

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique

Université 20 Août 1955- Skikda



Faculté des Sciences

Département de Physique

**Etude structurale optique et électrique des couches
d'oxydes de cuivre en vue de leurs applications
dans les cellules photovoltaïques**

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Docteur en Sciences en Physique

Option : Physique des matériaux

Soutenue le :05 /04/2021

Par

Rafika DJEBIEN

Devant le Jury :

Président	Abdenour Kabir	Professeur	Université Skikda
Rapporteur	Bouzid Boudjema	Professeur	Université Skikda
Examineurs	Abdelmalik Djekoun	Professeur	Université Annaba
	Lakhdar Bechiri	Professeur	Université Annaba
	Mokhtar Ghers	Professeur	Université Annaba
	Hocine Sfardjella	MC- A	Université de Skikda

Dédicaces

*Au nom de Dieu le clément, le miséricordieux.
Avec tant d'amour, Je dédie ce modeste travail,
à la mémoire de mes parents,
à mon époux,
à mes chers enfants,
à mes chers sœurs et frères,
et à toute ma famille.*

Remerciements

Je tiens à remercier et à exprimer ma gratitude à monsieur Bouzid Boudjema, Professeur à l'université 20 août 1955 Skikda, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour ses encouragements et pour sa patience. J'ai beaucoup de bénéficié de ses précieux conseils et de ses suggestions pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite, aussi, exprimer mes remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter d'évaluer et de juger ce travail, en l'occurrence :

Monsieur Abdenour Kabir, Professeur à l'université 20 août 1955 Skikda pour l'honneur qu'il me fait, en acceptant de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Messieurs : Professeur Abdelmalik Djekoun, Professeur Lakhdar Bechiri, Professeur Mokhtar Ghers à l'université Badji Mokhtar Annaba, et Hocine Sfardjella, Maître de Conférences A à l'université 20 août 1955, Skikda, auxquels je suis très reconnaissante d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour le temps qu'ils ont investi à l'évaluer malgré leurs nombreuses préoccupations et obligations, surtout en ces circonstances particulières de COVID-19.

Sans oublier de présenter mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à terminer cette thèse, en particulier le professeur : N. Benslim du labo LESJMS de l'université Badji Mokhtar Annaba, le professeur Hamidouche Mohamed, directeur de l'unité de recherche URME à l'Université Farhat Abbas Sétif 1, le professeur : Djaballah Yacine de l'Université de Batna, le professeur A. Macif de l'Université Omm El-Bouaghi et le Docteur R. Daira de l'Université de Skikda.

Résumé

Afin d'assurer un avenir énergétique sain et durable, la communauté scientifique internationale démontre un intérêt certain dans le domaine de l'énergie solaire. L'exploitation de cette source s'effectue à l'aide de cellules solaires par conversion directe de l'énergie radiative solaire en énergie électrique. En effet, la conversion photovoltaïque dépend éventuellement d'un semi-conducteur possédant un gap énergétique qui lui permet d'absorber le photon solaire dans l'UV-Visible.

Dans le cadre de cette thèse, on s'est intéressé à un matériau connu récemment : l'oxyde de cuivre II (CuO). Les couches de CuO ont été élaborées par oxydation thermique à partir des couches de cuivre évaporées sous vide dans un four à moufle à basse température 300°C et à l'air atmosphérique. Les couches obtenues ont été caractérisées.

Une phase unique CuO, d'une structure poly-cristalline, monoclinique avec une orientation préférentielle le long des plans (111) est formée. Cette transformation directe de Cu en CuO a été confirmée par la spectroscopie Raman.

La variation des paramètres cristallographiques en fonction du temps de chauffage a été interprétée par une action collective de contraintes intrinsèques et thermiques sur les films. A l'aide d'une loi parabolique, l'ajustement de la variation de la taille des cristallites a révélé que la croissance des cristallites était contrôlée par la diffusion superficielle des pores.

Le MEB et l'AFM montrent une structure homogène, la variation du rapport atomique indique la non-stœchiométrie des films obtenus. De plus, les mesures électriques et spectroscopiques ont montrés que la variation de la bande interdite et de la résistivité électrique étaient influencées par la taille des cristallites et la non-stœchiométrie de CuO. Ceci peut être dû aux lacunes du Cu situées à la bande de valence.

Les résultats expérimentaux obtenus ont donné des signes promoteurs pour l'application du CuO comme couche absorbante dans les cellules photovoltaïques.

Mots clés : Cellule photovoltaïque ; Semi-conducteur type p ; Couches minces ; Oxyde de cuivre CuO ; Evaporation à effet de Joule et contraintes.

المـلـخـص

من أجل ضمان مستقبل صحي ومستدام للطاقة، يبدي المجتمع العلمي الدولي اهتمامًا كبيرًا بمجال الطاقة الشمسية. يتم استغلال هذا المصدر باستخدام الخلايا الشمسية عن طريق التحويل المباشر للطاقة المشعة الشمسية إلى طاقة كهربائية. في الواقع، قد يعتمد التحويل الكهروضوئي على وجود فجوة طاقة في أشباه الموصلات تسمح لها بامتصاص الفوتون الشمسي في الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

خلال هذه الأطروحة، ركزنا على مادة عرفت حديثًا: أكسيد النحاس الثاني (CuO). حظرت طبقات النحاس عن طريق الأكسدة الحرارية في فرن مفل عند الدرجة 300°C في الهواء الجوي انطلاقًا من طبقات النحاس المعدة بتقنية التبخير بمفعول جول. تم تمييز الطبقات التي تم الحصول عليها بمختلف التقنيات.

تم تشكيل الطور الوحيد CuO، ذي بنية عديدة البلورات، أحادية الميل ذات الاتجاه المفضل على طول المستوى (111). تم تأكيد هذا التحول المباشر لـ Cu إلى CuO بواسطة مطيافية Raman.

فسر التباين في الوسائط البلورية وفي التغير النسبي لحجم الخلية العنصرية كدالة لزمان التسخين بمفعول الإجهادات الذاتية والحرارية على أفلام CuO. استنادًا لقانون القطع المكافئ تبين أن انتشار المسامات عبر السطح متحكم في حركية نمو الحبيبات البلورية.

يُظهر SEM وAFM بنية متجانسة، ويشير التباين في الكسر الذري (O/Cu) إلى بنية لاستوكيومترية للمادة CuO الناتجة. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت القياسات الضوئية والكهربائية أن تغير طاقة فجوة النطاق الممنوع والمقاومة الكهربائية يتأثران بحجم البلورات كذا البنية اللاستوكيومترية لـ CuO. قد يكون هذا بسبب حوامل الشحنة المتمثلة في فجوات ذرات النحاس Cu الموجودة في نطاق التكافؤ.

أعطت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها دلالات واعدة لتطبيق CuO كطبقة ماصة في الخلايا الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: الخلية الكهروضوئية؛ أشباه الموصلات من النوع p؛ الأغشية الرقيقة؛ أكسيد النحاس CuO؛ تقنية التبخير بمفعول جول والاجهادات.

Abstract

In order to ensure a healthy and sustainable energy future, the international scientific community is showing a certain interest in the field of solar energy. The exploitation of this source is carried out using solar cells by direct conversion of solar radiant energy into electrical energy. Indeed, photovoltaic conversion may depend on a semiconductor with an energy gap that allows it to absorb the solar photon in the UV-Visible.

As part of this thesis, we focused on a recently known material: copper II oxide (CuO). The CuO layers were formed by thermal oxidation from the copper layers evaporated under vacuum in a muffle furnace at low temperature 300 ° C and in atmospheric air. The layers obtained were characterized.

A single CuO phase, polycrystalline, monoclinic structure with preferential orientation along (111) planes is formed. This direct transformation of Cu into CuO was confirmed by Raman spectroscopy.

The variation of the crystallographic parameters as a function of the heating time was interpreted by a collective action of intrinsic and thermal stresses on the films. Using a parabolic law, adjusting for the change in crystallite size revealed that crystallite growth was controlled by surface diffusion from the pores.

The SEM and AFM show a homogeneous structure, the variation of the atomic ratio indicates the non-stoichiometry of the films obtained. In addition, the electrical and spectroscopic measurements showed that the variation of the band gap and the electrical resistivity were influenced by the size of the crystallites and the non-stoichiometry of CuO. This may be due to the Cu vacancies located at the valence band.

The experimental results obtained have given promising signs for the application of CuO as an absorbent layer in photovoltaic cells.

Keywords: Photovoltaic cell; p-type semiconductor; thin films; copper oxide CuO; Joule effect evaporation and stress.

Table des Matières

Introduction générale.	1
I. Cellules Photovoltaïques : Etat de l'Art	
I.1 Introduction.	6
I.2 Principe de fonctionnement	7
I.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	10
I.4 Aperçu sur la théorie des bandes	13
I.4.1 Conduction type p.	14
I.4.2 Conduction type n.....	14
I.5 Réalisation d'une jonction	15
I.5.1 La diffusion.	16
I.5.2 L'entraînement.....	17
I.6 Caractères spécifiques d'une cellule solaire.....	19
I.7 Types de cellules solaires.....	20
I.8 Conclusion.....	21
Références bibliographiques du chapitre I	22

II Vers des Nouveaux Matériaux Dédiés à la Photovoltaïque : Oxydes de Cuivre

II.1 Introduction.....	23
II.2 Oxydes métalliques	23
II.2.1 Oxydes transparents conducteurs type p (TCO).....	26
II.2.2 Croissance des couches d'oxydes métalliques	29
II.2.3 Contraintes dans les oxydes métalliques en couches mince	31
II.2.3.1 Contrainte de croissance	31
II.2.3.2 Contraintes thermiques.....	33
II.2.3.3 Contraintes résiduelles	33
II.2.3.4 Contraintes extrinsèques	34
II.3 Oxydes de cuivre : intérêts et propriétés.....	34
II.3.1 Mécanisme d'oxydation du cuivre.....	34
II.3.2 Croissance d'Oxydes de cuivre.....	43
II.3.3 Propriétés électriques et optiques des oxydes de cuivre	46
II.3.4 Divers applications des oxydes de cuivre	48

Table des Matières

II.4 Conclusion	50
Références bibliographiques du chapitre II	51
III Procédés de synthèse et de caractérisation	
III.1 Introduction.....	56
III.1.1 Notion de couche mince.....	56
III.1.2 Formation de couche mince.....	56
III.2 Méthodes de synthèse des couches minces	58
III.2.1 Procédés chimiques.....	59
III.2.1.1 Spray pyrolyse	59
III.2.1.2 Sol Gel	60
III.2.1.3 Electrodeposition.....	61
III.2.2 Procédés physiques	62
III.2.2.1 Pulvérisation cathodique	62
III.2.2.2 Evaporation sous vide à effet Joule.....	63
III.3 Synthèse et élaboration des couches d'oxydes de cuivre.....	65
III.3.1 Elaboration des couches de cuivre.....	65
III.3.2 Oxydation thermique.....	66
III.4 Méthodes de caractérisation	68
III.4.1 Diffraction de rayons X.....	68
III.4.2 Spectroscopie Raman.....	72
III.4.3 Spectroscopie infrarouge FTIR	76
III.4.4 Microscope à force atomique (AFM)	77
III.4.5 Microscopie électronique à balayage.....	80
III.4.6 Profilometre.....	83
III.4.7 Mesure à quatre pointes	84
III.4.8 Spectroscopie UV-Visible.....	85
III.5 Conclusion	88
Références bibliographiques du chapitre III	89
IV Résultats expérimentaux et discussions	
IV.1 Introduction	91

Table des Matières

IV.2	Résultats de caractérisation.....	91
IV.2.1	Diffraction de rayon X	91
IV.2.2	Spectroscopie Raman.....	94
IV.2.3	Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	95
IV.2.4	Morphologie par MEB.....	96
IV.2.5	Morphologie par AFM.....	97
IV.2.6	Spectroscopie UV-Visible.	98
IV.3	Analyse des Résultats.....	100
IV.3.1	Paramètres cristallographiques de CuO.....	100
IV.3.2	Volume élémentaire.....	101
IV.3.3	Taille des gains.....	103
IV.3.4	Contraintes.....	104
IV.3.5	Cinétique de croissance.....	105
IV.3.6	Stœchiométrie.....	108
IV.3.7	Epaisseur de la couche.....	110
IV.3.8	Energie de la bande interdite (Gap).....	111
IV.3.9	Résistivité électrique.....	113
IV.4	Conclusion.....	115
	Références bibliographiques du chapitre IV	117
	Conclusion générale	121

Table des Figures

I.1	L'effet photovoltaïque.....	7
I.2	Spectre du rayonnement solaire.....	8
I.3	Rayonnement solaire transmis à la terre.....	9
I.4	Semi-conducteurs type p et type n.....	11
I.5	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	12
I.6	Absorption de photons par transition directe et indirecte.....	15
I.7	Formation de la zone de déplétion et de la barrière de potentielle.....	18
I.8	Caractéristiques courant – tension d'une cellule solaire.....	20
II.1	Types des oxydes métalliques.....	25
II.2	Enthalpies libres en fonction de la température d'oxydation.....	30
II.3	Force par unité de largeur dans les films Cr déposés à différentes températures en fonction de leur épaisseur.....	32
II.4	Stabilité de phase en fonction du potentiel chimique d'oxygène.....	36
II.5	Enthalpies libres d'oxydes de cuivre	37
II.6	Schéma représentant l'oxydation de cuivre	38
II.7	Représentation du mécanisme d'oxydation de la surface du cuivre.....	41
II.8	Image MEB des films Cu/Si selon Chen et al.....	42
II.9	Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu ₂ O.....	43
II.10	Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO.....	45
III.1	Schéma représentant le phénomène de nucléation.....	57
III.2	Schéma représentatif du mode de croissance des couches minces.....	58
III.3	Principe du dip-coating (sol-gel).....	60
III.4	Principe du Spin-coating.....	61
III.5	Schéma présentant le principe d'un pulvérisateur cathodique.....	63
III.6	Principe de l'évaporation thermique.....	64

Table des Figures

III.7	Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur verre.....	67
III.8	Diffraction de rayons X par un réseau cristallin.....	69
III.9	Diffusion élastique et inélastique.....	73
III.10	Raies présentant la diffusion Rayleigh et Raman.....	75
III.11	Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier.....	77
III.12	Principe de la microscopie à force atomique.....	78
III.13	Image de l'instrument de l'AFM.....	79
III.14	Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage.....	81
III.15	Interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	82
III.16	Principe du profilometre.....	84
III.17	Schéma d'une mesure 4 pointes.....	84
III.18	Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible-Ni	86
IV.1	Spectres de diffraction X de l'oxyde de cuivre obtenus par oxydation à 300°C Pendant différentes durées.....	92
IV.2	Spectres de Raman de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre	94
IV.3	Spectres de FTIR de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre	96
IV.4	Image obtenue par MEB du système Cu-O oxydé.....	97
IV.5	Images en deux et trois dimension obtenues par l'AFM du système Cu-O	98
IV.6	Spectres de transmittance (%) des oxydes de cuivre obtenus par oxydation des couches de cuivre déposées sur des substrats de verre.....	99
IV.7	Variation des paramètres de la maille en fonction du temps de chauffage.....	101
IV.8	Variation de volume relatif de la cellule élémentaire en fonction du temps d'oxydation.....	102
IV.9	Variation de la taille des cristallites orientées (111) en fonction de la durée d'oxydation.....	103
IV.10	Représentation de la fonction $\ln(D) = f(\ln(t))$	108

Table des Figures

IV.11	Variation du rapport O/C en fonction du temps de chauffage.....	109
IV.12	Evolution de l'épaisseur de la couche CuO en fonction de la durée de chauffage.....	110
IV.13	Courbes de $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E ; 2h ;4h et 6h.....	112
IV.14	Variation de l'énergie interdite E_g en fonction de la durée de chauffage.....	112
IV.15	Variation de la résistivité électrique en fonction de la durée de chauffage.....	114
IV.16	Tracé montrant la corrélation entre la résistivité électrique et le gap optique.....	115

Liste des tableaux

I.1	La bande interdite de quelques semi-conducteurs.....	14
I I.1	Coefficients de dilatation thermique.....	33
I I.2	Energies thermodynamiques standards.....	36

Introduction générale

L'importance de la place de l'électricité dans le monde actuel fait que la production de l'énergie et son approvisionnement sont devenus des enjeux majeurs avec des répercussions environnementales, économiques et politiques. La montée en puissance de certains pays en voie de développement, plus particulièrement en Asie et en Amérique du sud, ainsi que l'augmentation de la population mondiale et l'accroissement du revenu moyen par habitant mènent à une hausse constante en besoins énergétiques comme l'illustre figure ci-dessous.

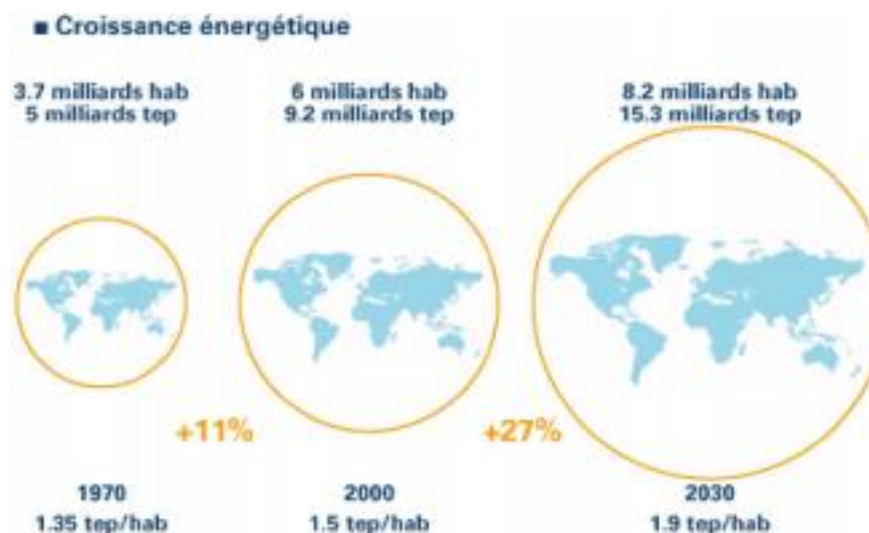


Fig. 0.1. Évolution mondiale de la consommation en énergie par habitant.

La majeure partie de l'énergie utilisée dans le monde est d'origine fossile ou minière, source à quantité limitée. Pour faire face à cet épuisement des ressources, à l'augmentation de leurs coûts et aux conséquences environnementales ; les scientifiques et les ingénieurs cherchent de nouvelles manières de produire de l'énergie exploitable par l'homme et disponible en grande quantité dont l'utilisation n'est pas préjudiciable à l'environnement (dites renouvelables) et compétitive vis-à-vis des sources fossiles ou minières.

Les combustibles fossiles conservent aujourd'hui une position dominante dans la satisfaction de la demande énergétique, ce qui pose des problèmes environnementaux. Les gisements de ces sources d'énergie sont limités (épuisables) et sont derrière beaucoup de

Introduction générale

problèmes liés à la pollution atmosphérique causant des problèmes de santé et contribuant grandement au réchauffement climatique. Les orientations envisagées pour limiter l'augmentation de ces émissions, sans affecter la croissance économique, sont la stimulation de l'efficacité énergétique et la réduction des émissions de méthane dans les secteurs gazier et pétrolier en amont et une réforme des subventions aux combustibles fossiles. Cette série de mesures viendrait porter main-forte aux développements des énergies renouvelables.

Parmi ces sources d'énergie dites renouvelables, on s'intéresse à l'énergie issue directement ou indirectement de l'énergie rayonnée par le soleil. Des études ont montré que le soleil fournit à la terre plus d'énergie que les besoins de l'humanité, d'où l'intérêt d'exploiter cette source par conversion directe de l'énergie radiative solaire en énergie électrique continue. Cette transformation de l'énergie solaire en électricité est porteur de grand espoir et représente un intérêt majeur. Beaucoup de travaux de recherche tentent de mieux comprendre les problèmes rencontrés dans la conception et l'élaboration de cellules solaires et de proposer des solutions adaptées.

L'effet photovoltaïque (PV) a été découvert pour la première fois par le physicien Français E. Becquerel en 1839 qui, par hasard, découvrit un effet photo-courant lorsque des électrodes de platine recouvert de bromure d'argent étaient illuminées dans une solution aqueuse. Mais, il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène de la physique en fabriquant une petite cellule photovoltaïque dans les laboratoires Bell en 1954.

L'utilisation de l'énergie solaire photovoltaïque est réalisée par la transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique continue grâce à l'effet dit photovoltaïque, terme composé de deux mots : photo (lumière) et volta (courant). Cette transformation est réalisée par des cellules photovoltaïques fabriquées avec des matériaux semi-conducteurs, qui génèrent de l'électricité lorsque le rayonnement solaire les frappe.

Donc, le cœur d'une installation solaire n'est autre qu'un ensemble de cellules photovoltaïques composées de matériaux semi-conducteurs.

La cellule photovoltaïque constitue l'élément de base des modules solaires photovoltaïques. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur délivrant une tension de quelques électronvolts (eV) (tension de built-in). Elle représente la jonction réalisée entre deux couches de semi-conducteurs type P et type N ; porteurs de charges libres majoritaires positives et négatives ; respectivement.

Introduction générale

La meilleure solution pour séparer les charges consiste à utiliser un champ électrique qui doit, pour bien faire, apparaître spontanément durant la fabrication des cellules. C'est pourquoi le fonctionnement même des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de jonctions PN. La conception d'une cellule solaire est basée sur l'utilisation du champ électrique créé au niveau de la jonction PN pour forcer les électrons à prendre un autre passage afin de rétablir l'équilibre. Lorsque l'on relie les plaques P et N par un fil, celui-ci va être traversé par un courant. C'est ainsi que la jonction PN est utilisée pour créer de l'électricité à partir de l'énergie solaire.

Lors de collisions avec les atomes, les photons peuvent transférer leur énergie aux électrons, au point de les exciter et ainsi de les forcer à quitter leur bande de valence pour rejoindre la bande de conduction. Ils peuvent alors se déplacer dans la matière, tout en laissant un « trou » derrière eux et les photons provoquent ainsi la formation d'une paire électron-trou.

Cette première étape est importante, mais elle ne suffit pas pour générer le courant souhaité. Il faut parvenir à séparer les trous des électrons pour éviter leur recombinaison. En effet, les charges sont séparées grâce à la jonction PN qui se crée lorsque l'on met en contact deux couches de semi-conducteurs dopées différemment (jonction PN). Alors, il se crée un champ électrique qui tend à repousser les électrons excités par les photons vers la couche N et les trous vers la couche P, où des collecteurs se chargent pour les récolter. On peut ainsi mesurer une différence de potentiel entre les deux structures. Si la cellule est illuminée et que l'on ferme le circuit en raccordant ses deux bornes à un réseau électrique ou sur un appareil, un courant électrique est fourni par la cellule.

Pour être fonctionnelles, les cellules photovoltaïques doivent pouvoir réaliser les opérations suivantes :

1. absorber la lumière et produire en retour des paires électron- trou
2. faire migrer les charges créées vers deux extrémités différentes ;
3. les évacuer grâce à des circuits externes.

De ce fait, dans ces dernières années, les oxydes métalliques tels que : les oxydes d'Étain (SnO_2), les oxydes de Zinc (ZnO) et les oxydes de Cuivre ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) ont pris beaucoup d'attention dans la recherche scientifique pour leurs applications dans différents domaines optoélectroniques (capteur de gaz, électrodes transparentes, éléments de base pour cellules photovoltaïques, ...etc).

Les oxydes de cuivre constituent des matériaux de choix pour le développement de cellules solaires à coût bas à base d'éléments abondants. En effet, le cuivre qui fait partie de la famille

Introduction générale

des métaux nobles et aussi un élément de transition est utilisé dans une très large gamme d'applications électroniques en raison de sa grande conductivité électrique, son faible coût et du fait qu'il est non toxique. Le CuO et Cu₂O représentent les phases uniques stables thermodynamiquement des oxydes de cuivre, ainsi que d'autres phases métastables à titre d'exemple : Cu₂O₃, Cu₃O₂ et Cu₄O₃.

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

Dans cette thèse, on a utilisé l'oxydation thermique qui consiste à un chauffage thermique des couches minces du cuivre déposées sous vide par évaporation à effet de Joule et les transformées en oxyde de cuivre. Cette méthode a été utilisée avec succès auparavant pour préparer l'oxyde de cuivre. Notre choix de ce procédé se justifie par sa simplicité de réalisation ; peu coûteux et inoffensif pour l'environnement.

Dans ce contexte, notre équipe de recherche domiciliée au laboratoire de recherche physico-chimique surface et interface de l'université Skikda (LRPCSI) s'intéresse aux oxydes métalliques et en particulier l'oxyde de cuivre II en vue de leurs applications dans le domaine de la photovoltaïque.

Notre objectif consiste à étudier les conditions optimales pour obtenir des couches minces de CuO ayant des caractéristiques optiques et électriques satisfaisantes.

Ainsi, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons essayer de donner une vue générale sur l'effet photovoltaïque en précisant ses caractéristiques.

Dans le second chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude générale des oxydes métalliques conducteurs type p particulièrement l'oxyde de cuivre en tant qu'une couche

Introduction générale

absorbante dans UV-Vis. ainsi que ses propriétés structurales, optiques et électriques.

Le troisième chapitre sera consacré au phénomène de croissance des couches minces puis, à une présentation de différentes techniques expérimentales de dépôt en montrant les conditions d'élaboration des couches minces de cuivre sur verre et leur oxydation à la température 300°C dans un four à moufle à l'air ambiant, et enfin, à une exposition de techniques de caractérisation utilisées dans notre travail.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus, qui se résumera essentiellement sur l'effet du temps de chauffage sur les propriétés structurales, optiques et électriques, tout en comparant ces résultats avec ceux de certains travaux similaires.

Enfin, ce manuscrit se terminera avec une conclusion générale qui montre le fruit de ce travail et ses éventuelles perspectives.

Chapitre I

Cellules photovoltaïques

Etat de l'art

I.1 Introduction

On définit une source d'énergie comme étant le phénomène à partir duquel il est possible de retirer de l'énergie. On peut citer comme sources d'énergie connues :

- Vent (énergie éolienne) ;
- Eau combinée avec la gravité (énergie hydraulique) ;
- Énergie solaire (thermique et photovoltaïque) ;
- combustible (pétrole, gaz naturel, biogaz, bois, ...) ;
- Énergie nucléaire provenant de la fission ou de la fusion nucléaire.

Pour lutter contre le réchauffement climatique on doit réduire les émissions de gaz à effet de serre. Effectivement, en cherchant à développer des sources naturelles d'énergie propres, inépuisantes et renouvelables (hydraulique, solaire, éolien, géothermie et biomasse) provenant principalement du soleil par transformation de son rayonnement en électricité ou en chaleur et de la terre par récupération en surface de sa chaleur interne.

L'effet photovoltaïque (PV) qui signifie lumière (photo) et courant (volta) a été découvert pour la première fois par le physicien Français E. Becquerel en 1839 [1] qui, par hasard, découvrit un effet photo-courant lorsque des électrodes de platine recouverts avec du bromure d'argent étaient illuminées dans une solution aqueuse. Cependant, ce n'est qu'en 1883 que la première cellule solaire a été construite par Charles Fritts avec une efficacité de 1%. Au cours de la première moitié du XXe siècle, plusieurs améliorations ont été apportées pour accroître son efficacité. Mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène de la physique en fabriquant une petite cellule photovoltaïque en silicium, avec un rendement de 4,5%, dans les laboratoires Bell en 1954 [2].

Le seul moyen connu actuellement pour convertir directement la lumière solaire en électricité est la cellule photovoltaïque qui constitue l'élément de base des panneaux solaires photovoltaïques. Il s'agit d'un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs. Un panneau solaire fonctionne par l'effet photovoltaïque c'est-à-dire par la création d'une force électromotrice liée à l'absorption d'énergie lumineuse dans un solide (figure I.1).

Chapitre I Cellules photovoltaïques : Etat de l'art

Une cellule photovoltaïque est fabriquée à partir de deux couches de matériaux semi-conducteurs de charges opposées. Lorsqu'un photon de la lumière arrive sur la surface du semi-conducteur dopé par le biais d'une fenêtre transparente (électrode), son énergie crée une rupture de liaison covalente et modifie les concentrations de charges électriques. Les atomes chargés positivement, vont alors dans la zone P et les électrons, chargés négativement, dans la zone N. Une différence de potentiel électrique, c'est-à-dire une tension électrique, est ainsi créée. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque. A la surface, le contact électrique (électrode négative) est établi par la grille afin de permettre à la lumière du soleil de passer à travers les contacts et de pénétrer dans le matériau semi-conducteur. Les cellules solaires sont recouvertes d'une couche antireflet qui protège la cellule et réduit les pertes par réflexion. C'est une couche qui donne aux cellules solaires leur aspect bleu foncé.

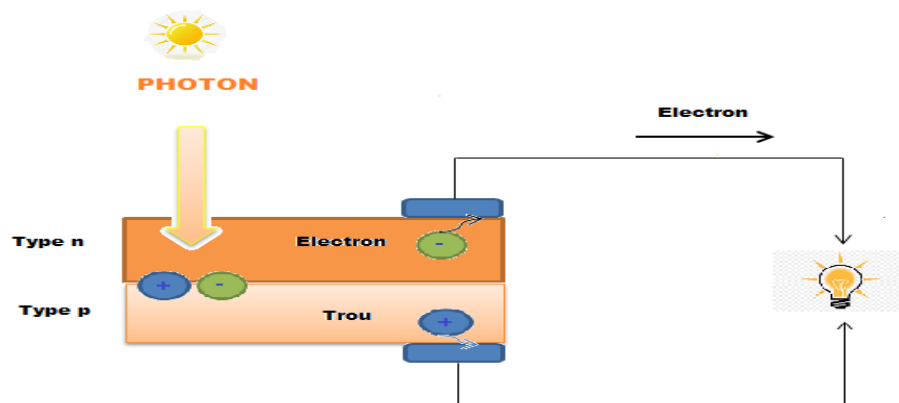


Figure I.1 L'effet photovoltaïque

Pour augmenter l'efficacité des cellules, on procède à leurs assemblages en panneaux solaires vitrés par des connections en séries (en rangées) ou en parallèle (colonnes) afin d'obtenir le voltage et l'ampérage souhaités. La capacité du panneau photovoltaïque à cellules qui composent un panneau solaire photovoltaïque ait les mêmes caractéristiques.

I.2 Principe de fonctionnement

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variante de 0.22 à 10 microns (μm). L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement en :

- ✓ 9% dans la bande des ultraviolets ($<0.4 \mu\text{m}$),

Chapitre I Cellules photovoltaïques : Etat de l'art

- ✓ 47% dans la bande visible (0.4 à 0.8 μm),
- ✓ 44 % dans la bande des infrarouges ($>0.8 \mu\text{m}$).

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1.37 kilowatt par mètre carré (kW/m^2), à plus ou moins 3%, selon que la terre s'éloigne ou s'approche du soleil dans sa rotation autour de celui-ci. L'atmosphère absorbe toutefois une partie, de sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement 1.2 kW/m^2 [3].

La variation de la répartition spectrale énergétique est représentée par la figure (I.2).

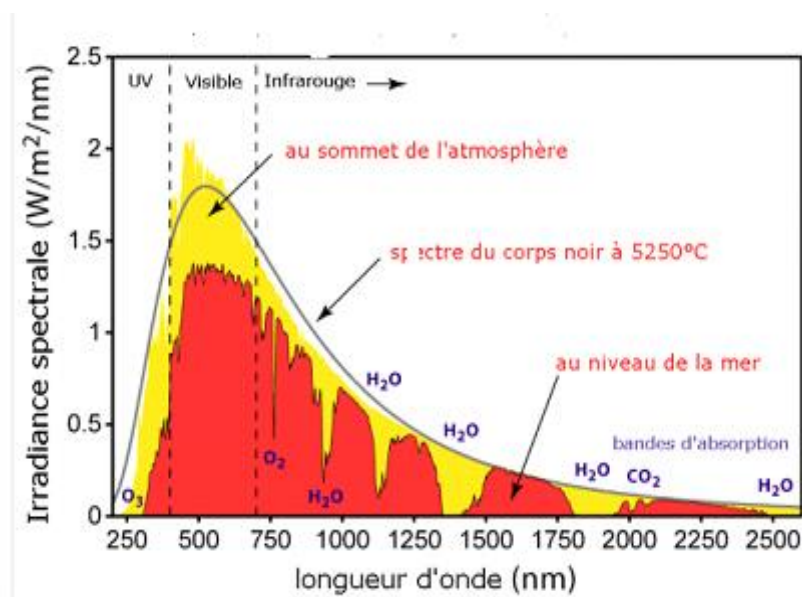


Figure I.2 : Spectre du rayonnement solaire [4]

L'énergie radiative du soleil subit de profondes modifications en traversant l'atmosphère en raison de l'absorption et de la diffusion. À la surface de la Terre, on observe non seulement le rayonnement solaire direct mais aussi le rayonnement diffus qui provient de chaque point dans l'atmosphère (Figure I.3).

Ces deux rayonnements constituent le rayonnement global dont une partie est réfléchiée par la surface et l'autre absorbée. Le rayon lumineux solaire met environ huit minutes pour parvenir à la surface de la terre et sa distribution spectrale dans l'atmosphère présente un maximum pour

Chapitre I Cellules photovoltaïques : Etat de l'art

une longueur d'onde d'environ $0.5 \mu\text{m}$. La température de corps noir à la surface du soleil est d'environ $5780 \text{ }^\circ\text{K}$.

Tout rayonnement électromagnétique, y compris le rayonnement solaire, est composé de particules énergétiques appelées photons et peut être, soit transmis, soit réfléchi, soit absorbé, lorsqu'il rencontre un matériau. Cette dualité de la lumière (onde-corpuscule) est essentielle dès lors que l'on souhaite comprendre les interactions rayonnement - matière. Les phénomènes intervenant dans l'absorption de la lumière et la conversion photoélectrique dépendent à la fois de l'énergie et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

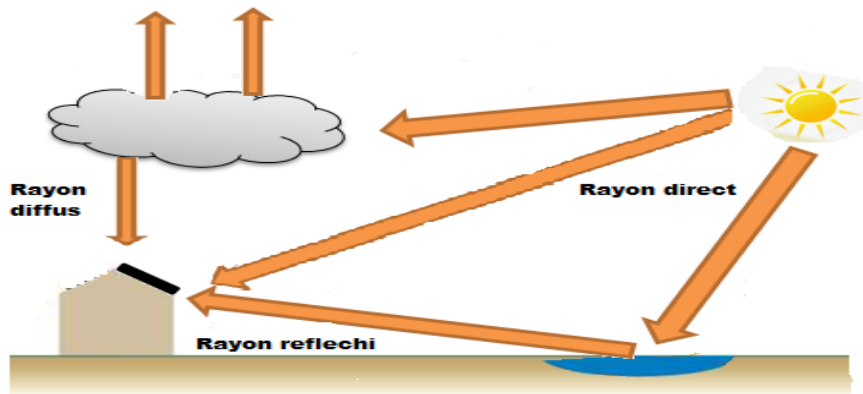


Figure I.3 Rayonnement solaire transmis à la terre

Ainsi, on définit le phénomène d'absorption de la lumière par un matériau par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{I.1}$$

$$\text{avec } \alpha = 4\pi k / \lambda$$

Où α est le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) et k est le coefficient d'extinction du matériau qui dépend lui aussi de la longueur d'onde du rayonnement.

Le rayonnement lumineux composé de plusieurs couleurs (plusieurs photons d'énergies différentes ($E_{\text{photon}} = h\nu = hc/\lambda$)) aura donc une plage de longueurs d'onde différentes.

Par conséquent, une partie du spectre lumineux sera transmise, une partie réfléchi et une autre partie absorbée lorsque la lumière rencontrera le matériau :

- La partie réfléchiée dépend de l'indice de réfraction (n) des matériaux traversés. Cet indice dépend lui-même de la longueur d'onde du rayonnement mais aussi des caractéristiques du milieu. Il en découle un coefficient de Fresnel pour la réflexion. Le coefficient de réflexion à l'interface entre deux matériaux d'indice n_1 et n_2 respectivement, s'écrit comme suit :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \quad \text{I.2}$$

- La partie absorbée est celle qui permettra la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. La lumière absorbée par le matériau est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$E = E_{inc} \times \exp(-\alpha d) \quad \text{I.3}$$

Avec : $\alpha = 4\pi k/\lambda$; E_{inc} = intensité lumineuse incidente (W m^{-2}) et d l'épaisseur traversée en (cm).

- La partie transmise correspond aux photons qui traversent le matériau sans interaction, leur énergie étant trop faible, le matériau est transparent pour ces photons.

Les capteurs d'énergie solaire doivent donc être compatibles avec ces longueurs d'ondes pour pouvoir piéger les photons et les restituer sous forme de chaleur ou d'électrons.

I.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La conduction dans un semi-conducteur où la concentration en charges libres varie par la variation :

- de la nature du matériau : changement de la permittivité relative, du gap optique,
- du dopage (introduction contrôlé d'impuretés en substitution) : création de niveaux permis dans la bande interdite proches des bandes permises intrinsèques.
- des excitations extérieures (Champ électromagnétiques, Champ lumineux, chaleur, etc) : apport d'énergie supplémentaire.

Les cellules unitaires (motif) d'un matériau semi-conducteur sont liées, principalement, par des liaisons covalentes. Pour qu'un électron lié à son atome (électron appartenant à la bande de valence) devient libre (électron libéré de toutes interactions ou électrons de la

bande de conduction), il faut lui fournir une énergie minimale égale ou supérieure à son énergie de liaison (énergie de rattachement au noyau). Energétiquement, cela signifie que l'électron passe d'un état énergétique lié dans la bande de valence à un état anti-lié dans la bande de conduction. Ainsi l'écart énergétique correspondant est égal ou supérieur à l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction, appelé gap ou bande interdite et notée par E_G . Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et s'étend de 1,0 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques.

Le spectre du rayonnement solaire reflète la distribution des photons en fonction de leur énergie (inversement proportionnelle à la longueur d'onde). Le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule.

Lorsqu'on excite un matériau semi-conducteur par un faisceau lumineux solaire, on apporte de l'énergie supplémentaire aux particules (électrons périphériques). Les photons d'énergie ($E_{\text{photon}} = h\nu = hc/\lambda$) absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap vont libérer les électrons de valences les moins liés aux noyaux des dopants. C'est-à-dire les transférer dans la bande de conduction, dans le cas d'un dopage N, ou dans le niveau accepteur, dans le cas d'un dopage P (Figure I.4).

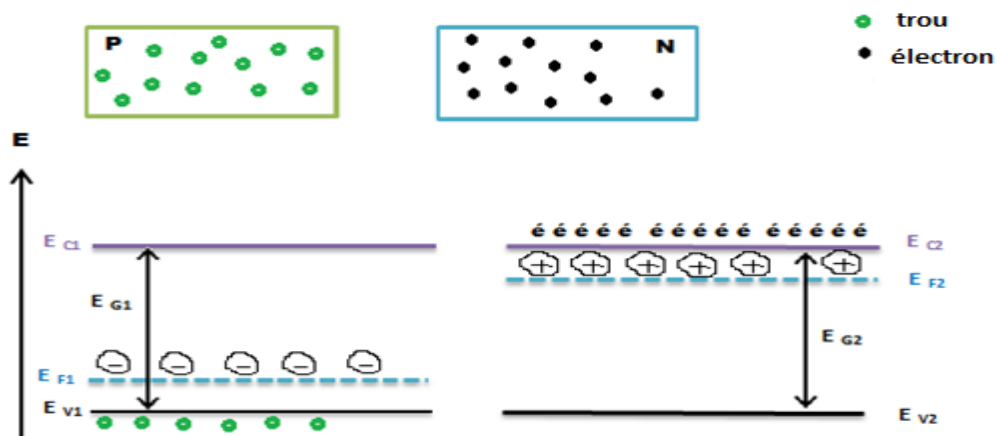


Figure I.4 Semi-conducteur type p et type n

Par contre lorsque le photon solaire incident ayant une énergie supérieure à celle de la bande interdite, il va exciter l'électron chargé négativement d'un état à basse énergie (bande de valence) à un état de haute énergie (bande de conduction) et on assiste à un transfert de charge de la bande de valence à la bande de conduction et on a une création d'une paire électron/trou.

Chapitre I Cellules photovoltaïques : Etat de l'art

Les paires électrons-trous sont libres dans la bande de conduction et la bande de valence, respectivement. Dans le cas où les énergies des photons sont inférieures à celle de la bande interdite, l'énergie sera perdue sous forme de chaleur. Les électrons et les trous se déplacent par le phénomène de diffusion dans les deux zones au voisinage de leur interface. Pour éviter la recombinaison des paires électrons-trous, il sera nécessaire d'appliquer un champ électrique \vec{E} pour forcer les électrons à prendre un autre passage afin de rétablir l'équilibre. Ainsi, les électrons seront poussés vers le pôle négatif et les trous vers le pôle positif. Lorsqu'on relie la plaque P et N par un fil, celui-ci va être traversé par un courant. C'est ainsi que est utilisée la jonction PN pour créer de l'électricité à partir de l'énergie solaire. Maintenant la question qui se pose comment on choisit ce champ électrique sans excitation extérieure ? La méthode donc, la plus utilisée est celle du dopage chimique par substitution d'impuretés acceptrices et donneuses à la fois, dans le but de créer une jonction PN. Cette jonction PN va créer un champ interne \vec{E}_1 à l'intérieure du matériau semi-conducteur (voir figure I.5).

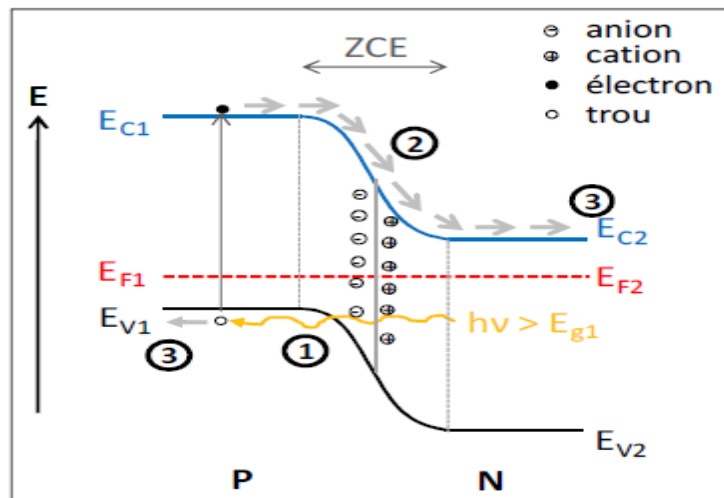


Figure I.5 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [5]

Les électrons cherchant à se combiner avec les trous sont alors obligés de passer par le circuit pour rejoindre les trous créant enfin un courant électrique continu dit le photo-courant. Les électrons délivrés créent une tension au niveau de la jonction dite photo-tension. Le produit des deux correspond à la puissance électrique délivrée par la cellule photovoltaïque. Le rapport

entre l'énergie lumineuse et l'énergie électrique est appelé rendement de conversion de la cellule.

I.4 Aperçu sur la théorie des bandes

Les semi-conducteurs conventionnels sont fabriqués à partir des atomes de la colonne IV du tableau de Mendeleïev. Ces atomes sont liés dans un réseau cristallin par des liaisons Covalentes de forte intensité. Un atome de Silicium est composé d'un noyau, et d'électrons qui « gravitent » autour. Les électrons gravitent autour du noyau sur des couches bien précises, c'est-à-dire les électrons aient des énergies bien déterminées (quantification de l'énergie). Les électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites.

Lorsqu'un photon est capté par un électron, celui-ci capte son énergie et l'énergie cinétique de l'électron devient plus grande que l'énergie potentielle et l'électron passe sur une couche élevée lorsque cette énergie reçue est suffisante pour faire passer l'électron sur une autre couche supérieure ou niveau d'énergie supérieur non occupé, sinon rien ne se passe. On dit que l'électron se trouve dans un état excité.

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

On améliore la conductivité d'un matériau semi-conducteur par le dopage par diffusion ou par implantation. Le dopage va donc consister à remplacer certains atomes du matériau semi-conducteur par des atomes voisins du tableau périodique qui va créer soit des électrons en trop (dopage N) soit des trous en trop (dopage P). La conductivité du semi-conducteur est ainsi considérablement augmentée du fait du dopage.

Le tableau I .1 regroupe quelques matériaux semi-conducteurs les plus utilisés dans le photovoltaïque.

Semi-conducteur	gap interdite (eV)
Si	1.17
TiO ₂	3.2
ZnO	3.4
SnO ₂	3.6
SiC	3
Cu ₂ O	1.17
CuO	1.1

Tableau I.1 la bande interdite de quelques semi-conducteurs

I.4.1 Conduction type p

Lorsque l'électron liant (liaison de covalence assurée) reçoit de l'énergie supplémentaire sort du champ d'attraction du noyau et devient libre, c'est-à-dire il casse la liaison covalente (trou) et occupe un niveau d'énergie élevé dans la bande de conduction. Une fois ce phénomène est réalisé l'atome du matériau se trouve dans une situation excitée non confortable et il cherche à rétablir le déficit par l'emprunt d'un électron de l'atome voisin. L'électron emprunté pour qu'il passe d'un atome à un autre il va casser une liaison covalente, fournir donc une énergie équivalente à celle de la liaison covalente. C'est pour cette raison que le déplacement des trous (électrons) dans la bande de valence est plus difficile que celui des électrons dans la bande de conduction. D'autre part le déplacement d'un trou sur une longue distance conduit aux déplacements successifs de plusieurs électrons (cassure de plusieurs liaisons covalentes) au lieu de déplacer un seul électron à une longue distance et de ce fait, les trous sont souvent moins mobiles que les électrons.

I.4.2 Conduction type n

Les électrons de la bande de conduction sont libres de toute interaction, leur énergie est purement cinétique et ils se déplacent donc librement à l'intérieur de la bande de conduction.

Le déplacement des porteurs de charge dans le matériau semi-conducteur dépend de plusieurs facteurs liés aux propriétés intrinsèques du matériau (permittivité, la structure cristalline) et extrinsèques (dopage, défauts de structure, excitation extérieure, etc...).

L'absorption des photons (énergie lumineuse) ayant une énergie supérieure au gap optique d'un semi-conducteur génère des paires électrons-trous. L'absorbance sera intense pour les semi-conducteurs à gap direct (transition directe) où l'énergie dans sa globalité est fournie à la transition d'un niveau haut de la bande de valence (BV) vers un niveau bas de la bande de conduction (BC) qui ont la même direction de la propagation d'une onde. Et moins intense pour les semi-conducteurs à gap indirect où une partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur (phonons), puisque les deux extrémités ne sont pas alignées verticalement (voir figure I.6).

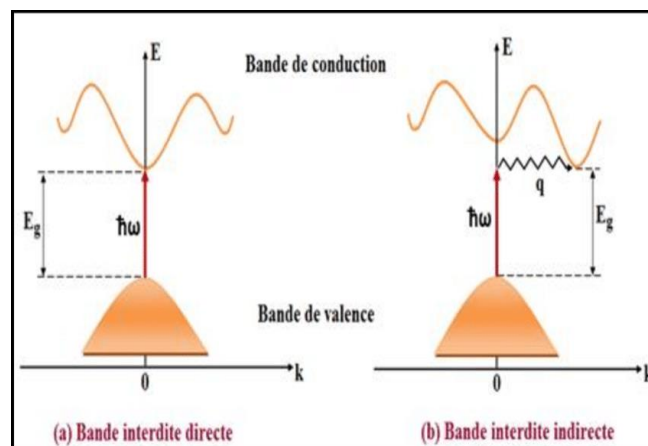


Figure I.6 : Absorption de photons par transition directe et indirecte

I.5 Réalisation d'une jonction PN

La conductivité d'un semi-conducteur est un paramètre important dans l'étude des matériaux semi-conducteurs, spécialement dans le cas des semi-conducteurs indirects puisque leur épaisseur sera plus grande que celle d'un semi-conducteur direct pour absorber toute la lumière incidente. Cette conductivité varie en fonction de la température, du dopage et de

l'excitation extérieure. Le semi-conducteur présente un gap moyen capable d'absorber des rayons lumineux dont les longueurs d'ondes se situent entre celles des rayons violets aux rayons infrarouges en passant par celles des rayons visibles. L'effet dû à la conversion de l'énergie lumineuse sans aucun processus intermédiaire en énergie électrique dans certains matériaux semi-conducteurs est connu sous le nom « effet photovoltaïque ». Pour démontrer cela, il sera nécessaire de regarder de près le dispositif de base responsable de la formation des porteurs de charges libres (électrons et trous) c'est-à-dire la jonction PN.

La jonction PN est formée en mettant en contact un semi-conducteur type p et l'autre type n (Figure I.7). Cette jonction constitue l'élément de base de toute l'électronique et forme le module élémentaire dont dépend le fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs à semi-conducteurs. Pour l'obtention d'un courant électrique les paires électron-trou créés par l'absorption des photons doivent être collectées avant de disparaître par recombinaison. En effet, la durée de vie des porteurs de charge dans un semi-conducteur est suffisante pour séparer les électrons des trous en faisant intervenir un champ électrique au sein du matériau. On peut réaliser ce champ électrique de différentes manières soit par variation du dopage du semi-conducteur, ce qui conduit à une homo-jonction, soit par variation de la composition du matériau, ce qui conduit aux structures composées à bande interdite variable, ou encore par variation des deux, ce qui conduit à l'hétérojonction.

Pour des raisons de clarté les explications qui suivent seront données pour un matériau de « c-Si » qui est prépondérant dans l'industrie photovoltaïque. Pour former une jonction PN, on prend le matériau substrat le silicium cristallin « c-Si », qu'on dope P avec des atomes de Bore. Ensuite, on dope la partie restante du Silicium cristallin de base (intrinsèque) par des atomes pentavalents (Phosphore) pour former une deuxième zone dopée N. Le système formé par les deux parties P et N présente des gradients de concentration de porteurs mobiles de part et d'autre de la surface qui sépare les deux régions. Donc, le système cherche à se placer dans l'état le plus confortable, représenté par l'état de faible énergie, en répartissant les porteurs de manière homogène sur tout le volume du système. Ainsi deux phénomènes transport de charges vont intervenir : la diffusion et l'entraînement.

I.5.1 La diffusion :

La différence de concentration de porteurs de charges mobiles (électrons et trous) entre les deux régions entraîne la migration de ces porteurs de la zone haute où ils sont en grande quantité

Chapitre I Cellules photovoltaïques : Etat de l'art

vers la zone basse où ils sont de faible quantité. On assiste, ainsi, à un déplacement des trous de la région P vers la région N et les électrons de région N vers la région P (voir la figure I.7).

Ce mouvement de flux de porteurs entraîne l'établissement d'une densité de courant électrique appelée densité de courant de diffusion, donnée par les relations suivantes :

Pour les électrons :

$$J(n)_{dif} = q_n D_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{I.4}$$

Pour les trous :

$$J(p)_{dif} = -q_p D_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{I.5}$$

La diffusion des porteurs majoritaires de part et d'autre de la surface métallurgique laisse derrière-eux des atomes de dopants (Bores et Phosphores) ionisés N_B^- et N_{Ph}^+ , qu'on a l'habitude de noter N_A^- et N_D^+ , respectivement, accepteurs et donneurs. Les atomes d'impuretés ionisés forment un pseudo dipôle, lequel va établir un champ électrique \vec{E} dirigé du côté N vers le côté P. Le champ électrique, ainsi créé va s'opposer à la diffusion des porteurs majoritaires et crée une force électrostatique \vec{F}_e qui agit sur les porteurs minoritaires en créant un courant d'entraînement.

I.5.2 L'entraînement :

Les porteurs minoritaires sont entraînés de part et d'autre de la jonction par la force électrique ($\vec{F}_e(n) = -q\vec{E}$ pour les électrons et $\vec{F}_e(p) = +q\vec{E}$ pour les trous). Donc, deux courants électriques vont apparaitre par suite de déplacement des porteurs minoritaires :

Pour les électrons :

$$\vec{J}(n)_{entr} = q_n \mu_n \vec{E} \quad \text{I.6}$$

Pour les trous :

$$\vec{J}(p)_{entr} = q_p \mu_p \vec{E} \quad \text{I.7}$$

Donc, la diffusion des porteurs de charge crée et augmente l'épaisseur de la barrière de potentiel à travers la jonction, et l'entraînement des porteurs de charge réduit l'épaisseur de la barrière. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque tout déplacement de porteurs est arrêté. On peut écrire, donc :

$$J(n)_{dif} + J(p)_{dif} + J(p)_{entr} + J(n)_{entr} = 0 \quad I.8$$

Quand l'équilibre est atteint, il y a égalité des niveaux de Fermi dans les deux matériaux. Ainsi qu'une zone de charge d'espace apparait entre les deux semi-conducteurs dopés P et N (Figure I.7) définie par une barrière de potentielle dont la valeur est proportionnelle aux taux de dopage des deux régions P et N et de la nature intrinsèque du matériau :

$$V_D = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right) \quad I.9$$

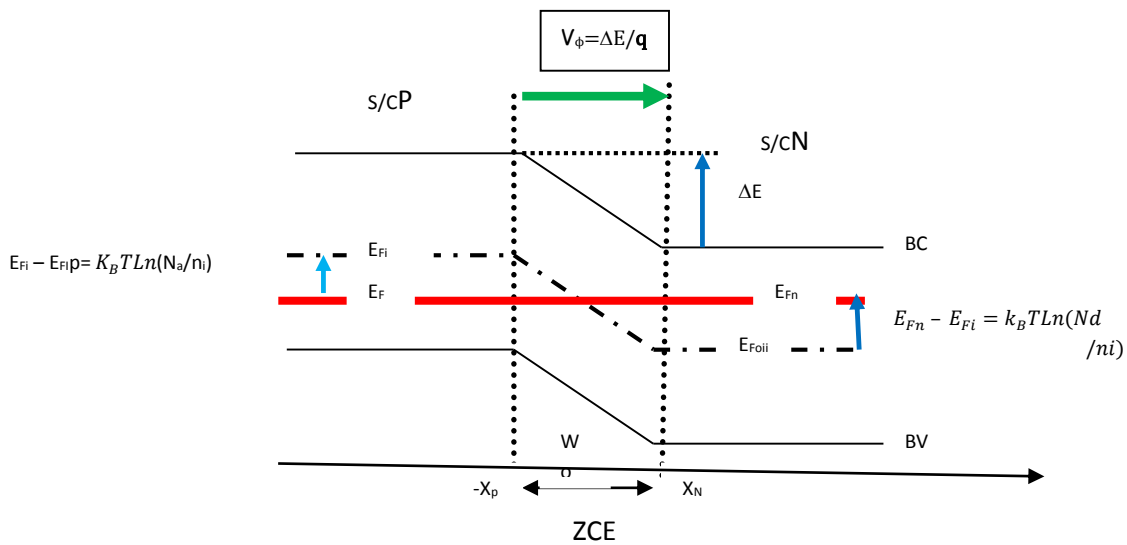


Figure I.7 : Formation de la zone de déplétion et de la barrière de potentielle.

La différence d'énergie ΔE entre les deux bandes de conduction côté P et côté N définit la hauteur de la barrière d'énergie de potentielle entre les deux semi-conducteurs et, est alors donnée en (eV) par :

$$\Delta E = (E_{Fi} - E_{Fp}) + (E_{Fn} - E_{Fi}) \quad \text{I.10}$$

Soit :

$$\Delta E = K_B T \ln(N_a N_d / n_i^2) \quad \text{I.11}$$

La transparence d'un matériau dans la gamme des longueurs d'onde de la lumière visible (400-800 nm) soit importante car les interactions entre le matériau et la lumière doivent être aussi faible que possible. La transparence diminue s'il existe une réflexion ou absorption d'une partie de cette lumière. Les semi-conducteurs possèdent alors, une faible conduction électrique et une transparence qui est variable en fonction de leur gap. L'association de ces deux propriétés ; conductivité importante et transparence, dans des composés distincts ; donc ; fait apparaître une certaine catégorie des semi-conducteurs, les oxydes transparents conducteurs, présentant une incroyable particularité d'être transparent dans le domaine du visible.

I.6. Caractères spécifiques d'une cellule solaire :

La plupart des paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque peuvent être obtenus à partir d'un simple calcul tiré de la courbe courant – tension $I(V)$ ci-dessous (fig I.8), qui représente la variation du courant produit en fonction de la tension entre les bornes de la cellule solaire dans le cas d'illumination.

On peut alors extraire :

- La densité de courant de court-circuit J_{cc} en $(mA.cm^{-2})$. On obtient un photo-courant (I_{ph}) lorsque la cellule est en court-circuit.
- Le courant de court-circuit I_{cc} en (A) et la tension de circuit ouvert V_{co} en (Volts).
- La tension et le courant maximaux délivrés par la cellule solaire V_m et I_m .
- Puissance maximale P_{max} est la condition dans laquelle la cellule solaire génère sa puissance maximale.
- Le facteur de forme dite facteur de remplissage FF en %, définit la qualité de la cellule solaire :

$$FF = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{oc} * I_{sc}}$$

I.12

- Le rendement (ou l'efficacité) de conversion de la cellule photovoltaïque η en %. Le plus souvent, il est déterminé sous illumination simulée du spectre solaire de type AM1.5 (Air Mass) signifie l'irradiation du soleil à travers l'atmosphère sous un angle d'incidence 48° d'une puissance 100 mWcm^{-2} .
- La résistance Shift R_p en (Ω).

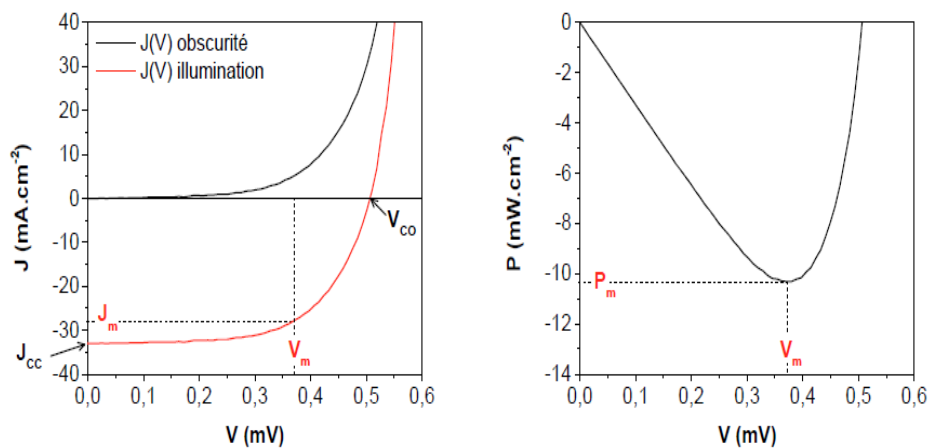


Figure I.8 Caractéristiques courant – tension d'une cellule solaire à l'obscurité et sous illumination [5]

I.7 Types des cellules photovoltaïques

La technologie photovoltaïque présente une grande importance sur l'étude de nouveaux matériaux semi-conducteurs binaires et ternaires (voir quaternaires) dans le souci d'augmenter le rendement, en améliorant le gap optique. Actuellement, les cellules solaires à base de silicium monocristallin, poly cristallin ou amorphe sont les plus utilisées à cause de leurs qualités appropriées, permettant d'atteindre un rendement important 20-23%. Bien

que leur processus de fabrication complexe et le coût élevé, ces technologies représentent actuellement 99 % du marché des modules photovoltaïques [4].

Pour les cellules inorganiques en couche minces dites cellules deuxième génération sont constituées du silicium amorphe, tellure de cadmium CdTe et des chalcopyrites dont le CIS (diséléniure de cuivre et d'indium) est le matériau de base et récemment du CTZ (S,Se).

Les cellules organiques dites troisième génération ont donné naissance aux cellules organiques à polymères, aux cellules photo-électrochimiques à colorant, et aux cellules à multi-jonctions (GaInP2/GaAs, GaInP / GaAs/ Ge,.....).

Les cellules hybrides comprennent à la fois les composés organiques et inorganiques dites les pérovskites. Ces matériaux sont récemment apparus dans la photovoltaïque.

On distingue deux types de jonction dans la réalisation des cellules photovoltaïques :

- Cellules à homo-jonctions : jonction formée par un seul semi-conducteur dopé N et P. On trouve dans ce cas par exemple le Si et les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO). A comme titre d'exemple, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ [6], $\text{CuO}/\text{n-Si}(111)$ [7].
- Cellules à hétérojonction : jonction formée par deux milieux différents (deux matériaux différents) l'un dopé N et l'autre dopé P (CdTe/CdS).

I.8 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un aperçu très simplifié sur l'historique de l'énergie photovoltaïque qui est considérée comme une énergie propre et durable. C'est l'énergie de demain. Ainsi le principe de base du fonctionnement et les caractéristiques spécifiques d'une cellule photovoltaïque. Et nous avons vu ; en bref ; diverses générations des filières photovoltaïques en couches minces existantes.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A.E. Becquerel, C.R. Acad. Sci. Paris, 9 (1839) 561
- [2] D.M Chapin, C.S Fuller, G.L. Pearson, Journal of Applied Physics 25 (1954) 676.
- [3] Neil W. Ashcroft et David Mer min Sciences EDP 2002
- [4] William Wandji Nyamsi Thèse de doctorat, MINES Paris Tech 2015.
- [5] Alphousseyni SAGNA, Thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop de DAKAR, 2016.
- [6] K. Akimoto, S. Ishizuchi, M.Yanagita, Y.Nawa, G.K. Paul, T.Sakurai, Sol. Energy 80, (2006), 715–722.
- [7] F Gao, X.J ; Liu, J. Zhang, M. Z Song, N. Li, Journal Appl. Phys. 111 (2012), 084507.

Chapitre II

Vers des nouveaux matériaux

dédiés à la photovoltaïque

Oxydes de cuivre

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, on a opté de faire un aperçu bibliographique sur les caractéristiques des oxydes métalliques utilisés dans la photovoltaïque. Notamment, on s'intéresse aux oxydes de cuivre les plus stables ; vue leurs propriétés physique, électrique et optique très intéressantes pour leurs applications dans les cellules photovoltaïques.

II.2 Oxydes métalliques

La recherche dans le domaine de l'énergie solaire est très active et relève trois (3) options distinctes : solaire photovoltaïque, solaire thermique et solaire combustible. L'énergie solaire est convertie en énergie électrique par des cellules photovoltaïques, lesquelles sont constituées de matériaux inorganiques ou organiques. Les cellules solaires actuelles peinent à convertir de manière efficace ces énergies à cause de problèmes d'efficacité de recombinaison des porteurs de thermalisation et de non absorption de photons d'énergie inférieure à la bande interdite du matériau constituant la cellule. Les cellules solaires en couche mince souffrent du problème de la faible profondeur de pénétration du rayonnement incident dans les couches minces ce qui fait qu'une grande partie des photons incidents n'est pas absorbée.

Pour remédier à ce problème, on dépose en face avant de la cellule PV des couches d'oxydes transparents conducteurs (TCO) (oxyde qui possède simultanément une grande transparence dans le visible $> 90\%$ et une conductivité électrique $\geq 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) qui minimisent les phénomènes d'ombrage et assurent la collecte des porteurs de charge, et un métal réflecteur localisé en face arrière de la cellule PV choisi de manière à ralentir la recombinaison des porteurs du domaine infrarouge.

Actuellement, on s'oriente beaucoup plus à l'application des oxydes métalliques semi-conducteurs en couches minces en tant qu'éléments actifs dans les composants optoélectroniques : cellules solaires, revêtements électro-chromiques, applications catalytiques, capteurs de gaz, conception des fenêtres à émissivités faibles, des fenêtres dégivrantes, des fenêtres de four, des écrans tactiles, ...etc [1].

De nombreux oxydes métalliques ont des gaps optiques élevés en raison des liaisons ioniques entre les cations métalliques et les ions d'oxygènes. La nature ionique des liaisons

chimiques supprime la formation des niveaux peu profonds ; niveaux donneurs ou accepteurs ; et renforce également la localisation des électrons et des trous. Cependant, les oxydes métalliques (métaux lourds) de bloc p avec des configurations électroniques ns^0 (où n est le nombre quantique principal) tels que ZnO, CdO, In_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , Sb_2O_3 et leurs oxydes mixtes peuvent être changés en semi-conducteurs de type n par le dopage des électrons. Mais, la situation pour les TCO's de type p n'est pas aussi simple que celle des TCO's de type n en raison de la localisation forte des trous positifs dans la bande de valence de l'oxyde métallique qui ne peuvent pas migrer sous l'effet d'un champ électrique défini.

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

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

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

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

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

Considérons un élément M, et l'oxyde de cet élément M_nO_2 , on peut le décrire comme un sel (M^{z+}_n, O^{2-}_2). L'écart à la stœchiométrie peut provenir de deux facteurs à savoir l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère et le dopage .

Soient :

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

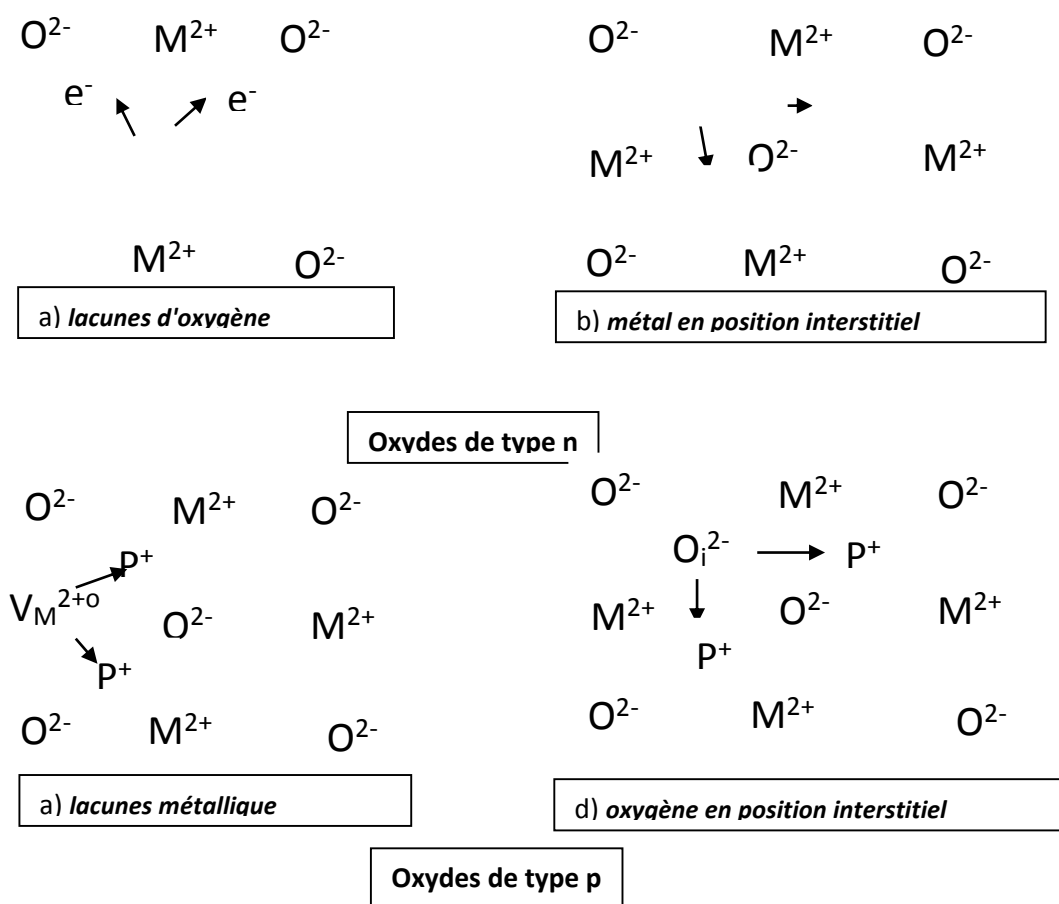
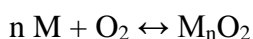


Figure II.1 Types des Oxydes Métalliques [13]

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

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

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

- impuretés introduites involontairement dans le procédé de fabrication ou bien présents dans le produit naturel.
- ajouts volontaires pour modifier le comportement de l'oxyde.

Les éléments dopants peuvent introduire une charge effective non nulle. Cette création de charge va permettre une conductivité électrique, soit sous forme ionique, soit sous forme électronique, en captant des électrons d'autres sites (créant ainsi des trous d'électron), ou bien en « émettant » des électrons libres.

II.2.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

C'est un type particulier des oxydes métalliques. Les TCOs présentent une combinaison incroyable entre deux propriétés très intéressantes, grâce aux travaux de K. Baedeker en 1907 [23]. La transparence et la bonne conductivité électrique sont caractéristiques des TCO conventionnels tels que Sn : In_2O_3 (ITO) [2], Cd : SnO_2 [4], [5] ; Al : ZnO [6], [7] ou encore des oxydes constitués d'une combinaison de ces différentes matrices. Ils sont transparents dans le domaine visible et conducteurs, leur conductivité électrique se rapproche fortement de celle des métaux.

La conductivité de la majorité des TCO's est générée par les électrons chargés négativement (conduction de type n) et d'autre TCO's de conduction générée par des trous chargés positivement (conduction de type p). Toutefois, les applications technologiques sont actuellement limitées, car les TCO's possédant des propriétés électriques et optiques satisfaisantes sont des semi-conducteurs de type n uniquement. Dans ce cadre, l'oxyde d'indium dopé par l'étain (ITO) présente la meilleure conductivité (10^4 S.cm^{-1}) et une transparence supérieure à 80% dans le spectre visible [25]. Mais l'ITO souffre de la rareté de l'indium et du

fait qu'il est trop cassant pour être déposé sur des substrats souples. Le dépôt d'ITO exige également un traitement à haute température, réduisant ainsi le choix de son substrat.

Donc, il est important de trouver des nouveaux TCO's de haute qualité et tout particulièrement de type p pour permettre la fabrication d'une jonction PN transparente qui constituerait la fondation de « l'électronique transparente ». Au futur, les applications de l'électronique transparente incluront la fabrication de circuit invisible pour les systèmes de sécurité et de communication optique... .

Parmi les TCO's de type p rapportés jusqu'à présent, le SrCu_2O_2 qui présente des propriétés très intéressantes liées à la valeur élevée de son gap direct.

Des chercheurs [1], [8], [9] ont de ce fait établi des facteurs de mérite permettant la comparaison entre les TCOs ; le plus connu est celui défini par le rapport entre la conductivité électrique σ et le coefficient d'absorption α :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = -\{R_s \ln(R + T)\}^{-1} \quad \text{II.1}$$

Où R_s , R et T représentent respectivement la résistance carrée, la réflectance et la transmittance dans le visible du matériau utilisé.

L'amélioration du rendement des TCO passe par [10], [11] :

- l'amélioration de la mobilité des porteurs par le choix adéquat des dopants et du procédé de dopage.
- le choix adéquat de la méthode de croissance et des conditions de croissance.
- des traitements post-dépôts.

Les TCO's sont des matériaux avec un large gap (≥ 3.1 eV) et exposent un comportement de semi-conduction de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} . Donc, cette valeur ne peut pas être obtenue pour des matériaux conventionnels avec une valeur de gap de bande plus que 3.1 eV. Le comportement transparent et conducteur simultanément est basé soit sur un niveau donneur proche de la bande de conduction, soit sur le niveau accepteur proche du haut de la bande de valence. Les Photons visibles d'énergie comprise entre 2.1 eV à 3.1 eV n'ont pas assez d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ils ont l'énergie suffisante pour exciter les électrons du niveau donneur vers la bande de conduction (type n) ou

de la bande de valence vers le niveau accepteur (type p). En plus, un haut niveau de dopage est aussi important pour obtenir des TCO's de haute efficacité en terme de conductivité et de transparence.

Selon la polarité du porteur de charge, on comptabilise deux type de TCO's :

- TCO's « type n » dont la conduction est effectuée par les porteurs de polarité négative (électron).
- TCO's « type p » pour une conduction entraînée par des porteurs de polarité positive (trous) tels que : CuGaO_2 , CuInO_2 , CuCrO_2 , CuYO_2 , et CuScO_2 ...etc.

Les TCO's type n sont disponibles depuis 1960 et sont utilisés dans nombreuses applications technologiques à l'inverse des TCO's de type p. Pour les TCO's type n, le minimum de la bande de conduction (CBM) est constitué d'orbitales sphérique de métal spatialement étalé et la haute conduction électrique est possible si une haute densité de dopage d'électrons est atteinte.

Par contre les TCO's de types p, le maximum de la bande de valence (VBM) est constitué d'orbitale 2p d'oxygène située plus bas que l'orbite de valence des atomes métalliques. A cause de la grande électronégativité de l'oxygène, les trous positifs introduits sont localisés près des ions d'oxygène et poursuivent un piège de profondeur. Par ailleurs, la dispersion spatiale de la bande de valence est faible et donc le niveau VBM est plus profond que le dopage de trous est difficile. Etant donné que cette localisation est due à l'ionité des oxydes métalliques, la solution proposée a été l'introduction d'un caractère de covalence dans la liaison métal-oxygène pour une formation de bande de valence plus étalée. Cette méthode d'obtention TCO's de type p est appelée modulation chimique de la bande de valence (CMVB) telle que proposée par H. Kawazoe et al [12]. C'est pour ça, la conductivité des oxydes type p ne descend pas en dessous de 10^{-1} à $10^{-2} \Omega \text{ cm}^{-1}$. Alors que celle de type n est de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, à cause de la mobilité des porteurs de charges [24].

On peut conclure sur ce qui a été dit précédemment, qu'il est possible de contrôler la concentration en porteurs, la transparence, ainsi que d'élargir le spectre d'absorption du matériau oxyde. En effet, la plupart des spectres de transmission des TCO présentent deux zones fondamentales : une première zone où la probabilité d'avoir de la réflexion ou de l'absorption est grande (longueurs d'onde courtes) et une deuxième zone où le matériau présente une grande transparence (longueurs d'onde longues). Ainsi, pour un meilleur rendement, il faudrait que la frontière entre les deux (2) régions s'éloigne le plus du visible et/ou du proche infrarouge. Le

déplacement de cette frontière vers les longueurs d'onde courtes ou longues dépend de la nature du dopant et plus précisément de la localisation des niveaux dopants par rapport à la structure de bande de la matrice hôte. Le mouvement de cette frontière est également défini par la concentration en porteurs de charge ainsi que par les substrats sur lesquels sont déposés les TCO.

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer les propriétés des TCOs existants, de découvrir des nouveaux matériaux aux potentialités similaires ou améliorées, et particulièrement de réduire les coûts de production.

Nous choisissons pour étude l'oxyde de cuivre comme un oxyde transparent conducteur (TCO) « type p » [26], alternatif aux matériaux conventionnels tels que l'oxyde d'étain dopé par l'Indium (ITO) ou l'oxyde de Zinc dopé par l'Aluminium (Al : ZnO).

II.2.2 Croissance des couches d'oxydes métalliques

En thermodynamique, La formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal est un processus activé thermiquement, cette formation est basée sur des mécanismes de transport de la matière [14], [15], [1]. On peut alors préciser l'existence des différentes phases d'oxydes des différents métaux à l'aide de la construction du tracé de l'Ellingham (voir figure II.2). La diffusion des cations ou des anions est contrôlée par les concentrations de ses défauts de structures (lacunes, dislocations, joints de grains) et chimiques (atomes étrangers), lesquelles influent sur la mobilité des porteurs. Les propriétés du film formé dépendent largement de sa structure morphologique ainsi que du mode de croissance de la couche.

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

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

Deux modes sont disponibles selon les espèces majoritaires existants et leurs déplacements :

- Croissance interne ou anionique : création des particules (anions oxydant O^{2-}) à l'interface externe qui se diffusent à travers la couche vers l'interface interne métal/oxyde, puis s'incorporent au réseau de l'oxyde.

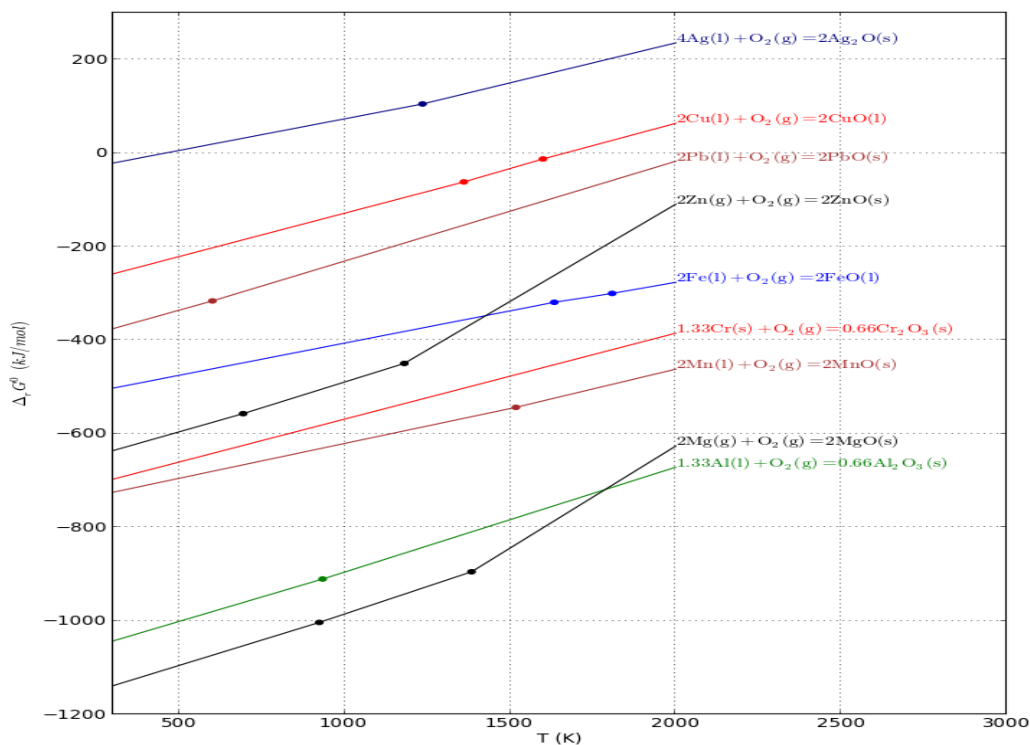


Figure II.2 Enthalpies libres en fonction de la température d'oxydation [17]

- Croissance externe ou cationique : création des particules (cations métalliques) à l'interface interne ; qui se diffusent à travers la couche vers l'interface externes pour réagir à l'interface oxyde/gaz, puis s'incorporent au réseau de l'oxyde formé à l'extérieur. Dans ce cas il existe une coalescence des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde.

Au cours de la croissance du film d'oxyde, il peut intervenir un phénomène de coalescence des lacunes qui sont derrière la formation de cavités et de pores à l'intérieur de la couche, au sein du métal ainsi qu'à leur interface [14] [15]. Parfois ces défauts peuvent conduire à des phénomènes de fissuration et de décollement de la couche du substrat.

La formation de la couche d'oxyde s'effectue en volume, c'est-à-dire la cinétique des espèces est contrôlée par la diffusion aux joints de grains, ou bien par la diffusion interne (création des contraintes à l'interface couche/métal) ou par la diffusion externe. Mais, lorsque les deux modes de diffusion vont intervenir simultanément, cela conduit à générer une contrainte de compression ou une déformation latérale dans l'oxyde [6, 15, 16].

II.2.3 Contraintes dans les oxydes métalliques en couches minces

Le processus d'élaboration des couches minces nécessite, toujours, de sélectionner le substrat approprié pour obtenir une bonne adhérence au niveau de l'interface film/substrat. Cette adhérence est considérée comme une propriété plus importante à la couche déposée. Pour éviter certains problèmes de ce types (fissures, décollements, cloquage...), il faut agir sur les conditions de dépôt telles que : le nettoyage du substrat, le Choix de la méthode de dépôt et de ses conditions.

En plus, l'oxydation d'une couche métallique induit la plupart du temps des contraintes au niveau d'oxyde ainsi au niveau du métal [14, 15]. Ces contraintes sont générées, en général, au cours de l'oxydation isotherme et pendant le processus de refroidissement connu par contraintes de croissance (intrinsèques) et contraintes thermiques.

II.2.3.1 Contraintes de croissance

La croissance des couches minces produit des contraintes qui se développent pendant l'oxydation isotherme. Ces contraintes sont connues aussi par les contraintes intrinsèques. Ce mode de contraintes favorise la diffusion mixte des cations et des anions. Les contraintes provoquées par le mécanisme de diffusion des cations sont souvent faibles par rapport à celles induites par la diffusion des anions [2]. Dans ce cas, l'oxyde se forme aux joints de grain accompagné par l'apparition d'une contrainte latérale importante de compression [14]. Les contraintes de croissance peuvent être liées à la variation des paramètres cristallographiques entre le métal et l'oxyde formé.

Plusieurs approches thermodynamiques ont été mises en œuvre pour permettre décrire l'origine de ces contraintes [4, 5]. Le développement d'un flux de défauts ponctuels au sein de la couche en croissance, crée un état de non-équilibre thermodynamique (déplacements des atomes ; l'existence des pores ou l'implantation des atomes étrangères dans le dépôt...) qui

peut expliquer le changement en volume ($\Delta V/V$) au niveau de joint des grains. D'autres ont proposé [6, 7] que la quantité de la matière de l'oxyde formé au joint de grains à partir de la diffusion mixte reste faible devant l'oxyde formé à l'interface et en volume. Cela génère une importante contrainte latérale à cause de l'accumulation des espèces diffusantes (cations et anions) au joint de grains et qui sont piégés dedans.

En plus, ce type de contrainte est liée aux conditions d'élaboration qui sont généralement éloignées à des conditions d'équilibre thermodynamique appropriées ; par conséquent ces dépôts sont initialement désordonnés. Lors du dépôt du cuivre à la température ambiante, selon la littérature, une contrainte de compression s'instaure lors de la croissance des couches, et se relaxe lorsqu'on arrête le dépôt [6-8]. Ces chercheurs suggèrent que cette contrainte peut être due à la rugosité de la surface de la couche et par conséquent génère des ilots en compressions qui permettront selon eux d'insérer des atomes entre deux bords d'ilots et ainsi de générer une contrainte de compression [8]. Abermann et al [3] ont étudié la dépendance des contraintes intrinsèque avec l'épaisseur des couches de cuivre à déposées, et l'évolution de ces contraintes sur des couches de Chrome (Cr) déposées par évaporation thermique. Les mesures conduisent à des contraintes moyennes du film (voir la figure II. 3)

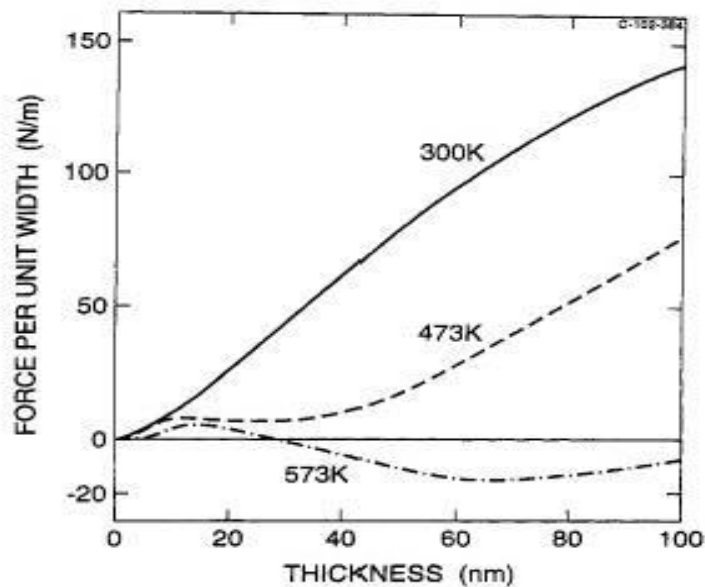


Figure II.3 Force par unité de largeur dans les films Cr déposés à différentes températures en fonction de leurs épaisseurs. [3]

II.2.3.2 Contraintes thermiques

Ce sont des contraintes générées lors du changement de la température ou lors du refroidissement qui suit le processus d'oxydation. Les contraintes thermiques sont le résultat de la différence des coefficients de dilatation thermique du film d'oxyde et du métal, ce qui implique la possibilité d'observer des fissurations et peut être un décollement de la couche d'oxyde du substrat. Le tableau ci-dessous regroupe les coefficients de dilatation thermique des oxydes formés et le métal. On distingue, selon les résultats [9], que le système Cu/oxyde est le plus soumis à des contraintes mécaniques en particulier thermiques lors du changement de température de chauffage, car le rapport entre les coefficients d'expansion du métal et son oxyde formé est toujours supérieur à 1 ($\alpha_m/\alpha_{oxyde}>1$) [9] (Tableau II.1). Autrement dit lors du refroidissement, la couche d'oxyde se trouve en compression et le métal en tension.

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

Tableau II.1 Coefficients de dilatation thermique [10]

II.2.3.3 Contraintes résiduelles

Par convention, les contraintes résiduelles se composent de contraintes thermiques et de contraintes de croissances. Elles peuvent être déterminées après le refroidissement qui suit le processus d'oxydation du système métal/oxyde. Les contraintes résiduelles dépendent fortement de la température d'oxydation et de la composition chimique du matériau de base.

Ainsi que :

- La durée d'oxydation qui affecte l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde formé, selon les résultats trouvés durant l'oxydation du Chrome [11, 18, 19].

- La vitesse de refroidissement qui influe sur l'amplitude des contraintes résiduelles [18, 20]. Selon ces derniers, les contraintes soient importantes si la vitesse de refroidissement soit très élevée. Cette raison peut provoquer la génération d'une contrainte de relaxation partielle. Par contre le refroidissement lent provoque des contraintes totalement relaxées.

II.2.3.4 Contraintes extrinsèques

Ce type de contraintes dépend, éventuellement, de l'interaction du matériau déposé avec les impuretés (oxygène, hydrogène, de l'eau...) existants dans l'environnement avant et après la procédure du dépôt.

L'incorporation des atomes étranges entraîne des déformations au niveau structural conduisant ainsi, à la formation de nouvelles phases en volume ou à la réduction de la surface des grains. L'incorporation d'oxygène dans des couches de cuivre ou de fer [21] entraîne une contrainte de compression. L'adsorption de l'eau dans des films poreux peut développer des contraintes de tension ou de compression [22].

II.3 Oxydes de cuivre : Intérêts et Propriétés

II.3.1 Mécanisme d'oxydation du cuivre

Le cuivre, à l'état métallique, est un élément très abondant dans la nature, connu par sa couleur rouge brunâtre, malléable et ductile, possède souvent des propriétés particulières élevées (conductivité électrique, thermique...) qui lui confèrent des utilisations dans des différents domaines. Il est connu parmi les métaux de transition de structure électronique [Ar] $3d^{10}4s^1$. Comme il peut exister sous différents degré d'oxydation Cu^0 ($3d^{10}4s^1$), Cu^+ ($3d^{10}4s^0$), Cu^{++} ($3d^94s^0$ et encore Cu^{3+} ($3d^84s^0$)).

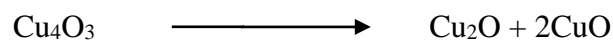
Dans ce travail de thèse, on s'intéresse à étudier l'oxydation thermique du cuivre pour produire des couches minces d'oxydes semi-conductrices de la cuprite (Cu_2O) et de la ténorite (CuO).

Tous les chercheurs dans ce domaine s'accordent que deux seuls composants résultent de l'oxydation du système cuivre / oxygène, qui peuvent exister dans la nature du point de vue thermodynamique et qui sont : l'oxyde cuivreux nommé la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique

nommé la ténorite (CuO) [27]. Le Cu₂O est une phase instable dans l'air à la température ambiante, cependant la cinétique de la transformation en CuO est si lente à la température ambiante que l'on puisse le considérer comme un composé stable pour pratiquement toutes les applications [28, 29].

En réalité, il existe d'autres composants instables de l'oxyde de cuivre tels que Cu₂O₃, Cu₃O₂ et Cu₄O₃ (paramélaconite) [30] qui sont intermédiaires entre les deux oxydes précédents (cuprite et la ténorite). La Cu₄O₃ porte une structure tétragonale ayant des paramètres de réseau $a = 5.837 \text{ \AA}$ et $c = 0.993 \text{ \AA}$. Cette variation de la structure cristalline des phases d'oxyde de cuivre monoclinique, cubique et tétragonale donnent à ce matériau une diversité de propriétés électriques et optiques. Ce sont les deux composants dans lesquels le cuivre possède à la fois deux nombres d'oxydation CuI et CuII. Ils sont très peu observés, le premier est le plus commun et le plus courant et peut être trouvé comme un défaut à la surface de Cu₂O [31, 32].

Moiseve et Ivanovskaïa en 2006 [33] ont remarqué l'existence de Cu₃O₂, Cu₂O₃ et Cu₄O₃ (nommé paramélaconite). Bien que la paramélaconite a été découverte à la fin de 1870, moins d'information sur les propriétés des couches minces de paramélaconite. Mais l'analyse thermodynamique expérimentale dans la référence [34] indique que la phase Cu₄O₃ est une phase métastable et possède une limite de stabilité supérieure variant entre 670 et 800° K au-dessus de laquelle il se décomposera en Cu₂O et CuO à partir de l'équation chimique :



Selon le diagramme de la Figure II.4, la transition entre CuO et Cu₂O se situe à la valeur du potentiel chimique $\mu_0 = -1.53 \text{ eV}$ près du point de transition -1.51 eV obtenu à partir des enthalpies de formation expérimentales tabulées de CuO et de Cu₂O. Et donc la transition en Cu₄O₃ se situe au voisinage du point de transition de phase et est très proche de l'énergie libre des deux [35]. La décomposition chimique précédente a besoin, donc, d'une faible énergie thermodynamique. Le domaine d'homogénéité de la phase cuprite Cu₂O peut aussi inclure des compositions déficientes en oxygène et en cuivre [36].

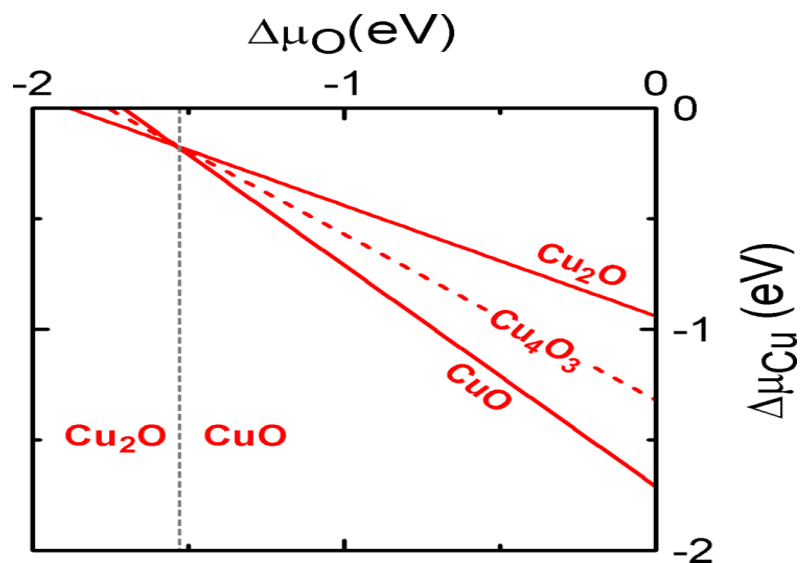


Figure II.4 Stabilité de phase en fonction du potentiel chimique d'oxygène [35]

Les points de fusion de ces cristaux se diffèrent de manière plus importante (tableau II.2) : [14]

Reaction chimique	H_f^0 (KJ/mole)	G_f^0 (KJ/mole)	S^0 (J/ (kmole))
$\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu(s)}$	0	0	33.2
$\text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{O}_2\text{(g)}$	0	0	205.2
$\text{Cu (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CuO(s)}$	-157.3	-129.7	42.6
$2\text{Cu (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}_g$	-168.6	-146.0	93.1

Tableau II.2 Energies thermodynamiques standards [37]

Les valeurs d'énergie de formation de Cu_2O et les autres composants formés dans les conditions standards de température et de pression.

Cu_2O_3 : 1288° K < Cu_2O : 1517 °K < Cu_3O_2 et Cu_4O_3 : 1500 °K < CuO : 1700 °K.

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

- Le cuivre ne peut jamais coexister avec les deux oxydes simultanément. Ainsi, lorsque le cuivre s'oxyde, il n'est jamais en contact avec l'oxyde le plus riche en oxygène ; mais il est séparé de celui-ci par Cu_2O .
- L'oxydation de Cu_2O donne toujours CuO stable, et jamais par l'oxydation du cuivre pur car l'enthalpie de formation du Cu_2O est inférieure à celle du CuO , il n'y a pas intersection entre les deux courbes de l'énergie de Gibbs.
- L'impossibilité de la coexistence du cuivre pur avec l'oxyde CuO .

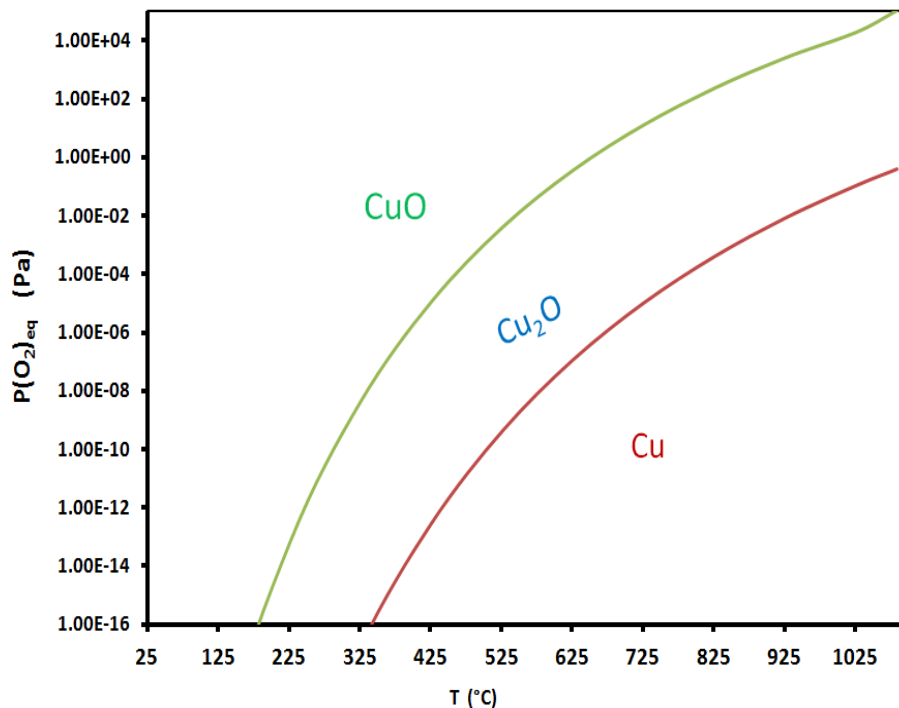


Figure II .5 Enthalpies libres d'oxydes de cuivre [39]

D'autre part, la transformation du cuivre en cuprite (Cu_2O) est plus simple que la transformation du cuivre en CuO car ils ont une structure cristallographique similaire, mais la ténorite a une structure plus compliquée.

Plusieurs contributions ont été envisagées pour ce sujet ; Les chercheurs B. Lefez et ses collègues [40] et Lenglet et ses collègues [41] sont en bon accord que la loi parabolique est respectée aux basses températures. Cependant une divergence importante a été signalée que la préparation de la surface (pureté, l'atmosphère ...) a un rôle primordial dans la cinétique de la réaction.

D'abord, le mécanisme d'oxydation (figure II.6) a lieu directement dès le dépôt du cuivre ; en tant que processus lent et naturel ; en raison de l'exposition des couches de cuivre à l'air comme dans la plupart des métaux. Les atomes d'oxygène sont adsorbés formant des couches invisibles sur la surface extérieure du métal [42].

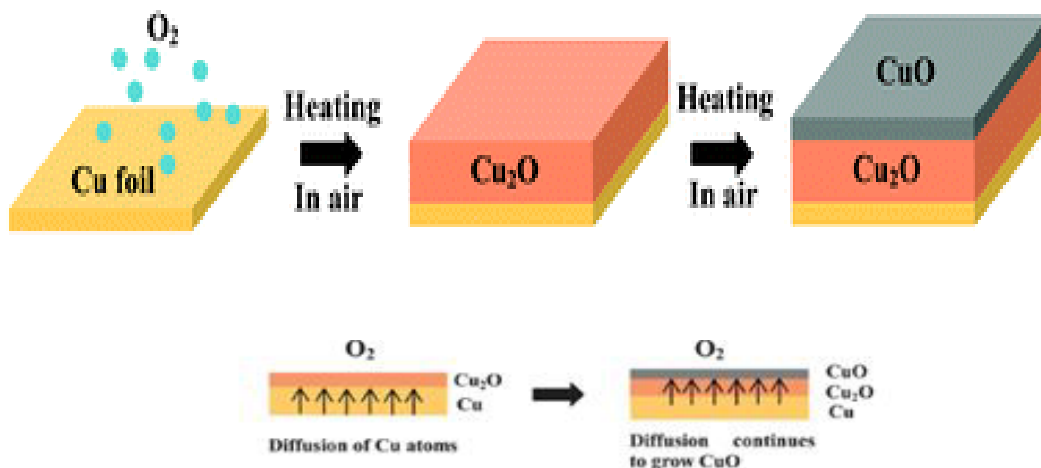


Figure II.6 Schéma représentant l'oxydation du cuivre [38]

Après un traitement thermique à la température basse inférieure à 200°C , l'oxydation du cuivre prend un mécanisme bien défini lors de la formation des oxydes :

- Dissolution d'oxygène gazeux dans les défauts structuraux tels que : joints de grains, dislocations et impuretés ou particules de la surface externe du cuivre.

- Apparition des germes d'oxydes qui s'étalent ensuite formant des ilots. Ces derniers croissent rapidement pour former une couche de Cu_2O , de quelques centaines de nanomètres, protégeant la surface extérieure du cuivre de l'oxygène.

La formation de la phase Cu_2O dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène selon B.Lefez [40]. Cette phase obtenue peut entraîner une modification dans la structure ; l'insertion des atomes d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre peuvent conduire à une expansion de 65% en volume molaire, ce qui génère les défauts au sein de la structure du matériau.

Pour les températures supérieures à 200 °C, l'épaisseur montre une augmentation très rapide selon la loi cubique $x^3 = k t$; où x est l'épaisseur, t est la durée de recuit et k est un coefficient en fonction de la température et de la pression.

Depuis les années trentaine du siècle passé, Dunholter et Kersten [42] ont pu oxyder des couches minces de cuivre qui ont été évaporées ultérieurement sur des substrats de verre. L'étude de caractérisation a révélé qu'après un traitement thermique dans la gamme 75 -175°C l'existence d'une croissance de la phase Cu_2O , mais au fur et à mesure que le temps d'oxydation augmentait, la phase composée de Cu_2O et CuO et éventuellement la phase CuO unique se sont formées.

Selon Lenglet et al [41], le cuivre s'oxyderait rapidement entre les deux températures 200-300 °C en Cu_3O_2 . Puis, il se forme la ténorite CuO qui est liée à un processus simple dit la diffusion des atomes. Ce mécanisme précède la formation d'une structure $\text{CuO}/\text{Cu}_3\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ obtenue à la température intermédiaire. Mais, l'analyse par XPS révèle la diminution de la quantité de la couche formée ; ceci est dû à la différence de la cinétique entre la formation de Cu_2O_3 à partir de Cu et la formation de CuO à partir de Cu_2O_3 . Ceci conduit à la formation d'une couche hétérogène contenant deux phases Cu_2O et CuO .

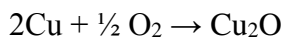
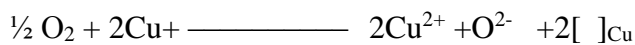
En 2003 Schennach et Gupper [43] ont montré que la première phase formée est Cu_2O entre 70 et 130°C, Cu_3O_2 entre 150-250°C et enfin CuO au-delà de 250°C. Egalement, Coke et al en 2005 [44] ont précisé que la croissance sous pression réduite d'oxygène ne fournit pas la phase Cu_3O_2 .

L'étude de G. Papadimitropoulos et al en 2006 [45] illustre ; qu'après un chauffage sous l'air des couches de cuivre évaporées sur le silicium ; que la température d'oxydation influe sur

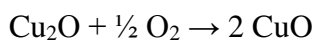
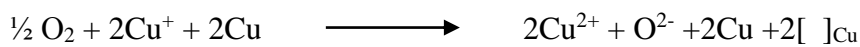
l'arrangement des atomes ainsi sur les propriétés optiques. La phase (CuO) se forme au - delà de la température 280°C. La valeur du gap correspondant aux couches chauffées à 450, 350 et à 280°C est 1.05, 1.19 et 1.23eV respectivement.

Des résultats obtenus par L.De Los Santos Valladares et al en 2012 [46] ont confirmé les études précédentes. Ils ont donné un simple mécanisme expliquant le phénomène d'oxydation du cuivre évaporé sur le Silicium (Figure II.7).

Immédiatement après l'évaporation, l'oxydation commence lentement comme une réaction naturelle qui est due à l'exposition du cuivre à l'air libre. Dans les métaux, les atomes d'oxygène existants à l'entourage de la couche du cuivre vont adsorber par la couche de cuivre pour former une couche d'oxyde invisible à la surface extérieure. Après, l'oxyde qui apparaît à la surface commence à se dilater latéralement à grande vitesse. En plus, les sites de nucléation peuvent générer des défauts de structure (les joints de grains, dislocation ou les impuretés). Ces ilots croissent rapidement pour former la couche de la cuprite (Cu₂O) qui protège la couche du cuivre de l'oxygène selon l'équation chimique :



Dès la température 200°C, le cuivre est consommé complètement. A des températures plus hautes, une nouvelle phase CuO commence à apparaitre selon :



Généralement la séquence de la formation d'oxyde sur la couche mince de cuivre par oxydation thermique est la suivante :



Par contre l'oxydation thermique effectuée à la température 300°C sous l'air des couches mince de cuivre élaborées par évaporation sous vide sur verre a montré l'existence de la phase CuO, la ténorite, et une petite quantité de Cu₂O [47].

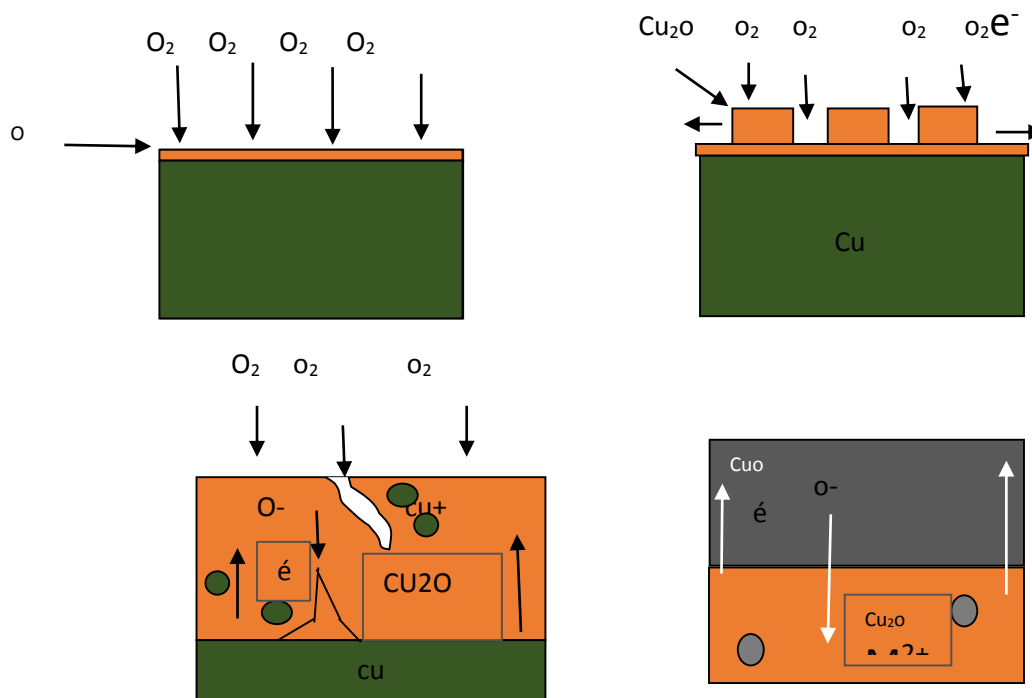


Figure II.7 Représentation du mécanisme d'oxydation de la surface du cuivre

Cependant l'oxydation des couches de cuivre évaporés sous vide [48] à la température inférieure à 450°C montre la coexistence des deux phases (Cu₂O et CuO) à la température 250°C, mais, à la température 350°C, une transformation complète se produise de la cuprite (Cu₂O) à la ténorite (CuO). Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté en [49, 50]. La formation de CuO est très raisonnable comparant au diagramme d'équilibre du système Cu-O qui montre la stabilité de cette phase à 300°C à une pression d'oxygène faible [51].

En plus, l'analyse par la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a prouvé que la quantité du cuivre a diminué et le pourcentage d'oxygène a augmenté dans les conditions de dépôt, ce qui montre la transformation complète de la phase. En outre, que la largeur de la bande interdite varie de 2.2eV pour Cu₂O et 1.8 eV pour CuO entre les températures 250 à 450°C. Les deux échantillons Cu 350°C et Cu 450°C présentent un bord de bande interdite optique plus net que Cu 250°C. L'expérience aussi confirme que pour les grandes températures d'oxydation à

250, 350 et 450 °C les valeurs de la résistivité sont : 1076.76, 127.51 et 205.16 Ωcm respectivement.

Signalant qu'à une température élevée, L.D.L. Santos et al [46] ont prouvé la présence des contraintes qui génèrent la formation des pores et des fissures couvrant la plupart de la surface de CuO. Ceux-ci peuvent influencer sur les propriétés électriques.

Yuan et Zhoo [52] ont pu observer des nanofils de CuO qui croissent d'une façon parabolique sur des couches de CuO reposant sur une couche de Cu₂O, après une oxydation à l'air des couches de cuivre à 450 °C pendant l'intervalle de temps allant de 30 min à 4h. Selon Yuan et al (2011) [53], la croissance des nanofils est due au développement des contraintes à l'interface Cu₂O/CuO, et par conséquent provoque des contraintes de compression dans CuO. Ceux -ci accélèrent la diffusion des ions (cations) de cuivre aux joints de grains de CuO et permettraient l'apport de matière en surface où réagissent avec l'oxygène environnant.

Chen et al [54] ont étudié l'oxydation à l'air entre 300 et 500°C durant 30 min jusqu'à 24 h, des feuilles de cuivre déposées par PVD sur le silicium. Ces auteurs montrent que (Figure II.8) :

- à 300 et pendant 8 h de temps, ils observent majoritairement le Cu₂O et très peu de nanofils.
- La densité des nanofils augmente de 30 min à 8h, puis décroît jusqu'à la disparition.

Enfin, la cinétique du mécanisme d'oxydation du cuivre dépend fortement de plusieurs paramètres tels que la température, la pression d'oxygène et le temps de recuit, le type de la technique du dépôt etc...

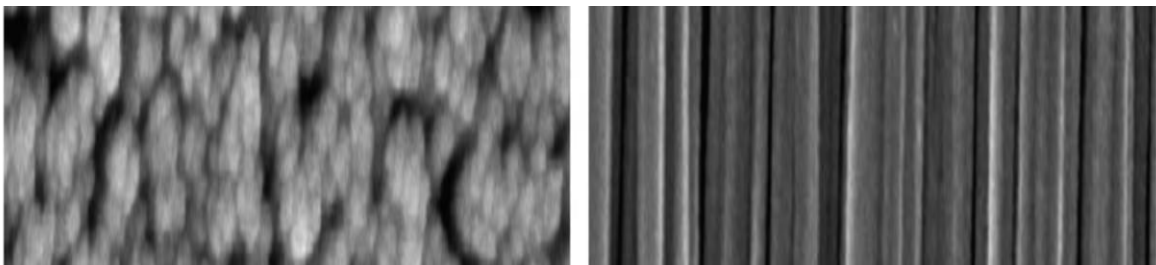


Figure II.8 image MEB des films Cu/Si selon Chen et al

II.3.2 Croissance d'oxydes de cuivre

Parmi les nombreuses phases distinctes du système Cu-O, seulement le Cu_2O et le CuO sont thermodynamiquement stables et présentent un écart quasi-nul à la stœchiométrie [55].

En utilisant le diagramme d'Ellingham, on remarque que le CuO est séparé de Cu par Cu_2O , montrant ainsi que le cuivre n'est jamais en contact avec l'oxyde le plus riche en oxygène. En plus de ces deux phases stables, il existe d'autres phases métastables de l'oxyde cuivre à savoir le Cu_3O_2 , la paramélaconite Cu_4O_3 (oxyde correspond à une valence mixte du cuivre CuICuII) [56] et les supraconducteurs à haute température critique à base d'oxyde de cuivre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$). Ces oxydes de cuivre cristallisés diffèrent de façon importante par leurs points de fusion.

Nous nous intéressons ici, aux phases thermodynamiquement stables à savoir l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et la ténorite (CuO) qui présentent les avantages suivants : faible coût, moins toxique et une grande stabilité.

Cas de l'oxyde de cuivre I

La structure cristallographique de la cuprite (Cu_2O) possède six atomes par cellule unitaire, les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène (Figure II.9). L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite se cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$.

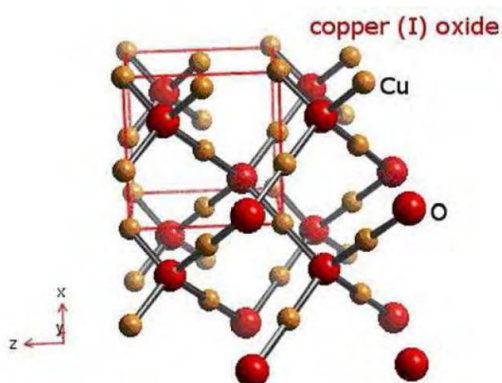


Figure II.9 : La structure cristallographique de Cu_2O

Propriétés physiques de Cu₂O

Densité	6,10 g/cm ³
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Constantes de maille	4,27 Å°
Point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7,5
La masse d'électron à la bande de conduction	0,98 m _e
La masse de trou dans la bande de valence	0,58 m _e
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°
Largeur de la bande interdite (E _g)	2,09 eV

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p. Balamurugan et al. (2004) [57] ont rapporté que la semi-conductivité de nanoparticules de Cu₂O est modifiée du type p au type n lorsque leur taille devient inférieure à 10 nm.

Cas de l'oxyde de cuivre II

La ténorite (CuO) présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé par l'effet Jahn-Teller de premier ordre (Asbrink et Waskowska 1991) [58] (Figure II.10). Il est un oxyde métallique non toxique, abondant, de couleur noire.

La ténorite (CuO) est un semi-conducteur naturellement de type p de transition indirecte.

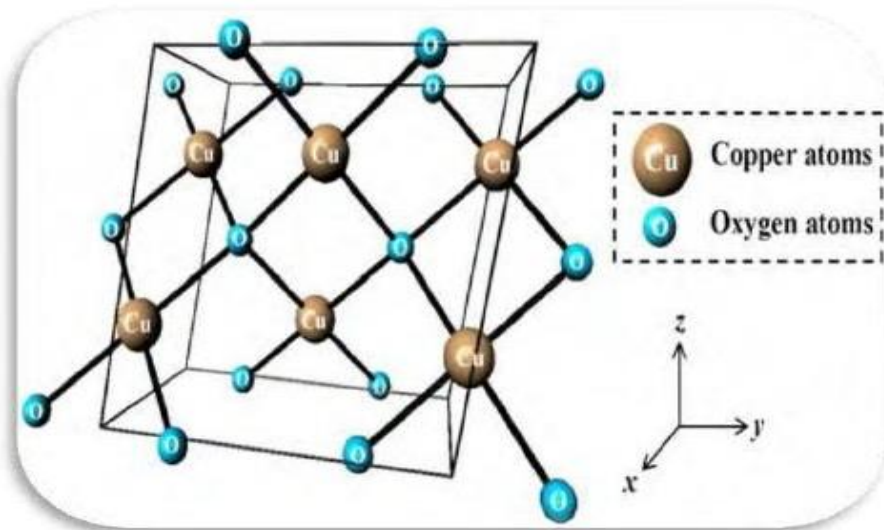


Figure II.10 : La structure cristallographique de CuO

Propriétés physiques de CuO

Densité	6.32g/cm ³
Constantes de la maille	a=4,96Å° ; b=3,42Å° ; c=5,13Å° β=99,54Å°
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46) m _e
La masse de trou dans 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	2,3 Å°
Bande interdite	1,2 eV

II.3.3 Propriétés électriques et optiques des oxydes de cuivre

Cas de l'oxyde de cuivre I

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est le premier connu avant le silicium depuis 1917. L'intérêt de l'oxyde de cuivre Cu_2O ; en tant qu'un semi-conducteur ; a commencé avec la fabrication des diodes de redressement qui permettent de transformer le courant alternatif en courant continu depuis 1920 [59]. Des travaux considérables ont été menés sur la caractérisation du Cu_2O entre 1930 et 1940. Des dispositifs photosensibles à base de Cu_2O ont été étudiés. Après 1940, l'intérêt s'est déplacé vers le Sélénium et plus tard aux Germanium, Silicium et autre matériaux. Des essais ont été effectués sur les diodes Schottky, MIS et les cellules photovoltaïques à hétérojonction basées principalement sur Cu_2O préparées à haute température, bien que l'efficacité des cellules ne dépasse pas 2%. Mais les recherches se poursuivent.

L'étude des propriétés optiques et électriques de Cu_2O sont très fructueuses, car il est un candidat très répondeur. Le Cu_2O possède un gap énergétique optique direct naturellement type p dont la conduction est assurée par les porteurs de charges positives telles que les lacunes de cuivre neutres, des lacunes mono-chargées et des trous électroniques [60, 61, 62, 63]. Ces trous présentent un comportement optique variable en raison de la déviation stœchiométrique résultant des méthodes et des paramètres de préparation.

La bande de conduction de Cu_2O est bien positionnée à 0,7eV au-dessus du potentiel de réduction des protons. Sous les conditions AM 1.5 (« Air Mass 1.5 » qui correspond au spectre de la lumière solaire après qu'elle ait traversée une épaisseur d'air équivalente à 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère), la photo courant maximale théorique pourrait atteindre la valeur $14,7\text{mA}/\text{cm}^2$, ce qui représente un rendement solaire à hydrogène (STH) égal à 18% [64].

La cuprite (Cu_2O) en couches minces à une transparence élevée avec une apparence légèrement jaunâtre et peut absorber habituellement les longueurs d'onde lumineuses au-dessous de 600 eV [62]. Le rayonnement vert est partiellement transmis, cependant le rayonnement bleu est absorbé. C'est la raison pour laquelle les couches minces de Cu_2O apparaissent jaunes et transparentes à l'œil nu. Cette propriété unique fait de Cu_2O un matériau semi-conducteur transparent (TCO). Notons aussi que la lumière se déplace à l'intérieur de

Cu₂O à une vitesse égale ou inférieure à celle du son. Le coefficient d'absorption à la température ambiante de Cu₂O est relativement grand ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Il est comparable à différents semi-conducteurs organiques [65].

Néanmoins, l'oxyde de cuivre, comme beaucoup de matériaux métalliques, possède des problèmes dans la photo corrosion et même la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires (électrons) est très faible (20-100 nm) ; en la comparant avec la longueur d'absorption de la lumière qui peut atteindre plusieurs μm [64].

Le Cu₂O est connu pour avoir une conduction type p et une résistivité électrique élevée. Cette dernière dépend fortement de la concentration des porteurs de charges (lacunes de cuivre) et est influencée par la méthode de préparation. En utilisant des méthodes d'élaboration différentes, la recherche a prouvé que la résistivité de la cuprite est de l'ordre de $2.81 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$, dans le cas d'une oxydation thermique du précurseur du Cuivre métallique en utilisant la vapeur de l'eau générée par ultra-sons [68]. Par contre, l'oxydation des couches de cuivre évaporées sous vide vaut $127 \Omega \text{ cm}$ [69]. De même, l'électrodéposition produit des films de Cu₂O avec des résistivités de l'ordre de 10^4 - $10^6 \Omega \text{ cm}$ [70].

Cas de l'oxyde de cuivre II

L'oxyde cuivrique 2 de symbole CuO connu sous le nom d'oxyde cuivrique (la ténorite) a attiré l'attention des chercheurs à cause de ces paramètres électriques et optiques prometteuses.

C'est un matériau semi-conducteur type p en raison de l'existence des niveaux accepteurs attribués aux lacunes de cuivre chargées positivement, même l'oxygène interstitiel a été signalé comme une cause possible [71, 72]. Il possède une bande énergétique interdite (gap optique) étroite dépend du mode de préparation qui varie de 1.3 à 2.1 eV à l'état massif [73]. La détermination de la valeur exacte du gap est très variée tout dépend du caractère direct ou indirect de la transition de la bande électronique. Comme on a une transition indirecte entre le point (000) et $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ [74], [63]. Mais généralement, on considère la transition de caractère direct selon A.Wold et al [63], et selon J.Han et al [73].

En plus, le CuO sous forme de couche mince à un constant diélectrique égale à 18,1. Possède une capacité d'absorption optique très élevée. Sachant, que le coefficient d'absorption varie toujours en fonction des conditions d'élaboration [66, 67]. Son indice de réfraction est de l'ordre 1.9 à 3. Ainsi que, faible émittance thermique et sa fabrication non coûteuse.

Généralement, le CuO montre une faible résistivité selon la méthode d'élaboration de l'ordre de $0.05 \Omega \text{ cm}$ [75] et entre 37.83 - $119 \Omega \text{ cm}$ selon K.S.Wanjala et al [59].

La non-stœchiométrie de la ténorite a été investiguée ; l'étude a montré que le rapport O/Cu est inférieur à 1 ce qui entraîne une structure déficitaire en oxygène ou riche en cuivre. Autrement dit la nature des défauts dans la ténorite montre une structure sous stœchiométrique en oxygène ou sur-stœchiométrique en cuivre où l'écart à la stœchiométrie est inversement proportionnel à la pression partielle d'oxygène [61] selon la relation :

$$\text{Log}(P_{O_2}) = 218.658x - 218.42 \quad \text{II.15}$$

Avec $x = O/Cu$ et P_{O_2} (atm)

En effet, cet écart conduit à l'augmentation du volume de la maille d'oxyde, ceci est dû à l'existence des sites interstitiels de cuivre. A l'opposé, une autre étude [61] a montré qu'il s'agit d'un écart supérieur à 1 à cause de l'existence d'une structure déficitaire en cuivre sans spécifier la charge des lacunes de cuivre.

A. Wold [63] propose qu'il existe les trois types de défauts, les lacunes de cuivre doublement chargées VCu_{++} , les ions de Cu (III) qui peuvent être sous la forme Cu^0 , Cu et Cu_i^{000} ; ce changement de valence est dû au piégeage des trous d'électrons par les ions de Cu(II) ; ces trous d'électrons accompagnent l'apparition des lacunes du cuivre pour assurer l'électroneutralité au sein de la ténorite.

La microscopie électronique à transmission [76] révèle que la structure de la ténorite présente des défauts linéaires (dislocation) et bidimensionnels (joints de grains).

II.3.4 Divers applications des oxydes de cuivre

Vue les caractéristiques optique, électrique et structurale, intéressantes qui confèrent aux oxydes de cuivre d'être un des éléments efficaces dans différents domaines. Les applications visées, éventuellement, à la photo électrochimiques [64], la conversion solaire thermique [77], à la catalyse [78] et en particulier à la photovoltaïque [66, 79], l'électronique transparent [80] pour l'amélioration des transistors ou pour la fabrication des jonctions transparentes p-n pour avoir des diodes transparentes.

La cuprite (Cu_2O), toujours, a été considérée comme un excellent candidat pour les applications photovoltaïques à faible coût, cependant les résultats expérimentaux sont jusqu'à présent de l'ordre de 13% loin d'être la limite d'efficacité théorique (20%) [81]. Pour les

batteries a lithium. Il a également une grande importance dans la dégradation de l'eau résiduelle de teintures industrielle, les pesticides azotés et à la décomposition de l'eau, O₂ et H₂ sous lumière visible. Aussi il est considéré le seul matériau utilisé pour une diode de redressement qui transforme le courant alternatif en courant continu.

En parallèle, la ténorite (CuO) a attiré plusieurs chercheurs comme étant un regain d'intérêt potentiel dans les cellules solaires. Cet oxyde joue, actuellement, le rôle d'une excellente couche absorbante dans les hétérojonctions en photovoltaïque [82] et dans les cellules solaires (avec une efficacité de 18%). Une étude a mené [67] à la fabrication d'une diode à barrière Schottky Ag/p-CuO/n-Si à base de CuO de paramètres électroniques caractéristiques qui lui confère la possibilité d'être une bonne couche dans les cellules solaires.

Aussi, il est applicable dans les capteurs de gaz ; comme une couche sensible d'ozone (O₃) [47], ou pour la détection l'éthanol et H₂S. Comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [83, 69] et dans l'huile lubrifiante grâce à leurs bonnes propriétés tribologiques. En plus, il a des applications orientées dans la photoconduction, la photo-thermie.

Le CuO sous forme de couche mince reporté par Karthick et al [66] préparé par oxydation chimique présente une forte absorbance supérieure à 95% et une faible émittance thermique inférieure à 7% qui pourrait donc convenir à l'absorption sélective dans les capteurs solaires pour la conversion de l'énergie thermique. N'oublions pas, que le CuO présente des propriétés ferroélectriques à cause de sa faible symétrie, et utilisé comme agent abrasif pour le polissage des lentilles et des fibres optiques ou comme un ajout aux glaçures d'argile en tant que pigment et peut être utilisé aussi comme un support magnétique de stockage.

L'efficacité des oxydes métalliques est donc un avantage d'utiliser le CuO dans les jonctions métal-semi-conducteur (MS) qui a été largement considéré comme un élément pour les applications électroniques depuis de nombreuses années. Dans certaines recherches, l'oxyde de cuivre (II) a été étudié comme protection pour Cu₂O. La structure de bandes résultante est favorable au transport des électrons de Cu₂O vers CuO, le minima de la bande de conduction de CuO est situé au-dessous de la bande de conduction de Cu₂O, de même pour le haut de la bande de valence. D'autres travaux de recherches ont montré que la stabilité des électrodes composites Cu₂O/CuO est plus importante que pour Cu₂O seul d'environ 30% sans protection, et plus de 70% de stabilité après 20 min avec protection [84].

II.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude bibliographique sur les propriétés des oxydes métalliques et les oxydes transparents conducteurs. On focalise effectivement sur les propriétés fondamentales des oxydes de cuivre. La structure cristalline, les défauts, les propriétés optiques et électriques et leurs applications. Ces oxydes qui sont considérés comme des candidats très promoteurs à cause de leurs propriétés intéressantes. La conduction type p et le gap énergétique étroit lui confient une forte absorption dans le domaine UV-visible.

Le chapitre suivant décrira les différentes techniques couramment utilisées pour le dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre. Tout en précisant particulièrement la méthode de synthèse utilisée dans ce travail.

Références bibliographiques chapitre II

- [1] A. M. Huntz and B. Pieraggi, Lavoisier, Paris (2003).
- [2] M. V. Speight and J. E. Harris, *Acta. Metall.* 26 (1978) 1043.
- [3] Thurner, G. and R. Abermann, *Thin Solid Films*, 1990. **192**(2), 277-285.
- [4] B. Panicaud, J. L. Grosseau – Poussar and J. F. Dinhut, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5700.
- [5] B. Panicaud, J. L. Grosseau - Poussard, and J. F. Dinhut, *Comp. Mat. Sci.* (42) 286 (2008). 209
- [6] D. R. Clarke, *Current Opinion Sol. State and Mat. Sci.* 6 (2002) 237.
- [7] D. R. Clarke, *Growth Stresses in Thermally Grown Oxides on Nickel-Based Single-Crystal Alloys*, *Act. Mat.* 51 (2003) 1393.
- [8] Thierry Bigault, Thèse de doctorat, de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, 2001.
- [9] A. M. Huntz, *Mater. Sci. Eng. A* 201 (1995) 211-228.
- [10] Fabien Rioult, Thèse de doctorat, l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2005.
- [11] S. Daghigh, Thèse de doctorat, Université Paris XI, ORSAY (1996).
- [12] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Mrs Bull.* 25 (2000) 28–36.
- [13] C. Pijolat, Spin / ENSMSE, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne
- [14] P. Kofstad, Elsevier Applied Science, Londres (1988) 558.
- [15] M. Schutze, *The institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection*, Chichester UK (1997).
- [16] P. Sarrzin, A. Galerie, and J. Fouletier, EDP Sciences, Paris (2000).
- [17] www.flegrand.fr/scidoc/docimg/sciphys/thermochim/redoxmetal/redoxmetal.html
- [18] M. Guerain, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle (2012).

- [19] J. Mougin, A. Galerie, M. Dupeux, G. Lucazeau, N. Rosman, A. M. Huntz, and L. Antoni, *Mater. Corros.* 53 (2002) 486.
- [20] J. Mougin, G. Lucazeau, A. Galerie, and M. Dupeux, *Mater. Sci. Eng. A* 308 (2001) 118.
- [21] H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State*, 17(6) (1992) 547.
- [22] E. Hirsch, and I. Varga, *Thin Solid Films*, 69(1) (1980) 99-105.
- [23] K. Bädeker, *Ann. Phys.* 327, (1907), 749.
- [24] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, X. Gonze, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2292.
- [25] B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bulletin*, **25**, 22 (2000).
- [26] R. Chandra, P. Taneja, P. Ayyub, *Nanostructured Mater.* 11 (1999) 505–512.
- [27] N. A. Mohemmed Shanid, M. Abdul Khadar, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6245.
- [28] L. Tertian, D. Hokim, and J. P. Rivière, *Journal de Physique*, 39 (1978), 1135.
- [29] R. A. Yund, and G. Kullerud, *the American Mineralogist*, 49 (1964), 689.
- [30] A. Liu, S. Nie, G. Liu, H. Zhu, C. Zhu, B. Shin, E. Fortunato, R. Martins, F. Shan, J. *Mater. Chem. C* 5 (2017) 2524.
- [31] A. Thobor, J. F. Pierson, *Materials Letters*, 57 (2003), 3676.
- [32] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard, *Applied Surface Science*, 210 (2003), 359.
- [33] G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii, *Inorg. Mater.* 42, (2006), 632-634
- [34] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Wagner, D. H. Fairbrother, and T. P. Weihs, J. *Mater. Res.* 18, (2003), 1535.
- [35] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, and J. F. Pierson. *Physical Review B* 94 (2016) 245418.
- [36] E.H. Kennard, E.O. Dieterich, *Phys. Rev.* 9 (1917) 58–63.
- [37] D. R. Lide, (ed.) CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 90th edn. (1984).
- [38] K. Chen, S. Song, D. Xue, *Cryst. Eng. Comm*, vol. 15, no. 1, (2013), 144–151.
- [39] Mounir Mansour, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint – Etienne 2013
- [40] B. Lefez, M. Lenglet *Material, Res. Bulletin* vol. 26 (1991) 1143-1149.

- [41] Lenglet, K. Kartouni, J. Machefert, J.M. Claude, P. Steinmetz, E. Beauprez, J. Heinrich, N. Celati, *Material Research Bulletin*, 30 (4) (1995) 393-403.
- [42] H. Dunholter, H. Kersten, *J. Appl. Phys.* 10, (1939) 523.
- [43] R. Schennach, A. Gupper, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 766 (2003) 427-432.
- [44] D. L. Cocke, R. Schennach, M. A. Hossain, D. E. Mencer, H. McWhinney, J. R. Parga, M. Kesmez, J. A. G. Gomes and M. Y. A. Mollah, *Vacuum* 79 (2005) 71-83.
- [45] G. Papadimitropoulos, N. Voudas, V. En Vamvakas, D. Davazoglou, *Thin Solid Films* 515 (2006) p. 2428-2432.
- [46] L. De Los Santos Valladares, D. Hurtadosalinas, A. Bustamante Domiguez,, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6368-6374.
- [47] Amina Bejaoui, thèse de doctorat, université Aix Marseille et de l'université de Cartage, Micro nano-electronique, 2013.
- [48] U. I. Muhammad Kasim, B. M Umar, A. Uno, E. U. Mohammed, I. K., Jibrin, A. Y., *IOSR Journal of Applied Physics* 3: (2013) 61-66.
- [49] N. D. Hoa, S. Y. A Sea, N. Q. Dung, N. V. Quay, D. Kim, *Sensors and Actuators B*, 146 (2010), 239–244.
- [50] D. Chauhan, V. R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, *Bulletin of Materials Science*, 29(7), (2006), 709–716.
- [51] R.O. Jorge, O. Tetsuya, M. V. Jorge, E. A. Sofia, B. Pedro, J. Antonio de los Reyes, H. L. Y Victor, *Revista de la societal quimica de Mexico* 44(3), 2000, 215-218.
- [52] L. Yuan, G. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) 205-209
- [53] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou, *Acta Mater.* 59:2491 (2011) 25.
- [54] J.T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan and P.X. Yan, *J. Alloys Comp.* (2008) 454:268-273
- [55] Ayman Altaweel, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014
- [56] G. K. Moisev et A. L. Ivanovskii, *Inorg. Mat.* 42 (2006) 141-144.
- [57] B. Balamurugun, I. Aruna, B.R. Mehta, *phy.Rev.B.*2004.
- [58] Asbrink, S. Waskowska, *A.J.Phy, Cond. Mat*, 3, (1991) 8173.

- [59] K. S. Wanjala, W. K. Njoroge, N. E. Makori¹, J. M. Ngaruiya² *American Journal of Condensed Matter Physics*, 6(1) : (2016) 1-6 81.
- [60] A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Kalinko; *Physics Procedia* 85 (2016) 27-35
- [61] M. L. Ettorche, C. Carel, G. Peslerbe, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, vol. 65(1994) 71-86.
- [62] E. C. Milliken, J. F. Cordaro, *Journal of Materials Research*, vol. 5, (1990) 53-56.
- [63] A. World, K. Dwight, *Mater. Res. Soc. Symp*, vol. 156, (1989) 3-12.
- [64] K.H. Yoon, W.J. Choi, D.H. Kang, *Thin Solid Films* 372 (2000), 250.
- [65] Terence K. S. Wong, Siarhei Zhuk, Saeid Masudy-Panah, Goutam K. Dalapati, *Materials* 9, 271 (2016).
- [66] S. Karthick Kumar, S. Suresh, S. Murugesan, Samuel Paul Raj, *Solar Energy* 94 (2013) 299–304
- [67] A.Tombak, M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, T. Kilicoglu, *Results in physics* 5 (2015) 314-323
- [68] X. Song, H. Yu, S. Sun, *J. Coll. Inter. Sci.* 289 (2005) 588.
- [69] M. Yin, C. K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J.T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9506.
- [70] A. H. Battez, R. Gonzalez, J. L. Viesca, J. E. Fernández, J.M.D. Fernández, A. Machado, R. Chou, J. Riba, *Wear* 265 (2008) 422.
- [71] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist et A.P. Ramirez, *Nature Mater.* 7 (2008) 291-294
- [72] M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A.Tazaka, *J. Electrochem. Soc.*153 (2006) C668-C672.
- [73] J. Han, X. Zong, X. Zhoua, C. Li, *RSC Adv.* vol. 5 (2015), 10790–10794.
- [74] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmin, C. Ravidhas, *Ceramics International*, 2013.
- [75] K.C. Sanal, L. S. Vikas, M. K. Jayaraj, *Applied Surface Science* 297 (2014) 153–157
- [76] G. N. Kryukova, V. I. Zaikovskii, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov, V. V. Popovskii, et N. N.Bulgakov, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 74, (1988) 191-199.

- [77] T. Maruyama, *Solar Ener. Mater. Solar Cells* 56 (1998) 85.
- [78] J. Ramirez-Ortiz, T. Ogura, J. Medina-Valtierra, S.E. Acosta- Ortiz, P. Bosch, J.A. de los Reyes, V.H. Lara, *Appl. Surf. Sci.* 174 (2001) 177.
- [79] Zhenzhen Li, Kemeng Tong, *Journal of Alloys and Compounds*, 695 (2017) 3116-3123.
- [80] Laurent Bergerot, thèse de doctorat, université de Grenoble, Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, 2015
- [81] L.C Olsen, R.C Bohara ; M.W Urie. *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979), 47–49.
- [82] F.P. Koffyberg, F.A. Benko, *Phys.* 53 (1982) 1173.
- [83] J.B. Reitz, E.I. Solomon, *Soc.* 120 (1998) 11467.
- [84] J. Han, X. Zong, X. Zhoua, C. Li, *RSC Adv.* 5, (2015) 10790–10794.

Chapitre III

Procédés de synthèse

et

caractérisation

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les principes de base des techniques utilisées pour préparer nos échantillons d'oxydes de cuivre. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à la description de diverses techniques essentielles d'investigation et de caractérisation des couches minces obtenues après recuit. Ceci pour une étude physico-chimique approfondie dédiée à l'application photovoltaïque.

III.1.1 Notion de couche mince

En principe, un matériau en couche mince est une fine pellicule déposée sur un support appelé substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres (10-100nm). Leur intérêt repose aux effets liés aux surfaces limites qui peuvent créer des perturbations dans plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires, citons par exemple l'absorption, la réflexion et même la résistivité électrique, contrairement aux matériaux massifs, qui sont généralement négligés.

III.1.2 Formation d'une couche mince

L'obtention d'une couche mince passe par plusieurs étapes qui dépendent de la nature de la synthèse, suite à une combinaison de différents processus :

- **Nucléation**

Ce phénomène consiste en une interaction entre les atomes de la matière-substrat. Les atomes se diffusent vers la surface et participent à la création des îlots. Les îlots formés se développent par collisions avec des atomes à la surface du substrat. De fortes cohésions permettent l'augmentation de la taille puis s'étalent parallèlement et perpendiculairement à la surface en diminuant ainsi la porosité (voir figure III.1 ci-dessous).

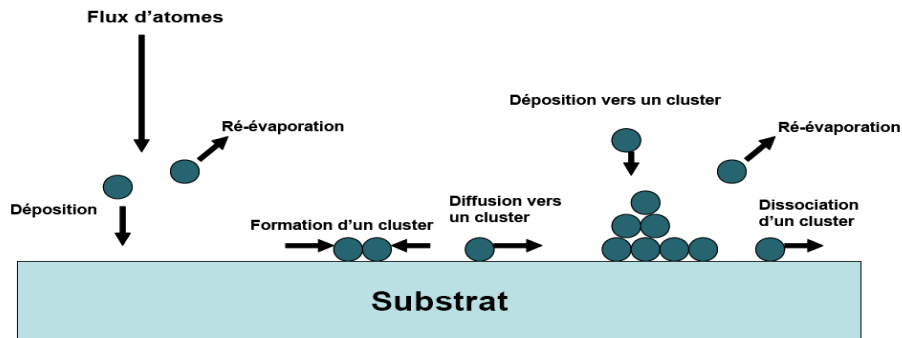


Figure III.1 Représentant le phénomène de nucléation [1]

- **Coalescence** : La première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits 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 [39].
- **Croissance** : La couche se développe dans l'espace selon les énergies d'interaction inter film-substrat. On distingue deux modes de croissance :
 - **Croissance tridimensionnelle 3D** : connue par la croissance de Vollmer-Weber ; elle a eu lieu si les atomes qui forment la couche sont fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas de notre travail, un film métallique sur un substrat isolant (Cu/verre) (Figure III.2(a)).
 - **Croissance bidimensionnelle 2D** : connu par Frank-Van der Merwe ; ce type aura lieu, lorsque la condensation des atomes qui arrivent sur la surface du substrat conduit à la formation d'une monocouche recouvrant toute la surface. C'est-à-dire il existe une croissance couche par couche. C'est le cas métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur (Figure III.2(b)).
 - **Croissance Stranski-Krastanov** : c'est une combinaison des deux modes précédents. Il s'agit d'une croissance bidimensionnelle, comme l'énergie d'interaction diminue la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec formation des îlots, cas métal/métal ou métal /semi-conducteur (Cu/Si) (Figure III.2 (c)).

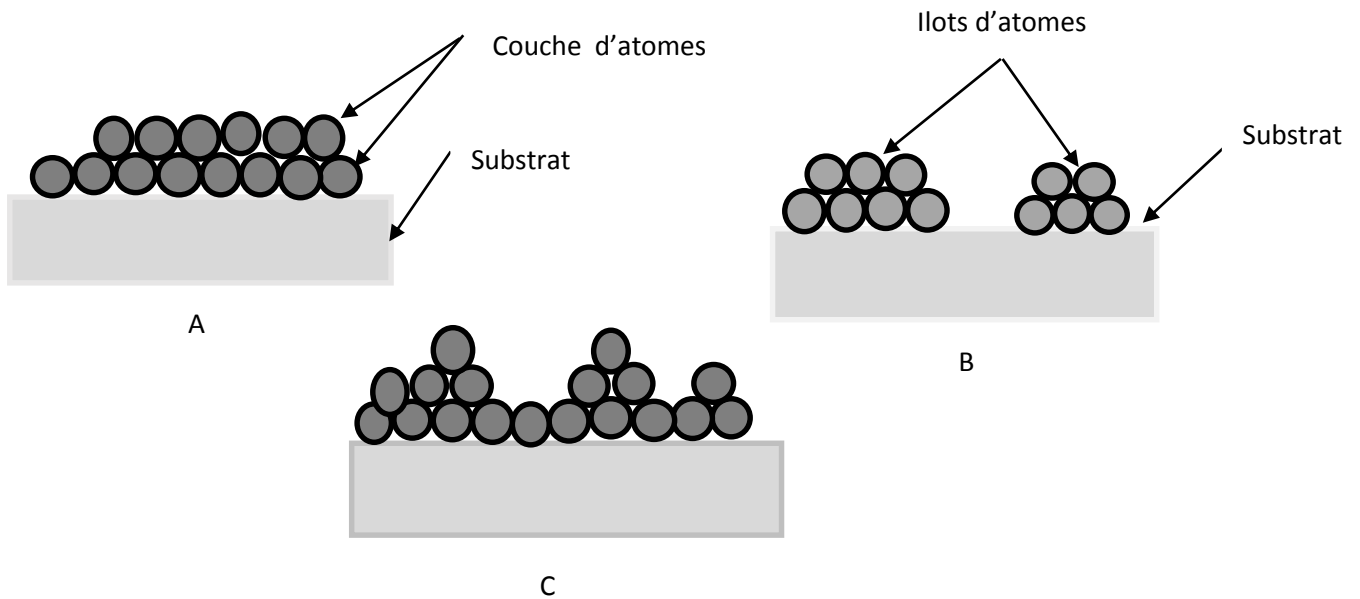


Figure III.2 Schéma représentatif du mode de croissance des couches minces [2]

III.2 Méthodes de synthèse des couches minces

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour la préparation des couches minces, conditionnées par des conditions opératoires. La fabrication de couches minces dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres (10-100nm) se fait par dépôt sur un substrat ou sur une couche mince antérieurement déposée. Cette faible distance peut entraîner des modifications dans la majorité des propriétés physiques du matériau à l'état massif. Les méthodes utilisées visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur et de la structure atomique des couches formées. Les techniques utilisées dépendent des propriétés des couches déposées pour une application donnée.

Actuellement, le développement dans le domaine de la microélectronique exige l'amélioration des outils de dépôt de plus en plus sophistiqués pour l'élaboration des matériaux sous forme de couches minces. Deux catégories principales sont fréquemment utilisées permettant d'adapter la matière en couches sur une surface et qui sont : la voie physique et la voie chimique.

Dans cette partie, on va présenter d'abord, en bref ; quelques techniques utiles pour le dépôt et pour la synthèse des matériaux en couches minces, tout en réservant un développement plus approfondi à l'une des techniques physiques connue par l'évaporation sous vide à effet de Joule. Nous avons utilisé cette méthode pour l'élaboration de nos couches minces de cuivre déposées sur des substrats en verre.

III.2.1 Procédés chimiques

Ces procédés mettent en jeu des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide. Les molécules vaporisées comme dans le cas du CVD (chimical Vapor Deposition) ; des matériaux précurseurs sont adsorbés à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Ces molécules vont décomposer ou réagir chimiquement avec d'autres molécules pour avoir la couche désirée sur le support. Cependant, pour les réactions en milieu liquide, la préparation des oxydes de cuivre s'effectue souvent à partir d'une solution aqueuse ou organique réactifs. Ces méthodes se diffèrent selon le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

- Chauffage direct par courant électrique.
- Chauffage par induction haute fréquence (substrat doit être conducteur thermique et électrique).
- Chauffage par radiation thermique.

III.2.1.1 Spray Pyrolyse :

C'est une méthode simple et non coûteuse qui sert à déposer de différents matériaux en couches minces. Son principe consiste, à l'air libre, de projeter une solution (précurseur) contenant des éléments qu'on veut déposer à l'aide d'un atomiseur. Le substrat doit être chauffé pour activer la réaction chimique entre ces composants. Spray pyrolyse peut permettre un dépôt plus dense et plus uniforme.

III.2.1.2 Sol Gel :

C'est une méthode de chimie douce, connue depuis longtemps. Elle offre plusieurs atouts pour la préparation de matériaux de grande pureté et homogénéité à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Son principe est basé sur la préparation d'une suspension stable à partir des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques ; connu par Sol ; selon le matériau qu'on veut déposer. Lors de la transition sol- gel l'interaction chimique passe par deux étapes :

1. L'hydrolyse
2. La condensation jusqu'à l'obtention d'un gel
3. Le gel va subir un séchage dans des conditions douces pour avoir un xérogel.

La réalisation de dépôt s'effectue par deux voies :

1. **Dip-coating (trempage-retrait)** : consiste à tremper le substrat dans la solution préparée puis le retirer avec une vitesse constante (revêtement) qui détermine l'épaisseur préférée (figure III.3).

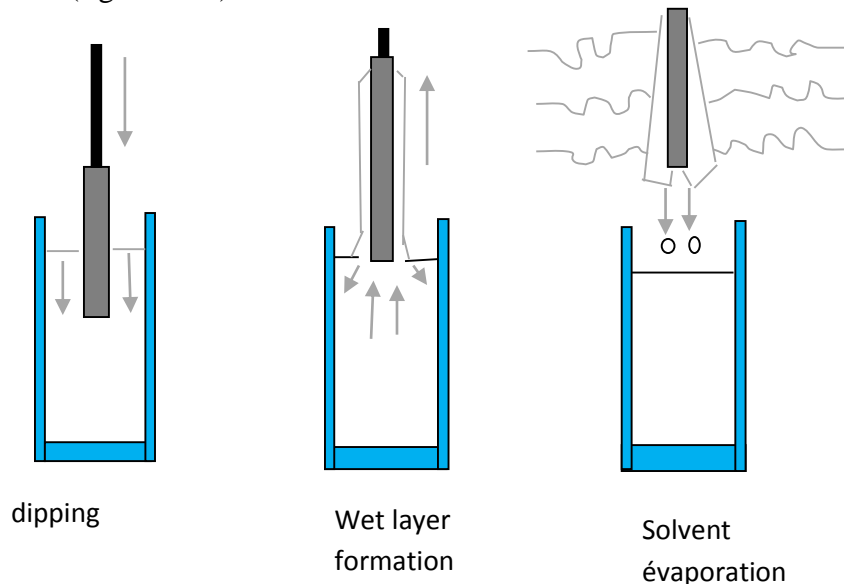


Figure III.3 Principe du dip-coating (sol-gel)

2. **Spin Coating (centrifugation)** : à l'aide d'une centrifugeuse le fluide placé sur un substrat subit une rotation à vitesse choisie et s'étale sur la surface du substrat en formant une couche d'épaisseur désirée (figure III.4).

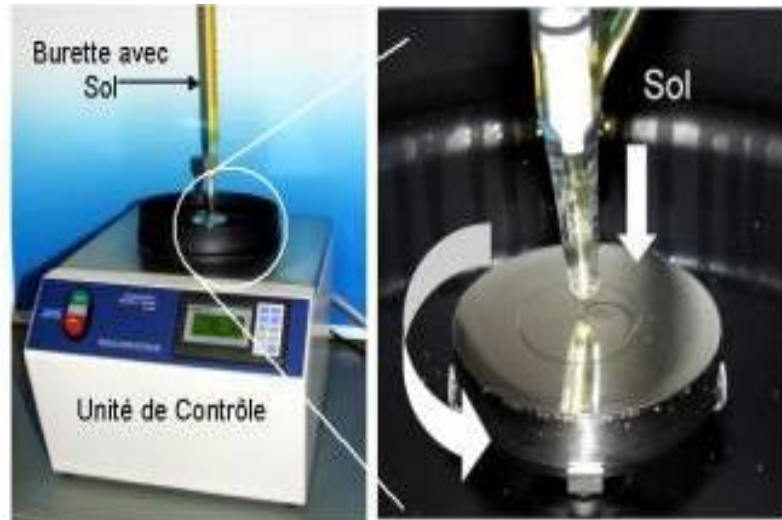
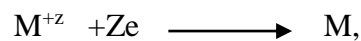


Figure III.4 Principe du Spin-Coating.

III.2.1.3 Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique très simple et économique. Elle se réalise à partir d'une réaction d'oxydo-réduction des cations métalliques M^{Z+} dans une solution électrolytique selon la réaction chimique :



C'est une méthode de dépôt qui s'effectue à une température très basse, sur un substrat de verre recouvert d'un semi-conducteur. L'étude des phénomènes d'électrodeposition a eu lieu dès la découverte des processus électriques par Galvani et Volta à la fin du XVII^e siècle. Le premier essai réel de dépôt a eu lieu en utilisant des batteries comme source de courant. Elle a la possibilité de contrôler la qualité des films déposés et de déposer des couches sur des substrats conductrices à large surface et même de formes géométriques compliquées. Lors du dépôt, la

modification de la composition des semi-conducteurs va effectuer une variation dans la conductivité électrique (p, n) [5]. La méthode d'électro-dépôt du Cu_2O a fait l'objet de plusieurs publications.

III.2.2 : Procédés physiques

Les techniques de fixation qui sont considérés comme la famille de dépôt par voie sèche et plus spécifiquement de dépôts en phase vapeur (PVD). La couche déposée doit provenir d'un matériau source par bombardement par faisceau électronique, ionique ou par pyrolyse laser et par chauffage à effet de Joule [3,4]. Le matériau est collecté le plus rapidement sur une paroi froide de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Ces techniques nécessitent l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composants les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées du matériau est relativement faible ce qui entraîne à une forte adhérence avec le substrat.

III.2.2.1 Pulvérisation cathodique :

C'est une méthode pour la réalisation des matériaux en couches minces sur les différents types de substrats. Son principe repose sur le bombardement ionique de la surface d'un matériau qu'on veut déposer posé à la cible. Le réacteur PVD se constitue d'une enceinte de pulvérisation reliée à un système de pompage qui permet de faire un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} torrs. Le matériau déposé à la cible qui est à son tour fixée sur la cathode (voir la figure II.5). Ce dernier est relié par un système de refroidissement et qui a eu une polarisation à l'aide d'une tension négative. Un bombardement ionique entre les deux électrodes (cible + substrat) permet de pulvériser le matériau à déposer. Ce dépôt se réalise en présence d'un plasma d'un gaz rare à basse température et à basse pression. Généralement, on utilise l'Argon comme gaz. Le gaz d'Argon (Ar) est introduit dans l'enceinte à faible pression. Et pour créer un champ électrique qui assure l'ionisation du gaz d'Argon, une haute tension radiofréquence est appliquée sur la cible. Une décharge électrique génère un plasma ($\text{Ar}^+ + e^-$). Le champ magnétique piège de manière efficace les électrons près de la surface de la cible en augmentant fortement la densité du plasma ($\text{Ar}^+ + e^-$). Ces ions Ar^+ accélérés se mettent en collision avec la cible et peuvent arracher ensuite des atomes neutres, qui se pulvérisent dans l'enceinte dont une partie va se

déposer sur le substrat en face de la cible. Naturellement, cette technique est soumise à des conditions spécifiques telles-que la pression d'argon, la température du substrat et la puissance électrique pour avoir une structure dense et homogène.

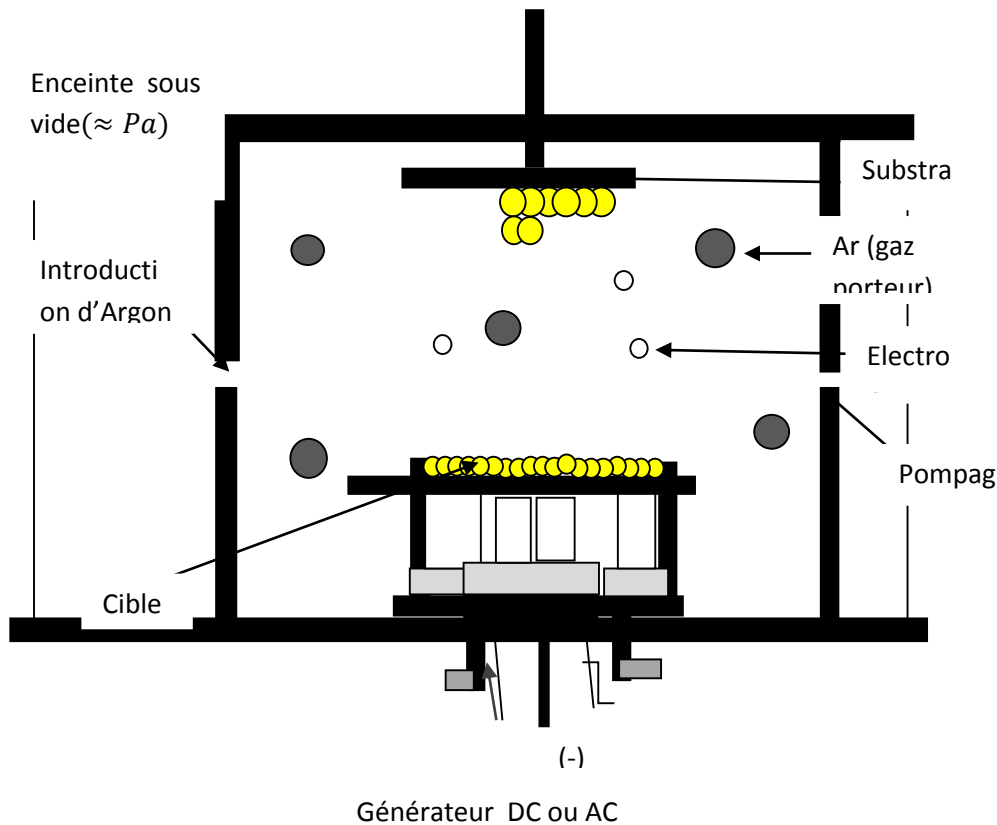


Figure III.5 Schéma présentant le principe d'un pulvérisateur cathodique

III.2.2.2 Evaporation sous vide par effet Joule

La technique du vide a connu durant ces dernières années un grand développement, en raison de ses applications multiples. Les techniques d'évaporation de substances chimiques sous vide, en vue de déposition de couches minces sur des substrats rigides, conduisent à de multiples applications : fabrication de composants micro-électroniques, de cellules solaires photovoltaïques, etc.

Le dispositif de la technique d'évaporation thermique par effet Joule sous vide dépend de deux paramètres pratiques fondamentaux liés au type de la pompe et de l'enceinte à vide : la

pression de travail qui se confond souvent avec la pression limite et le temps nécessaire pour l'obtenir. La pression limite atteinte dans une installation donnée résulte de l'équilibre entre le débit de la pompe et les fuites et les dégazages. La vitesse de pompage (débit volumétrique) dépend de la nature de la pompe (à palettes, à diffusion, ...etc), du liquide utilisé et de la pression (Figure III.6).

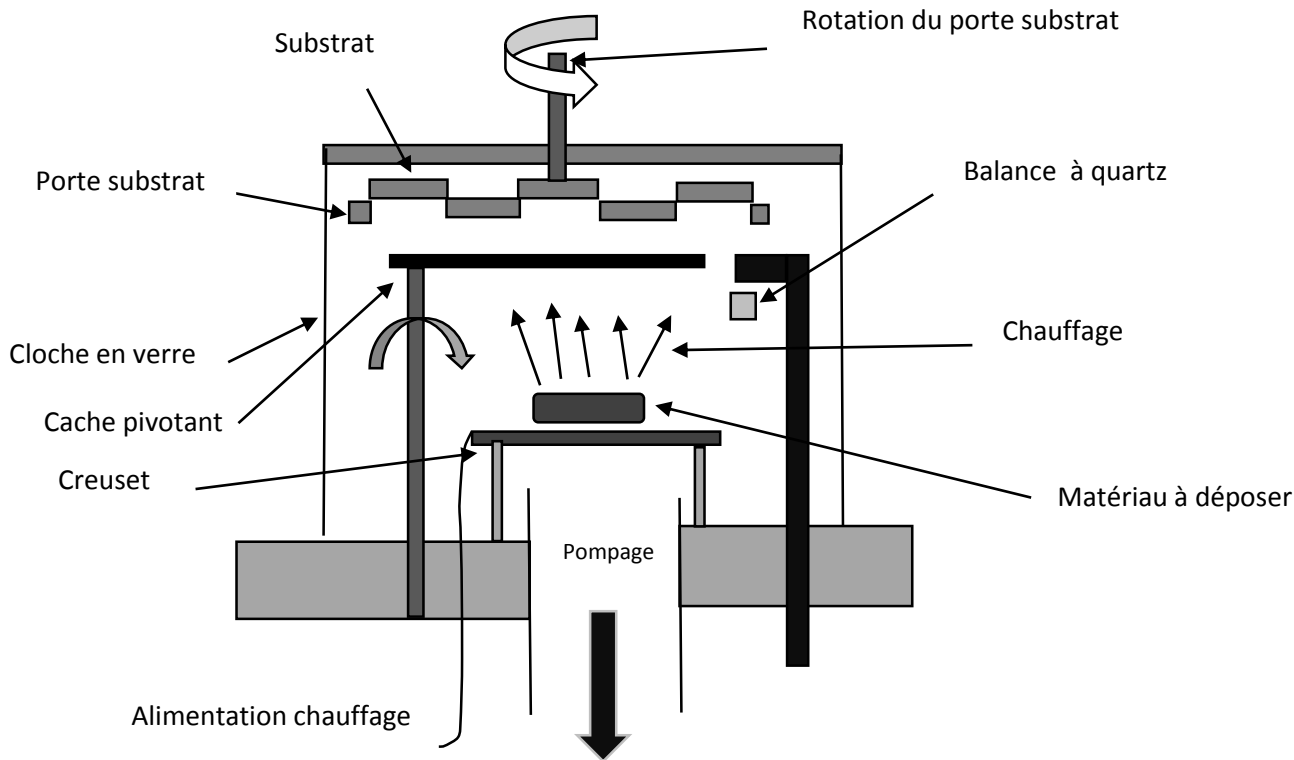


Figure III.6 : Principe de l'évaporation thermique

Donc, cette installation est principalement conçue autour d'une chambre portée sous un vide secondaire dans laquelle sont placés le substrat et le creuset ou la nacelle métallique (Mo, W, Ta, etc.) dans lequel on met le matériau à déposer. Le chauffage du creuset est assuré par effet Joule par une circulation d'un courant de l'ordre de 60A. Le chauffage du matériau est contrôlé par un thermocouple. La chambre d'évaporation est mise sous un vide secondaire par une pompe afin de prévenir de toutes contaminations des couches ou de leur éventuelle oxydation par l'oxygène résiduel, d'une part, et de donner une propagation rectiligne des atomes évaporés qui vont se condenser sur le substrat, d'autre part. Enfin il convient de s'assurer qu'aucune réaction chimique indésirable ne se produise entre le matériau évaporé et l'atmosphère résiduelle.

La pression dans l'espace d'évaporation doit être assez basse pour que le libre parcours moyen des atomes évaporés soit supérieur ou égal à la distance qui sépare le substrat du creuset. Le contrôle de la pression est important afin d'éviter des collisions multiples entre les atomes et/ou molécules du milieu ambiant (N_2 , H_2O , CO_2 ,... etc.) et les atomes évaporés qui ont pour conséquence une perte rapide des énergies initiales des atomes évaporés par collisions multiples avant même d'arriver sur le substrat. Le contrôle de la vitesse du dépôt du cuivre peut jouer un rôle important dans la structuration de dépôt et de son épaisseur, se fait à l'aide d'une microbalance à quartz. La disposition de particules déposées sur le substrat dépend principalement de la température du substrat et de la géométrie d'emplacement substrat-creuset. On sait que l'homogénéité des couches déposées dépend de la température du substrat, de la vitesse de dépôts et du temps de dépôts. C'est pour cela qu'on doit faire attention à la température de dépôt qui peut augmenter légèrement pendant l'évaporation et de la vitesse de dépôt qui contrôle l'énergie cinétique des atomes et par la suite leurs impacts avec le substrat. Une fois l'évaporation terminée le retour à la température ambiante se fait lentement pour éviter les chocs thermiques.

En plus de tout ce qui a été dit pour obtenir une couche homogène, on doit veiller à une bonne adhésion de la couche qui nécessite une propreté acceptable de la surface du substrat. Cette dernière est obtenue par :

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

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

Dans ce travail, la préparation des couches minces des oxydes de cuivre s'est effectuée en deux étapes :

III.3.1 Elaboration de couches de cuivre par évaporation sous vide par effet de Joule :

Le cuivre 99.99% sous forme de couches minces a été déposé sur des substrats en verre (lames de microscope optique) par la méthode la plus connue et la plus simple l'évaporation thermique sous vide par effet de Joule. On a utilisé successivement une pompe rotative (pompe primaire) et une pompe à diffusion (pompe secondaire). On a pu arriver à une pression de

déposition à vide 10^{-5} torrs. Puisque la présence de n'importe quelle impureté ou de l'oxygène dans l'autoclave conduirait, comme dans notre cas, à la formation d'oxydes de cuivre ce qui empêcherait la formation de la couche mince de cuivre pur. Par effet joule, le creuset en Tungstène dans lequel on a mis le métal (le cuivre) s'est chauffé jusqu'à atteindre la température de fusion de l'ordre de 1084°C du cuivre. Dans ce cas les atomes de cuivre se condensent sur le substrat situé à 10 cm du creuset. Notons, le dépôt est effectué sur une seule lame de verre qui est ensuite découpée par une pointe de diamant de sorte qu'on aura à notre disposition plusieurs échantillons identiques et de différentes dimensions.

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

III.3.2 Oxydation thermique

Dans notre travail, on a utilisé l'oxydation thermique sous l'air atmosphérique après avoir préparé des couches minces de cuivre sur des substrats en verre (lames du microscope optique). L'oxydation thermique est un procédé qui utilise l'énergie thermique pour chauffer les couches minces obtenues par évaporation comme étant une voie pour produire les oxydes métalliques, en particulier des couches minces semi-conductrices des oxydes de cuivre. Cette technique d'élaboration a été utilisée par succès auparavant pour préparer de l'oxyde de cuivre [6]. Il a également été utilisé pour préparer d'autres oxydes métalliques tels que SnO_2 [7] et ZnO [8]. Notre choix de ce procédé d'oxydation thermique se justifie par sa simplicité de réalisation ainsi que son faible coût. En effet, la croissance de tout oxyde métallique a lieu quel que soit la forme du métal (plaque, fil...). En thermodynamique, tous les métaux ont une tendance à s'oxyder. Ce processus d'oxydation est influencé ; généralement ; par différents facteurs, parmi ces facteurs, on peut citer :

- La température [9]
- La pression partielle de l'oxygène [10]
- La durée de recuit.

Il a été démontré que la vitesse d'oxydation augmentait avec l'augmentation de la température [11]. Aucun effet de la pression d'oxygène sur le taux d'oxydation lorsque la pression est supérieure au potentiel d'équilibre du système $\text{Cu} - \text{CuO}$ [11]. Selon la littérature la diffusion du cuivre à travers le film d'oxyde suit une loi logarithmique à des températures comprises entre 300 et 500°C et une loi parabolique à des températures

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

comprises entre 600 et 1 000 ° C [12]. Le processus d'oxydation des couches minces de cuivre influence les propriétés électriques [13], les propriétés structurales et morphologiques [13] et les propriétés optiques [14], [15].

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

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

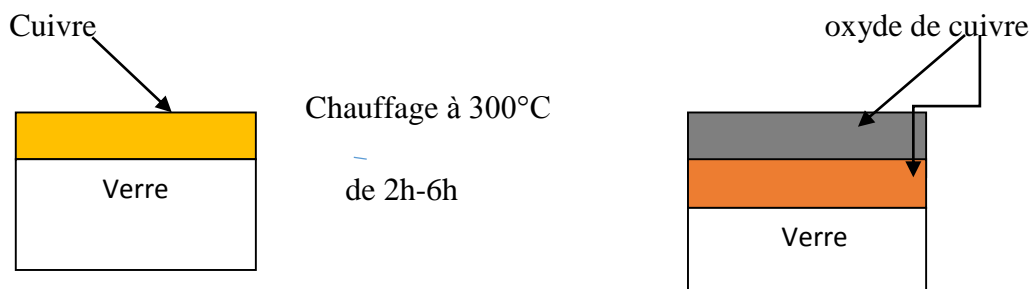


Figure III.7 Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur verre

III. 4 Méthodes de caractérisation

III.4.1 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayon X est un cas particulier de la diffusion élastique qui est dû à un phénomène d'absorption ou d'émission des ondes électromagnétiques (R X). Les rayons X ont une forme de rayonnement électromagnétique identique à celle de la lumière et se déplacent dans le vide à la vitesse de la lumière. Un rayonnement (ou une onde) électromagnétique consiste en la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires. Les deux champs oscillent en phase et sont eux-mêmes perpendiculaires à la direction de propagation. En général, un rayonnement électromagnétique est constitué par la superposition de rayonnements de fréquences différentes. On appelle spectre du rayonnement, la distribution de l'intensité du rayonnement en fonction de la fréquence, de la longueur d'onde ou de l'énergie

Les rayons X sont produits par deux mécanismes distincts :

- Les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental.
- Le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, on constate une diminution progressive de son intensité. Cette diminution du nombre de photons est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Dans un tel processus, l'énergie perdue se retrouve sous deux formes : une partie E_A est absorbée par le milieu, et une partie E_D est diffusée et sort de la matière dans une direction différente de la direction du faisceau initial.

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux. La structure régulière d'un cristal diffractera donc un faisceau de rayons X de la même manière que les fentes équidistantes d'un réseau diffractent la lumière. La diffraction par rayons X est un procédé très puissant pour déterminer la structure d'un cristal et la distance interatomique (cristallographie). Les atomes ou les molécules d'un cristal appartiennent à des familles de plans parallèles. Chaque ensemble de plans parallèles se

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

caractérisé par une distance entre les plans. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques tombant sur le cristal sera diffracté dans toutes les directions par chaque atome. Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, c'est à-dire si les différences des chemins parcourus sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde.

On peut montrer que tout se passe comme si le faisceau de rayons X était réfléchi partiellement par chaque plan d'une famille (comme pour la réflexion de la lumière, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence), avec la condition supplémentaire que les faisceaux réfléchis par les plans parallèles doivent tous être en phase. Ceci n'est réalisé que dans certaines directions privilégiées dépendant de la distance d et de la longueur d'onde λ des rayons X (Figure III.8).

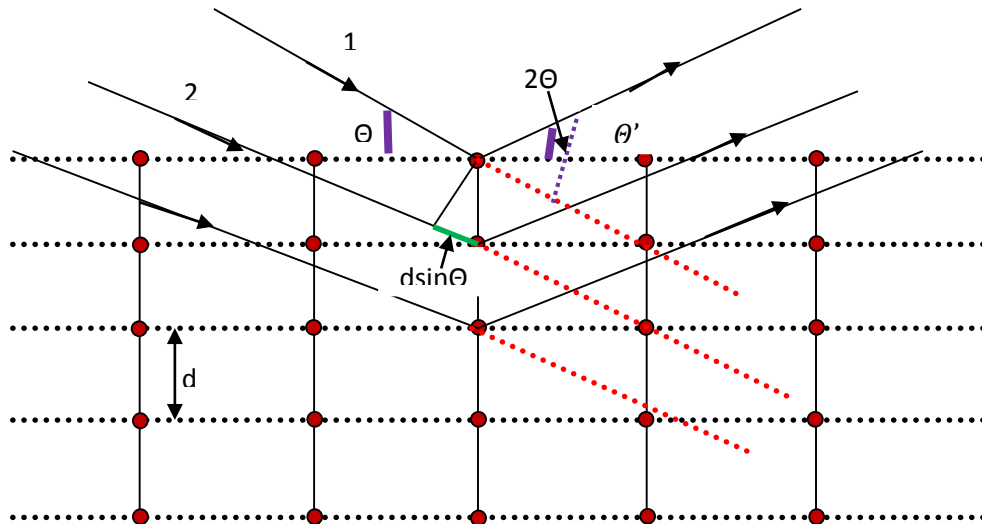


Figure III.8 : Diffraction de rayons X par un réseau cristallin.

Ainsi, selon la figure, il y aura une interférence constructive dans la direction donnée par l'angle θ si la différence δ entre les parcours des rayons 1 et 2 est égale à un nombre entier n de longueur d'onde λ . Il ressort de la figure que $\delta = 2d \sin \theta$; d'où la loi de Bragg s'écrit par [16,17] :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

III.1

Avec :

n : entier positif.

d : la distance inter réticulaire entre deux plans $(h k l)$;

θ est l'angle d'incidence mesuré à partir du plan de réflexion plutôt qu'à partir de la normale de ce plan est égale à la moitié de l'angle de déviation du faisceau incident.

λ : Longueur d'onde monochromatique des RX incidents.

Connaissant λ , il est possible de déterminer d par la mesure de l'angle θ

La famille de plans atomiques séparés par la distance d diffracte le faisceau dans la direction Θ' si cet angle satisfait la loi de Bragg.

Le phénomène de diffraction par les cristaux a été expliqué par William Lawrence Bragg depuis 1913 [16, 17]. Pour un matériau cristallin qui se caractérise par la périodicité de l'arrangement atomique due à un empilement de plans réticulaires identiques séparés d'une distance d_{hkl} , et pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, ils observèrent des pics intenses des rayonnements diffractés ; appelés pics de Bragg. La loi de Bragg explique le phénomène de diffraction des RX par un cristal qui appartient au réseau de Bravais.

L'analyse soignée de diffractogramme obtenue à l'aide des fiches standards JCPDS permet d'accéder à des différentes caractéristiques :

- les positions des raies donnent l'identification et le motif de la structure cristalline.
- la forme des pics montre l'existence des défauts structurales, en plus des informations sur la taille des grains dans ce matériau étudié.

En réalité la structure du crystal contient des domaines cohérents qui se caractérisent par l'existence de défauts linéaires ou plans dites cristallites. La diffraction des rayons X peut nous renseigner sur la nature cristalline du matériau (les phases et les contraintes) existant. Une fois que le composé est identifié, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (D) à partir de la largeur à mihauteur β (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ par l'application de la relation classique de Scherrer [18, 17] :

$$D = \frac{\frac{180}{\pi} 0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cos \theta}$$

III.2

Où: FWHM : la largeur à mihauteur du pic,

θ angle de diffraction de Bragg,

λ longueur d'onde correspondant au $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ du cuivre

Nos films (oxydes de cuivre) ont été caractérisés par la diffraction X. L'identification de phase et la structure des films ont été réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD). Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advanced avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ et un détecteur Sol-X à dispersion d'énergie. L'acquisition des motifs a été effectuée dans la géométrie symétrique θ - 2θ comprise entre 20 et 80° .

Dans cette étude, la détermination de la distance interréticulaire d_{hkl} et les paramètres de la maille d'oxyde de cuivre II (CuO) sont effectués au moyen de la relation de Bragg. En effet la relation reliant entre la distance d et les paramètres de la structure monoclinique de CuO ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma \neq \beta$) étudié est donnée par la relation [19] :

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

tels que :

$a \neq b \neq c$ sont les paramètres de la maille monoclinique du CuO

$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

h, k, l : indices de Miller

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a , b et c avec les valeurs théoriques dans la fiche JCPDS No. N°45-0937 donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

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

$$V_{\text{CuO}} = abc \sin \beta \quad \text{III.4}$$

Le taux de texturation des couches élaborées $R_{\text{I(hkl)}}$ est défini, comme le rapport de l'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX. Ainsi la détermination de l'orientation préférentielle de nos couches est définie à partir de la formule de Harris [20] :

$$P(hikili) = \frac{I(hikili)}{I_0(hikili)} \frac{1}{n} \left(\sum \frac{I(hikili)}{I_0(hikili)} \right)^{-1} \quad \text{III.5}$$

Où :

I_0 : l'intensité standard

I : l'intensité observée dans le plan ($h_i k_i l_i$)

n : le nombre de pics

Si :

$p < 1$ marque de grain correspond à l'orientation

$p = 1$ correspond à une orientation aléatoire

$p > 1$ indique à une orientation préférentielle dans le plan i

La détermination des niveaux de contraintes par la diffraction des rayons X est fondée sur le déplacement des pics de diffraction, sur la variation de la distance interarticulaire de la famille de plans considérés sous l'influence de la contrainte qui induit un décalage des position 2θ [21, 22]. Une des méthodes utilisées pour atteindre ce but porte le nom « méthode $\sin^2\Psi$ » et s'effectue expérimentalement à l'aide de :

- diffraction X conventionnelle.
- diffraction sur rayonnement Synchrotron : qu'elle est utilisée pour réaliser les mesures in situ de contraintes de croissance et également les contraintes résiduelles pendant l'oxydation isotherme et après refroidissement comme dans le cas des oxydes de Chrome [23].

III.4.2 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman, où l'effet Raman a été découvert en 1928 par le physicien indien sir Chandrasekhar Venkata Raman et son étudiant Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan [24]. Elle repose sur l'effet de diffusion de la lumière [25].

La spectroscopie Raman est une technique qui permet l'identification des phases en présence à l'échelle du micron, la caractérisation de la nature des liaisons chimiques et de la structure cristalline et en même temps la détermination des niveaux de contraintes résiduelles présents dans la structure formée après l'oxydation. Le couplage du dispositif Raman avec le microscope optique a conduit à une amélioration performante pour réaliser les études des

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

propriétés mécaniques des matériaux solides [26]. Cette technique est non destructive ainsi qu'elle possède une très bonne résolution spatiale et elle est très rapide à mise en œuvre.

Le principe de la spectroscopie Raman est fondé sur l'interaction rayonnement –matière. Quand on soumet un échantillon à un faisceau lumineux électromagnétique et monochromatique comme le Laser, la majeure partie du faisceau incident est transmise mais une petite partie de la lumière est diffusée ; il y a un changement de direction de propagation qui n'obéit pas aux lois de l'optique géométrique (figure III.9).

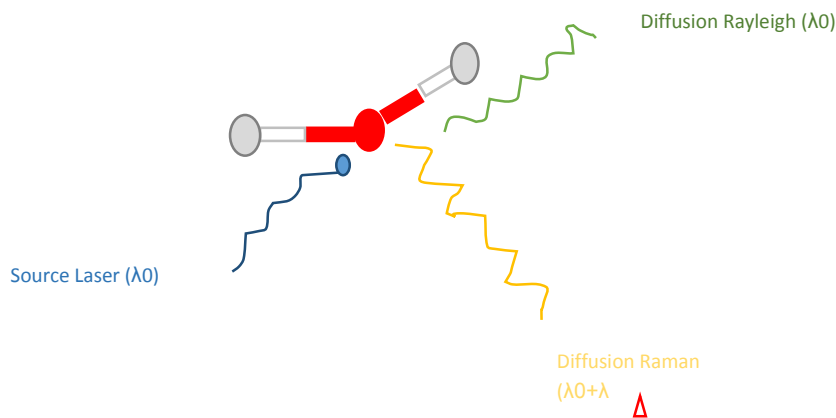


Figure III.9 Diffusion élastique et inélastique

Le processus de diffusion de la lumière produit des transitions vibrationnelles et rotationnelles au niveau de la molécule du réseau cristallin. Alors, le photon interagit avec les vibrations des atomes de la matière (phonons). Ce phénomène permet aux molécules de passer d'un niveau fondamental d'énergie à un niveau transitoire d'énergie plus élevée. Ceci est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle pour identifier la composition chimique de substance et de la quantifier. Elle a la possibilité de réaliser les mesures à distance.

Il existe plusieurs types de spectroscopie et qu'ils se distinguent par la nature de l'interaction entre le photon incident et l'électron de la molécule. Nous nous intéressons seulement à deux types : la diffusion élastique et inélastique. La désexcitation des molécules du matériau étudié peut se faire à partir des trois modes représentés dans le diagramme de la figure suivante (figure III.10) :

- Diffusion élastique dite la diffusion de RAYLEIGH : il provient si l'onde diffusée est de la même longueur que l'onde incidente. C'est -à- dire tous les molécules excitées reviennent à l'état fondamental.
- Diffusion inélastique dite diffusion Raman, si l'onde diffusée fait varier son énergie, on a donc un changement de fréquence (d'énergie). Les molécules émettent des rayons mais leurs énergies sont différentes de l'énergie du photon incident. L'effet Raman du premier ordre suit les règles de sélection et on constate deux types :
 - Diffusion Raman Stokes (du nom du physicien G. Stokes, 1819-1903) : la majorité des photons qui peuvent être émis avec une énergie plus faible (avec une longueur d'onde plus grande) que l'énergie des photons incidents. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 à l'état excité E_1 .
 - Diffusion Raman anti Stokes : dans ce type, la minorité des photons diffusés peuvent au contraire avoir une énergie plus élevée (longueur d'onde plus faible) que les photons incidents car ces derniers ont entraîné une très importante excitation-déexcitation de certains électrons contribués dans des liaisons moléculaires ou cristallines. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 .

Les émissions observées reflètent les polarisations induites par l'excitation d'un faisceau électromagnétique. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par la suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

Le spectre Raman obtenu est le résultat de l'intensité détectée dans le faisceau diffusé. L'abscisse utilisée pour ces spectres n'est pas la longueur d'onde mais c'est le « déplacement Raman » mesuré par cm^{-1} . Ce déplacement définit par la diminution du nombre d'onde par rapport à celui du faisceau initial ; c'est -à-dire la différence entre le faisceau initial et le rayon diffusé. L'analyse à partir de la diffusion Raman confirme les résultats de l'analyse de diffraction X et de la spectroscopie infrarouge, elles sont très complémentaires.

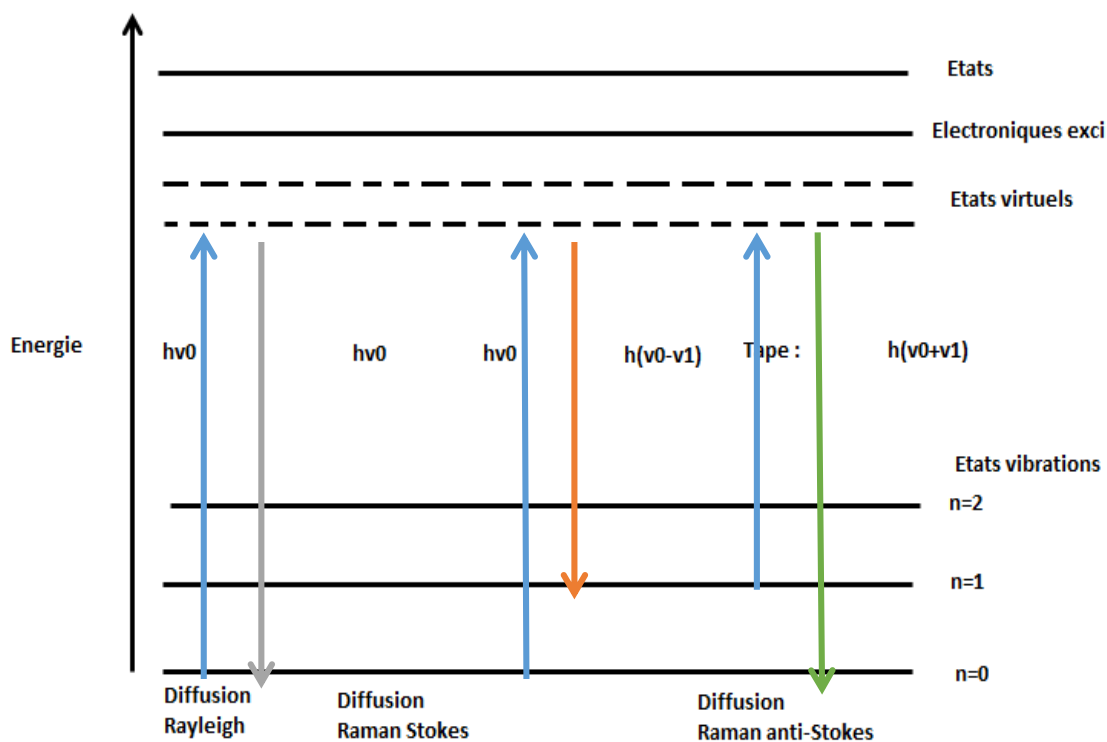


Figure III.10 Raies présentant la diffusion Rayleigh et Raman

De plus on remarque que l'intensité des raies Stokes détectées vers les plus basses fréquences, et sont toujours supérieures à celle des raies anti Stokes. La gamme de déplacement Raman considérée était variable, généralement de 200 à 3000 cm^{-1} , bien que la partie intéressante soit celle avant 1000 cm^{-1} . Le faisceau initial est en réalité un rayon laser produit par un laser à ions Ar^+ permettant d'utiliser au choix une longueur d'onde de 514 nm (vert) ou 488 nm (bleu). Initialement, le rayon vert était le plus utilisé, mais il a été, par la suite, remplacé par le rayon bleu qui s'est avéré mieux pour faire ressortir les pics de Cu_2O . Le rayon laser est envoyé sur l'échantillon et frappe une zone dont le diamètre est de l'ordre du micromètre.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier les phases d'oxyde de cuivre présentes dans les films oxydés. Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Raman scientifique Horiba avec une excitation à 473 nm . Le temps d'exposition était de 20 secondes et la plage de fréquences était comprise entre 200 et 700 cm^{-1} .

III.4.3 Spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge est une méthode très active, elle sert à identifier les caractéristiques du matériau étudié. Elle est dans son principe semblable à la spectroscopie UV-visible (figure III.11).

Si on expose un matériau au rayonnement électromagnétique s'étalant entre les bornes d'intervalle $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$; il est possible que la molécule absorbe cette énergie qui provient de cette irradiation. Les liaisons covalentes donc entre les atomes peuvent vibrer de plusieurs modes ; chaque mode de vibration correspond à une fréquence particulière donc à une énergie particulière [27]. La valeur de cette fréquence dépend de la nature de la liaison de l'atome à analyser.

Le spectre infrarouge permet de repérer les liaisons chimiques existantes dans le matériau. Il représente l'évolution de la transmittance T (qui s'exprime en %) en fonction du nombre d'onde ν en cm^{-1} qui est proportionnel à l'énergie selon la relation :

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad \text{III.6}$$

Le rayonnement infrarouge absorbé par l'échantillon influe sur les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [27].

Lorsque l'énergie du rayonnement infrarouge est au voisinage de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber ce rayonnement lorsque les vibrations des liaisons chimiques entrent en résonance avec le rayonnement infrarouge. Donc l'absorption aura lieu si les vibrations des liaisons chimiques de l'échantillon ont la même énergie. Et ensuite, on remarque une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

On distingue deux zones principales dans un spectre infrarouge à transformée de Fourier :

- ν compris entre $(400 - 1400 \text{ cm}^{-1})$ c'est la zone dite empreinte digitale de la molécule ; elle est exploitée si le cas de la comparaison avec un spectre référence pour identifier la molécule.
- entre $(1400 - 4000 \text{ cm}^{-1})$ les pics existants vers le bas de largeur et d'intensité différentes ; permettent de définir l'existence de certains type de liaisons et en déduire la nature des groupes des caractéristiques à l'aide des tables de données [28-30]. C'est le cas, par exemple, de l'oxyde de cuivre synthétisé par méthode sol- gel.

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche p .

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) FTIR de type : Thermo scientific Nicolet iS10.

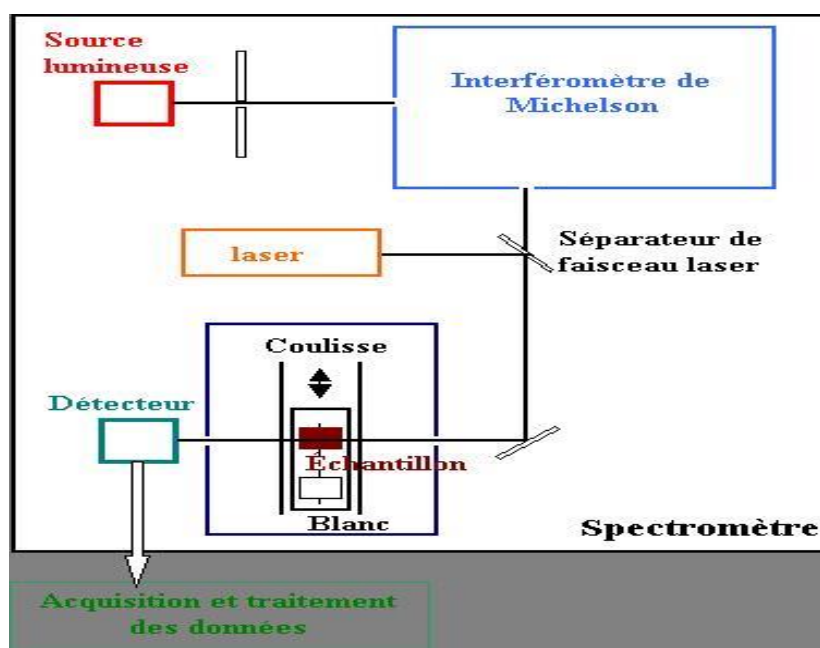


Figure III.11 Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier

III.4.4 Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) est un nouveau type de microscope apparu dans les années 80 du vingtième siècle par les chercheurs Gerd Binnig, Calvin Quater et Christoph Gerber [31]. Elle a été développée après le microscope à effet tunnel (STM)

C'est une technique à sonde locale à très haute résolution à l'échelle nanométrique permettant de visualiser la topographie, ce qui signifie le balayage point par point de toute la

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

surface de l'échantillon à analyser. Elle est basée essentiellement sur la mesure des interactions attractives ou répulsives existantes entre les atomes surfaciques d'un échantillon et la pointe. Cette pointe est très fine et généralement fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) flexible de taille de dizaines de nanomètres ou même moins ; c'est-à-dire la force interatomique exercée est de l'ordre de nanonewton de type Van der Waals, électrostatique et de friction (comme illustré par la figure III.12). Habituellement, en utilisant un faisceau laser monochromatique qui se réfléchit sur la face arrière d'un cantilever sur la surface de l'échantillon, et par le déplacement de la pointe par rapport à la surface et en maintenant cette force d'interaction à une valeur fixée avec de l'ajustement de la hauteur pour garder une déviation constante du rayon laser, dans ce cas, on peut construire une image topographique de cette surface à l'échelle atomique [32].

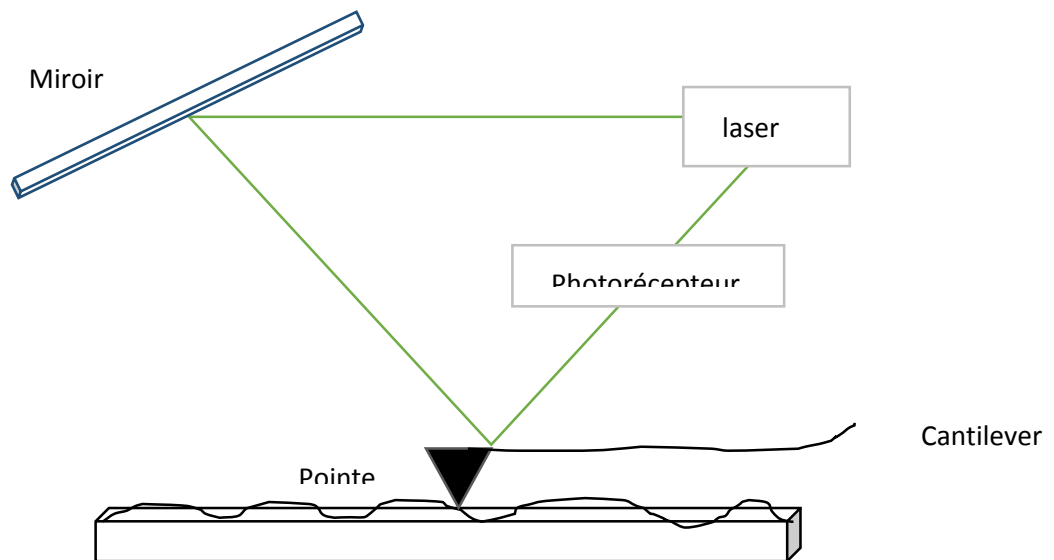


Figure III.12 Principe de la microscopie à force atomique

La spectroscopie à force atomique (AFM) se compose essentiellement des composants importants constructifs suivants :

- Le scanner : Il se réalise d'un tube piézoélectrique, en céramique. Il permet le déplacement du levier sur la surface d'échantillon et le contrôle de la distance pointe-échantillon. La position et la vitesse de balayage du scanner sont produites par un générateur de signal.
- Détecteur : sert à détecter le déplacement et les déviations et, donc, mesurer les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ce qui signifie que les capteurs

des forces doivent être capables de détecter ces légers mouvements du cantilever.

Pour avoir accès à la morphologie des surfaces et à la microstructure de nos couches d'oxydes de cuivre, on a effectué l'analyse à l'échelle des grains en utilisant le mode sans contact « tapping » par un AFM type AFM-100, A.P.E. Research à l'université d'Oum Bouaghi illustré par l'image ci- dessous (Figure III.13).



Figure III.13 Image de l'instrument de l'AFM

Il existe trois modes opératoires de l'AFM :

- Mode contact : la plus simple opération, où la pointe est déplacée en contact avec la surface de l'échantillon et la déviation du cantilever est mesurée. Ce mode utilise les forces répulsives, la pointe appuie légèrement sur la surface, donc elle est repoussée par l'effet de principe de Pauli. Ce mode sert à mesurer la topographie de l'échantillon.
- Mode sans contact ou intermittent (tapping) : moins invasif, il informe sur les forces à longue portée entre l'échantillon et la pointe. le levier vibre avec une

certaine amplitude et à sa propre fréquence est de l'ordre 50 -100 KHZ, permettant d'obtenir des informations sur l'échantillon à analyser, notamment, sa hauteur locale.

- Mode non contact : exploite les forces attractives très faibles. Ce mode est peu utilisé en pratique vue la difficulté de la mesure de ces forces.

III.4.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (scanning electron microscopy (SEM)) est une technique très répandue dans la communauté scientifique qui permet d'étudier la morphologie surfacique de l'échantillon analysé. Elle est très intéressante à cause de sa haute résolution de l'ordre de quelques nanomètres en le comparant avec le microscope optique. Son principe est basé, généralement, sur l'analyse des électrons émis par le matériau soumis à une irradiation par un faisceau d'électrons incident balayant la surface de l'échantillon. De ce fait, le microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (voir figure III.14) :

- d'un canon à électron,
- des bobines qui comportent des lentilles électromagnétiques,
- une chambre contenant l'échantillon à caractériser.
- des détecteurs d'électrons.

On envoie un faisceau d'électrons très fin connu par un faisceau d'électrons primaires focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV), sur la surface de l'échantillon à caractériser. Ce faisceau se converge en un point de convergence à l'aide des lentilles existantes, puis un balayage le long de la surface.

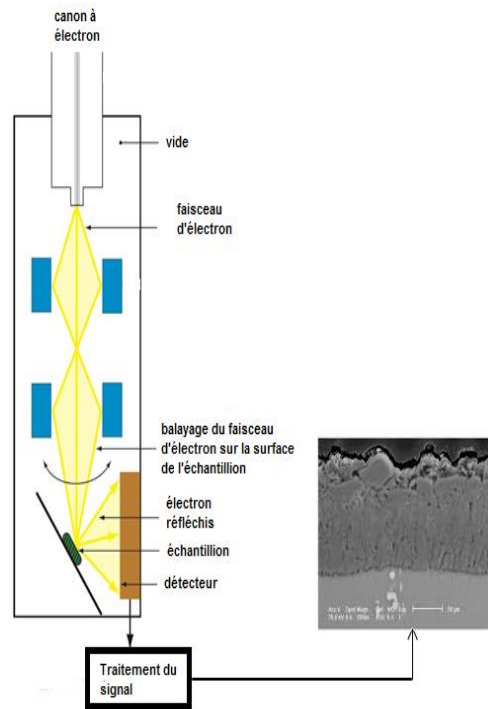


Figure III.14 Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage

L'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charges concernant les échantillons isolants... L'interaction des électrons avec les atomes de la surface de la couche à une profondeur précise peut entraîner une excitation des couches électroniques supérieures et générer donc trois modes d'émissions principales (figure III.15) collectées par les détecteurs spécifiques dites : les électrons secondaires (SE), les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

- les électrons secondaires : dues aux interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique et permettent d'obtenir une image de contraste de topographie de résolution (6 nm -10 nm).

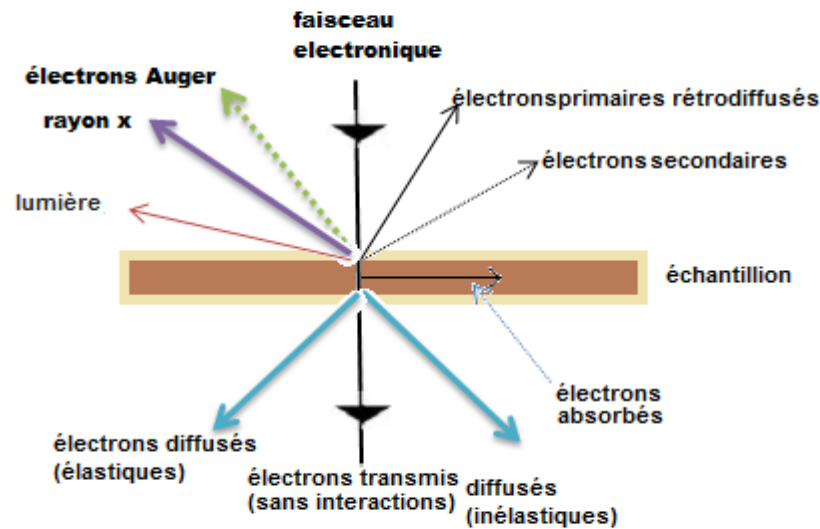


Figure III.15 : Interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [34]

Lors de l'analyse, une cartographie affiche sur un écran la quantité des particules en chaque point de la surface de l'échantillon.

- les électrons rétrodiffusés (BSE, Back Scattering Electron) : proviennent des interactions élastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image topographique contrastée à l'échelle atomique ou une image qui présente des informations sur la composition chimique (contraste en fonction du numéro atomique moyen) et peuvent aussi observé l'homogénéité chimique de l'échantillon.
- Emission de rayon X : l'interaction d'un faisceau électronique énergétique avec les couches profondes des atomes de l'échantillon étudié produit une ionisation des atomes. Cette excitation produit à son tour les rayons X. l'analyse de ces rayon permet d'obtenir des informations qualitatives (composition chimique) et quantitatives (concentration des éléments existants).
 - Emission d'électron Auger : l'interaction entre le faisceau électronique avec certains matériaux (semi-conducteurs) produit des photons (ultraviolet, visible). Le spectre obtenu dépend de la pureté du matériau étudié.

Il existe une préparation spécifique des échantillons non conducteurs pour l'analyse au microscope électronique à balayage. A cause de l'accumulation des charges qui génèrent des défauts à la surface des échantillons, et qui déforme donc le faisceau électronique entraînant à l'élévation de la température au point d'irradiation et l'observation de la surface à l'aide du MEB devient très difficile. Pour cela, Il est indispensable de procéder à une métallisation de la surface par un scotch carbonique pour permettre d'augmenter la qualité d'image.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, on a utilisé un appareillage d'un microscope électronique à balayage de type de model TESCAN VEGA3. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition au niveau du laboratoire LEPCM de l'université de Batna 1.

III. 4.6 Profilometre

Dans notre travail, l'épaisseur des films élaborés est mesurée expérimentalement à l'aide d'un profilometre de type Klaten cor D500 au niveau des laboratoires de l'unité de recherche des matériaux émergents (URME) à l'université de Sétif1. Cet équipement permet de déterminer les variations de la hauteur de la couche. L'échantillon est placé sur un porte objet très sensible et en contact avec une pointe de diamant à la surface de la couche. L'échantillon se déplace sur un plateau mobile et la pointe se déplace en ligne droite sur la surface à analyser, à partir d'une partie vierge vers le dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré et nous renseigne sur la topographie de la surface étudiée.

Cette épaisseur est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie du dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge. Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons créé une marche physique après avoir fixé la distance à parcourir L , la vitesse de balayage et la force d'appui de la pointe, les déplacements sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. L'appareil fait calculer l'épaisseur moyenne automatiquement. L'analyse des mesures permet de déterminer la hauteur d'une «marche» (figure III.16).

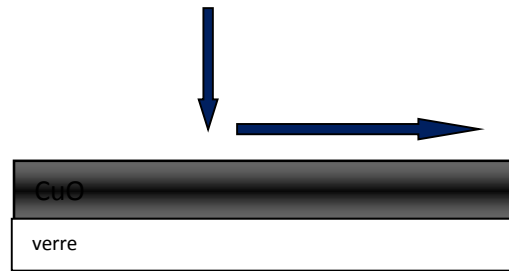


Figure III.16 Principe du Profilometre

III.4.7 Mesure à quatre pointes :

L'évaluation des propriétés électriques a été faite au niveau du labo LRPCSI à l'université de Skikda à l'aide du système quatre pointes. C'est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistivité d'un semi-conducteur. Lors de la mesure, les 4 pointes sont mises en contact et appuient sur la surface de la couche de l'échantillon (figure III.17). Les deux paires d'électrodes alignées régulièrement espacées, car cet espacement est un paramètre très important qui influe sur la circulation du courant dans l'échantillon [34]. On envoie un courant d'un générateur entre les deux points extérieurs, les deux autres points mesurent la tension V . Alors, il est possible d'obtenir R_s (sheet Resistance) connaissant ces deux paramètres I et V en appliquant le modèle bidimensionnel de la conduction donné par la relation qui lie la résistivité à l'intensité et à la tension dépendant de la géométrie du système

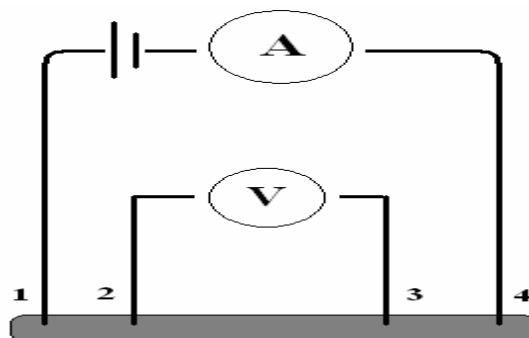


Figure III.17 Schéma d'une mesure 4 points.

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

Dans le cas général, la résistivité peut être calculée à l'aide de l'expression suivante [35] :

$$R_s = F \cdot (V/I) \quad \text{III.7}$$

F : le facteur de correction expérimental donné par :

$$F = \pi / \ln 2 \quad \text{III.8}$$

Connaissant R_s et l'épaisseur de la couche, on peut déduire la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche par l'équation :

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R_s(\Omega) \cdot d(\text{nm}) \cdot 10^{-7} \quad \text{III.9}$$

Telle que : d est l'épaisseur de la couche mince.

En outre on peut calculer la conductivité σ ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot n \cdot \nu \cdot \mu \quad \text{III.10}$$

où :

q est la charge électrique élémentaire.

μ : la mobilité ;

n : la densité des porteurs de charge

La conductivité électrique σ est un paramètre très important d'un semi-conducteur car elle permet d'évaluer la concentration des porteurs de charge et leur mobilité. La détermination de la résistivité de nos couches a été effectuée au sein de notre laboratoire LRPCSI à l'aide d'une sonde Jandel à quatre points connectée à un source-mètre Keithley 2400.

III.4.8 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse structurale basée sur l'étude de l'interaction des radiations électromagnétiques. C'est une méthode non destructive utilisée afin d'identifier les propriétés optiques des matériaux.

Chapitre III Procédés de Synthèse et de Caractérisation

La spectroscopie UV-V consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux continus monochromatiques de longueur d'onde λ dans la gamme 200-800 nm, provenant d'une lampe incandescence (située au foyer d'une lentille convergente) sur l'échantillon et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi (Figure III.18).

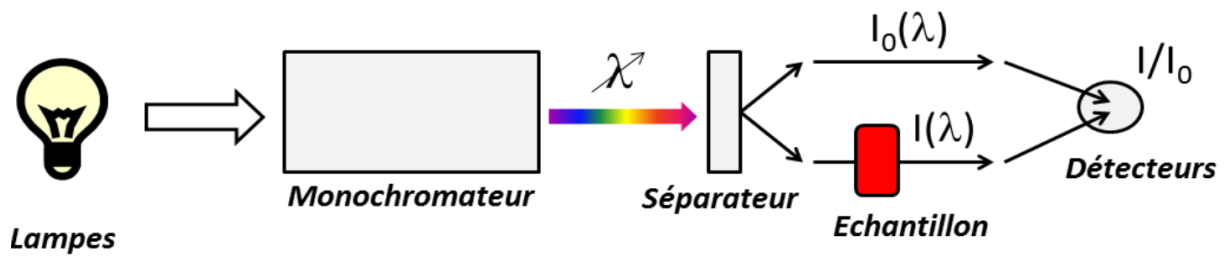


Figure III.18 Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible-NiR [33]

Théoriquement, la spectroscopie UV-V permet d'accéder à certaines propriétés physiques des couches étudiées comme l'épaisseur, la largeur de bande interdite (gap optique) ainsi que l'indice de réfraction.

Comme, on peut réaliser le calcul du coefficient d'absorption α (s'exprimant en cm^{-1}) à partir de la loi de Bér-Lambert [31,32] selon la formule suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{III.11}$$

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{T}{(1-R)^2} \quad \text{III.12}$$

Où : I : l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x (x est l'épaisseur).

I_0 : l'intensité lumineuse incidente.

R : le coefficient de réflexion en %.

T : coefficient de transmission en %.

Dans cette étude, notre matériau est un semi-conducteur transparent, la réflectance sera négligée, alors, le coefficient d'absorption suit la relation [36] :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{III.13}$$

Selon la théorie d'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valences et de conduction sont de forme parabolique et par l'application de la relation de Tauc qui relie l'énergie interdite E_g au coefficient d'absorption α dans le cas d'une transition électronique [37,38] :

$$(\alpha h \nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{III.14}$$

Où :

A : paramètre dépend de la nature du matériau ;

h : la constante de Planck ;

$h\nu$: énergie photonique incidente ; exprimée par hc/λ ;

E_g : le gap optique correspond à la transition qui traduit une forte absorption aux longueurs d'onde inférieure à une valeur maximale $\lambda_g = 1240/E_g$;

n : valeur définissant le type de transition électronique. Ses valeurs sont $1/2$, $3/2$, 2 et 3 qui représente respectivement une transition avec autorisation directe, interdiction directe, autorisation indirecte et interdiction indirecte.

Dans notre étude, nous avons considéré la transition électronique directe du matériau étudié (oxyde de cuivre) où n prend la valeur $1/2$. Et selon la littérature, le CuO présente une transition inter-bande directe ce qui nous permet de noter la relation de Tauc par:

$$\alpha E = A (E - E_g)^{1/2} \quad \text{III.15}$$

L'extrapolation de la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour $(\alpha h\nu)=0$, nous donne la valeur du gap optique direct du matériau étudié.

Les analyses optiques de nos échantillons ont été obtenues au sein de notre laboratoire LRPCSI à l'aide d'un spectrophotomètre UV-V de type SHIMADZU UV-1700.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la démarche expérimentale suivie le long de notre travail, pour élaborer des couches minces de cuivre sur verre par évaporation à effet Joule. Par la suite, une description des principes de manipulation des différents procédés de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique ont été présentés.

Dans le chapitre suivant, on procède à la présentation des résultats expérimentaux ainsi que leurs analyses et leurs discussions.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] L. Pawlowski, presses polytechnique set Universitaires romandes (2003).
- [2] H. Seferdjela, Thèse de doctorat, Université 20 aout 1955 Skikda (2015).
- [3] N.M. Shah, C.J. Panchal, V.A. Kheraj, J.R. Ray, M.S. Desai, *Solar Energy* 83 (2009) 753–760.
- [4] Kasim Uthman Isah, Muhammad Bakeko M, Umar Ahmadu. *IOSR journal of Applied Physics* e-ISSN: 2278-4861. V3 Issue2 2013 pp 61-66
- [5] Hamd Wael, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [6] N. Ozer, F. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 30 (1) (1993) 13-26.
- [7] A. Kabir, D. Boulainine, I. Bouanane, G. Schmerber, B. Boudjema, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 2481.
- [8] A. Kabir, I. Bouanane, D. Boulainine, S. Zerkout, G. Schmerber, et B. Boudjema, *Silicon*, vol. 11, n° 2, (2019), 837-842.
- [9] G. Zhou, J.C. Yang, *Appl. Surf. Sci.* 222 (2004) 357.
- [10] C.L. Chu, Hc Lu, CY Lo, Cy Lai, YH Wang, *Physica B: Condensed Matter*, 2009.
- [11] Jei-Pil Wang and W. D. Cho *ISIJ International*, Vol. 49 (2009).
- [12] G. Plascencia, T. Utigard, *Yazawa Int. Symp. On Metal. Mater. Proc.TMS*, (2003), 359. Warrendale, PA.
- [13] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 51 (1998) 305.
- [14] H. Derin, K. Kantarli, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 391.
- [15] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barqunha, L. Pereira, N. Franco, E. Ives, R. Martins, E. Fortunato, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3949.
- [16] Charles Kittel, 8^e édition, (2007).
- [17] Neil W.Ashcroft et N. David Mermin, *EDP science*, (2002).
- [18] d' Heurle F.M., Harper J.M.E., *Thin Solid Films*, 171, 81 (1989)

- [19] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 337-343.
- [20] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 351–358.
- [21] V. Hauk, Elsevier (1997).
- [22] I. C. Noyan and J. B. Cohen, *Residual*, Springer- Verlag (1992) 276.
- [23] Felaniaina Nirisoa Rakotovao, Thèse de doctorat, univ. La Rochelle cnrs 2016.
- [24] C.V. Raman, In: *Indian J. Phys.* 2: 387-398 (1928).
- [25] C. V. Raman, *Nobel Lectures. Physics, 1922-1941*, 267-275 (1930).
- [26] A. Hugot -Le-Goff, Eyrolles, Paris (1988).
- [27] Lavoisier, Dominique, Bertrand, Eric Dufour, collection sciences et techniques agroalimentaires ; 2eme édition 2006.
- [28] D. Skoog, McGraw Hill, México, (1989).
- [29] L. J. Bellamy, John Wiley, New York, (1960).
- [30] L. J. Bellamy, Methuen, London, (1968).
- [31] L. De L. S. Valladares D. H. A. B. Dominguez, D. A. Najarro , S. .I. Khondaker T. Mitrelias C. H. W.Barnes, J. A. Aguiar, Y. Majima, *Thin Solid Films*, 520, 20, (2012), 6368-6374.
- [32] R. Guinebretière, A. Dauger, O. Masson, B. Soulestin, *Phil. Mag.* A79, (1999), 1517.
- [33] Laurent Bergerot, Thèse de doctorat, université de Grenoble de Grenoble, Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, 2015
- [34] C. L. Petersen, F. Gray, I. Shiraki, S. Hasigawa, *App. Phys. Lett.* 77 (2000) 23.
- [35] R. Besson, édition Radi Paris, (1981).
- [36] Hsin-Chun Lu, Chun-Lung Chu, Chi-You Lai, Yu-Hsiang Wang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4408–4412.
- [37] M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum* 82 (2008) 623–629.
- [38] S. Korkmaz, B. Gecici , S. D. Korkmaz , *Vacuum* 131 (2016) 142-146.

Chapitre IV
Résultats expérimentaux
et
analyse

IV.1 Introduction

Afin d'atteindre l'objectif principal de notre travail, dans ce qui suit, on présente et on discute les résultats des caractérisations des couches minces du système Cu-O obtenues par oxydation thermique sous l'air ambiant à une température fixée à 300°C. Il est à rappeler que l'oxydation thermique a été réalisée au niveau du laboratoire LRPCSI de l'université de Skikda dans un four à moufle pendant différentes durées variant de 2 à 6 heures. Dans le but d'obtenir les oxydes de cuivre plus stables, la ténorite (CuO). La vitesse de chauffage a été fixée à 20 ° C / min. A la fin de chaque opération de chauffage, l'échantillon a été retiré rapidement du four.

Dans une première étape, nous abordons l'étude structurale et morphologique en utilisant les techniques de caractérisation les plus couramment utilisées et les plus effectives à savoir : la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie connu par EDS.

Dans une deuxième étape, nous exposons les résultats obtenus après une étude de caractérisation fondée sur les propriétés optiques et électriques de la nouvelle phase obtenue, ainsi que l'influence de la durée de chauffage sur les propriétés physiques du semi-conducteur obtenu et de sa viabilité dans les cellules photovoltaïques.

IV.2 Résultats de caractérisation

IV.2.1 Diffraction de rayon X

A l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), les échantillons obtenus par oxydation thermique du cuivre déposés par évaporation sous vide sur des lames en microscope optique ont été caractérisés.

Sur la figure IV.1, les raies spectrales de diffraction des rayons X pour des échantillons de cuivre oxydés à une température fixée à 300°C, pour des durées de temps de 2, 3, 4 et 6 heures sont présentées.

Les pics de diffraction du système ‘‘Cu/verre’’ obtenus après oxydation thermique sont clairement visibles à partir de la température 300°C pour des durées de temps précisées, indiquant qu’une nouvelle phase est cristallisée à cette température. Les pics peuvent être indexés en utilisant la structure de type, monoclinique, selon la carte JCPDS N°45-0937. Tous les spectres ont le même aspect et révèlent plusieurs réflexions de rayons X qui sont situés à 32.6°, 35.56°, 38.89°, 48.91° ; 53.60° ; 58.36° ; 61.69° ; 66.33° et 68.16° correspondant respectivement aux plans réticulaires (110), ($\bar{1}11$), (111), ($\bar{2}02$), (020), (202), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}11$) et (220). Tous ces pics sont attribués à la phase unique poly cristalline connue par l’oxyde de cuivre 2 (CuO).

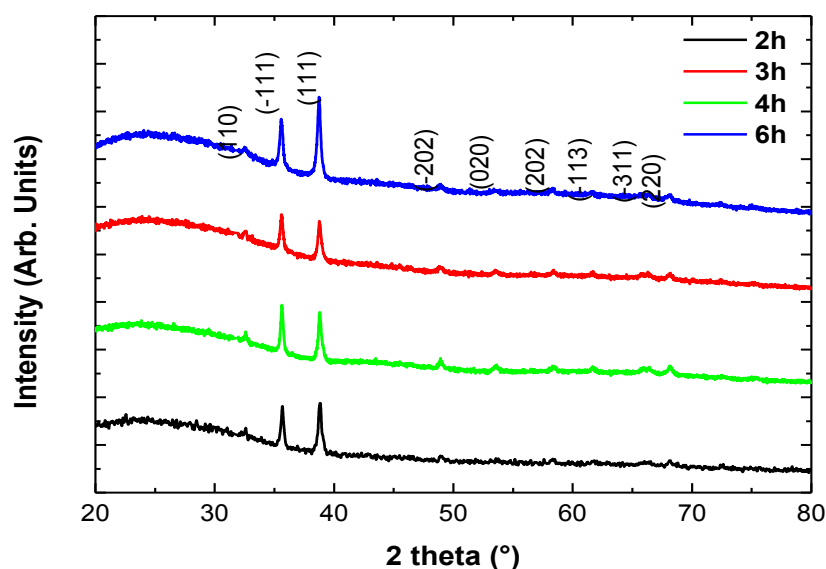


Figure IV.1 : Spectres de diffraction X de l’oxyde de cuivre obtenus par oxydation à 300°C pendant des durées de 2h, 3h, 4h et 6h.

Il est à remarquer que l’oxyde obtenu est le plus stable thermodynamiquement avec une orientation préférentielle (111) correspondant à l’angle 38.87°. Ce résultat est en bon accord avec celui de Hsucha et al [1]. Il est à signaler l’inexistence d’aucune autre phase comme : la phase Cu₂O (cuprite) ou la phase métastable Cu₄O₃ (paramelaconite). Ceci confirme que toute la surface de la couche est couverte de CuO. Il a été signalé auparavant, à l’œil nu, cette transformation de phase par le changement de couleur des échantillons qui passe du rouge la

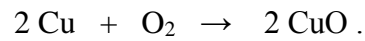
couleur du Cuivre métallique a la couleur noire ; la couleur de la ténorite CuO ; après un recuit à 300 °C pendant toutes les durées.

Probablement, la formation de la phase unique CuO pure est dûe au fait que l'échantillon a été retiré du four immédiatement après le chauffage. Le temps de maintien est suffisamment long pour permettre aux ions de cuivre de se diffuser vers la surface où les molécules d'oxygène sont présentes dans l'air atmosphérique. La formation de CuO est très raisonnable, et est en bon accord avec le diagramme d'équilibre du système Cu-O qui montre la stabilité de CuO à 300°C à faible pression d'oxygène [1- 3].

Beaucoup de travaux ont été proposés afin d'étudier l'oxydation thermique du cuivre. V. Figuerido [3] a obtenu après un recuit de cuivre sous atmosphère une seule phase de Cu₂O dans l'intervalle de températures 200-250 °C avec une orientation intense. Lorsque la température de recuit a été portée à 300 °C la phase Cu₂O s'est transformée en phase d'oxyde de cuivre 2 (CuO). Toutefois, une petite quantité apparaît ce qui révèle l'existence d'un mélange de Cu₂O et CuO.

D'autres travaux ont montré que le CuO se forme au-delà de 250 °C [4]. Choudhary et al. [5] ont seulement trouvé après une oxydation du Cu à 300 °C, et à partir de 15 min jusqu'à 3 h 25 min, la phase Cu₂O mais aucune trace de CuO n'a été apparue à des températures inférieures à 320 °C, même si le temps de chauffage est prolongé de plus de 20 heures. Selon ces chercheurs, le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG) n'est pas négatif à une réaction spontanée dans le cas de la formation de CuO. Ces derniers présument que l'enthalpie H et l'entropie S ne changent pas avec la température. La différence entre nos résultats et ceux de Choudhary et al. [5], pourrait être liée à la stratégie du traitement thermique. En effet, ces chercheurs ont utilisé une vitesse de chauffage de 2 °C / min, de la température ambiante, jusqu'à 130 °C. Cette dernière devient beaucoup plus lente jusqu'à atteindre 0,15 °C / min pour les dernières 5 °C de chauffage. Cependant, dans notre travail le taux de réchauffement est constant et est de l'ordre de 20 °C / min, ce qui est 10 fois plus grand. Pourtant la transformation de Cu au CuO ne pourrait pas être directe sans la formation de Cu₂O [6]. Ce dernier pourrait être formé et transformé à la phase Cu₄O₃ qui s'est transformé à son tour en CuO. Ce phénomène d'oxydation est causé par la diffusion des molécules d'oxygène à travers les couches de Cu depuis la surface [7].

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



En effet, on peut déterminer l'orientation préférentielle à partir de la formule de Harris [8] mentionnée au chapitre III. On a trouvé que le plan (111) qui domine l'orientation préférentielle de l'oxyde de cuivre II correspond à l'angle de Bragg $2\theta = 38.89^\circ$.

IV.2.2 Spectroscopie Raman

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

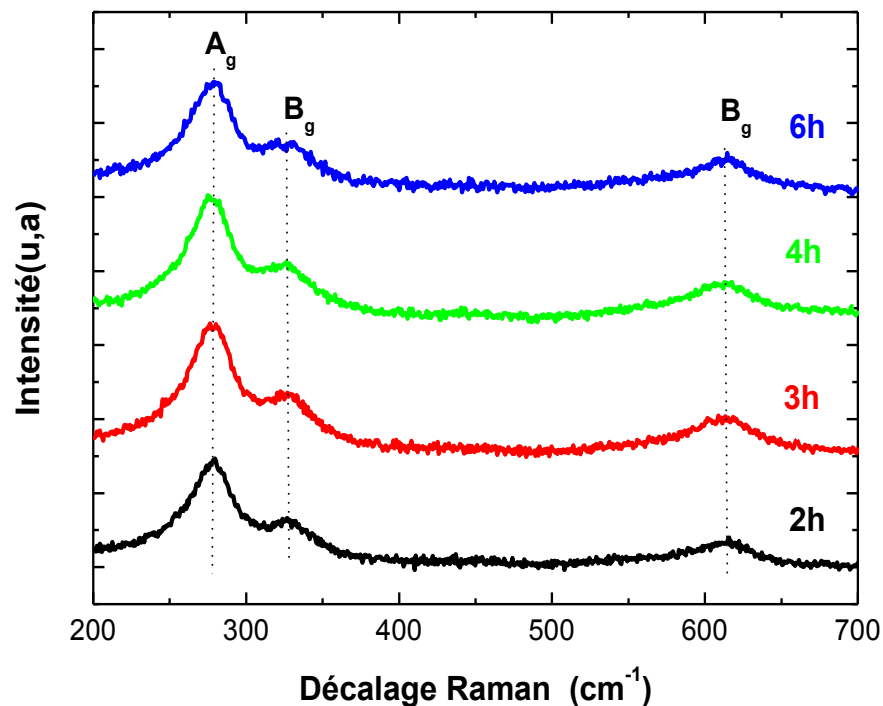


Figure IV.2 Spectres de Raman de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre

Rappelons que CuO se cristallise dans un réseau de Bravais monoclinique de groupe spatial $C2/c$ [9]. Chaque maille élémentaire de CuO possède 12 branches de photons. Les modes de centre-zone de CuO sont donnés par Chrzanowski et al [10], se composent de : $A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u$, tels que 3 seulement $A_g + 2B_g$ représentent les vibrations Raman actifs, les autres appartiennent à trois modes acoustiques ($A_u + 2B_u$) et six modes vibrationnels d'IF actifs [11]. Sachant que les positions A_g et B_g attribuées à CuO varient considérablement, en raison des écarts de teneur en oxygène [12]. Pour nos couches, le spectre Raman obtenu est caractéristique de celui de la phase stœchiométrique, trois signaux typiques sont localisés aux alentours de 278, 327 et 615 cm^{-1} correspondants aux modes principaux A_g et $2B_g$ de CuO [13] et conformément aux résultats menés par Zhenzhen et al [14]. Ces résultats confirment ceux du DRX.

IV.2.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Pour renforcer les résultats précédents, on a effectué, sur les couches, une analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans le domaine de fréquences [500-1400] cm^{-1} . Les spectres sont donnés en mode absorption et sont montrés dans la figure IV.3. On observe que tous les spectres d'infrarouge de nos échantillons sont quasiment identiques.

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

Beaucoup de travaux [2,11, 16, 17] ont étudié les propriétés optiques de l'oxyde CuO avec la spectroscopie FTIR. Ces travaux ont confirmé que la nature de la structure cristallographique du CuO (monoclinique de groupe spatial $C2/c$ qui contient deux atomes à chaque cellule élémentaire) permet à la théorie de groupe de prédire l'existence de six modes caractéristiques actives infrarouges $3A_u + 3B_u$ [11, 16]. Les pics d'absorption existants sont larges.

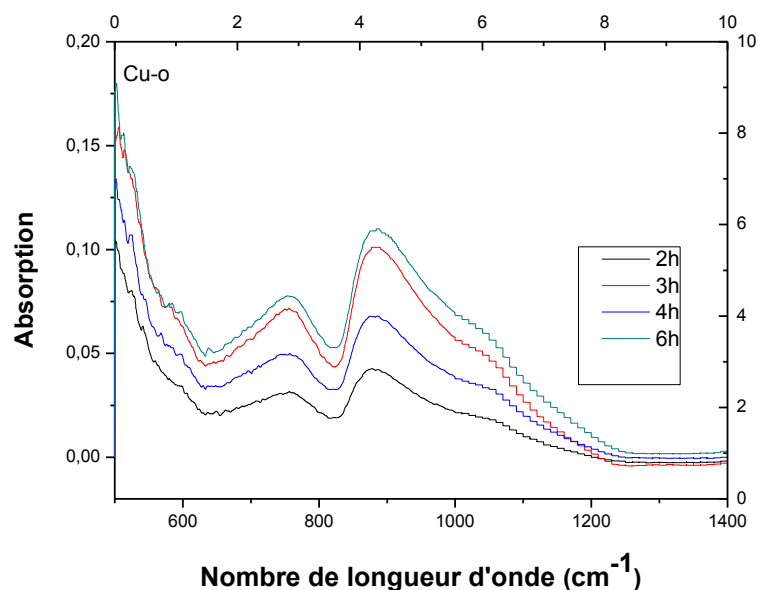


Figure IV.3 Spectres de FTIR de couches minces obtenues de l'oxydation de cuivre évaporé

Le premier pic d'absorption se situe à la fréquence $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande d'absorption (TO) de CuO. On se basant sur les résultats de ceux de [2, 16, 18, 19, 20] qui confirment l'existence des bandes de la ténorite à 480 cm^{-1} , 530 cm^{-1} (TO) et à 580 cm^{-1} (LO). On remarque une absence totale de la phase Cu_2O , puisque elle présente deux modes de fréquences à 610 cm^{-1} attribués à la bande optique transversale (OT) et 650 cm^{-1} à la bande optique longitudinale (OL) [21]. Cependant les deux autres pics, à environ 756 cm^{-1} et 882 cm^{-1} , on peut les attribuer à la phase existante. Sachant, que les auteurs précités ont trouvé après l'oxydation du cuivre à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$), que les modes de vibrations de l'oxyde Cu_2O sont localisés à des fréquences 650 cm^{-1} (OL) et 610 cm^{-1} (OT) avec une vibration de fréquence située à 480 cm^{-1} attribuée à CuO. Parallèlement, il s'agit de deux fréquences 550 cm^{-1} et 750 cm^{-1} qui sont considérées comme des franges d'interférences.

IV.2.4 Morphologie par MEB

En parallèle et afin de compléter l'étude microstructurale, une autre analyse typique a été réalisée en utilisant le microscope électronique à balayage MEB. Les images obtenues sont représentées par la figure IV.4. Ces images montrent que la surface des couches préparées de CuO contient des clusters homogènes de tailles variant entre 2 à $5 \mu\text{m}$.

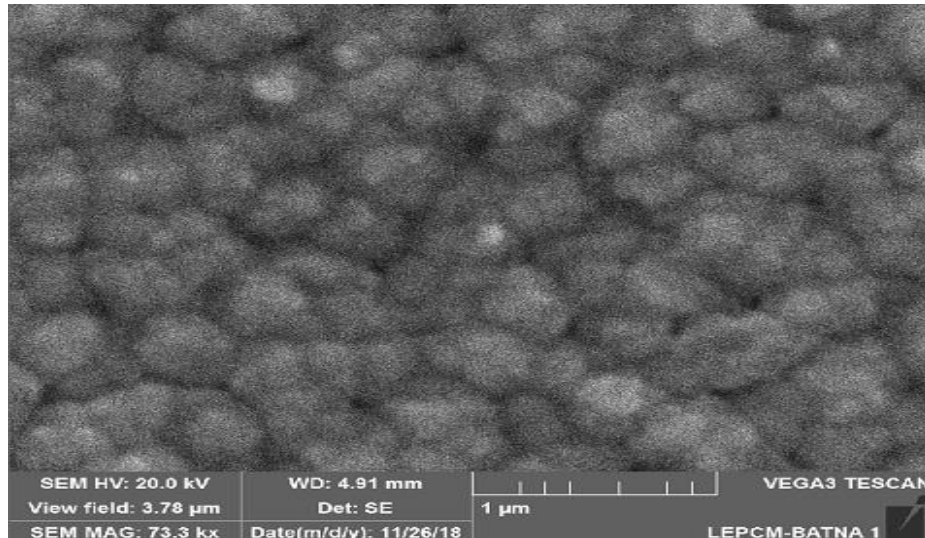


Figure IV.4 Image obtenue par MEB du système Cu-O oxydé

IV.2.5 Morphologie par AFM

L'évolution de la morphologie des surfaces des couches obtenues est montrée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) dans la Figure IV. 5.

Les images présentent toute une structure granulaire de forme plus ou moins sphérique, poreuse avec des agglomérations de grains. La rugosité de la surface de la couche est remarquable montrée par l'image en trois dimensions. La détermination de la taille des grains à partir des images AFM a été mise au point lors du présent travail par une procédure répétable à l'aide du logiciel GWYDDION [22]. La taille des grains obtenue de nos échantillons selon l'orientation préférentielle (111) est convergente à celle trouvée par DRX.

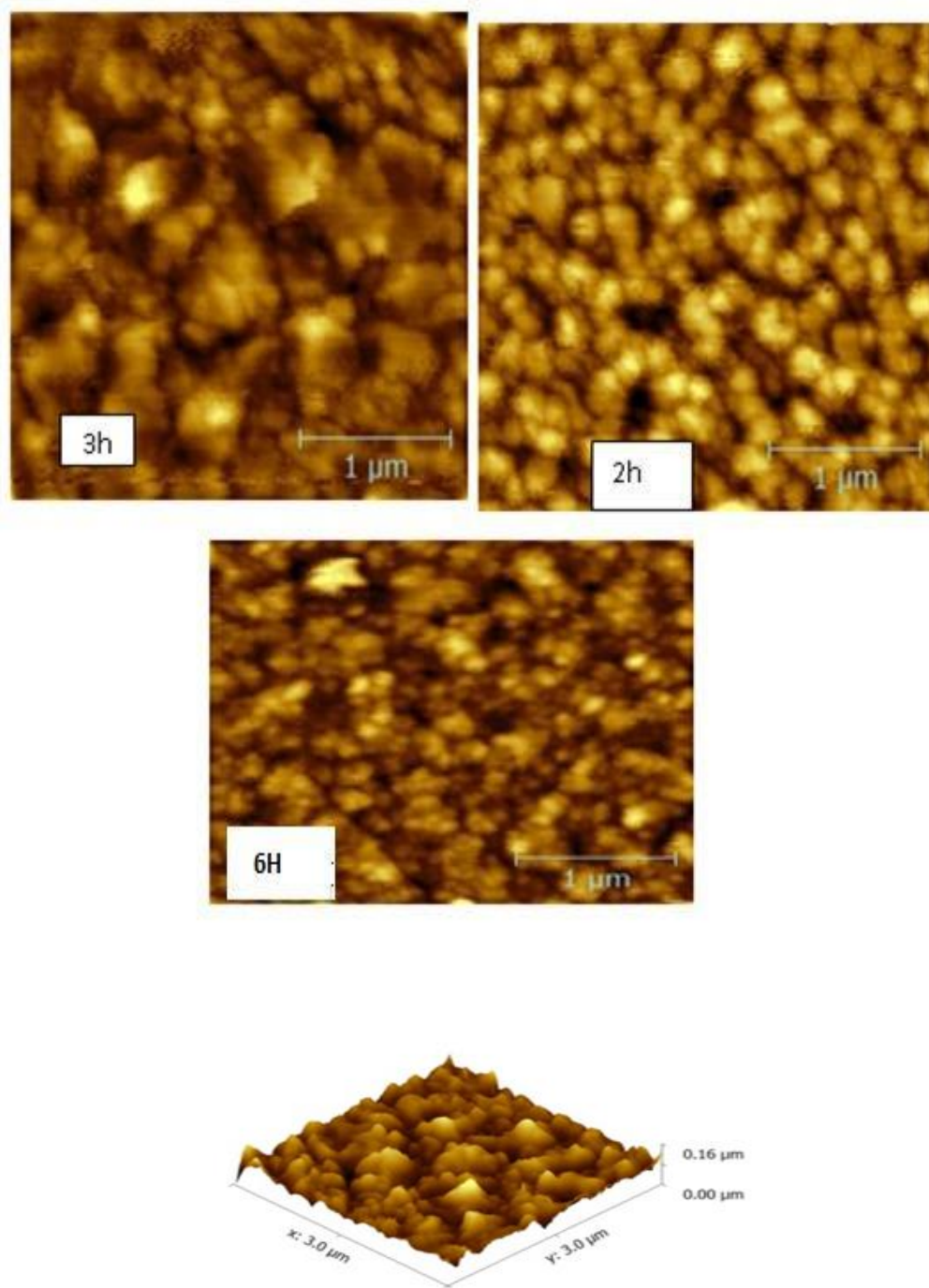


Figure IV.5 Images en deux et en trois dimensions obtenues du système Cu-O par l'AFM

IV.2.6 Spectroscopie UV-Vis

Afin de déterminer les propriétés optiques, une étude a été menée sur l'évolution de la transmission en fonction des conditions de chauffage de nos couches à l'aide de la spectroscopie

UV.V. Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées en incidence normale sur les échantillons de Cu/verre après chauffage à la température 300 °C. Sachant que le domaine spectral étudié s'étendait de 400 à 800 nm.

La figure (IV.6) présente les spectres UV-visible obtenus pour les échantillons chauffés pendant quatre durées de temps différentes.

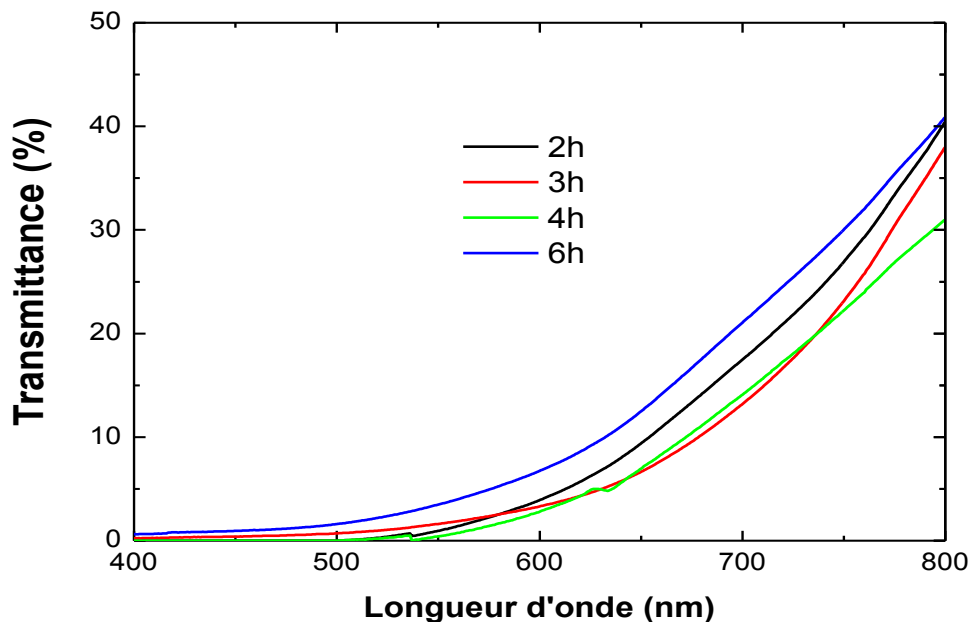


Figure IV.6 Spectres de transmittance (%) des oxydes de cuivre obtenus par oxydation des couches de cuivre déposées sur des substrats de verre.

On remarque que tous les spectres de transmittance de tous les échantillons oxydés aux durées : 2h, 3h, 4h et 6h ont le même aspect. Ce qui reflète qu'on a le même matériau, précisément le CuO. Selon ces courbes de transmittance, on constate que nos échantillons présentent une transmittance de l'ordre de 30 à 40% à la longueur d'onde 800 nm. Cet intervalle de transparence correspond à une absorption acceptable de l'oxyde de cuivre qui est dû à l'existence des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela indique que nos couches de CuO élaborées ont une absorption acceptable variant entre 60 % et 70%.

Par conséquent, ces échantillons peuvent être utilisés comme des couches absorbantes dans les cellules solaires. Cela prouve que la méthode d'oxydation thermique sous l'air atmosphérique est capable de produire des films applicables dans les cellules photovoltaïques.

En plus ; on remarque que la transmittance s'annule aux faibles longueurs d'ondes dans la gamme UV-visible inférieure de 550 nm, c'est-à-dire l'absorption est approximativement 100%.

Les spectres sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment [23]. Ces spectres confirment bien que les couches de cuivre évaporées qui ont subi un chauffage pendant des durées différentes sont toutes formées par l'oxyde de cuivre CuO.

IV.3 Analyse des résultats

IV.3.1 Paramètres cristallographiques de CuO

Selon la littérature [24] l'oxyde cuivrique (CuO) se cristallise dans une structure monoclinique, dont les paramètres de maille : **a**, **b** et **c** sont déterminés en utilisant une équation à l'aide des données cristallographiques connues et à l'aide de la définition du réseau réciproque à condition que la loi de Bragg soit satisfaite (détaillée au chapitre précédent). On obtient, donc, cette relation qui relie la distance inter réticulaire d_{hkl} (distance entre deux plans cristallins) du réseau cristallin direct de paramètres de la maille élémentaire du réseau de Bravais monoclinique a , b et c , les indices de Miller (h k l) du système monoclinique de la phase formée CuO [25], et ainsi l'équation reliant le volume V de la maille élémentaire du réseau direct du monoclinique.

A partir de la carte JCPDS N° 45-0937, pour $\beta = 99.45^\circ$ et les paramètres de référence de la même carte et en utilisant les équations (détaillées, Eq.III.3 et Eq.III.4, au chapitre III) avec les indices de Miller (hkl) attribués à CuO obtenus et avec un simple calcul, on a obtenu les résultats illustrés par la figure (IV.7).

D'après la figure IV.7, on remarque que le paramètre a , de la maille élémentaire de la structure cristalline monoclinique, diminue légèrement à $4,7 \text{ \AA}$, qui est proche de la valeur de référence $a_0 = 4,685 \text{ \AA}$, puis se stabilise autour de $3,6 \text{ \AA}$ après une décroissance rapide au-delà de 3 h. Une variation inverse est observée pour le paramètre du réseau b . Ce paramètre augmente de $3,48 \text{ \AA}$, qui est proche de la valeur de référence $b_0 = 3,425 \text{ \AA}$. Également, au-delà

de 3 h, il se stabilise aux alentours de 4,2 Å. Mais le paramètre c décroît de 5,6 Å ; au-delà de 3 h et se stabilise autour d'une valeur proche de celle de la référence $c_0 = 5.130$ Å.

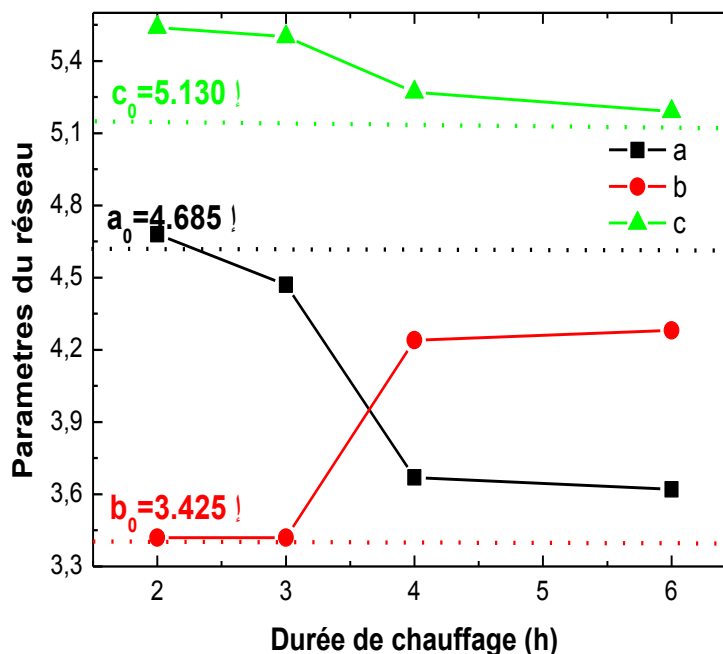


Figure IV.7 Variation des paramètres de la maille en fonction du temps de chauffage

IV.3.2 Volume élémentaire

A partir de l'équation notée dans le chapitre III, le changement relatif du volume de la maille élémentaire $V-V_0/V_0$ de la phase obtenue (CuO) est tracé comme une fonction du temps de chauffage et est illustré par la figure (IV.8).

On peut observer que le changement relatif du volume élémentaire de la maille décroît des valeurs positives aux valeurs négatives. Le volume élémentaire relatif, après un chauffage de 2h est égal à 87.43 Å³ décroît jusqu'à ce qu'il s'approche de la valeur de référence ($v_0 = 82.316$ Å³) après un chauffage de 3h.

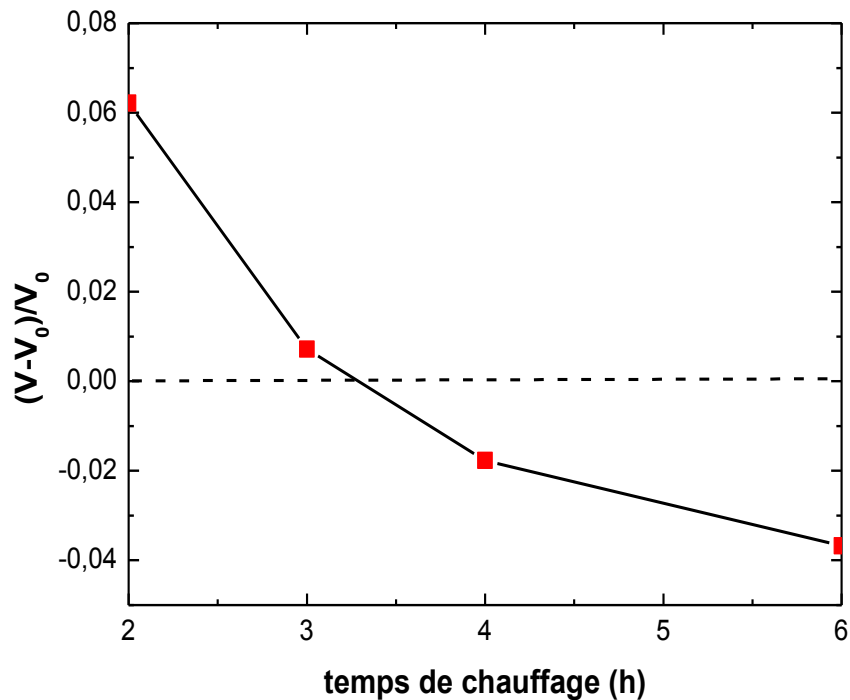


Figure IV.8 Variation de volume relatif de la cellule élémentaire en fonction du temps d'oxydation.

Au-delà de trois heures de chauffage, on voit que le changement relatif du volume élémentaire de la maille continue sa diminution pour atteindre 79.28 \AA^3 après 6h de chauffage.

Donc, on peut constater que la variation des paramètres de la maille de CuO conduit logiquement à la variation du volume élémentaire lors du traitement thermique. Ce résultat nous informe sur l'influence des contraintes résiduelles exercées sur le matériau.

Ce changement en volume associé, sûrement, à la croissance d'une nouvelle phase (la couche de CuO) à partir d'une autre phase. Cette transformation de phase est considérée comme une source importante à des contraintes pendant l'oxydation des métaux. Dans ce cas, en premier temps, le matériau a été soumis à une contrainte de relaxation pendant 2 h et pendant 3h. Puis il a été suivi d'une contrainte de compression au-delà de 3h où le changement de volume élémentaire de la maille devient négatif.

IV.3.3 Taille des grains

L'évolution de la taille moyenne des cristallites D (nm) des films de CuO obtenus après chauffage en fonction du temps de chauffage, selon l'orientation préférentielle (111), est présentée par la figure IV.9.

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

La taille de la cristallite de la nouvelle phase augmente de 30.9 à 41.2 nm. On définit les pentes par l'interpolation linéaire de la courbe de la variation des grains en fonction du temps de chauffage. Nous pouvons clairement distinguer deux régimes de croissance différents dans la gamme de la durée de chauffage. Par conséquent les taux du mécanisme de croissance des grains. La première partie de la courbe entre 2h et 3h a montré que la cinétique de croissance des grains est de l'ordre 7.3 nm/h. Tandis que, au-delà de 3h le taux de croissance est 1 nm / h selon la variation du temps de chauffage.

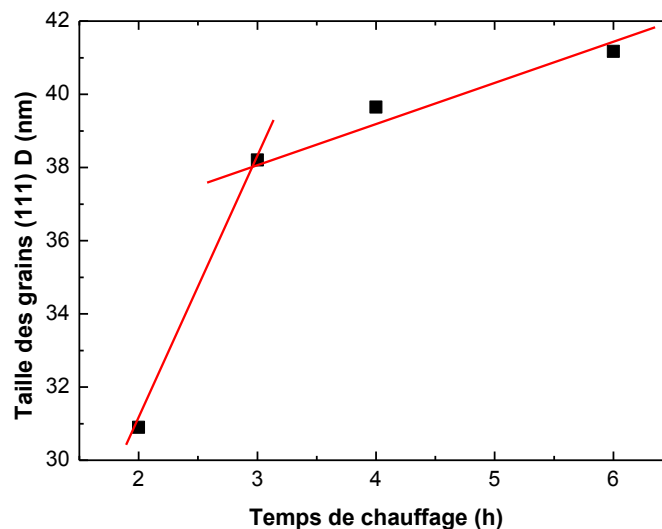


Figure IV.9 : Variation de la taille des cristallites orientées (111) en fonction de la durée d'oxydation.

Le taux de croissance des grains entre 2 et 3 h est le plus élevé. Peut-être ceci est dû à une contrainte de relâchement exercée sur la couche de la ténorite CuO. Alors que, le taux le plus bas de croissance est au-delà de 3h, qui peut être expliqué par l'effet de la contrainte de compression. Celle-ci induit la diminution du volume élémentaire de la maille (voir figure IV.9 ci-dessus). Ce qui signifie que la couche a été soumise à des contraintes de relaxation puis à une contrainte de compression. Ces résultats sont en corrélation avec les résultats précédents. Cela est très raisonnable, car après chaque chauffage, les échantillons ont été retirés rapidement du four. Le même phénomène a été observé par Lai et al [39] pendant la croissance des grains d'oxyde d'étain (SnO₂).

IV.3.4 Contraintes

Lors de la croissance du film mince sur le substrat, des contraintes surgissent et s'établissent au sein de la couche du système étudié (Cu/verre). Elles dépendent, généralement, du processus de fabrication ainsi des traitements thermiques appelées les contraintes résiduelles. Nos résultats précédents montrent clairement que la phase a été soumise à deux types de contraintes : les contraintes intrinsèques (ou de croissances) et les contraintes thermiques [26] qui diffèrent, toutes les deux, selon le temps de chauffage.

Pratiquement, les contraintes intrinsèques (imperfection du matériau) proviennent du processus du dépôt [27]. Elles dépendent de différentes conditions d'élaboration (Paramètres de déposition) tels que le degré de la pression du vide, la température de chauffage du substrat, le temps de dépôt ...etc. L'évaporation sous vide, le cas de notre étude, une des techniques physiques qui produit ce type de contraintes. Le changement du volume élémentaire résulte d'un déplacement des atomes et une coalescence des lacunes (formation des pores) [28].

Plusieurs études ont été évoquées pour interpréter les contraintes intrinsèques telles que Heurle et al [29]. Généralement, l'élaboration des films dans des conditions éloignées des conditions d'équilibre thermodynamique sur des substrats dont la température est relativement basse, conduit à des couches initialement désordonnées. Par conséquent, il se produit une contrainte de relaxation qui tend à rendre le système à l'état d'équilibre [30], et s'ensuit par une variation de densité du film. L'incorporation d'une densité atomique dans le matériau supérieure à celle qui serait obtenue dans les conditions thermodynamiques engendre une

dilatation du système. Ensuite, Ce surplus d'atomes est instauré en volume du système génère, par conséquent, des contraintes intrinsèques compressives au niveau du matériau [31].

Spaepen et al [32] ont montré, qu'une contrainte de compression a été observée lors du dépôt du Cu à la température ambiante. Cette contrainte ; au début ; s'instaure pendant la croissance de la couche puis se relaxe lorsqu'on arrête le dépôt. Ceci est associé, selon eux, à la rugosité de la surface de la couche qui favorise la germination des îlots. Ces derniers permettent de générer le phénomène de coalescence. Alors, la contrainte de compression apparaît rapidement au passage de la surface rugueuse et disparaît lorsque la surface devient plus homogène.

Tandis que les contraintes thermiques se développent lorsque le système Cu/verre se trouve à une température différente à la température de dépôt (chauffage ou refroidissement). Ainsi que la différence du coefficient de dilatation thermique entre le coefficient du film d'oxyde obtenu et celui du substrat au sein du système métal / oxyde durant le processus de chauffage conduit à la génération des contraintes thermiques [33, 34]. Donc la couche d'oxyde se trouve en réalité en compression et le métal en tension c'est-à-dire : $\alpha_m/\alpha_{ox} > 1$ [35]. C'est notre cas. Ces coefficients agissent beaucoup sur les contraintes thermiques, plus la différence est grande plus les contraintes sont importantes. Dans le système Cu-CuO, le rapport $\alpha_{Cu}/\alpha_{CuO}=2$ [36], nous indique que le système cuivre / oxydes est le plus soumis à des contraintes lors du changement de température. Par conséquent, il peut apparaître des fissures au niveau de la couche après refroidissement. Appleby et al [37], confirment que la croissance d'une couche à partir d'une autre est une source importante d'une contrainte lors de l'oxydation des métaux. Et par conséquent, il y a eu une diminution de volume de 10% lors de la croissance de Cu₂O à partir de CuO.

Dans notre étude, l'utilisation d'un substrat en verre permet, par rapport au substrat de silicium (Si) par exemple, de minimiser ces contraintes.

IV.3.5 Cinétique de croissance

Pour mieux comprendre le mécanisme de la croissance de la phase obtenue de la transformation du système Cu-CuO, des modèles physiques sont généralement utilisés pour étudier la croissance des grains notamment la phase CuO. Puisque l'oxydation de nos

échantillons est isotherme, la croissance obéit à une équation cinétique parabolique [40] Pour cela, on a utilisé une équation parabolique qui décrit généralement des données de la croissance du grain [39,40] :

$$D^m - D_0^m = k t \quad \text{IV.1}$$

Où:

t : la durée de chauffage,

D : la taille du grain au temps t ,

D_0 : la taille initiale du grain

K : constante qui dépend de la température de chauffage.

m : l'exposant de croissance qui prend des valeurs différentes en fonction de la microstructure et le mécanisme de croissance.

Cette équation est valable pour la croissance de la couche suivant deux ou trois dimensions. La constante K s'exprime par la relation d'Arrhenius comme suit :

$$K \propto \exp(-Q/RT) \quad \text{IV.2}$$

Avec :

Q : l'énergie d'activation par rapport à la transformation isotherme qui implique le processus de diffusion,

R : constante universelle du gaz,

T : température absolue,

On obtient donc :

$$D^m - D_0^m = k \exp(Q/RT) t \quad \text{IV.3}$$

Où T : température absolue

L'exposant « m » et l'énergie d'activation sont les paramètres les plus importants pour la cinétique de croissance des grains. L'exposant « m » peut informer sur le modèle de la croissance, tandis que l'énergie d'activation informe sur l'énergie acquise pour provoquer la cristallisation. En effet, « m » dépend de la microstructure et du mécanisme de croissance. Il

peut être considéré ayant des valeurs comprises entre deux (2) et quatre (4) dans le cas du système monophasé. Si le processus est contrôlé par la migration provoquée par les joints du grain « m » est égal à deux (2). Ainsi, si le mécanisme est gouverné par la mobilité des pores l'exposant « m » prend les valeurs 3 et 4 [41].

Selon Showmon et al [42], l'exposant « m » prend la valeur 3 lorsqu'il existe un mécanisme de diffusion en volume du réseau et le transport en phase gazeuse, tandis que, si la diffusion s'effectue en surface, l'exposant « m » est égal à quatre (4). Le changement de la valeur de l'exposant « m » de 3 à 4 peut produire pour les fractions volumiques élevées de la nouvelle phase formée. De plus, ils s'attendent que la taille du grain devienne plus petite et les zones limites inter faciales correspondantes augmentent la diffusion le long de ces interfaces par rapport à la diffusion en volume [43].

Dans notre cas, la taille fine des grains du système étudié Cu-CuO peut s'expliquer par le fait que la diffusion inter faciale gouverne la croissance.

Etant donné que l'oxydation est isotherme et en considérant que :

$$D^m \gg D^{m_0} \quad \text{IV.4}$$

Dans ce cas l'équation précédente Eq.III.8 peut être réduite comme suit :

$$D = (k_0 t)^{1/m} \quad \text{IV.5}$$

Où : k_0 constante dépendant de la température d'oxydation.

Puisque la taille des grains augmente avec l'augmentation du temps de chauffage, l'application de la fonction logarithme de l'équation précédente sera donc :

$$\ln D = 1/m \ln t + 1/m \ln k_0 \quad \text{IV.6}$$

L'ajustement linéaire de la fonction logarithme (D) en fonction de $\ln t$ dans la figure IV.10, nous a permis d'obtenir une valeur exponentielle $m=4$ qui indique que la croissance de la couche de CuO est contrôlée par la diffusion des pores vers la surface.

Ce résultat peut s'expliquer par l'effet de la contrainte sur la croissance des grains de CuO. Ceci est en accord avec celle trouvée dans la littérature [44, 45]. Yuan et al [46] ont proposé que la phase CuO soit soumise à des contraintes de compression qui ont conduit à la croissance des nanofils au niveau de l'interface Cu₂O/CuO. Ces contraintes accélèrent alors la diffusion des cations de cuivre aux joints de grains de CuO.

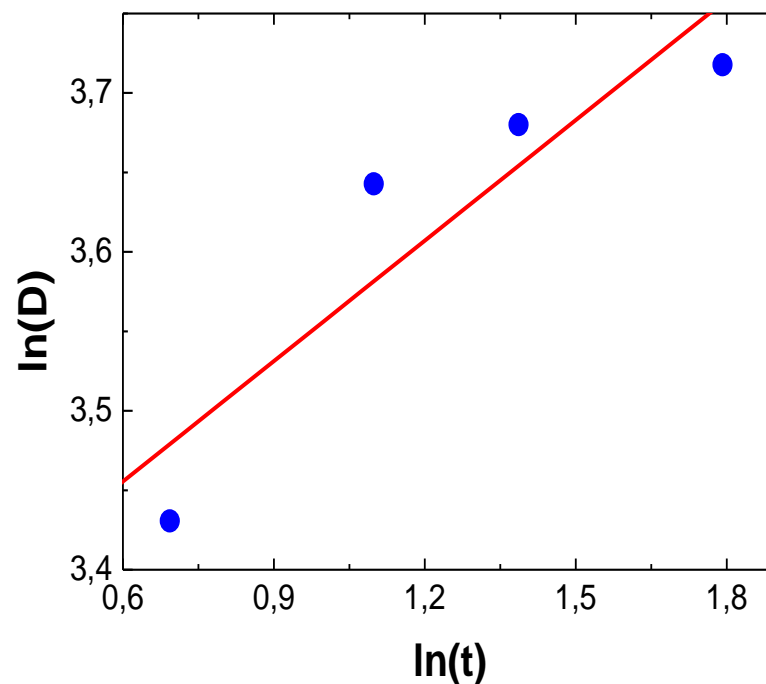


Figure IV.10 Représentation de la fonction $\ln(D) = f(\ln(t))$

IV.3.6 Stœchiométrie

Nos échantillons ont été analysés à l'aide de la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Cette technique a permis d'examiner la composition du matériau obtenu sous forme couche mince (CuO). Nos couches sont composées de deux éléments : le cuivre et l'oxygène avec des fractions atomiques différentes. Cette information satisfaisante révèle la formation de la phase unique CuO. Comme on a détecté des impuretés telles que le carbone et le silicium qui peuvent être dues, généralement, au substrat en verre pendant le processus d'élaboration de nos couches Cu/verre par la méthode d'évaporation thermique par effet de Joule, et pendant l'oxydation sous l'air atmosphérique.

Le tracé de la variation du rapport atomique O/Cu comme une fonction du temps de chauffage est représenté par la Figure IV.11.

Comme il est remarqué que le rapport O/Cu augmente à partir de 0.8 et tend à être saturé autour de 1.15 au-delà de la durée d'oxydation de 3h, ce qui reflète une amélioration dans la stœchiométrie des couches de CuO obtenues

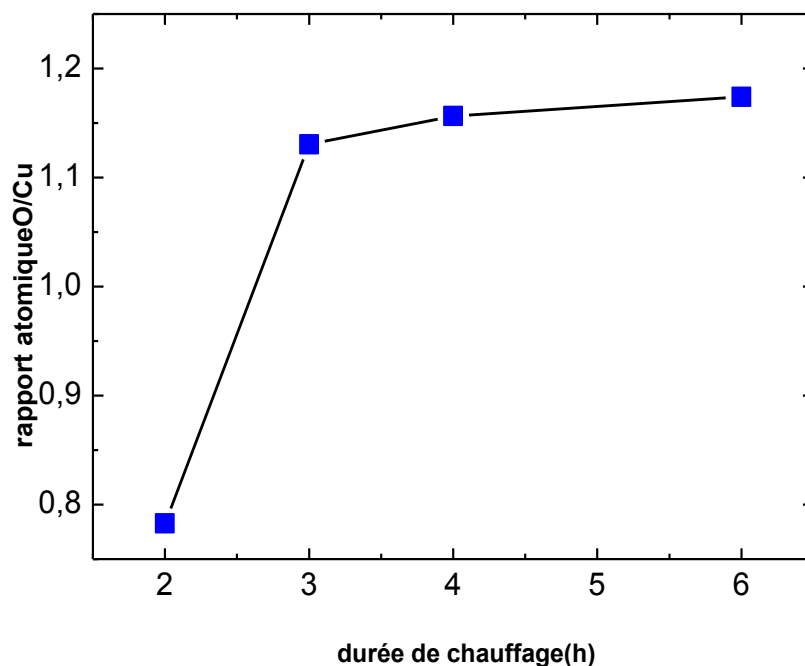


Figure IV.11 : Variation du rapport O/C en fonction du temps de chauffage.

Il s'agit d'un changement à la stœchiométrie d'une structure déficitaire d'oxygène CuO_{1-x} à une structure déficitaire en cuivre Cu_{1-x}O . Evidemment, le chercheur Ettorche et ses collègues [47] ont prouvé que la structure sous stœchiométrie en Oxygène ou sur stœchiométrie en cuivre donne un écart qui diminue en augmentant la pression partielle d'oxygène. En plus, ils évoquent une structure de la cuprite déficitaire en cuivre si le rapport atomique inférieur à 1. Dans ce cas, l'augmentation du rapport atomique O/Cu est accompagnée par celle de la taille du grain ; cela indique une forte corrélation entre l'évolution des grains et la concentration des atomes d'oxygène qui provoque la non-stœchiométrie de la phase CuO. Ce qui permet de conclure qu'il existe au niveau de la surface extérieure de la couche un phénomène de diffusion des cations de cuivre à grande échelle.

IV.3.7 Epaisseur des couches

Comme nous l'avons indiqué antérieurement au chapitre III, l'épaisseur de l'oxyde de cuivre CuO de chaque échantillon a été mesurée par le profilomètre.

On note, que l'épaisseur est le paramètre le plus important qui modifie les propriétés du matériau en raison de phénomènes de surface [25]. L'épaisseur de la couche de CuO varie entre 124 et 349 nm. Nous constatons que l'évolution de l'épaisseur est une fonction croissante du temps de chauffage, et son allure est quasi linéaire.

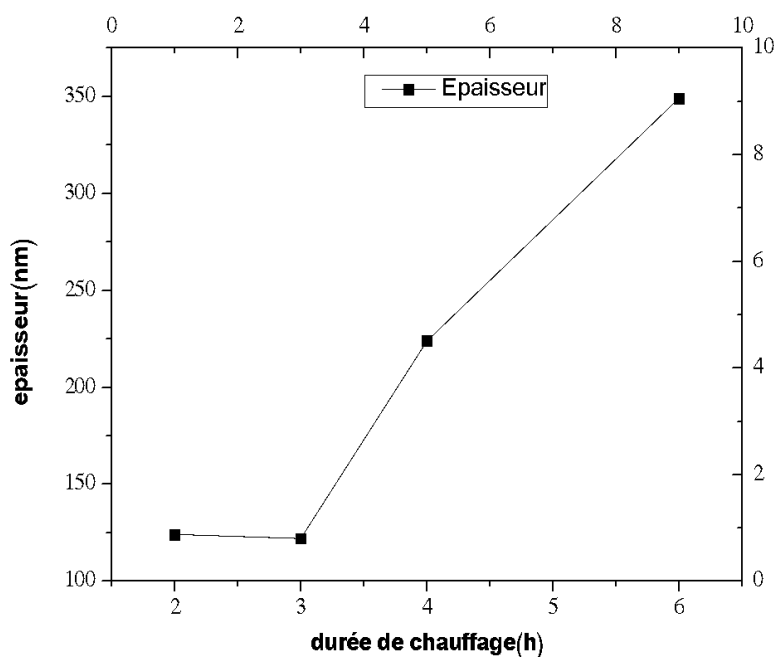


Figure IV.12 : Evolution de l'épaisseur des couches de CuO en fonction de la durée de chauffage

Au début de chauffage entre 2h et 3h la croissance est presque constante, puis on remarque un changement de pente à chaque durée de chauffage jusqu'à atteindre l'épaisseur maximale après 6 h de chauffage. Ce résultat correspond bien à celui d'autres travaux similaires qui ont rapporté qu'il existe une corrélation entre l'épaisseur de la couche et le temps de recuit [32]. Ceci est dû à l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène lors de l'oxydation. Comme on l'a montré précédemment que le cuivre métallique passe successivement de l'état métallique Cu^0 pur à l'état cationique Cu^{1+} ou de Cu_2O puis se stabilise enfin à la ténorite CuO ou Cu^{2+}

[3]. L'évolution de l'épaisseur de nos couches est en corrélation avec l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps d'oxydation.

La figure IV.12 présente bien l'épaisseur de la couche qui croît successivement avec l'augmentation de la durée de chauffage.

IV.3.8 : Energie de la bande interdite (Gap)

La largeur du gap de la transition optique des films d'oxyde de cuivre préparés, à partir de l'oxydation de la couche du cuivre sur verre à la température 300°C pendant des durées différentes, a été caractérisée pour la transition entre les états de la bande étendue. La détermination de la largeur de la bande interdite E_g (l'énergie de gap optique) exige d'ajuster avec précision les données expérimentales à un certain modèle physique. Bien que cette analyse puisse fournir des résultats assez concluants, une certaine incertitude existe souvent. Le modèle proposé par Tauc [48] mentionné au chapitre III, décrit la proportionnalité du coefficient de l'absorption α avec l'énergie de photon absorbé $E = h\nu$.

Notons que la couche formée est un matériau semi-conducteur à gap direct. L'évaluation du coefficient d'absorption α près du bord d'absorption a été estimé à partir de la mesure de la transmission optique à différentes longueurs d'onde Uv-visible en utilisant la relation de Sunds [49, 50] et est donné par :

$$\alpha = 1/d \ln (I_0/I) \quad \text{IV.13}$$

$$\alpha = (1/d) \ln T^{-1}, \quad \text{IV.14}$$

Où d est l'épaisseur du film et T la transmittance.

Le gap énergétique optique E_g des couches de CuO obtenues par oxydation thermique est déterminé en utilisant la loi de Tauc qui décrit la proportionnalité du coefficient d'absorption α avec l'énergie du photon solaire $E = h\nu$ (voir Chapitre III). L'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha E)^2$ à $(\alpha E)^2$ égale à zéro correspond à la valeur du gap optique des couches élaborées ou

aux transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction (Voir la figure IV.13).

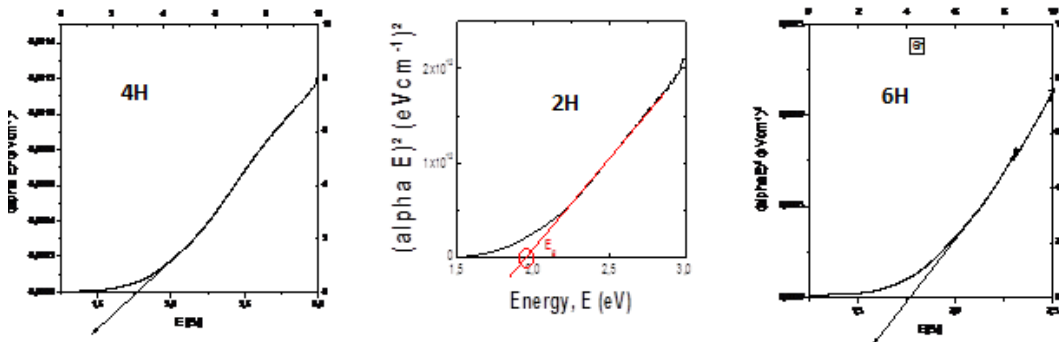


Figure IV.13 : Courbes de $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie E ; 2h ;4h et 6h

Nous pouvons constater que la variation de l'énergie interdite optique dépend de la variation du temps de chauffage (illustrée par la figure IV.14). Le gap énergétique varie en décroissance de 2eV correspondant à l'échauffement de la couche pendant 2h pour atteindre un minimum de 1.73 eV correspondant à la couche chauffée pendant 3h, et donc se stabilise aux alentours de 1.75 eV après six heures de recuit.

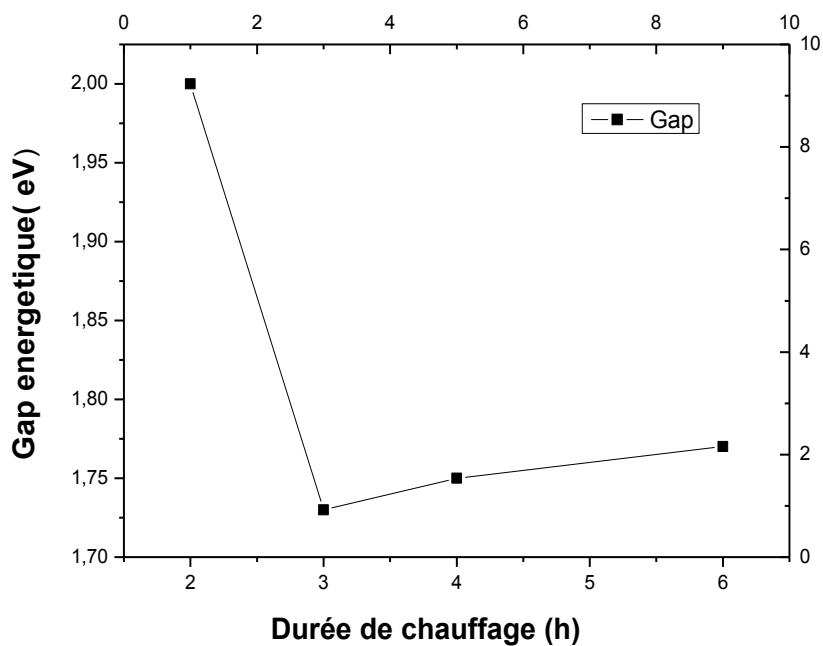


Figure IV.14 : Variation de l'énergie interdite E_g en fonction de la durée de chauffage

Les valeurs du gap énergétique sont en bon accord avec la littérature notamment les travaux de V. Figuirodo et al [3], ceux A.T. Ravichandra et al [23] et ceux de D.M. Jandal et al [51]. Dans notre cas, une corrélation apparaît entre la variation de la bande interdite et la variation de la taille des cristallites (voir figure IV.9). Cette corrélation a été bien discutée dans beaucoup de travaux de recherche, notamment les travaux de Y. Gupta [52], ceux F. A. Akgul [53] et ceux de H. Z [54].

La diminution rapide du gap optique E_g entre 2h et 3h peut être induite par le taux de croissance élevé des grains comme on l'a signalé auparavant. Au-delà de 3h, la stabilité de la taille des cristallites induit celle de l'énergie interdite.

De plus, la valeur de la bande énergétique optique de la couche ténorite (CuO) trouvée est complètement large de 1.75 à 2eV, en le comparant à celles trouvées dans la littérature [45]. Cependant des couches de (CuO) déposées par diverses techniques ont plutôt une largeur de bande interdite d'environ 2eV [55 - 57]. Des valeurs faibles de l'énergie interdite des films minces de ténorite pulvérisés sont aussi reportées par Ghosh et al [58]. Cependant ces auteurs ont considéré le CuO comme un semi-conducteur de transition indirecte au lieu d'une transition directe.

IV.3.9 Résistivité électrique

A partir des mesures des épaisseurs des films de CuO chauffés à 300°C pendant des durées différentes comprises entre 2h et 6h, nous avons pu calculer la résistivité électrique moyenne en appliquant la méthode de quatre pointes. Selon la relation expliquée au Chapitre III, on peut bien constater qu'une augmentation de la durée d'oxydation provoque une diminution de la résistivité électrique des couches obtenues.

Effectivement, à partir de la Figure IV.15, la résistivité électrique diminue à partir de 6.5 k Ω cm pour atteindre un minimum de 2.7 k Ω cm correspondant à un chauffage de 3h, et augmente légèrement jusqu'à 3.8 k Ω cm pour un échantillon chauffé pendant six heures (6h). Les valeurs de la résistivité sont plus grandes que celles dans la littérature [59, 60]. Cela est peut être dû à l'état de la surface des couches d'oxyde de cuivre II (rugosité, pores, fissures...). Plusieurs facteurs influents sur la variation de la résistivité électrique dépendent,

essentiellement, de la durée de chauffage. Citons par exemple : la concentration des trous, la taille des cristallites et la concentration d'oxygène. Et puisque le CuO est un semi-conducteur type p, sa conductivité est reliée directement aux trous excités dans la bande de valence qui sont formés par les sites vacants métalliques du cuivre (Cu) dans la structure du réseau cristallin de CuO [61].

La diminution de la résistivité électrique entre 2h et 3h peut être due à l'augmentation des sites vacants des cations de cuivre métalliques qui implique l'augmentation de la concentration des trous. En plus, l'augmentation de la concentration d'oxygène ; montrée par le tracé de la figure IV.11 ; provoque la formation d'une structure non stœchiométrique de la phase formée de CuO, qui a induit l'augmentation des lacunes de cuivre ainsi l'augmentation de la concentration des trous [62].

Egalement, la taille des cristallites influence sur la variation de la résistivité électrique, puisque l'augmentation de la taille des cristallites induit la diminution des frontières granulaire qui agissent comme une barrière.

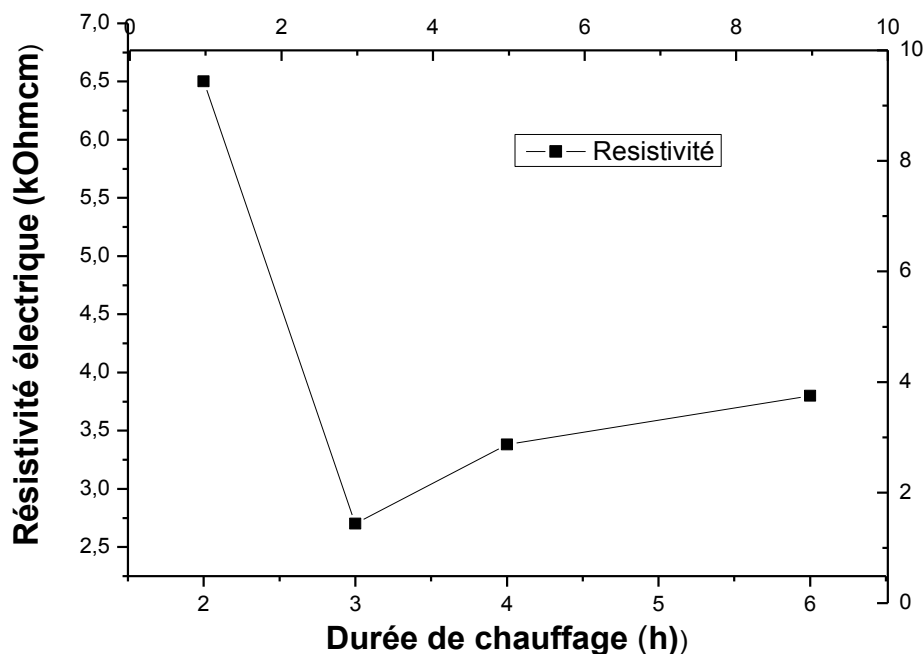


Figure IV.15 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la durée de chauffage

Selon la figure IV.15 ci-dessus, la variation de la résistivité électrique est en corrélation avec la variation du gap énergétique.

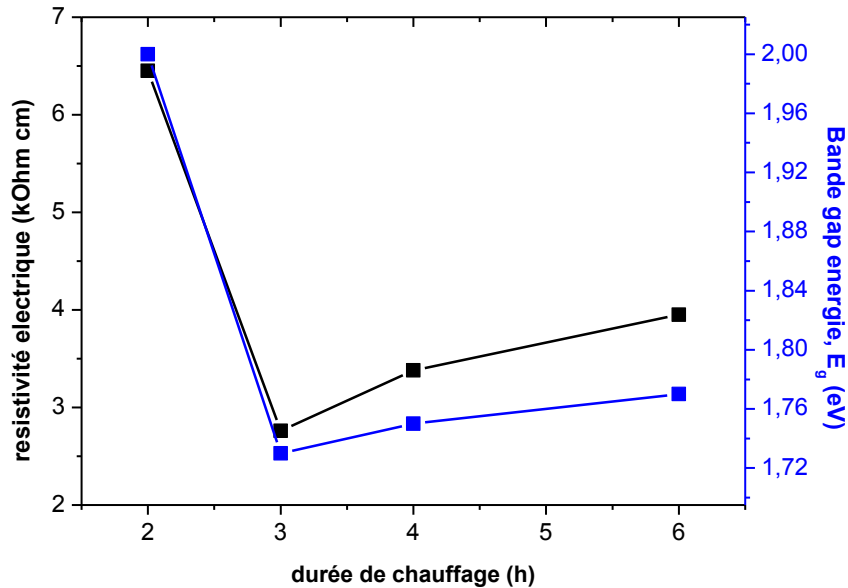


Figure IV. 16 Tracé montrant la corrélation entre la résistivité électrique et le gap optique

IV.4 Conclusion

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

Ces couches oxydées sont caractérisées par DRX, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage et à force atomique, en plus UV-visible et la sonde à quatre pointes.

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

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

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

Les images MEB et AFM présentent la formation d'une structure homogène. Selon EDX le rapport atomique O/Cu varie entre 0.8 et 1.15 indiquant la non-stœchiométrie de couches obtenues de CuO.

La spectroscopie UV-V et les mesures électriques montrent que l'énergie du gap et la variation de la résistivité sont influencées par la taille des cristallites.

La bande énergétique (gap) varie entre 1.73 et 2 eV quand la résistivité électrique varie entre 2.7 et 6.5 K Ω cm. La variation de résistivité électrique est peut être également influencée par les lacunes de cuivre qui sont responsables de la formation des trous de la bande de valence.

Référence bibliographique du chapitre IV

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

- [15] S.S. Shariffudin, S.S. Khalid, N.M. Sahat, M.S.P. Sarah, H. Hashim IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 99 (2015).
- [16] B. Lefez, R. Souchet, K. Kartouni, M. Lenglet, Thin Solid Films 286(1995) 45-48.
- [17] Z. Cmjak Grel and B. Grel, Sol. Energy Mater., 21 (1991) 267-281
- [18] Nyquist RA, Kagel RO: Infrared Spectra of Inorganic Compounds New York and London: Academic Press; 1997, 220.
- [19] G. Kliche and Z.V. Popovic, Phys. Rev. B, 42(16) (1990) 10060- 10065.
- [20] K. Kartouni, Thesis, Rouen, 1993
- [21] J.M. Machefert, Thesis, Rouen, 1990.
- [22] <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-fr>
- [23] A.T. Ravichandran, K. Dhanabalan, S. Valanarasu, A. Vasuhi, A. Kathalingam, J. Mater Sci: Mater. Electron. 26 (2015) 921
- [24] S. Korkmaz, B. Gecici, S. Denis Korkmaz, R. Mohammadighrehabg Vacuum 131 (2016) 142-146.
- [25] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 337-343.
- [26] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui and L. Wang, Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 219
- [27] M. Zaouali, Thèse de doctorat, Université de Paris France 1990.
- [28] Pawlowski, L., PPUR presses polytechniques, 2003.
- [29] d'Heurle F.M., Harper J.M.E., Thin Solid Films, 171, (1989) 81.
- [30] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin « physique des solides » EDP Science.
- [31] d'Heurle, F., Metallurgical and Materials Transactions B, 1970. 1(3): p. 725-732.
- [32] Spaepen F., Interfaces and stresses in thin films, Acta. Mater., 48, 31 (2000).
- [33] C.H. Hsueh, P.F. Becher, J. Mat. Sci. Lett. 10 (1991) 1165.
- [34] Felaniaina Nirisoa Rakotovao, Thèse de doctorat, université La Rochelle CNRS 2016.

- [35] A. M. HUNTZ, Mater. Sci. Eng. A 201 (1995) 211.
- [36] Fabien RIOULT ; Thèse de doctorat ; 2005.
- [37] W.K. Appleby and R. F. Tylecote, Corrosion Science, 10 (1970) 325- 341.
- [38] B. Dennis, Third ed. Prentice-Hall International, Upper Saddle River, N.J, London, 2000.
- [39] J.K.L. Lai, C.H. Shek, G.M. Lin, Scr. Mater. 49 (2003) 441.
- [40] N. Bouhssira, M. S. Aida, A. Mosbah, J. Celier, Journal of Crystal Growth 312 (2010) 3282-3286.
- [41] F. A. Nichols, Jour. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 468.
- [42] P. G. Chewmon, Trans. AIME, 230 (1964) 1134.
- [43] Kang Jung and Hans Conrad journal of electronic materials, vol 30 N₀ 10 2001
- [44] D. Boulainine, A. Kabir, I. Bouanane, B. Boudjema, G. Schmerber, Journal of Elec. Mat. 45 (2016) 4357-4363.
- [45] R. Djebian, B. Boudjema, A. Kabir, C. Sedrati, Solid State Sciences, 101 (2020) 106147.
- [46] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema and G. Zhou « driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals » Acta Mater. (2011) 59 : 2491-25
- [47] M. L. Ettorche, C. Carel, G. Peslerbe, Bull. Soc. Sci. Bretagne, vol. 65(1994) 71-86.
- [48] J.I. Pankove, Optical processing in semiconductors, New York, Dover (1971)
- [49] R.H. Sunde, Physica Review 99 (1955) 1222
- [50] E.A. Davis, N.F. Mott, Philosophical Magazine 22 (1970) 903-922.
- [51] D.M. Jundale, P.B. Joshi, Shashwati Sen, V.B. Patil, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 23 (2012) 1492
- [52] Y. Gupta, P. Arun, A.A. Naudi, M.V. Walz, E.A. Albanesi, Thin Solid Films 612 (2016) 310.

- [53] F.A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H.E. Unalan, R. Turan, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 987
- [54] H.Z. Asl, S.M. Rozatia, *Mater. Res.* 21 (2018) e20170754
- [55] S.C.Ray, *Solar Ener.Mater. Solar Cells* 68 (2001) 307
- [56] M.T.S. Nair, L.Guerrero, O.L.Arenas, P.K.Nair, *Appl.Surf.Sci.* 150 (1999) 143
- [57] B. Boudjema, R. Daira, A. Kabir et R.Djebien, *Materials Science Forum*, 895 (2017)33-36.
- [58] S.Ghosh, D.K.Avashi, P.Shah, V.Ganesan, A.Gopta, D.Saringi, R.Bhattacharya, W.Assman. *Vacuum* 57 (2000) 377.
- [59] K. Khojier, H. Savaloni, Z. Sadeghi, *J. Theor. Appl. Phys.* 8 (2014) 116
- [60] D.S. Murali, S. Aryasomayajula, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 279
- [61] Y.K. Jeong, G.M. Choi, *J. Phys. Chem. Solid.* 57 (1996) 81.
- [62] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 208.

Conclusion générale

Conclusion générale

Afin d'assurer un avenir énergétique sain et durable sur le globe terrestre, la communauté scientifique internationale démontre un intérêt certain et croissant dans le domaine de l'énergie solaire. Diverses études ont montré que le soleil fournit à la terre beaucoup plus d'énergie que les besoins de l'humanité, d'où l'intérêt d'exploiter cette source par conversion directe de l'énergie radiative solaire en énergie électrique continue grâce aux cellules solaires. Des travaux intenses de recherches ont été entamés pour mieux comprendre les problèmes rencontrés dans la conception et l'élaboration des cellules solaires et de proposer des solutions adaptées. En effet, la conversion photovoltaïque dépend éventuellement d'un semi-conducteur possédant un gap énergétique qui peut absorber le rayon solaire dans l'UV-Visible.

Dans la présente thèse, nous nous sommes intéressés aux oxydes de cuivre, et plus particulièrement le CuO, qui est connu récemment, dans le domaine photovoltaïque. On a pu élaborer des films minces d'oxyde de cuivre II (CuO) avec succès par la méthode ; la plus simple ; l'oxydation thermique des films minces de Cu évaporés sous vide. Les films oxydés à la température 300°C ; dans un four à moufle ; ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge avec transformé de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible en plus de la sonde à quatre pointes et du profilomètre de surface pour les mesures des épaisseurs des films et pour calculer ainsi la résistivité électrique et le gap optique.

Les paramètres de réseau déterminés par les mesures de XRD ont révélé la structure polycristalline du CuO monoclinique avec une orientation préférentielle le long des plans (111). La formation directe de CuO a été confirmée par la spectroscopie Raman.

La variation des paramètres de maille et du volume de cellule unitaire en fonction du temps de chauffage indique l'action collective des contraintes intrinsèques et thermiques sur les films. Un ajustement de la variation de la taille des cristallites à l'aide d'une loi parabolique a révélé que la croissance des grains des films de CuO était contrôlée par la diffusion superficielle des pores.

L'image MEB et l'image en trois dimension de AFM montrent la formation d'une structure homogène et, selon les mesures de EDX, le rapport atomique O / Cu variait entre 0,8 et 1,15 indiquant une non-stœchiométrie des films obtenus de CuO.

La spectroscopie UV-Visible et les mesures électriques ont révélé que l'énergie de la bande interdite et les variations de résistivité électrique étaient influencées par la taille des cristallites.

Conclusion générale

L'énergie de la bande interdite variait entre 1,73 et 2 eV tandis que la résistivité électrique variait entre 2,7 et 6,5 k Ω cm. La variation de la résistivité électrique peut également être influencée par les lacunes de Cu qui sont responsables de la formation de trous dans la bande de valence.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que la couche de CuO permet d'améliorer la performance des cellules solaires photovoltaïques. Par ailleurs, il est à noter que ces différents travaux présentés dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de validation dans un journal international spécialisé.

Et en perspective à nos travaux de recherche que nous avons mené dans le présent manuscrit, il serait judiciable d'améliorer les conditions d'élaboration afin d'obtenir des couches éloignées des contraintes intrinsèques, et qui semblent plus efficaces. Eventuellement ; on peut procéder à d'autres élaborations des couches d'oxyde de cuivre en utilisant d'autres substrats tel que le FTO ou par le choix adéquat des dopants pour améliorer la performance du matériau CuO.

