

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la Matière



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la Matière

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des matériaux et ses applications

Thème :

*Élaboration et caractérisation des couches minces
d'oxyde de cuivre non dopé*

Présenté par :

- Abir SARI
- Sarra BOUCHRIT

Devant le jury :

Hichem FARH	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Président
Labidi HERISSI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Abdelhamid FERDI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : 23/05/2017

NOTE : 18,00

MENTION : Excellent

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Sari Alev Boucherit sarves

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département Science de la matière

N° de carte d'étudiant : 40.19771/12 - 4015268/12

Année universitaire : 2016 / 2017

Domaine: Science de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : E. Laboration et caractérisation
des couches minces d'oxyde de Cuivre non dopé

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 01 - 06 - 2017

Signature de l'étudiant(e) :




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Science de la Matière



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la Matière

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des matériaux et ses applications

Thème :

*Élaboration et caractérisation des couches minces
d'oxyde de cuivre non dopé*

Présenté par :

- Abir SARI
- Sarra BOUCHRIT

Devant le jury :

Hichem FARH	M.C.A	Université Larbi Tébessi	Président
Labidi HERISSI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Abdelhamid FERDI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : 23/05/2017

NOTE :.....

MENTION :.....



تحضير و تشخيص شرائح رقيقة من أكسيد النحاس غير المطعمة

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير شرائح رقيقة من أكسيد النحاس (Cu_xO) باستخدام طريقة الرش بالانحلال الحراري بواسطة الأمواج فوق الصوتية و دراسة تأثير كل من المولارية و المعالجة الحرارية على الخصائص الضوئية والكهربائية لهذه الشرائح من أجل الحصول على خصائص كهروضوئية جيدة التي تجعلها مرشح مهم في العديد من التطبيقات التكنولوجية.

في هذا العمل قمنا بإعداد هذه الشرائح فوق حوامل من الزجاج انطلاقا من محلول مائي من كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات بتركيز مختلفة (0.02، 0.04، 0.05، 0.08، 0.1 مول/لتر)، و بشروط ثابتة للتحضير (T_S , t_D , d_{b-s} et φ_S). هذه العينات شخّصت قبل و بعد المعالجة الحرارية في الهواء لمدة 120 دقيقة عند درجة حرارة 400 درجة مئوية بعدة تقنيات : مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية-تحت الحمراء القريبة، النقطة الساخنة و الأربعة مسابير من أجل تحديد خصائصهم الضوئية و الكهربائية.

لاحظنا أن الخصائص الضوئية و الكهربائية للأفلام تتأثر بتغير المولارية و بالمعالجة الحرارية حيث تحصلنا على طبقات من أنصاف النواقل من أكسيد النحاس صنف p و ذو امتصاصية ضوئية عالية في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية. الشفافية الضوئية و عرض العصابة الممنوعة يتناقصان مع تزايد المولارية و بالمعالجة الحرارية على عكس معامل الانكسار للعينات و الناقلية الكهربائية فهي تزداد بزيادة المولارية و بالمعالجة الحرارية. أما طاقة Urbach و السمك فهما يتزايدان بزيادة المولارية و يتناقصان بالمعالجة الحرارية.

الكلمات المفتاحية: الأفلام الرقيقة، أكسيد النحاس، الرش بالانحلال الحراري، المعالجة الحرارية، عرض عصابة الطاقة، الناقلية الكهربائية.

Preparation and characterization of undoped copper oxide thin films

Abstract

The objective of this work is the deposition the copper oxide thin films (Cu_xO) by ultrasonic pyrolysis spray technique and the study of the effect of molarity and annealing on the optical and electrical properties of the films prepared, in order to obtain good photoelectric properties which makes it an important candidate in many technological applications.

In this work, we prepared these films onto glass substrates from an aqueous solution of copper (II) chloride dihydrate with different molarities (0.02, 0.04, 0.05, 0.08, and 0.1 mol/l) under constant conditions of preparation (T_S , t_D , d_{b-S} and φ_S), these films are characterized before and after annealing in air at 400 °C for 120 minutes by several techniques: UV-Visible-NIR spectrophotometer, Thermopower and four-point to determine their optical and electrical properties.

We observed that the optical and electrical properties are influenced by the variation of the solution concentration and the annealing. We obtained p-type semiconductor copper oxide films and have high optical absorption in the UV-Visible domains. The transmittance and optical gap energy decreases with increasing refractive index and electrical conductivity by increasing solution concentration and annealing. On the other hand, the Urbach energy and the thickness increases with the increase of the concentration of solution and decreases by the annealing.

Key word: *Thin films, Copper oxide, Spray pyrolysis, Annealing, Optical gap, Electrical conductivity.*

Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre non dopé

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_xO) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique et l'étude de l'effet de la molarité et le recuit sur les propriétés optiques et électriques des couches préparés, afin d'obtenir une bonne propriétés photoélectriques qui en fait un candidat important dans de nombreuses applications technologiques.

Dans ce travail, nous avons préparé ces films sur des substrats en verre à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre dihydraté à différente molarité (0.02, 0.04, 0.05, 0.08, et 0.1 mol/l) avec des conditions constantes de préparation (T_s , t_D , d_{b-s} et φ_s), ces échantillons sont caractérisés avant et après recuit sous air à 400 °C pendant 120 minutes par plusieurs techniques : Spectrophotomètre UV-Visible-NIR, la pointe chaude et les quatre pointes pour déterminer les propriétés optiques et électriques.

On observe que les propriétés optiques et électriques sont influencés par la variation de la concentration de solution et le recuit. On a trouvé des films de semi-conducteur d'oxyde de cuivre de type p et a forte absorption optique dans les domaines UV-Visible. La transmittance et l'énergie de gap optique diminue avec l'augmentation de l'indice de réfraction et la conductivité électrique par l'augmentation de la concentration de solution et le recuit. Par contre l'énergie d'Urbach et l'épaisseur augment avec l'augmentation de la concentration de solution et diminue par le recuit.

Mots-clés : *Couches minces, Oxyde de cuivre, Spray pyrolyse, Recuit, Gap optique, Conductivité électrique.*

Remerciements

*En préambule à ce mémoire nous remerciant **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force, la patience et la volonté d'accomplir ce modeste travail.*

*Mes remerciements et mes gratitude a monsieur **Labidi HERISSI** Maitre de Conférence à l'Université Larbi **TEBESSI** de **Tébessa** pour ces précieux conseils et son orientation ficelée qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas être mené au bon port, nous voulons vraiment vous remercier car nous avons eu beaucoup de chance de vous avoir comme un encadreur de notre mémoire.*

*Nos vifs remerciements aux membres de jury mes sieurs **Hichem FARH** et **Abdelhamid FERDI** Maitres de Conférence à l'Université Larbi **TEBESSI** **Tébessa** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nos remerciements s'étendent également à monsieur le **Professeur Lazher HADJERIS**, Directeur de **Laboratoire des Matériaux et de Structure des Systèmes Électromécaniques et Leur Fiabilité** de l'Université Larbi **BEN MHIDI** d'Oum El **Bouagui** et le **Professeur Abdelkarim GUOUSSMIA**, Directeur de **Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie** de l'Université Larbi **Tebessi** de **Tébessa** pour ses accueil et son aide qui ont contribué ce travail à terme.*

*Nous remercions tous les enseignants de l'Université Larbi **Tebessi** de **Tébessa** et en particulier les enseignats **Abdelkader HAFDALLAH** et **Faouzi HANINI**, parce qu'ils sont de bons enseignants.*

Nous remercions très chaleureusement nos frères et nos sœurs car ils ont toujours nous poussé vers l'avant

Nous remercions enfin tous nos amis et collègues pour leur soutien et leur bonne humeur et leur convivialité.



إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة السعادة إلى من
حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا

قد حان قطفها بعد طول انتظار إلى **والدي العزيز**

إلى حكمتي ... و علمي...إلى أدبي ... و حلمي إلى ينبوع الصبر و التفاؤل و الأمل

إلى كل من في الوجود بعد الله و رسوله الى **والدي الغالية**

إلى من سار معي في دراسة خطوة بخطوة وكان عوناً لي في كل اختياراتي **خالي علي**

إلى من أرى التفاؤل بعينيه والسعادة في ضحكة إلى شعلة الذكاء والنور إلى الوجه المفعم

بالبراءة **أخي ثابت**

إلى أخي ورفيق دربي أشكرك لمواقفك النبيلة **أخي خالد**

إلى توأم روحي ورفيقة دربي إلى صاحبة القلب الطيب والنوايا الصادقة **أختي منال**

إلى صاحب القلب الكبير **خالي شوقي**

والى كل عائلتي وخص بذكر صديقة طفولة عليّة و سلمى, إيمان والبرعم الصغير محمد

أمين

طبعاً لن أنسى من أمضيت معهم أجمل أوقاتي وتشاركنا معا مشاق وفرحت النجاح

صديقاتي " خولة, سارة, نسبية, سعاد, صبرين, زينة, نسيمه, حنان "

عبير

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلى مدرسة الإيمان وبر الأمان ووصية الرحمان... إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة...
إلى من أحمل اسمه بكل افتخار... إلى من سبق كلماته نجوم أهتدي بها اليوم والغد وإلى الأبد...
أرجوا من الله أن يطيل عمره ويلبسه ثوب الصحة والعافية... واهديه ثمرة من ثمار غرسه...

إلى والدي الغالي.

إلى تلك الدوحة المزهرة... فيها الرياحين العطرة... التي طالما استقيت تحت ظلالها...
إلى من ندرت عمرها في أداء رسالة... صنعتها من أوراق الصبر وطرزتها في ظلام الدهر... على سراج الأمل بلا فتور أو
كلل... رسالة تعلم العطاء كيف يكون العطاء وتعلم الوفاء كيف يكون الوفاء...
إلى بسممة الحياة وسر الوجود... إلى من كان دعائها سرنجاعي...

إلى أمي الغالية

إلى الوجوه المفعمة بالبراءة... إلى رفقتي في هذه الحياة... إلى من أرى التفاؤل في أعينهم... والسعادة في ضحكاتهم...

إلى اخوتي .

إلى روح جدي وجدتي.

إلى من رافقتني وخطت معي أول خطوة في رحلة بحث و جهد لإتمام هذا العمل و بفضل الله تعالى

إلى صديقتي عبير.

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت... و برفقتهم في دروب
الحياة الحلوة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير... إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا
أضيعهم...

إلى صديقاتي

سارة

Table des matières

Liste de tableaux.....	I
Liste de figures.....	II
Liste de symboles.....	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Les couches minces	3
I.1.1. Notion de couche mince.....	3
I.1.2. Domaines d'applications des couches minces.....	3
I.2. Les oxydes métalliques	4
I.2.1. Définition d'oxydes métalliques.....	4
I.2.2. Les deux types d'oxyde métallique.....	5
a. Oxydes métalliques de types n et de types p.....	5
b. Oxydes simples et oxydes mixtes.....	5
I.3. L'oxyde de cuivre : propriétés et applications	6
I.3.1. Formation des oxydes à base de cuivre.....	6
I.3.2. L'oxyde cuivreux Cu_2O	7
I.3.2.1. Structure cristallographique.....	7
I.3.2.2. Propriétés optiques.....	8
I.3.2.3. Propriétés électriques.....	9
I.3.3. L'oxyde cuivrique CuO	10
I.3.3.1. Structure cristallographique.....	10
I.3.3.2. Propriétés optiques.....	12
I.3.3.3. Propriétés électriques.....	12
I.3.4. Les avantages et les applications des couches minces d'oxyde de cuivre.....	13
I.4. Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre	15
I.4.1. Les méthodes physiques.....	15
I.4.1.1. Évaporation sous vide.....	15
I.4.1.2. Pulvérisation cathodique.....	16
I.4.2. Les méthodes chimiques.....	18

I.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	18
a-Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	19
b-Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression.....	19
I.4.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD).....	20
I.4.2.2.1. Procédé Sol-Gel.....	20
I.4.2.2.2. Spray pyrolyse.....	21
I.4.3. Choix d'une technique de dépôts.....	22
I.4.4. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince.....	22
I.4.4.1. La source.....	23
I.4.4.2. Le transport.....	23
I.4.4.3. Le dépôt.....	23
a-La nucléation.....	24
b-La coalescence.....	24
c-La Croissance.....	24
I.4.4.4. L'analyse.....	24
I.5. Choix des substrats.....	24
I.6. Traitement thermique.....	25
Chapitre II: Méthode expérimentale	
Partie I : Élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre.....	26
II.1.1. La technique de spray pyrolyse ultrasonique.....	26
II.1.1.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides.....	26
II.1.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolyse.....	27
II.1.1.3. L'importance de la température du substrat.....	27
II.1.2. Procédure expérimental.....	28
II.1.2.1. Le montage utilisé.....	28
II.1.2.2. Choix du substrat de dépôt.....	29
II.1.2.3. préparation et nettoyage des substrats.....	30
II.1.2.4. Préparation de solution de dépôt.....	31
II.1.2.5. Les conditions expérimentales.....	32
II.1.2.6. La procédure de dépôt des couches minces.....	33
II.1.2.7. Recuit des échantillons déposé.....	34
Partie 2 : Les techniques de caractérisation.....	35
II.2.1. Les caractérisations optique.....	35

II.2.1.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR.....	35
II.2.1.1.1. Mesure de l'épaisseur.....	37
II.2.1.1.2. Détermination de gap optique.....	37
II.2.1.1.3 Détermination de l'énergie d'Urbach.....	38
II.2.2. Les caractérisations électrique.....	39
II.2.2.1. La méthode pointe chaude (<i>Thermopower</i>).....	39
II.2.2.2. La méthode des quatre pointes.....	40
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Les photos de nos échantillons avant et après recuit.....	43
III.2. Cinétique de croissance des films.....	44
III.2.1. L'effet de la molarité et le recuit sur l'épaisseur de Cu_xO	44
III.3. Les caractérisations optiques.....	45
III.3.1. L'effet de la molarité et le recuit sur le spectre de transmittance optique de Cu_xO	45
III.3.2. L'effet de la molarité et le recuit sur le gap optique de Cu_xO	47
III.3.3. L'effet de la molarité et le recuit sur l'énergie d'Urbach de Cu_xO	49
III.3.4. L'effet de la molarité et le recuit sur l'indice de réfraction de Cu_xO	50
III.4. Caractérisations électriques.....	51
III.4.1. Le type de conduction des couches minces Cu_xO	51
III.4.2. L'effet de la molarité et le recuit sur la conductivité électrique de Cu_xO	52
Conclusion générale.....	54
Références bibliographiques.....	56

Liste des Tableaux

Tableau N°	Titre	Page
I.1	<i>Liste des principaux oxydes métalliques</i>	5
I.2	<i>Quelques propriétés cristallographiques de Cu₂O</i>	8
I.3	<i>Propriétés électriques de films minces Cu₂O déposés par divers procédés de dépôt</i>	9
I.4	<i>Quelques propriétés électriques de Cu₂O</i>	10
I.5	<i>Quelques propriétés chimiques et physiques de CuO</i>	10
I.6	<i>Quelques propriétés cristallographiques de CuO</i>	11
I.7	<i>Propriétés électriques de films minces CuO déposés par divers procédés de dépôt</i>	13
I.8	<i>Quelques propriétés électriques de CuO</i>	13
I.9	<i>Les paramètres des différents types des substrats</i>	25
II.1	<i>Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt</i>	32
II.2	<i>Les paramètres ajustables des conditions de dépôt avec le recuit</i>	34
III.1	<i>Photos des couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur un substrat en verre</i>	43

Liste des Figures

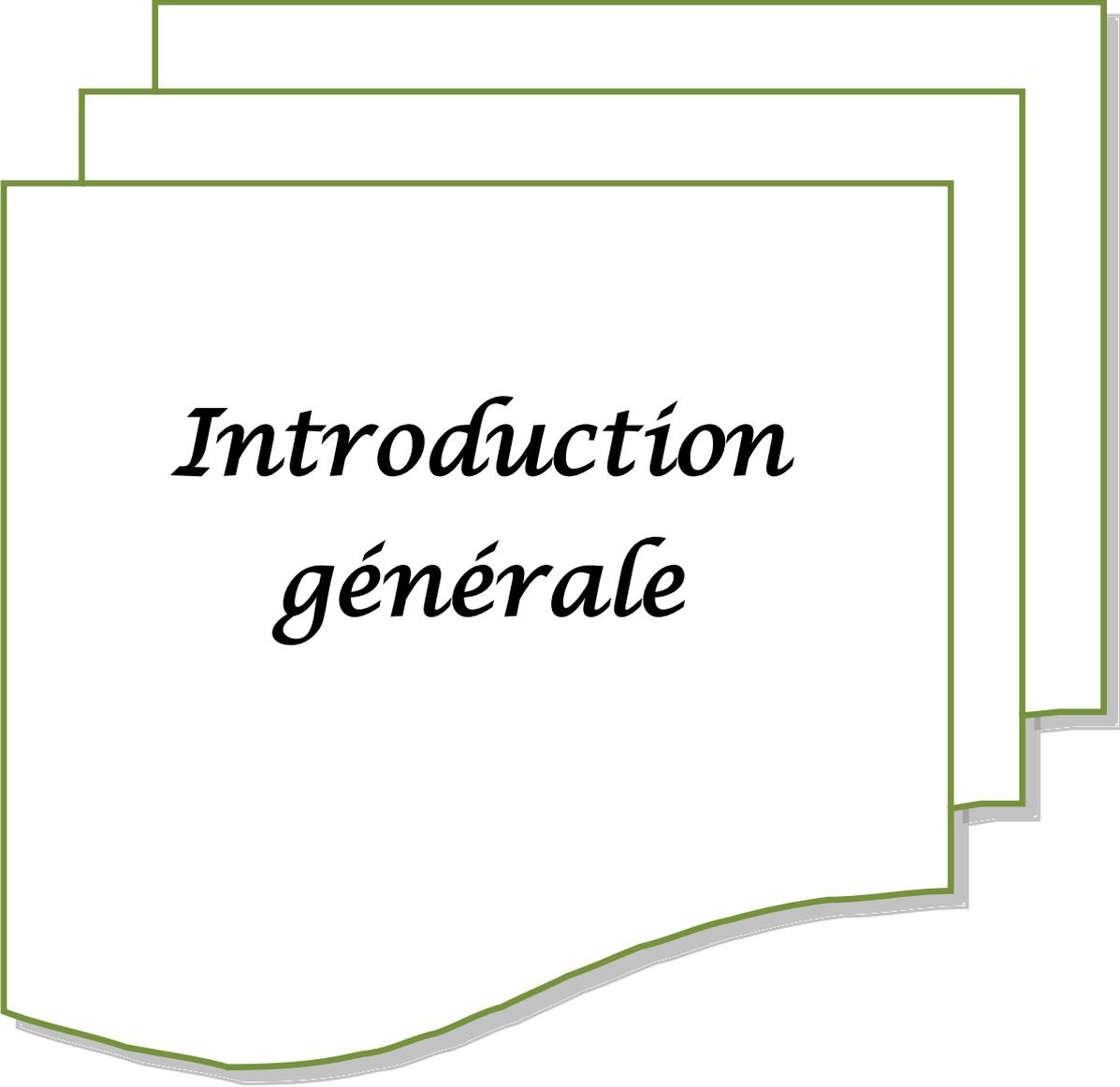
Figure N°	Titre	Page
I.1	<i>Nombre de publications comportant le mot-clé« CuO ou Copper oxide » dans leur titre dans la page du site web science direct depuis 2000 à 2016</i>	6
I.2	<i>Oxyde cuivreux "Cu₂O"; {(a): sous forme de cuprite naturelle, et (b): de poudre}</i>	7
I.3	<i>Représentation schématique de la maille élémentaire de Cu₂O</i>	8
I.4	<i>Spectre de la transmittance optique d'une couche mince de Cu₂O</i>	9
I.5	<i>Poudre d'oxyde cuivrique CuO</i>	10
I.6	<i>Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO. ;{(a): Représentation schématique de la structure tétragonale et (b): Représentation schématique de la structure monoclinique}</i>	11
I.7	<i>Variation de la transmittance optique des couches minces de CuO en fonction de la longueur d'onde</i>	12
I.8	<i>Evolution de l'efficacité des cellules solaires a base de CuO en fonction la période</i>	14
I.9	<i>L'évolution de Nombre de publication des cellules solaire Cu₂O en fonction la période.</i>	14
I.10	<i>Classification des procédés de dépôt de couche mince.</i>	15
I.11	<i>Schéma de principe de l'évaporation par effet joule</i>	16
I.12	<i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique</i>	17
I.13	<i>Schéma de principe de dépôt CVD</i>	18
I.14	<i>Dépôt de couches minces par spin-coating</i>	20
I.15	<i>Dépôt de couches minces par trempage-tirage</i>	21
I.16	<i>Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces</i>	23
II.1	<i>Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse</i>	26
II.2	<i>Présentation des différents processus intervenir en spray CVD selon la température de dépôt</i>	28
II.3	<i>Dispositif expérimentale complet de la technique de spray pyrolyse ultrasonique</i>	28
II.4	<i>Montage expérimental du système de spray pyrolyse ultrasonique</i>	29
II.5	<i>Description du processus de nettoyage.</i>	30
II.6	<i>Le chlorure de cuivre dihydraté avec leurs propriétés</i>	31
II.7	<i>Exemple de préparation des solutions de CCD à différentes molarité ; {(a): préparée la solution de CCD, (b): exemple de peser le CCD, (c): les autres solutions (C) sont obtenu par la dilution, et (d): la solution de CCD préparée}</i>	32
II.8	<i>Schéma de la procédure de dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre par spray pyrolyse ultrasonique</i>	33
II.9	<i>Photographie de four de recuit</i>	34
II.10	<i>Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible</i>	35
II.11	<i>Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible</i>	36

II.12	<i>Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince d'oxyde de cuivre (C02SR) déposée sur de substrat en verre par spray pyrolyse ultrasonique</i>	36
II.13	<i>Exemple sur le Calcul des valeurs (d, n, et λ_{Eg}) de l'échantillon "OC04SR" à partir spectre de la transmittance</i>	37
II.14	<i>Exemple de la détermination du gap optique à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$</i>	38
II.15	<i>Exemple de la détermination l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$</i>	39
II.16	<i>Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semi-conducteur de : a :Type n, b :Type p</i>	40
II.17	<i>Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes</i>	41
II.18	<i>Dispositif quatre pointes, modèle KEITHLEY 617</i>	41
II.19	<i>Exemple de calculer le rapport V/I d'un échantillon, $R_{mesuré}$, pour déterminer leur résistance surfacique</i>	42
III.1	<i>Variation de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité.</i>	44
III.2	<i>Variation de la transmittance optique de Cu_xO en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la concentration de solution ; {(a) : Avant recuit et (b) : Après recuit}.</i>	46
III.3	<i>Variation de la transmittance optique "avant et après recuit" en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'oxyde de cuivre ; {(a) : 0.02mol/l, et (b) : 0.08 mol/l}</i>	47
III.4	<i>Variation de l'énergie du gap optique des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_xO) avant et après recuit en fonction de la molarité</i>	48
III.5	<i>Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité</i>	49
III.6	<i>Variation de l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité</i>	50
III.7	<i>Variation de l'indice de réfraction et l'énergie de gap optique avant recuit en fonction du de l molarité</i>	51
III.8	<i>Exemple de principe de la technique de la pointe chaude</i>	52
III.9	<i>Variation de la conductivité électrique (σ) des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité</i>	52
III.10	<i>Variation de la conductivité électrique et de l'énergie de gap optique avant recuit en fonction de la molarité</i>	53

Liste de symboles

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>
Cu	Cuivre
Cu₂O	L'oxyde cuivreux ou la cuprite
CuO	L'oxyde cuivrique ou la ténorite
Cu_xO	Oxyde cuivreux ou oxyde cuivrique
Cu₄O₃	Phase d'oxyde de cuivre (le paramelaconite)
cfc	Structure cubique à face centré
cc	Structure cubique centré
Pn$\bar{3}$m	Group espace
E_g	Largeur de la bande interdite
P4₂/mmc	Groupe espace
C2/c	Groupe espace
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression
CSD	Solution chimique de dépôt.
Sol-Gel	Solution-Gélification
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
φ_s	Débit de pulvérisation (Flux, écoulement)
α_{verre}	Coefficient de dilatation thermique de verre
α_{Cu₂O}	Coefficient de dilatation thermique d'oxyde cuivreux
α_{CuO}	Coefficient de dilatation thermique d'oxyde cuivrique
CCD	Chlorure de cuivre (II) dihydraté
V_{CCD}	Volume de solution chlorure de cuivre (II) dihydraté
M_{CCD}	Masse molaire de chlorure de cuivre (II) dihydraté
V_{eau}	Volume de l'eau distillée
C₁	Concentration de la solution première
C	Concentration molaire des autre solution
T_s	Température de substrat

d_{b-s}	Distance bec-substrat
t_D	Temps de dépôt
T_R	Température de recuit
t_R	Temps de recuit
UV-Vis-NIR	Ultraviolet-Visible et proche de l'infrarouge
T	Transmission optique
α	coefficient d'absorption optique
n	indices de réfraction optiques
d	Épaisseur de la couche
E_{00}	Énergie d'Urbach
$h\nu$	Energie d'un photon
V	Tension mesuré
I	Courant injecté
R_{mesurer}	Résistance mesuré
R_S	Résistance carré
σ	Conductivité électrique
λ	Longueur d'onde
h	Constante de planck
μ_p	Mobilité de porteur de charge
q	Charge électronique
p	Concentration de porteur de charge libre



*Introduction
générale*

Introduction générale

Les semi-conducteurs d'oxyde métallique sont des matériaux extrêmement attrayants en raison de leurs caractéristiques uniques propriétés matérielles. Ils sont connus pour être abondants dans la terre, respectueux de l'environnement, facile à synthétiser et rentable [1]. Ces matériaux sont en général des semi-conducteurs à large gap, il divise en deux grandes familles la première concerne les types n (conduction par électrons) et la seconde famille regroupe les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types p sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [2, 3].

Parmi tous les oxydes métalliques les oxydes de cuivre, ils sont disponibles sous deux formes stables [1, 4]: l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ces deux oxydes ont deux couleurs différentes, des structures cristallines et des propriétés physiques. Les deux oxydes sont étudiés comme candidats possibles pour des applications photovoltaïques en raison de leurs propriétés électriques et optiques favorables. Cu_2O est un semi-conducteur ayant un intervalle de bande de 1.8-2.6 eV [1, 4-6] et une structure cristalline cubique [3, 4, 7]. D'autre part CuO est un semi-conducteur de type p ayant un intervalle de bande de 1,2-2 eV [1, 4-6] et une structure cristalline monoclinique [4, 8].

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre pure par plusieurs techniques telles que: pulvérisation cathodique [9], l'Ablation laser [10], sol gel [11-13], et spray pyrolyse [14-18] et ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que: cellules solaires, catalyseurs, supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques, détecteurs de gaz, photo thermiques et systèmes photoconducteurs [11].

Le but de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre à partir de solution aqueuse de chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique sur des substrats en verre chauffé à 300 °C et l'étude de l'effet de la concentrations de solution et le recuit sur les propriétés optiques et électriques de ces échantillons. Le dépôt s'est effectué au niveau du Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité (*LMSSEF*) de l'Université d'Oum El Bouaghi.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques optiques et électriques en utilisant différentes techniques de caractérisation; la spectrophotométrie UV-Vis-NIR, la méthode des quatre pointes. et la technique de la pointe chaude.

Notre travail est organisé en trois chapitres comme suit:

- ✚ Dans la première chapitre, nous donnerons une vue générale sur les couches minces et leur application, la définition d'oxydes métalliques, les propriétés essentielles de l'oxyde de cuivre (structurales, optique et électriques) et le domaine de son application, les technique d'élaboration.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches.
- ✚ Dans le troisième chapitre, nous présentons les discussions des résultats expérimentales obtenues (propriétés optiques et électriques) des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_xO).

À la fin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats obtenus dans ce travail.



*Chapitre I : Étude
bibliographique*



Chapitre I : Étude bibliographique.

I.1. Les couches minces

I.1.1. Notion de couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [19-21].

I.1.2. Domaines d'applications des couches minces

Les applications des couches minces sont innombrables. Certaines sont encore du domaine de la recherche [20-24]. On peut, en première approche, citer les applications suivantes :

✓ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivante (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur ;

✓ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodetection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...);

✓ **Mécanique**: couches lubrifiantes antifrictions, couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe....;

✓ **Chimie**: résistance à la corrosion, capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices ;

✓ **Thermique:** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne) ;

✓ **Biologie:** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...

✓ **Micro et nanotechnologies:** capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

✓ **Magnétique:** stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...

✓ **Décoration:** montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la transmittance optique, la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux. Le groupe oxyde est donc l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques [25].

I.2.1. Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des nombres entiers naturelles [2, 11].

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes [2, 11].

I.2.2. Les deux types d'oxyde métallique

a. Oxydes métalliques de types n et de types p :

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau I.1). La première concerne les types p (conduction par trous), ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les types n (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [2, 3].

Tableau I.1. Liste des principaux oxydes métalliques [2, 3].

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

b. Oxydes simples et oxydes mixtes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂, ... [2, 3], et les oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs composants présentent des propriétés légèrement ou très différentes des oxydes simples correspondants. Une propriété particulièrement intéressante est la production des sites très acides liée à l'interface ou à la liaison entre les deux composantes [25].

Les semi-conducteurs d'oxyde métallique ont été jugés utiles pour une variété d'applications, y compris des catalyseurs, capteurs, cellules solaires, diodes, et des transistors. La polyvalence des applications s'applique particulièrement à l'oxyde de cuivre (I), également

connu sous le nom d'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde de cuivre (II), également connu sous le nom d'oxyde cuivrique (CuO). Récemment, les oxydes de cuivre ont reçu une attention accrue pour leur potentiel en tant que matériaux de cellules solaires avec un nombre croissant de publications [1]. La figures I.1, montrent l'évolution de nombre de publications comportant le mot-clé« *CuO* ou *Copper oxide* » dans leur titre dans tous les journaux et revues scientifiques sont publiés à la science direct "www.sciencedirect.com".

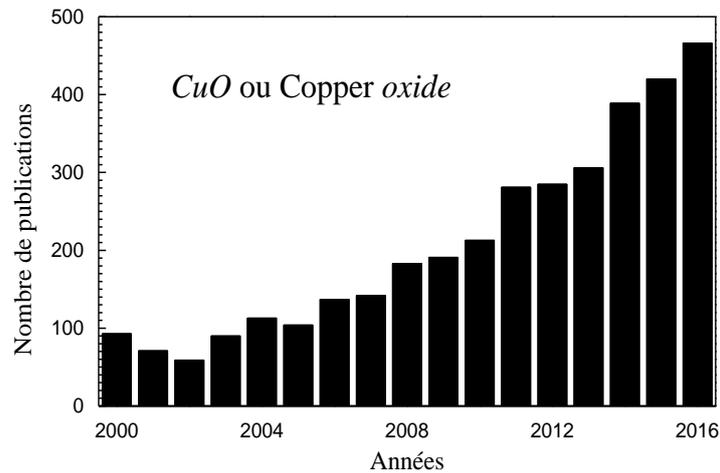


Figure I.1. Nombre de publications comportant le mot-clé« *CuO* ou *Copper oxide* » dans leur titre dans la page du site web science direct depuis 2000 à 2016.

I.3. L'oxyde de cuivre : propriétés et applications

I.3.1. Formation des oxydes à base de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole « Cu ». Il s'oxyde sous deux phases binaires stables: l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO), selon les réactions chimiques suivantes [3]:



Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde (éq. I.3), ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase (éq. I.2), dépendant de plusieurs paramètres tel que : la pression partielle d'oxygène, la température, la durée d'oxydation. Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre (Cu_4O_3) qui est le paramelaconite, c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de Cu_2O et CuO . D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [3].

Les deux types d'oxyde de cuivre (CuO , Cu_2O) présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des applications ont été envisagées en cellules solaires, catalyseurs, supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques, détecteurs de gaz, photo thermiques et systèmes photoconducteurs. Les changements de la structure électronique de ces semi-conducteurs à l'échelle nanométrique influencent de manière significative sur leur propriétés dues aux effets de confinement quantique [11].

I.3.2. L'oxyde cuivreux Cu_2O

I.3.2.1. Structure cristallographique

L'oxyde cuivreux, de formule Cu_2O , est un composé de couleur rouge-brun (Figures I.2 (a) et b)). S'il peut être préparé par synthèse, le plus souvent par oxydation du cuivre métallique (eq. I.1) (du moins lorsque le but est de l'obtenir sous forme de matériau massif, et non pas de couches minces), il existe naturellement sous forme de minerai : la cuprite [26].

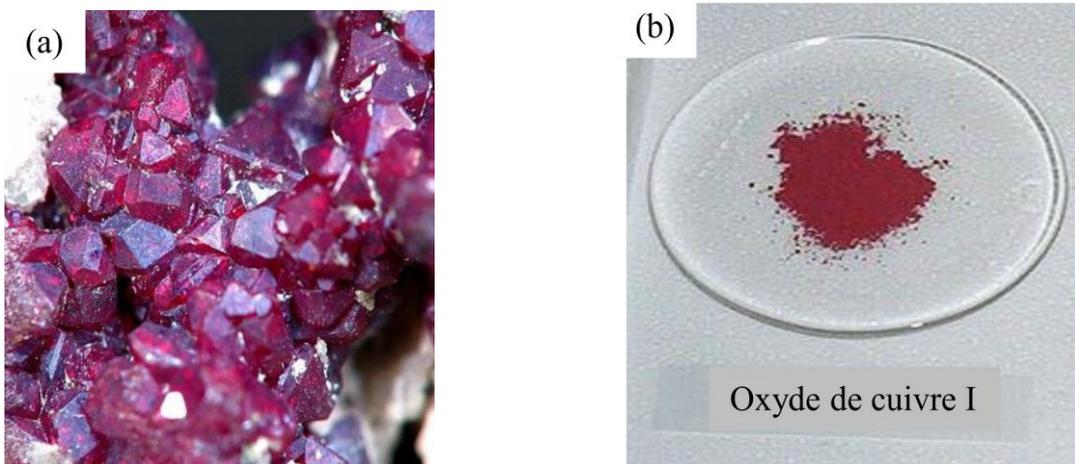


Figure I.2. Oxyde cuivreux " Cu_2O "; (a): sous forme de cuprite naturelle, et (b): de poudre [26].

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique), Elle possède six atomes par cellule unitaire (Figure I.3) et consiste des ions Cu^{1+} situés sur la maille conventionnelle cfc à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et des ions O^{2-} situés sur la maille cc à la position $(3/4, 3/4, 3/4)$. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O [4, 7, 11].

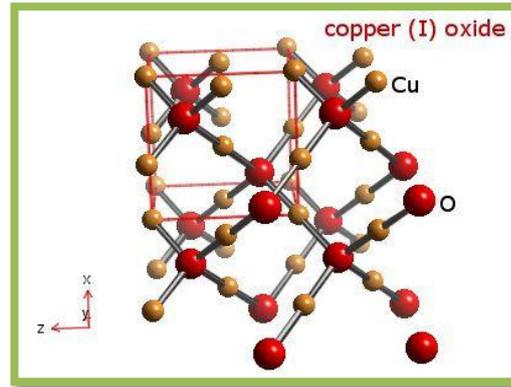


Figure I.3. Représentation schématique de la maille élémentaire de Cu_2O [7].

Le tableau I.2 représente quelques propriétés cristallographiques de Cu_2O :

Tableau I.2. Quelques propriétés cristallographiques de Cu_2O [11, 27].

Propriétés cristallographiques de Cu_2O	
Group d'espace	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4.2696$
Volume d'une cellule (Å ³)	77,83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23,44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6,106
Coordination "Z"	2

I.3.2.2. Propriétés optiques

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est un semi-conducteur déficiente en métal de conductivité de type p qui présente un comportement optique variable en raison des écarts stœchiométriques découlant de ses méthodes de préparation et de ses paramètres, Les films d'oxyde de Cu_2O ont une transparence élevée (Figure I.4), avec un aspect légèrement jaunâtre, et absorbent habituellement à des longueurs d'onde inférieures à 600 nm avec un band-gap "Eg" de l'ordre de 1.8-2.6 eV [5, 28, 29], L'indice de réfraction a une valeur 2.3 selon la méthode de dépôt [29].

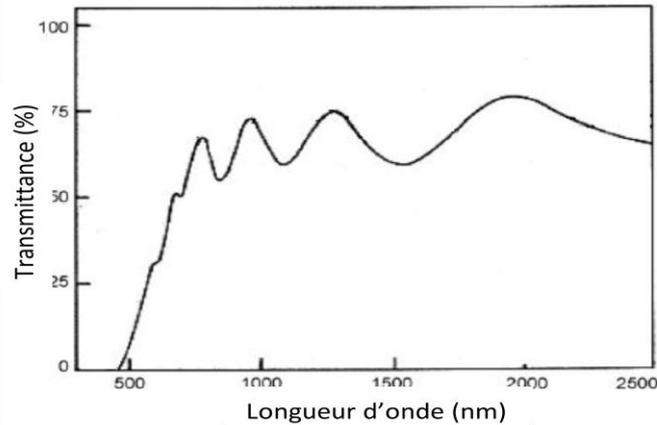


Figure I.4. Spectre de la transmittance optique d'une couche mince de Cu_2O [29].

I.3.2.3. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteurs de type p avec une large mobilité de porteurs de charges positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en forme de couche mince. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O [1, 5, 11, 27, 30]. Le tableau I.3 représente la variation de la conductivité électrique par quelque technique d'élaboration.

Tableau I.3. Propriétés électriques de films minces Cu_2O déposés par divers procédés de dépôt [26].

Technique de dépôt	Paramètre	Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
pulvérisation cathodique (Magnétron)	Durée du dépôt : 60 min Vitesse du dépôt: (372-606) (nm/h)	0.1
oxydation du Cu métallique	Durée de croissance de Cu non spécifiée oxydation : 5-15 min. Plasma oxygène 300 W.	0.1
bain chimique	Durée du dépôt : 20 min. Vitesse du dépôt: 1350(nm/h). Température : Ambiante.	0.0005
dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Temp de dépôt : 195°C. Durée du dépôt : 6 heures. Vitesse du dépôt : non indiqué, estimée à (130-200).	0.0054

Tableau I.4. *Quelques propriétés électriques de Cu_2O [7].*

Propriété	Valeur
Masse d'électron de la bande de Conduction	0.98 m_e
Masse du trou de la bande de valence	0.58 m_e
Constante diélectrique relative	7.5
Conductivité thermique (k)	4.5 $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$

I.3.3. L'oxyde cuivrique (CuO)

L'oxyde cuivrique (II) sous forme minérale connu sous le nom ténorite à l'état naturel [7, 11, 15], de formule CuO , il se présente aussi sous forme d'une poudre gris foncé ou noir foncé (Figure I.5) [1]. Le tableau I.5 regroupe quelque propriétés chimiques et physiques d'oxyde cuivrique (CuO).

**Figure I.5.** *Poudre d'oxyde de cuivre CuO [1].***Tableau I.5.** *Quelques propriétés chimiques et physiques de CuO [7,12, 15].*

Propriété	Valeur
Formule moléculaire	CuO
Apparence	Poudre noire
solubilité dans l'eau	Insoluble
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Densité	$\rho = 6.32 \text{ g/cm}^3$
Point de fusion	1134°C
Point d'ébullition	2000 °C

I.3.3.1. Structure cristallographique

La composition d'oxyde de cuivre (II) a deux phases: tétragonale et monoclinique. La structure tétragonale possède les paramètres de réseau ($a=b=3.9\text{\AA}$ et $c=5.3\text{\AA}$) et groupe espace

$P4_2/mmc$ (Figure I.6.a). Dans la plupart des cas, CuO se stabilise naturellement sous forme de phase monoclinique (ténorite) (Figure I.6.b) [31], avec un groupe espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre est coordonné à quatre atomes d'oxygène coplanaires aux angles d'un parallélogramme, alors que chaque atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes de cuivre aux angles du tétraèdre déformé [7,31, 32].

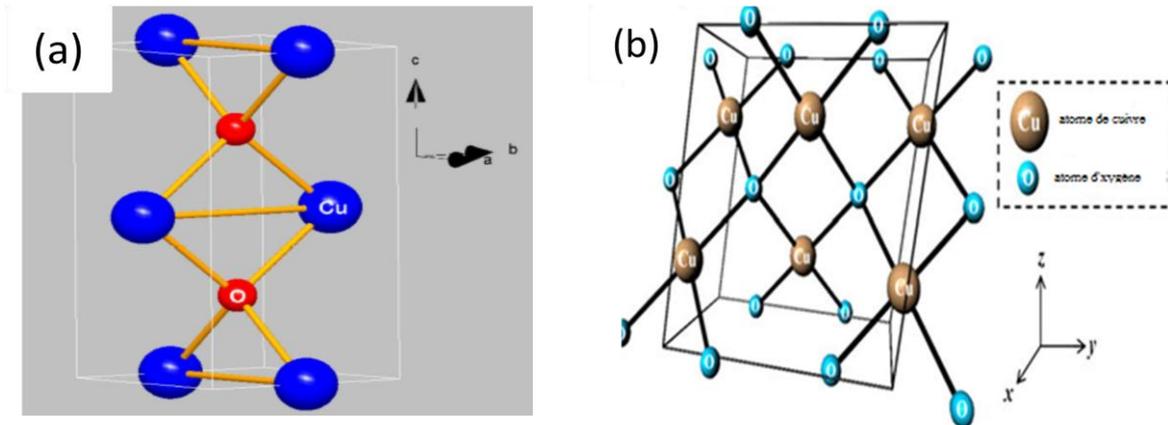


Figure I.6. Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO.

(a) : Représentation schématique de la structure tétragonale [31].

(b) : Représentation schématique de la structure monoclinique [11].

Le tableau I.6 regroupe quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde cuivrique sous la forme monoclinique.

Tableau I.6. Quelques propriétés cristallographiques de CuO à la forme monoclinique [3].

Propriété	Valeur
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètres de maille	$a=4.69 \text{ \AA}$ $b=3.42 \text{ \AA}$ $c=5.13 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=99.57^\circ$
Volume d'une cellule (10^6 pm^3)	81.12
Longueur de la liaison (\AA)	
Cu-O	1.96
O-O	2.62
Cu-Cu	2.90

I.3.3.2. Propriétés optiques

Les films minces d'oxyde cuivrique (CuO) absorbe fortement dans tout le spectre visible et est noir dans l'apparence [28]. L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1.5 et 3.5 selon la méthode de dépôt [3, 15]. Le film mince CuO a une transmittance de 20% dans le spectre visible et pourrait atteindre 90% pour la longueur d'onde élevée de la région visible [33]. La figure I.7 montre la variation de la transmittance optique des couches minces d'oxyde de cuivre (II) élaborés par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à différentes molarités (0.05, 0.058, 0.1 mol/l) [16].

L'oxyde de cuivre (CuO) a démontré avoir les propriétés optiques souhaitables pour la conversion photothermique solaire, comme une absorption élevée ($\alpha \geq 0.90$) et une faible émissivité ($\varepsilon \leq 0.2$) [13].

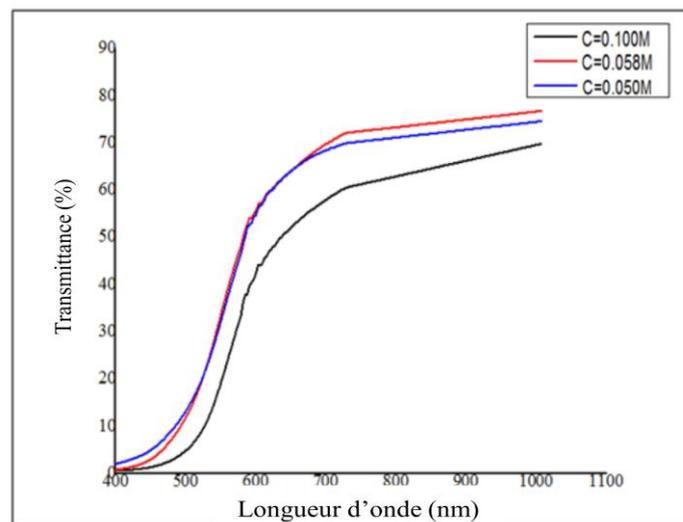


Figure I.7. Variation de la transmittance optique des couches minces de CuO en fonction de la longueur d'onde [16].

I.3.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre (II) est un semi-conducteur de type p à gap optique direct étroit entre 1.2-2 eV [1, 4-6, 12, 14-16]. L'oxyde de cuivre (II) présente généralement une faible conductivité électrique (10^{-7} - $1\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [11, 34], et cette conductivité varie avec la variation de la méthode de préparation et aussi les paramètres de dépôt, le tableau I.7 représente la variation de la conductivité électrique par quelques techniques de dépôt.

Tableau I.7. *Propriétés électriques de films minces de CuO déposés par divers procédés de dépôt [15].*

Technique de dépôt	Paramètre	Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Pulvérisation cathodique RF	Pourcentage d'oxygène (%)	
	10	0.001×10^{-3}
	20	7.692×10^{-3}
	30	1.428×10^{-3}
Sol-Gel	Température de recuit 400-650°C	$(7.874-2.695) \times 10^{-3}$
Spray pyrolyse	Concentration des précurseurs	
	0.015M	6.410×10^{-5}
	0.20M	3.891×10^{-5}

Tableau I.8. *Quelques propriétés électriques de CuO [3, 7, 12].*

Propriété	Valeur
Masse d'électron de la bande de Conduction	0.16-0.46 m_e
Masse du trou de la bande de valence	0.54-3.7 m_e
Constante diélectrique relative	12.0
Conductivité thermique (k)	$17 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$

I.3.4. Les avantages et les applications des couches minces d'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre présente plusieurs avantages : La disponibilité et l'abondance des matières premières puis la nature non toxique en outre le faible cout de production et les écarts de bande se situent dans une plage acceptable pour la conversion de l'énergie solaire ensuite la conductivité de type p [31, 35] et aussi il a une excellente stabilité [31, 36] et dernièrement l'indice de réfraction élevé [3, 31].

A partir de ces avantages en peut utiliser l'oxyde de cuivre dans plusieurs domaines d'applications :

1. L'oxyde cuivrique peut être employé entant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au lithium et peut être envisagé pour une utilisation entant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion, par ce que l'oxyde cuivrique classé de matériaux d'électrode pour micro batterie au Lithium (Li- ion) regroupée sous nom de "matériaux de conversion" qui sont utilisés pour atteindre des capacités volumiques plus importantes [12].

2. Le comportement quantique des nanoparticules d'oxyde de cuivre peut être exploité pour réaliser la photo catalyse de l'eau. La décomposition photocatalytique de l'eau en H_2 et O_2 sous irradiation visible est possible sitôt que la taille de la nanoparticule est suffisamment petite pour permettre une diminution de son gap optique par confinement quantique [7].

3. Les couches minces d'oxyde cuivrique (CuO) est utilisé dans les capteurs à gaz, pour détectés les (NO_2 , CO, CO_2 , H_2S , H_2 , éthanol et méthanol) [1, 15, 37]. Les nanoparticules de CuO dispersées dans l'oxyde d'étain (SnO_2) améliorent la sensibilité des capteurs à base de SnO_2 pour la détection de H_2S [3]. Ghimbeu a été trouvé que le dopage de SnO_2 par l'oxyde cuivrique est amélioré leur sensibilité à H_2S [38, 39].

4. Le film mince d'oxyde cuivrique est un candidat potentiel en tant que couche absorbante en raison de son type p conduction, écart de bande direct supérieur à 1,4 eV qui correspondent au spectre solaire et coefficient d'absorption élevé dans la plage visible. L'efficacité de conversion théorique maximale des cellules solaires à base de CuO est d'environ 31%. De nombreux efforts ont été déployés pour fabriquer des cellules solaires à l'aide d'un oxyde cuivrique en tant que couche active prometteuse en utilisant diverses techniques de dépôt telles que: électrodéposition, pulvérisation RF, sol-gel (Figure I.8) [15]. Et aussi les propriétés de conversion photoélectrique de l'oxyde cuivreux sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [7].

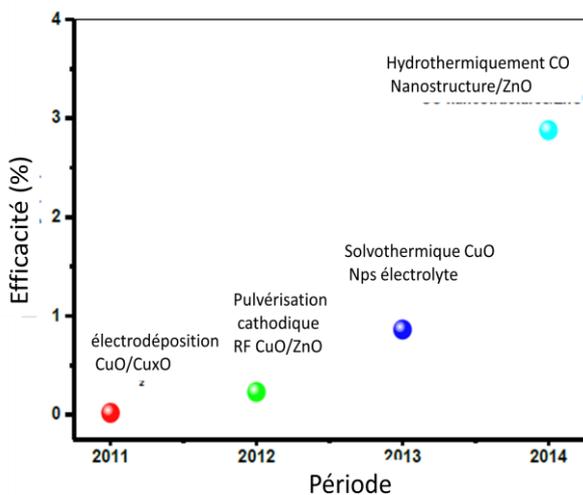


Figure I.8. Evolution de l'efficacité des cellules solaires a base de CuO en fonction la période [15].

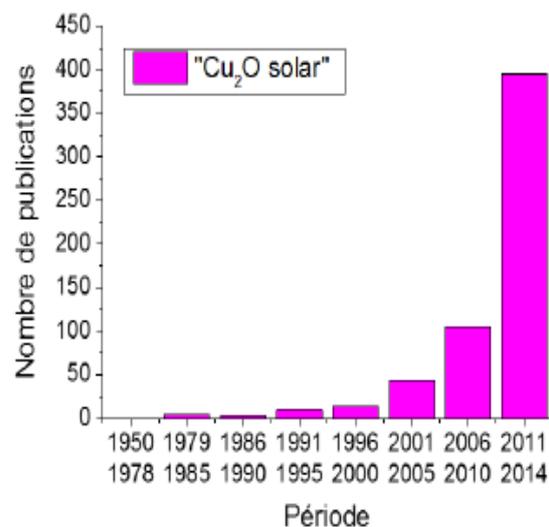


Figure I.9. L'évolution de Nombre de publication des cellules solaire Cu_2O en fonction la période [26].

I.4. Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre

La technique d'élaboration d'une couche mince joue un rôle très important sur leur propriétés générales (physiques et chimiques). En outre les films déposés par une méthode pourraient avoir des propriétés différentes en raison de la variation des paramètres de dépôt [40]. Il existe différentes techniques des dépôts des couches minces d'oxyde métallique comme l'oxyde de cuivre telle que ; sol-gel, pulvérisation cathodique, spray pyrolyse qui peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus qui est soit physique ou chimique [35, 41]. La classification des cette méthodes présentée sur la figure I.10.

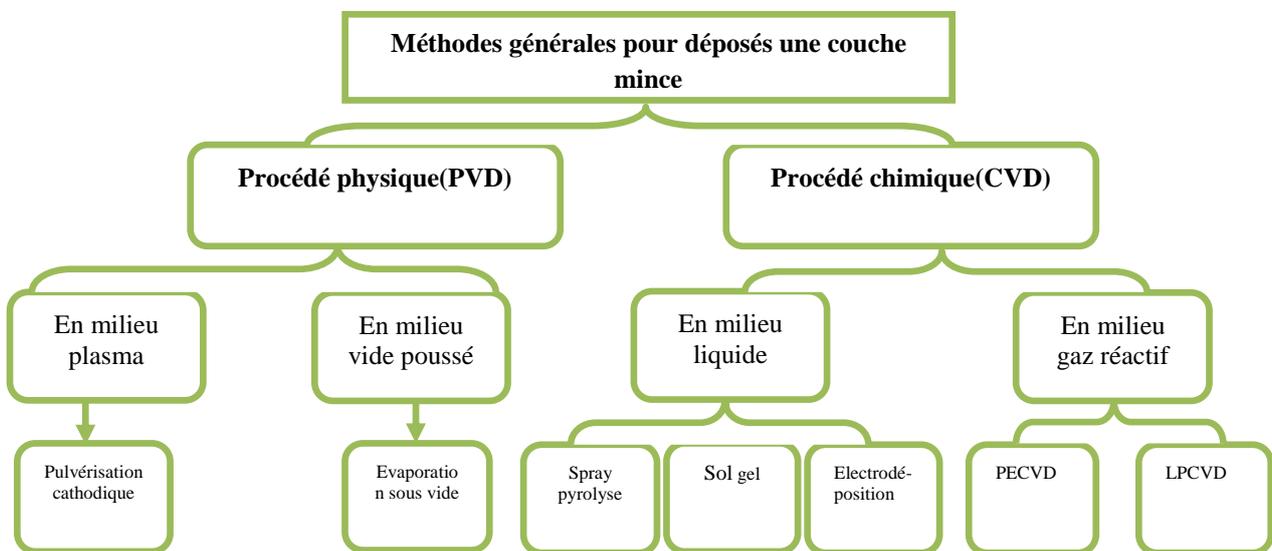


Figure I.10. Classification des procédés de dépôt de couche mince [42, 43].

I.4.1. Les méthodes physiques

I.4.1.1. Évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique d'obtention des films minces sous vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau [16, 21]. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. Les procédés de chauffage du matériau à déposer de l'état source jusqu'à l'évaporation sont multiple, on trouve : le chauffage par l'effet joule (Figure I.11), par bombardement par faisceau d'électrons et par faisceau laser concentré « ablation laser » [24, 44].

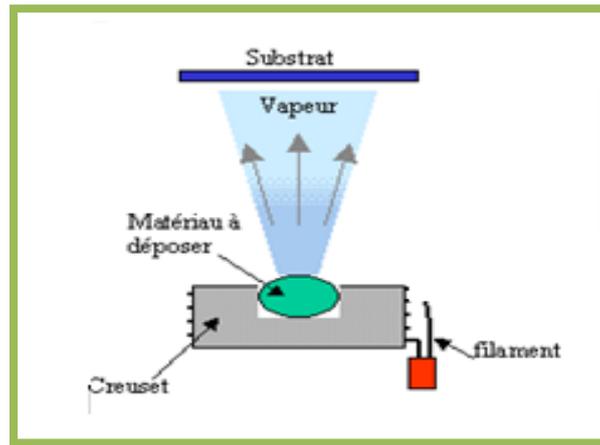


Figure I.11. Schéma de principe de l'évaporation par effet joule [20, 21].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [21, 45].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sous vide sont [19] :

- ❖ La dissociation des oxydes.
- ❖ La réaction des matériaux à évaporer.
- ❖ La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

Des films de cuivre ont été revêtus sur les substrats par une évaporation thermique dans des conditions de vide poussé. Un fil de cuivre nettoyé a été placé dans un filament de bateau de tantale dans une chambre à vide. La distance entre le filament de tantale et les substrats était d'environ de 15 cm. Les substrats étaient des verres non alcalins. L'oxydation thermique des films de Cu a été réalisée dans un four à tube de quartz à la pression atmosphérique. Pour produire des films CuO et Cu₂O [5].

I.4.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma lumineux permettant de déposer tout type de matériau : simple ou composé, conducteurs ou diélectriques [46]. Son principe consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc sur la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection de particules du matériau a alors lieu et ces dernières viennent de déposer sur le substrat (Figure I.12). L'ionisation des atomes d'argon

est obtenue par chocs avec les électrons libres, toujours présents dans un gaz, accélérés par une différence de potentiel entre la cathode où est installée la cible du matériau à déposer, et le substrat qui est à la masse [47].

L'utilisation de l'argon pour les raisons suivantes [44] :

- ❖ Faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma) ;
- ❖ Masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches) ;
- ❖ Très faible réactivité chimique ;

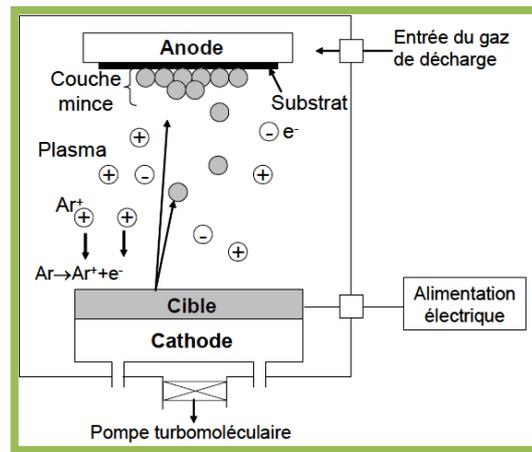


Figure I.12. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [20].

Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, qui se distinguent par le type de tension appliquée entre les deux électrodes (substrat et cible) ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) [24] :

- Dans le procédé pulvérisation cathodique diode (DC), la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est utilisé exclusivement pour la préparation des couches minces métalliques.
- La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) permet de déposer des isolants comme la silice ou les céramiques. L'idée est d'alterner la tension d'excitation du plasma. Ainsi, lors de l'alternance négative, les ions Ar^+ viennent pulvériser la cible et lors de l'alternance positive, ce sont les électrons qui se précipitent sur la cible et rétablissent ainsi l'équilibre.
- Dans la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, un double champ magnétique constant, est appliqué autour de la chambre pour créer un confinement magnétique du plasma et par là même augmenter le rendement d'ionisation des atomes, les électrons effectuent alors des trajectoires hélicoïdales.

On peut déposer par la méthode de pulvérisation cathodique des couches minces telles que le Cu_2O non dopé ou dopé [9].

Les couches minces de CuO élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, à partir d'une cible de cuivre, sous atmosphère réactive d'argon et d'oxygène [32].

I.4.2. Les méthodes chimiques

I.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser [48].

Le procédé de dépôt peut se résumer en cinq phases (Figure I.13) [49] :

- transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur de substrat;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

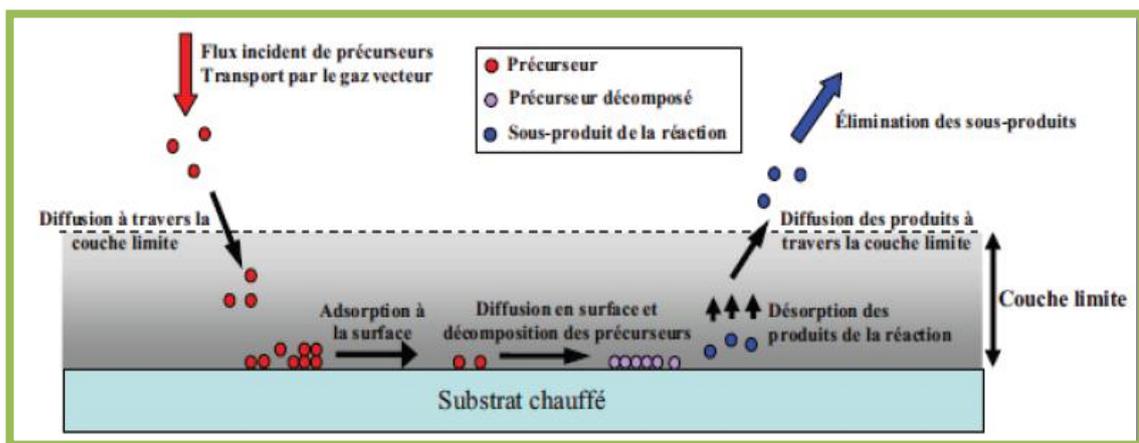


Figure I.13. Schéma de principe de dépôt CVD [47, 49].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser

un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence [19].

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500 °C et 2000 °C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma [50].

Sous l'impulsion des nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées:

a-Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) :

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Ce dépôt est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toute fois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement) [51].

b-Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression (LPCVD : *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) :

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (1-10 mTorr). Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie de la couche mince qui conditionne aussi les propriétés électriques et optiques. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats [52].

I.4.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

I.4.2.2.1. Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique, les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "Sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "Gel". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [53].

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [21, 49, 53] :

- ✓ **Le spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette (Figure I.14). Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

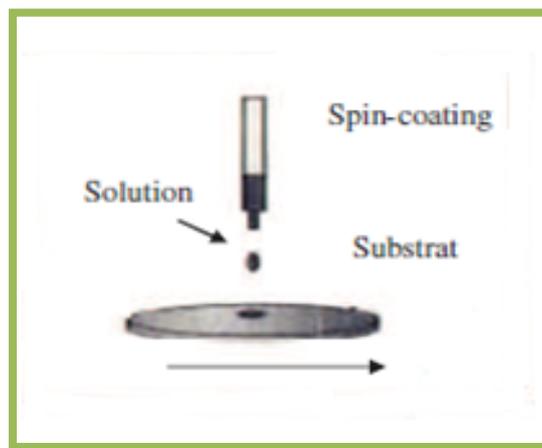


Figure I.14. *Dépôt de couches minces par spin-coating* [47].

- ✓ **Le dip-coating ou trempé**: procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à la retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt (Figure I.15).

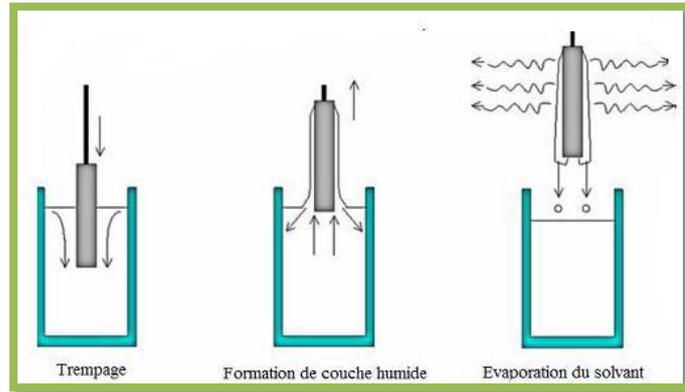


Figure I.15. Dépôt de couches minces par trempage–tirage [48].

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que ce procédé nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux, et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle [54].

On peut déposer par cette méthode (sol-gel) des couches minces d'oxyde métallique tel que le CuO dopé ou non dopé à partir de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ par la technique de *spin-coating* [10] ou par la technique de *dip-coating* [13].

I.4.2.2.2. Spray pyrolyse

Le terme " spray pyrolyse " est composé à deux mots [22, 43, 55] :

"**Spray**" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

"**Pyrolyse**" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

La méthode de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et elle est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique spray considérée comme la plus simple méthode de transformation dont elle est relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement) [56, 57]. C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. Cette technique n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [57].

On a préparé des couches minces de CuO en utilisant la technique spray pyrolyse à partir d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre à différentes températures de dépôt 200-300°C. On a constaté que la température de chauffage avait peu d'effet limité sur la taille et l'épaisseur des particules des films qui augmentaient cependant de façon significative le temps croissant [18].

Cette technique permet de déposer des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par l'utilisation d'un autre précurseur $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ avec des conditions du dépôt bien déterminées (0.1M à 300°C) [18].

I.4.3. Choix d'une technique de dépôts

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [22, 24, 49] :

- ✓ La nature du matériau à déposer.
- ✓ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- ✓ Les contraintes imposées par le substrat.
- ✓ La stœchiométrie désirée.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✓ La reproductibilité et le coût de réalisation.

I.4.4. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [23, 51]:

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

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure I.16.

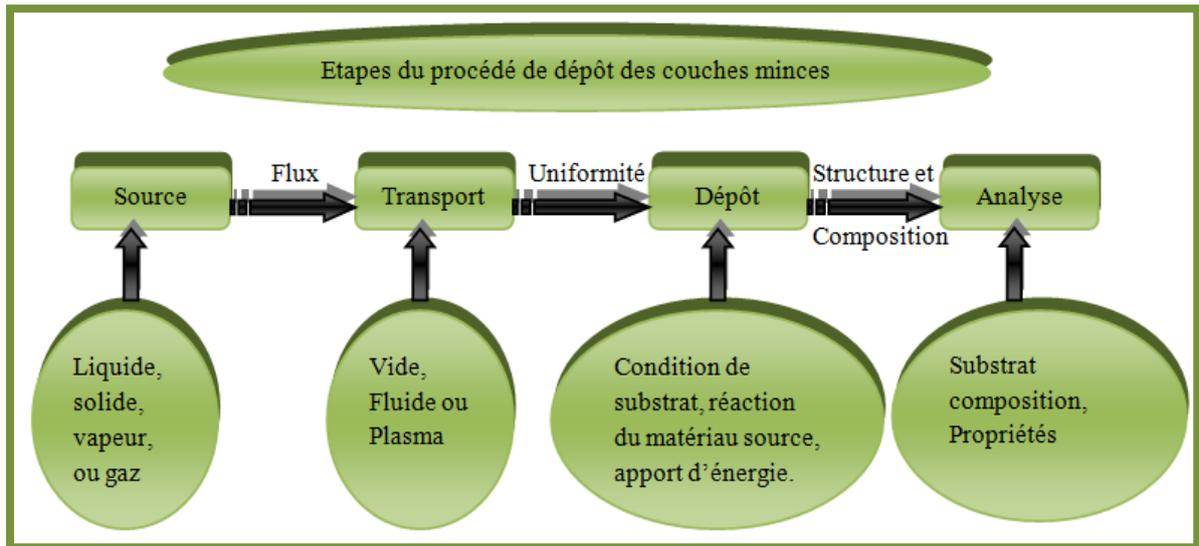


Figure I.16. Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces [58].

I.4.4.1. La source

Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer, il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par PVD. La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique CVD [59].

I.4.4.2. Le transport

Le transport des espèces de la matière à déposer s'effectue dans un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Le milieu peut affecter l'uniformité du flux des espèces, ce qui influe sur la couche déposée [55, 58].

I.4.4.3. Le dépôt

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat[23].

Cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance [22]:

a)-La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation [60].

b)-La coalescence

Une 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 [1,3].

c)-La Croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction entre atomes du film et atomes du substrat [3, 22].

I.4.4.4. L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [23, 55]. Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [55].

I.5. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au

cours des recuits suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance (voir tableau I.9.). Par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important lors des recuits nécessaires à la densification du matériau [61].

Tableau I.9. Les paramètres des différents types des substrats [61].

Type de Substrat	Indice de réfraction à 633nm	Temp. de ramollissement ' T_{ram} ' ou Temp. de fusion ' T_f '	Transmittance du substrat dans le domaine visible
Lames de verre	1.513	$T_{ram} = 550^{\circ}\text{C}$	Transparent
Lames de pyrex	1.472	$T_{ram} = 650^{\circ}\text{C}$	Transparent
Lames de silice pure	1.457	$T_f = 1200^{\circ}\text{C}$	Transparent
Silicium polycristallin	--	$T_f > 1200^{\circ}\text{C}$	Opaque

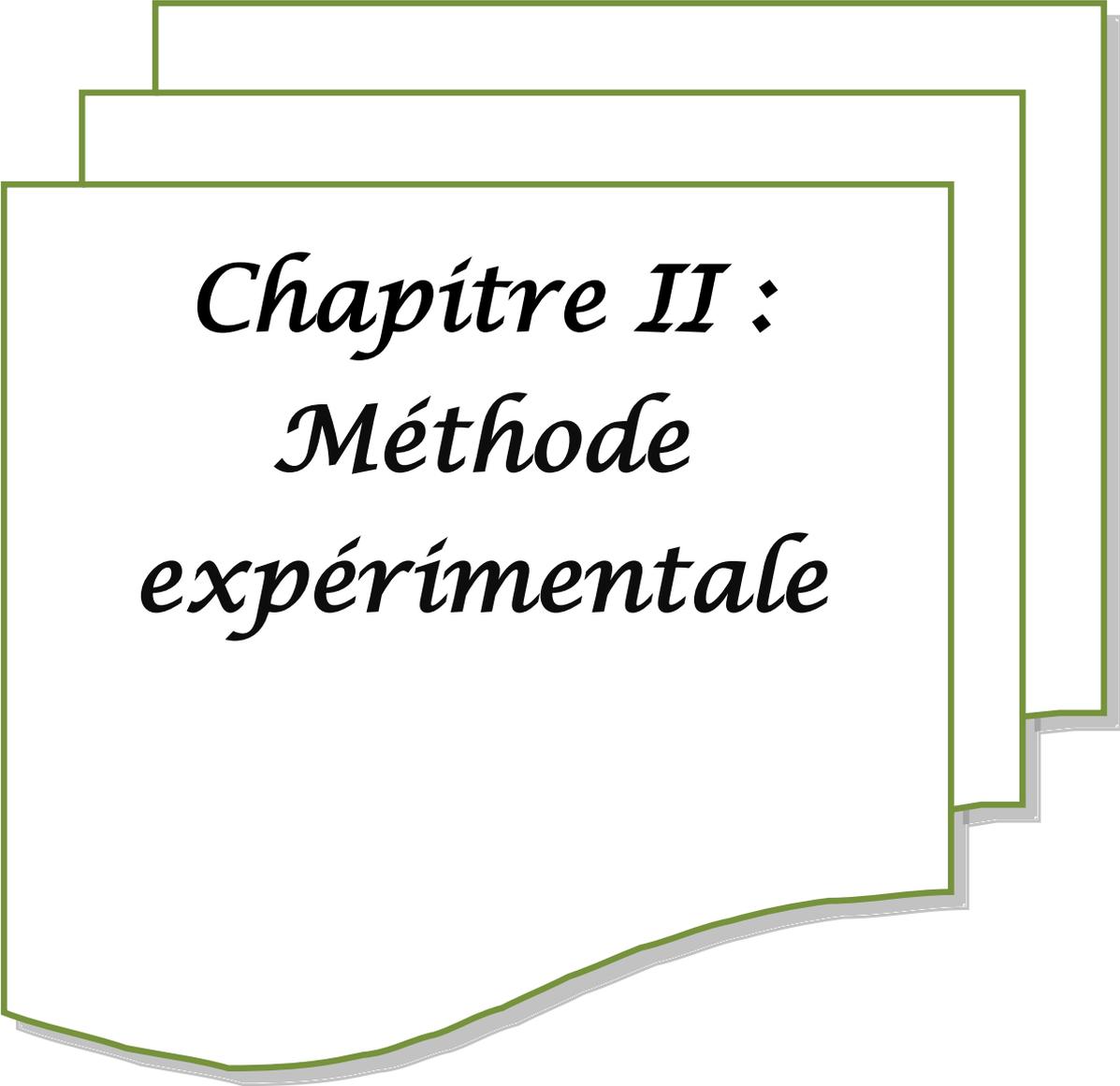
I.6. Traitement thermique

Il est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau avec la stœchiométrie et la morphologie souhaitées car les propriétés physiques en dépendent. Il permet en outre d'éliminer les contaminations à la surface du film de départ et de densifier le matériau [3].

Il faut noter que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, étant plus épais il va imposer sa déformation et des contraintes qui peuvent engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film [3].

Traitement thermique comprend trois étapes [22] :

- Un chauffage à une certaine température dite de recuit ;
- Un maintien de durée variable à cette température ;
- Un refroidissement à l'eau appelé trempé, et un refroidissement lent qui peut se faire à l'air ou dans le four éteint.



Chapitre II :
Méthode
expérimentale

Chapitre II : Méthode expérimentale.

Partie 1

Élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre

La première partie, il est décrit la technique de spray pyrolyse ultrasonique et description les étapes d'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre.

II.1.1. La technique de spray pyrolyse ultrasonique

II.1.1.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz . Il permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffé qui permet l'activation de la réaction chimique. Dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [45].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit [21, 45, 51]:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par la réaction de pyrolyse.

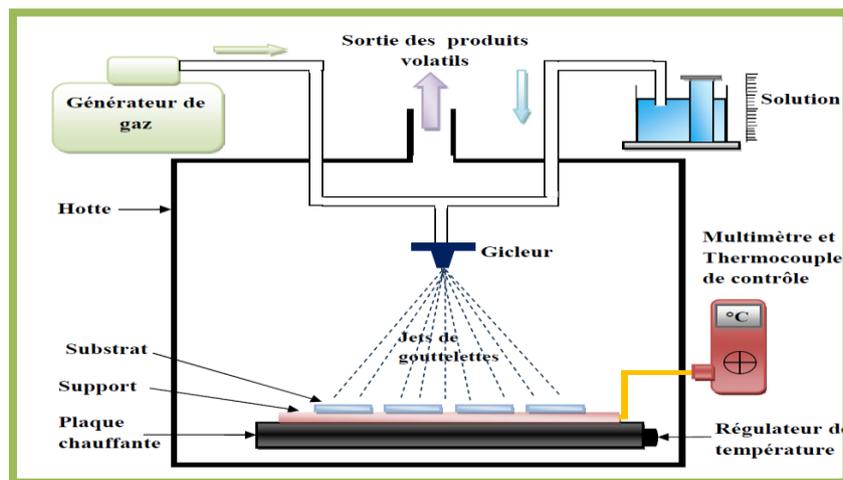


Figure II.1. Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse [15, 62].

II.1.1.2. Le choix de la technique de spray pyrolyse ultrasonique

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [63, 64] :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de spray attendu [63, 64].

II.1.1.3. L'importance de la température du substrat

D'après la figure II.2, plusieurs processus peuvent se produire selon le domaine de température utilisé [22, 41, 55]:

- ✓ **Schéma A** : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.
- ✓ **Schéma B** : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.
- ✓ **Schéma C** : L'évaporation de solvant se produit avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.
- ✓ **Schéma D** : Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produit avant d'atteindre le substrat, et par conséquent des fines particules solides de produits sont déroulées en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat.

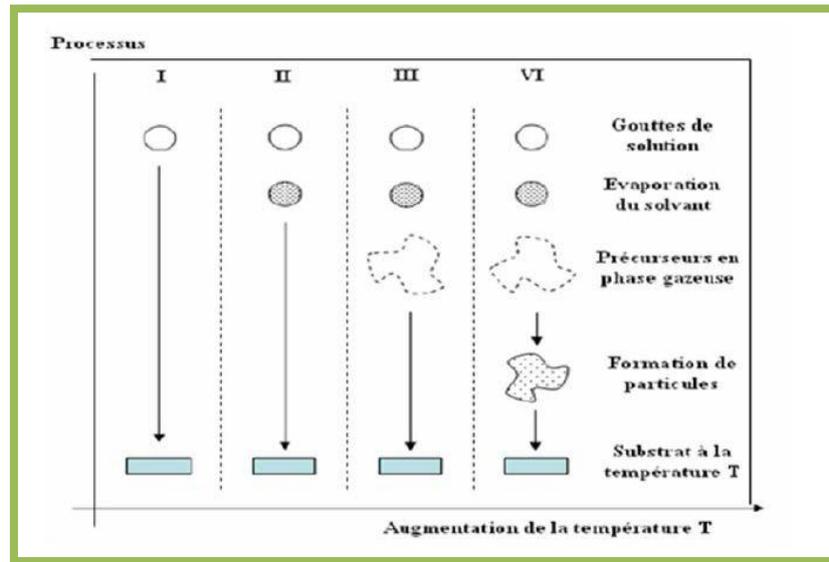


Figure II.2. Présentation des différents processus intervenir en spray CVD selon la température de dépôt [22, 41, 63].

II.1.2. Procédure expérimental

Le but de notre travail est élaborer des couches minces d'oxyde de cuivre par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à partir des solutions de chlorure de cuivre dihydraté dans l'eau distillée de différentes concentration et l'étude de variation des propriétés optiques et électriques en fonction de la concentration de la solution de dépôt et le recuit de ces couches.

II.1.2.1. Le montage utilisé

Au niveau de Laboratoire de Matériaux et Structure des Systèmes Électromécanique et leur Fiabilité (*LMSSEF*) de l'université de Larbi ben M'hidi d'Om El Bouaghi, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à partir des éléments simple. Le schéma de principe de système de dépôt est présenté par les figure II.3 et II.4.



Figure II.3. Dispositif expérimentale complet de la technique de spray pyrolyse ultrasonique.

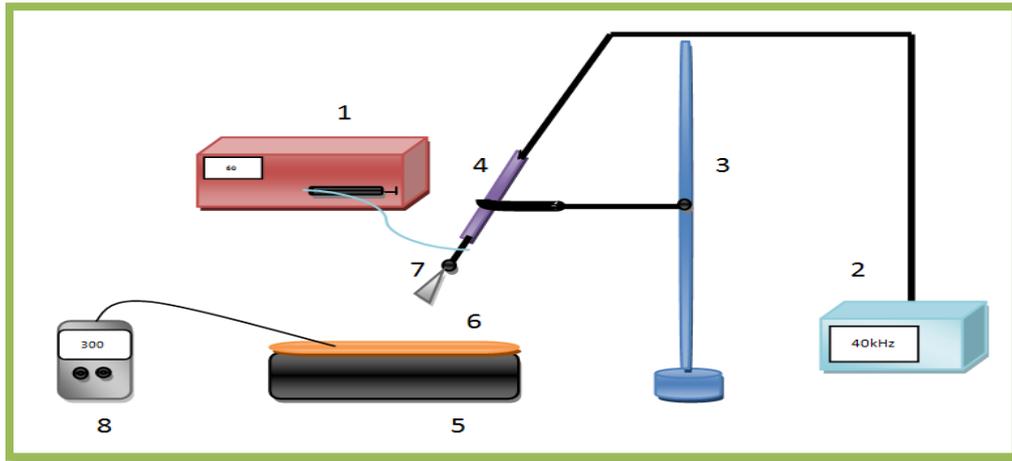


Figure II.4. Montage expérimental du système de spray pyrolyse ultrasonique.

1. Pousse seringue ; 2. Un générateur ultrason de 40 KHz ; 3. Support ; 4. Un atomiseur ultrasonique ; 5. Résistance ; 6. Substrat ; 7. Le jet ; 8. Thermomètre digital.

Les principaux éléments du montage sont:

-Pousse seringue électrique (*syringe pump*) : pour pousser la solution de précurseur à débit de pulvérisation constant (ϕ_s).

-Un générateur à ultrason (40 kHz) avec un atomiseur : Qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur à des gouttelettes très fines ($\varnothing \sim 40 \mu m$) placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

-Résistance électrique : C'est un porte substrat ($\varnothing = 25 \text{ cm}$) chauffé par effet joule, ce dernier est relié à un thermomètre digital. La température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

-Un thermomètre digital (*Recal digital thermometer TD 121, Pt100*): est un dispositif (un type de thermistance) permettant de mesurer la température. Il est basé sur le fait que la résistance électrique du platine varie selon la température ($T = -199 \dots +850 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans notre travail, on place la pointe de platine au centre de la plaque chauffante.

II.1.2.2. Choix du substrat de dépôt

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec l'oxyde de cuivre ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{CuO}} = 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7, 42]) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. On peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) [42].

II.1.2.3. préparation et nettoyage des substrats

Les substrats sont découpés les lames de verre de dimension $(7.62 \times 2.54) \text{ cm}^2$ et de 1 mm d'épaisseur sur quatre substrats avec un stylo à point de diamant. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

Les substrats de verre ont été nettoyés comme suit :

- ❖ Un lavage dans un bain d'eau distillée ;
- ❖ Un trempage dans un bain d'acétone pour le dégraissage ;
- ❖ Un nettoyage à l'eau distillée pour éviter le reste des traces de l'acétone ;
- ❖ Un trempage dans un bain d'éthanol ;
- ❖ Un nettoyage avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'éthanol ;
- ❖ Enfin, un séchage ces substrats à l'aide de papier joseph.

Le dégraissage dans chaque bain rester cinq minutes avec l'agitation à la température ambiante.



Figure II.5. Description du processus de nettoyage.

II.1.2.4. Préparation de solution de dépôt

Il y a plusieurs précurseurs pour obtenir les couches minces d'oxyde de cuivre (l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de cuivre (I) (CuCl), et le chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)...*etc.*). Dans notre travail, on utilise le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme matériau source dans l'eau distillée comme dissolvant (Figure II.6.).



Etat physique : solide.

Formule moléculaire : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Couleur : bleu.

Masse moléculaire : 170.48 g/mol.

Densité : 2.53 g/cm^3 à (20°C) .

Point de fusion : $\sim 100^\circ\text{C}$.

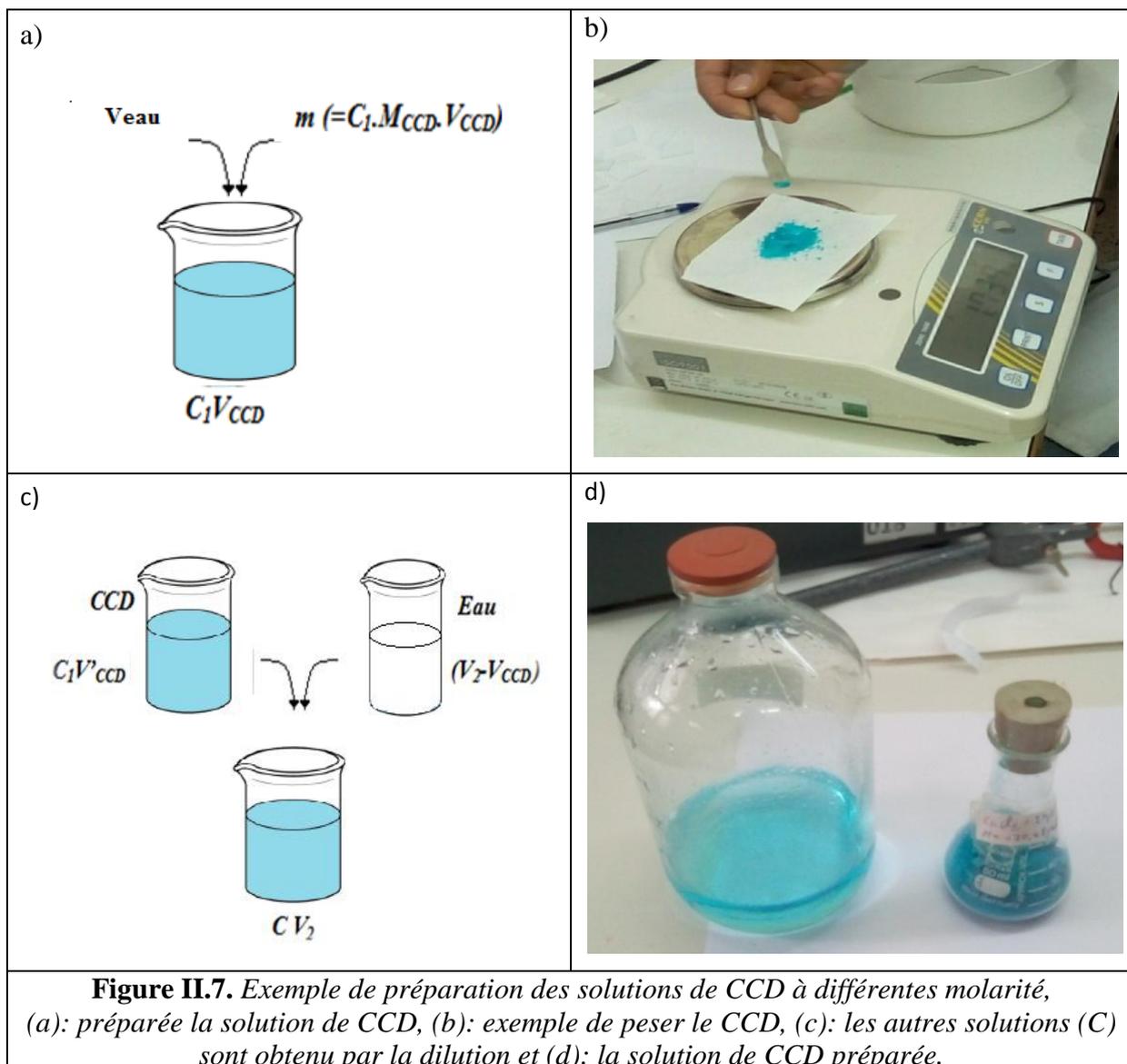
Solubilité dans : Eau (20°C) : 1150 g/l.

Figure II.6. Le chlorure de cuivre dihydraté avec leurs propriétés.

Pour obtenir une solution (V_{CCD}) de chlorure de cuivre (II) dihydraté (CCD) de la masse molaire $M_{\text{CCD}}=170.48 \text{ g/mol}$ et de la molarité $C_1(=0.1 \text{ mol/l})$, on mélange une quantité ($C_1 \cdot M_{\text{CCD}} \cdot V_{\text{CCD}}$) du CCD dans un volume (V_{eau}) d'eau distillée (Figure II.7.a). Une balance de type *KERN442-432N* avec une précision de $\pm 0.01 \text{ g}$ à été employée pour peser la quantité de CCD (m_{CCD}) (figure II.7.b). Les autres solutions ont différentes molarité (C) sont préparées à l'aide de la dilution (Figure II.7.c), à partir de la solution principale en utilisant la relation suivante:

$$C_1 \cdot V'_{\text{CCD}} = C \cdot V_2 \quad (\text{II.1})$$

On observe que le chlorure de cuivre (II) dihydraté est bien soluble dans l'eau distillée et toutes les solutions préparées avec des différentes concentrations de la solution sont homogènes et ont la couleur bleu.



II.1.2.5. Les conditions expérimentales

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des conditions expérimentales de la série de dépôt.

Solution de précurseur (Nature de précurseur dans le solvant)	($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans H_2O
Volume de solution pour chaque dépôt (ml)	20
Molarité (mol/l)	0.02, 0.04, 0.05, 0.08 et 0.1
Température de substrat ($^{\circ}\text{C}$)	300
Débit de pulvérisation (ml/h)	60
Distance bec-substrat (cm)	3
Temps de dépôt (min)	5

II.1.2.6. La procédure de dépôt des couches minces

Après la préparation des substrats et les solutions, la procédure de dépôt des nos échantillons viennent tout selon les étapes suivantes :

- ❖ On place la solution de précurseur dans la seringue, et cette dernière placé dans l'appareille de pousse seringue puis on place les substrats de verre au-dessus d'une résistance électrique à température ambiante pour éviter le choc thermique.
- ❖ On chauffe les substrats progressivement jusqu'à la température de dépôt choisie (300°C), La valeur de la température est mesurée par un thermomètre digital.
- ❖ Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit du jet de la solution, l'amplitude de l'onde sonore (50%) et le type de pulsation (40kHz) des gouttelettes. Ces dernières sont très fines et sont pulvérisées sur les substrats chauffés pour faire l'activation de la réaction chimique entre les composés. Le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.
- ❖ On arrêter le chauffage après le temps de dépôt est terminé (5min), et on attend le refroidissement des substrats jusqu'à la température ambiante avant de récupérer les échantillons pour éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre (substrat).

La procédure de dépôt des couches minces est illustrée dans la figure II.8 :

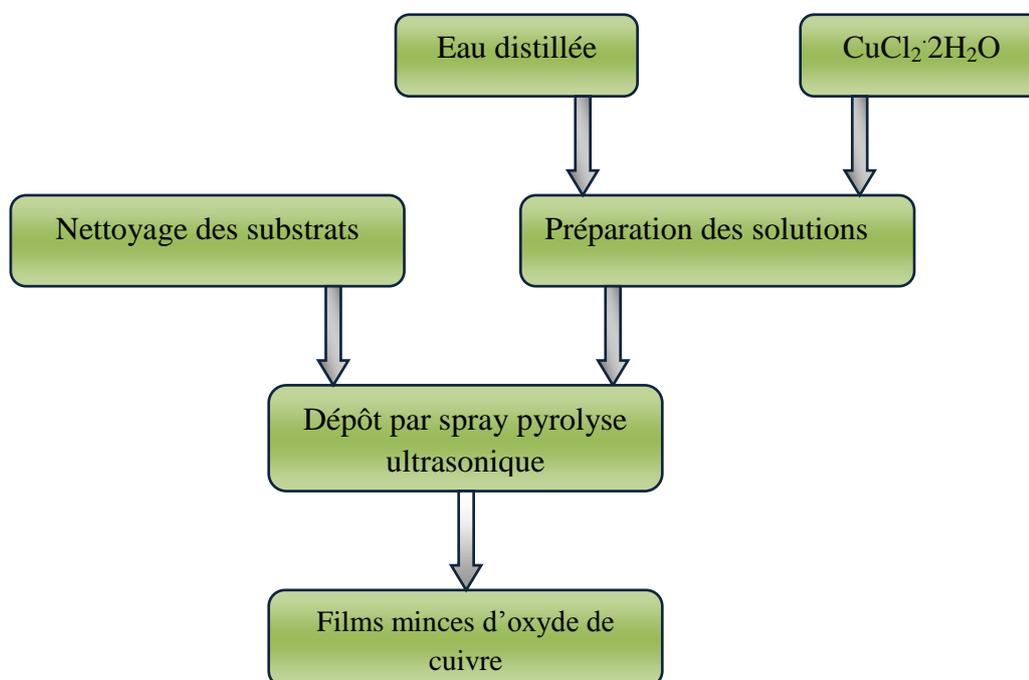


Figure II.8. Schéma de la procédure de dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre par spray pyrolyse ultrasonique [11].

II.1.2.7. Recuit des échantillons déposé

Pour voir l'effet du recuit sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre à différentes valeurs de la molarité (0.02, 0.04, 0.05, 0.08 et 0.1 mol/l), il faut caractériser ces échantillons avant recuit par plusieurs techniques de caractérisation optiques et électriques qui se sera présenté dans la seconde partie de ce chapitre. Les cinq échantillons avec un autre substrat nu sont recuits sous air à 400 °C pendant 120 minutes dans un four à moufle numérique "WISD : FHX-03" au laboratoire de LMSSEF de l'université de Larbi Ben M'hidi d'Om El Bouaghi (Figure II.9). Cette étape (La recristallisation) peut être permet l'amélioration de la structure et la stabilité thermique de nos échantillons. Le refroidissement à température ambiante se fait dans le four.

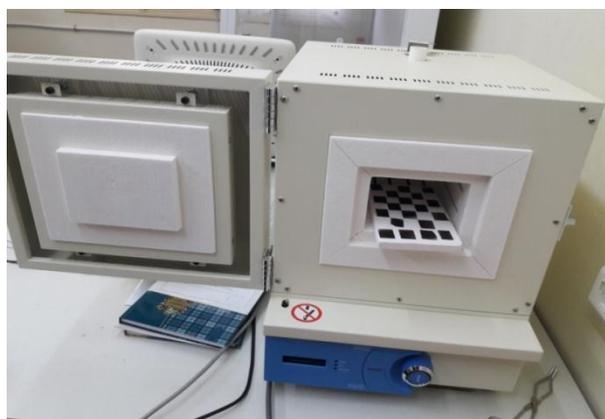


Figure II.9. Photographie de four de recuit.

Tableau II.2. Les paramètres ajustables des conditions de dépôt avec le recuit.

N° Série	Code	La molarité (mol/l)	Température de recuit (°C)	Temps de dépôt (min)	Température de dépôt (°C)	Distance bec-substrat (cm)
Série 1	OC02SR	0.02	Non recuit	5	300	3
	OC04SR	0.04				
	OC05SR	0.05				
	OC08SR	0.08				
	OC10SR	0.1				
Série 2	OC02AR	0.02	400	5	300	3
	OC04AR	0.04				
	OC05AR	0.05				
	OC08AR	0.08				
	OC10AR	0.1				

Partie 2

Les techniques de caractérisation

Dans cette partie, on présentera les méthodes de caractérisation optiques (Spectroscopie UV-Vis-NIR), et électriques (la technique de la pointe chaude (*Thermopower*) et la technique de quatre pointes) qui utilise pour étudier les propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre à différentes concentrations de la solution "avant et après recuit nos échantillons".

II.2.1. Les caractérisations optiques

II.2.1.1. Spectroscopie UV-Vis-NIR

La Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible et proche de l'infrarouge (UV-Vis-NIR) est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur des faibles quantités de matière, déposée en couches minces ou en suspension. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission (T) et le coefficient d'absorption optique (α), l'estimation du gap optique (E_g) et des indices de réfraction optiques (n , k). Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [12, 64]. Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux à l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche). La figure II.10 représente le principe de fonctionnement de cette spectrophotométrie. Par lequel, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance optique $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Vis-NIR ($\lambda=200-1100\text{ nm}$).

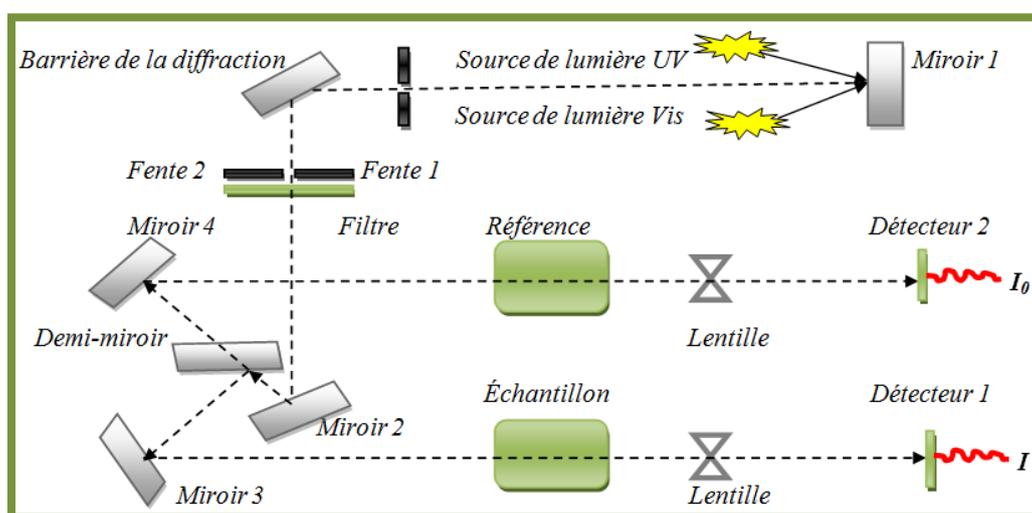


Figure II.10. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-NIR [19, 21, 22].

On utilise le spectrophotomètre de type (*SHIMADZU UV-1601PC*) (*UVPC V 3.9*) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche), de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie de l'université larbi tebessi de Tébessa. Pour obtenir les propriétés optiques de nos échantillons (Figure II.11).



Figure II.11. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-Vis-NIR.

Les spectres obtenus (Figure II.12) donnent la variation de la transmittance optique "T(%)" en fonction de la longueur d'onde " λ (nm)".

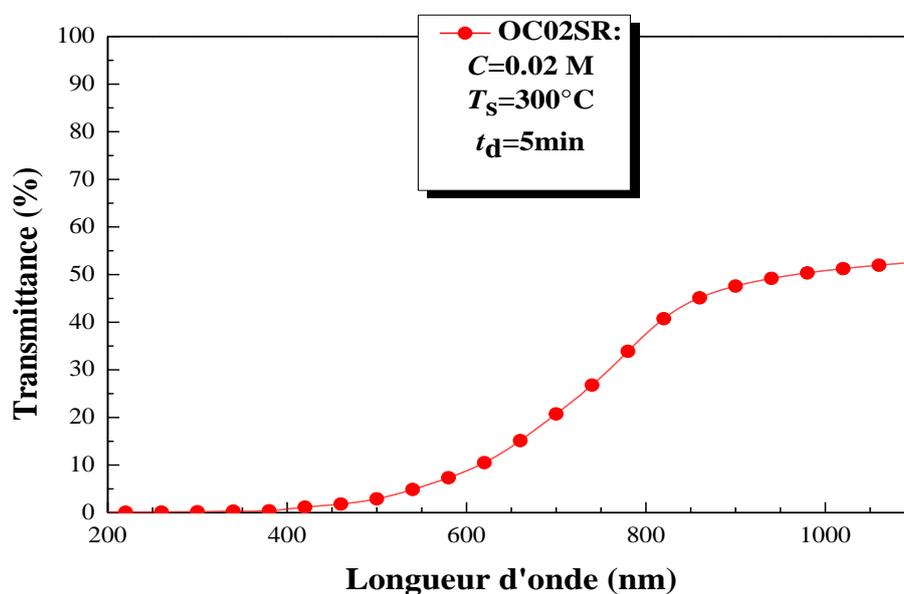


Figure II.12. Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince d'oxyde de cuivre (OC02SR) déposée sur de substrat en verre par spray pyrolyse ultrasonique.

II.2.1.1.1. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur d'une couche mince est très faible, et sa connaissance est nécessaire et il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu [22, 24]. Pour déterminer l'épaisseur des échantillons (oxyde de cuivre) à partir de spectre de la transmittance, on utilise le "Fit" à l'aide d'un logiciel de *Origine 8.5*, qui permet de varier un certain nombre de paramètres, tels que les épaisseurs, et appliquer la méthode des moindres carrés selon un modèle proposé par *Swanepoel* qui ajuster une courbe de transmittance optique simulée à celle mesurée [22, 24].

La figure II.13, est un exemple de la détermination de l'épaisseur (d), l'indice de réfraction (n), et la longueur d'onde correspondant au gap optique (λ_{Eg}) d'une couche mince d'oxyde de cuivre "OC04SR".

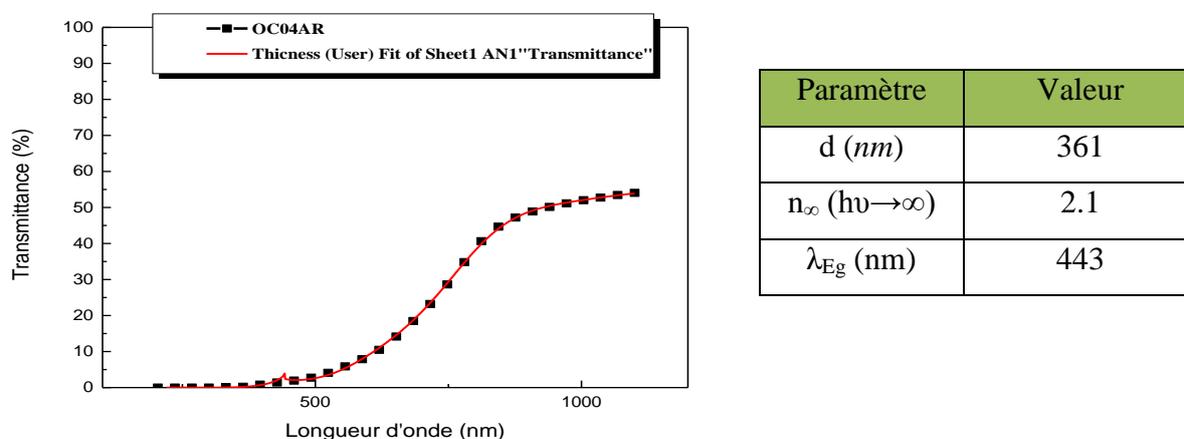


Figure II.13. Exemple sur le calcul des valeurs (d , n , et λ_{Eg}) de l'échantillon "OC04SR" à partir spectre de la transmittance.

II.2.1.1.2. Détermination de gap optique

La détermination de la largeur de la bande interdite E_g (l'énergie de gap optique) est basée sur le modèle proposé par *Tauc*. Le coefficient d'absorption α est relié à E_g par relation suivant [3, 12]:

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

Dans laquelle; A : constante reflétant le degré de désordre du matériau solide amorphe [3], h : constante de Planck, $h\nu$: l'énergie d'un photon incidente et E_g : gap optique. L'exposant «n» dépend de la nature de la transition, $n=2$ pour une transition directe et $n=1/2$ pour une transition indirecte.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir des spectres de transmission optique, en utilisant la relation de *Beer-Lambert-Bouguer* [3, 12]:

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

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption sont donnés par [3, 12] :

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

Dans le cas de couche mince d'oxyde de cuivre le gap optique direct $n=2$ [3], à partir de la loi de Tauc on a tracé la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$. La valeur du gap optique est déterminée par extrapolation de la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^2=0$. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap optique (Figure II.14).

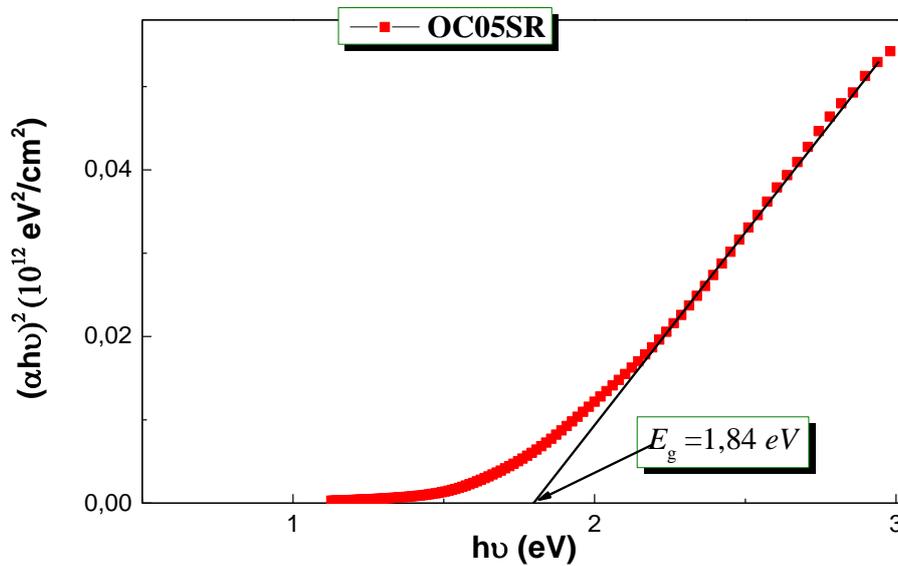


Figure II.14. Exemple de la détermination du gap optique à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

II.2.1.1.3 Détermination de l'énergie d'Urbach

En raison du désordre dans le réseau de film, les états localisés apparaissent près des bords de bande qui provoquent la formation de queue de bande. Celles-ci bande sont responsables de l'absorption des photons dans la gamme des basses énergies. Dans cette gamme, le coefficient d'absorption est donné par la loi d'Urbach [14, 15] :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.5})$$

Où α : Le coefficient d'absorption, α_0 : est le facteur pré-exponentiel, $h\nu$ l'énergie du photon incident et E_{00} la largeur de bande de queue ou l'énergie de désordre communément appelée queue d'Urbach [14].

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$, E_{00} peut être estimée à partir de la pente inverse de la courbe linéaire de $\ln\alpha$ par rapport à $h\nu$. On peut déterminer la valeur de (E_{00}) comme il est indiqué sur la figure II.15.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{II.6})$$

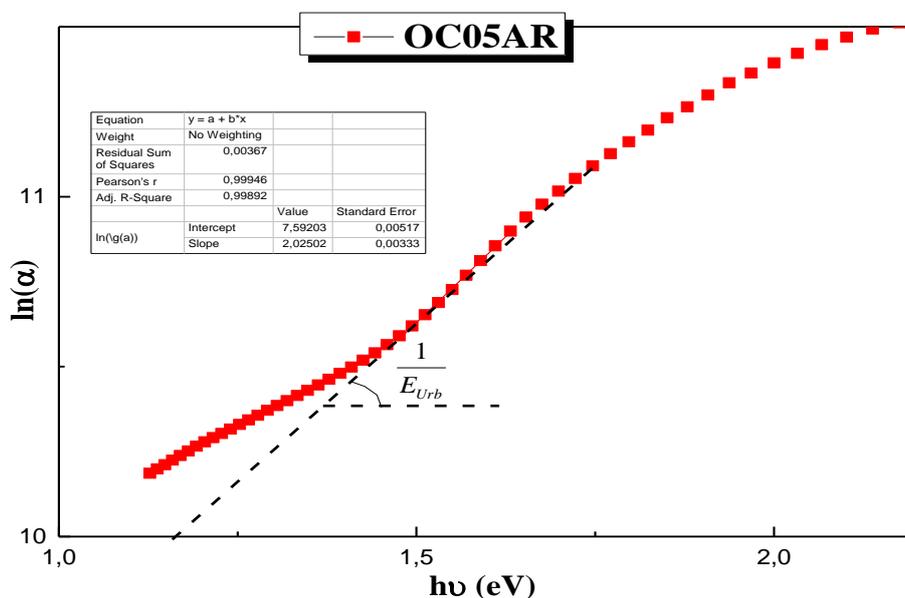


Figure II.15. Exemple de la détermination l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.2.2. Les caractérisations électriques

II.2.2.1. La méthode pointe chaude (*Thermopower*)

La technique de la pointe chaude consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide, fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité [41].

Le principe est simple, Considérons un échantillon en forme rectangulaire (Figure II.16) dont les deux extrémités sont soumises à un gradient de température ΔT . Dans le cas où les porteurs majoritaires sont des électrons (matériau de type n), l'énergie cinétique des électrons de l'extrémité chaude est plus élevée à celle des électrons de l'extrémité froide. Ces derniers tendent de diffuser vers cette extrémité. Si l'échantillon est électriquement isolé et il n'est soumis à aucun champ extérieur, les électrons tendent à s'accumuler du côté froid laissant les ions du côté chaud. Il en résulte la création d'un champ électrique interne pour équilibrer l'effet de diffusion des électrons en régime permanent [24, 65].

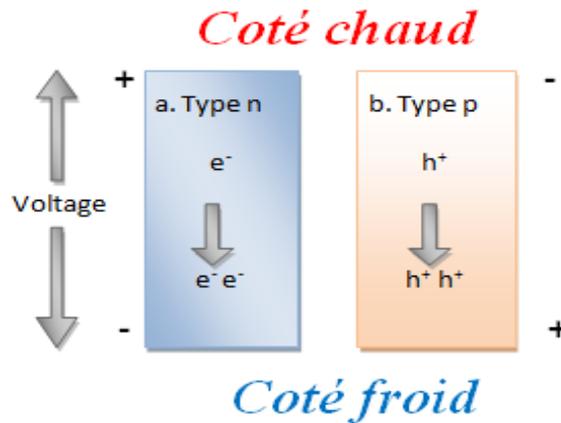


Figure II.16. Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semi-conducteur de :
a : Type n, *b* : Type p [24].

Dans le cas où l'échantillon est un matériau de type p (les porteurs majoritaires sont les trous), le même raisonnement reste encore valable en remplaçant les électrons par les trous, ainsi le champ interne est de sens opposé à celui d'un matériau de type n [24, 65].

Dans cette travail, on applique une source de chaleur par fer à souder relier la couche mince d'oxyde de cuivre dans seul couté en trouve d'un gradient de température, à partir un multimètre digital "*PeakTech 3335 DMM*" mesurer le différent potentielle entre les deux couté (froid et chaude), ce dernier indiquer une valeur positive(ou négative) signifie des porteurs majoritaires sens des trous (ou électrons), alors la conductivité des ces échantillons de type p (ou type n), respectivement [41].

II.2.2.2. La méthode des quatre pointes

La conductivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs à semi-conducteur. La conductivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs de charge électrique, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus [66].

La méthode des quatre pointes est une méthode simple et rapide qui mesure la conductivité électrique des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes (Figure II.17) [54].

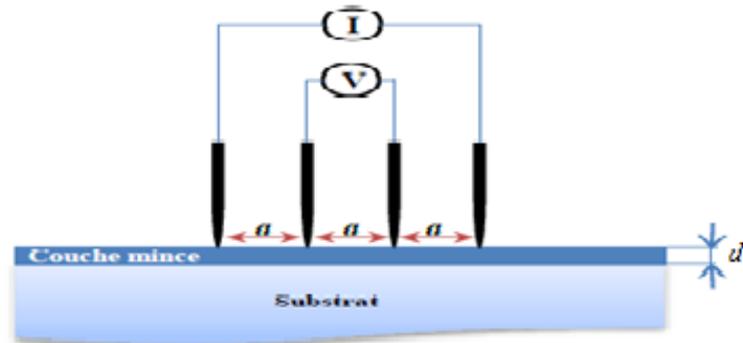


Figure II.17. Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre points [54].

La résistance surfacique de nos échantillons (R_s) donnée par la loi d'Ohm [22, 63] :

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (\text{II.7})$$

Donc, la conductivité électrique (σ) est relié au l'épaisseur des films (d) par l'expression suivant :

$$\sigma = \frac{1}{R_s d} \quad (\text{II.8})$$

Pour connaître la résistance surfacique (R_s) et la conductivité électrique (σ) des couches minces d'oxyde de cuivre, nous avons employé un dispositif quatre points, modèle Mandel au laboratoire (*LMSSEF*) de l'université Larbi ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi (Figure II.18), La sonde est constituée de quatre contacts alignés linéairement et la distance entre les quatre bornes ($a=1 \text{ mm}$). On applique un courant variable (I) entre les deux bornes externes et on mesure le tension (V) entre les deux bornes internes à l'aide d'un *KEITHLEY 617*, qui permet de mesurer des faibles tensions. Enfin, calculer le rapport V/I qui donne la résistance $R_{\text{mesurée}}$ (Figure II.19).



Figure II.18. Dispositif quatre points, modèle KEITHLEY 617.

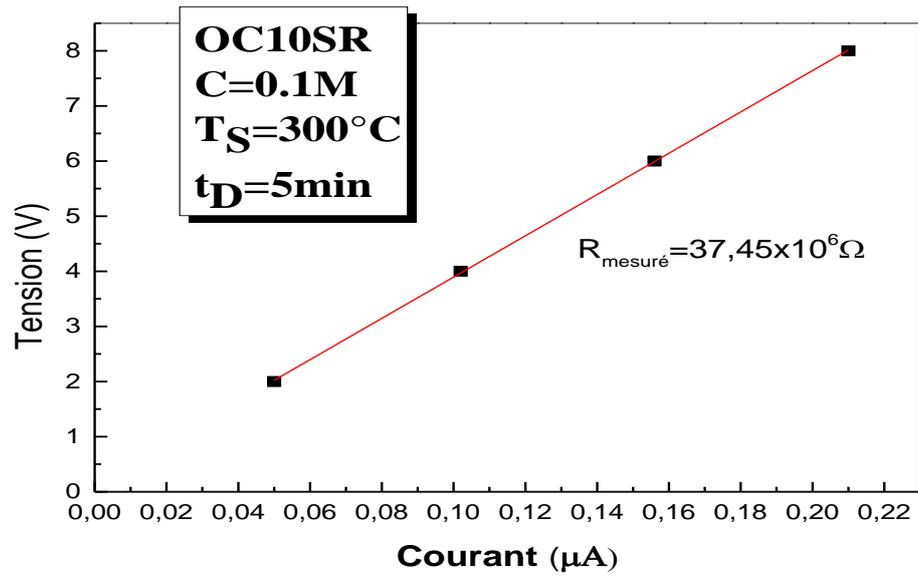


Figure II.19. Exemple de calculer le rapport V/I d'un échantillon OC10SR, $R_{\text{mesuré}}$, pour déterminer leur résistance surfacique.



Chapitre III :
Résultats et
discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

L'objet de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats expérimentaux de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à différentes concentration de solution (0.02, 0.04, 0.05, 0.08 et 0.1 mol/l) avec des conditions de dépôt constante (T_S , t_D , d_{b-s} et φ_S).

Nous présentons l'effet de la concentration de solution et le recuit à $T_R=400$ °C pendant $t_R=120$ min sur les propriétés des films obtenus. Ces derniers sont caractérisés par différentes techniques, l'UV-Vis-NIR pour la détermination des propriétés optiques fondamentales (gap optique, l'énergie d'Urbach (désordre) et l'indice de réfraction) et l'épaisseur moyenne de la couche déposée. Pour déterminer les propriétés électriques, on utilise la technique de la pointe chaude (*Thermopower*) servir à la détermination de type de conduction, et la technique de la quatre pointes qui détermine la conductivité électrique de nos échantillons. Notons que ces différentes techniques de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

III.1. Les photos de nos échantillons avant et après recuit

Le tableau III.1, représente les photos (prises avec un appareil photo numérique) des couches minces d'oxyde de cuivre déposées sur des substrats en verre à différentes concentration de solution (0.02, 0.04, 0.05, 0.08, et 0.1 mol/l) avant et après recuit.

Tableau III.1. Photos des couches minces Cu_xO déposées sur des substrats en verre.

	Substrat nu	$C_1=0.02$ M	$C_2=0.04$ M	$C_3=0.05$ M	$C_4=0.08$ M	$C_5=0.1$ M
Avant Recuit						
Après recuit						

Avant recuit, on a observé que les échantillons déposés à des concentrations de solution faible de 0.02 à 0.05 mol/l ont des couleur brun graduée de brun clair à brun foncé. Par contre, les échantillons de concentration de solution 0.08 et 0.1 mol/l sont des couleurs noir. Cette

gradation peut être due à l'augmentation de la quantité de la matière déposée avec la molarité et l'épaisseur. On remarque aussi que leur couleur est influencée par le recuit.

Pour les substrats nus, on observe que leur transparence persiste la même et ne dépend pas par le recuit, cette remarque est observée dans un précédent travail [22].

III.2. Cinétique de croissance des films

III.2.1. L'effet de la molarité et le recuit sur l'épaisseur de Cu_xO

On a estimées l'épaisseur moyenne de nos échantillons à partir de la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde du photon incident dans le domaine de UV-Vis-NIR en utilisant le model de "Swanepoel" par le programme "Origine 8.5" qui donne des valeurs très convergents.

La figure III.1 représente la variation de l'épaisseur de nos échantillons avant et après recuit en fonction de la concentration de solution.

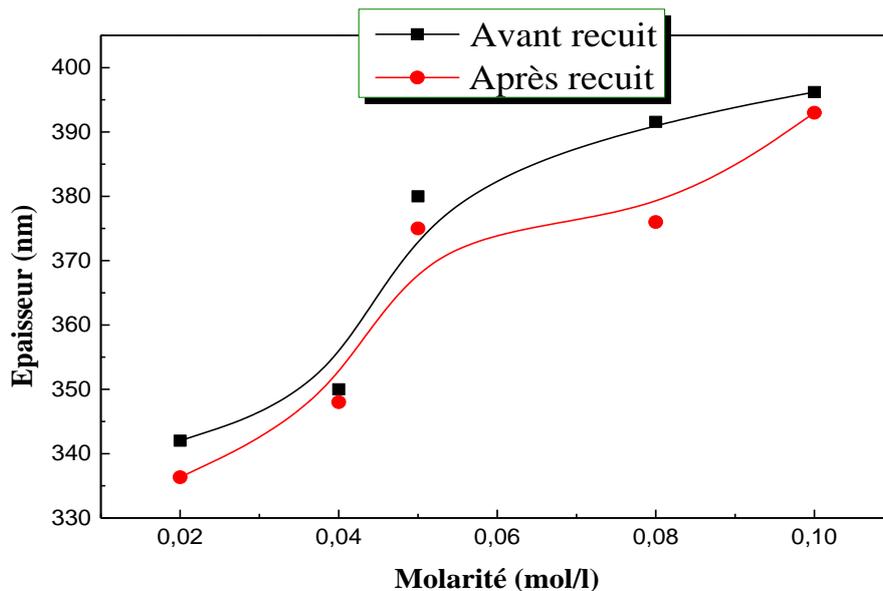


Figure III.1. Variation de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité.

On remarque que l'épaisseur (d) des couches minces d'oxyde de cuivre déposés par spray pyrolyse ultrasonique augmente avec l'augmentation de la concentration de solution et située entre 342 et 396 nm pour les échantillons non recuit et entre 336 et 393 nm après recuit, cette remarque est rapportée par plusieurs auteurs [16, 20, 58]. Il peut interpréter cette augmentation par l'augmentation de la quantité de matière déposée (il y a plus de matière qui contribue à la formation du film) avec l'existence de la porosité dans la couche [20, 58].

On observe aussi que les valeurs de l'épaisseur diminuent par le recuit, cette diminution est due de l'amélioration de la structure des couches déposées et la recristallisation de couche permet de minimiser la rugosité de surface et la porosité dans le matériau est entraînant une réduction de leur épaisseur [22, 63].

III.3. Les caractérisations optiques

III.3.1. L'effet de la molarité et le recuit sur la transmittance optique de Cu_xO

Les figures III.2 (a et b), représentent les spectres typiques de la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde du photon incident dans l'intervalle l'UV-Vis-NIR (200-1100 nm) obtenus à partir des couches minces d'oxyde de cuivre préparées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique avec les conditions expérimentales précises, avant et après recuit ($T_R=400^\circ\text{C}$ et $t_R=120\text{min}$).

Les allures générales des spectres se ressemblent. On peut distinguer deux domaines de transmittance optique selon la longueur d'onde :

- ❖ Une première région la longueur d'onde située entre 800 et 1100 nm (domaine proche infrarouge), le matériau peu transparent et la transmittance optique de nos échantillons augmente, avant et après recuit, d'une manière graduelle avec l'augmentation de la longueur d'onde et tend vers des valeurs situées entre 22 à 53 % avant recuit et 16 à 51 % par le recuit à $\lambda=1100\text{ nm}$.
- ❖ Une seconde région ($\lambda < 800\text{ nm}$) de forte absorption et une faible transmittance optique, les films se comportent comme des matériaux opaques dans le domaine ultraviolet et visible. La chute abrupte de la transmittance optique pour les longueurs d'ondes de l'intervalle de 590 à 800 nm, correspond à l'absorption dans l'oxyde de cuivre due aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction [3]. On peut signaler que la transmittance optique à $\lambda < 400\text{ nm}$ se déplace de $\sim 0.1\%$ à 0 % par le recuit.

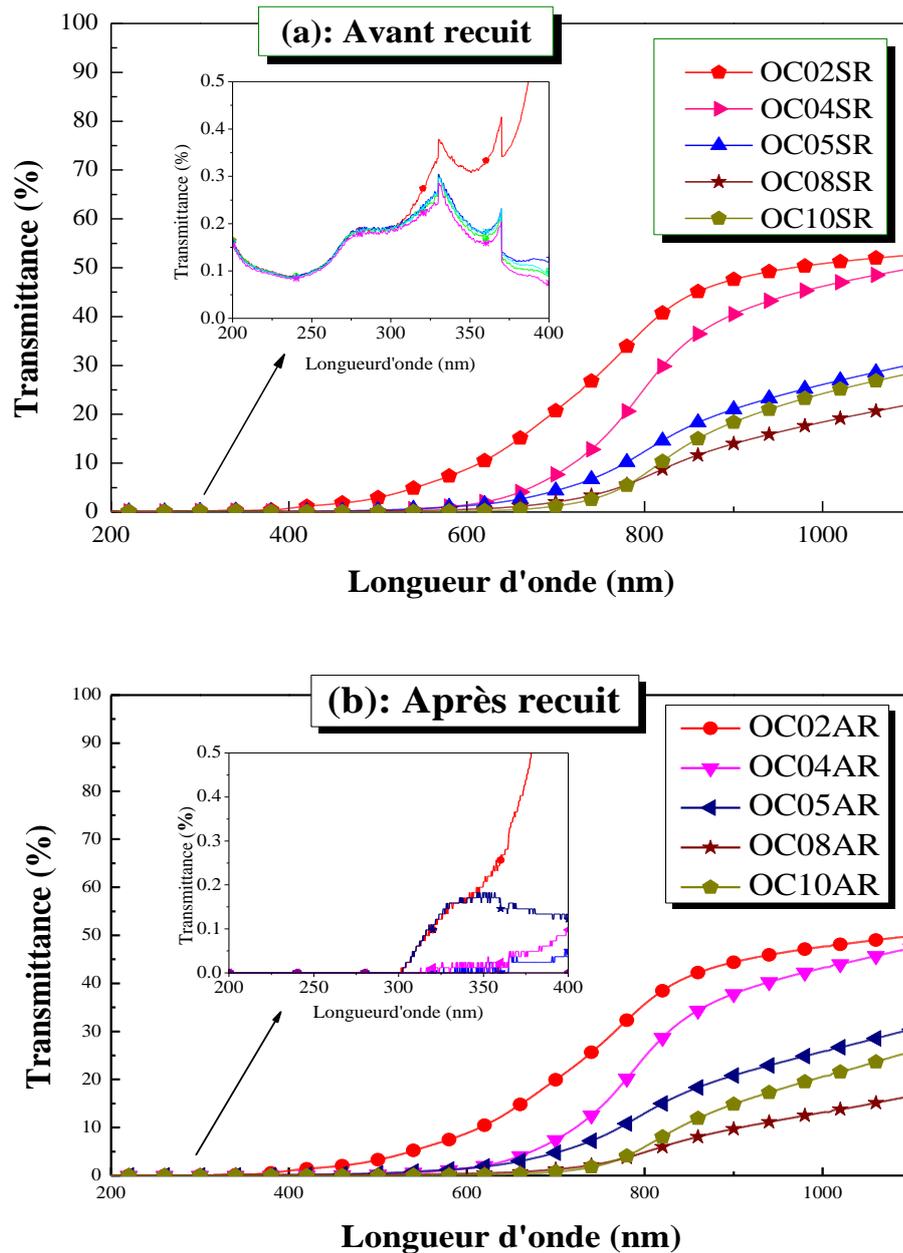


Figure III.2. Variation de la transmittance optique de Cu_xO en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la concentration de solution ; {(a) : Avant recuit et (b) : Après recuit}.

Pour nos échantillons, les valeurs de la transmittance optique à $\lambda=1100 \text{ nm}$ sont diminuées avant recuit de 53 à 22 % et de 51 à 16 % après recuit avec l'augmentation de la concentration de solution de 0.02 à 0.08 mol/l. La diminution de la transmittance optique par l'augmentation de la concentration de solution peut être due à l'augmentation de l'épaisseur des films minces (Figure III.1) et sa rugosité de surface [15, 16, 33], et aussi le changement de couleur de nos échantillons [5]. La transmittance optique de l'échantillon de 0.1 mol/l est plus transparent par rapport à l'échantillon de 0.08 mol/l puisque le film réalisé avec une grande molarité ($C=0.1 \text{ mol/l}$) est plus poreux que l'échantillon de 0.08 mol/l [20]. Nous remarquons aussi que

l'augmentation de la concentration de solution conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Par le recuit, la transmittance optique à $\lambda=1100 \text{ nm}$ de tous les échantillons est diminué peu en comparant avec le spectre de la transmittance optique avant recuit, cette diminution peut être expliquée par la diminution de la porosité, la rugosité de surface et le vide dans les couches " $T(\lambda < 300 \text{ nm})=0\%$ " par le recuit [22]. On observe aussi que l'écart de diminution par le recuit (δT) est diminué avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents (Figures III.3).

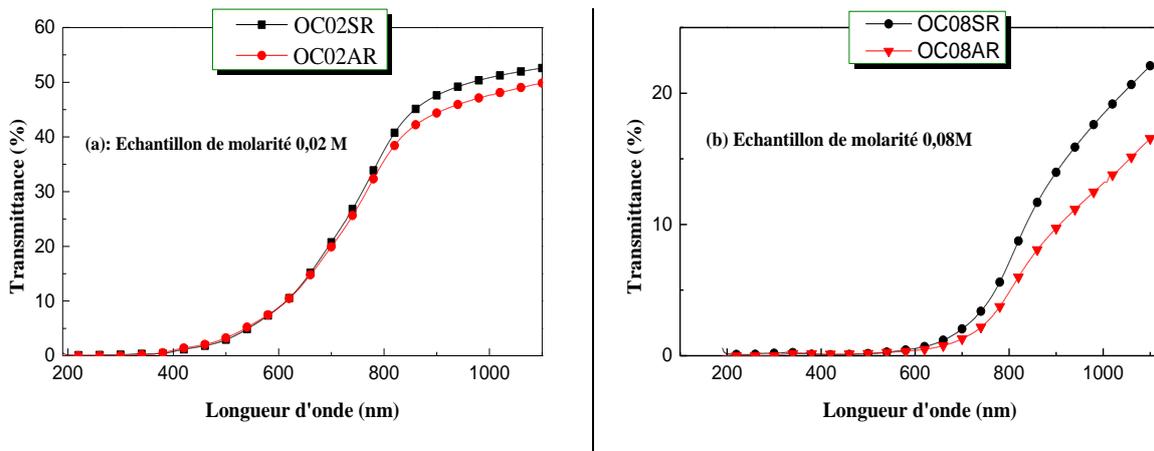


Figure III.3. Variation de la transmittance optique "avant et après recuit" en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'oxyde de cuivre ; {(a) : 0.02 mol/l, et (b) : 0.08 mol/l}.

II.3.2. L'effet de la molarité et le recuit sur le gap optique de Cu_xO

Les valeurs de l'énergie de gap optique des couches minces d'oxyde de cuivre ont été déterminées en utilisant le procédé optique. Les valeurs de bande interdite sont obtenues, pour gap direct, en extrapolant la portion linéaire des tracés $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ à $(\alpha h\nu)^2=0$ [14-16].

La figures III.4, montrent la variation du gap optique (E_g) d'oxyde de cuivre (Cu_xO) avant et après recuit en fonction de la concentration de solution.

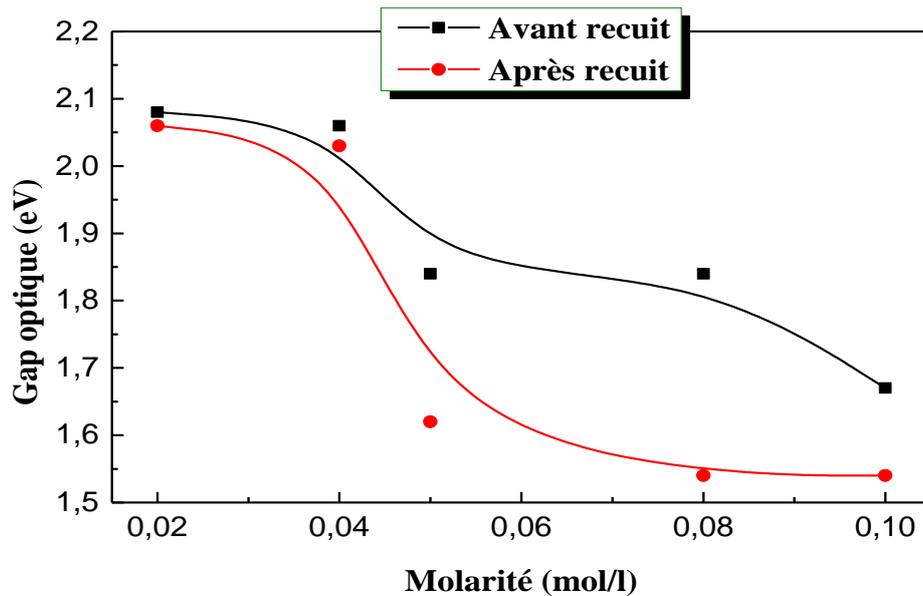


Figure III.4. Variation de l'énergie du gap optique des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_xO) avant et après recuit en fonction de la molarité.

On observe que les valeurs de E_g avant et après recuit, diminue avec l'augmentation de la concentration de solution, ce remarque peut être expliqué par la diminution de la taille des grains par l'augmentation de la concentration de dépôt [15, 67, 68]. Avant recuit, on remarque que les valeurs de gap optique indiquent que les échantillons déposés à $C=0.02$ et 0.04 mol/l ont des structure de phase d'oxyde cuivreux (Cu_2O), par contre, l'échantillon à $C=0.1 \text{ mol/l}$ ont des structure de phase d'oxyde cuivrique (CuO) [5]. La valeur de gap optique pour les échantillons déposés à des molarités intermédiaire ($C=0.05$ et 0.08 mol/l), $E_g=1.84 \text{ eV}$, indique que la présence de l'oxyde de cuivre a de phase CuO et/ou Cu_2O [5]. Cette différence de phases est due la cinétique de la formation d'oxydes de cuivre pendant le dépôt de film mince qui dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la molarité et la quantité des matériaux déposés (la vitesse de croissance de dépôt) [20, 68].

Par le recuit à $T_R=400^\circ\text{C}$ pendant $t_R=120 \text{ min}$, On observe que les valeurs de E_g est diminuée et change la phase vers CuO pour les échantillons de 0.05 et 0.08 M , par contre les autres échantillons de différent concentration de solution ne change pas les phases par le recuit. Peut être interprété la diminution de l'énergie de gap optique et le changement de phase par le réarrangement et à la recristallisation des films avec l'augmentation de la taille des grains par le recuit [3, 63, 69], on peut dire aussi, dans ce cas, que nos échantillon peut être oxydés par le recuit sous air (équation I.2), par ce que l'oxyde cuivrique (CuO) obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C , et l'enthalpie de la formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO [3, 27].



III.3.3. L'effet de la molarité et le recuit sur l'énergie d'Urbach de Cu_xO

Le spray pyrolyse ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes qui arrivent sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale entraînant un désordre dans la structure [59].

La figure III.5, représente la variation de l'énergie d'Urbach E_{00} d'oxyde de cuivre (Cu_2O et/ou CuO) avant et après recuit en fonction de la concentration de solution.

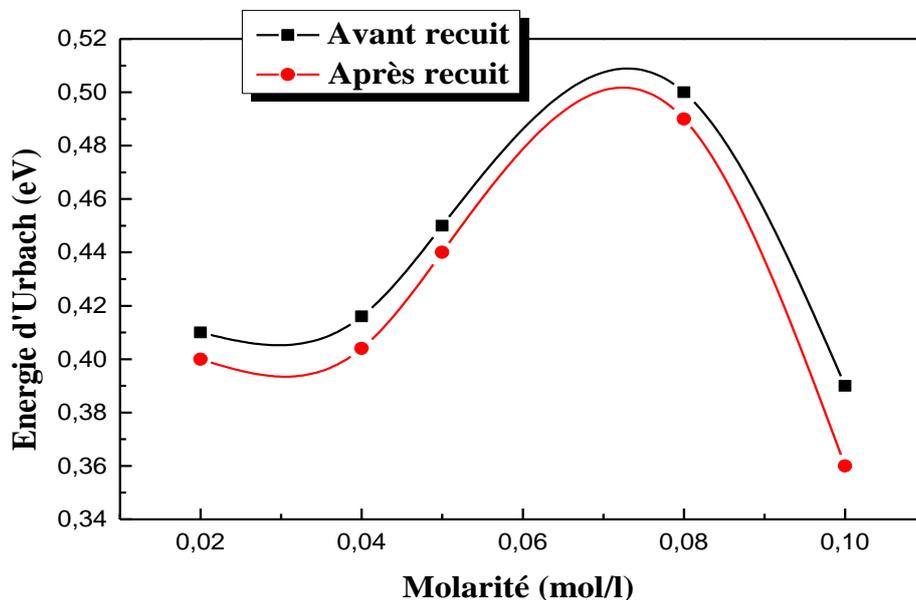


Figure III.5. Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité.

On remarque que les valeurs de l'énergie d'Urbach augmentent avec l'augmentation de la concentration de solution jusqu'à $0,5 \text{ eV}$ avant recuit et $0,48 \text{ eV}$ par le recuit pour l'échantillon de $C=0,08 \text{ mol/l}$ puis diminuent à une valeur très petite par rapport aux autres échantillons ($E_{00}=0,39$ avant recuit et $0,36 \text{ eV}$ par le recuit) pour l'échantillon de $C=0,1 \text{ mol/l}$. Comme on peut le voir, les films deviennent plus désordonnés en augmentant la molarité de la solution [15, 67]. Plusieurs auteurs ont été trouvés une corrélation entre l'augmentation de la queue d'Urbach et la réduction du gap optique [14, 68]. La valeur minimale de E_{00} de l'échantillon à $C=0,1 \text{ mol/l}$ est logique, par ce que cet échantillon a une seule phase cristalline et son gap

optique est plus proche à l'état massif de l'oxyde cuivrique "CuO" ($E_{g(\text{CuO})} = 1.21 - 1.51 \text{ eV}$) [35].

Par le recuit à $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant $t_R = 120 \text{ min}$, la diminution de désordre peut être interprétée par l'élimination des défauts de structure cristallin et la stœchiométrie s'améliore [22, 63].

III.3.4. L'effet de la molarité et le recuit sur l'indice de réfraction de Cu_xO

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci [54]. La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle important dans la recherche des matériaux optiques et c'est une propriété importante en communication optique et à la conception des dispositifs de la dispersion spectrale [62].

Nous pouvons déterminer directement l'indice de réfraction (n) en ajustant une courbe de la transmittance optique calculée, selon un modèle proposé par "Swanepoel", au spectre de la transmittance optique mesuré.

La figure III.6 représente la variation de l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la concentration de solution.

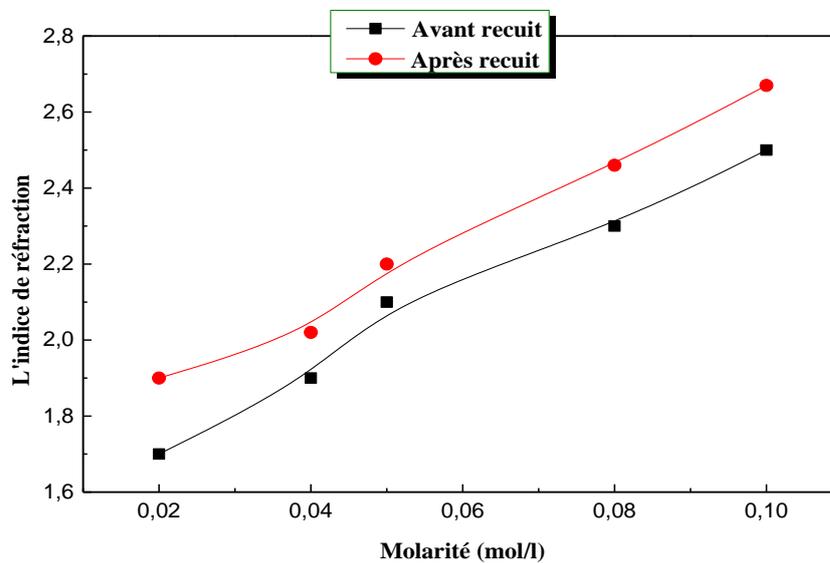


Figure III.6. Variation de l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité.

On remarque que les valeurs de l'indice de réfraction de nos films augmentent de 1.7 à 2.5 avant recuit et de 1.9 à 2.7 par le recuit avec l'augmentation de la concentration de solution. Ces valeurs sont comparées avec l'intervalle de variation de l'indice de réfraction de

l'oxyde de cuivre qui trouvé entre 1.5 et 3.5 [3, 15]. L'augmentation de l'indice de réfraction probablement due par l'augmentation de l'épaisseur (Figure III.1) et graduation la couleur (brun claire vers le noir) avec l'augmentation de la concentration de solution (de 0.02 à 0.1 mol/l) [20,68]. Plusieurs auteurs ont été trouvés une corrélation inverse entre la variation de l'indice de réfraction et l'énergie de gap optique [40] (Figure III.7).

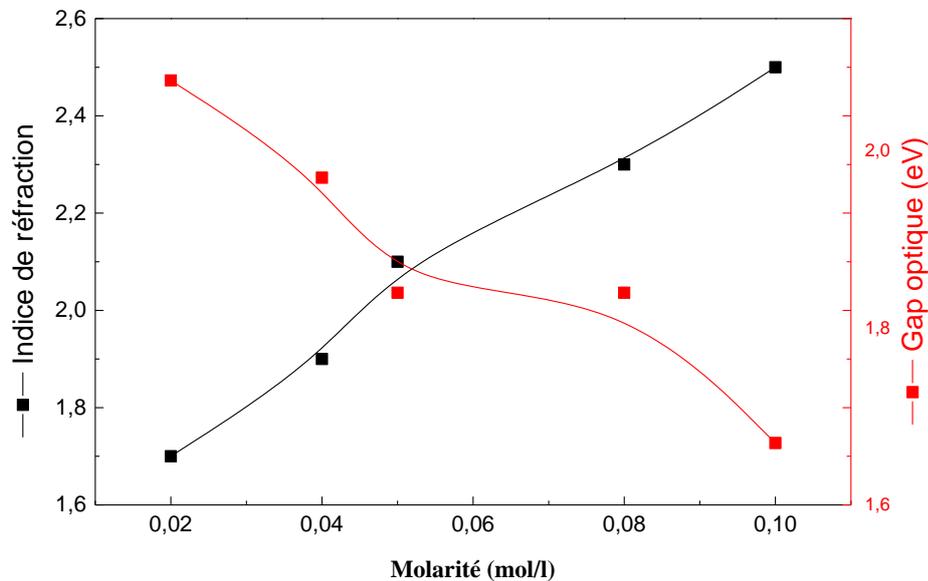


Figure III.7. Variation de l'indice de réfraction et l'énergie de gap optique avant recuit en fonction de la molarité.

D'autre part, les valeurs de l'indice de réfraction augmente par le recuit, cette augmentation causée par la recristallisation de nos échantillons qui permet d'augmenter la taille des grains, diminuer la porosité et la réduction de leur l'épaisseur, et les couches deviennent plus dense [19, 22].

On peut noter que l'augmentation de la température de déposition ou de traitement thermique est toujours accompagnée d'une augmentation de la taille des grains quelle que soit la technique d'élaboration utilisée [20, 63, 68].

III.4. Caractérisations électriques

III.4.1. Le type de conduction des couches minces de Cu_xO

Par l'application de la technique de la pointe chaude (*thermopower*) sur tous les échantillons déposés (Figure III.8), on trouve que le potentiel de la côté froid est supérieur à l'autre côté (Côté chaud) de chaque échantillon. Donc, la différence de potentiel (dV) est toujours positive (de 2.3 à 30.1 mV) qui indique que tous les échantillons déposés sont des semi-conducteur de type p et les porteurs de charge sont les trous.



Figure III.8. Exemple de principe de la technique de la pointe chaude.

III.4.2. L'effet de la molarité et le recuit sur la conductivité électrique de Cu_xO

La figure III.9, montre l'influence de la concentration de solution et le recuit sur la conductivité électrique des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique dans les mêmes conditions de dépôt (T_s , t_D , d_{b-s} et φ_s).

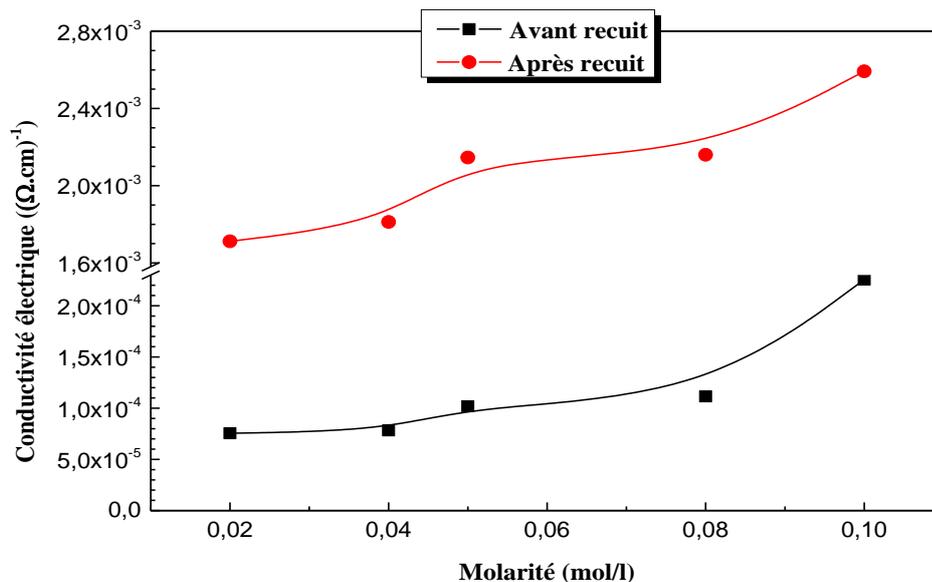


Figure III.9. Variation de la conductivité électrique (σ) des couches minces d'oxyde de cuivre avant et après recuit en fonction de la molarité.

On remarque que les valeurs de la conductivité électrique de nos films augmente de $7.6 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à $2.3 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ avant recuit et de $1.7 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à $2.6 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ par le recuit avec l'augmentation de la concentration de solution. Ces augmentations peut être interprétée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge libres [15], et aussi l'effet de changement de phase dans la structure de les échantillons (de Cu_2O à CuO). Typiquement, la conductivité électrique de l'échantillon de CuO est

toujours plus élevée que l'échantillon de Cu_2O en raison de la forte concentration de porteurs de charge électrique dans CuO [5]. On observe aussi qu'il existe une corrélation inverse entre la variation de la conductivité électrique et l'énergie de gap optique (Figure III.10).

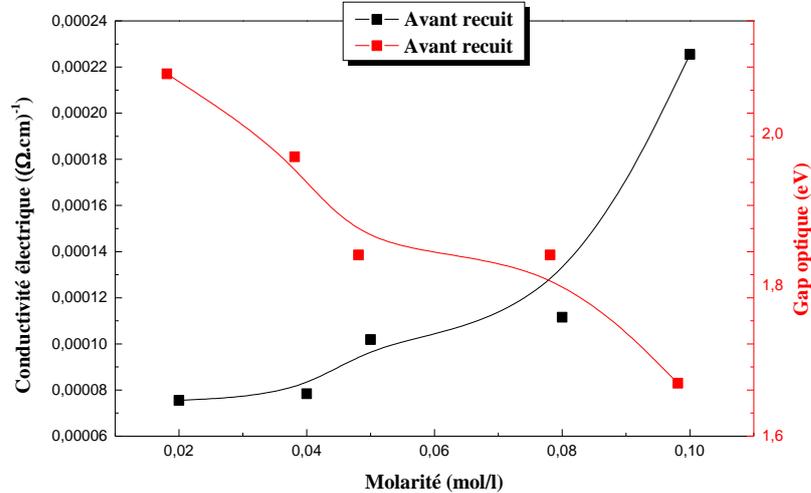
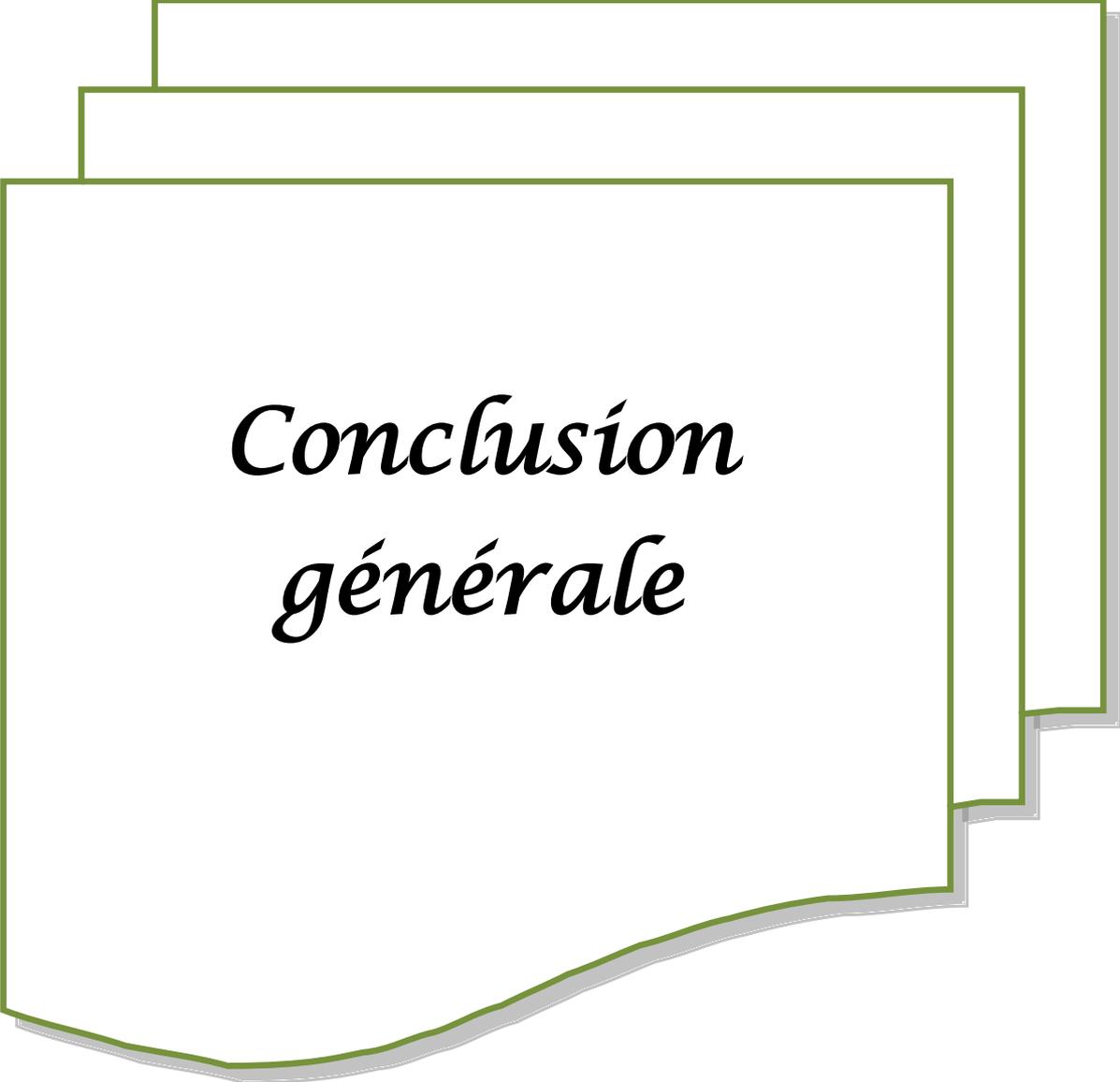


Figure III.10. Variation de la conductivité électrique et de l'énergie de gap optique avant recuit en fonction de la molarité.

Après deux heures de recuit à $T_R=400^\circ\text{C}$, on observe que la conductivité électrique de tous les échantillons est augmentée, cette augmentation due à l'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution de joints de grains, ce qui diminuerait par la suite la diffusion des porteurs de charge aux limites des grains, et l'augmentation de deux paramètres électriques (p et μ_p) [67]. Par conséquent, il améliorerait la conductivité des films, Il est bien connu que la conductivité du semi-conducteur peut être exprimée [15, 33]:

$$\sigma = p \cdot q \cdot \mu_p \quad (\text{III.1})$$

Lorsque p : est la concentration de porteur de charge libre, q : est la charge électronique et μ_p : est la mobilité des porteur de charge.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Notre étude a pour objectif d'élaborer des couches minces d'oxyde de cuivre par la technique de spray pyrolyse ultrasonique sur des substrats en verre et l'étude de l'effet de la concentrations de solution et le recuit sur les propriétés optiques et électriques de ces échantillons.

Cette technique d'élaboration de matériaux est très attrayante, simple, facilité à réaliser, et non recours au vide. D'autre part, les couches minces obtenu sont de bonne qualité et présentent une excellente adhérence,

Les films minces d'oxyde de cuivre ont été déposés à partir de solution de chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillée, avec différentes molarité ($C = 0.02, 0.04, 0.05, 0.08, \text{ et } 0.1 \text{ mol/l}$). La température du substrat, la distance bec-substrat, le débit et le temps de pulvérisation ont été maintenus constants durant tout le processus de dépôt à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 cm , 60 ml/h , et 5 min , respectivement. Après la préparation de ces échantillons et la détermination de leurs propriétés optiques et électriques, ces échantillons (les couches déposées avec un autre substrat nu) sont aussi caractérisés après recuits sous air à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 120 min . Cette étape peut être permet d'améliorer la cristallisation de la couche et de la stabiliser thermiquement.

Les techniques de caractérisation de nos échantillons sont le spectrophotomètre UV-Visible-NIR, la technique de la pointe chaude et la technique des quatre pointes pour déterminer leurs propriétés optiques et électriques.

La caractérisation des films nous a ramené à porter les conclusions suivantes :

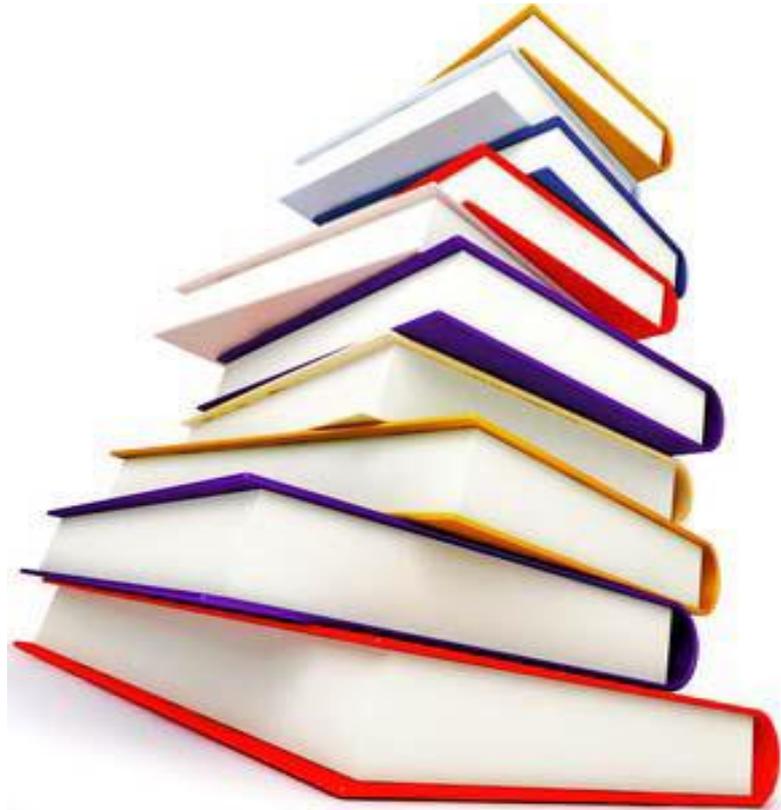
- ✚ Avec l'augmentation de la concentration de solution, on observe que l'épaisseur, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et la conductivité électrique augmentes avec la diminution du pourcentage de la transmittance et le gap optique, ces variations est interprété par l'augmentation de la quantité de matière déposé, l'augmentation de la porosité avec une rugosité de surface, et la diminution de la taille de grain, donc les films divinement plus désordonnés.
- ✚ Par le recuit, on observe que l'épaisseur, la transmittance optique, le gap optique, et le paramètre d'Urbach sont diminués avec l'augmentation de l'indice de réfraction et la conductivité électrique, ces variations est intériorité par l'amélioration de la structure des couches déposées, l'augmentation de la taille des grains et l'effet de changement de phase (Cu_2O vers CuO).

- ✚ D'après les valeurs de l'énergie de gap optique de les échantillons, leurs couleurs et le type de conduction électrique, tous les échantillons déposés sont des semi-conducteurs de type p avec une structure cristallin de phase d'oxyde cuivreux (Cu_2O) pour la molarité faible (0.02 et 0.04 *mol/l*) et de phase de l'oxyde cuivrique (CuO) pour la molarité élevée (0.1 *mol/l*), ces phases ne change pas par le recuit. Par contre, les échantillons déposés à des molarités intermédiaires (0.05 et 0.08 *mol/l*) formés la structure de phase Cu_2O et/ou CuO avant recuit mais ces structures devient a une seule phase (CuO) par le recuit.
- ✚ De plus en arrive à conclure que l'échantillon de molarité 0.1 *mol/l* est le meilleur, parce qu'il possède une seule phase (CuO), forte absorption dans le domaine UV-Visible, une valeur minimale de l'énergie de gap optique et l'Urbach, et aussi grande valeur de conductivité électrique. Cette déduction est basée sur la comparaison de ces résultats expérimentaux avec la littérature et les différents résultats portés par des divers chercheurs.

En fin, la variation de la concentration de solution et le recuit sont variés les propriétés optiques et électriques telles que la transmittance optique, gap optique, et la conductivité électrique, mais le type de semi-conducteur de tous les échantillons déposés ne dépend pas par la molarité et le recuit. L'oxyde de cuivre est une bonne candidat dans plusieurs domaines d'applications tels que les cellules solaire (absorbant dans UV- Visible), les micros batterie au lithium, et les capteurs à gaz.



*Références
bibliographiques*



Références bibliographiques

- [1] K. Limkraisassiri, *Copper oxide by thermal oxidation for electrochemical cells and gas sensors*, Thèse de doctorat, Université de California- Californie (2013).
- [2] N. Boufaa, *Élaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2012).
- [3] A. Bejaoui, *Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO): optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz*, Thèse de doctorat, Université Aix Marseille & l'Université de Carthage-France & Tunisie (2013).
- [4] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, J. Y. Choi, N. E. Sung, *Structural and electronic properties of electrodeposited heterojunction of CuO/Cu₂O*, *Ceramics-silikaty* 54 (1) (2010) 19-25.
- [5] A. H. Jayatissa, K. Guo, A. C. Jayasuriya, *Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment*, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9474–9479.
- [6] M. R. Johan, M. S. M. Suan, N. L. Hawari, H. A. Ching, *Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6094-6104.
- [7] A. Altaweel, *Synthèse de nanostructure d'oxyde de cuivre par microo-post- décharge microonde à pression atmosphérique*, Thèse de doctorat, Université de lorraine (2014).
- [8] I. V. Golosovsky, A. A. Naberezhnov, D. A. Kurdyukov, I. Mirebeau, and G. André, *Temperature evolution of Copper Oxide Nanoparticles in Porous Glasses*, *Kristallografiya*, 56(1) (2011) 170–174.
- [9] F. Ye, X.-Q. Su, X.-M. Cai, Z.-H. Zheng, G.-X. Liang, D.-P. Zhang, J.-T. Luo, P. Fan, *The electrical and thermoelectric properties of Zn-doped cuprous oxide*, *Thin Solid Films* 603 (2016) 395–399.
- [10] K. Siraj, H. Faiz, M. S. Rafique, S. Nasee, *Microstructural and optical properties of zinc doped copper oxide thin films*, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 5426–5429.
- [11] S. Mehadjebi, *La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine- Algérie (2015).

- [12] R. Bacha, *La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation Sol-Gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine- Algérie (2015).
- [13] E. Barrera-Calva, J.Méndez-Vivar, M. Ortega-López, L. Huerta-Arcos, J. Morales-Corona, R. Olayo-González, *Silica-Copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping Sol Gel*, Research Letters in Materials Science 2008 (2008) 1–5.
- [14] M. Lamri Zeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar, *Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015) 645–650.
- [15] M. Lamri Zeggar, *Cupric oxide thin films deposition for gas sensor application*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine- Algérie (2016).
- [16] F. Z. Chafi, A. Hadri, C. Nassiri, B. Fares, L. Laanab, N. Hassanain, A. Mzerd, *Undoped CuO deposited by Spray Pyrolysis technique*, J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 170-175.
- [17] S. Kosea, F. Ataya, V. Bilgin, I. Akyuza, *Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature*, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 351–358.
- [18] M. A. Hassan, *Studying the effect of doping in some physical properties of copper oxide thin film*, Eng. & Tech. Journal, 30 (2012) 2421–2430.
- [19] N. Bouhssira, *Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2005).
- [20] L. Herissi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi conductrices et transparent d'oxyde de zinc perfectionnement du système de dépôt*, Mémoire de magister, Université Larbi ben M'hidi - Oum El Bouaghi- Algérie (2008).
- [21] A. Hafdallah, *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine- Algérie (2007).
- [22] M. Mena, *Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de (ZnO)_{1-x}(NiO)_x*, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie (2015).
- [23] S. Hariech, *Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine- Algérie (2009).

- [24] L. Herissi, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques*, Thèse de doctorat, Université Larbi ben M'hidi-Oum El Bouaghi-Algérie (2016).
- [25] Y.N. Tchenar, *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane*, Thèse de doctorat, Université Abou bakr Belkaïd-Tlemcen-Algérie (2013).
- [26] L. Bergerot, *Étude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque*, Thèse de doctorat, Université de grenoble- France (2015).
- [27] A. Chapelle, *Élaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO_2* , Thèse de doctorat, Université de toulouse- France (2012).
- [28] A. A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel, *Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24 (2007) 172–177.
- [29] F. Hajakbari, A. Hojabri, M. Gholami, M. Ghoranneviss, *Calculation of Cu_2O thin film optical constants using the transmittance data*, ISPC Proceedings, Bochum (2009).
- [30] G. Salek, *Élaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O* , Thèse de doctorat, Université de toulouse-France (2013).
- [31] Y. Wang, *Controllable growth, Microstructure and electronic structure of copper oxide thin films*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine-France (2015).
- [32] L. Martin, *Étude de l'oxyde de cuivre CuO , matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium : caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage*, Thèse de doctorat, Université de Pau et pays de l'adour-France (2013).
- [33] S. S. Shariffudin, S. S. Khalid, N. M. Sahat, M. S. P. Sarah, H. Hashim, *Preparation and Characterization of nanostructured CuO thin films using Sol-gel Dip Coating*, IOP Conf, Series: Materials Science and Engineering 99 (2015) 012007.
- [34] Y. Hao, H. Gong, *The influence of In/Cu ratio on electrical properties of CuO : in thin films prepared by plasma-enhanced CVD*, Chem. Vap. Deposition 2008, 14, 9–13.
- [35] A. h. Jareeze, *Optical properties, structure, and morphology of CuO grown by thermal oxidation of Cu thin film on glass substrate*, Journal of Kufa – Physics 6(1) (2014) 36-41.

- [36] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, *Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis*, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006–6.
- [37] D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello, *Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors*, *Sensors and Actuators B* 141 (2009) 270–275.
- [38] C. M. Ghimbeu, *Préparation et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques*, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz- France (2007).
- [39] M. Gaidi, *Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (1999).
- [40] M. Mekhnache, *Synthèse et étude des oxydes transparents conducteurs (OTC) de type ZnO /(ITO, SnO₂) destinés à la réalisation des cellules photovoltaïques hybrides*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie (2011).
- [41] Kh. Bouchouareb, *Élaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂*, *Mémoire de magister*, Université Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie (2015).
- [42] A. E. Gahtar, *Élaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique*, *Mémoire de magister*, Université Mohamed Lakhdar-El oued-Algérie (2010).
- [43] S. Kemache, *Elaboration et caractérisation de couches minces de Ni_{1-x}Zn_xO*, *Mémoire de master*, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie (2014).
- [44] M. KHacheba, *Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier*, *Mémoire de magister*, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2008).
- [45] E. Benyahia, *Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*, *Mémoire de magister*, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2012).
- [46] Y. Bouachiba, *Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2014).

- [47] L. yang, *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*, Thèse de doctorat, Université du Littoral cote d'opale-France (2012).
- [48] S. Chelouche, *Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas–Setif-Algérie (2012).
- [49] L. Baghriche, *Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2015).
- [50] K. Bouzid, *Élaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et application*, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla-Algérie (2012).
- [51] K. Kamli, *Élaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain*, Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra-Algérie (2013).
- [52] F. khelfaoui, *Étude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2014).
- [53] M. Daamouche, *Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique*, Mémoire de magister, Université lhadg lakhder-Batna-Algérie (2009).
- [54] S. Amara, *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas–Sétif-Algérie (2015).
- [55] S. Boulmelh, *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2015).
- [56] S. Sammar, *Élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie (2011).
- [57] F. Kermiche, *Élaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine-Algérie (2015).
- [58] S. Yaheyau, *L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par spray ultrasonique*, Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra-Algérie (2014).

- [59] H. Benamra, *L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique*, Mémoire de magister, Université Mohamed kheider-Biskra-Algérie (2013).
- [60] F. Mimouni, *Élaboration et caractérisation des couches minces de CuInS_2 par pulvérisation chimique réactive SPRAY -Couche absorbante pour les cellules solaires*, Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie (2009).
- [61] M. Aounallah, *Étude des propriétés physique de couche mince de TiO_2 élaborée par voie sol gel*, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie (2016).
- [62] F. Z. Bedia, *Caractérisation et optimisation des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'application dans les énergies renouvelables*, Thèse de doctorat, Université Abou bakr Belkaïd-Tlemcen-Algérie (2015).
- [63] A. Belaoura, *Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO* , mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie (2016).
- [64] N. Chahmat, *Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie (2014).
- [65] F. KHenatcha, *Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique*, Mémoire de magister, Université Es-Sénia- Oran-Algérie (2011).
- [66] T. Baghdadli, *Étude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique*, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen-Algérie (2009).
- [67] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, N Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, *Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications*, J. New Technol. Mater. 1(0) (2011) 39–43.
- [68] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, W. Daranfadh, *Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices*, Alger. J. Adv. Mater. 4 (2008) 415–418.
- [69] M. Dahrula, H. Alatasb, Irzamanb, *Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite*, Procedia Environmental Sciences 33 (2016) 661–667.