consiste à pulvériser une solution contenant les précurseurs de matériau par un atomiseur en fine gouttelettes sous la pression d'un gaz. Puis projetée sur un substrat préalablement chauffé (la distance entre l'atomiseur et le substrat doit être bien optimisée pour obtenir des couches homogènes). Les gouttelettes arrivant sur le substrat forment un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Cette technique a été utilisée pour des dépôts des couches sur des surfaces importantes dans le cas des cellules photovoltaïques [21] ou d'écrans plats [22].

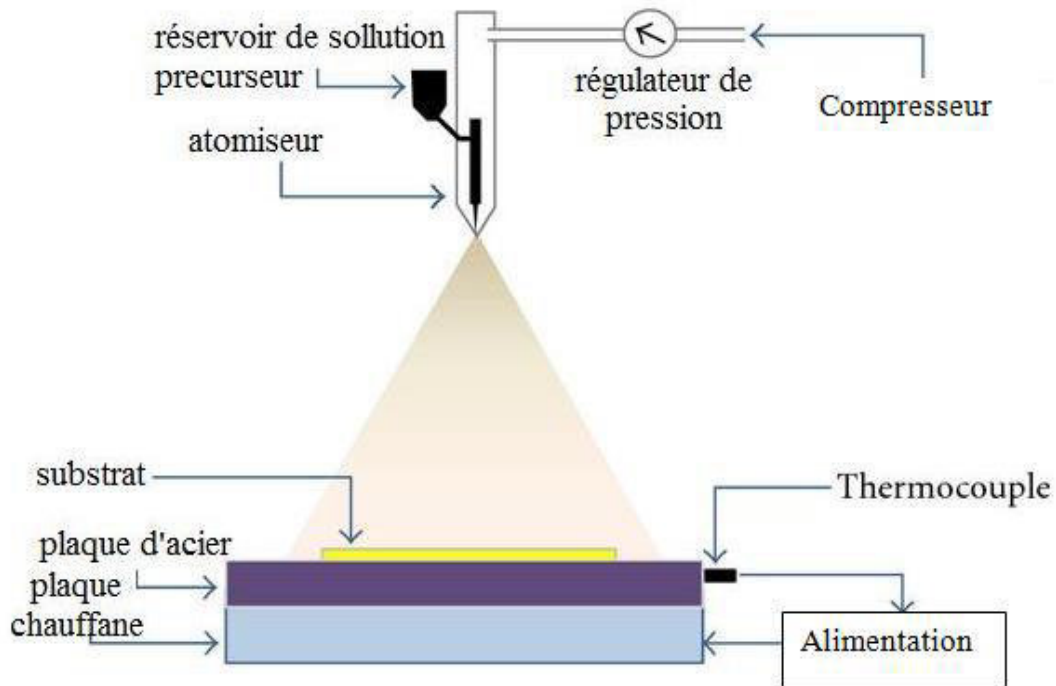


Figure II.10: Schéma de la technique du spray pyrolyse.

II.2.2.4.2. Les avantages de spray pyrolyse :

La technique spray pyrolyse est une méthode convenable présentant plusieurs avantages :

- * Simplicité et facilité de mise en œuvre.
- * Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- * Un excellent contrôle de l'uniformité chimique et la stœchiométrie dans un système à plusieurs composants.
- * Le substrat peut être un isolant ou un conducteur.
- * Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- * Températures de pulvérisation relativement basses.
- * Le spray pyrolyse est une méthode peu coûteuse pour préparer des films minces de semi-conducteurs.

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

II.2.2.4.3. Paramètres du dépôt :

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray dépendent de plusieurs paramètres tels que, la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance gicleur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du système d'entraînement, etc.

* **Précurseurs** : Le choix des précurseurs doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stables à basse température et ne doivent pas être oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau. Ils doivent avoir une température de décomposition en dessous de 500 ° C et doivent être solubles dans l'eau distillée.

* **Solvant** : Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

* **Température** : La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Son contrôle est donc fondamental.

II.3. Méthodes de caractérisations :

II.3.1. Introduction :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de film déposé sur des substrats en verre, par spray pyrolyse. Les caractérisations des films minces élaborés s'appuient sur les méthodes suivantes :

* La diffraction des rayons X (DRX) et Raman X pour l'étude structurale.

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

- * L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la cartographie de la surface.
- * Mesures avec le profilomètre pour déterminer l'épaisseur des échantillons.
- * La microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique.
- * Le quatre pointes pour l'étude des propriétés électriques.
- * La spectroscopie UV-visible pour les caractérisations optiques.

II.3.2. Caractérisation structurale :

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour les caractérisations structurales. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. Elle peut être utilisée pour calculer la taille des cristaux, caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces.

II.3.2.1.1. Le principe d'analyse :

Le principe de cette méthode est d'envoyer un faisceau de rayons X émis par une source, sur l'échantillon à analyser sous un angle θ et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter réticulaire et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

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

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

Avec :

d_{hkl} : Distance entre deux plans d'indice de Miller (hkl) , elle est exprimée en Å .

θ : L'angle que fait le faisceau incident avec les plans (hkl).

n : Ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

λ : La longueur d'onde du rayonnement diffracté.

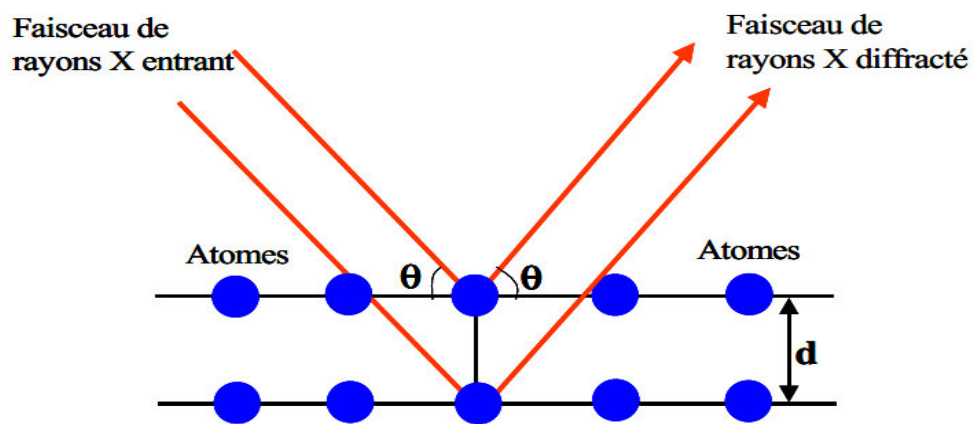


Figure II.11: Famille de plans cristallins [23].

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis, qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

Les spectres DRX d'un matériau sont obtenus au moyen d'un diffractomètre dont le principe est représenté sur la figure II.12.

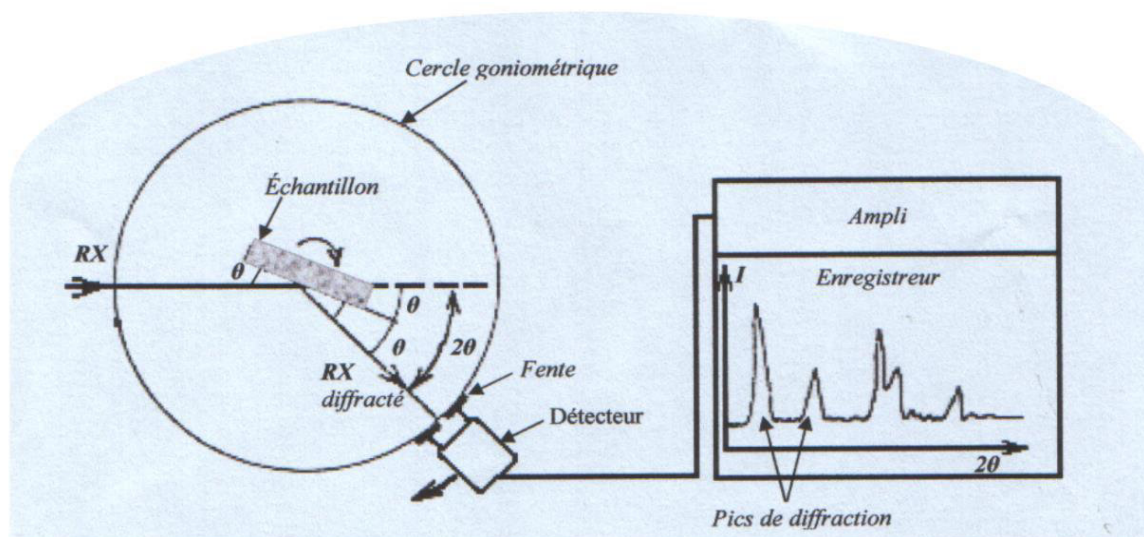


Figure II.12: Principe de fonctionnement du diffractomètre.

L'analyse des spectres de rayons X permet de déterminer :

- La ou les phases cristallites (position des pics).
- La taille des grains (largeur des pics à mi-hauteur).
- La structure cristalline.
- Les contraintes dans les grains.
- La présence de texture.
- L'orientation des cristallites.
- Les taux des défauts structuraux.

II.3.2.1.2. Déterminations des propriétés structurales :

II.3.2.1.2.1. Identification des phases :

La détermination des positions des pics permet l'identification des phases cristalline présentes sur l'échantillon et le calcul de ses paramètres de maille. L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant

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

correspondre les distances inters réticulaires d aux angles 2θ enregistrés. Dans le cas des matériaux amorphes, aucun plan cristallin n'est diffracté.

II.3.2.1.2.1. Détermination des paramètres cristallins :

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. Dans cette étude, la détermination de la distance inter réticulaire d et les paramètres de la maille d'oxyde de cuivre sont effectués au moyen de la relation de Bragg. Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Les paramètres de la maille ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90 \neq \beta$) de la structure monoclinique de CuO ont été donné par la relation suivante [24] :

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

II.2

Avec :

h, k, l : Les indices de Miller.

a, b, c : Les paramètres de la maille.

II.3.2.1.2.2. Detemination de la taille des cristallites :

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [25] donnée par la relation suivante :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

II.3

Avec :

D : La taille des grains en (nm).

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

λ : La longueur d'ondes des rayons X utilisés en (Å).

β : La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction en radian.

Θ : Angle de diffraction (en degré).

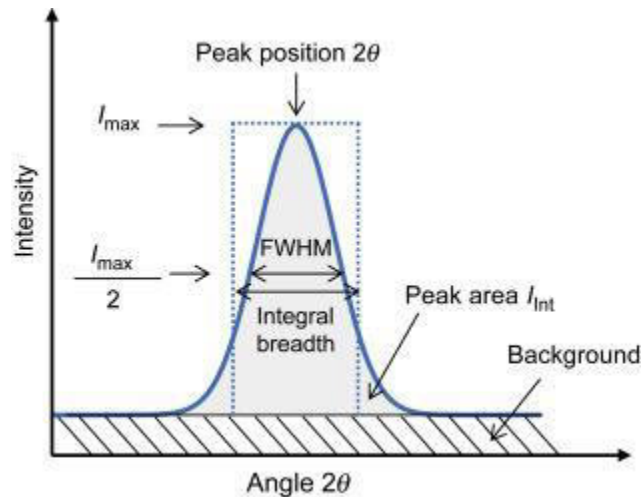


Figure II.13: Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β).

II.3.2.1.2.3. Détermination des contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition des pics voisins qui se superposent. Et si ces derniers induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics.

La densité de dislocations " δ " a été calculée par la formule suivante [26]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.4}$$

Et aussi les contraintes " ε " sont calculées par la relation suivante [26] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{II.5}$$

Le nombre de cristallites " N " par unité de surface a été calculé par la relation suivante [26]:

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

$$N = \frac{d}{D^3} \quad \text{II.6}$$

Avec :

d: L'épaisseur du film.

D: La taille des cristallites.

II.3.2.1.2.4. Le coefficient de texturation :

L'orientation des cristaux et les directions préférées de croissance peuvent être analysées directement à partir du diffractogramme. La quantification de ces pics est effectuée en appliquant la formule de Barret-Massalski pour déterminer le coefficient de texture [27].

$$T_c(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad \text{II.7}$$

Tel que :

$T_c(hkl)$: Coefficient de texture de la raie (hkl) .

$I(hkl)$: Intensité de la raie (hkl) .

$I_0(hkl)$: Intensité de référence de la raie (hkl) .

N : Le nombre de pics considère.

II.3.2.2. Spectrométrie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse largement utilisée dans le domaine de la caractérisation structurale et fonctionnelle des matériaux moléculaires. Elle a été découverte par C.V.Raman (professeur indien) et son étudiant K.S.Krishnan en 1928 [28]. La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte....etc.) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions vibrationnelles, à partir d'un processus de diffusion de la lumière, des phases structurales. Cette technique est basée sur la diffusion inélastique des photons. Le terme

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

inélastique indique que la fréquence des photons émis est différente de celle des photons incidents à la suite de l'interaction entre la matière et la lumière. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman.

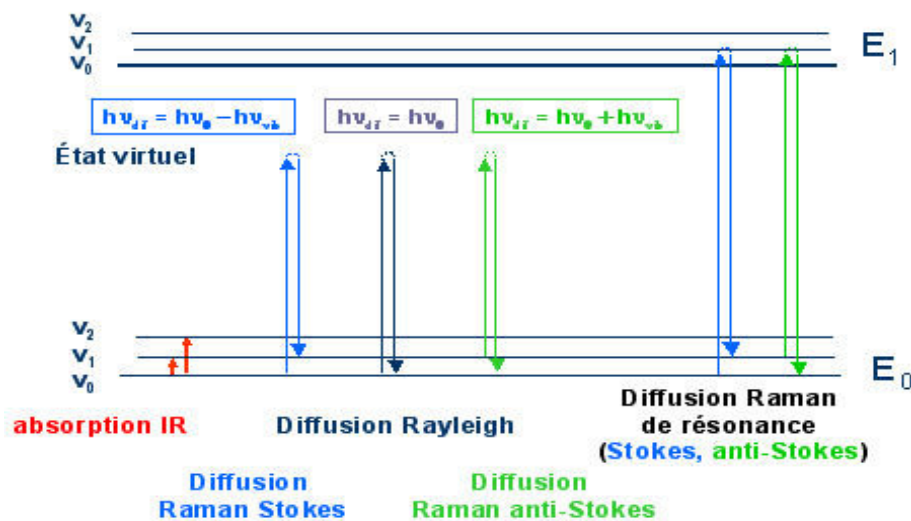


Figure II.14: Le principe de l'effet Raman.

Un spectromètre Raman est constitué généralement :

- d'une source de lumière monochromatique intense.
- d'un compartiment échantillon pour les études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage.
- d'un ordinateur de pilotage.

Un faisceau de lumière monochromatique (une seule couleur, typiquement un faisceau laser) est focalisé sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille, en retour une lumière est diffusée

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

puis recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur afin d'être analysée, son intensité est alors mesurée avec un détecteur (Figure II.15).

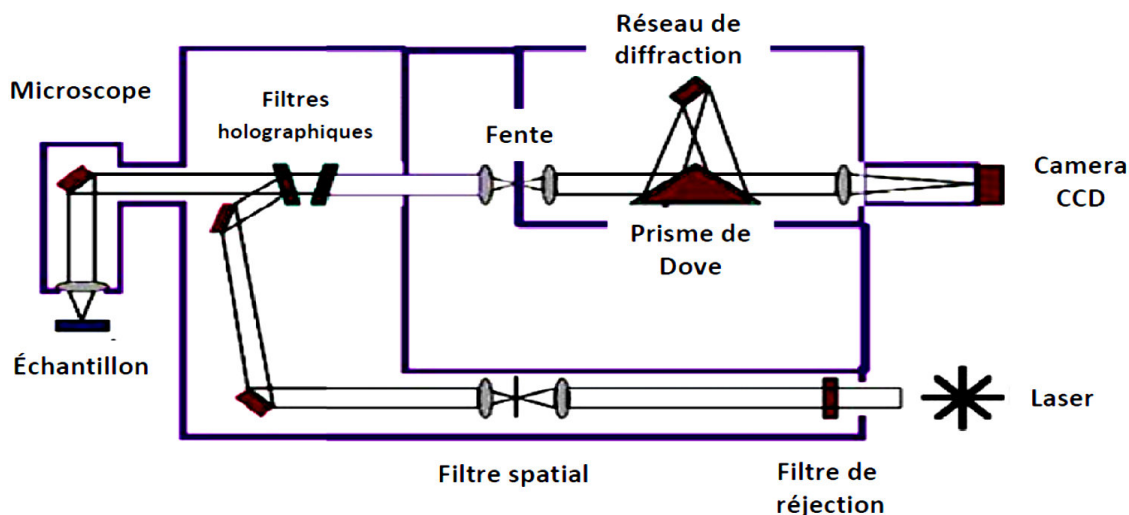


Figure II.15: Schéma représentatif d'un spectromètre Raman [29].

II.3.3. Caractérisation morphologique :

II.3.3.1. Microscopie à balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais) est une méthode d'observation et d'analyse très utilisée en science des matériaux, parfois utilisée aussi pour obtenir des informations sur la présence d'un élément chimique dans un échantillon de matériau et la teneur de cet élément dans l'échantillon. Le MEB a été découvert par Knoll et Von Ardenne (1930) en Allemagne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Cette technique capable de produire des images de haute résolution agrandies jusqu' à 100 000 fois ou plus de l'échantillon.

La microscopie à balayage (MEB) est constituée d'une chambre sous vide dans laquelle est contenu l'échantillon à étudier, et aussi une colonne électronique située au-dessus de la chambre. Le principe de cette méthode est basé sur un faisceau d'électrons émis par un canon

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

d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV), il est constitué d'un filament courbé qui est chauffé par un courant. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon à analyser par une série de lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, et de photons. 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.

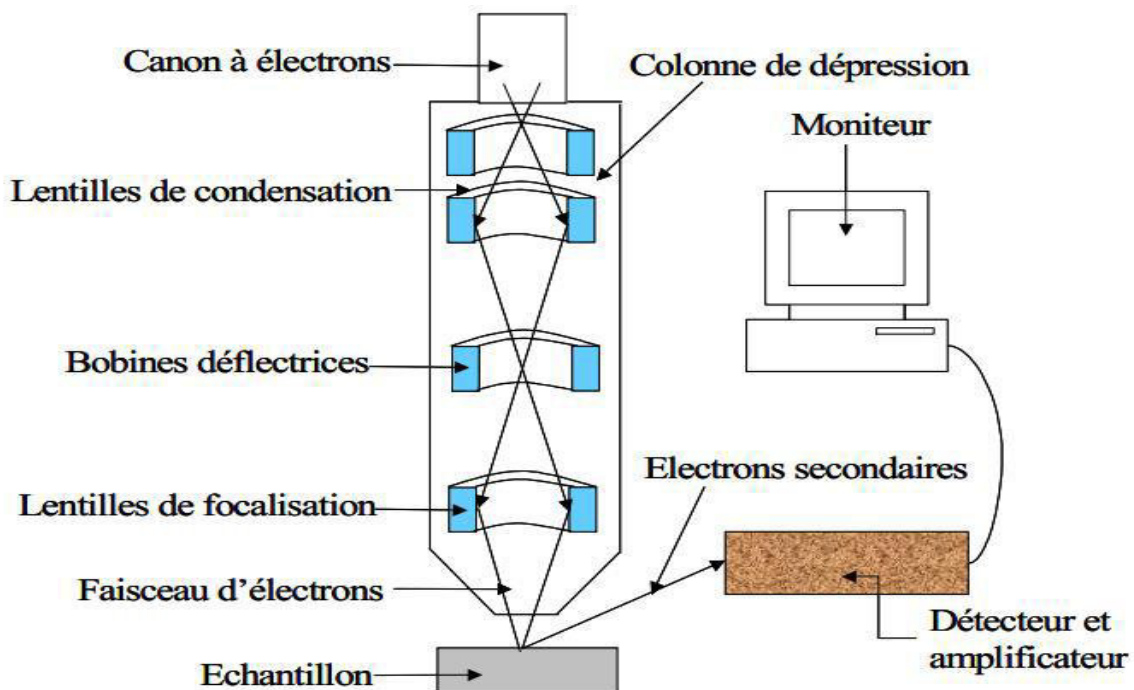


Figure II.16: Schéma du microscope électronique à balayage [30].

II.3.3.2. Microscopie à Force Atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique est une méthode qui permet d'étudier la topographie de surface des échantillons. La caractérisation par AFM est complémentaire au MEB, permet d'avoir des informations sur la morphologie de la surface par une vue 3D ainsi que permet

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

d'estimer la rugosité de la surface et la taille de grain. La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986.

Le principe de la microscopie à force atomique est fondé sur la mesure des forces atomiques d'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe à faible rayon de courbure. Cette pointe très fine est placée l'extrémité d'un micro-levier (cantilever) flexible grâce à un tube piézo-électrique. Le levier est généralement en silicium ou nitrure de silicium. Par ce cantilever il est possible de définir la surface de l'échantillon à examiner.

Les forces mesurées dans l'AFM comprennent les forces de contact mécanique, force de Van der Waals, force électrostatique, force magnétique et autres.

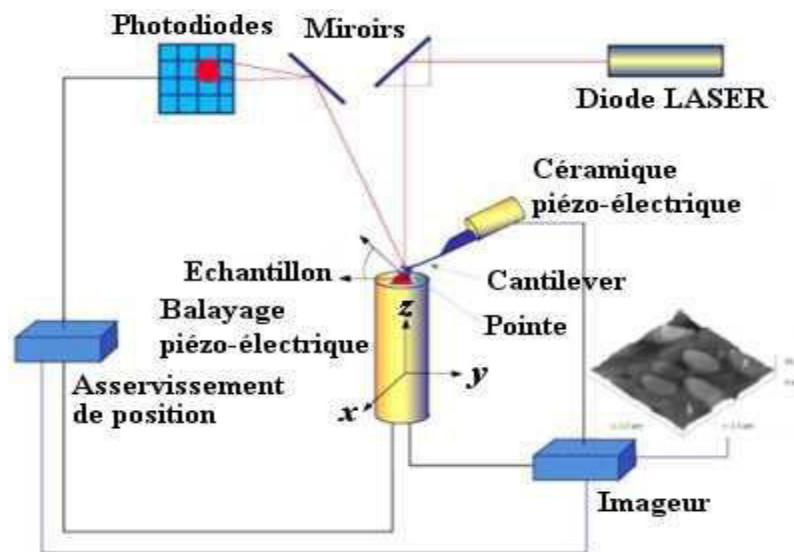


Figure II.17: Schéma du montage d'un microscope à force atomique [31].

L'image topographique de la surface est le résultat de la déflexion du micro-levier sur lequel est focalisé à son extrémité un faisceau laser, verticalement à la pointe, réfléchissant sur un photo-détecteur. A partir de l'image topographique, il est possible de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité.

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

On distingue deux modes d'utilisation principaux de l'AFM :

➤ **Le mode contact :**

Correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles. Soit la hauteur de la pointe est ajustée de manière à ce que la force ressentie par celle-ci soit constante, et l'analyse des variations de la hauteur à l'équilibre de la pointe permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Soit la hauteur de la pointe est constante et les variations de la force de répulsion ressentie par celle-ci sont enregistrées et permettent de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

➤ **Le mode tapping:**

La pointe est en vibration permanente et touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une meilleure résolution latérale (de 1 à 5 nm), et permet d'analyser les polymères, les échantillons biologiques, et fonctionne en milieu liquide [32].

II.3.4. Caractérisation optique :

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

II.3.4.1. Détermination de l'épaisseur par profilométrie :

Les diverses propriétés physiques d'une couche mince sont fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. Les épaisseurs des couches sont mesurées à l'aide d'un profilomètre. Ce dispositif comporte un stylet à pointe diamantée sur lequel est exercée une pression. L'échantillon est placé sur un plateau lui permettant de se déplacer avec une vitesse et sur une distance choisie. On obtient ainsi le profil de la surface balayée. Un convertisseur analytique numérique, permettant de

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

stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon. L'épaisseur affichée est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge. Une caméra permet d'observer l'échantillon et d'ajuster le positionnement du stylet.

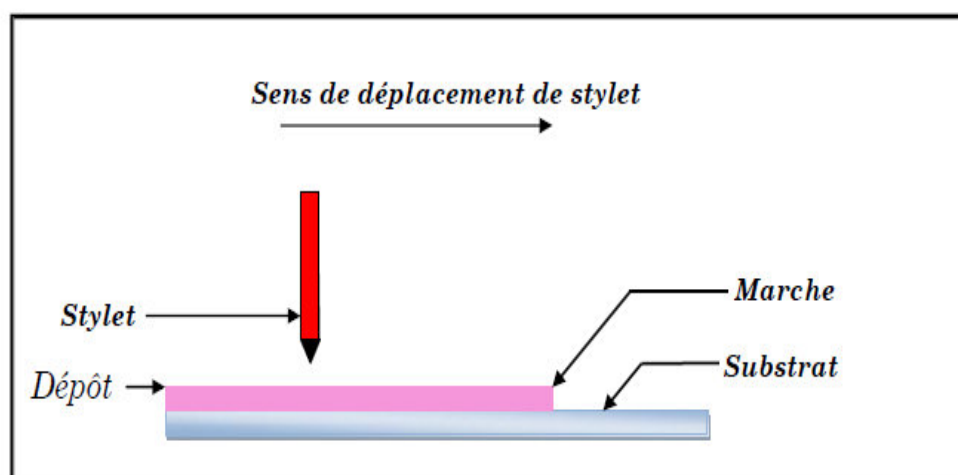


Figure II.18. Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

II.3.4.2. La spectrométrie UV-Visible :

La spectrométrie UV-Visible est une technique de caractéristique optique non destructive. Avec cette méthode on peut mesurer plusieurs propriétés optiques comme la transmittance, le gap optique, l'énergie d'activation, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur du film qui a une réflexion détectable.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées telles que :

- ✓ Ultraviolet-visible
- ✓ Infrarouge
- ✓ Micro-onde

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

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident est alors soit absorbée par l'échantillon ou transmise. On parle d'absorption et de transmission. La radiation lumineuse transmise est collectée par un détecteur.

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

Plus concrètement, un spectrophotomètre est constitué (figure II.19) :

- D'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale).
- D'un système de sélection du faisceau (filtres, monochromateur à réseau).
- D'un compartiment où l'on installe l'échantillon.
- Et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateur).

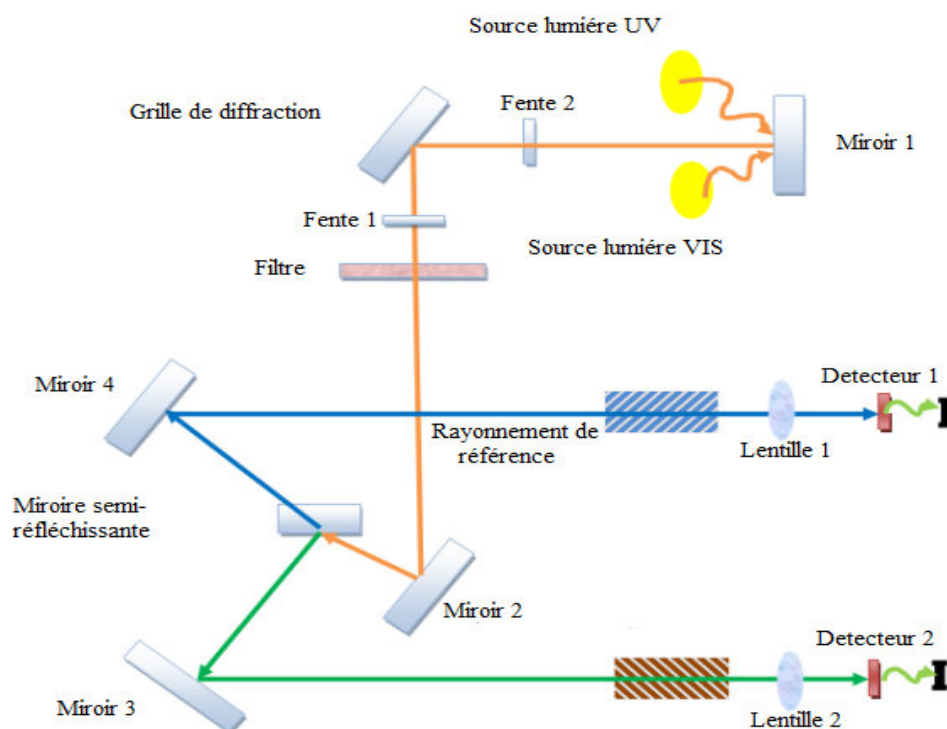


Figure II.19: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS.

II.3.4.3. Détermination le coefficient d'absorption :

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [33].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{II.8}$$

Où :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad \text{II.9}$$

I_0 : L'intensité de la lumière incidente,

I : L'intensité lumineuse transmise

α : Le coefficient d'absorption

d : L'épaisseur de la couche.

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

Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{II.10}$$

Et si on exprime T (λ) en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{II.11}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [34].

II.3.4.4. Détermination du gap-optique :

Dans le cas d'un semi-conducteur de fort absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap direct, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon la loi de Tauc [35] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{II.12}$$

Où :

A : Constante, E_g : est le gap optique, et $h\nu$: l'énergie d'un photon.

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) présente une partie linéaire dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g (Figure II.20).

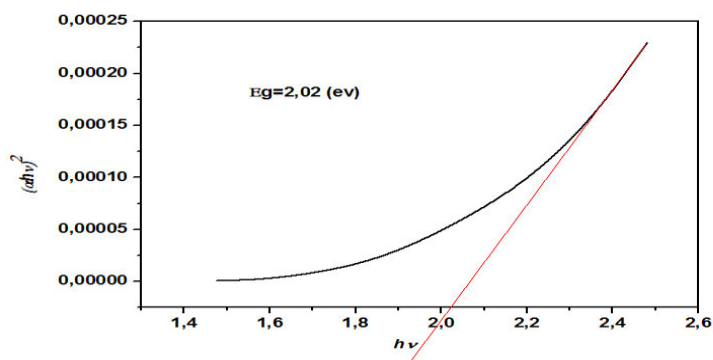


Figure II.20: Détermination de l'énergie du gap par l'extrapolation à partir de la variation de

$(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ($h\nu$) pour une couche minces de CuO.

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

II.3.4.5. Détermination de l'énergie d'Urbach :

La variation du coefficient d'absorption (α) avec l'énergie d'Urbach (E_u) est donnée par l'équation suivante [36] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{II.13}$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{II.14}$$

Où : α_0 est une constante et E_u : l'énergie d'Urbach.

II.3.5. Caractérisation électrique :

La grandeur la plus souvent déduite, à partir de mesures ohmiques, est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ). Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes.

II.3.5.1. la méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est une méthode utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction.

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

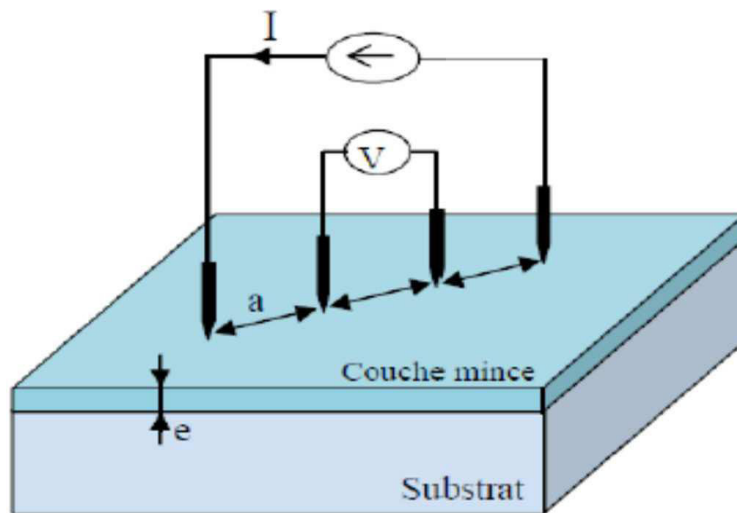


Figure II.21: Schéma d'un dispositif quatre points.

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, c'est à dire $e \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré "une propagation cylindrique des lignes de champ dans la couche mince" et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad \text{II.15}$$

Ou :

ρ : La résistivité de la couche.

d : L'épaisseur de la couche.

La résistance R_s (exprime en Ω) est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $(\ln 2/\pi)$.

La résistivité ρ est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) \cdot d \quad \text{II.16}$$

Références du chapitre II

- [1] Ulrike luders, techhour, « introduction aux couches minces» chargé de recherche CNRS, laboratoire crismat, UMR CNRS, Université Caen Normandie-Ensicaen, (2018).
- [2] L. Tomasini (SOLLAC, Groupe Usinor), les traitements de surface sous vide, La Revue de Métallurgie-CIT. V 98, 411-419, (2001).
- [3] W. R. Grove, « On the electrochemical polarity of gases », Philos. T. Roy. Soc. B (London), V 142, 87-102, (1852).
- [4] Ulf Helmersson et al. «Pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance (HIPIMS) », Thin Solid Films, 2006.
- [5] D. Bonnetm Proc. of 19th European PV Solar Energy Conf., WIP-Munich and ETA-Florence, V 2, (2004).
- [6] L. Herissi, Thèse de doctorat, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métallique destinées à des applications optoélectronique», Université Larbi ben M'hidi-Oum El Bouaghi-Algérie (2016).
- [7] M. KHacheba, Mémoire de magister, «caracterisation de la réaction interfaciale entre une couche mince tungstène et un substrat d'acier», Université Mentouri-Constantine-Algérie (2008).
- [8] F. Kermiche,Thèse de doctorat, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique», Université Frères Mentouri –Constantine (2015).
- [9] M.F. Al-Kuhaili, « Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)», vacuum 623–629 (2008).
- [10] Taabouche Adel, Thèse de Doctorat, « Etude structurale et optique de films minces ZnO Elaborés par voie physique et/ou chimique», Université Frères Mentouri Constantine I, Algérie, (2015).

- [11] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. « Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD», *App. Surf. Sci.*, V 186, 474-476, (2002).
- [12] S. Kemache, Mémoire de master, « Élaboration et caractérisation de couches minces de $Ni_{1-x}Zn_xO$ », Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [13] M. Paunovic, M. Schlesinger, « Fundamentals of Electrochemical Deposition», John Wiley & Sons Inc, USA (2000).
- [14] J. Bertheau, Thèse de doctorat, «Etude et caractérisation d'interconnexions intermétalliques à partir de plot de cuivre et d'alliage Sn-Ag-Cu pour l'empilement tridimensionnel de composants actifs», Université de Grenoble, France (2014).
- [15] J.G. Bearss, C.S. Chan, L. M. Wesley, « Compound bore nozzle for ink jet printer and method of manufacture», US. Patent (1987).
- [16] P.C. Andricacos, N. Robertson, J. « Future directions in electroplated materials for thin-film recording heads» *Research and Develop* . V 42 (1998).
- [17] R. S. Mane, C. D. Lokhande, « Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films», *Mater. Chem. Phys.* V 65,1-31, (2000).
- [18] T. P. Niesen, M. R. De Guire, « Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions», *Solid State Ionics*. V 151, 61-68, (2002).
- [19] T. Kacel, Thèse de magistère, « Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations», Université Ferhat Abbas Sétif (2007).
- [20] H. Barkahoum, Mémoire de Magister, «Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semiconducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO_2 », Université de Mentouri-Constantine, 2006.

- [21] T. Washio, T. Shinji, S. Tajima, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo and H. Katagiri, « 6% Efficiency Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD», *Journal of Materials Chemistry* V 22, 21-24, (2012).
- [22] F. Sella , X. Moghrabi, «La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : les améliorations visent à diminuer les coûts pour rendre les grands formats accessibles un public plus large», *Promotion IFI* (2003).
- [23] A. Fouchet, « Croissance Et Caractérisations De Films Minces De ZnO Et ZnO Dopé Cobalt Préparés». *Universite De Caen / Basse-Normandie* (2006).
- [24] K.Mageshwari, R.Sathyamoorthy. « Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method», *Materials Science in Semiconductor Processing*. V 16 337-343, (2013).
- [25] P.Sherrer, *Gottinger.Nachrichten Gesell*. V 2, (1918).
- [26] [G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Mater*. V 1 (1953) .
- [27] L.Baghriche, Thèse doctorat, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique », *université Mentouri –Constantine*, (2015).
- [28] G. N. Dar, PhD thesis, « Metal Oxide Nanostructures and Their Applications», *University of Patras Greece*, 2015.
- [29] N. Begum, A. S. Bhatti, F. Jabeen, S. Rubini and F. Martelli, « Nanotechnology and Nanomaterials: Nanowires», *Chapitre 13, Intech* (2010).
- [30] <http://www.cea.fr/technologies/les-microscopes/le-microscope-electronique-a-balayage-meb>. Publiée le 22 mai 2008.
- [31] K. Bouzid, Thèse de doctorat, « Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolysepulvérisation par ultrasons et applications», *Université Kasdi Merbah-Ouargla* (2012).

- [32] Jennifer Scalf, Paul West, Part I: *Introduction to Nanoparticle Characterization with AFM* (Pacific Nanotechnology, Inc.), www.nanoparticles.org/pdf/Scalf-West.pdf.
- [33] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A Short Course for Engineers and Scientists*, John Wiley et Sons (1972)..
- [34] S.Boulmelh, mémoire magistère, « *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse* », université Mentouri –Constantine,(2015).
- [35] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *physica status solidi*, V 15, (1966).
- [36] F. Urbach, *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids* *Phys. Rev.*, V 92 (1953).

Chapitre III

Procédures expérimentales et résultats

CHAPITRE III

Interprétations des 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. La deuxième partie se concentre sur les résultats obtenus.

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter une description détaillée de toutes les étapes suivies pour la réalisation des dépôts de couches minces de CuO en utilisant la méthode de spray pyrolyse. Dans la deuxième partie nous ferons une discussion des différents résultats obtenus.

Partie I : Elaboration des couches minces CuO :

III.1.1. Le dispositif d'élaboration des couches minces :

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. Cette technique permet d'obtenir un film mince homogène et de bonne qualité. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure III.1.

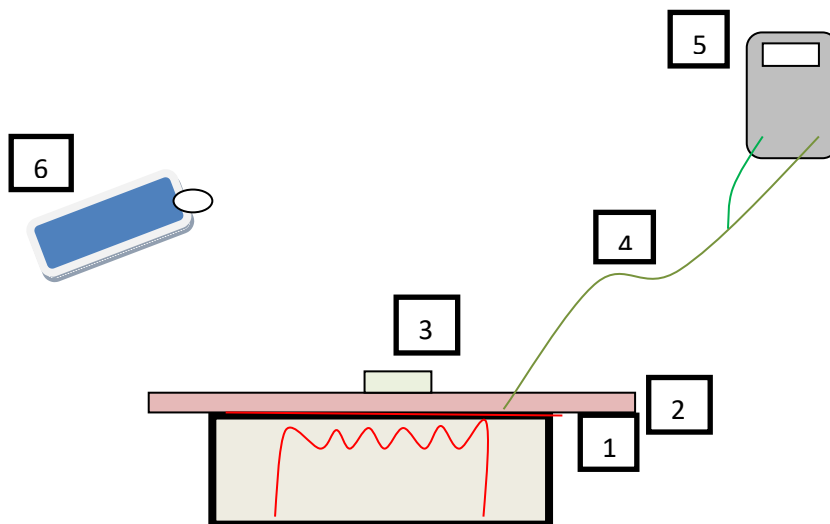


Figure III.1: Dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

<i>N^o</i>	<i>Désignation</i>
1	Résistance
2	Porte substrat
3	Substrat
4	Thermocouple
5	Thermomètre
6	Pulvérisateur



Figure III.2. Montage réel du spray de pyrolyse monté au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda

III.1.2. Préparation de la solution :

Dans ce travail nous avons utilisé pour préparer des couches minces de CuO dopées à l'étain, le chlorure de cuivre II déshydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de pureté 99%) comme précurseur du cuivre, le chlorure d'étain II (SnCl_2 , de pureté 98%) comme source de dopage, ainsi que l'eau distillé (H_2O , de pureté > 99%) et l'alcool éthylique ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, de pureté 99.5%) comme des solvants pour dissoudre les précurseurs et obtenir des solutions homogènes. Les propriétés physico-chimiques de ses précurseurs sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Quelques propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés.

Substance	Chlorure de cuivre déshydraté	Chlorure d'étain
Apparence	Bleu-vert	Cristaux blancs
Formule chimique	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SnCl_2
Etat physique	Solide (poudre)	Solide (poudre)
Masse molaire	170.48 g/mol	189.61 g/mol

Dans un premier temps, pour préparer la solution de CuO on dissout 0.10 mole de chlorure de cuivre déshydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans un bécher contenant un volume de 100 ml (90 ml de l'eau distillée + 10 ml de l'éthanol). L'ensemble est agité pendant quelques instants à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant.

Pour calculer la masse de ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nous utilisons la relation suivante :

$$C = \frac{n}{V}, \quad n = CV \quad \text{III.1}$$

C : La concentration de la solution (mol/l)

V; Le volume de solvant (ml)

n : Le nombre mole (mole)

$$n = \frac{m}{M} \quad / \quad m = nM \quad \text{III.2}$$

m : La masse de précurseur (g)

M : La masse molaire (170.48 g/mole)

On remplace l'équation III.1 dans l'équation III.2 :

$$m = CVM \quad \text{III.3}$$

$$m(\text{CuCl}_2 - 2\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \times 0.1 \times 170.48 = 1.7048 \text{ g}$$

Dans un deuxième temps, pour préparer la solution de CuO dopée Sn en dissolvant le chlorure de cuivre déshydraté ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure d'étain (SnCl_2) dans le même volume de solvant (100 ml) dans un bécher et en gardant la même masse et la même concentration de ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilisée dans le cas de CuO non dopé. Différentes solutions sont préparées avec différents taux de Sn (dans la gamme de rapport molaire $x = (0, 1, 2, 3, 4, 5\%)$).

Pour calculer la masse de dopant (SnCl_2), il faut déterminer tout d'abord sa concentration en utilisant le rapport molaire.

$$\frac{[\text{Sn}]}{[\text{Cu}]} = x \% \quad / \quad [\text{Sn}] = [\text{Cu}] * x\% \quad \text{III.4}$$

Dans le cas de 1% Sn, la concentration de Sn est : $[\text{Sn}] = 0.01 * [\text{Cu}] = 0.01 * 0.1 = 0.001 \text{ mol/l}$. La masse molaire de SnCl_2 est 189,6 g/mol.

On utilise l'équation (III.3) pour calculer la masse de SnCl_2 :

$$m = 0.001 * 0.1 * 189.6 = 0.01896 \text{ g}$$

Le tableau III.2 montre le reste des concentrations et des masses de SnCl_2 .

Tableau III.2 : Masses et concentrations de chlorure d'étain pour les différents dopages.

CuO : x %Sn	C(SnCl_2)(mol/l)	m(SnCl_2) (g)
0	0	0
1	0.001	0.01869
2	0.002	0.03792
3	0.003	0.05688
4	0.004	0.07584
5	0.005	0.0948



Figure III.3. Montage pour la centrifugation de la solution utilisée (montage disponible à l'université de Jijel)

III.1.3. Préparation de substrat :

III.1.3.1. Substrat en verre :

Les couches minces de CuO sont déposées sur des substrats en verre, Les substrats de verre sont découpés par un stylo à pointe en diamant sous forme de rectangles de dimensions de (4×2 cm²) et de 1 mm environ d'épaisseur.

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante (~25°C) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon.



Figure III.4 : Photographie de la lame de verre

III.1.3.2. Nettoyage de substrat :

Avant d'utiliser les lames de verre pour le dépôt des couches d'oxyde de cuivre, il faut, par conséquent, éliminer toute trace de graisse, de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Les substrats utilisés ont été minutieusement nettoyés selon les étapes suivantes :

- ❖ Nettoyage par ultrasons pendant quelques minutes dans un béccher rempli d'acétone pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ❖ Rinçage avec de l'eau distillé.
- ❖ Nettoyage avec le méthanol dans un ultrason.
- ❖ Rinçage avec de l'eau distillé.
- ❖ Séchage des substrats.



Figure III.5: Un bain à ultrasons.

III.1.4. Procédure de dépôt :

Les couches minces d'oxyde de cuivre sont déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre. Les substrats préalablement traités comme déjà indiqué. La procédure de dépôt vient juste après la préparation des substrats et des solutions.

On place le porte substrat avec les substrats nettoyés au-dessus de la plaque chauffante dont la température est contrôlée par un thermocouple. Pour éviter le choc thermique des substrats, le port substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt (350 °C). La solution a été pulvérisée sur les substrats à un débit constant de 1 ml/min. on fixe la distance entre le bec et le substrat à 25 cm.

En fin après que le dépôt soit réalisé pendant le temps estimé (5 min dans cette étude), on arrête le chauffage et les substrats vont se refroidir jusqu'à se qu'ils atteignent la température normale. Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

Le tableau suivant représente les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos couches minces :

Tableau III.3 : Les paramètres de dépôt de nos couches minces CuO.

Les paramètres de dépôt	Les valeurs
Les précurseurs	0.10 mol de $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ dissous dans un volume de 90 ml de l'eau distillé+10 ml de l'éthanol
Dopage	SnCl_2 avec des concentrations variables (0, 1% , 2%, 3%, 4%, 5%)
Distance bec-substrat	25 cm
La pression de dépôt	1 bar
La température de dépôt	350°C
Le débit de la solution	1 ml/min
Le temps de dépôt	5 min

Les étapes de préparation des couches minces de CuO dopé Sn par la technique spray pyrolyse sont illustrées dans la figure III.6 :

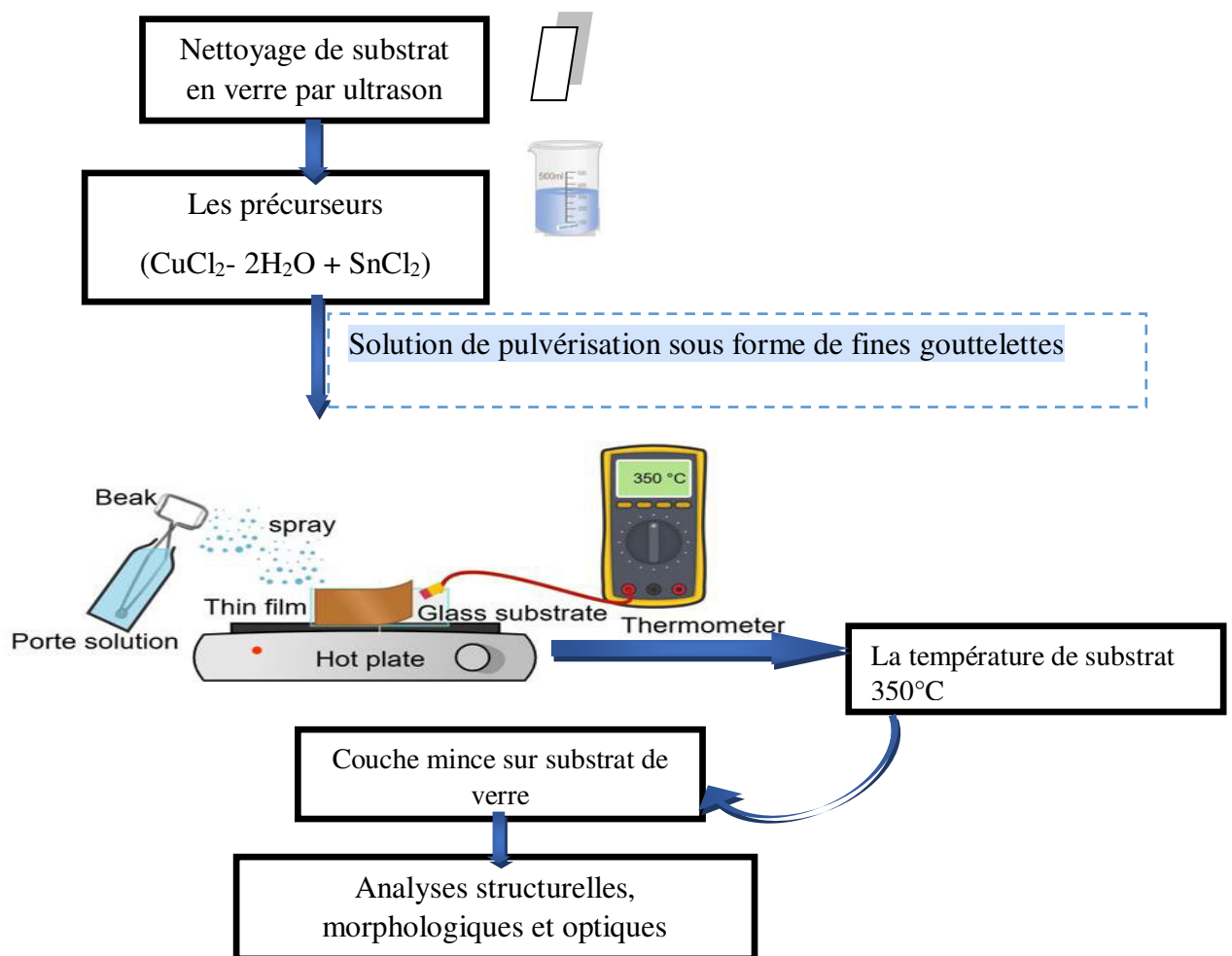


Figure III.6 : Schéma descriptif de préparation des couches minces de CuO.

Partie II : Résultats et discussions :**III.2.1. Caractérisations structurales :****III.2.1.1. Diffraction des rayons X :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces CuO dopées avec différentes concentrations de Sn sont représentées dans la figure III.7. Les pics situés à 35.43° , 39.18° , 42.53° , 47.35° , 48.16° , 57.26° , 60.74° , et 64.36° correspondent respectivement au signal diffracté par les plans (002), (111), (-220), (020), (202), (-113), (311), et (312). Ces pics de diffraction montrent que nos couches minces se cristallisent selon phase monoclinique CuO et la phase ténorite de groupe d'espace C2/c (JCPDS 80-1917).

Les pics de diffraction nets et intenses observés dans les diagrammes DRX indique que les couches minces de CuO sont bien cristallisées et présentent un degré élevé de cristallinité. Cela indique que la croissance des nanostructures de CuO s'est déroulée avec succès dans les conditions de synthèse données [1]. De plus, il n'y a pas de changement notable dans la position des pics ou l'apparition de pics supplémentaires qui suggéreraient la formation de phases secondaires, telles que CuSnO_3 ou SnO_2 , dans les couches dopées. Cela indique que les atomes Sn ont été incorporés avec succès dans le réseau cristallin du CuO sans altérer la structure cristalline ou induire une séparation de phase [2]. On peut en déduire que les ions Sn remplacent les ions Cu^{+2} dans le réseau CuO, ce qui permet d'incorporer Sn sans perturber la structure monoclinique du CuO. De plus, un léger déplacement des pics vers des angles 2θ plus élevés a été observé, indiquant une compression du réseau cristallin. Ce déplacement peut être attribué à la substitution d'ions Sn^{+2} plus petits (rayon ionique de $0,69 \text{ \AA}$) par des ions Cu^{+2} plus grands (rayon ionique de $0,73 \text{ \AA}$), ce qui entraîne une distorsion du réseau, induisant ainsi une distorsion du réseau.

L'absence de phases secondaires ainsi que l'absence de déplacement significatif des pics de diffraction suggèrent que le dopage au Sn se limite à la formation d'une solution solide, où le

Sn se substitue efficacement au Cu sans provoquer de distorsion notable du réseau cristallin. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes, telles que celles de N. Jhansi et al. (2023), qui ont observé des résultats similaires lors du dopage de films minces de CuO avec Sn [2]. En outre, M. Zerouali et al. (2024) ont rapporté que le dopage du CuO avec divers éléments, y compris l'argent, n'entraînait pas de changements dans la phase cristalline et n'induisait pas de nouvelles phases. Ces observations renforcent l'idée que les éléments dopants tels que le Sn peuvent être incorporés sans perturber significativement la structure de CuO [3].

L'analyse confirme que le dopage au Sn ne modifie pas la structure monoclinique du CuO et qu'aucune phase secondaire ne se forme jusqu'à une concentration de 5 % de Sn. La cristallinité et la pureté de phase observée sont similaires à celles rapportées dans la littérature, indiquant que le dopage au Sn peut être utilisé pour adapter les propriétés des couches de CuO sans compromettre leur intégrité structurale [3-6]. Cela fait des films minces de CuO dopés Sn des candidats prometteurs pour diverses applications, où le maintien d'une structure cristalline stable est crucial. L'absence de phases secondaires confirme que les concentrations de dopage Sn utilisées dans cette étude sont optimales pour maintenir la pureté de la phase tout en améliorant les propriétés fonctionnelles [3-6].

Une analyse de raffinement de Rietveld a été réalisée sur les données de diffraction des rayons X (DRX) afin de quantifier avec précision la pureté de la phase et d'examiner en détail les variations des paramètres de réseau dans les films minces de CuO dopé Sn. Le processus de raffinement a démontré une excellente concordance entre les diagrammes de diffraction observés et calculés, ce qui a été confirmé par les faibles valeurs du facteur R ($R_{wp} < 5\%$), indiquant un degré élevé de précision et de fiabilité dans le modèle.

Les résultats de raffinement ont confirmé la présence d'une structure monoclinique de CuO dans tous les films sans détection de phases secondaires, même à la concentration de dopage la plus élevée de 5% de Sn. Cela indique que les ions Sn ont été incorporés avec succès dans le réseau du CuO sans induire de séparation de phases ni de formation de phases indésirables. De plus, ce raffinement a fourni des informations précieuses sur l'évolution des paramètres de réseau en fonction de la concentration en Sn, révélant des modifications subtiles de la structure cristallographique dues à l'incorporation de Sn, qui ont probablement influencé les propriétés électriques et optiques des films. La cohérence de la structure monoclinique pour toutes les concentrations de dopage met en évidence la robustesse de la méthode de spray pyrolyse pour produire des films minces de CuO dopés Sn de haute qualité et monophasés.

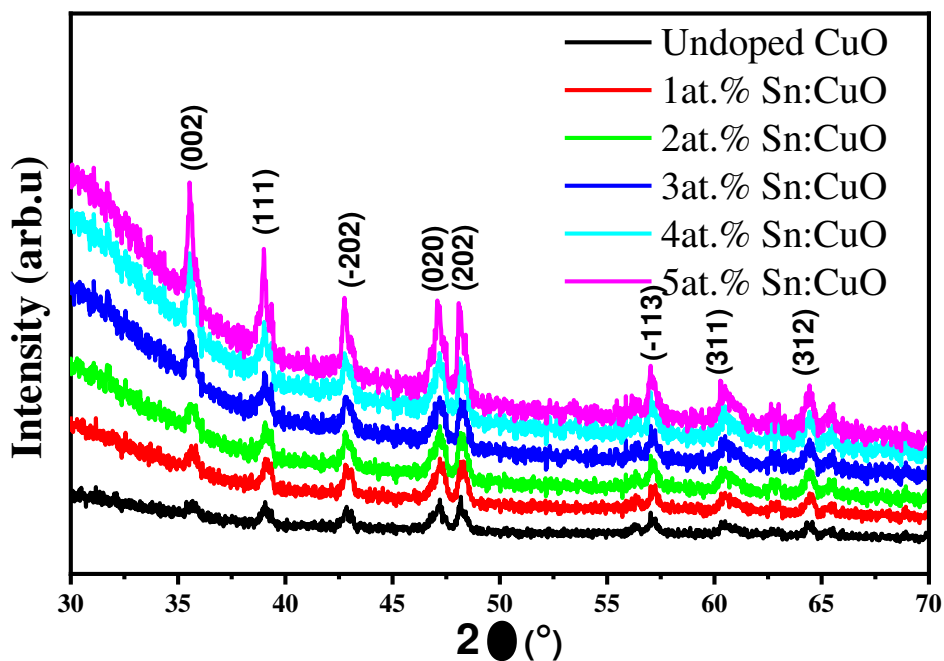


Figure III.7: Diagramme DRX de couches minces de CuO dopées Sn.

III.2.1.2. Les paramètres de maille :

L'analyse des paramètres de maille (a , b et c) des couches minces CuO dopé Sn a été réalisée pour examiner les changements structuraux induits par le dopage de Sn dans CuO. L'objectif

de cette analyse était d'étudier comment l'incorporation de Sn affecte la structure cristalline du CuO, en particulier sur les constantes de réseau, et de comprendre les mécanismes sous-jacents à l'origine de ces modifications.

Pour calculer les paramètres de maille nous avons utilisé des équations standard de la cristallographie, la relation entre les indices de Miller (h, k, l), la distance inter-réticulaires (d) du matériau et les angles de diffraction des rayons X est indiqué par la loi de Bragg (Eq. III.5). L'équation III.6 montre la forme générale de l'équation du réseau [3].

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{III.5}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{a c \sin^2 \beta} \quad \text{III.6}$$

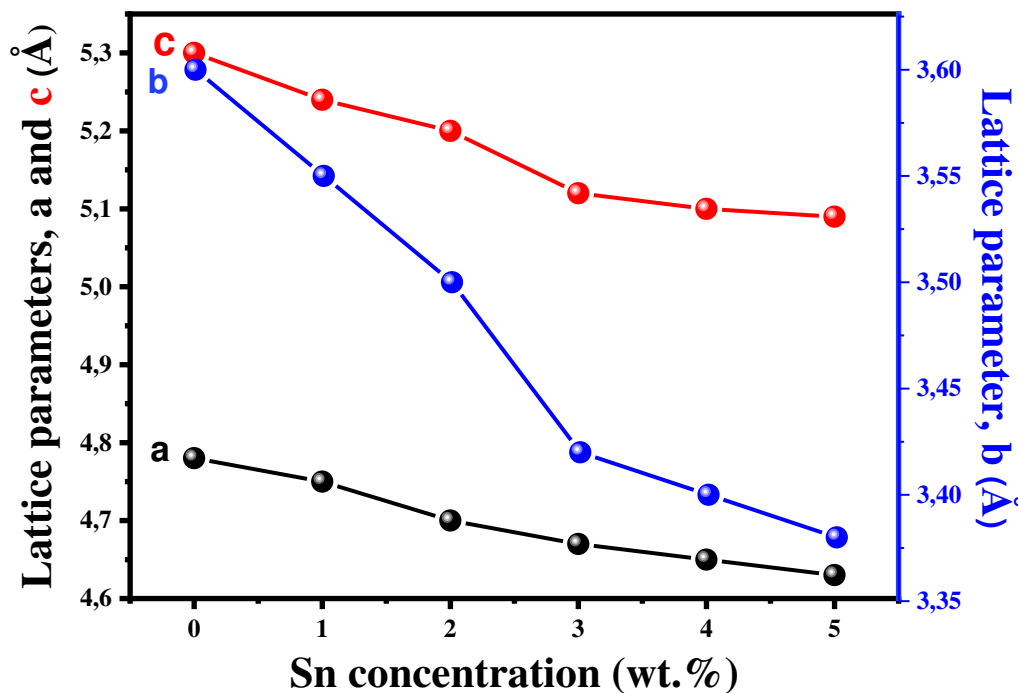


Figure III.8: La variation des paramètres de maille (a, b, et c) des films de CuO non dopé et CuO dopé Sn par spray pyrolyse en fonction de la concentration de Sn.

Comme le montre la figure III.8, les paramètres de maille des couches minces de CuO présentent une diminution progressive avec l'augmentation de la concentration de dopage Sn.

Pour être plus précis, la constante de réseau c a connu une réduction plus importante comparée aux paramètres a et b . on peut attribuer ce comportement à la différence des rayons ioniques entre les ions Cu^{+2} et Sn^{+2} . En effet le rayon ionique de Sn^{+2} (0.69\AA) est plus petit que celui de Cu^{+2} (0.73\AA) [5]. Lorsque les atomes de Sn sont intégrés dans le réseau CuO, ils remplacent les ions Cu^{+2} dans les sites cristallins. . Comme les ions Sn^{+2} possèdent une taille plus petite ils provoquent une contraction dans le réseau, en particulier dans l'axe c , qui est le plus sensible à ces substitutions. Ce phénomène s'accorde avec le comportement observé lorsque des ions dopants plus petits remplacent des ions hôtes plus grands dans les oxydes métalliques, ce qui provoque une réduction des dimensions du réseau.

La réduction des paramètres du réseau, notamment dans la direction c , indique que l'intégration de Sn entraîne la formation d'une structure cristalline plus compacte [6]. Ce phénomène est également soutenu par l'idée que la substitution de Cu^{+2} par Sn^{+2} induit une distorsion locale du réseau cristallin qui affecte les distances interatomiques selon différentes directions cristallographiques [7].

Il est intéressant de noter que quelques publications rapportent la tendance inverse, où les paramètres de réseau augmentent lors de dopage au Sn. Par exemple, M.Y. El Sayed et al. (2024) ont trouvé une augmentation des paramètres de réseau lors de dopage au Sn dans les nanoparticules de CuO, ce qui a été attribué à la présence de clusters de SnO_2 ou de phases secondaires [8, 9]. Cependant, cette étude n'a été détectée aucune phase secondaire, comme le confirme l'analyse DRX, cela indique que la diminution observée des paramètres de réseau dans les couches minces de CuO dopé au Sn est due à l'incorporation substitutionnelle du Sn dans le réseau de CuO, sans la formation de phases secondaires à base de Sn.

Globalement, la réduction des constantes de réseau après dopage à l'étain (Sn) est cohérente avec l'idée que les ions Sn^{+2} plus petits remplacent efficacement les ions Cu^{+2} dans le réseau

CuO, ce qui conduit à une contraction de la structure du réseau, notamment le long de l'axe *c*. Ce résultat est en accord avec le comportement cristallographique attendu pour de tels systèmes dopés et est cohérent avec les publications précédentes sur les films minces et les nanoparticules de CuO dopés [10,11].

III.2.1.3. La taille des grains et la déformation :

La taille des grains (*D*) et la déformation (ϵ) des couches minces de CuO dopées Sn ont été estimées à partir des données de diffraction des rayons X, et spécifiquement du pic de diffraction principale (002). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du dopage au Sn sur la cristallinité et la déformation des films minces de CuO. La taille des cristallites et la micro-déformation sont des paramètres structuraux essentiels qui peuvent avoir un impact sur les propriétés mécaniques, électriques et optiques du matériau.

La taille des cristallites est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer et un calcul effectuée pour calculer les contraintes (ϵ) [12,13].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

III.7

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{III.8}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayon X, β est la largeur à mi-hauteur du pic DRX le plus intense et θ est l'angle de diffraction de Bragg.

Comme le montre la figure III.9, la taille des cristallites calculée des couches minces de CuO dopées au Sn diminue significativement avec l'augmentation de la concentration en Sn. Pour la couche de CuO non dopée (0% Sn), la taille des cristallites était d'environ 90 nm. En

revanche pour la couche de CuO dopée à 5% Sn, elle a été diminuée à 37 nm, ce qui représente une diminution de 57%. La diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du dopage en Sn indique une tendance quand la concentration du dopant a un impact directement sur la formation des cristallites plus grandes. Ce résultat est en accord avec la nature polycristalline des couches, où les atomes de Sn agissent comme des centres de nucléation efficaces qui limitent la croissance des cristallites individuels, ce qui conduit à des tailles de cristaux plus petites. On observe couramment une réduction de la taille des cristallites dans les systèmes d'oxyde métalliques dopés avec des métaux de transition, où des ions dopants plus petits, (dans ce cas, Sn^{2+}) remplacent les ions hôtes plus grands Cu^{2+} et perturbent le processus de cristallisation, ce qui conduit à des grains plus fins.

L'oxyde de cuivre (CuO) cristallise dans une structure monoclinique avec un groupe spatial C2/c, présentant des paramètres de réseau de $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, et $c = 5,1288 \text{ \AA}$ avec un angle monoclinique $\beta = 99,54^\circ$. D'autre part, l'oxyde d'étain (SnO_2) présente une structure tétragonale avec un groupe d'espace de P42/mnm et des paramètres de réseau de $a = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$. Ces caractéristiques structurales influencent les propriétés du matériau et sont critiques pour comprendre leur comportement dans diverses applications [14,15].

La diminution observée de la taille des cristallites peut être attribuée à plusieurs facteurs [13]. Le rayon ionique du Sn^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) est plus petit que celui du Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$). En raison de cette substitution de Sn par Cu dans le réseau, il introduit une contrainte et perturbe la croissance de grains plus gros. La présence de Sn entraîne une augmentation du nombre de joints de grains, qui peuvent constituer des obstacles à la poursuite de la croissance cristalline, ce qui se traduit par des grains plus petits. Les atomes de Sn peuvent augmenter la densité de nucléation, ce qui se traduit par un plus grand nombre de petites cristallites que de grandes [16].

En outre, la micro-déformation (ϵ), qui est une mesure de la déformation interne dans le réseau cristallin, augmente graduellement avec l'augmentation du dopage en Sn, variant entre 0,25 et 0,68 comme l'illustre la figure 9. Il est probable que cette augmentation de la micro-déformation due à la substitution de Sn^{+2} par le Cu^{+2} dans le réseau, ce qui crée des distorsions du réseau en raison de la différence de taille entre les deux ions. Ces distorsions entraînent une déformation à l'intérieur du cristal, et l'augmentation de la micro-déformation est typiquement observée dans les matériaux avec des cristallites plus petites, car la déformation a tendance à s'accumuler aux joints de grains et aux interfaces entre les cristallites.

Ces résultats sont cohérents avec d'autres études sur les films de CuO dopés Sn. Par exemple, S. Mohebbi et al. (2018) ont rapporté une diminution de la taille des cristallites avec l'ajout de Sn dans le CuO, attribuant ce phénomène à la substitution des ions Cu^{+2} par des ions Sn^{+2} plus petits. Cette substitution induit des distorsions du réseau, limitant ainsi la croissance cristalline [16]. De même, R.N. Mariammala et al. (2020) ont observé que le dopage au Sn pouvait augmenter ou diminuer la taille des cristallites en fonction de la concentration, Leur étude, principalement concentrée sur des films de faibles niveaux de dopage, a montré une augmentation de la taille des cristaux pour un dopage modéré [17]. Cependant, pour des concentrations de dopage plus élevées (5 % de Sn), la diminution de la taille des cristallites rapportée dans cette étude est plus cohérente avec les résultats rapportés par Mohebbi et d'autres, indiquant que la taille des cristallites diminue de manière significative lorsque la concentration en Sn atteint des niveaux plus élevés [16].

La diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la concentration de dopage Sn dans les films CuO est probablement due à l'inadéquation de la taille ionique entre Sn^{+2} et Cu^{+2} , ce qui entraîne des distorsions du réseau, plus des joints de grains et une croissance cristalline diminuée [18,19]. L'augmentation de la micro-déformation confirme cette

observation, car le dopage au Sn introduit une déformation dans le réseau de CuO, en particulier à des concentrations plus élevées [20]. Ces résultats sont conformes à la littérature précédente sur les films et les nanoparticules de CuO dopés Sn [21-23].

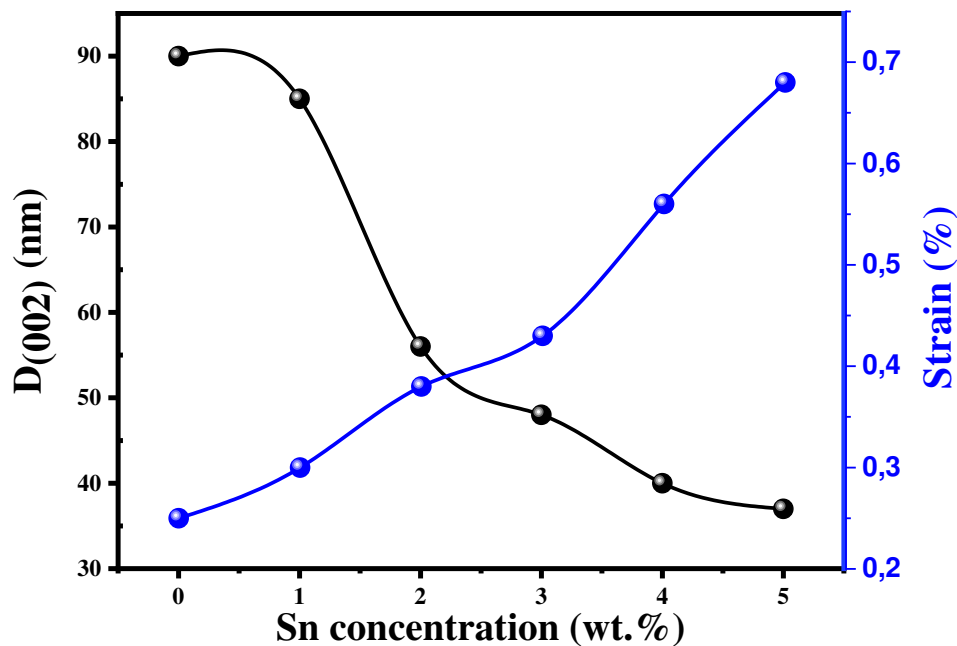


Figure III.9: Variation de la taille cristallite et de la microdéformation du CuO pur et dopés Sn en fonction de la concentration en Sn.

La figure III.10 présente l'analyse de Williamson-Hall (W-H) de la déformation et de la taille des cristallites pour les couches minces de CuO purs et dopés au Sn, avec les sous-figures (a) à (f) correspondant à différentes concentrations de dopage Sn. La relation entre $\beta \cos(\theta)$ et $4 \sin(\theta)$ est analysée à l'aide de l'équation III.9 [24] :

$$\beta \cos(\theta) = \varepsilon(4 \sin(\theta)) + \frac{k\lambda}{D} \quad \text{III.9}$$

Où:

β est la largeur à mi-hauteur, θ est l'angle de diffraction de Bragg, k est un constant (0,9), λ est la longueur d'onde, D est la taille cristallite et ε est les contraintes [25].

La figure III.10 (a) montre le tracé pour le CuO non dopé, où la relation linéaire indique la déformation intrinsèque et la taille des cristallites du CuO pur. La figure III.10 (b) représente du CuO dopé Sn à 1%, révélant les effets initiaux du dopage au Sn, avec une légère augmentation de la déformation à la traction et une réduction de la taille des cristallites par rapport au CuO pur. La Figure. III.10 (c) correspond à 2 % de CuO dopé au Sn, démontrant des changements supplémentaires dans la déformation et la taille des cristallites à mesure que la concentration en Sn augmente [2]. La figure III.10 (d) illustre le CuO dopé au Sn à 3%, où la déformation et la taille des cristallites continuent d'évoluer, montrant une tendance claire à l'augmentation de la déformation par traction et à la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du dopage au Sn. La figure III.10 (f) montre le CuO dopé au Sn à 5 %, qui présente la déformation maximale à la traction et la plus petite taille de cristallite en raison du niveau de dopage Sn le plus élevé. Les pentes positives dans tous les tracés indiquent une déformation en traction dans la structure cristalline, probablement causée par la substitution des ions Cu^{+2} (rayon ionique plus petit) par des ions Sn^{+4} (rayon ionique plus grand) dans le réseau CuO [3].

L'augmentation progressive des valeurs $k\lambda/D$ de 0,000017 pour le CuO pur à 0,0029 pour le CuO dopé au Sn à 5 % confirme la réduction de la taille des cristallites avec l'augmentation du dopage au Sn. Ces résultats sont cohérents avec le modèle de déformation uniforme (UDM) de l'analyse de Williamson-Hall (W-H), où la pente représente la microdéformation (ϵ) et l'ordonnée à l'origine se rapporte à la taille des cristallites (D). Les valeurs de pente relativement faibles (allant de 0,00155 à 0,00269) suggèrent une distorsion minimale du réseau cristallin malgré le dopage, ce qui est en accord avec des études précédentes rapportant des valeurs de déformation similaires pour les nanostructures de CuO dopées aux métaux, généralement comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} [3].

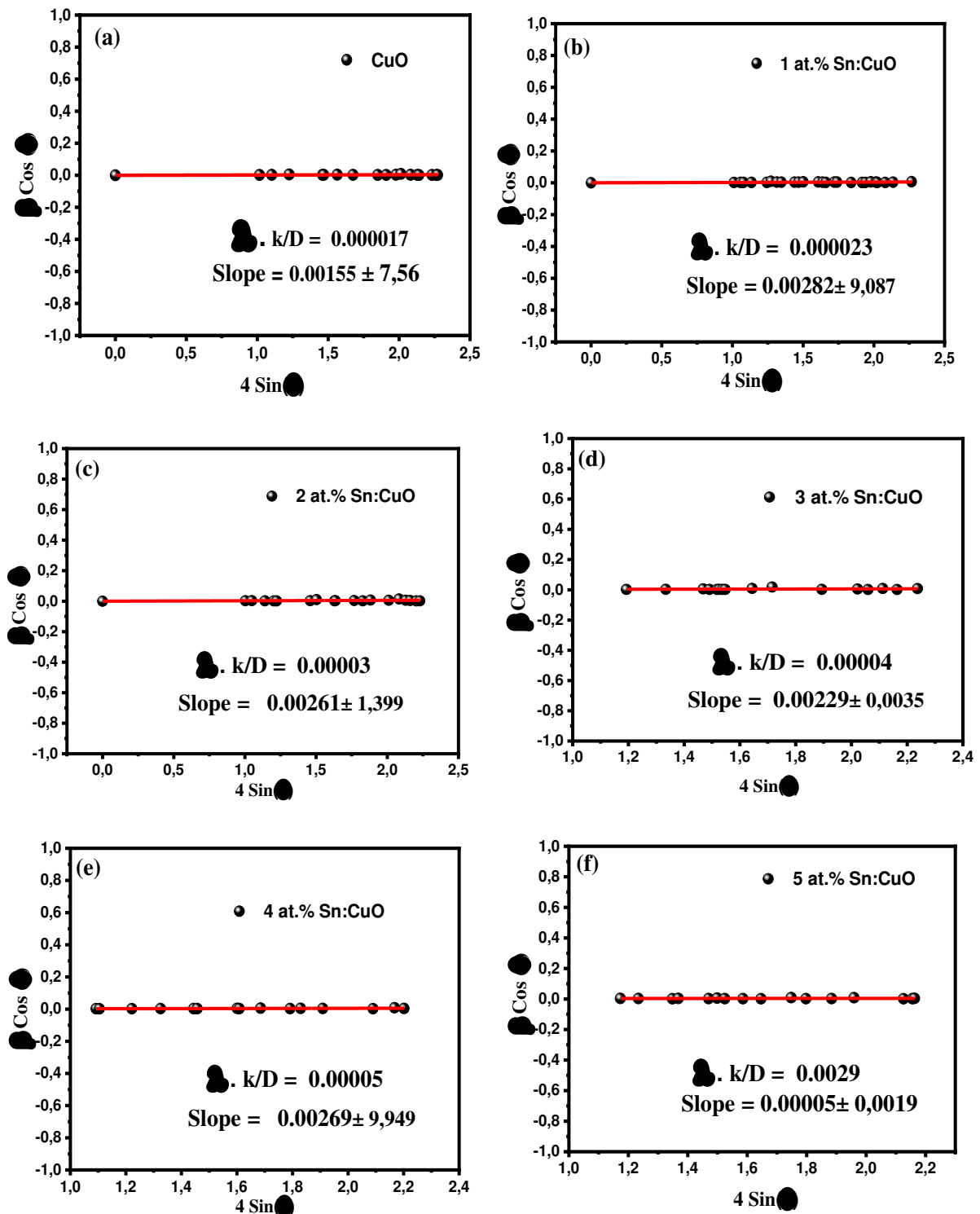


Figure III.10 : Analyse de déformation par la méthode Williamson-Hall de CuO dopé au Sn et non dopé : a) CuO non dopé, (b) CuO dopé au Sn à 1 %, (c) CuO dopé au Sn à 2 %, (d) CuO dopé au Sn à 3 %, (e) CuO dopé au Sn à 4 %, et (f) CuO dopé au Sn à 5 %.

Les valeurs des paramètres microstructuraux tels que la taille des cristallites, les paramètres de réseau, et les déformations sont données dans le tableau (III. 4).

Tableau III.4: Taille des cristallites et paramètres de réseau des couches minces d'oxyde de cuivre non dopé et dopé en fonction de dopage de Sn (%).

CuO dopé Sn	D (nm)	ϵ (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0%	90	0.25	4.78	3.6	5.3
1%	85	0.3	4.75	3.55	5.24
2%	56	0.38	4.7	3.5	5.20
3%	48	0.43	4.67	3.42	5.12
4%	40	0.56	4.65	3.4	5.1
5%	37	0.68	4.63	3.38	5.09

La figure III.11 représente un diffractomètre DRX Bruker D8 Advance avec une ligne Cu K α de longueur d'onde 1,5406 Å 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 2 θ de 30-70°.



Figure III.11: Diffractomètre de rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE.

III.2.1.4. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est un outil essentiel pour l'analyse des modes vibrationnels des couches minces de CuO, en particulier dans la structure monoclinique, caractérisée par des modes Ag et Bg bien définis. La déconvolution des spectres Raman permet de résoudre les pics qui se chevauchent, ce qui fournit des informations détaillées sur la dynamique vibrationnelle du matériau. Cette technique permet d'analyser quantitativement la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de l'intensité des pics des modes Ag et Bg afin d'évaluer les changements de cristallinité et de la présence de défauts introduits par le dopage au Sn.

La figure III.12 (a) montre les spectres Raman de films minces de CuO dopés avec différentes concentrations de Sn (1, 2, 3, 4 et 5%). Les spectres Raman présentent trois pics principaux: un mode Ag à $278,94 \text{ cm}^{-1}$ et deux modes Bg à $330,40 \text{ cm}^{-1}$ et $616,91 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Ces pics sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour les films minces de CuO [26,27], confirmant que les films maintiennent la structure monoclinique de CuO même avec l'introduction de Sn.

Les pics observés sont attribués à des modes vibrationnels spécifiques de la structure cristalline du CuO [28]. Le mode Ag situé à $278,94 \text{ cm}^{-1}$ est associé aux vibrations d'étirement symétriques des liaisons Cu-O, tandis que les modes Bg observés à

$330,40 \text{ cm}^{-1}$ et $616,91 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de flexion du réseau CuO [29]. Ces modes Raman indiquent la présence d'une phase monoclinique de CuO, ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (DRX), où aucune phase secondaire ou changement structural significatif n'a été détecté lors du dopage avec Sn [30].

L'incorporation de Sn dans la matrice de CuO s'accompagne souvent d'un déplacement de la position des pics Raman (Figure III.12 (b)). Ces déplacements, ce que soit vers des nombres d'ondes plus faibles (déplacement vers le rouge), soit vers des nombres d'ondes plus élevés

(déplacement vers le bleu), peuvent être attribués à des changements dans la dynamique du réseau induite par le dopage. Le décalage vers le rouge observé dans les modes Ag ou Bg, par exemple, peut indiquer un affaiblissement des liaisons Cu–O en raison de la substitution des ions Cu par des ions Sn plus lourds, ce qui modifie l'environnement atomique local. Inversement, un décalage vers le bleu peut suggérer l'introduction d'une contrainte de compression dans le réseau. Le degré de ces déplacements peut être directement corrélé avec la concentration de dopage Sn, ce qui permet de comprendre comment le dopage modifie le comportement des phonons.

Le fait que le dopage au Sn ne perturbe pas la structure monoclinique du CuO indique que les ions Sn sont incorporés avec succès dans le réseau CuO sans induire de transitions de phase [31]. Cette observation est cruciale pour confirmer que le dopage au Sn ne provoque pas d'altérations significatives de la symétrie cristalline ni n'induit de nouvelles phases, mais modifie plutôt le matériau à un niveau local, ce qui pourrait affecter les propriétés électroniques et vibrationnelles [32].

La position et l'intensité de ces pics Raman peuvent être affectées par plusieurs facteurs, notamment la concentration de dopage, la taille des grains, ainsi que la présence de défauts ou de contraintes dans le réseau cristallin [32]. Dans cette étude, la stabilité des pics Raman avec l'augmentation de la concentration en Sn implique que le dopage au Sn ne provoque probablement pas de distorsions structurelles à grande échelle dans le réseau de CuO [33]. Cependant, il pourrait introduire des défauts mineurs ou des contraintes qui modifient légèrement les positions ou les intensités des pics, ce qui pourrait être étudié plus approfondie avec un ajustement et une analyse détaillés des pics [28].

Ces résultats sont en accord avec les études rapportées dans la littérature. Par exemple, Roy et al. (2017) [26] et Iram et al. (2023) [27] ont également observé des pics Raman similaires

dans des films de CuO et de CuO dopé Sn, confirmant la phase monoclinique ainsi que la présence de modes vibrationnels typiques du Cu-O [26,27]. Ces études corroborent en outre le fait que le dopage au Sn ne modifie pas de manière significative la structure fondamentale du CuO, mais qu'il peut influencer les propriétés électroniques ou optiques en raison de l'introduction de défauts ou de changements dans la dynamique des porteurs de charge [33].

En résumé, les spectres Raman des couches minces de CuO dopé Sn confirment que la structure monoclinique du CuO est conservée malgré le dopage, les modes Raman primaires correspondant aux fréquences vibrationnelles attendues pour le CuO. La présence d'ions Sn n'induit pas de nouvelles phases mais peut conduire à des modifications structurelles mineures, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [34]. Ces résultats indiquent que le dopage au Sn améliore les propriétés fonctionnelles du CuO sans compromettre son intégrité cristalline.

De plus, les changements dans les intensités des modes Ag et Bg ainsi que leurs relations de symétrie fournissent des informations précieuses sur l'interaction entre les dopants Sn et le réseau CuO hôte. Cette analyse souligne l'importance de la spectroscopie Raman en tant qu'outil non destructif pour l'étude des changements structurels et vibrationnels induites par le dopage. En combinant ces observations avec les résultats d'autres techniques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), il est possible d'établir une corrélation directe entre les propriétés vibrationnelles et les paramètres structurels du matériau.

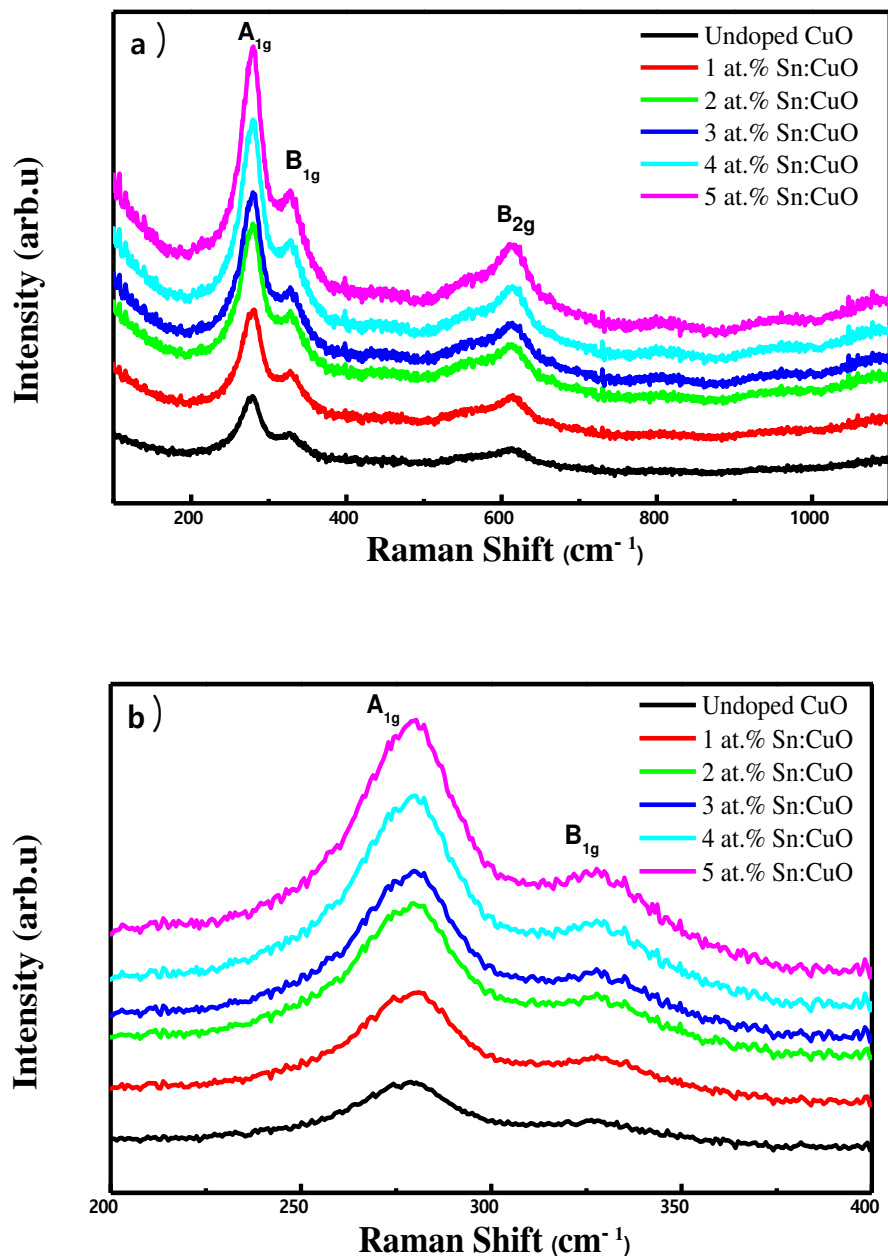


Figure III.12 : Spectres Raman de couches minces de CuO pur et de CuO dopé Sn en fonction de la teneur en Sn : (a) : Spectres Raman dans la gamme de 100-1100 cm⁻¹, montrant les modes vibrationnels globaux des films minces de CuO pur et dopé au Sn. (b) : Vue agrandie du décalage Raman dans la gamme de 200-400 cm⁻¹, mettant en évidence les pics spécifiques correspondant aux modes vibrationnels du dopage Sn sur ces modes.

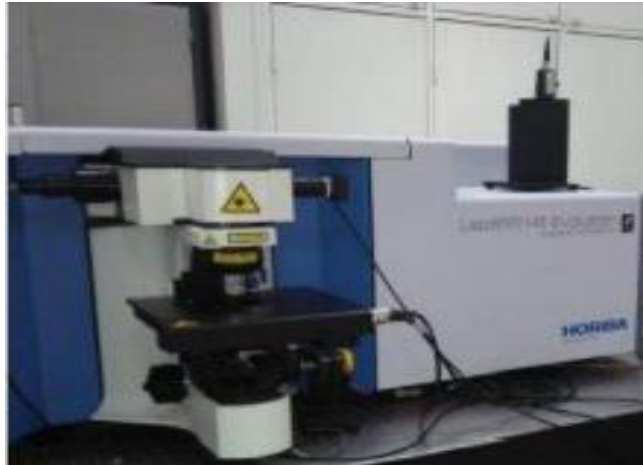


Figure III.13 : Spectroscopie Raman utilisé de marque Horiba Jobin Yvon

III.2.2. Caractérisations morphologiques :

III.2.2.1. Le MEB et L'AFM :

Les images MEB (Figure III.14 a et c) et les topographies AFM 3D correspondantes (Figure III.14 b et d) ont été utilisées pour examiner les changements dans la morphologie de surface des films de CuO après dopage au Sn. Pour les couches de CuO non dopés, l'image SEM révèle des grains relativement grands, de forme irrégulière avec une distribution inégale. L'analyse AFM montre une rugosité de surface élevée, avec des hauteurs de pic atteignant environ 35 nm, reflétant une structure de grain plus hétérogène [35]. Après un dopage à 5% de Sn, l'image MEB illustre une réduction significative de la taille des grains, avec des particules plus petites et plus uniformément distribuées [36]. La topographie AFM montre également une diminution marquée de la rugosité de la surface, avec une surface plus lisse et plus homogène par rapport aux couches de CuO non dopés [37].

La réduction de la taille des grains et l'amélioration de l'uniformité peuvent être attribuées à l'incorporation des ions Sn^{+4} dans le réseau de CuO [38]. Ces ions Sn^{+4} agissent comme des agents de fixation des joints de grains, limitant la croissance des grains pendant la formation

du film et favorisant la formation de cristallites plus petites en créant des sites de nucléation supplémentaires [39].

Ces observations sont en accord avec des études précédentes, telles que les travaux de Kumar et al. (2019) [40] et Zhang et al. (2020) [41], qui ont également rapporté une réduction de la taille des particules ainsi qu'une amélioration de l'homogénéité des couches de CuO lors du dopage au Sn. Plus précisément, ils ont observé une diminution de la taille des particules d'environ 30 à 50 % pour des concentrations de dopage similaires, ce qui confirme les effets de raffinement du grain induits par le dopage de Sn dans les couches minces de CuO [42]. Cela suggère que le dopage au Sn peut améliorer efficacement la morphologie de la surface et l'uniformité structurelle des films de CuO, ce qui les rend plus appropriés pour les applications optoélectroniques et les capteurs [39].

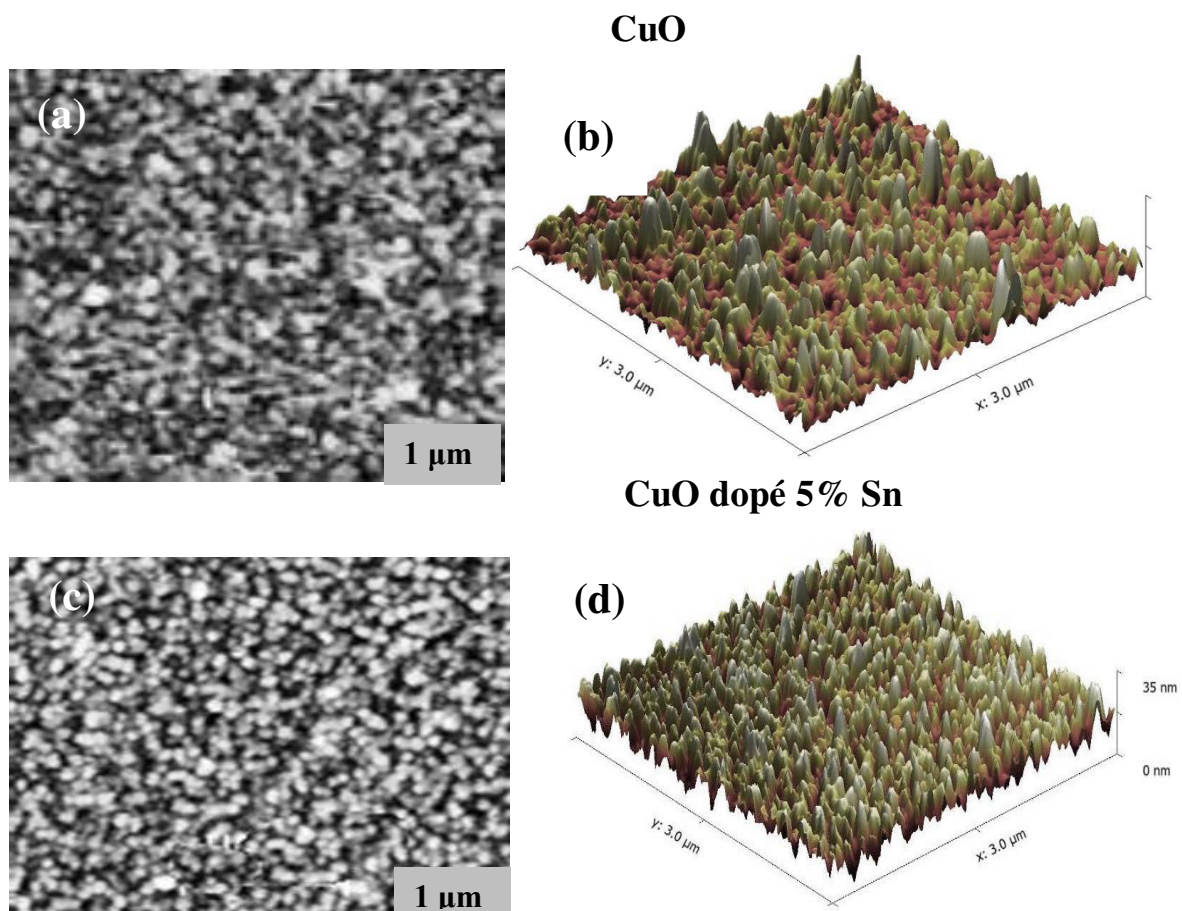


Figure III.14 : Analyse de la morphologie de surface 2D et 3D de (a, b) CuO pur et (c, d) CuO dopé au Sn à 5% à l'aide d'imagerie MEB et AFM.

III.2.3. Les caractéristiques optiques :**III.2.3.1. Les spectres de transmittance :**

Les propriétés optiques des couches minces de CuO dopées Sn ont été étudiées en mesurant les spectres de transmittance, comme le montre la figure III.16. Les résultats révèlent une tendance significative: avec l'augmentation de la teneur en dopage Sn, la transmittance des couches s'améliore. Plus précisément, la transmittance de la couche de CuO non dopé est d'environ 65 %, tandis que pour le film de CuO dopé à 3 % Sn, la transmittance chute à environ 12 % (Figure III.16 a). Cependant, cette diminution n'est pas uniforme pour toutes les longueurs d'onde. De plus, avec des concentrations de Sn plus élevées, la transmittance augmente progressivement, ce qui suggère que les niveaux de dopage influencent la transparence globale des films dans différentes régions du spectre [2]. Les films présentent notamment une faible transparence dans la région visible (400-700 nm), avec une forte absorption observée en particulier dans la gamme visible.

Les spectres de transmittance peuvent être divisés en deux régions principales :

- Une région de transmission élevée entre 400 et 900 nm (Figure III.16 b).
- Une région dans le spectre visible où se produit une forte absorption.



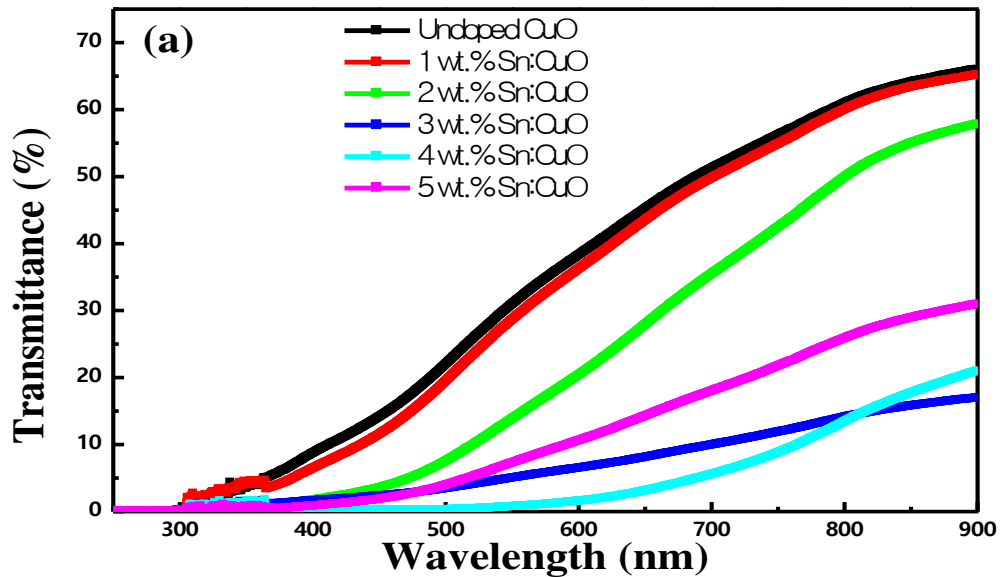
Figure III.15: Image réelle du spectrophotomètre UV-visible Shimadzu 1700. au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda

Cette faible transparence des films dans le domaine visible est cohérente avec le comportement typique du CuO, qui a une bande interdite relativement étroite et qui est généralement plus absorbant dans le domaine visible [43]. Lorsque le dopage au Sn est introduit dans les couches de CuO, l'augmentation de la concentration en Sn entraîne des modifications structurelles qui influencent l'absorption optique du matériau [44]. Cet effet pourrait être dû à la présence d'états défectueux et au rétrécissement potentiel de la bande interdite optique, qui pourraient tous deux améliorer l'absorption dans le spectre visible et diminuer la transmission [45].

En particulier, le dopage au Sn induit un déplacement du bord d'absorption, qui est généralement associé à l'introduction d'états défectueux supplémentaires dans la structure de bande, réduisant la bande interdite et conduisant à une absorption accrue à plus basse énergie [46]. Ce changement est un facteur clé dans la réduction de la transparence des films CuO dopés au Sn [47]. Il est important de noter que cette diminution observée de la transmittance avec l'augmentation du dopage Sn contraste avec les résultats de Wu et al. (2016) [48], qui ont rapporté une augmentation de la transmittance dans des films de CuO dopés au Sn. Dans leur étude, ils ont attribué l'amélioration de la transmittance à une meilleure cristallinité et à la réduction des centres de diffusion, ce qui aurait pu améliorer la transmission de la lumière dans leurs films [48]. Cependant, dans cette étude, la diminution de la transmittance pourrait être due à une combinaison de facteurs, notamment la formation d'états défectueux, des changements dans la microstructure et l'élargissement de la bande d'absorption [49].

En résumé, la transmittance optique des films de CuO dopés au Sn dépend fortement de la concentration de dopage, une teneur plus élevée en Sn entraînant une réduction de la transparence dans le spectre visible [50]. Le comportement observé peut être attribué à l'introduction d'états défectueux et de modifications structurelles qui influencent les propriétés

électroniques du matériau. Ces résultats sont partiellement en accord avec d'autres études, telles que celles de Wu et al [48], où différentes méthodes de dopage ou concentrations de dopage peuvent produire différents effets optiques. Les résultats mettent en évidence la complexité des effets du dopage sur les propriétés optiques des films minces de CuO et suggèrent que l'équilibre entre la concentration du dopage et la structure du film joue un rôle essentiel dans la détermination de la transparence et des performances optiques globales du matériau.



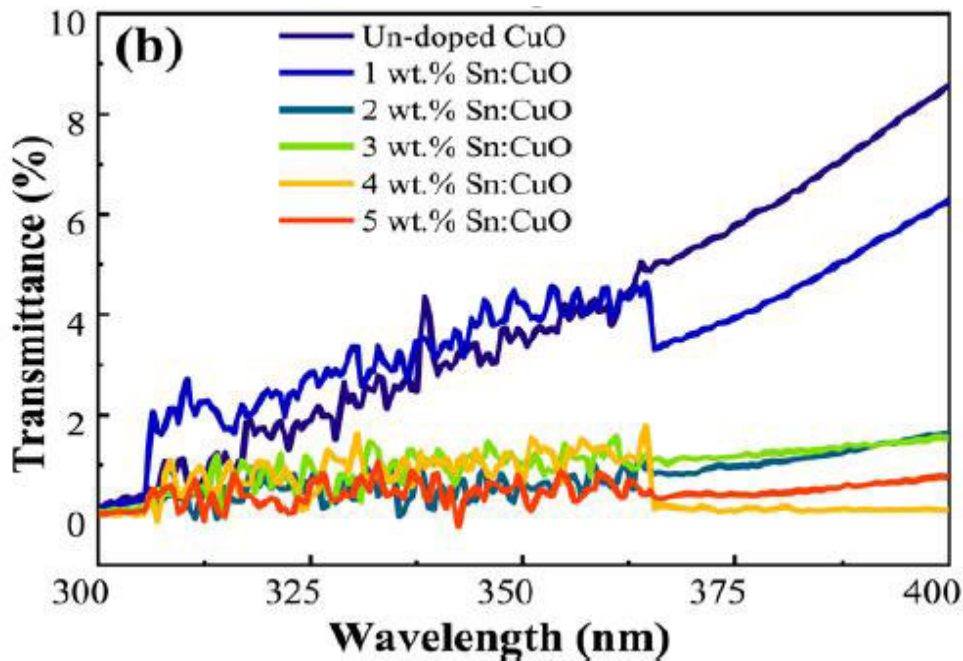


Figure III.16: Spectres de transmittance UV-visible de films CuO élaborés à 350 °C par spray pyrolyse en fonction de la concentration en Sn : (a) Spectres de transmittance dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 900 nm, montrant le comportement optique global des films CuO purs et dopés au Sn. (b) Vue agrandie des spectres de transmittance dans la gamme de longueurs d'onde de 300-400 nm, mettant en évidence les changements spécifiques dans la région UV dus au dopage Sn.

III.2.3.2. L'énergie de gap :

La figure 17 montre les spectres d'absorption optique des couches minces de CuO avec différentes concentrations de dopage Sn (0, 1, 2, 3, 4 et 5 t%). Dans le film de CuO non dopé (Figure III.17 a), la bande d'absorption est observé à environ 4,03 eV, ce qui correspond à une bande interdite de 4,03 eV. À mesure que l'étain (Sn) est introduit dans les films de CuO, le bord d'absorption se déplace progressivement vers des énergies plus faibles. Pour le film Sn à 1% (b), le bord d'absorption est observé à 3,75 eV, avec l'augmentation de les concentrations en Sn à 2 % (c), 3 % (d), 4 % (e), et 5 % (f), les bords d'absorption continuent à se déplacer vers le rouge à 3,50 eV, 3,00 eV, 2,00 eV, et enfin 1,60 eV, respectivement. Ce décalage

observé au niveau du bord d'absorption optique indique un rétrécissement de la bande interdite du CuO à mesure que la concentration de dopage en Sn augmente.

Le décalage vers le rouge peut être attribué à plusieurs facteurs [2]. Principalement, l'incorporation d'ions Sn^{+2} dans le réseau CuO conduit à la création d'états de défaut supplémentaires dans la structure de bande. Ces états défectueux peuvent agir comme des niveaux d'énergie intermédiaires entre les bandes de valence et de conduction, réduisant ainsi la bande interdite effective du CuO. De plus, la substitution des ions Cu^{+2} par des ions Sn^{+2} plus petits peut entraîner de légères modifications dans le réseau cristallin, ce qui pourrait conduire à des changements dans la structure électronique, contribuant ainsi au rétrécissement de la bande interdite [43]. La variation de la bande interdite optique (E_g) a été analysée plus en détail à l'aide de la relation de Tauc (équation (6)), qui relie le coefficient d'absorption (α) à l'énergie des photons ($h\nu$) [51-55].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{III.10}$$

Où, A est une constante qui tient compte du degré de désordre dans le matériau, α est le coefficient d'absorption et $h\nu$ est l'énergie du photon. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, la bande interdite E_g est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine sur l'axe $h\nu$.

Les résultats de cette analyse, présentés dans la Figure III.17 (g), indiquent une diminution progressive de la bande interdite passant de 4 eV pour le film de CuO non dopé à 2.8 eV pour le CuO dopé au Sn à 3 %. Au-delà de cette concentration, la bande interdite chute plus brusquement à 1,6 eV pour le film de CuO dopé au Sn à 5 %. Cette réduction spectaculaire de la bande interdite avec des concentrations de Sn plus élevées suggère que les porteurs libres supplémentaires générés par le dopage au Sn, ainsi que la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation des joints de grains, jouent un rôle critique dans la modulation de la structure électronique du matériau [44]. Le rétrécissement de la bande interdite dans les films

nanostructures, souvent attribué aux effets de confinement quantique, devient plus prononcé à des niveaux de dopage plus élevés [56].

Cette tendance à la diminution de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration en Sn est cohérente avec les résultats rapportés dans la littérature [44-47]. Par exemple, Sayrac et Sert (2021), dans leur étude sur les couches minces d'oxyde de cuivre dopés à l'étain, ont trouvé des décalages similaires dans le bord d'absorption avec l'augmentation de la teneur en Sn, qu'ils ont attribués à des changements dans la structure électronique et les états de défaut introduits par le dopage au Sn [57]. De plus, Kidwai et al. (2010) ont rapporté des observations similaires de réduction de la bande interdite dans les films d'oxyde de cuivre avec dopage Sn, corrélant ces changements avec la modification du réseau cristallin et l'introduction d'états électroniques dans la bande interdite [58].

Ces résultats soulignent l'importance du dopage au Sn dans le réglage des propriétés optiques des films de CuO, ce qui les rend plus appropriés pour des applications en optoélectronique, telles que les capteurs, les cellules photovoltaïques et les dispositifs d'émission de lumière [49].

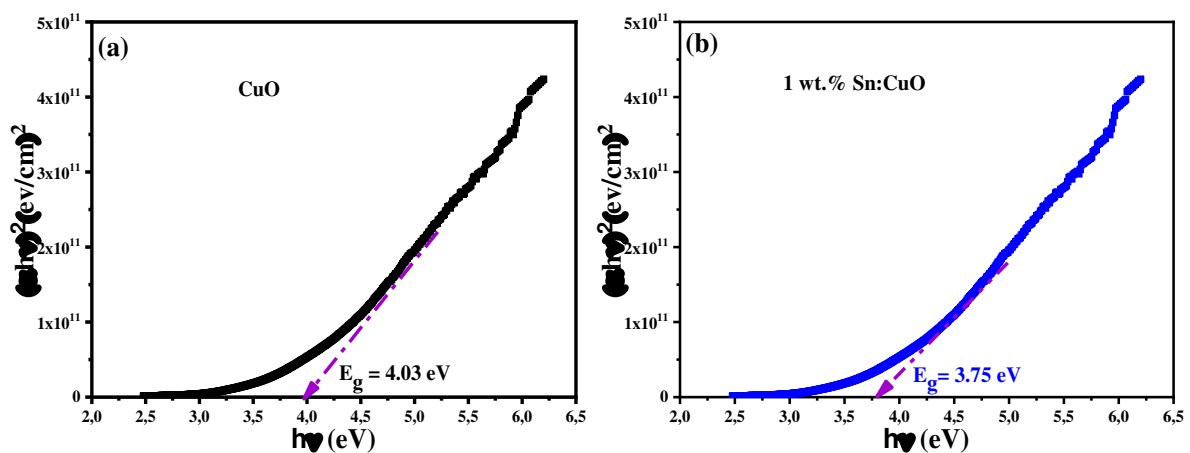
Le dopage à l'étain (Sn) affecte significativement la structure de bande des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) en raison de l'incorporation d'ions Sn^{+2} dans le réseau CuO. Les ions Sn^{+2} , dont l'état d'oxydation est plus élevé que celui du Cu^{+2} , introduisent des porteurs de charge supplémentaires et des états localisés dans la bande interdite du CuO, ce qui modifie la structure électronique et contribue à modifier les propriétés optiques. Les résultats de la spectroscopie UV-Vis ont montré une diminution de la bande interdite optique (E_g) avec l'augmentation du dopage en Sn.

Ce décalage vers le rouge de la bande interdite peut être attribué à l'augmentation de la densité d'états localisé, à mesure que la concentration de dopage en Sn augmente, l'introduction

d'états défectueux liés à Sn près des bandes de valence et de conduction devient plus importante. Ces états localisés réduisent effectivement la bande interdite en facilitant les transitions à des énergies plus basses.

De plus, l'incorporation d'ions Sn^{+2} dans le réseau CuO , en raison de la distorsion accrue du réseau, provoque une déformation importante du réseau en raison de leur rayon ionique plus petit que celui des ions Cu^{+2} . Cette distorsion modifie le chevauchement des orbitales et réduit la bande interdite électronique en modifiant la structure électronique. Concentration de porteurs plus élevée avec augmentation des états de défaut : Si le dopage au Sn introduit des porteurs de charge supplémentaires, il peut également augmenter les états de défaut (par exemple, les interstitiels de Sn ou les lacunes d'oxygène).

Ces défauts créent des états de sous-bande interdite qui contribuent à réduire l'énergie de la bande interdite en permettant des transitions électroniques à mi-gap et en modifiant les caractéristiques des joints de grains ; avec l'augmentation du dopage en Sn, la densité et le désordre des joints de grains peuvent également augmenter. Ces joints de grains apportent des états localisés supplémentaires et perturbent la cristallinité du film, ce qui entraîne un rétrécissement de la bande interdite effective.



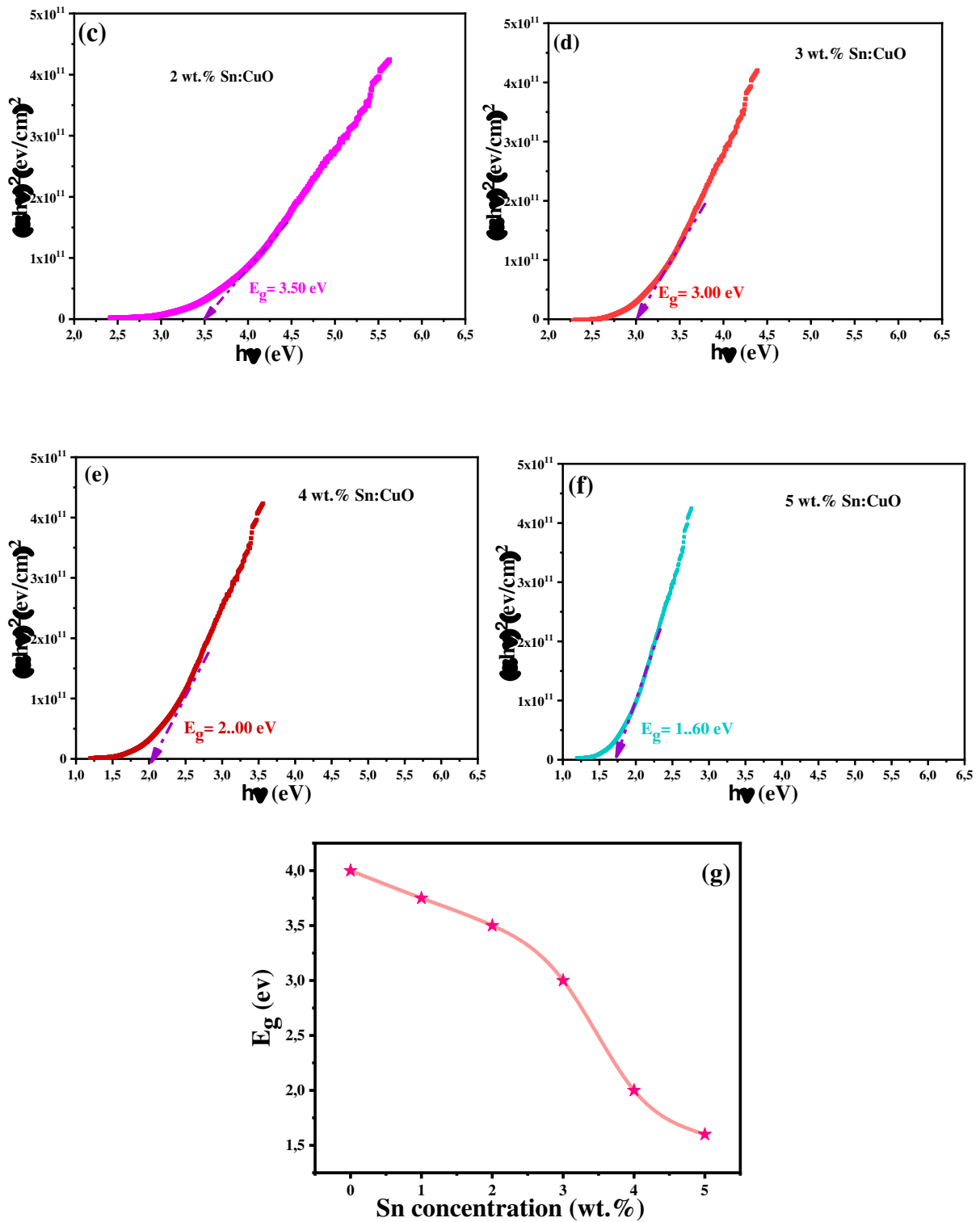


Figure III.17 : Effet du dopage Sn sur les propriétés optiques des films minces de CuO. (a) CuO, (b) CuO dopé Sn à 1 %, (c) CuO dopé Sn à 2 %, (d) CuO dopé Sn à 3 %, (e) CuO dopé Sn à 4 %, et (f) CuO dopé Sn à 5 %. (g) Energie de bande interdite (E_g) en fonction de la concentration en Sn en %.

III.2.3.3. Les coefficients d'absorption et d'extinction :

La figure III.18 présente une étude complète des caractéristiques optiques du CuO pur et du CuO dopé au Sn (1-5 %) à travers le spectre UV-visible (200-900 nm). Le calcul des coefficients d'absorption (α) et d'extinction (K) est crucial pour comprendre les interactions lumière-matière du matériau et les applications optoélectroniques potentielles. Le coefficient d'absorption (α) est déterminé à l'aide des équations (11) et (12) [2] :

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad \text{III.11}$$

Où :

T: La transmission

d ; L'épaisseur de l'échantillon

Le coefficient d'extinction est dérivé de :

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad \text{III.12}$$

Ces coefficients ont indiqué que le dopage au Sn améliore l'absorption des couches dans les régions UV et visible, probablement en raison de la création de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite et d'une augmentation de la concentration de porteurs établissant la corrélation entre l'absorption et la longueur d'onde.

La figure III.18a montre que tous les échantillons présentent une forte absorption dans la région UV (200-400 nm), le coefficient d'absorption diminuant progressivement vers les longueurs d'onde plus longues. Notamment, l'échantillon Sn:CuO à 4 % présente le coefficient d'absorption le plus élevé sur l'ensemble du spectre, ce qui indique une meilleure capacité d'absorption de la lumière [2]. La figure III.18b révèle que le dopage au Sn influence significativement le coefficient d'extinction, tous les échantillons dopés montrant des

augmentations plus marquées des valeurs K par rapport au CuO non dopé, en particulier dans la région visible (400–700 nm) [43]. Cette amélioration des propriétés optiques peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- L'incorporation d'ions Sn^{+4} créant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite.
- L'augmentation de la concentration de porteurs due au dopage.
- La modification de la structure cristalline comme l'a montré l'analyse de la déformation précédente [44].

Ces résultats s'alignent bien sur la littérature récente, où des améliorations similaires des propriétés optiques ont été rapportées pour le CuO dopé aux métaux [44,45], montrant typiquement des coefficients d'extinction dans la gamme de 0-90 et des tendances comparables du coefficient d'absorption. Cependant, notre dopage Sn à 4 % semble atteindre des performances optiques supérieures aux valeurs précédemment rapportées pour des systèmes similaires [46,47].

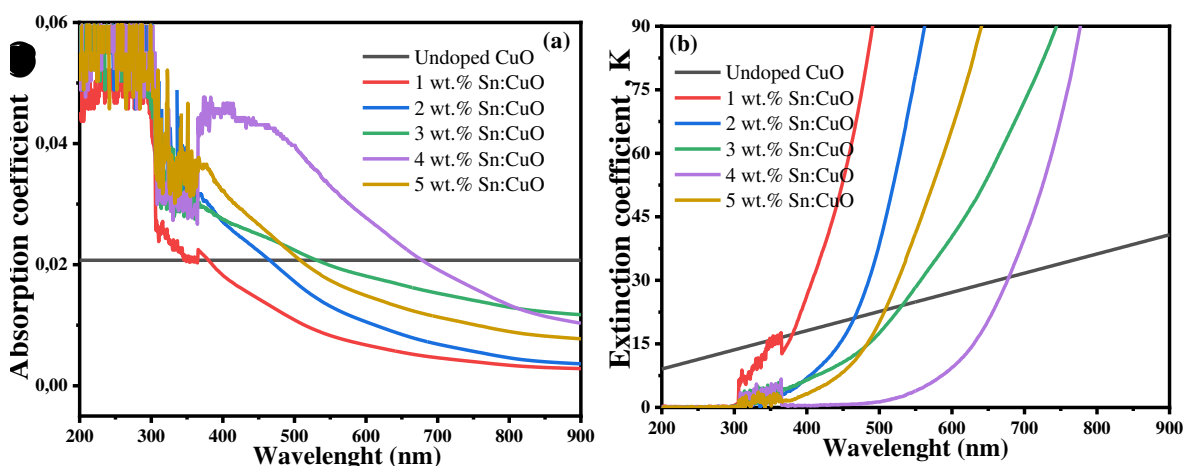


Figure III.18: Analyse des propriétés optiques des nanostructures de CuO dopées au Sn en fonction de la teneur en Sn: (a) Coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde, montrant la variation de l'absorption de la lumière avec l'augmentation de la concentration de dopage au Sn. (b) Coefficient d'extinction (K) en fonction de la longueur d'onde, illustrant les

changements dans l'atténuation de la lumière dus au dopage Sn dans les nanostructures de CuO.

III.2.4. Les caractéristiques électriques :

Les valeurs de résistivité ont été enregistrées pour des couches avec des concentrations variables en Sn, et une diminution de la résistivité avec un dopage en Sn plus élevé a été observée, indiquant une conductivité électrique améliorée probablement due à l'introduction de porteurs de charge supplémentaires provenant de la substitution en Sn. Dans cette étude, la résistivité électrique de couches minces de CuO dopé au Sn a été mesurée à l'aide de la méthode de la sonde à quatre points, une technique fiable pour l'analyse des couches minces. Cette méthode consiste à appliquer un courant électrique (I) à travers les sondes extérieures de l'échantillon tandis que la tension (V) est mesurée à travers les deux sondes intérieures. La résistivité (ρ) est ensuite calculée à l'aide de l'équation (13) [56].

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} e \frac{\pi}{\ln 2} \quad \text{III.13}$$

Où :

ΔV est la différence de tension, I est le courant et e est l'épaisseur du film mince. Cette approche est particulièrement efficace pour les petits échantillons où la distance entre les sondes est faible par rapport à la taille de l'échantillon, et où l'on prend soin d'éviter de placer les sondes près des bords de l'échantillon.



Figure III.19 : Image réelle de Keithley 2400 au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda

La figure III.20 présente la variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration de dopage au Sn dans les couches de CuO. La résistivité diminue au fur et à mesure que la concentration en Sn augmente, avec une réduction notable de $3,4 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ pour le CuO non dopé à $1,75 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ pour le film de CuO dopé au Sn à 5 %. Indiquant d'une amélioration de la conductivité électrique [59]. Cette tendance peut s'expliquer par deux facteurs principaux :

- ❖ Des électrons libres supplémentaires sont générés lorsque les ions Sn^{+2} remplacent les ions Cu^{+2} dans le réseau CuO. Sn^{+2} possède une valence plus élevée que Cu^{+2} , et sa substitution introduit des porteurs de charge supplémentaires qui facilitent la conduction électrique.
- ❖ La réduction de la taille des cristallites avec l'augmentation du dopage en Sn entraîne une augmentation du nombre de joints de grains dans les couches minces.

Les joints de grains peuvent disperser les porteurs de charge, mais en même temps, ils peuvent aussi contribuer à améliorer le transport des charges dans certaines conditions, en particulier lorsque les structures des joints de grains offrent des voies pour le mouvement des électrons. Par conséquent, cette interaction complexe entre les joints de grains et les porteurs libres permet d'améliorer la conductivité électrique globale des films dopés.

Les valeurs de résistivité observées dans cette étude montrent une nette diminution avec l'augmentation du dopage Sn, et ces résultats sont cohérents avec les données rapportées dans la littérature [28, 32, 34]. Par exemple, Zerouali et al. (2023) [60] et Chafiet al. (2018) [56] ont également observé une réduction de la résistivité des couches minces de CuO dopé au Sn, attribuant cette diminution à des mécanismes similaires, y compris l'introduction d'électrons libres et des changements dans la microstructure du film dus au dopage [60-63]. Ces résultats soulignent le rôle du dopage au Sn dans l'amélioration des propriétés électriques des films de

CuO, ce qui pourrait les rendre appropriés pour une large gamme d'applications électroniques, y compris les capteurs, les transistors et les dispositifs d'énergie [64].

Globalement, la réduction de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en Sn dans les couches minces de CuO peut être attribuée à une combinaison de facteurs : l'introduction de porteurs libres par la substitution de Sn et les effets structurels du dopage, tels que les effets de joint de grains et les changements dans la taille des cristallites [65,66]. Ce comportement s'aligne bien avec d'autres études dans la littérature, confirmant l'impact bénéfique du dopage Sn sur la conductivité des couches minces de CuO [60,63].

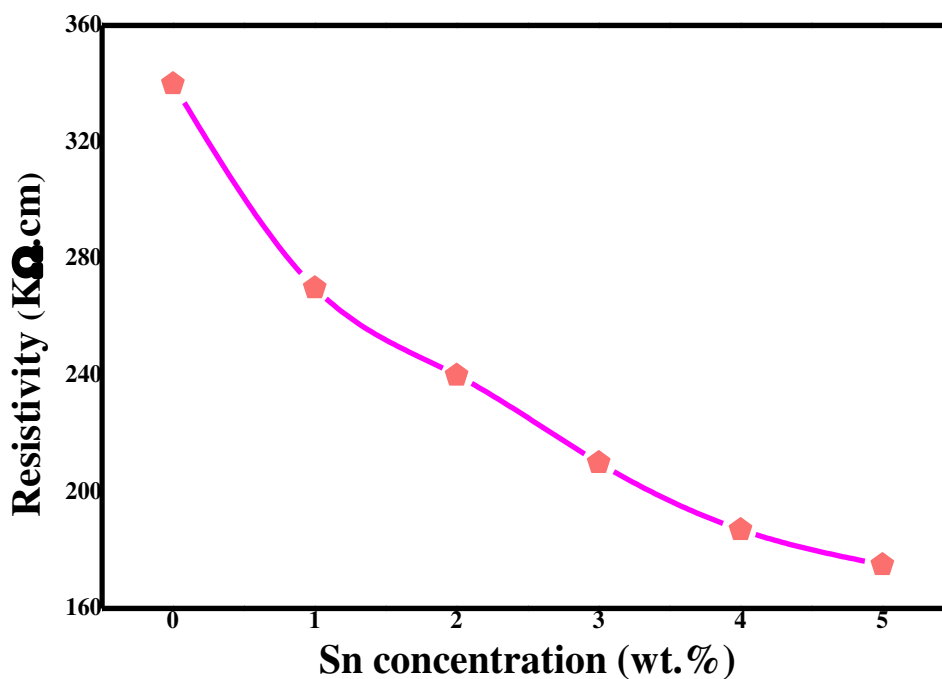


Figure III.20: Variation de la résistivité de couches de CuO pur et dopé au Sn développés à 350° C par spray pyrolyse en fonction de la concentration en Sn.

Références du chapitre III

- [1] R. Daira, A. Kabir, B. Boudjema, C. Sedreati, « Structural and optical transmittance analysis of CuO thin films deposited by the spray pyrolysis method», *Solid State Sci.* V 104, (2020) .
- [2] N. Jhansi, D. Balasubramanian, R. Raman, « Investigation on structural, optical and electrical behaviours of Sn doped copper oxide thin films and fabrication of diode», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* V 34, (2023).
- [3] M. Zerouali, R. Daira, D. Bouras, B. Boudjema, B. Regis, « Structural, morphological, optical and electrical properties of CuO nanostructures undoped and doped with silver», *Acta Phys. Pol., A.* V 146, 304–315, (2024).
- [4] G. Wang, W. Feng, On-chip Mach-Zehnder, « interferometer sensor with a double-slit hybrid plasmonic waveguide for high-sensitivity hydrogen detection», *Opt Express* V 3, 139500–39513, (2023).
- [5] Y. Wang, A. Yu, Y. Cheng, J. Qi, « Matrix diffractive deep neural networks merging polarization into meta-devices», *Laser Photon. Rev.* V 18, (2024).
- [6] F.R. Chowdury, S. Chowdury, F. Hasan, T. Begum, « Optical properties of undoped and indium doped tin oxide thin films», *J. Bangladesh Acad. Sci.* V 35, 99-111, (2011).
- [7] F. Medjaldi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, K. Bouatia, H. Serrar, « Study of TiO₂, SnO₂ and nanocomposites TiO₂:SnO₂ thin films prepared by sol-gel method: successful elaboration of variable–refractive index systems», *Mater. Res. Express* V 7, (2020).
- [8] M.Y. El Sayed, N. El Ghouch, G.O. Younes, M. Noun, R. Awad, « Tailoring the structural, optical and anti-corrosion effect of synthesized Sn-doped CuO nanoparticles on mild steel in 0.5 M HCl solution», *J. Mater. Eng. Perform.* V 34, 2156-2171, (2024).

- [9] M. Sayrac, E. Sert, « Investigation of optical and structural properties of tin-doped copper oxide thin films prepared by the drop-cast method», *J. Austr. Ceram.Soc.* V 58, 93–100, (2022).
- [10] N. Mukherjee, S. Bibhutibhushan, S.K. Maji, U.M. Sanjib, B.B.C. Mitra, G.G. Khan, « A. Mondal, Cu nano-whiskers: electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity», *Mater. Lett.* V 65, 3248–3250, (2011) .
- [11] T. Gnanasekar, S. Valanarasu, D. Himadri Tanaya, N. Chidhambaram, R. Rimal, M. Al-Enizi, Abdullah, M. Reddy, V. Minnam, « Enhanced optoelectronic properties of X-doped (X = Al, Ga, and In) CuO thin films for photodetector applications», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* V 33, 18786–18797, (2022).
- [12] V. Saravanakannan, T. Radhakrishnan, « Structural, electrical and optical characterization of CuO thin films prepared by spray pyrolysis technique», *Int. J. ChemTech Res.* V 6, 306–310, (2014).
- [13] A. Rahdar, M. Aliahmadb, Y. Azizi, « NiO nanoparticles: synthesis and characterization», *J. Nanostruct.* V 5, 145–151, (2015).
- [14] A. Thomas, L. Thirumalaisamy, S. Madanagurusamy, K. Sivaperuman, « Incompatibility of pure SnO₂ thin films for room-temperature gas sensing application», *ACS Omega* V 8, 32848–3285, (2023).
- [15] M.I. Torres-Ramos, UdJ. Martin-Camacho, J.A. Sanchez-Burgos, S. Ghotekar, O.A. Gonzalez-Vargas, A. Perez-Larios, « Cu₂O nanoparticles as nanocarriers and its antibacterial efficacy», *Pharmaceuticals* V 17, (2024).
- [16] S. Mohebbi, S. Molaei, A.R.J. Azar, « Preparation and study of Sn-doped CuO nanoparticles as semiconductor», *J. Appl. Chem.* V 8, 27-30, (2013).
- [17] R.N. Mariammal, K. Ramachandran, « Localised vibrational mode in CuO:Sn (5 at%) nanoparticles», *Defect Diffusion Forum* V 307, 37–5,1 (2010).

- [18] P.R. Bommireddy, C.S. Musalikunta, C. Uppala, P.S. Hyun, « Influence of Cu doping on the physical properties of sol-gel processed SnS thin films», *Mater. Sci. Semicond. Process.* V 7, 139–144, (2017).
- [19] F. Wang, Y. Liu, W. Yu, F. Jiang, M. Zarinejad, Y. Tong, « Effect of electropulsing treatment on the microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy processed by a hybrid method of directed energy deposition and layer-by-layer ultrasonic impact peening», *Mater. Sci. Eng., A.* V 908, (2024).
- [20] F.F.H. Aragon, L. Villegas-Lelovsky, J.I. Castillo-Llanos, C.M. Soncco, J.L. Solis, G.H. Peralta-Alarcon, D.G. Pacheco-Salazar, P.C. Morais, « Cu-doped SnO₂ nanoparticles: size and antibacterial activity investigations», *RSC Adv.* V 13, (2023).
- [21] N. Dogru, S. Gurakar, T. Serin, A. Yildiz, « Comparative structure, optical and electrical characteristics of CuO thin films doped with In, Ga and Sn deposited by sol-gel», *Materialism* V 32, (2023) .
- [22] X. Sun, M. Mao, Z. Zheng, J. Wang, Z. Wu, X. Li, W. Liu, « Solar irradiation accelerates the oxidation of Cr (III) by δ -manganese dioxide», *J. Hazard Mater.* V 443, (2023).
- [23] C. Zeng, Y. Wang, C. Gao, Y. Liu, « Hierarchical Cu₂O/CuO/TiO₂ composite films with high superhydrophobicity and strong adhesion», *Surf. Eng.* V 37, 1-8, (2021).
- [24] C.U. Nikam, S.R. Kadam, R.S. Shitole, A.P. Birajdar, V.K. Barote, S.R. Wadgnae, R.H. Kadam, G.H. Kale, « Williamson-Hall and size-strain plot based microstructural analysis and evaluation of elastic properties of Dy³⁺ substituted Co-Zn nano-spinels», *J. Phys. Conf.* V 2426, (2023).
- [25] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, « Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles», *J.Theor. Appl. Phys.* V 6, 1-8, (2012).
- [26] S. Roy, A.H. Bhuiyan, « Properties of spray pyrolysed copper oxide thin films, *Sens. Transduc*». V 209, 20-27, (2017).

- [27] X. Guo, D. Tian, C. Li, X. Li, W. Li, M. Cao, B. Wang, « Optimization for the process parameters of nickel–titanium nitride composites fabricated via jet pulse electrodeposition», *Nanomaterials* V 14, (2024),
- [28] A. Doyan, Susilawati, S. Hakim, L. Mulyadi, M. Taufik, Nzarudi, «The effect of indium doped SnO₂ thin films on optical properties prepared by sol-gel spin coating technique», *J. Phys. Conf.* V 1397, (2019).
- [29] A.M.M. Musa, S.F.U. Farhad, M.A. Gafur, A.T.M.K. Jamil, « Effects of withdrawal speed on the structural, morphological, electrical, and optical properties of CuO thin films synthesized by dip-coating for CO₂ gas sensing», *AIP Adv.* V 11, (2021).
- [30] T. Jan, J. Iqbal, O. Farooq, A. Gul, R. Abbasi, I. Ahmad, M. Malik, « Structural, Raman and optical characteristics of Sn-doped CuO nanostructures: a new anticancer agent», *Int. Ceram.* V 41, 13074–13079, (2015).
- [31] M. Fellah, N. Hezil, D. Bouras, Majeed A. Habeeb, F. Hamadi, N. Bouchareb, A. El-Hiti, « Microstructural and photocatalytic properties of nanostructured near-βTi- Nb-Zr alloy for total hip prosthesis use», *Kuwait J. Sci.* V 51, (2024) .
- [32] J.W. Wu, K. Hui, K. Hui, L. Li, H. Chun, Y. Cho, « Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol-gel method», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* V 27, 1719–1724, (2016).
- [33] C.P. Goyal, D. Goyal, S.K. Rajan, N.S. Ramgir, Y. Shimura, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, H. Ikeda, S. Ponnusamy, « Effect of Zn doping in CuO octahedral crystals towards structural, optical, and gas sensing properties», *Crystals* V 10, (2020).
- [34] S. Yang, Z. Liu, H. An, S. Arnouts, J. Ruiter, F. Rollier, S. Bals, T. Altantzis, M.C. Figueiredo, I.A.W. Filot, E.J.M. Hensen, B.M. Weckhuysen, W. Stam, « Near-unity electrochemical CO₂ to CO conversion over Sn-doped copper oxide nanoparticles», *ACS Catal.* V 12, 15146–15156, (2022).

- [35] B. Purusottam Reddy, K. Sivajee Ganesh, O.M. Hussain, « Growth, microstructure and supercapacitive performance of copper oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering», *Appl. Phys. Mater. Sci. Process* V 122, 1-10, (2016).
- [36] Z.K. Lateef, M.H. Alzubaidy, N.J. Jubier, « Preparation, Characterization and optical properties of copper oxide thin films», *J. Multidisciplin. Eng. Sci. Stud.* V 3, (2018) .
- [37] D. Bouras, M. Fellah, R. Barille, A. Obrosof, A. Iqbal, P.V. Avramov, G.A. El-Hiti, «Multiple layers, porous surface, and their role in increasing the efficiency of photocatalytic coating on (DD3, DD3+ZrO₂) ceramics and glass», *Ceram. Int.* V 54, 3854–438730, (2024).
- [38] T. Jan, S. Azmat, Q. Mansoor, S.Z. Ilyas, I. Ahmad, H. Khan, M. Ismail, « Structural, Raman, optical and novel antibacterial characteristics of Al doped CuO nanostructures», *Mater. Res. Express* V 6, (2019).
- [39] V. Mikhail, B. Korolenko, Pavel, F. Mikhail, I. Afanassov, « Effects of Sn⁴⁺ doping ions located either in the bulk or on the surface of the crystallites on the ultraviolet photocatalytic activity of anatase», *Mendeleev's Commun.* V 31, 570–57, (2021).
- [40] R. Kumar, C. Carroll, A. Hartikainen, O.A. Martin, « ArviZ a unified library for exploratory analysis of Bayesian models in Python», *J. Open Source Softw.* V 33, (2019).
- [41] X. Zhang, H. Cai, J. Hu, J. Lian, S. Zhang, S.Y. Yang Epidemiological, « Clinical characteristics of cases of SARS-CoV-2 infection with abnormal imaging findings», *Int. J. Infect. Dis.* V 94, 81–87, (2020).
- [42] Ş. Baturay, « Structural and optical properties of Sb doped CuO films», *J. Eng. Sci.* V 8, 84-89, (2020).
- [43] M. Rouchdi, E. Salmani, A. El hat, C. Nassiri, N. Hassanain, A. Mzerd, « Synthesis and magnetic properties of Mg doped SnO₂ thin films: experimental and Ab-initio study», *Opt. Quant. Electron.* V 49, (2017).

- [44] A. Doyan, S. Susilawati, H. Munandar, « Optical characteristics of tin oxide thin films doped with indium and aluminum using the sol-gel spin coating technique», *Adv. Soc. Sci. Educ. Human. Res.* V 528, 396–402, (2020).
- [45] H. Gao, B. Wang, « A first-principles study on structural stability and magnetoelectric coupling of two-dimensional BaTiO₃ ultrathin film with Cr and Cu substituting Ti site», *Apl. Mater.* V 12, (2024) .
- [46] Y. Wang, C. Yu, X. Li, J. Yang, « A comparative study on heavy-ion irradiation impact on p-channel and n-channel power UMOSFETs», *IEEE Trans. Nucl. Sci.* V 69, 1249–1256, (2022).
- [47] L. Mulyadi, A. Doyan, S. Susilawati, S. Hakim, « Synthesis of SnO₂ thin layer with a doping fluorine by sol-gel spin coating method», *J. Penelitian Pendidikan IPA* V 5, 175-178, (2019).
- [48] A. Abdelkrim, S. Rahmane, O. Abdelouahab, N. Abdelmalek, G. Brahim, « Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis», *Optik* V 127, 2653–2658, (2016).
- [49] N. Bhardwaj, A. Pandey, S. Mohapatra, « Effects of MeV heavy ion irradiation on structural, morphological and optical properties of nanostructured SnO₂ thin films prepared by thermal evaporation», *J. Alloys Compd.* V 656, 647–653, (2016).
- [50] P. Venkateswaria, P. Thirunavukkarasua, T. Sivakumarb, G. Sankarb, « Characterization of pure CuO and Sn doped CuO thin films via JNSP technique for P-N junction diode application», *Int. Organiz. Sci. Res.* V 9, 51–60, (2019).
- [51] B.A. Ezekoye, C.E. Okeke, « Optical properties in PbHgS ternary thin films deposited by solution growth method», *Pacif. J. Sci. Technol.* V 7, 108–113, (2006).
- [52] A.D.A. Buba, J.S.A. Adelabu, « Optical and electrical properties of chemically deposited ZnO thin films», *Pacif. J. Sci. Technol.* V 11, 429–434, (2014).

- [53] D. Bouras, M. Fellah, R. Barille, M. Zerouali, N. Hambli, G.A. El-Hiti, «Comparative study of zirconium-zinc oxide thin films on ceramic and glass substrates: structural, optical, and photocatalytic properties», *Inorg. Chem. Commun.* V 171, (2025).
- [54] F.N. Al-Shammary, «Optical characteristics of NiO thin film on glass formed by chemical spray pyrolysis», *J. Kufa Phys.* V 2, 22-27, (2010).
- [55] S. Sriram, A. Thayumanavan, «Structural, Optical and electrical properties of NiO thin films prepared by low cost spray pyrolysis technique», *Int. J. Mater. Sci. Eng.* V 1, 118–121, (2013).
- [56] F.Z. Chafi, L. Bahmad, H. Hassanain, B. Fares, L. Laanab, A. Mezrd, «Characterization techniques of Fe-doped CuO thin films deposited by the spray pyrolysis method», *Condensed Matter.* 1870 (2018).
- [57] A. Bouhenna, A. Azzouz-Rached, W.M. Almalki, O. Zeggai, N. Sfina, N. Rahman, M. Husain, Y.M. Alawaideh, M. Uzair, «First-principles calculations to investigate physical properties of oxide perovskites LaBO_3 (B = Mn, Fe) for thermospintronic devices», *J. Phys. Chem. Solid.* (2024).
- [58] M. Kidwai, S. Bhardwaj, R. Poddar, «C-Arylation reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions», *Beilstein J. Org. Chem.* V 6, (2010).
- [59] M. Sellam, S. Azizi, D. Bouras, M. Fellah, A. Obrosof, G.A. El-Hiti, «Degradation of rhodamine B dye under visible and solar light on zinc oxide and nickel-doped zinc oxide thin films», *Opt. Mater.* V 151 (2024).
- [60] Z. Madiha, D. Radouane, B. Dikra, B. Boudjema, R. Barille, «Photocatalytic degradation of orange II by active layers of Ag-doped CuO deposited by spin coating method», *J. Nano Res.* V 80, 1-19, (2023).

- [61] M. Zerouali, R. Daira, B. Boudjema, R. Barille, D. Bouras, S. Iaiche, « Effect thickness of copper oxide thin films on structural, optical, electrical, and hydrophobic properties for use in self-cleaning technique», *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* V 18, 1371–1384, (2023).
- [62] M. Zerouali, D. Bouras, R. Daira, M. Fellah, B. Boudjema, R. Barille, E.-F. akher, S. Bellucci, G.A. El-Hiti, « Effect of Zn-doped CuO thin films on structural, morphological, optical, and electrical properties for photocatalysis application», *Opt. Mater.* V 152, (2024) .
- [63] D. Bouras, M. Fellah, M.A. Habeeb, L. Aouar, R. Barille, G.A. El-Hiti, « Structural and antibacterial activity of developed nano-bioceramic DD3/ZrO₂/ZnO/CuO powders», *J. Korean Ceram. Soc.* (2024).
- [64] N.A. Raship, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, M.F. Nurfazliana, A.S. Bakri, « Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide films prepared by dip coating technique», *Am. Instit. Phys.* V 1788 (2017).
- [65] M.A. Habeeb, I. Oreibi, R.S.A. Hamza, « Fabrication and unraveling the morphological, structural, optical and dielectric features of PMMA-SiO₂/CuO promising ternary nanostructures for nanoelectronic and photonic applications», *Silicon* V 16, 5947-5960, (2024).
- [66] M.A. Habeeb, S.M. Mahdi, « Boosting of structural, optical, and dielectric characteristics of PVA polymer using CoO-SiO₂ nanoparticles for advanced optoelectronic applications», *Silicon* V 16, 3917–3928, (2024).

Conclusion

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

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

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

De plus, le matériau étudié CuO présenté dans ce travail est d'une grande importance car il permet la fabrication et le développement d'un capteur de gaz efficace à très faible coût. En outre, il présente un grand potentiel pour les dispositifs photovoltaïques peu coûteux. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour atteindre ces objectifs. Beaucoup de travail et d'efforts sont encore en cours dans notre laboratoire pour utiliser ce matériau pour fabriquer un capteur de gaz et des dispositifs photovoltaïques à base de CuO à couche mince. Il s'agit d'une tâche ambitieuse qui est une perspective comme un travail futur qui sera une continuation du travail actuel.