



Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° : D02P202330M

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Thème

**Caractérisation structurale des couches minces de CuO
obtenues par spray pyrolyse en utilisant différentes
molarités**

Présenté par :

Chami Soumia

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

S. Djellab	MCA.	Université de Skikda	Présidente
R. Daira	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
S.Boulakhssaim	MCA	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement:

Je remercie mes très chers parents qui ont toujours été là Financièrement et moralement pour moi .

Je remercie tout ma famille Et tout le monde m'a souhaité bonne chance.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur Mr Daira Radouane Et tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

soumia

Merci .

Dédicace

Avant tous, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail malgré toutes les difficultés rencontrées.

Je dédie ce mémoire à mes très cher parents pour leurs soutient morale et financier dans les moments les plus ardu.

Je dédié ce modeste travail à

A ma tendre mère et mon très cher père

A mon mari : Ayoub

A ma sœur : Basma

A mes frères : Seif Eddine , Kheir Eddine , Salah Eddine , Mouhamed Ali

A toute personne chère à mon cœur

A mes amis et mes collègues de la promotion 2023 « physique des rayonnements »

A mes féaux amis : Asmaa , Hajer

Tout ceux qui m'aiment et que j'aime

Chami .Soumia



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

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

I.1. Généralités sur les couches minces	3
I.1.1. Bref historique	3
I.1.2. Définition d'une couche mince	4
I.1.3. Les enjeux technologiques des couches minces	5
I.1.4. Diminution de la taille des dispositifs existants	5
I.2. Les propriétés des couches minces CuO	6
I.2.1. Définition d'oxyde de cuivre CuO	6
I.2.2. Propriété structurale des couches minces de CuO	6
I.2.3. Propriété physiques des couches minces de CuO	7
I.3. Applications de l'oxyde du cuivre	8
I.3.1. Application dans les cellules solaires	9
I.3.2. Application dans les capteurs de gaz	11
I.3.3. Application dans la photocatalyse	12

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

II.1. Techniques de dépôt des couches minces	14
II.1.1. Les méthodes de dépôt physique	15
II.1.1.1. Pulvérisation cathodique "sputtering"	15
II.1.1.2. Evaporation thermique	17
II.1.1.3. Ablation laser	18
II.1.2. Les méthodes de dépôt chimiques	19
II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	19
II.1.2.2. Sol-Gel	20
II.1.2.3. Bain chimique (CBD)	22
II.1.2.4. Spray pyrolyse	22
II.2. Techniques de Caractérisation structurale des couches minces CuO	25

II.2.1. Diffraction des rayons X	25
II.2.1.1. Paramétré de la maille	28
II.2.1.2. Taille des grains	28
II.2.1.3. Contraintes	29
II.2.2. Spectroscopie μ -Raman	30

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

III. 1. Dispositif expérimental utilisé	33
III.2. Analyse par DRX	36
III.2.1. Tailles des grains	38
III.2.2 . Paramètres microstructurels	40
III.2.3. Paramètres de la maille	41
III.3. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman	42

Liste des figures

N°	Titre de figure	Page
Chapitre I		
I.1	Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO	7
I.2	Schéma de la photo électrode pour utilisant la couche ZnO/CuO	10
I.3	Réponse d'un seul capteur de nanofils CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm	11
I.4	Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO	12
I.5	Schéma du principe de la photocatalyse	13
Chapitre II		
II.1	Classification des procédés de dépôt de couches minces	14
II.2	Principe de pulvérisation Cathodique	16
II.3	Principe de l'évaporation thermique	17
II.4	Schéma du principe de la technique Ablation laser	19
II.5	Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud).	20

II.6	Représentant le principe de: a)- la centrifugation (Spin –coating), b)- trempage (dip- coating)	21
II.7	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	24
II.8	Schéma de diffraction de Bragg	25
II.9	Principe d'une diffraction des Rayons X	27
II.10	Schéma explicatif du principe de la spectroscopie Raman	30
II.11	Différents types de diffusion	31
II.12	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman	32
Chapitre III		
III.1	Schéma du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse	34
III.2	Montage réel du spray pyrolyse monté au laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda	34
III.3	Préparation de la solution de l'acétate du cuivre pour différentes molarités	35
III.4	Photo du diffractomètre utilisé pour détermination de la structure de nos échantillons	36

III.5	Liste des pics et des paramètres de Miller (obtenue lors de la DRX).	36
III.6	Motifs de bâton des intensités des pics	37
III.7	Diaffractogrammes des couches de CuO	37
III.8	Variation de la taille des grains en fonction de la molarité	39
III.9	Variation de la contrainte interne en fonction de la molarité	40
III.10	Variation des paramètres de la maille du CuO en fonction de la molarité	42
III.11	Spectre de Raman du CuO pour différentes molarité	43

Liste de tableaux

N°	Titre des tableaux	page
	Chapitre I	
I.1	Données cristallographiques de la ténorite	6
I.2	Propriétés physiques de CuO	8
	Chapitre III	
III.1	Conditions expérimentales d'élaborations des couches de CuO	35
III.2	Position de crête 2 θ , FWHM, espacement interplanaire (dhkl), granulométrie (D), densité de dislocation (δ), déformation (ϵ) et contrainte (σ) des films minces CuO	38
III.3	Paramètres de maille pour différents nombres de spray (* fiche JCPDS N°=45-0937)	41

INTRODUCTION GENERALE

La découverte des oxydes transparents conducteurs OTC ou de l'anglais : transparent and conductive oxides (TCO) remonte au début du vingtième siècle, quand Badeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparents. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier : Ln_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdSnO_2 , $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), Zn:Al , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdLnO_x , $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

L'oxyde de cuivre CuO est un matériau semi-conducteur faisant partie des oxydes transparents et conducteurs (TCO), il présente des propriétés électroniques, électriques, optiques et structurales intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur est autour de 2.1 eV. Les oxydes du cuivre sont utilisés dans plusieurs domaines tels que : les capteurs de gaz, les cellules solaires et les diodes électroluminescentes.

Les films de CuO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : la pulvérisation cathodique, l'ablation laser et l'évaporation sous vide, le dépôt chimique en phase vapeur, spray pyrolyse et la méthode sol-gel.

Ce travail représente une étude de propriétés structurales de couches minces d'oxyde de cuivre déposées par la méthode spray en mode discontinu. Dans le cadre de ce travail, notre mémoire s'articulera autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous définissons les couches minces et leurs enjeux technologiques, aussi les propriétés structurales d'oxyde de cuivre et ses applications dans les cellules solaires, capteurs de gaz et photocatalyse.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches physiques et chimiques. Ainsi les techniques de caractérisations structurales par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'influence de la molarité de la solution du précurseur sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de cuivre CuO qui sont déposées sur un substrat de verre échauffé à une température de 350 °C par la méthode du spray pyrolyse avec un nombre de spray de 100 spray et en utilisant la solution d'acétate de cuivre.

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

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

I.1. Généralités sur les couches minces :

I.1.1. Bref historique :

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. Le maillage 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), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives 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 électroniques.

Nous comprendrons par le terme couche mince, une couche d'épaisseur nanométrique, c'est à dire inférieure à la centaine de nanomètres [1]. Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces telles que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques...

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semi-conducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé SiGe, semi-conducteur du groupe IV-IV [2], et les alliages InAs et GaAs du groupe III-V [3] comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes,

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes épitaxiées semi-conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,... [4].

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

I.1.2. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [6, 7]. La différence essentielle entre le matériau à l'état et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [7].

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

I.1.3. Les enjeux technologiques des couches minces :

A l'aire des nanotechnologies [8], les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite. Aujourd'hui le contrôle des procédés d'élaboration est tel que l'on peut structurer les films à l'échelle atomique [9]. Parallèlement, la volonté de réaliser des structures ordonnées à longue distance est grande [10].

Il y en a deux raisons à la course à la miniaturisation. La première est de minimiser l'encombrement des appareils et la deuxième est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets.

I.1.4. Diminution de la taille des dispositifs existants :

Tous les dispositifs existants, qu'ils soient optiques ou électroniques, sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits; donc les composants et les matériaux doivent être fabriqués dans des dimensions de plus en plus faibles. Un exemple significatif peut être pris dans l'industrie microélectronique avec la taille des transistors à effet de champ et les problèmes liés à cette diminution en taille, pour les couches d'oxydes de grille (MOSFET: «metal oxide semiconductor on field-effect transistor») [11]. Atteindre de nouvelles propriétés physiques : Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées leur structure. Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés [12].

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

I.2. Les propriétés des couches minces CuO :

I.2.1. Définition d'oxyde de cuivre CuO :

L'oxyde de cuivre(II) ou oxyde cuivrique est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule CuO . C'est un solide noir de structure ionique, qui fond vers 1200 °C en dégageant un peu d'oxygène.L'oxyde cuivrique existe sous forme naturelle la ténorite

I.2.2. Propriété structurale des couches minces de CuO :

L'oxyde de CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique [13]. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme températures de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement [14]. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions d'oxygène (figure I.1). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c avec des paramètres de maille définis dans le Tableau I.1. [15].

Tableau I.1. Données cristallographiques de la ténorite

Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a=4,6883, b=3,4229, c=5,1319
Volume (Å ³)	82,3545
Volume molaire (cm ³ /mol)	12,2
Masse volumique (g/cm ³)	6,505

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$ (Figure. I.1). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [15].

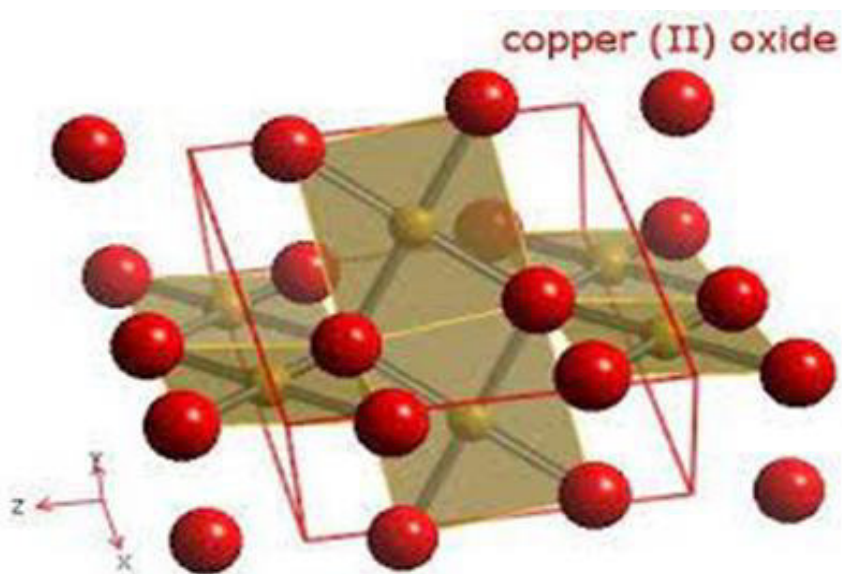


Figure I.1: Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO

I.2.3. Propriété physiques des couches minces de CuO :

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable de renfermer un nombre relativement grand d'atomes d'oxygène en volume et sur la surface. Et cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume qui confère au CuO le comportement semiconducteur de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu_2O . Quand CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libérées, ce qui favorise la

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

décomposition photocatalytique de H₂O en H₂ et O₂ [13]. Dans le Tableau I.2 nous citons quelques propriétés physiques de CuO :

Tableau I.2. Propriétés physiques de CuO

Masse volumique	6,32 g.cm ⁻³
Masse moléculaire	79,55 g. mol ⁻¹
Point de fusion	1599 °K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 m _e
Longueur de la liaison	Cu-O 1,95 Å
Longueur de la liaison	O-O 2,62 Å
Longueur de la liaison	Cu-Cu 2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J. kg ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique (k)	17 W. K ⁻¹ .m ⁻¹

I.3. Applications de l'oxyde du cuivre :

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

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

I.3.1. Application dans les cellules solaires :

CuO, comme un semi-conducteur type p avec une énergie de gap qui varie [1,2-2,1] eV[16], a été largement examiné pour des applications photovoltaïques à cause de son faible coût, la forte absorbance solaire, émittance thermique faible, non-toxicité, et procédé de fabrication simple. En outre, CuO est très prometteur pour l'utilisation dans le photovoltaïque solaire en raison de son excellente stabilité, bonnes propriétés électriques, et la concentration des porteurs élevés de CuO [17]. Anandan et coll ont montré qu'on peut utiliser le CuO comme une cathode en colorant-cellules solaires (DSSCs sensibilisée) sur la base de n-TiO₂ des nanoparticules. L'oxyde de cuivre CuO synthétisés à différentes conditions de préparation dans une cellule solaire ont été soumis à mesure caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination (15 mW/cm²). Une tension en circuit ouvert (V_{co}) allant de 230 mV à 564 mV, un courant de court-circuit (I_{sc}) allant de 0.332 mA à 0.521 mA, un facteur de remplissage (FF) allant de 0,16 à 0,23, et une efficacité de conversion de puissance allant de 0,12 % à 0,29 % ont été obtenus. Pour comparaison, l'efficacité de conversion de puissance régulière de cellules solaires à l'aide d'un Pt cathode (ITO/TiO₂/dye/électrolyte/pt/OTI) dans les mêmes conditions d'éclairage était de 1,23 %, ce qui n'est pas beaucoup plus élevé que celui de la CuO nanotiges/Cu cathode. Ce résultat indique que la préparation du CuO nanotiges/ Cu cathode devrait encore être améliorée en réduisant la résistance et les états de surface du film du CuO. Liu et coll [18] ont rapporté de meilleurs résultats pour CuO préparé sur un pur Cu par oxydation thermique dans l'air à l'application comme une cathode en TiO₂. Un plein soleil efficacité de 1,12 % avec un FF de 0,37 a été obtenue. Cette efficacité est beaucoup plus élevée que celle (0,12 - 0,29%) dans l'étude de Anandan [19] et même plus élevé que le 0,8% de rendement avec le film du Cu₂O utilisé comme la cathode. Les auteurs ont attribué l'amélioration de l'efficacité de la surface supérieure de CuO, qui peut accroître la longueur de diffusion d'électrons et de l'adsorption du colorant. En plus de son utilisation comme cathode,

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

CuO peuvent également agir comme de type p couche de métal-oxyde avec n-ZnO pour former une barrière pour contrôler la dynamique de recombinaison de charge et améliorer les performances de ZnO. Raksa et al [20] ont examiné les effets des couches de CuO comme couches barrières sur la puissance de conversion caractéristiques de ZnO avec différents photo électrodes. La poudre CuO, nanofil, et film ont été utilisés comme une couche sur le haut de ZnO couche pour former une couche de blocage. Un schéma de la structure d'une cellule solaire fabriqué est illustrée en Figure I.3. Les auteurs ont trouvé que ZnO et le CuO film a une densité de courant supérieure et une meilleure efficacité de conversion de puissance que ceux sans les films de CuO. Ces caractéristiques indiquent que CuO peut empêcher les électrons de reculer ou inverser le transfert du courant. Sahay et al [21] ont rapporté aussi une étude similaire à l'aide de CuO nanofibres en tant que barrière pour ZnO basée sur une augmentation de 25 % de la densité de courant a été observée avec l'utilisation de CuO.

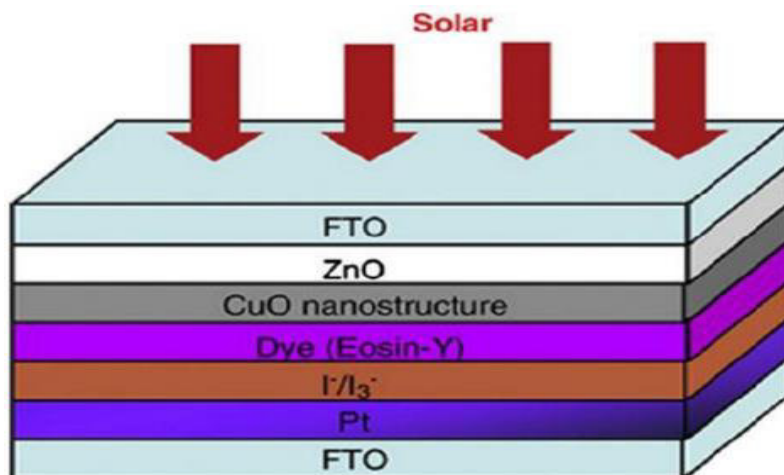


Figure I.2: Schéma de la photo électrode pour utilisant la couche ZnO/CuO.

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

I.3.2. Application dans les capteurs de gaz:

Les nanostructures de CuO ont été largement étudiées comme de bons candidats pour les applications de détection. Les capteurs de gaz basés sur CuO étaient exploités en mesurant la résistance des changements lorsqu'ils sont exposés à la réduction ou à gaz comburants [22]. Une température de fonctionnement appropriée est essentielle à la capacité de détection de gaz parce qu'il améliore la sensibilité et réduit la réponse et le temps de récupération [23]. Revêtement de catalyseurs de métaux nobles, comme Ag, Au, Pd et Pt, sur la surface des nanostructures de CuO amélioreront leurs propriétés de détection parce qu'ils peuvent agir comme sites d'adsorption d'analyte ou comme catalyseur de surface [24]. Liao et al [25] 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 nanofils de CuO présenté la sélectivité de CO plutôt que d'autres gaz testé (Figure I.4).

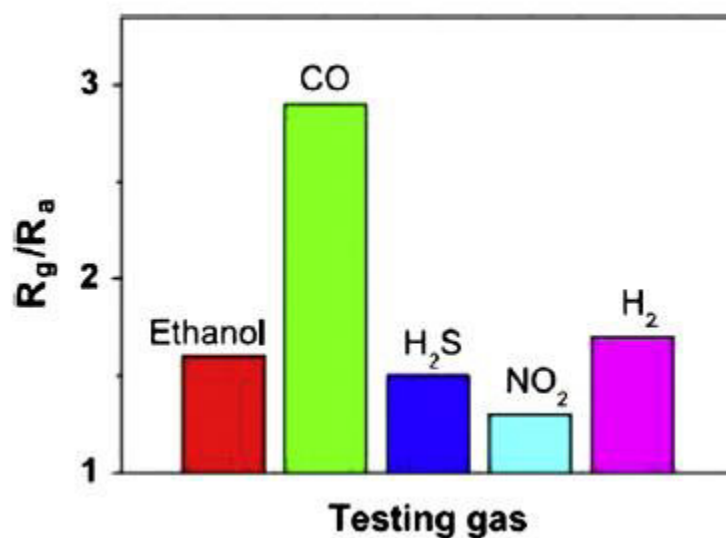


Figure I.3. Réponse d'un seul capteur de nanofils CuO pour différents gaz avec une concentration fixe de 500 ppm

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

Le capteur a plus haute sensibilité à 200 °C avec un temps de réponse inférieur à 10 s lorsqu'ils sont exposés à du gaz CO. Aslani et Oroojpour [26] ont rapporté la morphologie du gaz CO dépendant de capteurs basés sur différents CuO. Leurs tests de sensibilité à l'égard des gaz a suggéré que la nanostructure du CuO, surtout la morphologie de type cloud, sont extrêmement sensibles aux performances de détection améliorée CO. Hsueh et al [27] ont développé un capteur d'humidité basé sur CuO nanofils déposés sur un substrat de verre. Les processus de fabrication sont indiqués sur la figure I.5.

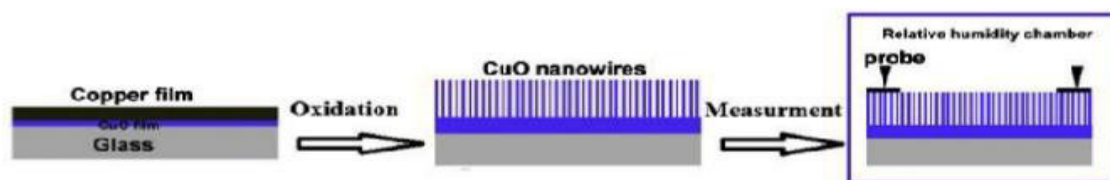


Figure I.4. Schéma du capteur d'humidité nanofil CuO.

I.3.3. Application dans la photocatalyse :

Colorants organiques, qui sont largement utilisés dans divers procédés industriels, font partie intégrante des eaux usées industrielles. Ils ont été un sujet de préoccupation dans le monde entier en raison de la toxicité potentielle et la visibilité du colorant dans l'eau de surface. De nombreux processus et méthodologies ont été élaborés pour les colorants déposés des eaux usées [28]. L'utilisation de l'énergie solaire UV et la lumière visible pour la dégradation de polluants organiques diverses à l'aide de catalyseurs à semi-conducteurs (Figure I.6), a particulièrement attiré l'attention parce qu'il a été utilisé avec succès pour traiter un large éventail de substances toxiques et les polluants organiques [29].

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et leurs applications

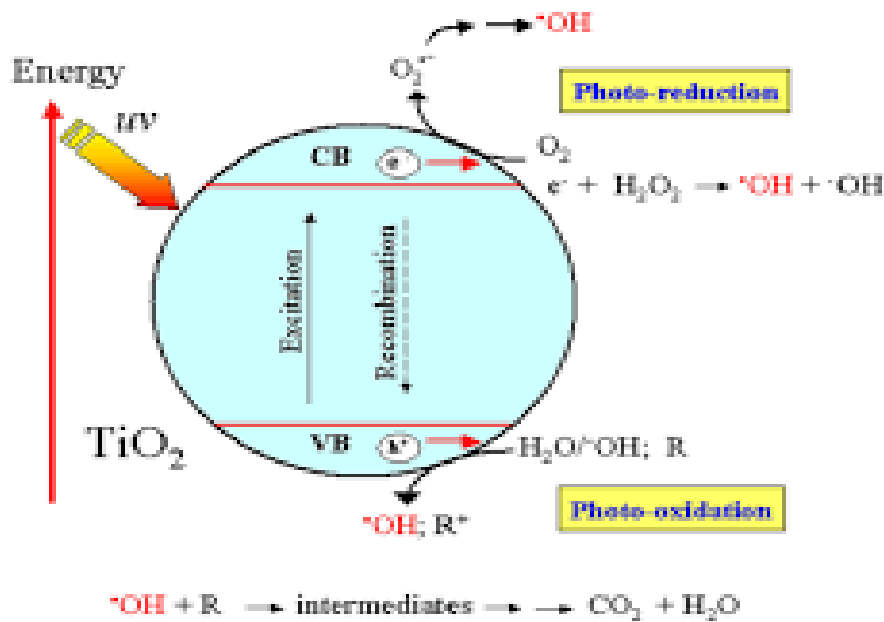


Figure I.5. Schéma du principe de la photocatalyse

Une variété de catalyseurs de semi-conducteurs, tels que TiO₂ [30], ZnO [31], Fe₂O₃ [32], et CuO [33], sont utilisés comme photocatalyses pour dégrader les polluants organiques. CuO est un candidat prometteur en raison de son coût relativement faible. Pour renforcer la capacité de CuO de photocatalytique de la dégradation des polluants organiques, H₂O₂ est souvent ajouté car sa structure électronique, joue un rôle important dans le processus photocatalytiques. Miyauchi et al [34] s'est avéré que, en l'absence d'H₂O₂, le photocatalyseur du CuO n'est pas efficace pour dégrader les polluants organiques en raison de son incapacité de produire une bonne quantité de radicaux OH, qui ont une forte capacité oxydative et provoque l'oxydation destructive du colorant organique.

Référence du chapitre I:

- [1] P. Moriarty: “Nanostructured materials”, Rep. Prog. Phys. 64 (2001), p 297. S.C. Tjong,H. Chen: “Nanocrystalline materials and coatings”, Mat. Sci. Eng. R 45 (2004), p1.
- [2] I. Berbezier et al: “SiGe nanostructures: new insights into growth processes”, J. Phys,Condens. Matter; 14 (2002), p 8283.
- [3] J. Stangl, et al: “Structural properties of self-organized semiconductor nanostructure”,Rev. Mod. Phys; 76 (2004), p 725.
- [4] H. S. Nalwa (Eds): “Ferroelectric and dielectric thin films”, Handbook of Thin Film Materials, San Diego: Academic Press; Vol 3, (2002).
- [5] B.D. Terris, T. Thomson: “Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media”, J. Phys. D: Appl. Phys; 38 (2005), R 199.
- [6] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [7] T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », Mémoire de magister, Université de Constantine,(1992).
- [8] Nanotechnology: shaping the world atom by atom, National Science and Technology Council, Committee on Technology; (1999).
- [9] J.V. Barth et al: “Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces”, Nature 437; (2005), p 671.[10]P.M. Mendes et al: “Nanostructures from nanoparticles”, J. Phys. Condens. Matter; 15 (2003), S3047.
- [11] C.J. Forst et al: “The interface between silicon and a high-k oxide”, Nature 427; (2004), p 53.
- [12] Hari Singh Nalwa (Eds): “Nanomaterials and magnetic thin films”, Handbook of Thin Film Materials, Academic Press; Vol. 5, (2002).
- [13] J.H. Yu, Sensors and Actuators B, 75 (2001) 56-64.
- [14] J. D. Choi, G .M. Choi, Sensors and Actuators B, 69 (2000) 120.
- [15]A. Kumar et al., J. Phys. :Condens. Matter (2004) 16 :8531-8543

- [16] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya. Fabrication of cuprous and cupric oxide thinfilms by heat treatment. *Appl Surf Sci* 2009, 255, 9474–9479.
- [17] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B. Hahn. Low-temperature synthesis of flower-shaped CuO nanostructures by solution process: formation mechanism and structural properties. *J Phys Chem*, 2008,112, 5729–5735.
- [18] Y. Liu, L. Liao, J. Li, C. Pan. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties. *J Phys Chem C*, 2007, 111, 5050–5056.
- [19] S. Anandan, X. Wen, S. Yang. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells. *Mater Chem Phys* 2005, 93, 35–40.
- [20] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon, S. Choopun. Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 4741–4744.
- [21] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, V. Thavasi, SG. Mhaisalkar, S. Ramakrishna. Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation. *J Solid State Chem*, 2012, 186, 261–267.
- [22] BJ. Hansen, N. Kouklin, G. Lu, I-K. Lin, J. Chen, X. Zhang. Transport, analyte detection, and opto-electronic response of p-type CuO nanowires. *J Phys Chem C*, 2010,114, 2440–2447.
- [23] G. Zhu, H. Xu, Y. Xiao, Y. Liu, A. Yuan, X. Shen. Facile fabrication and enhanced sensing properties of hierarchically porous CuO architectures. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012, 4, 744–751.
- [24] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee. H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. *Sensor Actuat B: Chem*, 2012,161,594–599.
- [25] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, QL. Bao, T. Wul. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology* 2009.

- [26] A. Aslani, V. Oroojpour. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B*, 2011, 406, 144–149.
- [27] HT. Hsueh, TJ. Hsueh, SJ. Chang, FY. Hung, TY. Tsai, WY. Weng. CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *Sensor Actuat B: Chem*, 2011, 156, 906–911.
- [28] MN. Chong, B. Jin, CWK. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 2010, 44, 2997–3027.
- [29] S. Ahmed, M. Rasul, WN. Martens, R. Brown, M. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 2010, 261, 3–18.
- [30] YN. Tan, CL. Wong, AR. Mohamed. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants. *ISRN Mater Sci*, 2011.
- [31] Y. Zhang, MK. Ram, EK. Stefanakos, DY. Goswami. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J Nanomater* 2012.
- [32] NY. Tan, CL. Wong, AR. Mohamed. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants. *ISRN Mater Sci*, 2011.
- [33] J. Liu, J. Jin, Z. Deng, S. Huang, Z. Hu, L. Wangl. Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 384,1–9.
- [34] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem Mater*, 2002, 14, 2812–2816.

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

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

II.1. Techniques de dépôt des couches minces :

Les propriétés des films minces sont affectées par la méthode adoptée pour leur préparation, et sur la base des propriétés souhaitées des films, plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de couches minces. Pour de nombreux matériaux tels que (métaux, céramiques, alliages, polymères et supraconducteurs sur une variété de matériaux de substrats [1], et cette multiplicité de façons. Cela est dû aux nombreuses et importantes applications dans ce domaine [2] , et toutes les méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients, et par conséquent aucune méthode de sédimentation ne peut couvrir tous les aspects requis [1] En général, les méthodes de sédimentation peuvent être divisées en deux types de base : les méthodes physiques et les méthodes chimiques, comme le montre la figure.

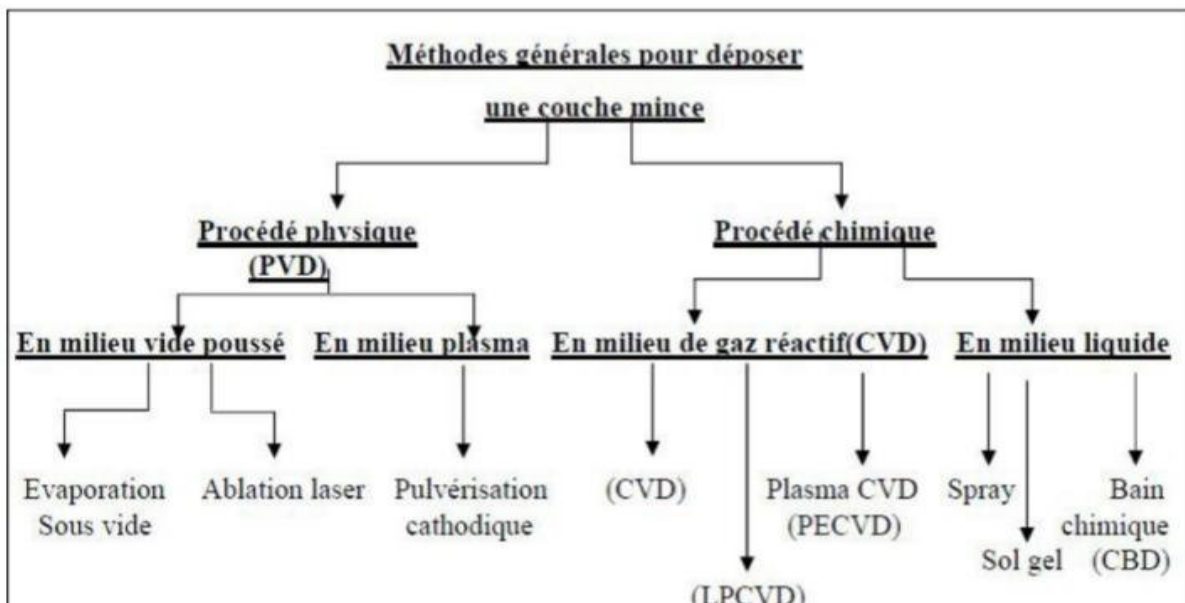


Figure II.1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.

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

II.1.1. Les méthodes de dépôt physique :

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

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

II.1.1.1. Pulvérisation cathodique "sputtering":

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge luminescente. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). la mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat [3].

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

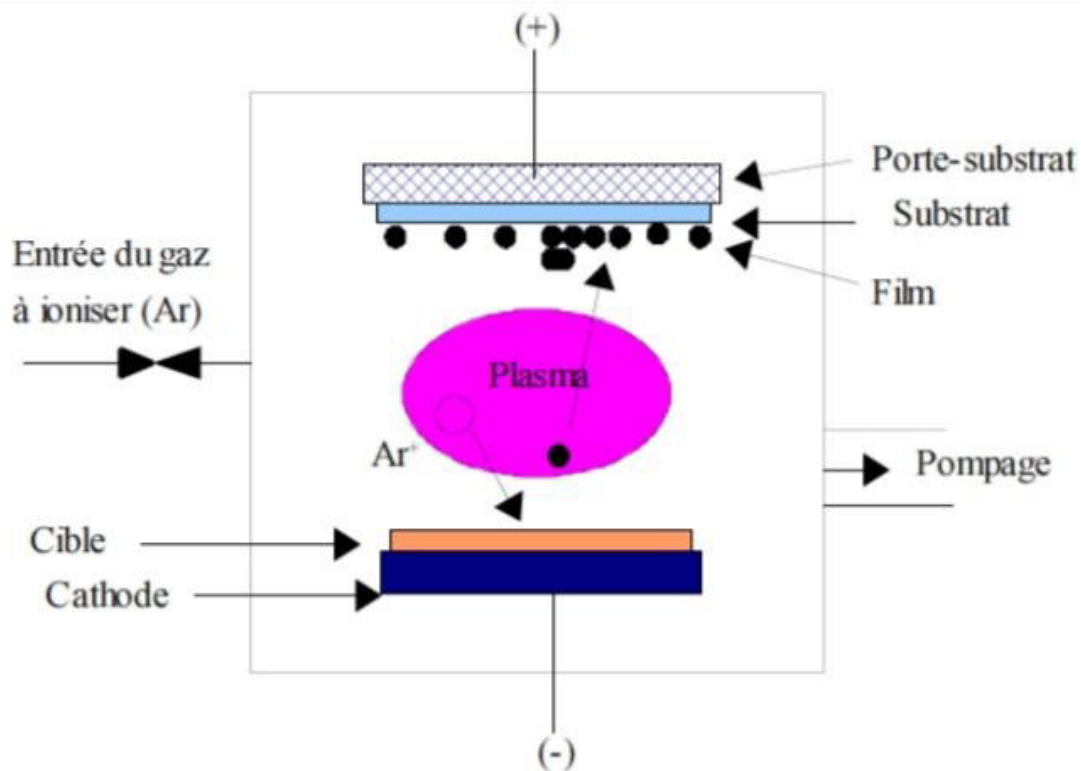


Figure II.2: Principe de pulvérisation Cathodique [4].

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la nature de la cible on distingue les modes suivants:

Pulvérisation par diode DC : la tension appliquée est continue, elle est adaptée pour la déposition des conducteurs.

Pulvérisation par diode RF : la tension appliquée est alternative (radiofréquence), elle est adaptée pour la déposition des isolants.

Pulvérisation Magnétron: Création d'un confinement magnétique par des aimants permanents distribués autour de la chambre, pour augmenter le rendement de l'ionisation [5].

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

II.1.1.2. Evaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimier un matériau (dans notre cas le cuivre). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [6,7].

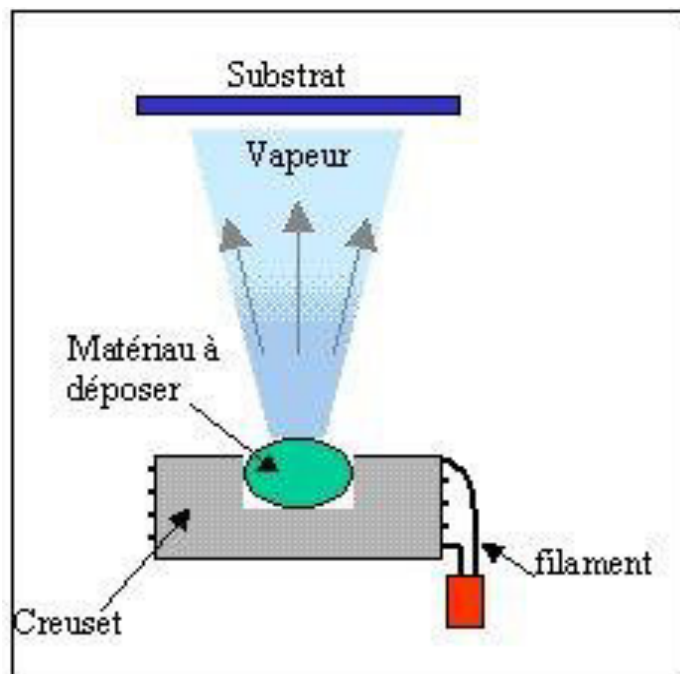


Figure II.3: Principe de l'évaporation thermique

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un

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

alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stoechiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [8].

II.1.1.3. Ablation laser :

La méthode de l'ablation laser dite PLD (Pulsed Laser Deposition) (figure II.3), consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat, ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda=0.193 \mu\text{m}$) à l'infrarouge ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$).

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent varier d'un travail à un autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, on constate que, lors de l'utilisation d'un même type de laser, les conditions de dépôt sont assez proches [9].

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

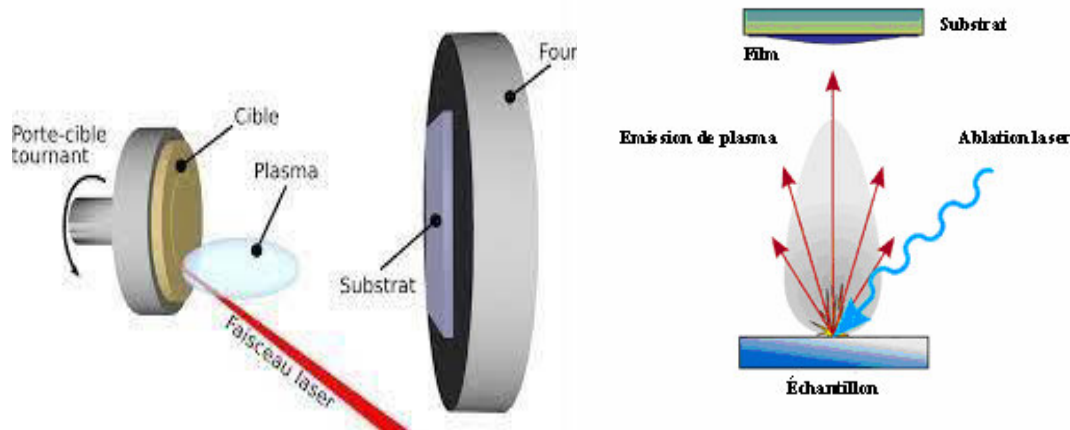


Figure II.4 : Schéma du principe de la technique Ablation laser [10].

II.1.2. Les méthodes de dépôt chimiques :

II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction [9].

Le procédé de déposition CVD activé thermiquement peut se résumer dans les étapes suivantes :

- Transportation du ou des espèces réactives en phase gazeuse vers le substrat .
- Adsorption des réactives sur la surface solide du substrat.

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

- Réaction en phase adsorbée, nucléation et croissance de la couche mince.
- Désorption des produits volatils secondaire de la réaction.
- Transportation des produits gazeux pour l'évacuation[5].

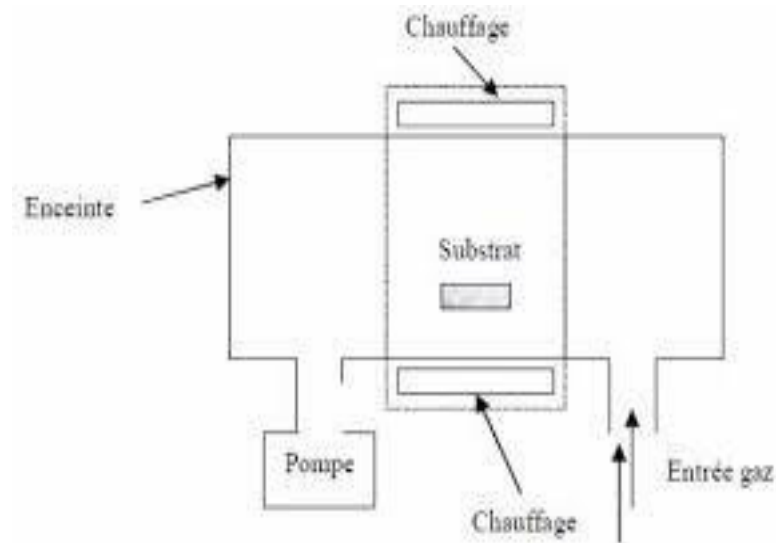


Figure II.5 : Schéma de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud).

II.1.2.2. Sol-Gel :

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution, à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. La solution de départ est

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

constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution [9]. On peut faire cette déposition par deux méthodes (figure II.5) :

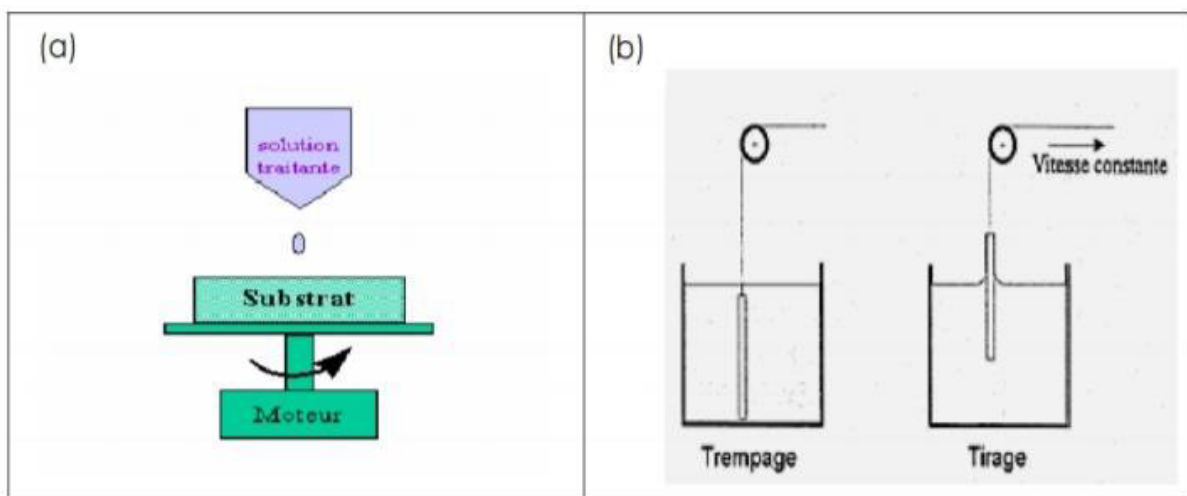


Figure II.6 : Schéma de principe de sol-gel : (a) spin-coating , (b) dip-coating [4].

La méthode spin-coating ou centrifugation : dans un substrat rotatif par une tournette onverse le gel(ou le sol) pour le déposé, sous l'action de force centrifugeuse l'excès du liquide est éjecté. L'épaisseur de la couche mince dépend de la vitesse de rotation du substrat et du temps de déposition [11].

La méthode dip-coating ou trempé : On trempe un substrat dans la solution à déposer, puis on le retire avec une vitesse constante qui contrôle l'épaisseur de la couche mince déposée [12].

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

II.1.2.3. Bain chimique (CBD) :

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition : CBD) [13], se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

II.1.2.4. Spray pyrolyse :

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

« spray pyrolyse » : est le nom le plus courant donné à cette technique. Il est composé de spray et pyrolyse : Spray est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par une pulvérisation.

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

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

chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 Torr . La figure (II.7), représente le schéma du système spray pyrolyse. Le processus de cette technique est le suivant :

- Le substrat est placé sur une plaquette régulée en température.
- Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées.
- Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas des autres composés.
- La solution spray actionnée par le gaz porteur arrive vers l'atomiseur et se projette sur le substrat.
- La température du substrat est mesurée par un thermocouple.
- La plage de mesure de la température est située entre 300 °C et 600 °C.

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

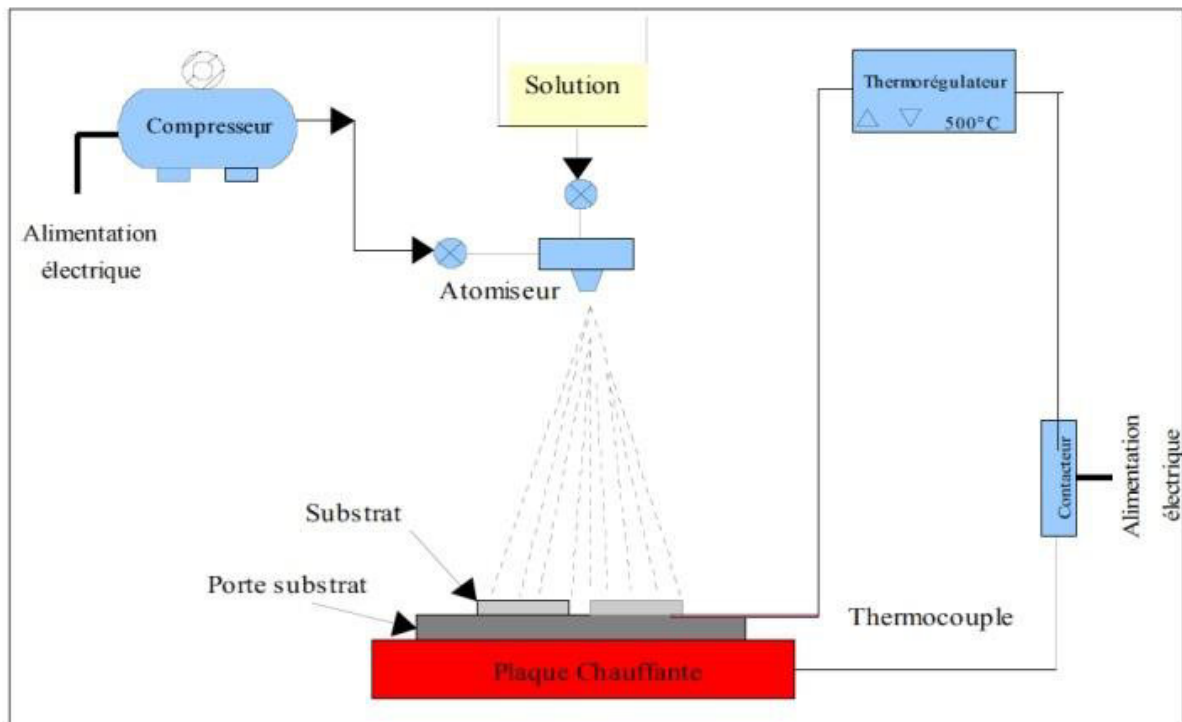


Figure II.7 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse .

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

Les paramètres de dépôt influençant les propriétés des couches minces :

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

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

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

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

II.2. Techniques de Caractérisation structurale des couches minces CuO :

II.2.1. Diffraction des rayons X:

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ et un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

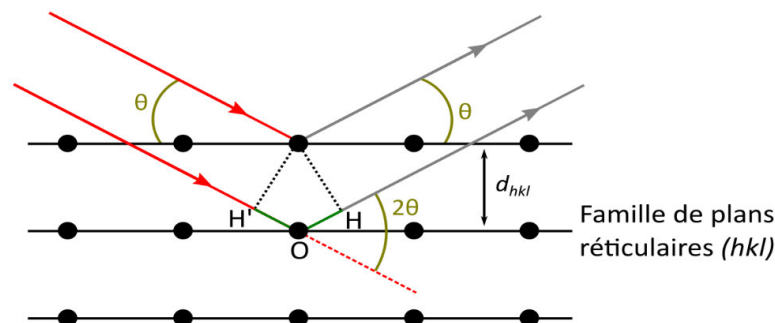


Figure II.8 : Schéma de diffraction de Bragg.

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

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

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

Où :

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : indice de diffraction.

d : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant.

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

La diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (figure II.8). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre ou l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placés sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ .

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

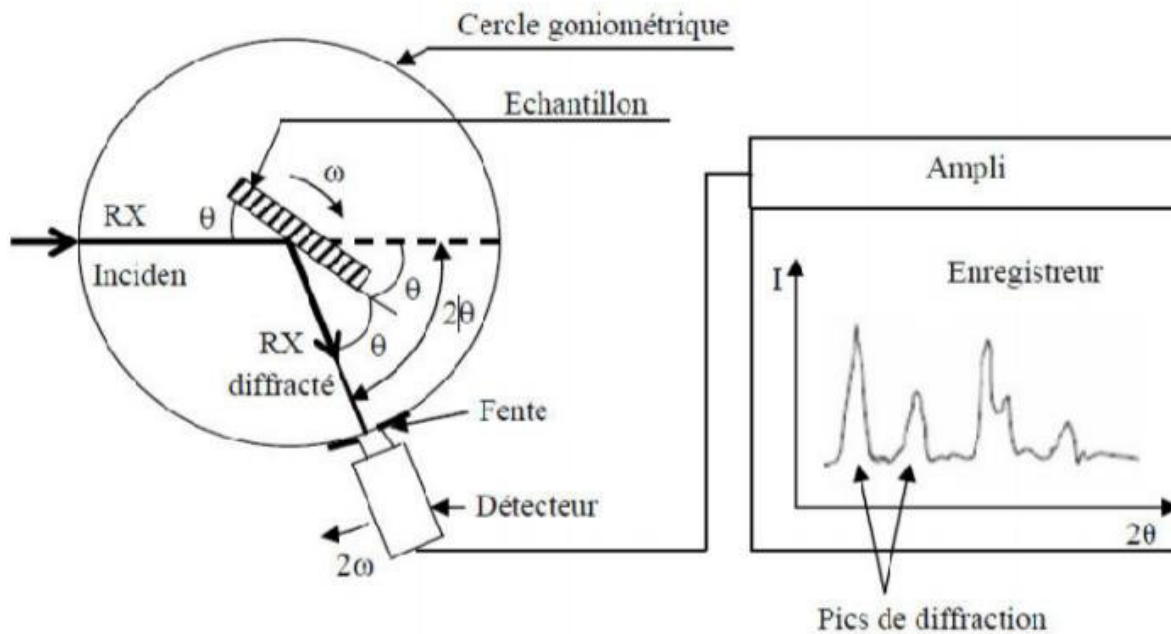


Figure II.9 : Principe d'une diffraction des Rayons X [14].

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

- La ou les phases cristallines (position des pics).
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références *JCPDS*.

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

II.2.1.1. Paramétré de la maille :

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

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

Où : a ,b et c étant les paramètres de la maille.

II.2.1.2. Taille des grains :

A partir des spectres de diffraction, on peut calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation [15, 16] :

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

Où : D : est la taille des grains.

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

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

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

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

II.2.1.3. Contraintes :

Les contraintes sont les forces internes à la matière. L'effet des contraintes se traduit par un déplacement ou décalage des pics de diffraction causé par ces forces qui induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), et qui entraîne un changement dans les distances interréticulaires d . Les paramètres de mailles sont calculés à partir du spectre enregistré, le calcul de ces derniers nous donne une indication sur les contraintes des couches déposées. Les contraintes internes sont calculées par la relation suivante [17, 18] :

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

Où :

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

θ : position du pic de la diffraction.

Ceci Le coefficient est calculé par le spectre DRX selon la formule suivante :

$$TChkl = \frac{I_{hkl}}{I_0 hkl} \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{I_{hkl}}{I_0 hkl} \right)^{-1} \quad \text{II.5}$$

Où :

N est le nombre de pics de diffraction. I_0 est l'intensité standard du plan (hkl) extraite des données JCPDS. I est l'intensité mesurée du plan (hkl) observé dans les schémas XRD. La valeur de référence de TC est 1, $TC = 1$ donne une orientation aléatoire des cristaux. Les valeurs TC supérieures à un ($TC > 1$) indiquent l'abondance des cristalites dans un plan donné (hkl).

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

II.2.2. Spectroscopie μ -Raman:

La diffusion Raman repose sur l'effet produit par l'excitation monochromatique d'un composé lorsqu'elle est appliquée à une fréquence supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires. Une partie des photons diffusés de manière inélastiques comporte une fréquence différente de celle de la radiation incidente, la diffusion est alors qualifiée de Raman Stokes ou de Raman anti-Stokes suivant que la fréquence des photons diffusés est respectivement inférieure ou supérieure à la fréquence du rayonnement incident.

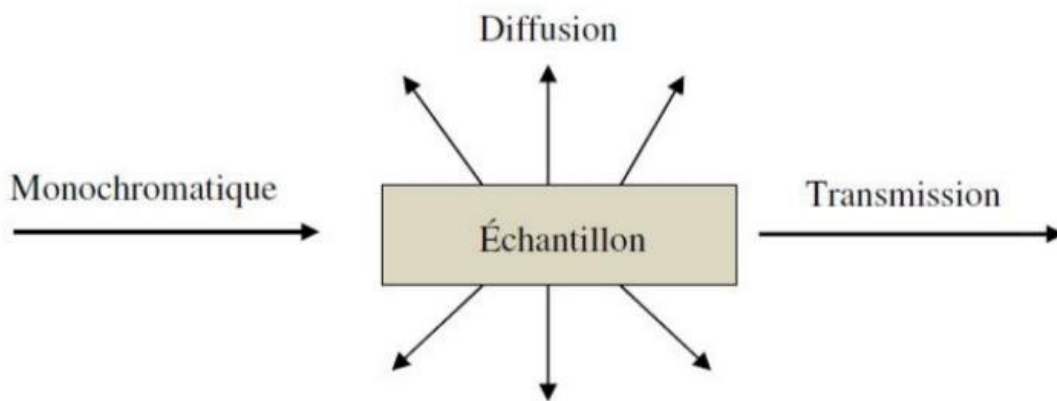


Figure II.10 : Schéma explicatif du principe de la spectroscopie Raman

Il existe deux types de diffusion :

– la diffusion élastique Rayleigh ($10^{-3} - 10^{-4} \%$ de I_0), la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde.

– la diffusion inélastique ($10^{-6} - 10^{-9} \%$ de I_0) parmi laquelle se trouvent deux processus:

- processus Stokes, servant à créer des vibrations dans l'échantillon étudié
- processus anti-Stokes, servant à détruire ces vibrations.

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

La diffusion Stokes est généralement plus intense que la diffusion anti-Stokes, elle est donc beaucoup plus utilisée. Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

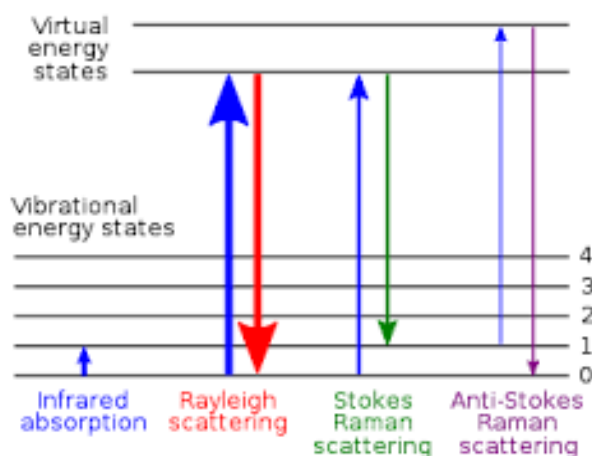


Figure II.11: Différents types de diffusion

Le spectrophotomètre Raman, est constitué d'une source de lumière monochromatique intense un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation = 632,8 nm dont la puissance est de 6 mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation = 514,5 nm et de puissance égale à 10 mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur mono canal (photo multiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage. Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

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

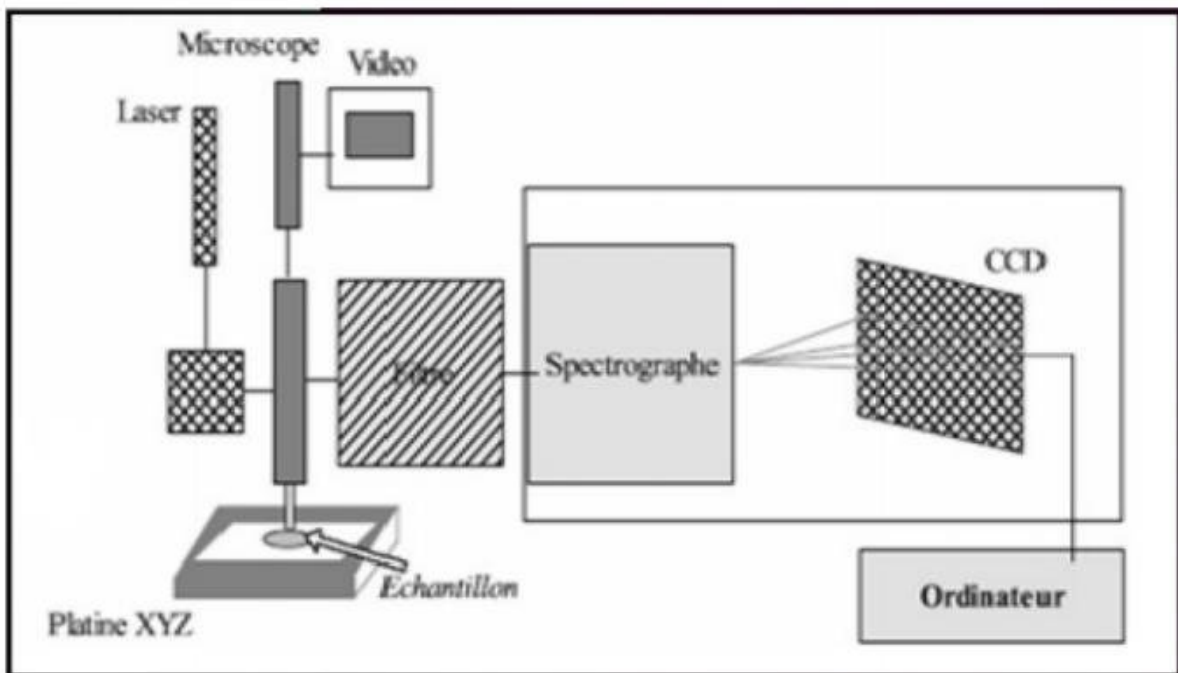


Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman

Il faut noter ici que l'oxyde de cuivre CuO appartient au groupe spatial C_{2h}^6 avec deux molécules par cellule primitive. On peut trouver dans la zone du centre Raman les modes actifs normal sont $4 A_u + 5 B_u + A_g + 2 B_g$. Il y a trois acoustiques ($A_u + 2 B_u$), six modes actifs infrarouges ($3 A_u + 3 B_g$) et trois modes Raman actifs ($A_g + 2 B_g$), ces derniers ont des fréquences respectivement situés à 298 cm^{-1} , 344 cm^{-1} et 632 cm^{-1} [19,20].

Références du chapitre II :

- [1].Y .Benkhetta , " Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO)deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications » , ThesisDoctorate , University Mohamed Khider of Biskra , (2019)
- [2] Z. Sofiani, Contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [3] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 – 719.
- [4] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra(2008).
- [5] L. Mimoune , Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO_2 élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques ,mémoire de master, Université Mohamed Kheider- Biskra (2018-2019).
- [6] S. Hariech,Thèse de magister, Université Constantine,2009.
- [7] L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009.
- [8] M. Khechba, Thèse de magister, université Constantine, 2008.
- [9] F. Kermiche, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisationphysique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri –Constantine (2015).
- [10] M. Kheloui, Elaboration de couches minces d'alumine par ablation laser et leurscaractérisations, mémoire de master, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes (2016).

- [11] F.C.Yong and N.S.Shiong, Sol-Gel Spin Coating Growth Of Gallium Nitride Thin Films A Simple Safeand Cheap Approach: Penerbit USM (Universiti Sains Malaysia), 2018.
- [12] M. A. Aegerter and M. Menning, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users:Springer US, 2004.
- [13] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium(CdS), Thèse de Doctorat, Mentouri-Constantine, 2010.
- [14] S. Mathew, P.S. Mukerjee, K.P. Vijayakumar, Thin Solid Films, 254, 278, 1995.
- [15] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.P.B. Sinha, J. Electro-chem. Soc. Indiq, 124, 743,1977.
- [16] S.K. Das, G.C. Morris, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 30, 107, 1993.
- [17] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.P.B. Sinha, J. Electro-chem. Soc. Indiq, 124, 743,1977.
- [18] S.K. Das, G.C. Morris, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 30, 107, 1993.
- [19] D. P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, M.R. Joya, E.Longo, J. A.Varela, P. S. Pizani, A. G. Souza, J. Alloys Compd. 459,2008.
- [20] T. Yu, C.H. Sow, A. Gantimahapatruni, F.C. Cheong, Y. Zhu, K.C.Chin, X. Xu, C.T.Lim, Z. Shen, J.T.L. Thong, A.T.S. Wee ,Nanotechnology 16,1238, 2005.

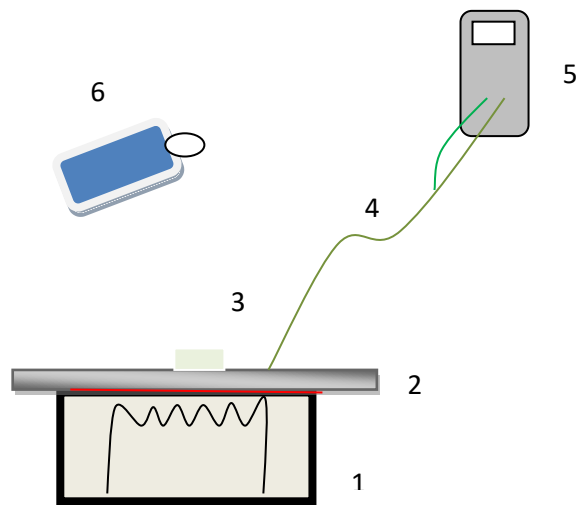
Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation structurale des couches minces de CuO déposées par la technique de spray. L'influence de la molarité de la solution utilisée sur les propriétés structurales sera présentée et discutée afin de déterminer la molarité optimale. Nous rappelons que nos films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

III. 1. Dispositif expérimental utilisé :

Dans le cadre de ce travail, nous avons déposé des couches minces CuO par la méthode spray en mode discontinu sur des substrats en verre nettoyés pour des molarités de 0.15, 0.2, 0.25 et 0,3 Mol/l. Un montage de cette technique a été réalisé au laboratoire LRPCSI de l'Université de Skikda. Le dispositif utilisé est très simple, il est constitué de :

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



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

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



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

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

Pour l'obtention de film de CuO, nous avons pulvérisé une solution d'acétate de cuivre pour différentes molarités sur un substrat en verre. Le tableau suivant regroupe les paramètres utilisés lors du dépôt :

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

Solution précurseur	(Cu (CH ₃ COO) ₂ H ₂ O)
La molarité de solution	0.15, 0.20, 0.25 et 0.3 mol/l
Substrat	Verre
Température du substrat	350 ⁰ ± 5°C
La distance bec-substrat	25 cm
L'angle bec-substrat	45°
Temps de chaque spray	1s
Temps entre deux sprays	1s
Nombre de spray	100

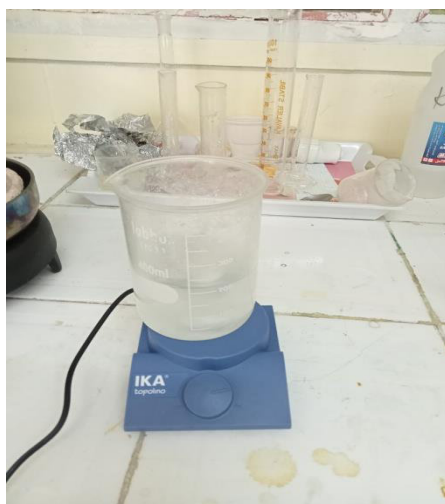


Figure III.3. Préparation de la solution de l'acétate de cuivre pour différentes molarités.

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

III.2. Analyse par DRX:

Pour étudier la structure cristalline de nos échantillon, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. D'après la fiche JCPDS N°45-0937 (Figure III.5) , toutes les couches déposées montre la structure monoclinique d'oxyde du cuivre CuO. Cette structure est typique des dépôts d'oxyde du cuivre à différentes molarités. Le diffractomètre utilisé dans notre cas est de marque PhilipsX'Pert (Figure III.4), les rayons sont produits d'une source de radiation CuK α ayant une longueur d'onde ($\lambda=1.541838 \text{ \AA}$).



Figure III.4. Photo du diffractomètre utilisé pour détermination de la structure de nos échantillons.

00-045-0937										Jul 15, 2018 1:45 PM (GIGABYTE)										
d-Spacings (38) - Cu O - 00-045-0937 (Stick, Fixed Silt Intensity) - Cu K1 1.54056 Å																				
2 θ (°)	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d(Å)	I	h	k	l	*
32.4961	2.753000	8	-1	1	0		67.9431	1.378500	9	1	1	3		98.4065	1.017500	1	0	2	4	
35.4947	2.527000	100m	0	0	2		68.0891	1.375900	11	-2	2	0		99.8142	1.006900	2	3	1	3	
35.4947	2.527000	m	-1	1	1		72.4270	1.303800	5	3	1	1		103.3894	0.981600	2	-1	1	5	
38.7304	2.323000	91	1	1	1		75.0294	1.264900	5	0	0	4		103.5226	0.980700	2	-2	2	4	
38.9572	2.310000	28	2	0	0		75.2247	1.262100	6	-2	2	2		107.0858	0.957700	1	-4	2	0	
46.2476	1.961400	2	-1	1	2		80.1804	1.196100	2	-2	0	4		109.4191	0.943700	1	-1	3	3	
48.7252	1.867300	20	-2	0	2		82.3754	1.169700	3	-3	1	3		110.1636	0.939400	2	-4	2	2	
51.3793	1.776900	1	1	1	2		83.1027	1.161300	2	2	2	2		111.2079	0.933500	1	-4	0	4	
53.4514	1.712800	6	0	2	0		83.6490	1.155100	2	4	0	0		113.5707	0.920700	2	1	1	5	
58.3350	1.580500	9	2	0	2		86.5668	1.123500	1	-4	0	2		113.9719	0.918600	2	-3	3	1	
61.5332	1.505800	15	-1	1	3		89.7212	1.092000	2	-1	3	1		115.6778	0.909900	1	1	3	3	
65.7847	1.418400	8	0	2	2		91.6487	1.074000	1	1	3	1		116.9391	0.903700	1	-5	1	1	
66.2480	1.409600	11	-3	1	1		95.6716	1.039200	1	2	0	4								

Figure III.5. Liste des pics et des paramètres de Miller (obtenue lors de la DRX).

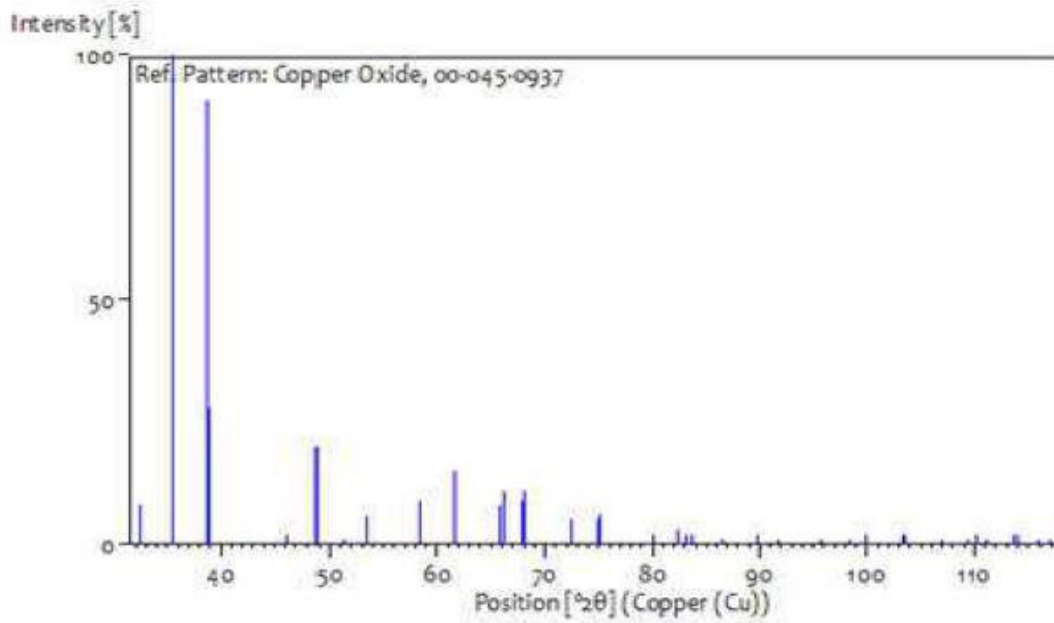


Figure III.6. Motifs de bâton des intensités des pics.

La figure III.7 présente les spectres de diffraction des couches minces CuO obtenues.

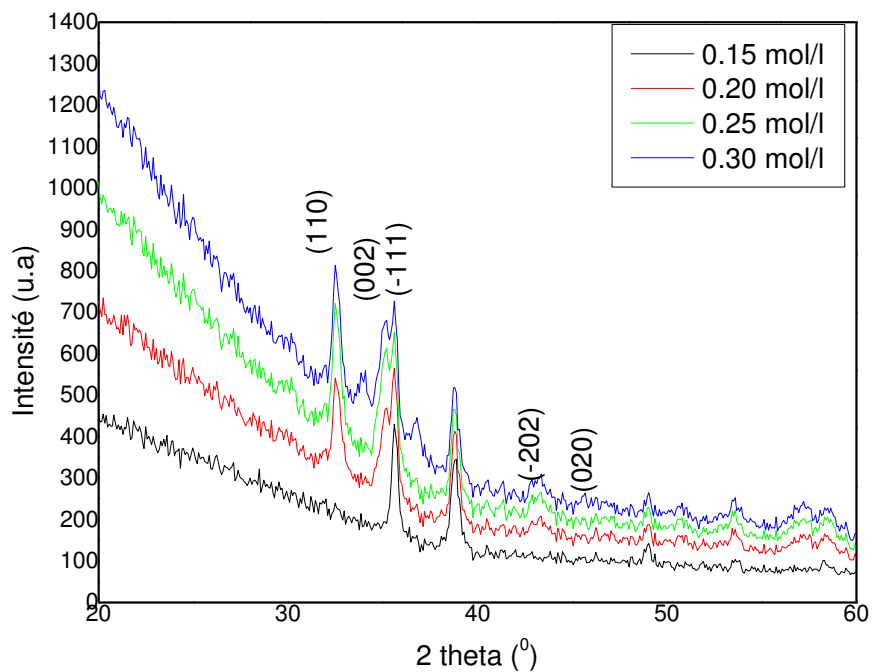


Figure III.7. Diafractogrammes des couches de CuO.

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

Figure III.7. Montre les spectres de DRX des films minces CuO pour différentes concentrations (0,15, 0,20, 0,25 et 0,30 M). Le DRX indique que l'angle $2\theta = 32,52^\circ, 35,45^\circ, 35,55^\circ, 38,73^\circ$ et $53,41^\circ$ correspond aux pics (110), (002), (-111), (-202) et (020) respectivement. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur les films déposés ayant une structure polycristalline correspondant au CuO monoclinique selon le (carte JCPDS n° 05-0661). En outre, l'intensité des pics XRD augmente, en fonction de différente concentration. Cela reflète l'amélioration de la qualité cristalline des films déposés, qui peut être due au recuit thermique des films minces CuO résultant de la réaction de catalyse (oxydation des cations de cuivre) sur la surface du substrat [1]. Un pic plus élevé fournit moins d'énergie de surface et est thermodynamiquement plus favorable [2]. L'analyse de DRX démontre la bonne qualité cristalline du CuO tel qu'il est cultivé, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise d'autres méthodes de dépôt, comme le revêtement par immersion et la pulvérisation [3, 4].

III.2.1. Tailles des grains:

Tableau III.2. Position de crête 2θ , FWHM, espacement interplanare (d_{hkl}), granulométrie (D), densité de dislocation (δ), déformation (ϵ) et contrainte (σ) des films minces CuO.

Samples	2θ (deg.)	FWHM	d_{hkl} (Å)	D(nm)	δ ($10^{-3}/\text{nm}^2$)	ϵ (%)	σ (GPa)
a) CuO: (0.15 M)	35.630	0.326	2.516	25.586	1.527	0.135	-0.314
b) CuO: (0.2 M)	35.124	0.665	2.551	12.525	6.374	0.276	-0.643
c) CuO: (0.25 M)	35.014	0.812	2.559	10.254	9.509	0.337	-0.785
d) CuO: (0.3 M)	35.358	0.739	2.535	11.278	7.861	0.307	-0.715

Tableau III.2. Les résultats ont confirmé la diminution de l'espacement interplanare (d_{hkl}) en changeant la position de l'angle 2θ vers les angles inférieurs. Les mêmes résultats sont

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

observés dans les films CuO déposés par la technique de revêtement sol gel/spin utilisée par Richa Singh et al [5].

Nous notons que le changement dans les valeurs de taille cristalline (Figure III.8), de 25,58 nm pour CuO en diminuant et en obtenant la valeur la plus basse dans l'échantillon avec la concentration finale $c) C_T = 0,25 \text{ M}$ qui est 10,245 nm et compensé par une augmentation de l'intensité de la densité des dislocations, cela peut être attribué à une augmentation des défauts de cristal. La faible valeur de l'intensité de dislocation obtenue dans ce travail confirme une bonne cristallisation. est observé dans les travaux de P. Vinothkumar et al [6].

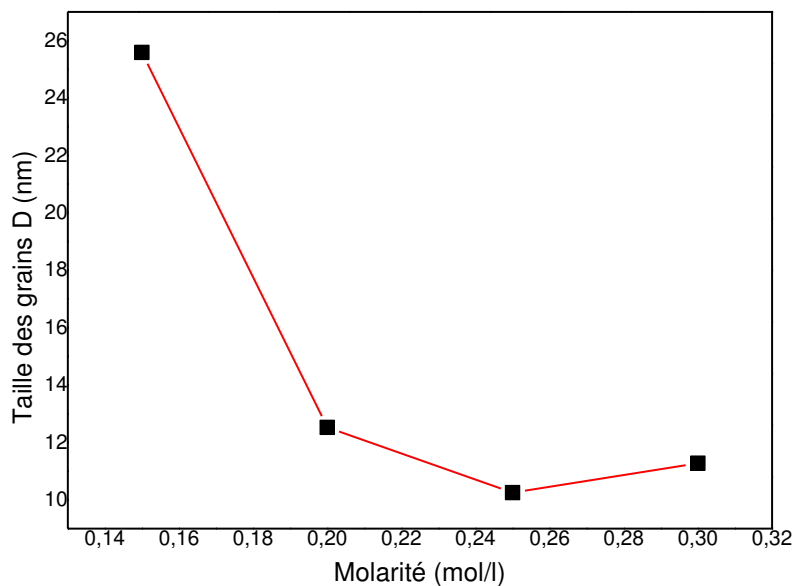


Figure III.8. Variation de la taille des grains en fonction de la molarité.

Nous notons également que les valeurs de déformation ont augmenté en augmentant les rapports de concentration, qui allaient de 0,135 à 0,307 %, et la valeur de déformation dans les films minces CuO allait de -0,314 à -0,785 GPa. Les valeurs de contrainte négatives de la structure cristalline en état de pression indiquent également la contrainte dans les deuxièmes

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

couches minces en raison des conditions et de la méthode de dépôt; cela peut être dû à une différence entre le coefficient de dilatation thermique des films ZnO et le substrat de verre [7].

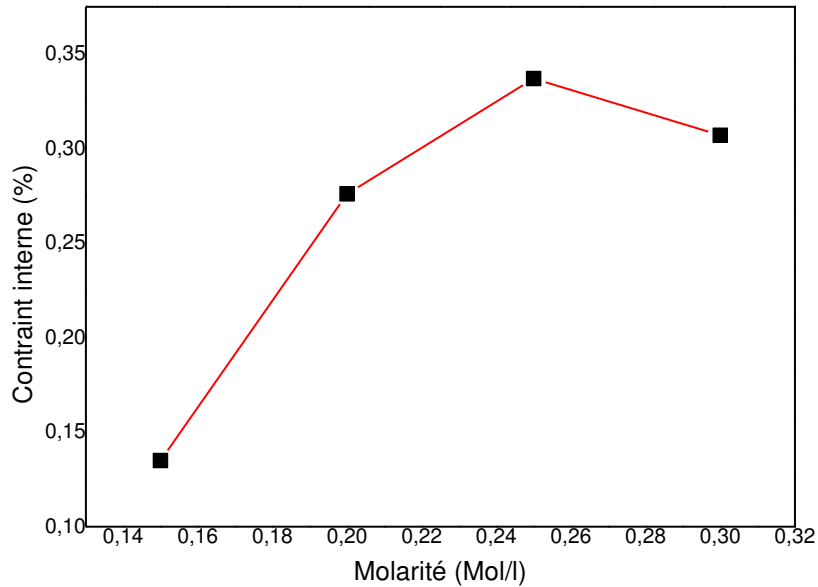


Figure III.9. Variation de la contrainte interne en fonction de la molarité.

III.2.2 . Paramètres microstructuraux :

La texture est un terme désignant une orientation préférentielle des cristallites d'un matériau polycristallin. En fonction de divers facteurs, les cristaux peuvent être orientés, pas complètement aléatoires, mais de préférence dans une ou plusieurs directions particulières. Le coefficient de texture mesure le degré relatif d'orientation préférée du plan spécifique (hkl). Ceci Le coefficient est calculé par le spectre DRX selon la II.5. Les valeurs TC supérieures à un ($TC > 1$) indiquent l'abondance des cristallites dans un plan donné (hkl). Pour les valeurs TC (hkl) qui se situent entre zéro et un, cela indique un manque d'orientation cristalline dans cette direction (Romero et al. 2006). Les valeurs TC calculées sont supérieures à 1 le long (-111) direction ,indique que (-111) est non seulement le pic le plus intense, mais aussi il est

Chapitre III : Procédures expérimentales et résultats

l'orientation préférentielle et l'abondance de cristallites dans cette direction. L'orientation prédominante du plan du film a un coefficient de texture élevé [8].

III.2.3. Paramètres de la maille :

On calcule les paramètres de la maille à partir de la relation II.2, le calcul se fait de la manière suivante, l'oxyde de cuivre CuO a une maille monoclinique (carte JCPDS n° 05-0661), donc pour le calcul des paramètres a, b et c de cette maille, on opte trois orientations qui sont (110), (002) et (020), les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Paramètres de maille pour différents nombres de spray (* fiche JCPDS N°=45-0937)

<i>Nombre de spray</i>	$a^*(A^\circ)$	$a (A^\circ)$	$b^*(A^\circ)$	$b (A^\circ)$	$c^*(A^\circ)$	$c (A^\circ)$
25	4.684*	4,52	3.425*	3,421	5.129*	5,3
50		4,52		3,422		5,24
75		4,62		3,4231		5,2
100		4,67		3,4232		5,12

La figure III.10 montre la variation des paramètres de la maille CuO en fonction de la molarité, on remarque qu'il y a quelques différences dans les valeurs de a, b et c à celles données par la fiche ASTM qui est peut-être expliquée par les contraintes causées au cours de la formation de nos films, le paramètre de maille a varie, en fonction de la molarité entre 4.52 et 4.67 Å⁰, aussi le paramètre c varie, en fonction du nombre de spray entre 5.3 et 5.12 Å⁰, Les valeurs de ces paramètres sont inférieures à celles du matériau massif due aux contraintes. On remarque sur la

Figure III.4 que les paramètres a et c atteintes leurs valeurs qui est proche du celle du matériau massif pour la molarité de solution de 0.3 mol/l.

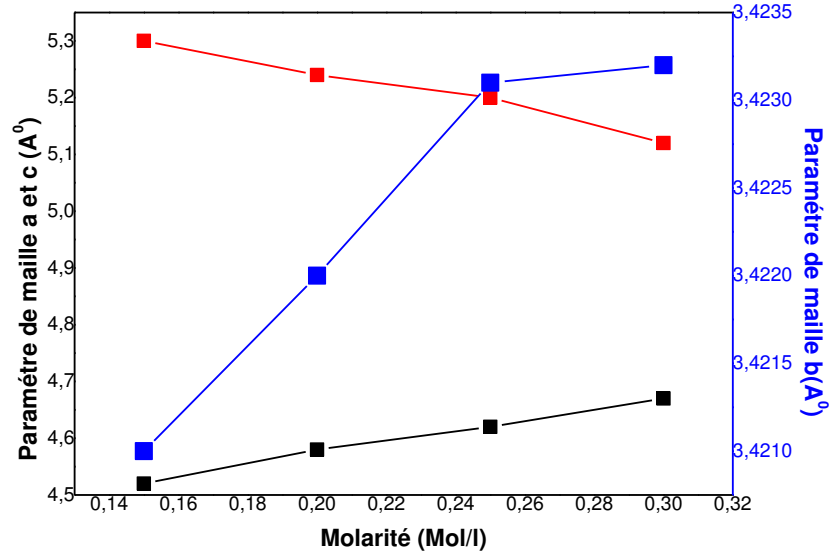


Figure III.10. Variation des paramètres de la maille du CuO en fonction de la molarité.

III.3. Caractérisation par spectroscopie μ -Raman:

Dans la figure III.11 nous avons représenté les spectres Raman des films de CuO pour différentes molarité. Les spectres Raman sont composés de trois principaux modes Ag et 2 Bg situé au 277.27cm^{-1} , 333.11cm^{-1} et 624.64cm^{-1} . Ces pics sont largement rapportés dans la littérature [9,10]. Cela confirme la présence d'une seule phase CuO avec une structure monoclinique comme elle est déduite de l'analyse de diffraction. Nos spectres Raman ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre Raman Bruker senterra avec une excitation de AlGaAs à Laser 532 nm.

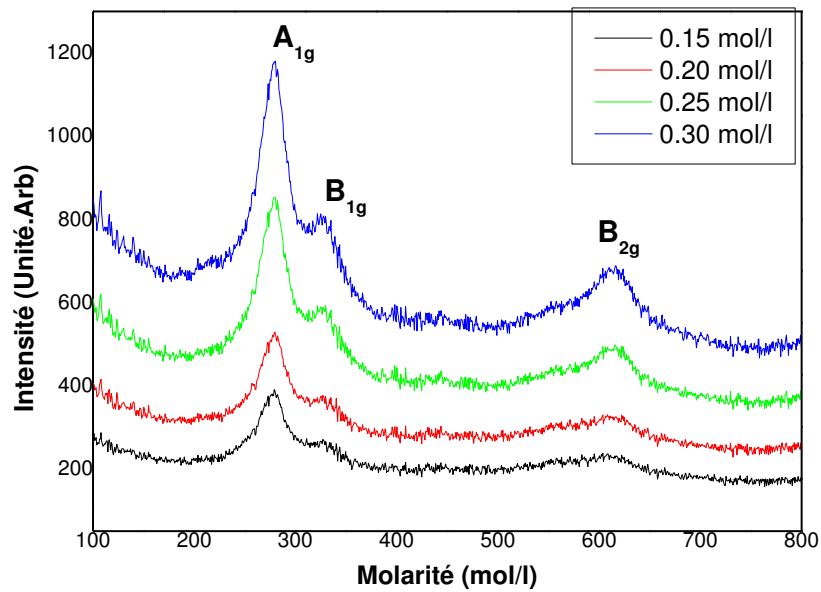


Figure III.11: Spectre de Raman du CuO pour différentes molarité.

On remarque aussi une forte intensité du mode A_g , Il est bien connu que ce mode de Raman qui caractérise plus la structure monoclinique dans une seule phase CuO. La position du pic de A_g dépend fortement de plusieurs facteurs tels que la taille de grains et la cristallinité des films [11,12]. A partir des résultats obtenus nous remarquons que la molarité de 0.3 mol/l donne les meilleurs propriétés structurales de nos couches de CuO.

Références du chapitre III :

- [1] R. Daira, A. Kabir, B. Boudjema, C. Sedrati, Structural and optical transmittance analysis of CuO thin films deposited by the spray pyrolysis method, *Solid State Sciences*, 104 (2020) 106254.
- [2] A. Mohammedi, M. Ibrir, O. Meglali, S. Berri, Influence of Cu-Doping on Linear and Nonlinear Optical Properties of High-Quality ZnO Thin Films Obtained by Spin-Coating Technique, *physica status solidi (b)*, 258 (2021) 2000472.
- [3] O. Abdelouahab, R. Saad, B. Ouarda, K. Aicha, S. Mostefa, Effect of the Number of Dips on the Properties of Copper Oxide Thin Films Deposited by Sol-Gel Dip-Coating Technique, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 0-0.
- [4] Y. Du, X. Meng, X. Gao, Variations of the microstructure and the optical and electrical properties with sputtering power for direct-current-magnetron-sputtered indium-doped CuO thin films at room temperature, *Thin Solid Films*, 684 (2019) 53-58.
- [5] R. Singh, L. Yadav, T. Shweta, Effect of annealing time on the structural and optical properties of n-CuO thin films deposited by sol-gel spin coating technique and its application in n-CuO/p-Si heterojunction diode, *Thin Solid Films*, 685 (2019) 195-203.
- [6] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya, M. Bououdina, Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (CuO) nanostructures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019) 6249-6262.
- [7] A. Moreh, M. Momoh, H. Yahya, B. Hamza, I. Saidu, S. Abdullahi, Effect of Thickness on Structural and Electrical Properties of CuAlS₂ Thin Films Grown by Two Stage Vacuum Thermal Evaporation Technique, *Int. J. Phys. Math. Sci.*, 8 (2014) 1084-1088.
- [8] A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin, M. Siadat, Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis, *Opt. Quant. Electron.* 49(2017) 70

- [9] S. Roy, A. H. Bhuiyan, Properties of Spray Pyrolysed Copper Oxide Thin Films, Sensors and Transducers, Vol. 209, Issue 2, pp 20-27, 2017.
- [10] A. F. Khan, M. Mehmoud, A. M. Rana. M. T. Bhatti, A. Mahmood, Phys.Lett 7, 2009.
- [11] D. P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, M.R. Joya, E.Longo, J. A. Varela, P. S. Pizani, A. G. Souza, J. Alloys Compd. 459, 2008.
- [12] K. A. Kazem, A. A. Habib, K. M. Abdul Latif, Effect of irradiation on electronic transfer film CuO by chemical pyrolysis deposition, Journal of Diala, 36, 2009.

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt des nanostructures semi-conductrices d'oxydes métalliques a été développé d'une manière impressionnante depuis leur découverte. Cet intérêt est suscité par les nombreuses propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; tels que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques, les capteurs de gaz et en général la micro-électronique.

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de cuivre II (CuO) ont été développées avec succès par la méthode, la plus simple, pulvérisation de pyrolyse. Les films oxydés à 350 °C ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman. Les radiographies ont révélé la structure polycristalline du CuO monoclinique avec orientation préférentielle le long des plans (-111) et (111). La formation directe de CuO a été confirmée par spectroscopie Raman. Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste dans un premier temps à réaliser notre propre montage du spray pyrolyse et ensuite à élaborer par cette voie des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat en verre.

Le procédé du spray pyrolyse pneumatique est une technique d'élaboration de matériaux très attrayante, car il est connu pour permettre de synthétiser à basse température, aussi bien des matériaux à microstructure fine. Il assure de surcroît une grande pureté chimique et une homogénéité et permet aussi de contrôler la morphologie des matériaux synthétisés d'une manière précise.

La préparation de la solution se fait à une température proche de l'ambiante par un mélange de produits chimiques sus-cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates, pour en obtenir une solution qui va être déposée sur notre substrat de verre.

En termes de perspectives, nous proposons d'approfondir d'avantage le travail effectué pour l'élaboration de meilleurs couches d'oxyde de cuivre, en utilisant d'autres substrats, en faisant varier la composition et la concentration de la solution, ainsi que d'autres paramètres tels que, le changement du précurseur ... etc.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé de fines couches d'oxyde de cuivre (CuO) sur un substrat de verre en utilisant la technique de la pyrolyse par pulvérisation. La solution utilisée est l'acétate de cuivre dilué dans l'eau distillée avec une molarité de 0.15M , 0.2 M, 0.25M et 0.3 M. Afin d'optimiser la molarité appropriée pour obtenir les films de bonne qualité. Leurs propriétés structurales ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman. Selon le XRD, les dépôts étaient de l'oxyde de cuivre polycristallin CuO dans deux directions le long des plans (111) et (-111). La taille du grain a augmenté, en fonction de la molarité. La spectroscopie Raman confirme la présence d'un CuO monophasé.

Mots clés : CuO, DRX, spray pyrolyse, cellule solaire.

Abstract:

In this work we have prepared thin layers of copper oxide (CuO) on a glass substrate using the technique of spray pyrolysis. The solution used is the acetate of copper diluted in the distilled water with a molarity of 0.15M , 0.2 M, 0.25M and 0.3 M. In order to optimize the molarity suitable for obtaining the films with good quality. Their structural properties have been studied by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. According to the XRD, the deposited were polycrystalline copper oxide CuO with two directions along (111) and (-111) planes. The grain size increased, as a function of molarity. The Raman spectroscopy confirms the presence of a single phase CuO.

Keywords: CuO, XDR, spray pyrolysis, solar cells.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) على ركيزة زجاجية باستخدام تقنية التخلل الحراري بالرش. المحلول المستخدم هو أسيتات النحاس المخفف في الماء المقطر مع مولية 0.15M و 0.2 م و 0.25M و 0.3 م. من أجل تحسين المولية المناسبة للحصول على الأغشية بجودة جيدة. تمت دراسة خصائصها الهيكلية عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي لرامان. وفقاً لـ XRD، كانت المترسبة عبارة عن أكسيد النحاس متعدد البلورات CuO مع اتجاهين على طول (111) و (-111). زاد حجم الحبوب كدالة على المولاتي. يؤكد التحليل الطيفي لرامان وجود مرحلة واحدة من CuO.

الكلمات الافتتاحية: أكسيد النحاس أشعة السينية الرش الحراري الخلايا الضوئية