

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



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux et ses applications**

Thème

*Élaboration et caractérisation de couches minces
d'oxyde de cuivre dopé par zinc*

Présenté par :

MENASRIA Naouel

TALBI Hinda

Devant le jury :

Abdelkader HAFDALLAH	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Président
Labidi HERISSI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Hana BELGHIT	M.A.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **25/05/2017**

Note : **18.00** Mention : **Excellent**

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



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux et ses applications**

Thème

*Élaboration et caractérisation de couches minces
d'oxyde de cuivre dopé par zinc*

Présenté par :

MENASRIA Naouel

TALBI Hinda

Devant le jury :

Abdelkader HAFDALLAH	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Président
Labidi HERISSI	M.C.B	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
Hana BELGHIT	M.A.A	Université Larbi Tébessi	Examineur

Date de soutenance : **25/05/2017**

Note : Mention :

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Menassria Naouel et Talbi Hinda

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département :

N° de carte d'étudiant : 4019972/12 et 4020006/12

Année universitaire : 2016/2017

Domaine: science de matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre dopé par zinc

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 : 29 10 2017

Signature de l'étudiant(e) :

Menassria Naouel


Talbi Hinda


تحضير و تشخيص شرائح رقيقة من أكسيد النحاس المطعم بالزنك

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير شرائح رقيقة من $(Cu_xO:Zn)$ باستخدام طريقة الرش بالانحلال الحراري بواسطة الأمواج فوق الصوتية لدراسة تأثير التطعيم بالزنك و المعالجة الحرارية على الخصائص الضوئية و الكهربائية لأكسيد النحاس من أجل استعمالها في العديد من التطبيقات التكنولوجية (الخلايا الضوئية، أجهزة استشعار الغازات، محلات ضوئية... الخ). في هذا العمل، قمنا بتحضير هذه الشرائح $(Cu_xO:Zn)$ بتركيز ذرية مختلفة من الزنك (0، 3، 6، 9 و 12٪) على ركائز الزجاج بواسطة تقنية الرش بالانحلال الحراري باستخدام الأمواج فوق الصوتية انطلاقاً من محاليل مائية من كلوريد النحاس ثنائي الهيدرات و خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات. درجة حرارة الحامل، تركيز المحلول، المسافة بين مصدر خروج المحلول و الحامل، وزمن الرش تكون ثابتة خلال عملية الترسب عند 300 درجة مئوية، 0.02 مول/لتر، 3 سم، و 5 دقائق، على التوالي. بعد ذلك، قمنا بمعالجتها حرارياً في الهواء لمدة 120 دقيقة عند 400 درجة مئوية.

من أجل تحديد الخصائص البصرية والكهربائية لهذه الأفلام، استخدمنا مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، تقنية النقطة الساخنة، وطريقة المسابير الأربعة.

لاحظنا أن الخصائص البصرية والكهربائية تتغير مع تغير التركيز الذري للزنك و المعالجة الحرارية. تملك الأفلام التي تم الحصول عليها أفضل الخصائص الفيزيائية (التصاق جيد، وشفافية للضوء المرئي (30 - 56٪))، قيم معامل الانكسار و فجوة الطاقة البصرية تبين أن هذه المادة مسامية و طور أكسيد النحاس موجود في جميع العينات. الشرائح الرقيقة المتحصل عليها عبارة عن أنصاف نواقل من نوع p مع ناقلية كهربائية تزداد بزيادة تركيز الزنك و المعالجة الحرارية.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة من $Cu_xO:Zn$ ، الرش بالانحلال الحراري، المعالجة الحرارية، الشفافية، نوع النقل، الناقلية الكهربائية.

Elaboration and characterization of zinc doped copper oxide thin films

Abstract

The aim of this work is the deposition of ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) thin films by ultrasonic pyrolysis spray technique and study the effect of zinc doping and annealing on the optical and electrical properties of copper oxide for various technological applications (solar cells, gas sensors, Photocatalysts ... etc).

In this work, we have elaborated these films ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) with different zinc concentrations (0, 3, 6, 9, and 12 at.%) by ultrasonic pyrolysis spray technique onto glass substrates from aqueous solutions of copper (II) chloride dihydrate and zinc acetate dihydrate. Substrate temperature, solution concentration, nozzle-substrate distance, and deposition time were kept constant during the whole deposition process at 300 °C, 0.02 mol/l, 3 cm, and 5 min, respectively. After the deposition, we annealed these films in air at 400 °C for 120 minutes.

To determine the optical and electrical properties of these films, we used UV-Visible spectrophotometry, the thermopower technique, and the four-point method.

We observed that the optical and electrical properties varied with zinc concentration and annealing. The films obtained give the best physical properties (good adhesion, transparent in visible light (30-56 %)), the refractive index and optical gap values indicate that material is porous and the Cu_xO phase exists in all samples. All samples obtained are p-type semiconductors with its electrical conductivity value increases with the Zn concentration and annealing.

Keywords: Thin films of $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$, Spray Pyrolysis, Annealing, Transmittance, Conduction type, Electrical conductivity.

Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre dopé par zinc

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces de ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique pour l'étude de l'effet du dopage par le zinc et le recuit sur les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de cuivre destinées à des divers applications technologiques (cellules solaires, capteurs à gaz, photo-catalyseurs ... etc).

Dans ce travail, nous avons élaboré ces couches ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) avec différentes concentration de zinc (0, 3, 6, 9, et 12% *at.*) déposées sur des substrats en verre par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à partir des solutions aqueuse du chlorure de cuivre (II) dihydraté et de l'acétate de zinc dihydraté. La température du substrat, la concentration de la solution, la distance bec-substrat, et le temps de pulvérisation ont été constants durant tout le processus de dépôt à 300°C, 0.02 mol/l, 3 cm, et 5 min, respectivement. Après le dépôt, nous avons effectué un recuit sous air à 400°C pendant 120 minutes.

Pour déterminer les propriétés optiques et électriques des ces couches, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible, la technique de la pointe chaude, et la méthode de quatre pointes.

Nous avons observé que les propriétés optiques et électriques variés avec la concentration de zinc et le recuit. Les films obtenues donnent des bonnes propriétés physiques (bonne adhérence, transparentes pour la lumière visible (30-56 %)). Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique indiquent que le matériau est poreux et la phase de Cu_xO existe dans tous les échantillons. Tous les échantillons obtenus sont des semi-conducteurs de type p avec d'une valeur de conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn et le recuit.

Mots-clés: Couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$, Spray pyrolyse, Recuit, Transmittance, Type de conduction, Conductivité électrique.



Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À Mes très chers parents;

Ma mère qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me guider vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils.

Mon père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à mes études et pour les sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour réussir.

À ces à qui je porte tout mon amour et mon respect.

À ma très chère sœur.

À mes très chers frères.

À mon encadreur.

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

À tous mes amies et mes collègues.

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

NAOUEL Menasria



Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

À mon cher mari et sa famille.

À mes sœurs et à mes frères.

À mon encadreur.

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

À tous mes amies et mes collègues.



Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

Nous remercions très bien monsieur **Labidi HERISSI**, Maître de conférences à l'Université Larbi Tébessi de Tébessa, car il a été un excellent encadreur. Nous lui dois beaucoup pour la confiance et la considération.

Nous adressons nos sincères remerciements à monsieur **Abdelkader HAFDALLAH**, Maître de conférences à l'Université Larbi Tébessi de Tébessa de nos avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous remercions madame **Hana BELGHIT**, maître-assistante à l'Université Larbi Tébessi de Tébessa, de nos avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner notre travail.

Nous remercions vivement, Professeur **Lazhar HADJERIS**, Directeur de Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi pour son accueil et son aide qui ont contribué à mener ce travail à terme.

Nous remercions aussi, le Professeur **Abdelkarim GUOUSSMIA**, Directeur de Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie de l'Université Larbi Tébessi de Tébessa pour son aide.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.

Ainsi que leur soutien, à toutes nos familles, petits et grands, pour leur support, leur présence.

Enfin, nous n'oublions de remercier également nos amis et collègues.

Table des matières

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Liste des symboles	V
Introduction générale	1

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Les couches minces	3
I.1. Définition d'une couche mince	3
I.2. Applications des couches minces	4
I.3. Principe de dépôt de couches minces	4
I.4. Mécanisme de croissance des couches minces	4
I.4.1. La nucléation	5
I.4.2. La coalescence	5
I.4.3. La croissance	6
I.5. Techniques de déposition des couches minces	7
I.5.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	7
I.5.1.1. Évaporation sous vide	7
I.5.1.1.1. Le chauffage par effet joule	8
I.5.1.1.2. Le chauffage par faisceau laser (Ablation Laser)	8
I.5.1.1.3. Le chauffage par faisceau d'électrons	9
I.5.1.1.4. Epitaxie par jet moléculaire	9
I.5.1.2. Pulvérisation cathodique	10
I.5.1.2.1. La pulvérisation cathodique DC	10
I.5.1.2.2. La pulvérisation cathodique RF	11
I.5.1.2.3. Pulvérisation cathodique à effet magnétron	11
I.5.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique	12
I.5.2.1. La déposition chimique en phase vapeur	12
I.5.2.2. Dépôt en phase liquide "CSD"	13
I.5.2.2.1. Le procédé Sol-Gel	14
a) La méthode de trempage " <i>Dip coating</i> "	14

b) La méthode de tournette " <i>Spin coating</i> "	14
I.5.2.2.2. Dépôt par bain chimique	15
I.5.2.2.3. Technique de spray pyrolyse	15
a) La pulvérisation ultrasonore	16
b) La pulvérisation pneumatique	16
I.6. Recuit	16
II. Les oxydes métalliques	17
II.1. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés	18
II.1.1. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre	18
II.1.2. Les propriétés structurales	19
II.1.3. Les propriétés optiques	20
II.1.4. Les propriétés électriques	21
II.1.5. Les propriétés électroniques et de transport	22
II.1.6. Les applications de films minces d'oxyde de cuivre	22
II.2. L'oxyde de zinc et leurs propriétés	22
II.2.1. Les propriétés structurales	23
II.2.2. Les propriétés optiques	24
II.2.3. Les propriétés électroniques et électriques.....	24
III. Dopage	25
III.1. Dopage de type n	26
III.2. Dopage de type p	26
III.3. L'oxyde de cuivre dopé par zinc ($Cu_xO:Zn$)	26

Chapitre II : Méthode expérimentale

I. Élaboration des couches minces $Cu_xO:Zn$	27
I.1. La technique de spray pyrolyse ultrasonique	27
I.1.1. Principe général du procédé spray	27
I.1.2. L'effet de la température du substrat sur les gouttelettes	27
I.1.3. Choix de la technique	28
I.1.4. Génération des gouttelettes (transport)	29
I.2. Réaction sur le substrat (dépôt)	29
I.3. Le montage utilisé	30
I.4. Procédure expérimentale	31

I.5. Préparation et nettoyage des substrats	31
I.5.1. Le choix de substrats	32
I.5.2. Nettoyage des substrats	32
I.6. Préparation des solutions de dépôt	33
I.6.1. Les précurseurs utilisables dans notre étude	33
I.6.1.1. Le chlorure de cuivre II dihydraté et ses propriétés	33
I.6.1.2. L'acétate de zinc dihydraté et ses propriétés	34
I.7. Dépôt des couches	35
I.8. Recuit des échantillons déposés	36
II. Les techniques de caractérisation	37
II.1. Spectroscopie UV-visible-NIR	37
II.1.1. Mesure de l'épaisseur	39
II.1.2. Détermination du coefficient d'absorption et du gap optique	40
II.1.3. Détermination de l'énergie d'Urbach	41
II.2. la technique de la pointe chaude (<i>Thermopower</i>)	41
II.3. La méthode de quatre pointes	42

Chapitre III: Résultats et discussions

I. Les photos de nos échantillons non et recuit	45
II. L'effet du dopage et le recuit sur l'épaisseur de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	46
III. Caractérisations optiques	47
III.1. L'effet du dopage et le recuit sur la transmittance optique de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	47
III.2. L'effet du dopage et le recuit sur le gap optique de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	49
III.3. L'effet du dopage et le recuit sur l'énergie d'Urbach de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	51
III.4. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur l'indice de réfraction de Cu_xO	52
IV. Caractérisations électriques	54
IV.1. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur le type de conductivité $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	54
IV.2. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur la conductivité électrique de Cu_xO	55
Conclusion générale	57
Références	59

Liste des tableaux

<i>Tableau N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO, Cu ₂ O)	19
<i>I.2</i>	Les paramètres de réseau et autres propriétés cristallographique d'oxyde de cuivre	20
<i>I.3</i>	Quelques propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO, Cu ₂ O)	21
<i>I.4</i>	Quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre	22
<i>I.5</i>	Quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc sous la forme Würtzite	23
<i>I.6</i>	Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc	24
<i>I.7</i>	Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc	25
<i>II.1</i>	Quelques propriétés physiques de CCD	34
<i>II.2</i>	Quelques propriétés physiques d'AZD	35
<i>II.3</i>	Les paramètres ajustables de condition de dépôt	36
<i>III.1</i>	Photos de couches minces de "Cu _x O:Zn" déposées sur des substrats en verre	45

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces	5
I.2	Schéma de la condensation d'un matériau sur le substrat (a): La nucléation, (b): La coalescence, et (c): La croissance	6
I.3	Les modes de croissance de couches minces	6
I.4	Classification des procédés de dépôt de couches minces	7
I.5	Bâti de dépôt par évaporation thermique	8
I.6	Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé	9
I.7	Bâti de dépôt par canon à électrons	9
I.8	Bâti d'épitaxie par jet moléculaire	10
I.9	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode	10
I.10	Principe de la pulvérisation radio fréquence	11
I.11	Configuration d'une cathode magnétron	12
I.12	Trajectoire électronique dans système DC et magnétron	12
I.13	Illustration des diverses étapes du procédé CVD	13
I.14	Schéma représentant le principe de préparation de film mince par le procédé Sol-Gel (a): méthode de trempage, (b): méthode de tournette	14
I.15	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	15
I.16	Montages expérimentaux du système de dépôt par spray pyrolyse (a): par un système pneumatique, et(b): par un système ultrasonique	16
I.17	Nombre de publications comportant les mots-clés: {(a): "CuO" ou "Copper oxide", (b): "doped CuO" ou "doped copper oxide ", et (c): "ZnO" ou "zinc oxide" dans leur titre dans la page du site web ScienceDirect de 2000 à 2016}	17
I.18	La structure cristalline d'oxyde de cuivre: {(a): CuO (monoclinique), et (b): Cu ₂ O (cubique)}	20
I.19	Transmission des films d'oxyde de cuivre en fonction de la température du substrat	21
I.20	Photo d'un cristal de zincite	23
I.21	La structure cristalline du ZnO (Würtzite)	23

I.22	Transmission d'un film d'oxyde de zinc sans et avec recuit pour différentes températures	24
II.1	Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température	28
II.2	Dispositif expérimentale complet de la technique de spray pyrolyse ultrasonique	30
II.3	Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray pyrolyse ultrasonique	30
II.4	Description du processus de nettoyage	32
II.5	Exemple de préparation de solution de $Cu_{(1-y)}Zn_yO$	33
II.6	La poudre de chlorure de cuivre II dihydraté (CCD).....	34
II.7	La poudre d'acétate de zinc dihydraté (AZD)	34
II.8	La déposition de couches mince de $Cu_xO:Zn$	36
II.9	Photographie de four de recuit	37
II.10	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	38
II.11	Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible	39
II.12	Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance	39
II.13	Exemple de la détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	40
II.14	Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$	41
II.15	Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semi-conducteur de type n et de type p	42
II.16	Méthode de quatre pointes	43
II.17	Dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes	44
III.1	Variation de l'épaisseur moyenne avant et après recuit de $Cu_xO:Zn$ en fonction de la concentration de Zn	46
III.2	Variation de la transmittance optique des couches minces de $Cu_xO:Zn$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de concentration de Zn : (a): avant, et (b): après recuit	48
III.3	L'écart de diminution par le recuit (δT) de transmittance optique des couches minces de $Cu_xO:Zn$ en fonction de la longueur d'onde	49

III.4	Variation des énergies de gap optique (E_{g1} , E'_{g1} , E_{g2} , E'_{g2}) des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn	50
III.5	Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn	51
III.6	Variation de l'indice de réfraction des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn	53
III.7	Variation d'énergie d'Urbach et de l'indice de réfraction des couches minces après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn	54
III.8	Détermination du type de conductivité dans le cas de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$	55
III.9	Variation de la conductivité électrique (σ) des couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ avant et après recuit en fonction de la concentration de Zn	55

Liste des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
<i>ALCVD</i>	Dépôt chimique en phase vapeur à couche atomique (<i>Atomic Layer Chemical Vapor Deposition</i>).	
<i>ALE</i>	Epitaxie à couche atomique (<i>Atomic Layer Epitaxy</i>).	
<i>AZD</i>	Acétate de zinc dihydraté.	
α	Le coefficient d'absorption.	cm ⁻¹
α_{CuO}	Le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde cuprique.	K ⁻¹
α_{Cu_2O}	Le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde cuivreux.	
α_{verre}	Le coefficient de dilatation thermique de verre (substrat)	
α_{ZnO}	Le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde de zinc.	
<i>C</i>	Concentration molaire (molarité).	
<i>CBD</i>	Dépôt par bain chimique (<i>Chemical Bath Deposition</i>).	
<i>CCD</i>	Chlorure de cuivre (II) dihydraté.	
<i>cfc</i>	Cubique à face centré.	
<i>CSD</i>	Dépôt chimique en phase liquide (<i>Chemical Solution Deposition</i>).	
<i>CVD</i>	Dépôt chimique en phase vapeur (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).	
<i>CuO</i>	Oxyde de cuivre (II) (Oxyde cuprique).	
<i>Cu₂O</i>	Oxyde de cuivre (I) (Oxyde cuivreux).	
<i>Cu_xO</i>	CuO ou Cu ₂ O.	
<i>Cu_xO:Zn</i>	Oxyde de cuivre dopé par zinc.	
<i>d</i>	L'épaisseur de la couche.	nm
<i>d_{b-s}</i>	Distance bec-substrat.	cm
<i>DC</i>	La décharge électrique continue.	
<i>ddp</i>	La différence de potentiel.	V
δI	L'écart de diminution de transmittance.	%

Liste des symboles

ΔT	un gradient de température	°C
dV	La différence de tension.	V
E_g	L'énergie du gap optique.	eV
E_{Urb}	L'énergie d'Urbach (le désordre).	
ε	Constante diélectrique.	C/(V.m)
ε_0	Constante diélectrique du vide.	
ε_r	Constante diélectrique relative.	
φ_s	Début de pulvérisation (Flux de solution).	ml/h
hc	Hexagonal compact.	
$h\nu$	L'énergie de photon incidente.	eV
I	Le courant.	A
λ	La longueur d'onde.	nm
LED	Diode électroluminescence (<i>Light Emitting Diode</i>).	
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur <i>et à basse pression (Low-pressure Chemical Vapor Deposition)</i> .	
M_{AZD}	la masse moléculaire de l'acétate de zinc dihydraté.	g/mol
m_{AZD}	La quantité de l'acétate de zinc dihydraté.	g
MBE	Epitaxie par jet moléculaire (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>).	
M_{CCD}	La masse moléculaire du chlorure de cuivre (II) dihydraté.	g/mol
m_{CCD}	La quantité du chlorure de cuivre (II) dihydraté.	g
m_e	La masse effective d'électron.	kg
μ_n	La mobilité des porteurs de charge (trous).	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_p	La mobilité des porteurs de charge (électrons).	
n	L'indice de réfraction.	
n	Concentration de porteurs de charge (électrons).	cm^{-3}
p	Concentration de porteurs de charge (trous).	
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).	
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (<i>Physical Vapor Deposition</i>).	
q	Charge électrique élémentaire de l'électron.	C

Liste des symboles

RF	Radiofréquence.	
ρ	Densité volumique.	g/cm^3
R_S	La résistance de surface.	Ω
σ	La conductivité électrique.	$(\Omega.\text{cm})^{-1}$
<i>Sol-Gel</i>	Solution-Gélification	
T	La transmittance.	%
TCO	Oxydes transparents et conducteurs (<i>Transparents Conductive Oxides</i>).	
t_D	Temps de dépôt.	s
T_R	La température de recuit.	$^{\circ}\text{C}$
t_R	Le temps de recuit.	min
T_S	Température de substrat.	$^{\circ}\text{C}$
<i>USP</i>	Spray Pyrolyse Ultrasonique (<i>Ultrasonic Spray Pyrolysis</i>).	
<i>UV-Vis-NIR</i>	Le domaine d'Ultraviolet-Visible et Approche infrarouge.	
V	Tension.	V
V_0	Tension d'auto polarisation.	
v_D	La vitesse de croissance de dépôt.	nm/min
V_{Eau}	Volume de l'eau.	ml
V_{Sol}	Volume de solution.	
V_{SolC}	Volume de solution du chlorure de cuivre (II) dihydraté.	
V_{SolZ}	Volume de solution de l'acétate de zinc dihydraté.	
ZnO	Oxyde de zinc.	



Introduction générale

Introduction générale

Durant les dernières décennies, un intérêt croissant s'est fait jour dans le domaine des oxydes métalliques conducteurs.

Parmi les oxydes métalliques étudiés dans les dernières années, l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) et l'oxyde de zinc (ZnO). Ce sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines d'applications industrielles telles que les cellules photovoltaïques [1,2], diodes laser, capteurs à gaz [3,4] ...etc.

L'oxyde de cuivre a deux formes stables; l'oxyde cuprique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O). Ces oxydes sont des semi-conducteurs de type p, et ont un large gap optique direct, de 1.2 eV pour CuO et de 2.1 eV pour Cu₂O [5,6], leur conductivité électrique est très élevée. La structure la plus stable de CuO et Cu₂O est monoclinique et cubique, respectivement [7-11].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type n, transparent dans le visible et a un large gap optique direct (3.3 eV), leur conductivité électrique est très élevée (10^{-6} - 10^2 (Ω.cm)⁻¹). La phase stable de ZnO est la structure hexagonale compacte de type würtzite (hc) [12-14].

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces de l'oxyde de cuivre non dopé et l'oxyde de cuivre dopé par zinc par plusieurs techniques telles que: évaporation sous vide [15-17], pulvérisation cathodique [3,18,19], sol gel [1,20,21] et spray pyrolyse [9,22,23] et ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxydes de cuivre déposées sur des substrats en verre pour des différentes concentrations atomique de Zn (Cu_xO:Zn) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique et l'étude de la variation de leurs propriétés optiques et électriques en fonction de la concentration de zinc et le recuit de ces échantillons.

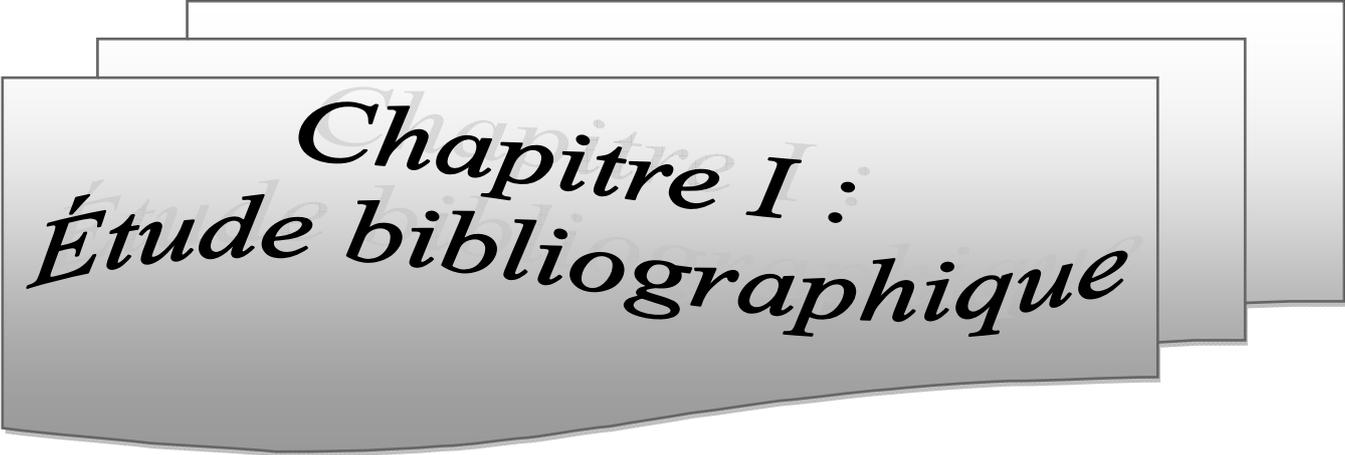
La différence de structures entre le Cu_xO et ZnO peut être faire varier certains paramètres tels que, par exemple, l'augmentation de la porosité [12]. Le dépôt et la caractérisation se sont effectués au niveau du Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'Université larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi et Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie de l'Université Larbi Tebessi de Tébessa.

A fin de déterminer les propriétés optiques et électriques de nos échantillons, on a effectué les caractérisations de nos échantillons par spectrophotométrie UV-Visible, la technique de la pointe chaude, et la méthode des quatre pointes.

Notre travail est organisé en trois chapitres comme suit:

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux définitions des couches minces et leur application, les techniques d'élaboration, la définition des oxydes métalliques, les propriétés essentielles de l'oxyde de cuivre (Cu_xO) et l'oxyde de zinc (ZnO) (structurales, optiques, et électriques) et le dopage.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des nos échantillons ainsi que les différentes techniques expérimentales pour les caractériser.
- ✓ Le dernier chapitre, est exposé les résultats expérimentaux des couches minces obtenus et les discussions et aussi la corrélation entre la variation de ces propriétés.

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: Etude bibliographique

Les couches minces des oxydes métalliques sont des matériaux remarquables dans les dernières années puisque ont des nombreux domaines d'applications industrielles. Parmi ces oxydes, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc.

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les couches minces et leurs méthodes de dépôt. D'après les procédés de dépôt en détaillant les propriétés générales de l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc en citant ses propriétés structurales, optiques, électriques et leurs applications.

I. Les couches minces

I.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre (nm) et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur minimale et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [24].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est qu'elle est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant, amorphe tel que le verre ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [12,24].

De ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince, il résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction [12,24].

I.2. Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers tels que [13,25]:

Microélectronique: jonction PN, transistor, matériau piézoélectrique, supraconducteur, lampe LED, ...etc.

Optique: des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflets dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, guide optiques, ...etc,

Mécanique: lubrification sèche, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion, ...etc,

Chimie: capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices, ...etc,

Thermique: couche barrière thermique (augmentation de la température interne) par exemple,

Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, ...etc,

Décoration: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison, ...etc,

Conductivité électrique: métallisation de la surface d'un échantillon isolant par exemple,

Economique: élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

I.3. Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [26].

I.4. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes:

- La production des espèces ioniques, moléculaires, ou atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique afin de former le dépôt solide. La condensation par l'intermédiaire passe souvent en trois étapes; la nucléation, la coalescence puis la croissance [26].

La figure I.1 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces.

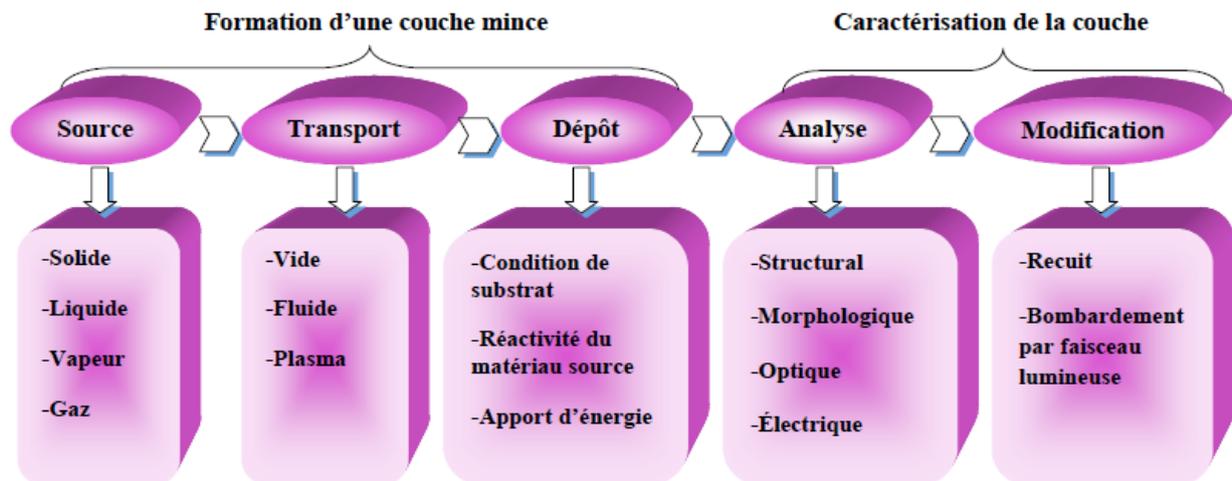


Figure I.1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [12,27].

I.4.1. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de nuclei. (Figure I.2.a) [26,28].

I.4.2. La coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats. Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire (Figure I.2.b) [26,28].

I.4.3. La croissance

La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous (Figure I.2.c) [26].

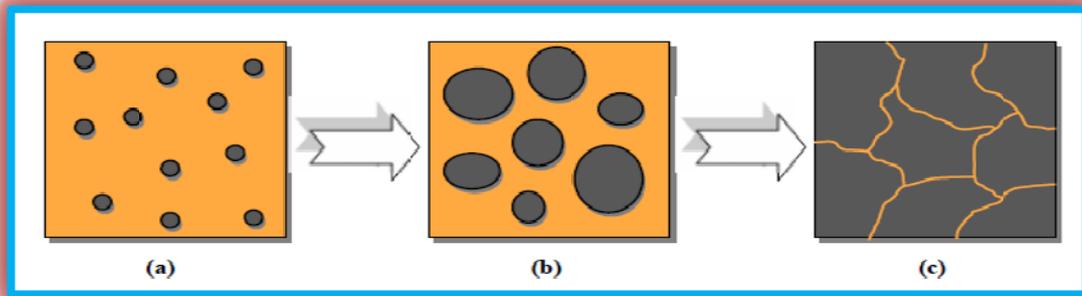


Figure I.2. Schéma de la condensation d'un matériau sur le substrat [26,28]:
(a): La nucléation, (b): La coalescence, et (c): La croissance

Lorsqu'on dépose un matériau sur un substrat, le matériau ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface du substrat. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables: le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau se dépose couche après couche sur le substrat, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau pousse en îlots (3D) sur le substrat. Ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov; lequel commence par une croissance (2D) puis devient (3D) au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la figure I.3 [26].

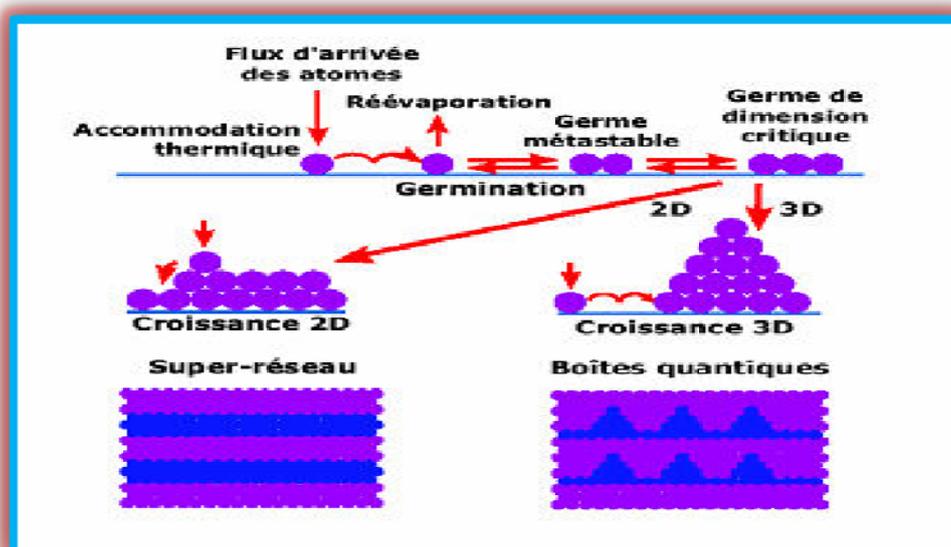


Figure I.3. Les modes de croissance de couches minces [24,26].

I.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes; les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les techniques incluent dans ces méthodes sont représentées dans la figure I.4.

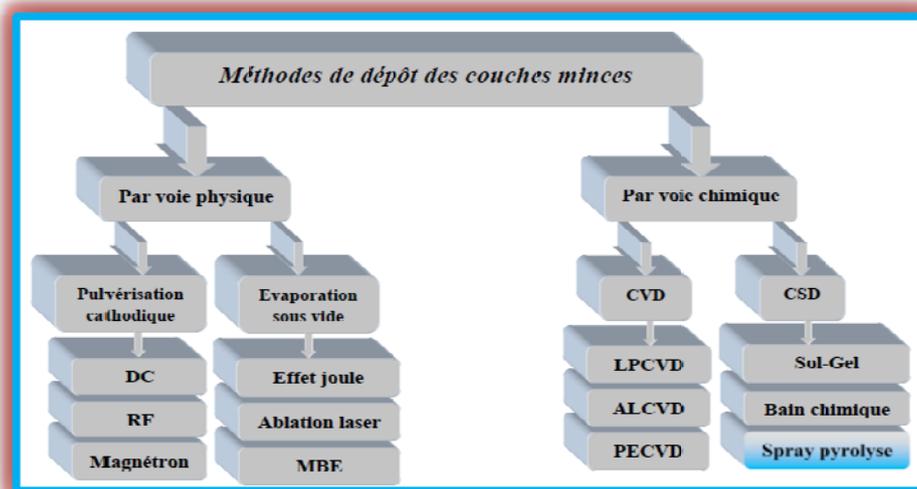


Figure I.4. Classification des procédés de dépôt de couches minces [29].

I.5.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés par PVD (*Physical Vapor Deposition*) regroupent principalement l'évaporation sous vide, et la pulvérisation cathodique sous toutes ses formes [13,24]. Dans la partie suivante, nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement.

I.5.1.1. Évaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer; le matériau ainsi évaporé est déposé par voie de condensation sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous vide faible (10^{-4} Pa) pour que, d'une part, tout risque de pollution soit limité et que, d'autre part, l'évaporation du matériau de source soit facilitée (réduction de la trajectoire d'évaporation). Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [12]. Différentes couches minces d'oxyde de cuivre dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par la technique d'évaporation sous vide [15,17].

Les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [12]:

- ✓ La dissociation des oxydes.
- ✓ La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- ✓ Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.

- ✓ La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

I.5.1.1.1. Le chauffage par effet joule

Les formes les plus simples de sources d'évaporation sont des fils et des feuilles de matériaux réfractaires (W, Ta, Mo). Comme les résistances électriques de ces sources sont faibles (Figure I.5), il faut les chauffer à partir d'une alimentation électrique de basse tension et à fort courant [12].

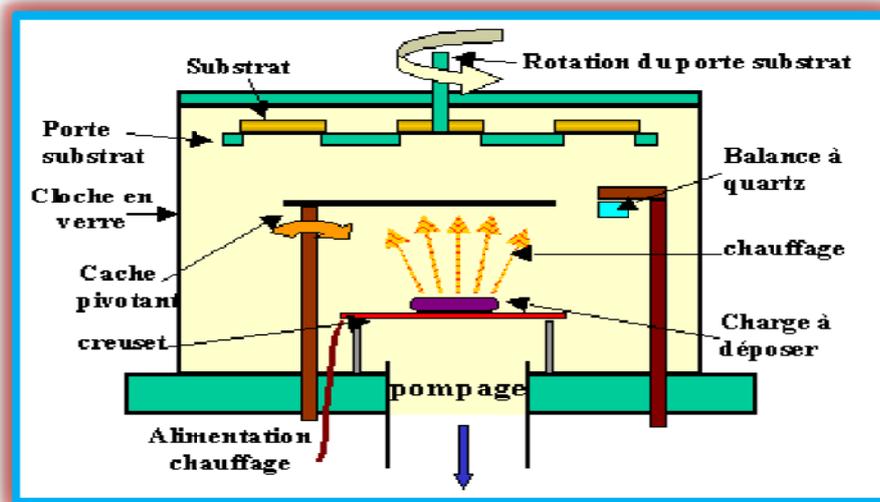


Figure I.5. Bâti de dépôt par évaporation thermique [7,30].

I.5.1.1.2. Le chauffage par faisceau laser (Ablation Laser)

Pour éviter les problèmes de contamination par le creuset, en utilisant un laser pulsé de haute énergie comme moyen de chauffage (PLD: *Pulsed Laser Deposition*). Cette méthode consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est noté que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (Figure I.6). La source principale de l'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieure de l'enceinte [28].

Les principaux avantages de cette technique sont la simplicité de la préparation de la cible et le transfert stœchiométrique de cette cible au substrat-et les dépôts ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleurs, ceci est du à la diminution des défauts, et l'augmentation de la taille des grains [28,31]. Par cette méthode, on a pu déposer différentes couches minces d'oxyde de cuivre avec succès [15,17].

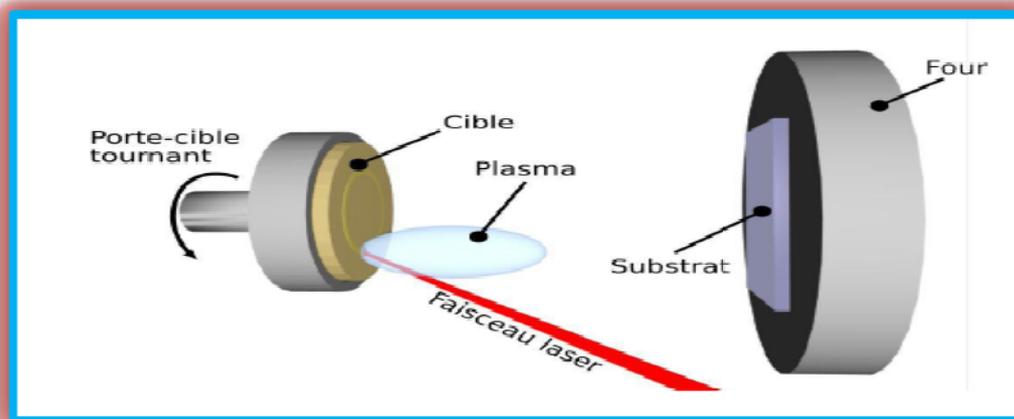


Figure I.6. Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [28,31].

I.5.1.1.3. Le chauffage par faisceau d'électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) [32]. Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la cible (Figure I.7). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces désirées. Toute fois, il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées [32].

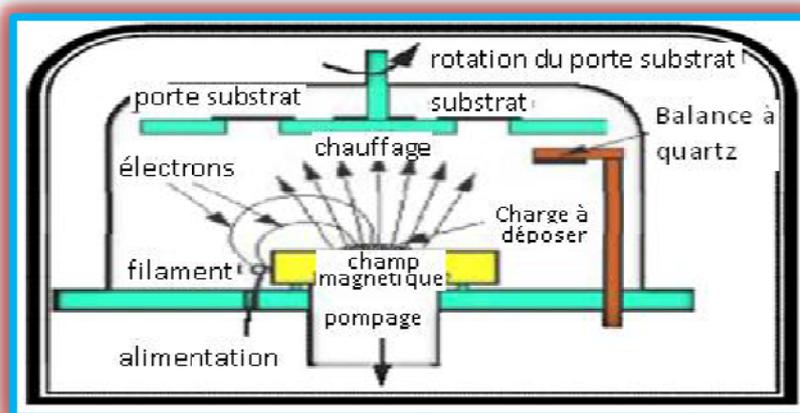


Figure I.7. Bâti de dépôt par canon à électrons [32].

I.5.1.1.4. Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE: *Molecular Beam Epitaxy*) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons

nanostructurés de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ $1\text{nm}/\text{min}$. Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage (Figure I.8). Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules [32].

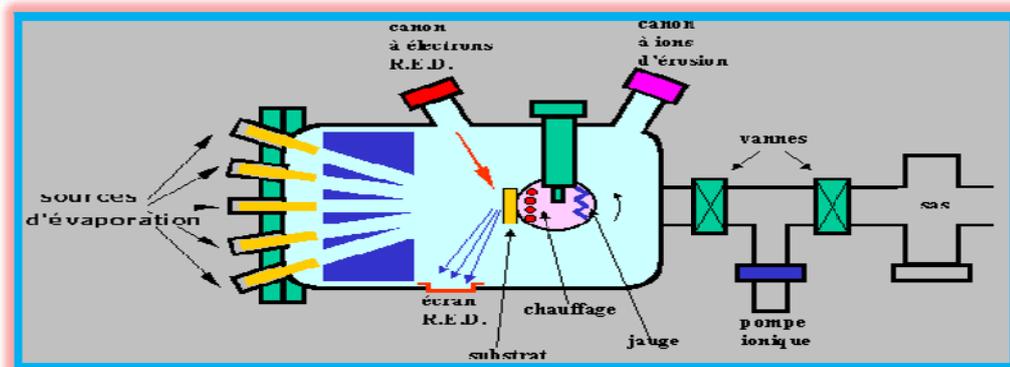


Figure I.8 Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [32].

I.5.1.2 Pulvérisation cathodique

On a trois types de la pulvérisation cathodique:

I.5.1.2.1. La pulvérisation cathodique DC

La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres (Figure I.9). Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de 10^{-1} à 1 Pa), une différence de potentiel (de 0.1 à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible; les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma. Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince [33].

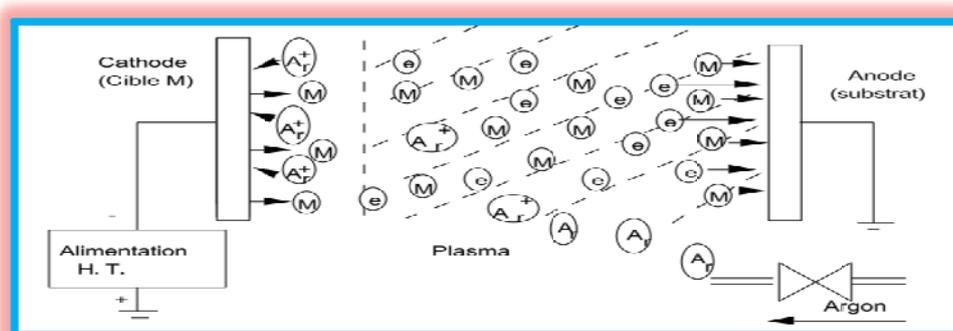


Figure I.9. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [12,30,34].

Cette méthode permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs utilisant une tension continue [33]. Différentes couches minces d'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre dopé ou non dopé ont été élaborées avec succès par cette technique [3,34].

I.5.1.2.2. La pulvérisation cathodique RF

Cette technique utilise dans le cas de matériaux isolants. Il est nécessaire d'utiliser une tension radiofréquence (13.56 MHz) [33].

A l'application de la tension haute fréquence, un grand nombre d'électrons apparaît à la cathode au cours de la première alternance positive alors que pendant la seconde alternance, seul un faible nombre d'ions apparaît. Ceci est dû à la différence de masse et donc de mobilité entre les électrons et les ions, les électrons étant beaucoup plus mobiles. On assiste donc à une accumulation de charges électroniques à la cathode. Les courants électroniques et ioniques vont pouvoir se compenser grâce à l'apparition d'une tension continue et négative V_0 à la cathode dite tension d'auto polarisation (Figure I.10) [33].

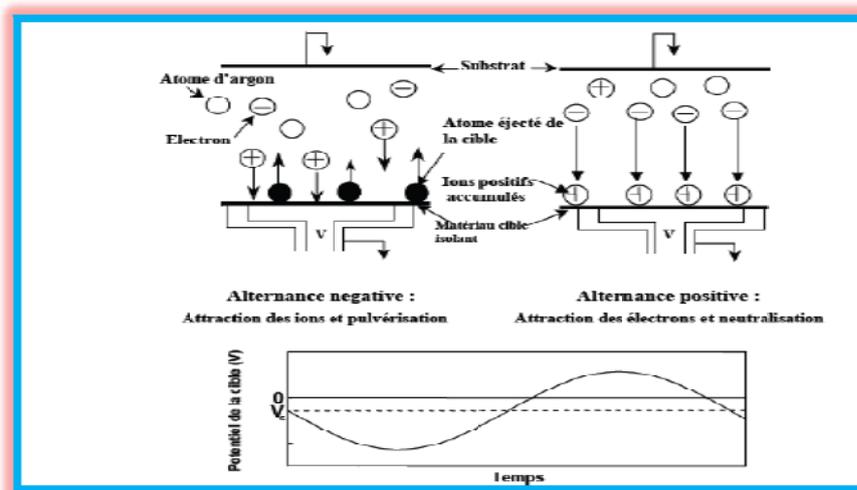


Figure I.10. Principe de la pulvérisation radio fréquence [7].

I.5.1.2.3. Pulvérisation cathodique à effet magnétron

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue sur l'électrode qui crée un champ électrique. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure I.11, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique, et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire (Figure I.12), généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon, et augmente son taux d'ionisation. Le seul inconvénient de cette pulvérisation

cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [33]. Par cette technique on peut déposer tous types de matériaux, avec une bonne adhérence des dépôts et faible porosité de la couche tel que l'oxyde de cuivre dopé ou non dopé sur des substrats en verre et en silicium (Si) avec succès [18,19,35].

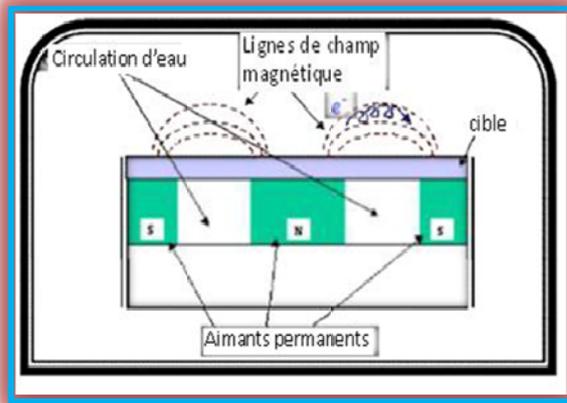


Figure I.11. Configuration d'une cathode magnétron [32].

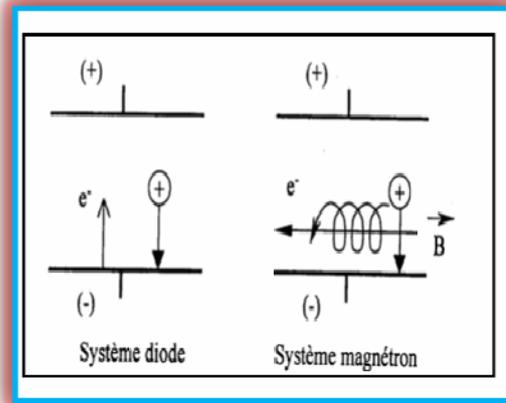


Figure I.12. Trajectoire électronique dans système DC et magnétron [35].

I.5.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique

I.5.2.1. La déposition chimique en phase vapeur

La technique CVD (*Chemical Vapor Deposition*) permet de transporter à une phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur la surface de substrat. Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du film formé. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure I.13 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD [31]:

1. transport du précurseur au-dessus du substrat,
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat,
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat,
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat,
5. réaction de surface: formation du matériau et des espèces gazeuses,
6. désorption des espèces produites,
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

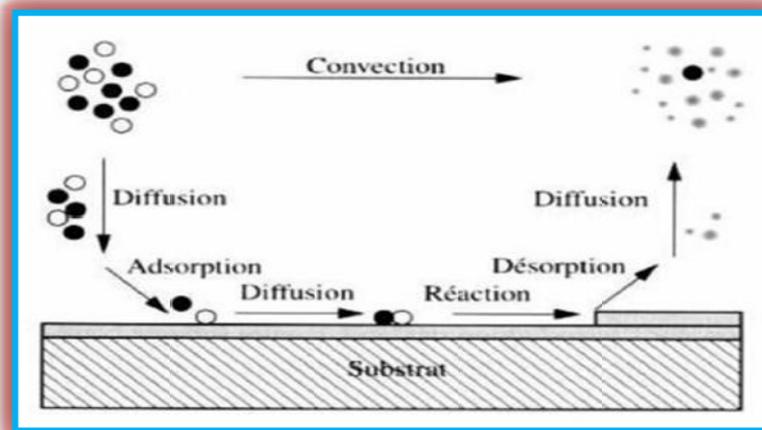


Figure I.13. Illustration des diverses étapes du procédé CVD [31].

Sous l'impulsion des nombreuses applications, différentes variantes de cette technique se sont développées [12,31]:

- **Dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression** (LPCVD: *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*): la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.
- **Dépôt chimique de couches atomiques en phase vapeur** (ALCVD: *Atomique Layer Chemical Vapor Deposition*): les dépôts successifs de couches de différents matériaux qui doivent réagir pour former une monocouche avant de débiter une autre.
- **Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma** (PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*): c'est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique.

I.5.2.2. Dépôt en phase liquide "CSD"

Le dépôt en phase liquide (CSD: *Chemical Solution Deposition*) est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions

d'élaboration. Il y a plusieurs variantes de dépôt en solution, on peut citer: Sol-Gel, bain chimique et spray pyrolyse [25].

I.5.2.2.1. Le procédé Sol-Gel

L'appellation Sol-Gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Le procédé Sol-Gel permet de synthétiser un composé inorganique par des réactions chimiques type hydrolyse-condensation et à une température relativement basse (20 à 150 °C). Deux techniques sont utilisées: le *dip-coating* (revêtement d'une pièce par trempage), et le *spin-coating* (étalement du dépôt par la force centrifuge) [36].

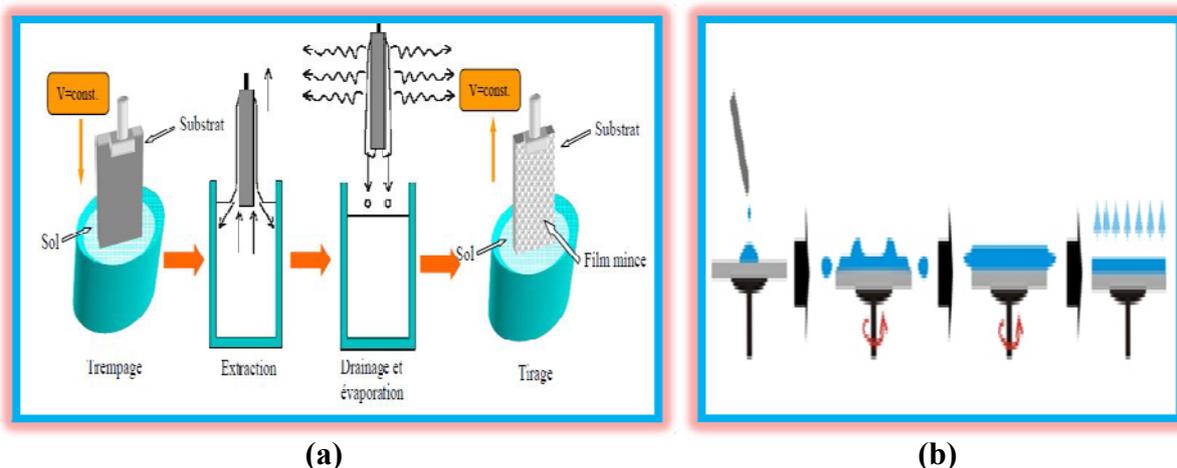
a) La méthode de trempage "*Dip coating*"

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur (Figure I.14.a). Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses [30].

b) La méthode de tournette "*Spin coating*"

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support (Figure I.14.b) [30].

Par ce procédé "Sol-Gel", les couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre dopé ou non dopé ont été préparées avec succès [1,20,21,37].



I.6.2.2.2. Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (CBD: *Chemical Bath Deposition*) se rapporte au dépôt des films sur un substrat par une réaction produite dans une solution aqueuse (Figure I.15). Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt: par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [30].

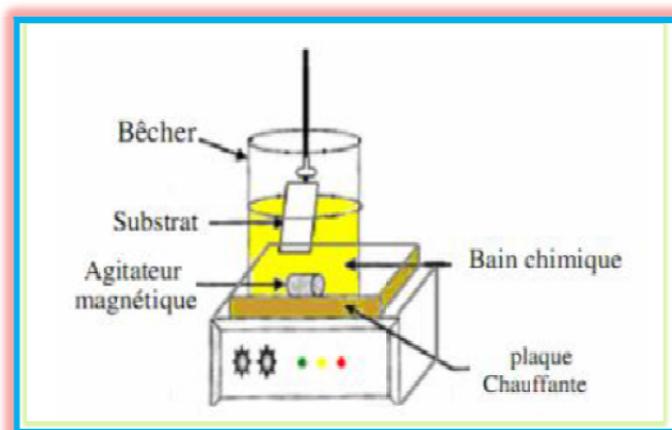


Figure I.15. Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [30].

I.5.2.2.3. Technique de spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de: spray et pyrolyse [29,38].

Spray: est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pyrolyse: on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est: "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

Deux méthodes sont généralement utilisées (Figure I.16) pour pulvériser la solution contenant le matériau source [38]:

a) La pulvérisation pneumatique

La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide [12,38].

b) La pulvérisation ultrasonore

L'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geysier dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geysier s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide [25,28,38].

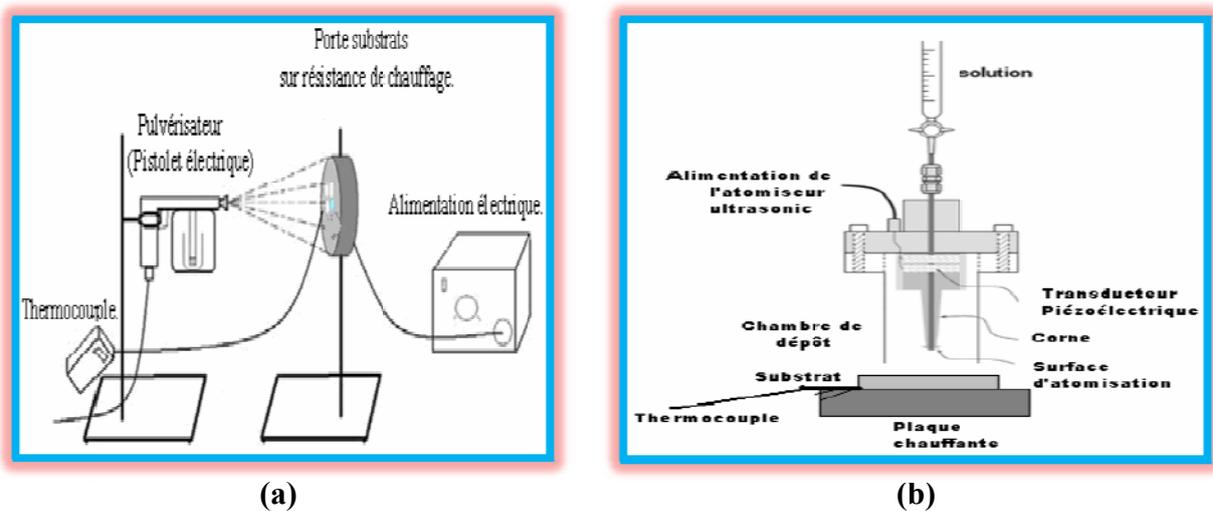


Figure I.16. Montages expérimentaux du système de dépôt par spray pyrolyse [32];
(a): par un système pneumatique, et(b): par un système ultrasonique.

Par cette technique, on peut déposer avec succès des couches minces d'oxyde métalliques tel que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre dopé ou non dopé [22,23,39].

I.6. Recuit

C'est un traitement thermique qui a pour but de ramener le matériau à une structure d'équilibre. Il comprend trois étapes [25,28]:

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

Le recuit peut être permet d'améliorer la structure (La recristallisation) et la stabilité thermique d'un matériau [25,28].

II. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques en générale sont des corps constituent d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), où M1 et M2 sont des symboles chimiques des atomes des métaux considères, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles. Parmi les oxydes métalliques, on a: ITO (Oxyde d'indium dopé à l'étain), FTO (Oxyde d'étain dopé au fluor), l'oxyde d'aluminium ou l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de titane (TiO_2), les oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O) et l'oxyde de zinc (ZnO) [12,40].

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types p (la conduction par trous) par exemple:(NiO, CuO et Cu_2O ...etc.). 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 de gaz (CH_4 , NO, H_2S , CO, NH_3 , SO_2 , C_3H_8) [4,9]. La seconde famille regroupe les types n (la conduction par électrons) comme:(SnO_2 , ZnO...etc.). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [25,40].

Parmi ces oxydes métalliques, on intéresse dans ce travail à l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre puisqu'ils sont utilisables dans plusieurs domaines d'applications due à leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes [12,41].

La figure I.17 montre l'évolution de nombre de publications de 2000 jusqu'à 2016 comportant les mots-clés « CuO ou copper oxide », « doped CuO ou doped copper oxide » et « ZnO ou Zinc oxide » dans leur titre dans les publications scientifiques de ScienceDirect (www.sciencedirecte.com).

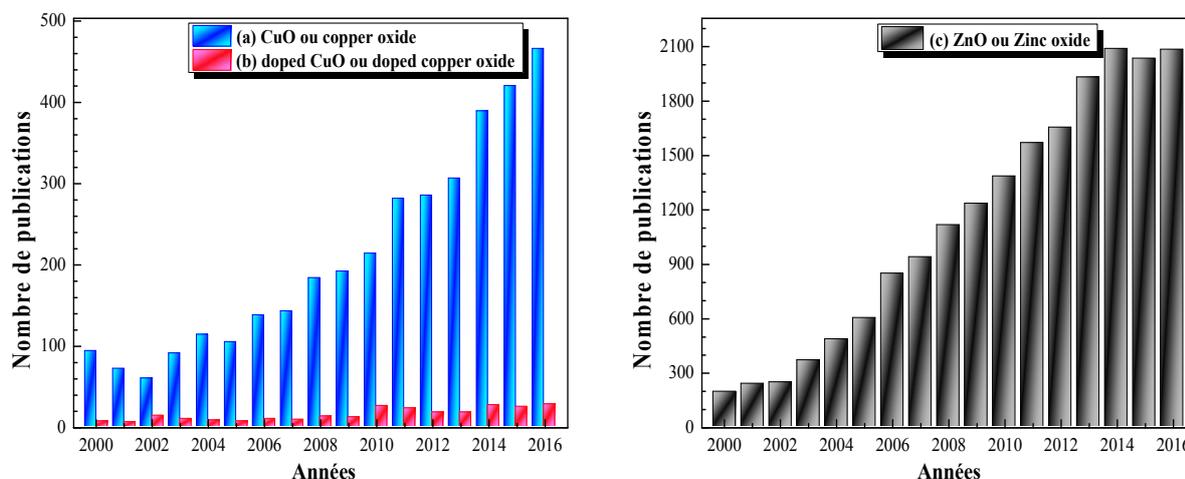


Figure I.17. Nombre de publications comportant le mots-clés, (a): "CuO" ou "Copper oxide", (b): "doped CuO" ou "doped copper oxide", et (c): "ZnO" ou "zinc oxide" dans leur titre dans la page du site web science direct de 2000 à 2016.

D'après cette figure, on constate que les chercheurs dans les dernières années intéressent par l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre dopé et non dopé. On remarque que le nombre de publication pour ces oxydes est augmenté au fil des ans puisque ces matériaux présentent des certains nombres de propriétés qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

II.1. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés

Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, et dans des circonstances spéciales certains composés de trivalent sont également signalés. Il a été montré que ce cuivre trivalent survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables de l'oxyde de cuivre [9].

Cependant, seule les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO et Cu_2O) est rapportée comme un semi conducteur de type p présente un certain nombre de propriétés intéressantes et a attiré une attention particulière car il est le membre le plus simple de la famille des composés de cuivre, non toxique, non polluants, peu cher et abondante dans la nature [1,9].

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu facilement en chauffant l'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou le cuivre dans l'air à 1000-1100 °C, l'oxyde cuivrique se forme comme suit:



Les couches minces d'oxyde de cuivre sont étudiées depuis longtemps. La première période de croissance notable dans l'intérêt de la recherche d'oxyde de cuivre s'est produite au milieu des années 1980 avec une série de travaux de recherche fortement cités les présentes études sont de plus en plus dédiées à leur utilisation comme couche absorbante de type p dans des cellules solaires à base d'oxyde de cuivre [7,9,10].

II.1.1. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre

Nous avons regroupé quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu_2O) dans le tableau suivant:

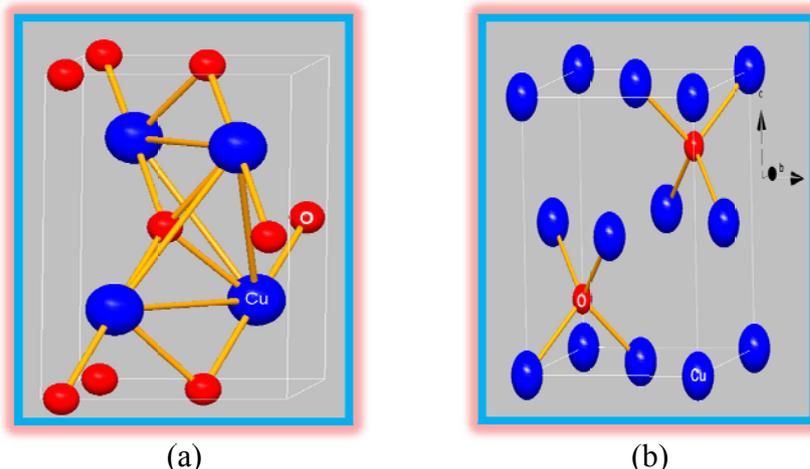
Tableau I.1. *Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) [7-11].*

<i>Propriétés</i>	<i>Oxyde cuprique (CuO)</i>	<i>Oxyde cuivreux (Cu₂O)</i>
Noms chimique	Oxyde de cuivre(II) Oxyde cuprique	Oxyde de cuivre(I) Oxyde cuivreux
La formule moléculaire	CuO	Cu ₂ O
La forme minérale	Ténorite	Cuprite
L'apparence	Poudre noire	Poudre Rouge brun
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble
La masse moléculaire (g/mol)	79.55	143.092
Densité ρ (g/cm ³)	6.32	6.10
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	12	7.5
Point de fusion (°C)	1134	1235
Point d'ébullition (°C)	2000	1800

II.1.2. Les propriétés structurales

L'oxyde cuivrique (CuO) a deux phases monoclinique et tétragonale. Dans les plupart des cas CuO se stabilise naturellement sous forme de phase monoclinique (ténorite) [7,9,10]. Les coordinations d'atome sont que chaque atome a quatre voisins plus prochains de l'autre type (Figure I.18), chacun atome de Cu (les grosses sphères de turquoise) est lié à quatre atomes d'oxygène plus prochains au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. Tandis que, chaque atome d'oxygène (les sphères petites rouges) est coordonné à quatre atomes de Cu sous forme d'un tétraèdre de désordre (Figure I.18.a) [9].

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) est une phase stable du système binaire cuivre-oxygène cristallisant dans une structure cubique. Sa cellule unitaire est composée de six atomes. Quatre atomes de cuivre sont situés sur un réseau cubique à face centré (cfc) dans la position (1/4,1/4,1/4), et deux atomes d'oxygène sont positionnés aux sites tétraédriques à la position (3/4,3/4,3/4), comme il est montré dans la figure I.18.b. Les atomes de cuivre sont coordonnés avec deux atomes d'oxygène en tant que voisins les plus proches, et les atomes d'oxygène sont quadruple coordonnés avec des atomes de cuivre, par conséquent les distances interatomiques Cu-O, O-O et Cu-Cu sont uniques [10].



(a) (b)
Figure I.18. La structure cristalline d'oxyde de cuivre [10]:
 (a): CuO (monoclinique), et (b): Cu₂O (cubique).

Quelques propriétés cristallographiques sont listées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) [7-11].

Propriétés	CuO	Cu ₂ O
La structure cristalline	Monoclinique	Cubique
Le groupe d'espace	C2/c	Pn $\bar{3}$ m
Les paramètres de la maille élémentaire	a = 4.6837 Å b = 3.4226 Å c = 5.1288 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.548^\circ$	a = 4.2696 Å
Le volume la maille (Å ³)	81.08	77.83
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.96	1.85
Longueur de la liaison Cu-Cu (Å)	2.62	3.02
Longueur de la liaison O-O (Å)	2.90	3.68

II.1.3. Les propriétés optiques

Les oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) sont des matériaux absorbants dans le domaine de visible et proche infrarouge (Figure I.19), ils ont d'une bande optique qu'elle peut varier dans une large plage, avec une absorption élevée [42].

Les propriétés optiques sont représentées dans le tableau I.3:

Tableau I.3. *Quelques propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) [5,6,9,19,43].*

<i>Propriétés</i>	<i>CuO</i>	<i>Cu₂O</i>
Transmittance dans le visible (%)	25 à 30	40
Indice de réfraction	1.5	2.24
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	(1.72 à 3.52).10 ⁴	(1.256).10 ³
Gap optique (eV)	1.2	2.1

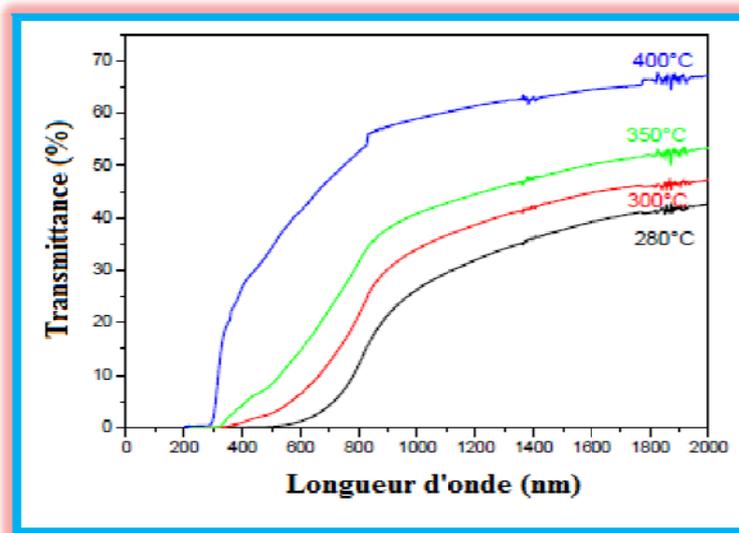


Figure I.19. *Transmission des films d'oxyde de cuivre en fonction de la température du substrat [9].*

II.1.4. Les propriétés électriques

L'oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) est intrinsèquement un semi-conducteur de type p, en raison de la présence des trous en cuivre comme accepteurs responsables de la conduction, avec des bonnes propriétés électriques qui sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants (trous) [9,23]

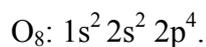
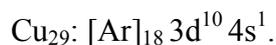
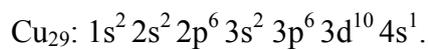
Le tableau I.4 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre.

Tableau I.4. *Quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre [7,9,10,43].*

<i>Propriétés</i>	<i>CuO</i>	<i>Cu₂O</i>
Nature de la bande interdite	Directe	Directe
Constante diélectrique relative ϵ_r	12	7.5
Masse effective de l'électron	0.16-0.46 m_e	0.98 m_e
Masse effective du trou	0.54-3.7 m_e	0.58 m_e
Mobilité des trous à 300 K pour une conductivité de type p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	10 à 100	62 à 100
Type de conductivité	p	p
Conductivité électrique ($(\Omega.\text{cm})^{-1}$)	10^{-4} à 10^{-3}	10^{-3} à 10^{-2}
Concentration de porteurs intrinsèques (cm^{-3})	10^{10} à 10^{16}	10^{13} - 10^{18}

II.1.5. Les propriétés électroniques et de transport

Les structures électroniques de l'oxygène et de cuivre sont:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de cuivre constituent la zone de conduction du semi-conducteur de l'oxyde de cuivre.

II.1.6. Les applications de films minces d'oxyde de cuivre

Les oxydes de cuivre sont des matériaux prometteurs et deviennent des candidats sérieux pour plusieurs applications, à savoir: les supraconducteurs à haute température [44,45], les cellules solaires [1,2], les capteurs de gaz [3,4], les varistances [46], la catalyse [68,69], l'activité antimicrobienne [47], la cellule photo électrochimique [48] et batteries au Lithium [49].

II.2. L'oxyde de zinc et leurs propriétés

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,3 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il

possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [30,32]. ZnO se trouve dans la nature sous la forme du minéral zincite (Figure I.20) [12].



Figure I.20. Photo d'un cristal de zincite [12].

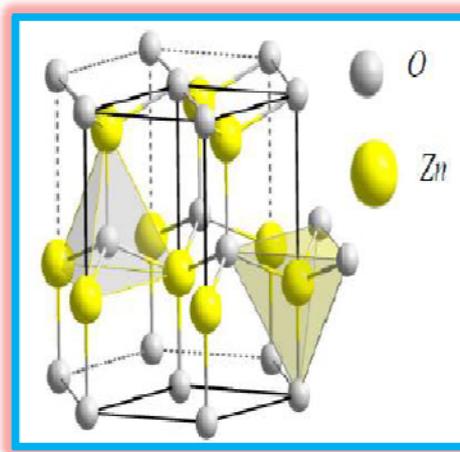


Figure I.21. La structure cristalline du ZnO (wurtzite) [25].

II.2.1. Les propriétés structurales

La phase stable de ZnO est la structure hexagonale wurtzite. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène selon l'axe c composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} coordonnés sous forme tétraèdre (Figure I.21). Tous les atomes ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [25,28]. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c . Sa structure peut être décrite en tant que deux réseaux hc qui sont insérés l'un dans l'autre.

Il y a aussi des propriétés structurale principales de l'oxyde de zinc, sont regroupées dans le tableau I.5 [12,25,28].

Tableau I.5. Quelques propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [12,25,28].

Propriétés	Valeurs
Paramètres de maille à 300 K (nm)	$a=b=0.32495$ $c=0.52069$
Coefficient d'expansion linéaire ($^{\circ}C^{-1}$)	$a_0= 6.5 \cdot 10^{-6}$ $c_0= 3.0 \cdot 10^{-6}$
Densité volumique à 300 K	5.675 g/cm^3
Point de fusion ($^{\circ}C$)	1975

II.2.2. Les propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le spectre visible et proche infrarouge (Figure I.22), son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20. Il présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau [14,25,28].

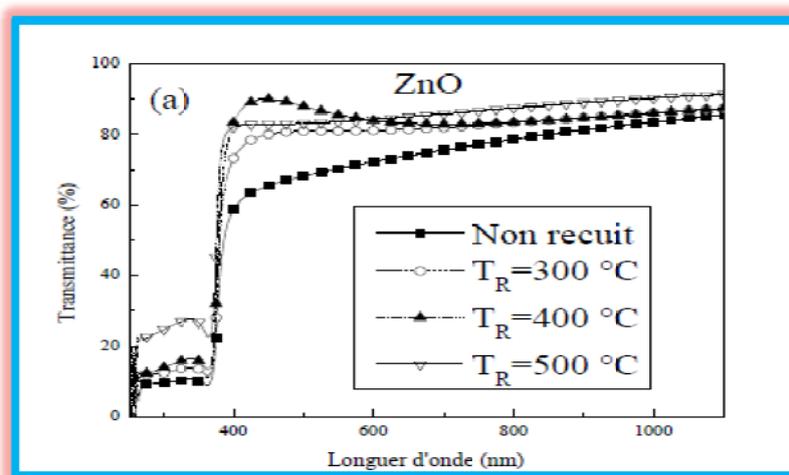


Figure I.22. Transmission d'un film d'oxyde de zinc sans et avec recuit pour différentes températures [28].

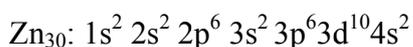
Quelques propriétés optiques de ZnO sont regroupées dans le tableau I.6.

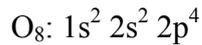
Tableau I.6. Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [12,25].

Propriétés	Valeurs
Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013–2.029
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^{-4}
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

II.2.3. Les propriétés électroniques et électriques

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont [25,32,41]:





Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO [25,41].

La conduction électrique de l'oxyde de zinc est due à la présence des atomes de zinc dans des sites interstitiels ainsi qu'aux lacunes d'oxygène. Par ailleurs, le Zn stœchiométrique est un isolant. Le dopage permet d'améliorer la conductivité électrique de ce matériau. L'oxyde de zinc est un TCO (*Transparent Conductive Oxides*) qui peut avoir un dopage type p ou type n [14].

Nous regroupons quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc dans le tableau I.7.

Tableau I.7. *Quelques propriétés électriques de l'oxyde de zinc [12,25,32].*

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 K (eV)	3.34 ± 0.03
Energie de liaison des excitons (meV)	60
Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{//} = 8.7 \\ \epsilon_{\perp} = 7.8 \end{array} \right\}$
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective du trou	0.59
Mobilité des électrons à 300 K pour une conductivité de type n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.2 à 200
Type de conductivité	n et (p)
Conductivité électrique ($(\Omega.\text{cm})^{-1}$)	10^{-6} à 10^2
Concentration de porteurs intrinsèques (cm^{-3})	$<10^6$
Densité de porteurs de charges (cm^{-3})	10^{15} à 10^{21}

III. Dopage

A fin d'améliorer les propriétés électriques telles que le nombre de porteurs de charges et la conductivité électrique qui sont modifiés par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Le dopage induira le type de conduction (n ou p) qui dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs [41]. Il existe deux types de dopage:

III.1. Dopage de type p

Les semi-conducteurs de type p sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type p est de créer un excès de trous [24]. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes métalliques conducteurs [14,25].

III.2. Dopage de type n

Les semi-conducteurs de type n sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type n est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur [24,25]. Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène.

Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur [14,24].

Le dopage de l'oxyde de cuivre fait par plusieurs éléments comme: le zinc (Zn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), et le cobalt (Co) [15,50]. Aussi que, l'oxyde de zinc est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par le gallium (Ga), l'indium (In), l'étain (Sn) et le cuivre (Cu) [14,51].

III.3. L'oxyde de cuivre dopé par zinc ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$)

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde de cuivre non dopé (CuO ou Cu_2O) [16,40], et dopé par zinc ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) [15,23], par plusieurs techniques telles que [11,18,19,42,52]: l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, l'évaporation sou vide, le sol-gel, le spray pyrolyse ultrasonique. Ils ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction de la concentration de dopage et les conditions de dépôt. Ces couches ont été utilisées dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que: les cellules solaires [1,2], et les capteurs à gaz [3,4,11].



**Chapitre II:
Méthode expérimentale**

Chapitre II: Méthode expérimentale

Ce chapitre consiste à deux parties. Dans la première partie, nous allons présenter la technique qui a été utilisée pour déposer des couches minces d'oxyde cuivre dopé par zinc et non dopé ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) qui est la technique de spray pyrolyse ultrasonique, tandis que dans la seconde partie nous présentons les méthodes de caractérisation optique et électrique de nos échantillons à partir de spectroscopie UV-Vis-NIR, la technique de quatre pointes et la méthode de la pointe chaude, respectivement.

I. Elaboration des couches minces $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

I.1. La technique de spray pyrolyse ultrasonique

I.1.1. Principe général du procédé spray

Le principe général de cette technique est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air (~ 1 atm), et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide ($\sim 10^{-1}$ atm) [25].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse ultrasonique peut être résumée comme suit [25]:

- ✓ Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

I.1.2. L'effet de la température du substrat sur les gouttelettes

En fonction de la température du substrat, plusieurs auteurs ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (Figure II.1) [29,38].

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: le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer

qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D: à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte [29,38].

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [29,38].

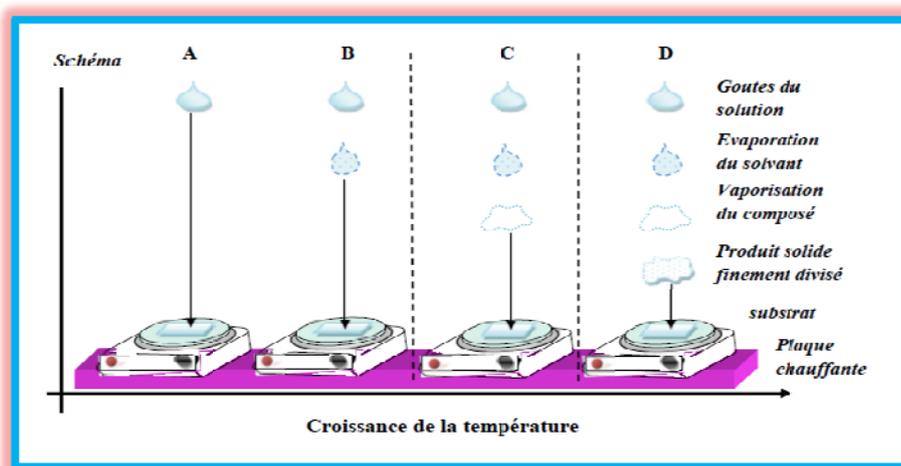


Figure II.1. Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température [25].

I.1.3. Choix de la technique

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages [12,25]:

- ✓ 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.
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✓ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
- ✓ La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
- ✓ On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
- ✓ Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.

- ✓ Une excellente adhérence.
- ✓ C'est une technique très peu coûteuse et économique.
- ✓ Elle est industrialisable.
- ✓ Elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme le quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

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 [25].

I.1.4. Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation ...etc [12,24,53].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel qu' O_2 pour l'oxyde de cuivre. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [24,53].

I.2. Réaction sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes s'approchent de la surface du substrat chauffé, 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 film fortement adhérent [53].

I.3. Le montage utilisé

Nous avons élaboré des couches minces d'oxyde cuivre dopé par zinc et non dopé ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP: *Ultrasonic Spray Pyrolysis*) à partir des éléments simples au niveau de Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécanique et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'Université de Larbi Ben M'hidi d'Om El Bouaghi. Le schéma de principe de système de dépôt est présenté par les figures II.2 et II.3.



Figure II.2. Dispositif expérimental complet de la technique de spray pyrolyse ultrasonique.

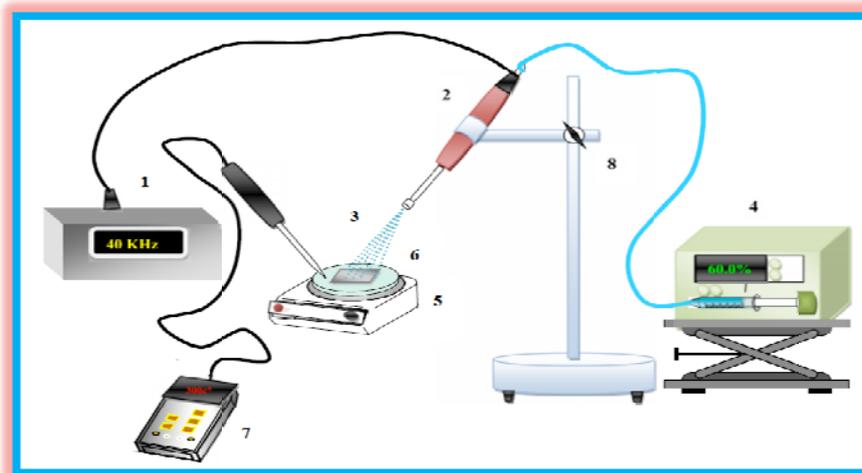


Figure II.3. Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse ultrasonique.

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

Les principaux éléments du montage sont [25,28,53]:

a) **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz avec un atomiseur:** Qui permet de transformer la solution au niveau du l'atomiseur à des gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

b) **Résistance électrique:** C'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, ce dernier est relié à un thermocouple. La température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 300°C .

c) **Substrat :** nous avons utilisé des substrats en verre microscopique.

d) **Pousse seringue électrique (Syringe pump):** Pour pousser la solution de précurseur à débit de pulvérisation constante (φ_s).

e) **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 ($T=-199\dots+850^{\circ}\text{C}$).

L'objectif de nos travail est la réalisation de couches minces d'oxyde de cuivre non dopé (Cu_xO) et l'oxyde de cuivre dopé par zinc ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) à partir de la technique de spray ultrasonique en fixant tous les autres paramètres expérimentaux (T_s , C , d_{b-s} , φ_s , et t_D), et l'étude de l'effet de dopage de Cu_xO par le zinc et la température de recuit sous air de ces couches sur leurs propriétés optiques et électriques.

I.4. Procédure expérimentale

Dans cette expérience, nous allons préparer deux solutions, le premier consiste le chlorure de cuivre dihydraté dissout dans l'eau distillée et le deuxième consiste l'acétate de zinc dihydraté dissouts dans l'eau distillée. Ensuite, nous mélangeons les deux solutions avec des pourcentages atomique ou volumique différent. Puis nous faisons la préparation des couches minces par la technique de spray ultrasonique. Après le dépôt, nous avons effectué un recuit pour chaque série de films déposés.

I.5. Préparation et nettoyage des substrats

Les substrats que nous avons utilisés pour déposer nos films sont des lames de verre microscopique de $2.54 \times 7.62 \text{ cm}^2$ de surface et de 1 mm d'épaisseur, nous avons découpé ces lames sur quatre substrats à l'aide d'un stylo à pointe de diamant. Il est nécessaire de préparer la surface avant d'effectuer le dépôt. Cette étape est capitale car la préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée [54].

I.5.1. Le choix de 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 [55].

Nous choisissons le verre comme substrat de dépôt en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu_2O) et l'oxyde de zinc (ZnO) ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{CuO}} = 12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible [8,24,25,38].

I.5.2. Nettoyage des substrats

Les substrats doivent subir un nettoyage par plusieurs étapes (figure II.4) pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés (poussières par exemple) collées à la surface du substrat. On fait:

- Rinçage à bain d'eau distillée,
- puis, rinçage à bain d'acétone,
- Rinçage à bain d'eau distillée,
- Lavage dans un bain d'éthanol,
- Ensuite, ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée,
- Enfin, ces substrats sont séchés à l'aide des papiers joseph.

Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes à température ambiante.



Figure II.4. Description du processus de nettoyage.

I.6. Préparation des solutions de dépôt

Dans notre travail, le chlorure de cuivre (II) dihydraté (CCD) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dont la masse molaire $M_{\text{CCD}}=170.48$ g/mol et l'acétate de zinc dihydraté (AZD) ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dont la masse molaire $M_{\text{AZD}}=219.49$ g/mol sont utilisés comme matériaux sources avec l'eau distillée comme dissolvant. Pour obtenir une solution d'CCD (V_{SolC}) de la molarité C ($=0.02$ M), on mélange une quantité ($m_{\text{CCD}}=C \cdot M_{\text{CCD}} \cdot V_{\text{SolC}}$) d'CCD dans un volume d'eau distillée (V_{eau}). On fait la même chose pour la préparation de la solution d'AZD (V_{SolZ}), on mélange une quantité de AZD ($m_{\text{AZD}}=C \cdot M_{\text{AZD}} \cdot V_{\text{SolZ}}$) dans un volume d'eau (V_{Eau}). Une balance de type KERN 442-432N avec une précision de ± 0.01 g a été employée pour peser le m_{CCD} et m_{AZD} . Enfin, on mélange les deux solutions que les préparés précédentes dans des proportions définies $((1-y) \cdot V_{\text{SolC}}$ et $y \cdot V_{\text{SolZ}}$ pour préparer une solution $\text{Cu}_{(1-y)}\text{Zn}_y\text{O}$ (Figure II.5).

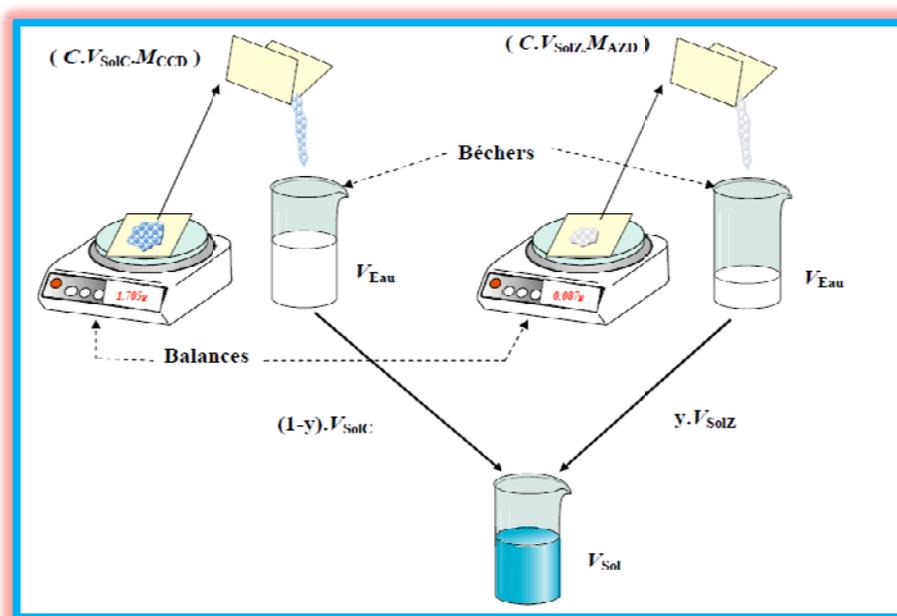


Figure II.5. Exemple de préparation de solution de $\text{Cu}_{(1-y)}\text{Zn}_y\text{O}$.

I.6.1. Les précurseurs utilisables dans notre étude

I.6.1.1. Le chlorure de cuivre II dihydraté et ses propriétés

La figure suivante représente la poudre de chlorure de cuivre (II) dihydraté qui l'utilise



Figure II.6. La poudre de chlorure de cuivre (II) dihydraté (CCD)

Tableau II.1. *Quelques propriétés physiques de CCD*

<i>Apparence</i>	<i>Solide cristallin</i>
La formule moléculaire	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	170.48
Couleur	Turquoise
Densité (g/cm^3)	2.51
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	498
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	993

I.6.1.2. L'acétate de zinc dihydraté et ses propriétés

Nous avons utilisé le zinc comme une source de dopage.

La figure suivante représente la poudre d'acétate de zinc dihydraté qui l'utilise



Figure II.7. La poudre d'acétate de zinc dihydraté (AZD).

Tableau II.2. *Quelques propriétés physiques d'AZD [24]*

<i>Apparence</i>	<i>solide cristallin</i>
Couleur	Blanc
Odeur	odeur à acide acétique
La formule moléculaire	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
Masse molaire (g/mol).	219.50
Densité (g/ ml ³) à 20°C.	1,735
Point de fusion (°C)	237

I.7. Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des solutions et le nettoyage des substrats et se présente en plusieurs étapes:

❖ On place le substrat au-dessus d'une résistance électrique dont l'alimentation. le substrat est chauffé progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt ($T_S=300$ °C) afin d'éviter le choc thermique des substrats.

❖ Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution (φ_S) à l'aide d'une pousse seringue électrique. Dans notre travail, nous avons utilisé l'amplitude de l'onde sonore (50%) et le type de pulsation continue. Des gouttelettes très fines de la solution de précurseurs sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par ultrasonique, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des trois composés formant la couche mince.

❖ Enfin du processus de dépôt (après 5 min), on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus d'une résistance électrique jusqu'à la température ambiante, pour éviter les chocs thermiques qui risquent de casser l'échantillon, ensuite ont récupéré nos échantillons.

On remarque que les films déposés étaient non transparent et bon adhérent aux substrats de verre.

Nous montrons la déposition de nos échantillons dans la figure II.8.



Figure II.8. La déposition de couches mince de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$.

Notre étude a été faite en utilisant les paramètres ajustables résumés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Les paramètres ajustables de condition de dépôt.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Les pourcentages de zinc (% at.)	0, 3, 6, 9, et 12
Température de substrat (°C)	300
Molarité de la solution (mol/l)	0.02
Distance Bec-substrat (cm)	3
Débit de pulvérisation (ml/h)	60
Le volume de solution (ml)	15
Le temps de dépôt (min)	5
Solutions de précurseurs (Nature de précurseurs dans le solvant)	-($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans H_2O -($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans H_2O

I.8. Recuit des échantillons déposés

Pour étudier l'effet de recuit sur les propriétés optiques et électriques de nos échantillons, il faut caractériser ces échantillons avant recuit par plusieurs techniques de caractérisation qui se sera présenté dans la seconde partie de ce chapitre, Après le caractérisation, 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 " (Figure II.9) au laboratoire de LMSSEF de l'Université de Larbi Ben M'hidi d'Om El Bouaghi.

Cette étape (La recristallisation) peut être permet d'améliorer 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.

II. Les techniques de caractérisation

Pour faire la caractérisation optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre dopé par le zinc ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) et non dopé avant et après recuit, nous avons utilisé les méthodes: la spectroscopie UV-visible-NIR, la technique de la pointe chaude, et la technique des quatre pointes.

II.1. Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectroscopie UV-visible-NIR est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron, d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique [25].

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de la longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.10 [25,28,38,56].

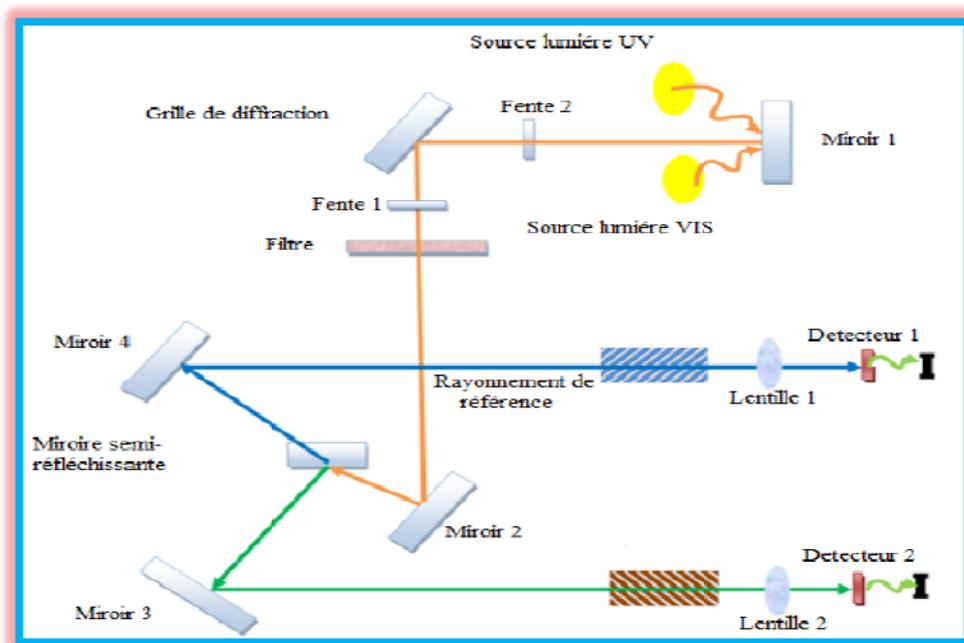


Figure II.10. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [28].

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsque la couche absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [32]. Par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde ($T = f(\lambda)$) dans le domaine de l'UV-Vis-NIR ($\lambda = 190 - 1100 \text{ nm}$). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption (α) l'indice de réfraction (n) le gap optique (E_g), et l'énergie d'Urbach (E_{Urb}) [12,13,28,38].

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (Figure II.6) de Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie de l'Université Larbi Tebessi de Tébessa 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). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) (Figure II.11).



Figure II.11: Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.

II.1.1. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur d'une couche mince est très faible, et sa connaissance nécessaire, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu [28]. Nous déterminons l'épaisseur des couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ à partir de spectre de la transmittance, en ajustant une courbe de transmittance calculée selon un modèle proposé par Swanepoel au spectre de transmittance mesuré et ceci en variant certains paramètres, tels que les épaisseurs, et d'utiliser la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée à celle mesurée [25,28].

On peut déterminer l'épaisseur de la couche mince, l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'extinction et la longueur d'onde correspondant au gap optique. On déduit quelques valeurs des couches de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ avant et après recuit à partir du "Fit" de la courbe de transmittance en utilisant le logiciel Origin Pro 8.6 (Figure II.12).

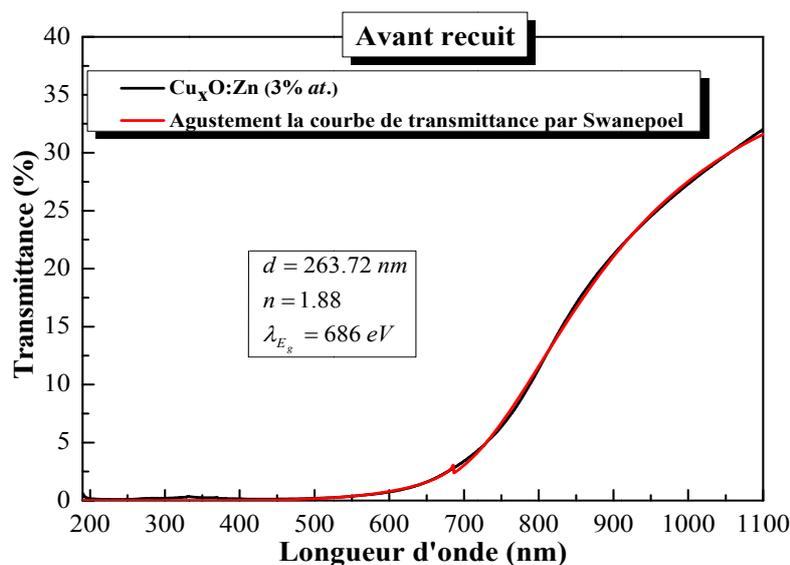


Figure II.12. Calcul de l'épaisseur à partir de spectre de la transmittance.

II.1.2. Détermination du coefficient d'absorption et du gap optique

On suppose que la spectrophotométrie UV-Visible se fait en incidence normale et que la partie du faisceau non transmise est absorbée par la couche (réflexion négligeable).

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, on peut déterminer le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde λ selon la loi de Beer-Lambert [25,28,38]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.1})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{II.2})$$

d et $T(\%)$: l'épaisseur et le pourcentage de la transmittance optique de l'échantillon respectivement.

Pour un matériau à gap direct tel que l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc, on peut définir le gap optique de ces échantillons selon la loi de Tauc (la relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie de photon incidente) [12,57,58]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.3})$$

A : constante dépendant de la mobilité électron-trou,

$h\nu$: énergie d'un photon incidente,

E_g : gap optique de l'échantillon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut obtenir la valeur de E_g à partir de la partie linéaire de la courbe ($h\nu = E_g$) lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Figure II.13).

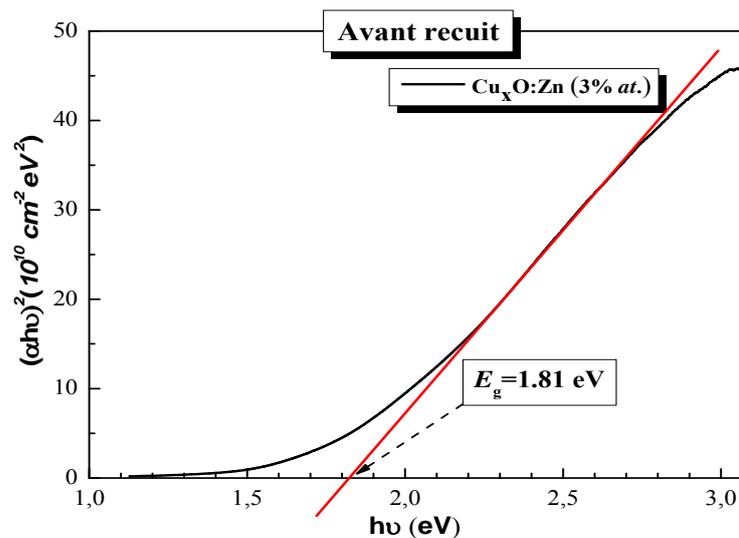


Figure II.13. Exemple de la détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

II.1.3. Détermination de l'énergie d'Urbach

La croissance des couches minces de matériau dopé ou non dopé qui déposées par la méthode de dépôt par spray pyrolyse se fait par décomposition thermique d'un précipité, au niveau du substrat, résultant de la vaporisation des gouttelettes. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure [53].

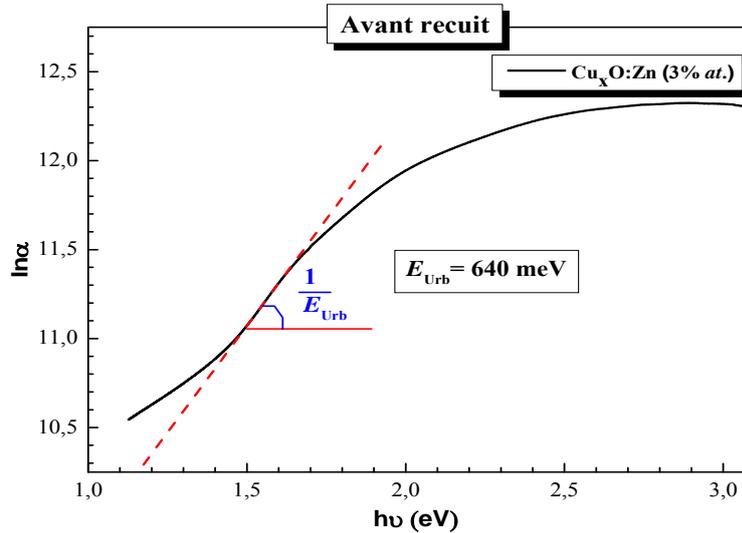


Figure II.14. Exemple de la détermination du paramètre d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Donc il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption. En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation d'Urbach [25,53]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_{\text{Urb}}}\right)} \quad (\text{II.4})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (Figure II.14), on peut accéder la valeur de E_{Urb}

$$\ln \alpha = \left(\frac{1}{E_{\text{Urb}}}\right) h\nu + \ln \alpha_0 \quad (\text{II.5})$$

II.2. la technique de la pointe chaude (*Thermopower*)

Cette méthode permet de déterminer le type de porteurs majoritaires de charge (n ou p) dans la couche mince [12,59]. On considère un échantillon en forme rectangulaire (Figure II.15) 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 [12,59]. 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 [12,59].

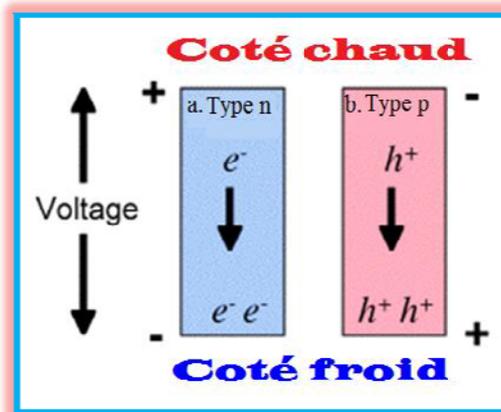


Figure II.15. Méthode de la pointe chaude dans le cas d'un semi-conducteur de: *a. Type n, b. Type p* [12].

II.3. La méthode de quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant (le verre par exemple). La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la conductivité électrique d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées (Figure II.16), équidistantes d'une distance s , et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp V entre les pointes 2 et 3, le rapport V/I est lié à la conductivité électrique en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon [38].

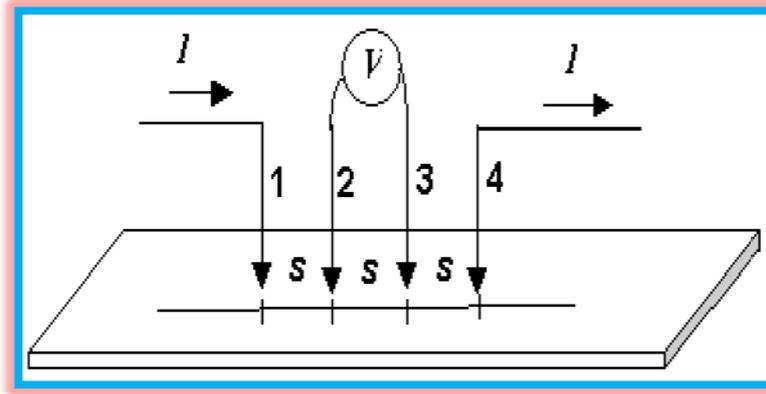


Figure II.16. Méthode de quatre pointes [38].

La résistance carré (R_s : la résistance de surface) d'un échantillon est donnée par la loi d'Ohm [25,28]:

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (\text{II.6})$$

Donc la conductivité électrique est donnée par l'expression suivant:

$$\sigma = \frac{1}{R_s d} \quad (\text{II.7})$$

d : l'épaisseur du film à caractériser.

Pour notre étude, nous avons utilisé un dispositif de quatre pointes, modèle Mandel au Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécanique et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'université Larbi ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi (Figure II.17) se compose de quatre pointes équidistantes ($s = 1\text{mm}$) en métal de tungstène avec un rayon fini [28], chaque pointe est supportée par des ressorts sur l'autre extrémité pour réduire au maximum les dommages de l'échantillon pendant le soudage. Pour déterminer la conductivité électrique de nos échantillons, on applique sur nos couches des courants différentes ($I_{\text{Source}}=0.2, 0.4, 0.6, \text{ et } 0.8 \mu\text{A}$) et mesure les tensions électriques à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles tensions.



Figure II.17. *Dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes.*



Chapitre III :
Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et discussions

Nous présentons dans ce chapitre, l'effet de pourcentage de dopage par zinc et le recuit sur les couches minces d'oxyde de cuivre ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) déposées sous des conditions constantes (T_S , C , d_{b-s} , φ_S , et t_D) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique sur leurs propriétés optiques et électriques.

Pour étudier ces propriétés, nous caractériserons nos échantillons par différentes techniques d'analyses comme:

- La spectrophotométrie UV-Visible-NIR pour discuter le spectre de la transmittance et calculer à partir de ce spectre, l'épaisseur de la couche (d), l'indice de réfraction (n), l'énergie du gap optique (E_g), et l'énergie d'Urbach (E_{Urb}).

- La technique de la pointe chaude et la méthode de quatre pointes pour déterminer le type de porteurs majoritaires de charges et mesurer la conductivité électriques des nos couches.

I. Les photos de nos échantillons non et recuit

Tableau III.1. Photos de couches minces de " $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ " déposées sur des substrats en verre.

$\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (% at.)	Substrat nu	0	3	6	9	12
<i>Avant recuit</i> ($C=0.02\text{ M}$, $T_D=300^\circ\text{C}$)						
<i>Après recuit</i> ($T_R=400^\circ\text{C}$, $t_R=2\text{h}$)						

Le tableau III.1 représente les photos (prises avec un appareil photo numérique) des couches minces de ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) déposées sur des substrats en verre pour différents pourcentages de Zn (0, 3, 6, 9, et 12 % at.) avant et après recuit. On a constaté que tous les échantillons obtenus sont non transparents (de couleur noir brunâtre), leurs couleurs sont variées peu avec la variation de

pourcentage de dépôt et le recuit. Ces couleurs sont trouvés par plusieurs auteurs qui confirme que la structure de l'oxyde de cuivre est formé avec de phase de CuO et/ ou Cu₂O dans la structure de tous les échantillons déposés [60,61]. On a remarqué aussi que la couleur de l'échantillon Cu_xO:Zn (6% at.) avant et après recuit sont plus clair par rapport aux autres échantillons puisque cet échantillon peut être a une épaisseur faible et aussi l'existence de phase de ZnO [58].

Pour le substrat nu, on observe que sa transparence reste la même et ne dépend pas par l'effet de recuit [28].

II. L'effet du dopage et le recuit sur l'épaisseur de Cu_xO:Zn

L'épaisseur moyenne (d) de nos échantillons de l'oxyde de cuivre dopé par zinc a été déterminée à partir d'un modèle d'ajustement basé sur la méthode de Swanepoel [12,25] qui a permis de déduire un certain nombre de paramètres optiques (épaisseur, indices optiques, gap optique, ...etc.).

La figure III.1 représente la variation de l'épaisseur moyenne avant et après recuit de nos échantillons (Cu_xO:Zn) en fonction de la concentration de Zn.

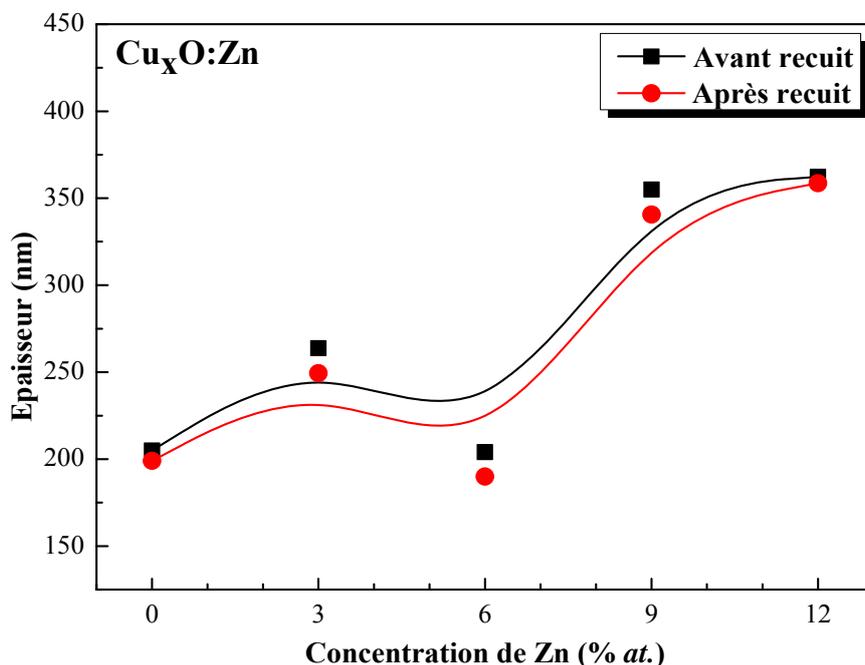


Figure III.1. Variation de l'épaisseur moyenne avant et après recuit de Cu_xO:Zn en fonction de la concentration de Zn.

Par la variation de la concentration atomique de zinc de 0 à 12%, on remarque que les valeurs de l'épaisseur moyenne (d) de la couche mince déposée par spray pyrolyse ultrasonique augmentent avant et après recuit de 205 nm à 362 nm et de 199 nm à 358 nm, respectivement. Il

a été aussi noté par quelques auteurs que l'ajout du dopant durant la croissance des films minces augmente l'épaisseur finale des films déposés quel que soit la technique de dépôt ou la nature du dopant [12,25].

On peut remarquer aussi que l'échantillon de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6%) a une épaisseur faible (204 nm pour avant recuit et 190 nm par le recuit) par rapport aux autres échantillons, la valeur faible de cet échantillon peut confirmer sa couleur (marron).

Par le recuit (à $T_R = 400^\circ\text{C}$), l'épaisseur de tous les échantillons est diminué peu, cette diminution est due probablement à la décroissance de la porosité et les couches devient homogène. Le recuit thermique résulte un arrangement dans la structure de cristal et les espaces entre les atomes deviennent plus court [39].

III. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques sont les plus importantes dans la caractérisation d'une couche mince d'oxyde métallique. Parmi ces propriétés; la transmittance $T(\%)$, le gap optique (E_g), l'énergie d'Urbach (E_{Urb}), et l'indice de réfraction (n) [12].

III.1. L'effet du dopage et le recuit sur la transmittance optique de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

La transmittance optique d'une couche mince est un paramètre important qui permet de déterminer la qualité de couches déposées, par exemple le degré de leur transparence et la rugosité de surface [12].

Les figures III.2 (a et b) représentent les spectres de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde du photon incident, dans l'intervalle UV-Visible-NIR (190-1100 nm), pour les couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ ($y\% \text{ at.}$) ($y= 0, 3, 6, 9, \text{ et } 12\% \text{ at.}$) déposées à 300°C et 0.02 M par la technique de spray pyrolyse ultrasonique avant et après recuit ($T_R=400^\circ\text{C}$ et $t_R=120 \text{ min}$) respectivement.

Dans ces figures, on observe que la transmittance de ces couches est sensible à la variation du dopage et du recuit. Nous pouvons distinguer clairement que tous les spectres de la transmittance se composent en deux domaines de longueur d'onde:

- ❖ Une première région dans le domaine de l'infrarouge proche $\{\lambda > 780 \text{ nm}\}$ qu'a un pourcentage de transmittance de l'ordre 40 à 56 % à 1100 nm. Ces valeurs sont diminuées peu avec la diminution de la longueur d'onde jusqu'à 13 et 38% à 780 nm, respectivement. Cette région est exploitée pour la détermination de l'épaisseur de ces couches et leur indice de réfraction.

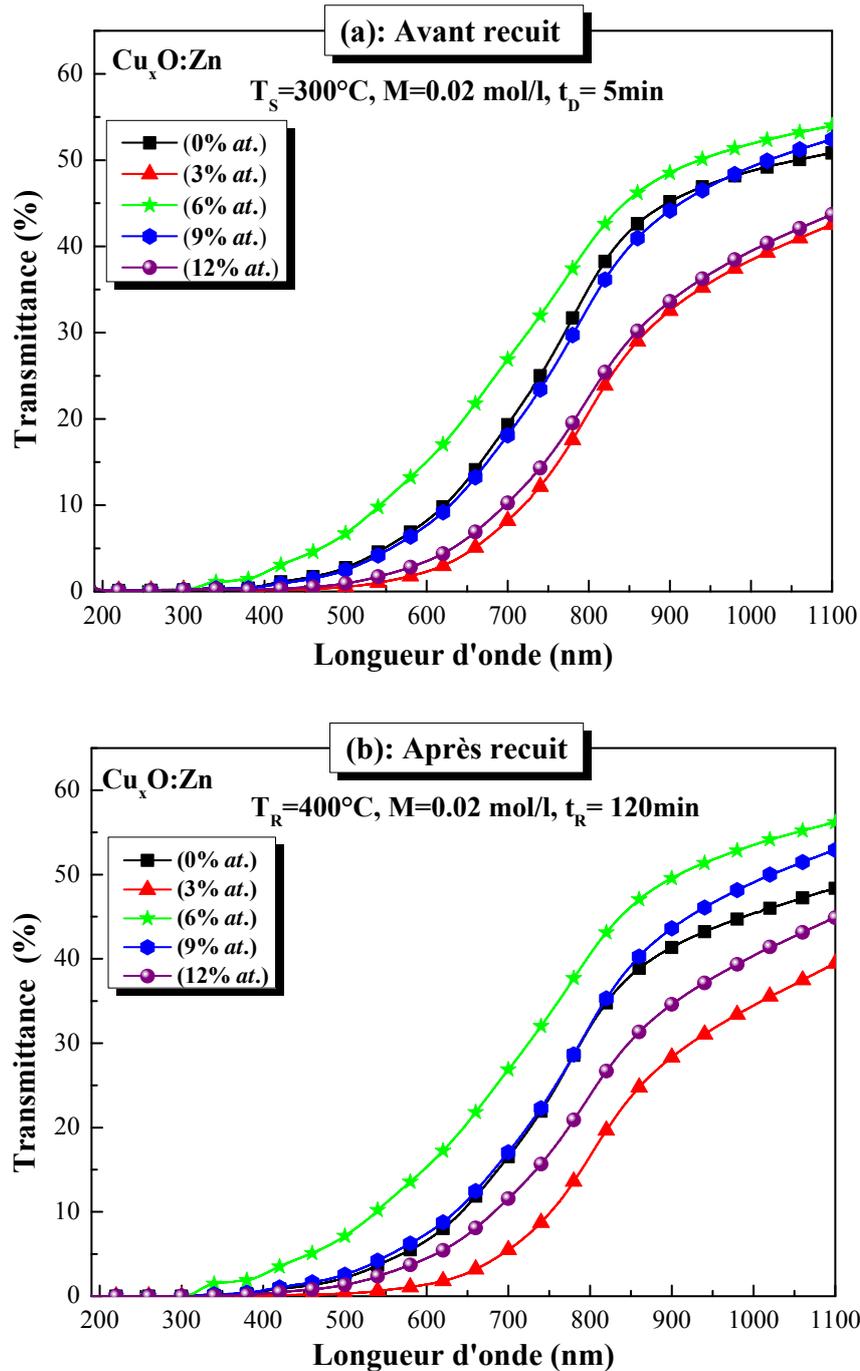


Figure III.2. Variation de la transmittance optique des couches minces de $\text{Cu}_x\text{O:Zn}$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de concentration de Zn:
 (a): avant recuit, et (b): après recuit

❖ Une seconde région de faible transmission (couche absorbante dans le domaine ultraviolet-visible) située entre 190 et 780 nm. Cette région est exploitée pour la détermination de gap optique et l'énergie d'Urbach de ces couches.

A partir de la figure III.2(a), on observe que le pourcentage de la transmittance de Cu_xO non dopé (0 %) est d'environ de 30 % à longueur d'onde de 780 nm, cette valeur est logique et trouvée par plusieurs auteurs qui déposent les couches minces d'oxyde de cuivre [9,51]. On

observe aussi que sa transparence est diminuée par l'augmentation de pourcentage de dopage par Zn, cette diminution peut être interprétée par l'augmentation de la rugosité de surface et l'existence de la porosité avec l'augmentation de l'épaisseur, cette interprétation est confirmée par l'échantillon de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6%) qui a une grande valeur de la transmittance et une faible épaisseur par rapport aux autres échantillons.

D'après la figure III.2 (b), on remarque que la transmittance optique de nos échantillons ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) est diminuée peu par le recuit. Cette diminution peut être expliquée aussi par la diminution de la porosité et la rugosité de surface par le recuit [25,28]. On peut noter que la transmittance optique dans le domaine de l'ultraviolet (UV) devient nulle par le recuit, par contre elle a été pas nulle ($T=10^{-2}$ %), c'est-à-dire que nos échantillons par le recuit seront des bons absorbants, qui permettent de les utiliser dans les cellules solaires [2,4]. On observe aussi que l'écart de diminution par le recuit (δT) est diminué peu avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents (Figure III.3).

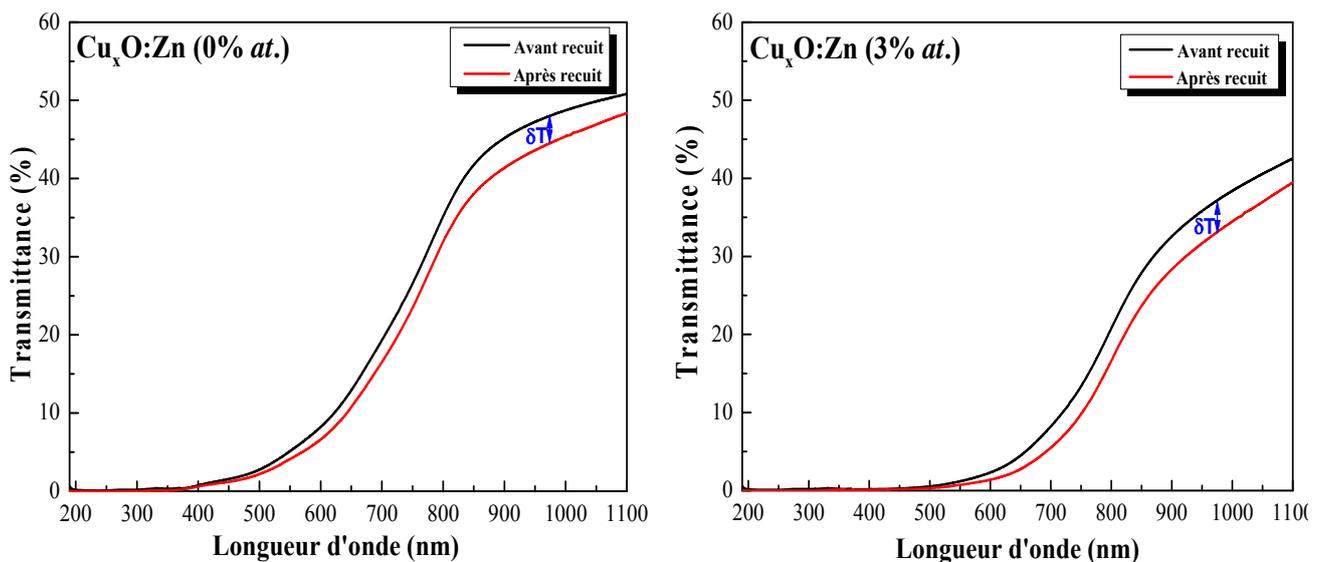


Figure III.3. L'écart de diminution par le recuit (δT) de transmittance optique des couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (0 et 3% at.) en fonction de la longueur d'onde.

III.2. L'effet du dopage et le recuit sur le gap optique de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

A partir de spectre de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$), on trouve, dans nos échantillons " $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ ", une partie qui varie linéairement avec l'énergie du photon incident pour concentration de Zn (0, 3, 9, et 12% at.), et deux parties pour l'échantillons de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6 % at.). A partir de ces parties linéaires, on peut déduire les valeurs des bandes interdites (E_{g1} et E_{g2}) des matériaux déposés en utilisant la méthode indiquée à la figure II.13 qui basé sur la loi de Tauc (équation II.3).

La figure III.4 montre la variation des énergies de gap optique avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration atomique de Zn.

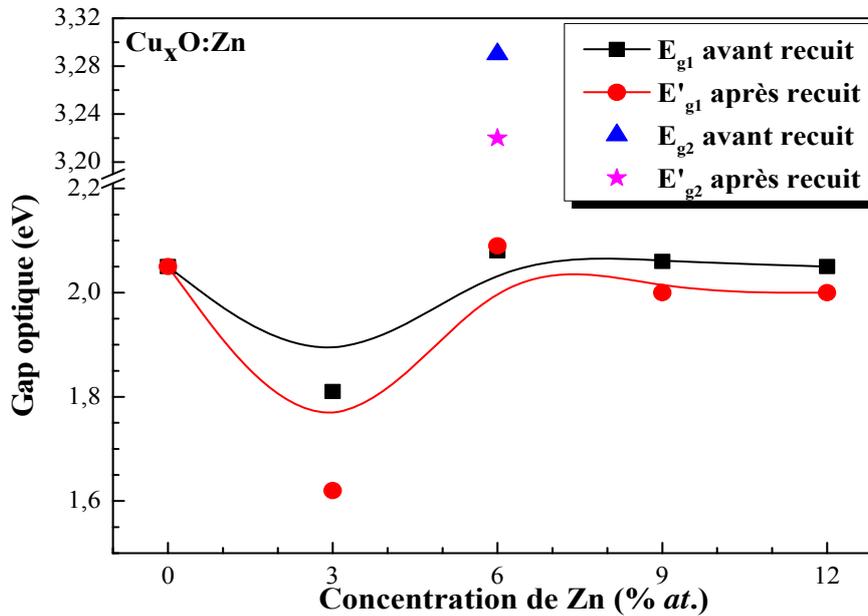


Figure III.4. Variation des énergies de gap optique (E_{g1} , E'_{g1} , E_{g2} , E'_{g2}) des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

A partir de la figure III.4, on remarque que les valeurs de E_g sont variées peu avec la variation de concentration de Zn (0, 3, 6, 9, 12% at.) et le recuit avec l'existence d'une valeur minimale ($E_{g1}=1.62$ eV) à $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (3 % at.) et deux valeurs maximales ($E_{g1}=2.09$ eV et $E_{g2}=3.29$ eV) à $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6 % at.). Plusieurs auteurs ont été trouvés que l'intervalle de l'énergie de gap optique commun de CuO et Cu_2O est entre 1.8 eV et 2.1 eV [5,46], donc, l'intervalle de valeurs de E_g (1.62-2.09 eV) de nos couches sont indiquées que la présence de l'oxyde de cuivre (CuO et/ou Cu_2O) dans tous les échantillons déposés [5], avec l'existence de la phase de ZnO à 6% selon la valeur de E_{g2} [28,58]. La valeur minimale de l'échantillon avant recuit de 3% montre que son phase est CuO, cette remarque est confirmée par son couleur (noir) et plus absorbant dans le visible par rapport à l'échantillon de 6% qui montre la phase de Cu_2O (marron) [9,62], et aussi les atomes de Zn occupent des sites interstitiels qu'il peut être relié avec l'oxygène pour former la phase de ZnO dans le matériau déposé [12,58].

Par le recuit, on observe que la valeur de l'énergie de gap optique diminue pour les échantillons (3, 9, et 12% at.), cette diminution peut être interprétée par le changement de phase de matériaux déposés par le recuit sous air selon l'équation III.1 [46], et à cause de ses couleurs qui sont devenus plus foncé que l'avant recuit.



On peut interpréter aussi cette diminution par l'augmentation de la taille des grains de nos échantillons par le recuit [39,63], parce que la taille des grains est toujours augmentée avec l'augmentation de la température de dépôt ou de traitement thermique quelle que soit la technique d'élaboration utilisée [25,54].

Par contre, on remarque que l' E_g ne varie pas par le recuit pour l'oxyde de cuivre non dopé et dopé à 6% par Zn, cette remarque peut être interprétée par la diminution de la vitesse de croissance de dépôt (v_D) (équation III.2). L'épaisseur de ces couches est plus faible que les autres pour le même temps de dépôt, donc ces couches croissent très lentement à température de dépôt, donc pendant un temps suffisamment long, ce qui équivaut à un recuit de la couche en formation, entraînant une augmentation de la taille des grains [54,64].

$$v_D = \frac{d}{t_D} \quad / \quad t_D = C \frac{st}{v_D} \quad (\text{III.2})$$

III.3. L'effet du dopage et le recuit sur l'énergie d'Urbach de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

La croissance du film par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat résultant de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure [25,53].

A partir de spectre de la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$), on trouve, dans nos échantillons " $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ ", une partie qui varie linéairement avec l'énergie du photon incident, on peut déduire la valeur de l'énergie d'Urbach (E_{Urb}) en utilisant la méthode indiquée à la figure II.14 qui basé sur la loi d'Urbach (équation II.4) de chaque dépôt.

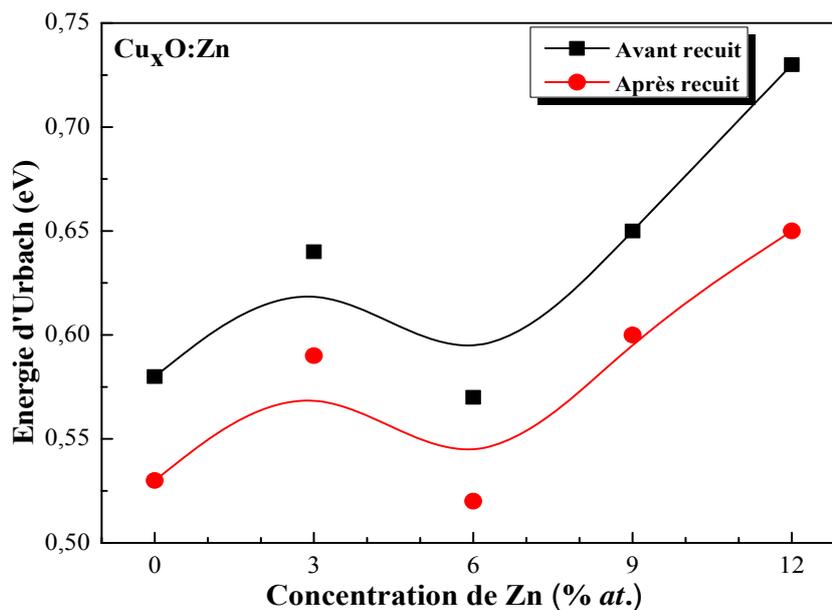


Figure III.5. Variation de l'énergie d'Urbach des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

La figure III.5 montre la variation de l'énergie d'Urbach des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration atomique de Zn. On observe que les valeurs d' E_{Urb} varient avec la variation de la concentration de Zn (0, 3, 6, 9, et 12% *at.*) et le recuit, on observe que l' E_{Urb} augmente avec l'augmentation de dopage avec l'existence d'une valeur minimale pour l'oxyde de cuivre dopé à 6% par Zn.

Avant recuit, l'augmentation d' E_{Urb} avec l'augmentation de la concentration de Zn, cette augmentation peut être interprétée par l'existence des atomes de Zn qui occupent des sites interstitiels ce qui provoque l'augmentation de la queue de bande [25]. Cette augmentation due aussi à la porosité de ces couches qu'elles ont une grande épaisseur qu'aux autres couches (0, et 6% *at.*). Pour cela, on trouve que les valeurs minimales à 0% (manque les atomes de Zn) et à 6% (v_D est relativement petite).

Par recuit, on voit que les valeurs de E_{Urb} décroissent, cette décroissance est due aux la disparitions des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc lorsque la température s'élève et la stœchiométrie s'améliore [25,28]. Aussi, cette diminution probablement est expliquée par la décroissance de l'épaisseur et les couches deviennent plus denses et moins poreux.

En effet, lorsque qu'en effectuant le recuit, la réaction chimique pour former l'oxyde de cuivre non dopé ou dopé sera plus complet due à l'augmentation de la taille des grains et les éléments qui sont en excès se volatilisent, ce qui fait que le matériau contiendra moins d'impuretés [54].

III.4. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur l'indice de réfraction de Cu_xO

Nous pouvons déterminer directement l'indice de réfraction (n) en ajustant une courbe de transmittance calculée, selon un modèle proposé par Swanepoel, au spectre de transmittance mesuré. Cet ajustement permet de déduire un certain nombre de paramètres optiques tels que l'épaisseur de la couche, les indices optiques, ...etc [12].

La figure III.6 représente la variation de l'indice de réfraction des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

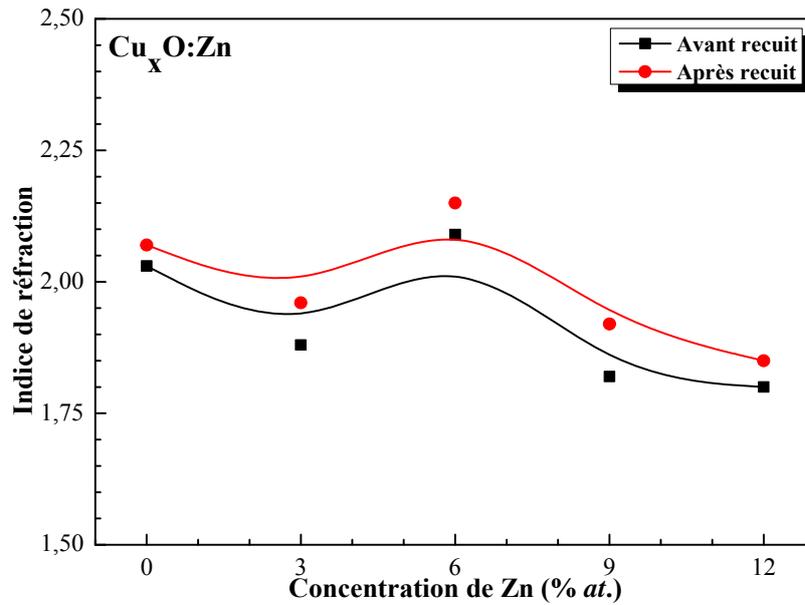


Figure III.6. Variation de l'indice de réfraction des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

On observe que les valeurs de l'indice de réfraction optique avant et après recuit sont diminuées de 2.03 à 1.8 et de 2.07 à 1.85, respectivement avec la variation de la concentration de Zn. Cette diminution, dans cet intervalle, peut être expliquée par l'augmentation de la porosité avec l'augmentation de concentration du dopant dans les couches déposées qu'elles ont une grande épaisseur par rapport à l'échantillon de l'oxyde de cuivre non dopé et l'oxyde de cuivre dopé à 6% par Zn [12,37], cette remarque est logique et confirmée par la variation de l'énergie d'Urbach (le désordre), puisque il y a une corrélation inverse entre la variation de l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach (Figure III.7) [28,50]. La grande valeur de l'indice de réfraction est due à l'absence des atomes de Zn, donc la porosité est faible. D'autre part, l'échantillon de 6 % a une valeur maximale de l'indice de réfraction, puisque cette échantillon déposé avec une vitesse de croissance (v_d) relativement faible, donc l'échantillon sera plus stœchiométrique et plus dense (moins poreux) [57,64].

D'autre part, on trouve que la valeur de l'indice de réfraction augmentent par le recuit, cette augmentation causée par diminution de la porosité, l'augmentation de la taille des grains, et les couches deviennent plus dense [25,57], ce qui a contribué à la diminution de la transmittance optique de nos échantillons (Figure III.5). D'après plusieurs auteurs qu'il est bien connu que l'augmentation de la température du recuit permet d'organiser les réseaux des films ce qui est confirmé par la réduction de l'énergie d'Urbach et l'augmentation de l'indice de réfraction [28,50].

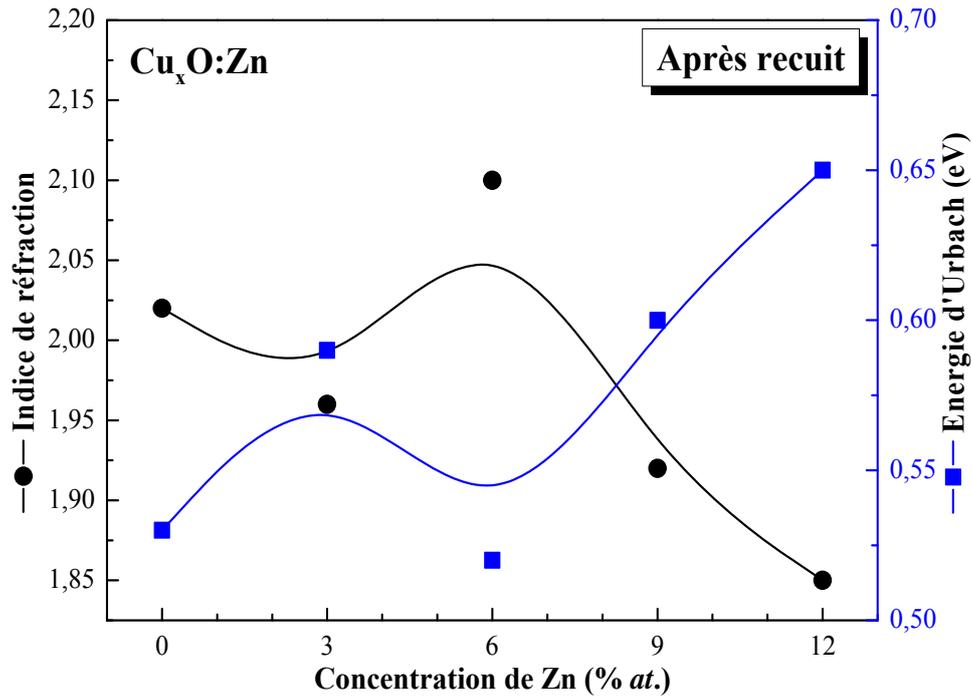


Figure III.7. Variation d'énergie d'Urbach et de l'indice de réfraction des couches minces après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn.

IV. Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des couches minces d'oxyde métallique comme ZnO, CuO, et Cu_2O sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules photovoltaïques, capteur à gaz, et les batteries au lithium. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important [25,28].

IV.1. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur le type de conductivité $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

Quand, on a appliqué la technique de pointe chaude sur nos échantillons avant et après recuit (Figure III.8), nous trouvons que la tension de la côté chaud est inférieure à l'autre côté (Côté froid) de chaque échantillon, cette différence ($dV > 0$) indique que tous les échantillons déposés sont des semi-conducteur de type p. C'est-à-dire que le recuit et le dopage de l'oxyde de cuivre par le zinc est varié les propriétés optique de Cu_xO (tels que; la transmittance optique, le gap optique, indice de réfraction, ... etc), et peut être varié les propriétés électriques par exemple la concentration de porteurs de charge mais on a conservé le même type de semi-conducteur d'oxyde de cuivre dopé par zinc, Chen et *al* ont été trouvés que le pourcentage atomique de zinc dans l'oxyde de cuivre qui le changer le type de semi-conducteur de type p vers le type n est 96 % [65]. Ceci peut le utiliser comme une cathode dans les cellules photovoltaïques et les batteries au lithium [1,2,49].

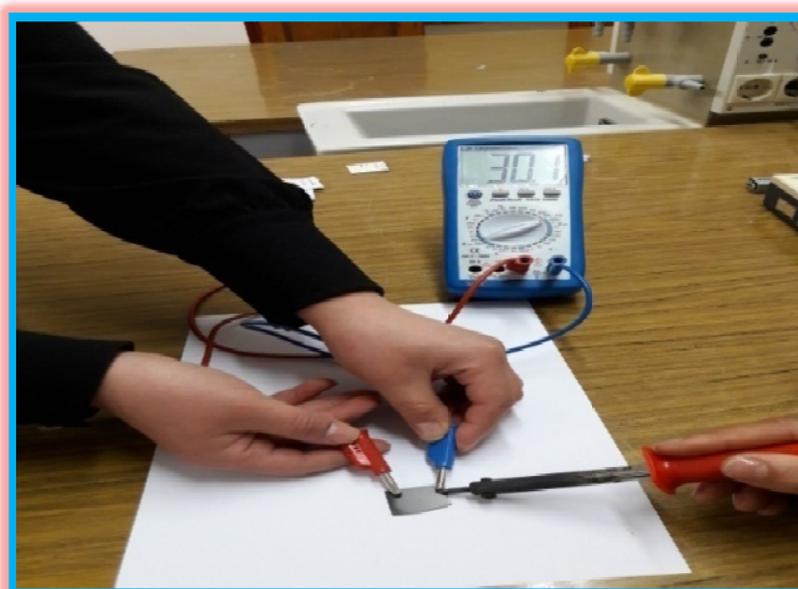


Figure II.8. Détermination du type de conductivité dans le cas de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$

IV.2. L'effet du dopage par Zn et le recuit sur la conductivité électrique de Cu_xO

La conductivité électrique (σ) des films $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ a été mesurée en utilisant la méthode de quatre pointes. Les caractéristiques courant-tension ont montré une relation linéaire indiquant un contact ohmique pour tous les échantillons [12,25].

La figure III.9 montre la variation de la conductivité électrique (σ) des couches minces avant et après recuit de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ en fonction de la concentration de Zn élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique dans les mêmes conditions de dépôt.

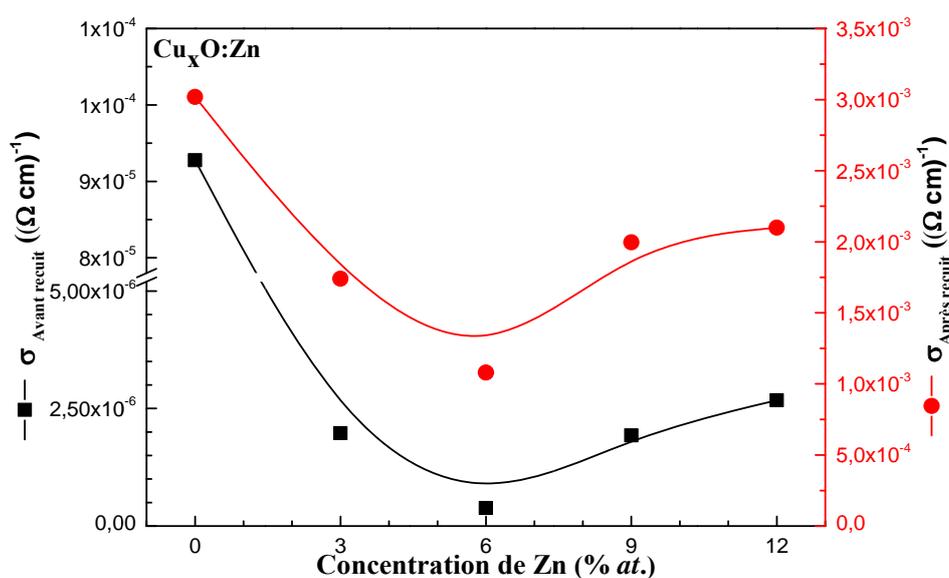


Figure III.9. Variation de la conductivité électrique (σ) des couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ avant et après recuit en fonction de la concentration de Zn.

D'après cette figure, on remarque que la conductivité électrique avant recuit varie avec la variation de concentration de Zn de valeur minimale $4 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6% *at.*) à une valeur maximale $9.5 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour l'oxyde de cuivre non dopé (0% *at.*). Ce résultat est logique et a été trouvé par plusieurs auteurs, puisque la conductivité électrique de l'oxyde de cuivre pur est plus élevé par rapport à l'oxyde de cuivre dopé [23,51,66], aussi que Caglar et *al* ont été trouvés que l'oxyde de cuivre électriquement est plus conducteur que l'oxyde de zinc pur [51].

Pour cela, on a été trouvé précédemment pour l'échantillon de 6% la phase de ZnO existe dans la structure de cette couche qui forme l'oxyde de zinc avec un type de conductivité électrique différente que l'oxyde de cuivre non dopé ou dopé par zinc selon la relation III.3 [7],

$$\sigma = n q \mu_n + p q \mu_p \quad (\text{III.3})$$

Où:

n : Concentration de porteurs de charge (électrons),

p : Concentration de porteurs de charge (trous),

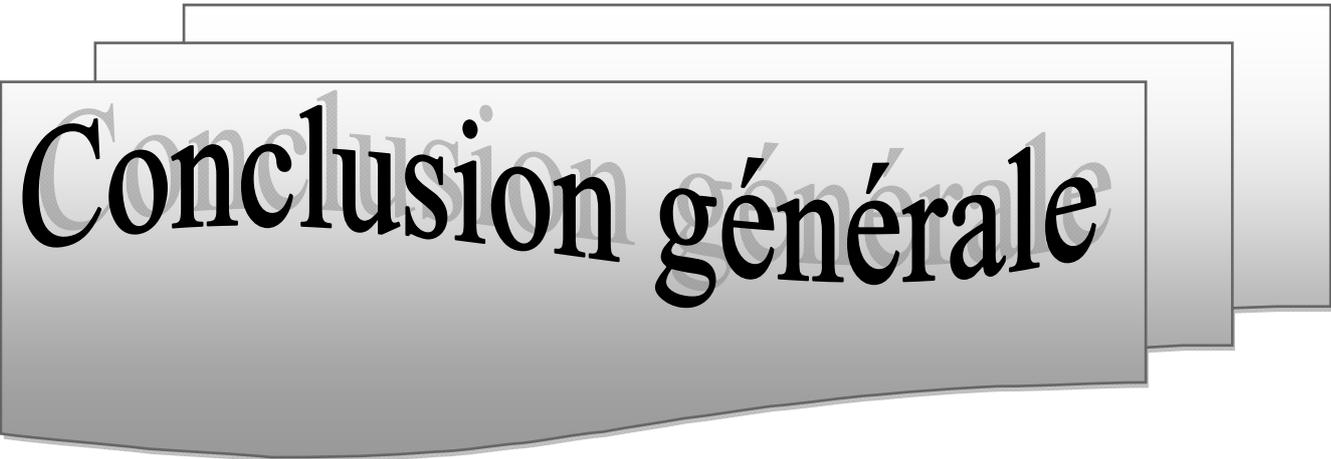
q : Charge électrique élémentaire de l'électron,

μ_n et μ_p : la mobilité des porteurs de charge électrons et trous respectivement.

On remarque aussi que la conductivité électrique croit avec l'augmentation de concentration de Zn pour les échantillons de 3, 9, et 12% *at.*, cette croissance peut être interprétée par l'augmentation des porteurs de charge provenant de la substitution de Zn en formant une seule phase avec l'oxyde de cuivre [51,67].

D'autre part, on trouve que la valeur de la conductivité électrique de chaque échantillon (0, 3, 6, 9, et 12% *at.*) augmente par le recuit. Cette augmentation peut être interprétée par le changement de phase de Cu_2O vers CuO [17], et l'augmentation de la taille des grains qui entraîne une diminution de joints de grains, ce qui contribue à augmenter la mobilité des porteurs de charge μ_p qui concerne directement proportionnelle avec la conductivité électrique selon la relation III.4 [54,57]:

$$\sigma = p q \mu_p \quad (\text{III.4})$$



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la réalisation et la caractérisation de couches minces d'oxydes de cuivre dopé par zinc ($\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$) déposées sur des substrats en verre chauffés par la technique de spray pyrolyse ultrasonique pour différentes concentrations atomique de zinc et l'étude de la variation de leurs propriétés optiques et électriques par la concentration de Zn et le recuit.

Nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse ultrasonique car cette méthode est simple, facile à la réalisation, et faire dans l'air. Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité et présentent une excellente adhérence. Les couches minces de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ ont été déposées à partir des solutions aqueuses du chlorure de cuivre dihydraté et de l'acétate de zinc dihydraté avec différentes pourcentages atomique de Zn (0, 3, 6, 9, et 12 % *at.*). La température du substrat, la concentration de la solution, la distance bec-substrat et le temps de dépôt ont été maintenus constants durant tout le processus de dépôt à 300 °C, 0.02 mol/l, 3 cm et 5 min, respectivement.

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. Après le dépôt, on obtient cinq échantillons avec différentes valeurs de pourcentage atomique de Zn. D'abord, on fait la caractérisation optique et électrique de ces échantillons avec un substrat nu. Ensuite, on fait le recuit de ces échantillons dans un four sous air à 400 °C pendant 120 minutes. Enfin, nous avons caractérisé ces couches autres fois.

Pour cette caractérisation nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-Visible, la technique de la pointe chaude, et la méthode des quatre pointes pour déterminer et étudier les propriétés optiques et électriques de nos échantillons. Ces propriétés sont modifiées par la modification de la concentration de Zn et le recuit.

Avec l'augmentation de la concentration atomique de zinc, on observe que l'épaisseur (d), et l'énergie d'Urbach (E_{Urb}) de la couche déposé sont augmentées avec la diminution de la transmittance optique (T) et l'indice de réfraction (n). Ces variations sont interprétées par l'augmentation de la rugosité de surface et l'existence des atomes de zinc qui occupent des sites interstitiels avec la présence de la porosité dans la couche déposée.

La valeur de gap optique (E_g) est variée peu avec la variation de concentration de Zn entre 1.62 et 2.09 eV qui indique l'existence de la structure de l'oxyde de cuivre (CuO et/ou Cu_2O), et une autre valeur de gap ($E_{g_2} = 3.29\text{eV}$) pour l'échantillon de 6% qui indique que l'existence la phase de ZnO dans la structure de cette couche.

Conclusion générale

Tous les échantillons déposés sont des semi-conducteurs de type p avec de conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de zinc et toujours a une valeur inférieure à l'oxyde de cuivre non dopé, cette croissance est interprétée par l'augmentation des porteurs de charge.

Pour le cas particulier de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ (6% *at.*), on observe que cet échantillon a une valeur minimale de l'épaisseur, d'énergie d'Urbach et de conductivité électrique par rapport aux autres échantillons avec une valeur maximal de la transmittance, gap optique et de l'indice de réfraction. Ces valeurs sont interprétées par la vitesse de croissance de dépôt qui est relativement petite et la couche est plus dense et plus stœchiométrique, ainsi que, la présence de la phase de ZnO dans sa structure.

Par le recuit, on observe que les valeurs de l'épaisseur, la transmittance optique, le gap optique, et l'énergie d'Urbach de nos échantillons sont diminuées avec l'augmentation de l'indice de réfraction et la conductivité électrique. D'une part, ceci est dû à la diminution de la rugosité de surface avec la porosité dans la couche déposée, et d'autre part, la réaction chimique sera plus complet et la stœchiométrie s'améliore due à l'augmentation de la taille des grains entraîne une diminution de joints de grains.

On conclut aussi dans ce travail que la variation de la concentration de dopage par Zn et le recuit sont influencés sur la couleur de l'échantillon de l'oxyde de cuivre par contre le type de conduction reste le même (semi-conducteur de type p).



Références

Références

- [1] M. Dahrul, H. Alatas, Irzaman, Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite, *Procedia Environmental Sciences* 33 (2016) 661–667
- [2] F.K. Mugwang, P.K. Karimi, W.K. Njoroge, O. Omayio, S.M. Waita, *Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering for solar cell applications*, *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2 (1) (2013) 15-24.
- [3] P. Samarasekara, N.T.R.N. Kumara, N.U.S. Yapa, *Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor Devices*, *J. Phys: Condens. Matter* 18 (2006) 2417–2420.
- [4] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmin, C. Ravidhas, *Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity*, *Ceramics International* 39 (2013) 7685–7691.
- [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] 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 Alpes-France (2015).
- [7] 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 de Mentouri-Constantine (2015).
- [8] A. Altaweel, *Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [9] M. Lamri Zeggar, *Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application*, Thèse de doctorat, Université de Frères Mentouri-Constantine (2016).
- [10] Y. Wang, *Controllable growth, microstructure and electronic structure of copper oxide thin films*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2015).
- [11] S. Mehadjebi, *La synthèse des nanopoudres 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 (2015).
- [12] 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 (2016).
- [13] S. Benramache, *Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2012).

- [14] K. Lagha-Menouer, *Étude et réalisation d'une cellule solaire multi couches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD*, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou (2011).
- [15] K. Siraj, H. Faiz, M.S. Rafique, S. Naseem, *Microstructural and optical properties of zinc doped copper oxide thin films*, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 5426–5429.
- [16] G Papadimitropoulos, N. Vourdas, V.Em. Vamvakas, D. Davazoglou, *Deposition and characterization of copper oxide thin films*, *Journal of Physics: Conference Series* 10 (2005) 182–185.
- [17] U.C. Bind, R.K. Dutta, G.K. Sekhon, K.I. Yadav, J.B.M. Krishna, R. Menon, P.Y. Nabhiraj, *Ion implantation induced phase transformation and enhanced crystallinity of as deposited copper oxide thin films by pulsed laser deposition*, *Superlattices and Microstructures* 84 (2015) 24–35.
- [18] P.K. Ooi, C.G. Ching, M.A. Ahmad, S.S. NG, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan, *Characterizations of cupric oxide thin films on glass and silicon substrates by radio frequency magnetron sputtering*, *Sains Malaysiana* 43 (4) (2014) 617-621.
- [19] R.A. Hammoodi, A.K. Abbas, A. K.Elttayef, *Structural and optical properties of CuO thin films prepared via RF.magnetron sputtering*, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 3 (7) (2014) 1-7.
- [20] S.C. Ray, *Preparation of copper oxide thin film by the Sol-Gel-like dip technique and study of their structural and optical properties*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001) 307-312.
- [21] D.M. Fernandes, R. Silva, A.A. Winkler Hechenleitner, E. Radovanovic, M.A. Custódio Melo, E.A. Gómez Pineda, *Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide*, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 110–115.
- [22] 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.
- [23] L. Chabane, N. Zebbar, M. Lamri Zeggar, M.S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, *Effects of CuO film thickness on electrical properties of CuO/ZnO and CuO/ZnS hetero-junctions*, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 840–847.
- [24] A. Hafdallah, *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [25] 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 (2016).

- [26] O. Daranfad, *Élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [27] F. Djefaflija, *Étude des niveaux énergétiques des défauts dans la bande interdite du selenium amorphe (a-Se)*, Thèse de doctorat, Université Mantouri-Constantine (2015).
- [28] 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 (2015).
- [29] K. Benchiha, *Optimisation des conditions d'élaboration (molarité et pression) des films minces de ZnO par spray*, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [30] 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 Khider-Biskra (2013).
- [31] 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 (2014).
- [32] 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 (2012).
- [33] M. khechba, *Caractérisation de la réaction inter faciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [34] L. Yang, *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*, Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale-France (2012).
- [35] F. Ferhati, *Élaboration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par APCVD Application photovoltaïque*, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou (2011).
- [36] M. Jubault, *Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI-France (2009).
- [37] M. Tazerout, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, F. Boudjouan, S. Khodja, S. Ouhenia, A. Fischer, A. Boudrioua, *Effects of sol concentration on structural, morphological and optical wave guiding properties of Sol-Gel ZnO nanostructured thin films*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 67 (2014): 10502.

- [38] A. Allag, *L'effet de la concentration du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO élaboré par spray*, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [39] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, *Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO*, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 247–251.
- [40] N. Boufaa, *Élaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2012).
- [41] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO)*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [42] 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) ID 190920 (5pp).
- [43] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, *Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature*, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 351–358.
- [44] H. Yamauchi, M. Karppinen, *Application of high-pressure techniques: stabilization and oxidation-state control of novel superconductive and related multi-layered copper oxides*, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) R33–R52.
- [45] J.B. Goodenough, *Bond-length fluctuations in the copper oxide superconductors*, *J.Phys: Condens. Matter* 15 (2003) R257–R326.
- [46] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, *Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition*, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 398–401.
- [47] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, *Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells*, *Thin Solid Films* 474 (2005)133-140.
- [48] L. Chen, S. Shet, H. Tang, H. Wang, T. Deutsch, Y. Yan, J. Turner, M. Al-Jassim, *Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications*, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 6962–6967.
- [49] D. Poinot, *Étude de couches minces de CuO pour électrode positive a forte capacité surfacique: Application aux microbatteries au lithium*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1-France (2013).
- [50] M. Sieberer, J. Redinger, P. Mohn, *Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu₂O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A density-functional theory study*, *Physical Review*

- B 75, 035203 (2007).
- [51] Y. Caglar, D.D. Oral, M. Caglar, S. Ilican, M.A. Thomas, K. Wu, Z. Sun, J. Cui, *Synthesis and characterization of $(\text{CuO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$ composite thin films with tunable optical and electrical properties*, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6642–6647.
- [52] M. Lamri Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi, F. Boutbakh, M. S. Aida, N. Attaf, *CuO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties*, *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* 9(10) (2015) 489-492.
- [53] S. Kemache, *Élaboration et caractérisation de couches minces de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$* , Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [54] L. Herissi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt*, Mémoire de magister, Université Larbi ben M'Hidi-Oum El Bouaghi (2008).
- [55] T. Kacel, *Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Setif (2007).
- [56] N. Bouhssira, *Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation*, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2005).
- [57] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, A. Hafdallah, N Attaf, M.S. Aida, *Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications*, *Journal of New Technology and Materials* 01 (2011) 39-43.
- [58] L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, *Properties of $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ thin films deposited by spray pyrolysis*, *Thin Solid Films* 605 (2016) 116–120.
- [59] 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 (2011).
- [60] A. Alami, A. Allagui, H. Alawadhi, *Microstructural and optical studies of CuO thin films prepared by chemical ageing of copper substrate in alkaline ammonia solution*, *Journal of Alloys and Compounds* 617 (2014) 542–546.
- [61] N.D. Jayram, D. Aishwarya, S. Sonia, D. Mangalaraj, P. Suresh Kumar, G. Mohan Rao, *Analysis on superhydrophobic silver decorated copper Oxide nanostructured thin films for SERS studies*, *Journal of Colloid and Interface Science* 477 (2016) 209–219.

- [62] N. Saadaldin, M.N. Alsloum, N. Hussain, *Preparing of copper oxides thin films by chemical bath deposition (CBD) for using in environmental application*, Energy Procedia 74 (2015) 1459–1465.
- [63] M. Abdel Rafea, N. Roushdy, *Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper oxide thin films prepared by SILAR technique*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 015413 (6pp).
- [64] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, W. Daranfah, *Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices*, Alger. J. Adv. Mater. 4 (2008) 415–418.
- [65] L. Chen, C. Hsieh, X. Zhang, J. Jhen, *Electrical properties of CZO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, 1st International Electronic Conference on Materials (2014) (6pp).
- [66] X.M. Cai, X.Q. Su, F. Ye, V.A.L. Roy, D.P. Zhang, J.T. Luo, P. Fan, Z.H. Zheng, G.X. Liang, J.J. Xiao, *Fabrication and properties of pure-phase Cu₂O co-doped with zinc and indium*, Journal of Alloys and Compounds (2016).
- [67] C. Chiang, Y. Shin, S. Ehrman, *Dopant effects on conductivity in copper oxide photoelectrochemical cells*, Applied Energy 164 (2016) 1039–1042.
- [68] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang, *Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion*, Solid State Sciences 11 (2008) 129-138.
- [69] C. Hu, J. Nian, H. Teng, *Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃*, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1071–1076.