



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

الجامعة
FSESNU



الكلية
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE LA NATURE
BY ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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

Département: Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER
Domaine: Sciences de la Matière
Filière: Physique
Option: Physique des Matériaux

Thème

*Elaboration et caractérisation des couches minces
de **CuO** dopé γ*

Présenté par:

DJEBRI Imene

Devant le jury :

Président:	KHECHBA Mourad	M.C.A. Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa
Encadreur:	HANINI Faouzi	M.C.A. Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa
Examineur:	BELGHIT Hana	M.C.B. Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa

Date de soutenance : 13 /06/2023

Note : Mention :

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس بطريقة محلول-هلام، على ركائز زجاجية بتقنية الطلاء الدوراني. بهدف دراسة خصائصها البصرية عن طريق التطعيم بعنصر الإيتريوم بنسب وزنية من 0 إلى 10%. تمت دراسة الخواص البصرية للأغشية بالقياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية، وبينت أن الأغشية تبدي قدرة عالية على الامتصاص في المنطقة المرئية. لقد وجد أن فيلم CuO المطعم بنسبة 10% له نفاذية أعلى.. تتغير قيم معامل الانكسار للأغشية بشكل طفيف مع زيادة تركيز الإيتريوم بنسب وزنية من 0 إلى 10%، بينما تزداد قيم مسامية الحجم من 31.80 إلى 35.56%.

الكلمات المفتاحية: محلول-هلام، تقنية الطلاء الدوراني، أكسيد النحاس، الشرائح الرقيقة، الخواص البصرية.

Abstract

In this work, copper oxide thin films prepared by the sol–gel method, have been deposited onto glass substrates by the spin coating technique. Our target was to study their optical properties by varying the yttrium doping concentration from 0 to 10%wt.Y. The optical properties of the films were characterised by UV-Visible spectrophotometry, showing that the films exhibit high absorbance in the visible region. It was found that the 10%wt.Y doped CuO film has a higher transmittance. Their optical band gap increases from **3.96** to **4.04 eV** when the yttrium doping concentration increases from 0 to 10%wt.Y. The refractive index values of the films vary slightly with increasing yttrium doping concentration, while the volume porosity values increase from **31.80** to **35.56%**.

Keywords: Sol–Gel, Spin-Coating, Copper Oxide, Thin Films, Optical Properties.

Résumé

Dans ce travail, des films minces d'oxyde de cuivre préparés par la méthode sol-gel ont été déposés sur des substrats en verre par la technique du spin coating. Notre objectif était d'étudier leurs propriétés optiques en faisant varier la concentration du dopage en yttrium. Les propriétés optiques des films ont été caractérisées par la spectroscopie UV-Visible, ce qui montre que les films présentent une absorbance élevée dans la région visible. Il a été constaté que le film de CuO dopé 10%wt.Y présente une transmittance plus élevée. Leur bande interdite augmente de **3,96** à **4.04** eV lorsque la concentration du dopage en yttrium augmente de 0 à 10 %wt.Y. Les valeurs de l'indice de réfraction des films varient légèrement avec l'augmentation de la concentration du dopage à l'yttrium, tandis que les valeurs de la porosité volumique augmentent de **31.80** à **35.56** %.

Mots-clés: Sol-Gel, Spin-Coating, Oxyde de cuivre, Films minces, Propriétés optiques



Dédicace

Je dédie ce travail :

Pour les personnes les plus précieuses au monde

Pour leur tendresse et leur amour

Pour leur courage et leur sacrifice mon Père et ma Mère

À Mes chers parents

À l'amour inconditionnel et le soutien et l'inspiration

Mes belles sœurs et leurs filles

A Mes frères

À celui qui a été un soutien

À Toute ma famille

À Tous mes amies et collègues

À Tous ceux et celles que j'aime de près comme toi

Et à Tous ce que mon soutenu



DJEBRI Imene

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **DIEU**« **ALLAH** » le tout puissant de nous avoir donné la volonté, le courage, la force, et la patience pour terminer ce travail.*

*Le présent mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, de l'**Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa**. Mes remerciements et mes profonds gratitudes s'adressent à:*

*Monsieur **F. HANINI**, Maître de Conférence 'A' au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'**Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa**, pour avoir encadré ce travail, pour son aide, ses conseils et sa patience.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs **M. KHECHBA** maître de Conférence A et **H. BELGHIT**, maître de Conférence B à Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.*

*Je suis particulièrement reconnaissant envers **D. ZITOUNE** et **D. BOUDIAR**, Doctorants pour son aide durant la préparation des échantillons.*

*Ces remerciements ne seraient pas complets sans les **enseignants, administrateurs et techniciens** du Département des Sciences de la Matière, pour leur encouragement, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de nos cursus.*

Avant de finir, je remercie également mes amis et collègues:

***D.S habiba** et **Fatma** pour leur soutien et leurs conseils.*

Table des matières

Table des matières

ملخص	I
<i>Abstract</i>	II
<i>Résumé</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
<i>Remerciement</i>	V
<i>Table des matières</i>	VI
<i>Liste des tableaux</i>	VIII
<i>Liste des figures</i>	IX
<i>Liste des symboles</i>	XI
<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur les couches minces	3
I.1.1. Définition d'une couche mince	3
I.1.2. Processus de croissance d'une couche mince	4
I.1.3. Classification des modes de croissance	5
I.1.4. Méthodes d'élaboration des couches minces	6
I.1.5. Principe de procédé Sol -Gel	7
1. Spin- coating	8
2. Dip-coating	8
I.2. Le dioxyde de Cuivre	10
I.2.1. Propriétés cristallographiques et physiques	10
I.2.2. Propriétés électroniques	11
I.2.3. Propriétés optiques	12
I.3. Les applications du CuO	13
I.3.1. Application dans les capteurs électrochimiques de pH	14
I.3.2. Application dans micros batteries au lithium	14
I.3.3. Application dans les catalyseurs	15
I.4. Oxyde cuivreux Cu_2O	14
I.4.1. Propriétés cristallographiques et physiques de Cu_2O	15
I.4.2. Propriétés optiques de Cu_2O	15

I.4.2. Propriétés électriques de Cu₂O	16
II.2. <u>Chapitre II : Procédures expérimentales</u>	
II.1. Procédés de dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre	19
II.1.1. Nettoyage des substrats	19
II.1.2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating	20
II. 1. 3. Préparation de la solution	20
II. 2. Techniques de caractérisation	23
II.2.1. Spectroscopie UV-Visible	23
II.3. <u>Chapitre III : Résultats et discussion</u>	
III. 1. Etude optique par la spectroscopie UV-VIS	26
III.2. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité volumique	29
1. Indice de réfraction (n)	29
2. Porosité volumique	30
<i>Conclusion Générale</i>	32
<i>Références</i>	33



Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I.1	Les avantages et les inconvénients du procédé <i>sol-gel</i> .	9
Tableau I.2	Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite CuO.	11
Tableau I.3	Quelque Propriétés électriques de CuO.	12
Tableau I.4	Quelques propriétés optiques de CuO.	13
Tableau I.5	Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de Cu ₂ O.	17
Tableau I.5	quelques propriétés optiques de Cu ₂ O.	17
Tableau I.6	quelques propriétés électriques de Cu ₂ O.	18
Tableau II.1	Différents réactifs utilisés pour l'élaboration de nos couches minces par <i>sol-gel</i> .	21
Tableau III.1	Valeurs du gap optique 'Eg', l'indice de réfraction 'n', et la porosité volumique 'Vp' des couches minces de CuO dopé Y.	31

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure I-1 :	Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces.	3
Figure I-2 :	Schéma de la nucléation des couches minces : (a) l'arrivée des atomes sur un substrat, et (b) : la morphologie du substrat.	4
Figure I-3 :	Schéma qui représente l'agrégation.	5
Figure I-4 :	la croissance des couches minces : (a) étape après l'agrégation et (b) la croissance.	5
Figure I-5 :	Classification de trois modes de croissance d'une couche mince.	6
Figure I-6 :	Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.	7
Figure I-7 :	Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.	8
Figure I-8 :	Dispositif expérimental de dépôt par dip-coating.	8
Figure I-9 :	Structure cristallographique de CuO, en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.	10
FigureI-10 :	Structure de bande de CuO calculée à l'aide de la DFT + U Méthode.	12
Figure I-11 :	Transmission dans la gamme de régions UV-visibles des couches minces de CuO préparées avec diverses températures de substrat.	13
Figure I-12 :	schéma de configuration du capteur potentiométrique adressable à la lumière adressable à la nanofibre sensible au pH (NF-LAPS).	14

Figure I-13 :	Schéma du réacteur d'oxydation catalytique.	15
Figure I-14 :	Structure cristallographique de Cu ₂ O, en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.	16
Figure II. 1 :	Lames de verres utilisés, avec épaisseur 1mm, taille 25 x 76 mm.	19
Figure II. 2 :	Dispositif expérimental de spin coating des couches utilisé au Laboratoire de physique appliquée et théorique, Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa.	20
Figure II. 3 :	Diagramme d'élaboration de nos couches minces.	22
Figure II. 4 :	Une photographie du four pour le traitement thermique de nos échantillons, au <i>Laboratoire</i> de Traitement Thermique, Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi Tébessa.	23
Figure II. 5 :	Une photographie des échantillons de CuO dopé Y (0, 3, 5 et 7 % wt.) déposées sur les verres par spin- coating.	24
Figure II. 6 :	Représentation schématique du spectrophotomètre.	26
Figure III. 1 :	Spectres de transmissions des couches minces CuO pour des concentrations de 0, 3, 7 et 10% wt.Y.	27
Figure III. 2 :	Spectres d'absorbances des couches minces CuO pour des concentrations de 0, 3, 7 et 10% wt.Y.	28
Figure III. 3 :	Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de CuO dopé Y : a) 0% wt. Y ; b) 3% wt. Y ; c) 7%wt. Y ; d) 10% wt. Y.	30

Liste des symboles

Nomenclature

UV-vis :	Ultrat-violet.
E_g :	Gap optique.
α :	Coefficient d'absorbance.
T:	Transmittance.
n :	Indice de réfraction du film.
n_b :	Indice de réfraction du matériau massif.
n_s :	Indice de réfraction du substrat.
λ :	Longueur d'onde.
$h\nu$:	L'énergie d'un photon.
V_P :	la porosité volumique.
m_e :	Mass d'électron.
PVD :	Dépôt laser pulsé.
CVD :	Dépôt chimique en phase vapeur.
LPCVD :	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression.
Wt.% :	Rapports de poids.

Introduction générale

Introduction générale

Les films minces de **CuO** ont suscité un intérêt remarquable chez les scientifiques en raison de leurs propriétés électriques et optiques extraordinaires. L'intérêt considérable pour le développement de films minces de **CuO** de bonne qualité au cours des dernières années est également dû à sa non-toxicité et à son abondance dans la nature. Le **CuO** est un semi-conducteur de type p dont le gap optique direct dans l'intervalle 1,3~4 eV. La longueur d'onde la plus élevée de cette gamme de bandes interdites est efficace pour la bande interdite optimale requise pour les applications photovoltaïques. Le développement de cellules solaires à faible coût utilisant l'oxyde de cuivre comme absorbeur solaire s'est avéré prometteur pour remplacer les cellules photovoltaïques moins performantes. Les films minces de **CuO** ont également de nombreuses perspectives en raison de leur activité antimicrobienne et de leurs propriétés de sensibilité au gaz [64-70].

Plusieurs techniques ont permis le dépôt des couches minces des **oxydes de cuivre**, ces méthodes sont subdivisées en deux grandes familles : (i) les méthodes physiques (**PLD**, **pulvérisation cathodique**,.....etc.) et (ii) les méthodes chimiques (**Spray pyrolyse**, **Sol-Gel**,... etc.). Dans ce travail, on s'est intéressés à l'élaboration des couches minces des **oxydes de cuivre** ainsi que leur couple d'oxydes déposés sur des substrats en verre par le procédé **Sol-Gel** associé au procédé centrifugation ou (**spin-coating**).

La seule technique expérimentale d'analyse mises en œuvre dans ce travail est la spectroscopie de transmission **UV-Vis** pour l'étude des propriétés optiques.

En plus de l'introduction, de la conclusion et d'une liste des ouvrages et revues de référence, ce travail est articulé autour de trois chapitres :

- ✚ Dans le **chapitre I**, on donne un bref aperçu sur les couches minces, puis on accorda une attention particulière au procédé sol gel utilisée pour l'élaboration de nos couches minces. En outre à ce sujet, on présente l'étude bibliographique relative aux différentes propriétés des oxydes de cuivre (**CuO**) et (**Cu₂O**), et aux domaines d'application,
- ✚ le **chapitre II** comporte une présentation détaillée aux différentes étapes d'élaborations de nos couches minces par la technique de sol gel ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées,

- ✚ Enfin, dans le dernier *chapitre* sont présentés les résultats expérimentaux relatifs aux échantillons élaborés par la méthode de *sol gel* et leurs interprétations.

Chapitre I

Etude bibliographique



I.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une couche uniforme et relativement mince de matériau qui a été considérablement réduite de sorte que cette petite distance entre les deux surfaces limites ne dépasse pas, $1\ \mu\text{m}$, ce qui donne à la couche presque bidimensionnelle, irritant la majorité des propriétés physique, déposées sur une surface solide appelée substrat [1].

I.1.1. Mécanisme de formation des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [2] :

1. La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées;
2. Le transport de ces espèces vers le substrat;
3. La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

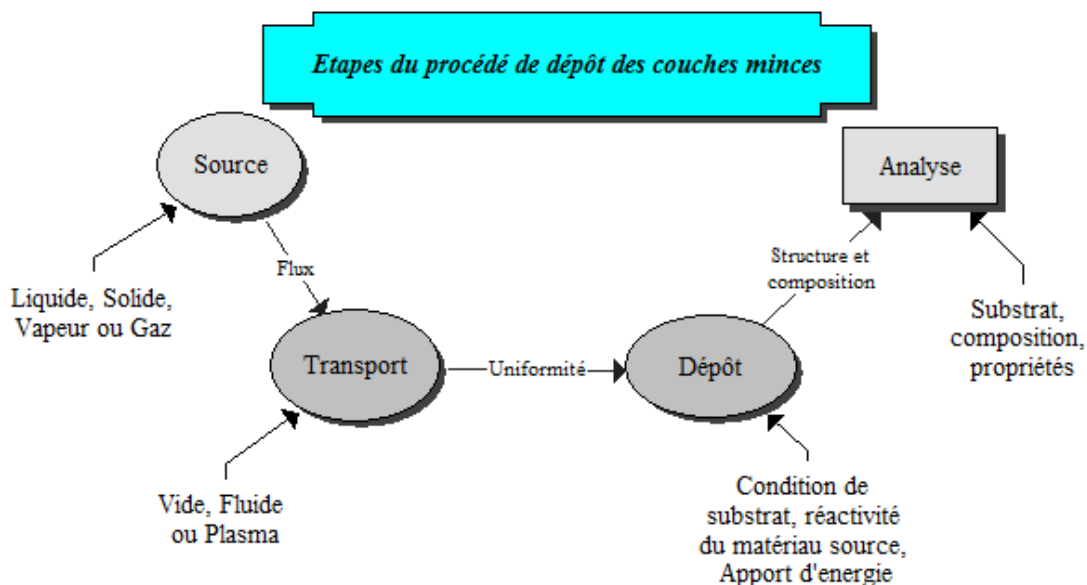


Figure I-1 : Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication de couches minces [3].

Les procédés d'une façon générale pour déposition de couches minces sont illustrés dans le diagramme schématique (figure I-1) ci-dessus, où [4]:

- La source :** La source qui constitue le matériau principal du film mince à un mode qui peut être solide, liquide, vapeur ou gazeux, varie selon la méthode de dépôt.

- b. **Dans l'étape de transport**, l'uniformité du flux d'espèces atteignant la surface du substrat est un élément important, et plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel le transport se produit, un vide poussé ou un liquide « principalement des gaz ».
- c. **La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces** est le dépôt du film à la surface du substrat. Cette étape passe par les étapes de nucléation et l'agrégation.
- d. **L'analyse** : La dernière étape du processus de fabrication est la nécessité d'analyser le film résultant.

Le premier niveau de contrôle des matériaux consiste à effectuer des mesures directes de leurs propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est nécessaire de recourir à des expériences spéciales qui permettent de lever toute ambiguïté dans certains processus.

I.1.2. Processus de croissance d'une couche mince

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumé en trois étapes:

1. La nucléation:

Lorsque les espèces (molécules, atomes, ions) atteignent la surface du substrat (**figure I-2**), elles perdent une partie de leur énergie et sont physiquement absorbées à la surface du substrat et ne sont pas en équilibre thermique [5].

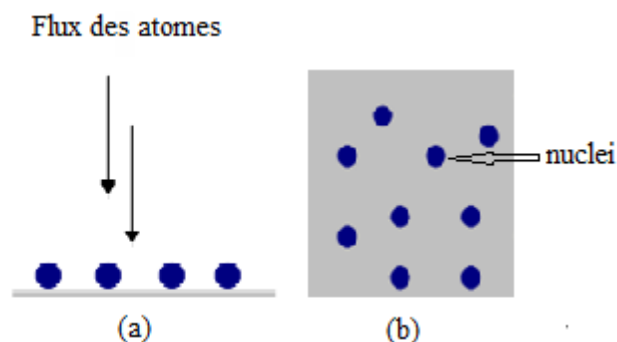


Figure I-2 : Schéma de la nucléation des couches minces: (a) l'arrivée des atomes sur un substrat, et (b) : la morphologie du substrat

2 .L'agrégation :

Après cela, les îles se combinent les unes avec les autres (**Figure I-3**), mais lorsqu'elles atteignent une certaine taille, elles deviennent thermodynamiquement stables. Nous disons que le seuil de croissance a été dépassé et qu'à ce stade, des îles stables se forment [3].

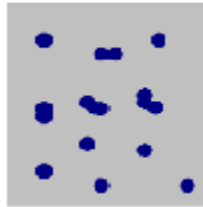


Figure I-3 : schéma qui représente l'agrégation.

3 .La croissance:

Les îles continuent de croître en nombre et en taille et laissent pas de petits espaces entre elles (**figure I.4**). À ce stade, la structure de la couche passe du type intermittent au type continu, et ce en combinant ces groupes et en couvrant toute la surface, et cette étape d'intégration se poursuit jusqu'à ce qu'elle atteigne le stade de nucléation à saturation [3].

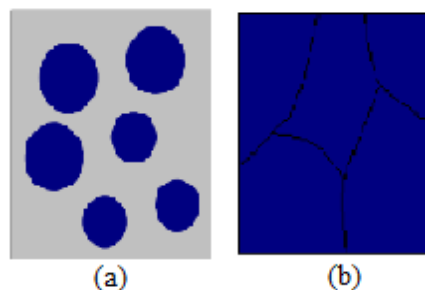


Figure I-4 : la croissance des couches minces : (a) étape après l'agrégation et (b) la croissance.

I.1.3. Classification des modes de croissance

On classe la croissance de films minces sur un substrat en en trois catégories (**figure I.5**) comme suit [6]:

1. **Mode bidimensionnel (Frank-van der Merwe) :** Dans lequel les atomes est déposée facilement couche sur une autre sur le substrat, C'est un mode qui se traduit par une surface plane et lisse.

2. **Mode tridimensionnel (Volmer Weber):** Dans celui-ci, de fines couches se développent verticalement au-dessus de la surface du substrat en groupes,
3. **Mode mixte (Stranki krastanov):** est une combinaison des modes précédents. Le début de la croissance consiste en la formation de quelques monocouches parfaites, puis la formation d'îlots en 3 dimensions intervient.

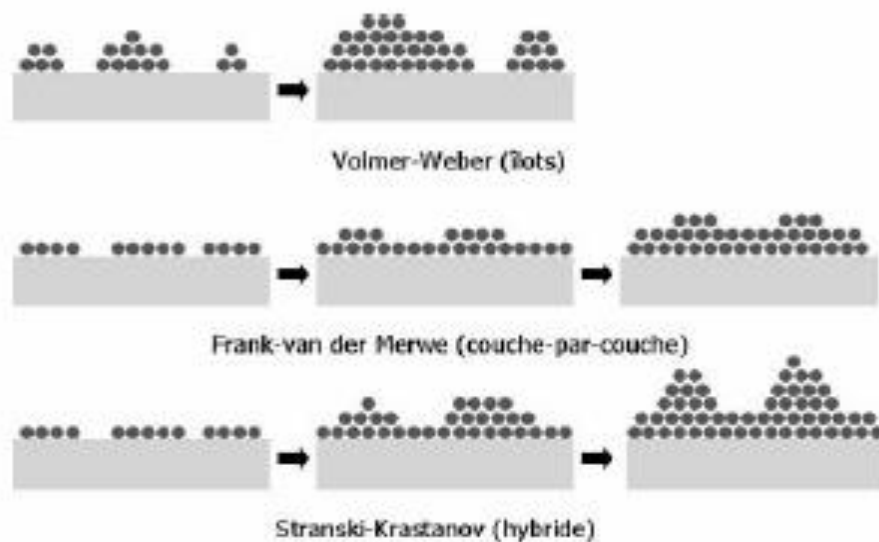


Figure I.5: Classification de trois modes de croissance d'une couche mince [6].

I.1.4. Méthodes d'élaboration des couches minces

Les procédés utilisés pour le dépôt de couches minces peuvent être divisé en deux groupes selon la nature du processus physique ou chimique de dépôt (**Figure I.6**) [7] :

1. Les procédés physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur (PVD) : l'ablation au laser, l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique,..... etc. ;
2. Les méthodes chimiques comprennent la précipitation en phase gazeuse et les procédés en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'épitaxie à couche atomique (ALE), tandis que les méthodes de pyrolyse, sol-gel, bain chimique utilisent des solutions comme précurseurs.

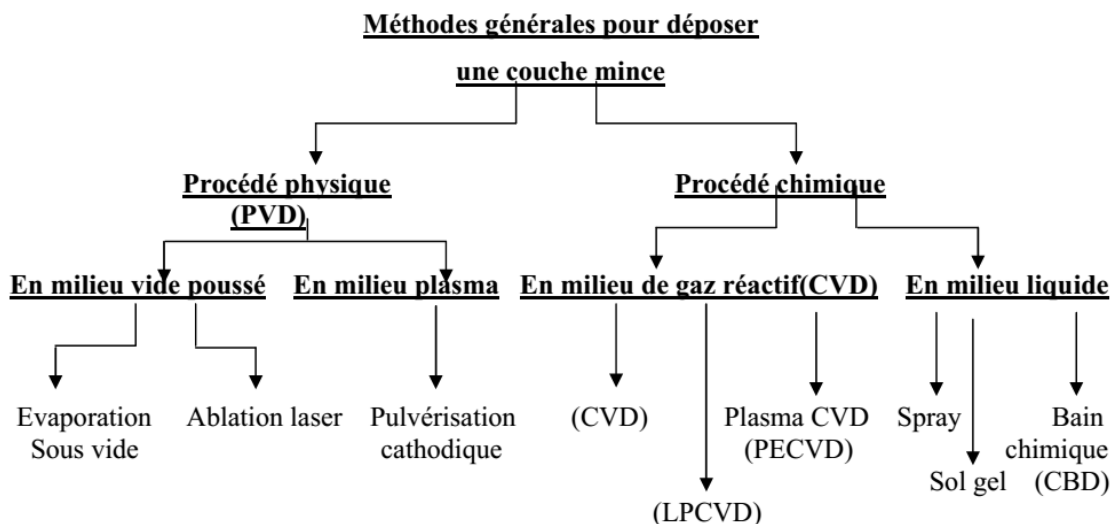


Figure I.6 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces [8].

I.1.5. Principe du procédé sol gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films [9].

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé surtout dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [10,11].

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type Oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [12]. Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

1. Spin-coating :

Le " spin-coating " ou centrifugation (**figure I.7**) Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du Substrat et du temps de dépôt [12].

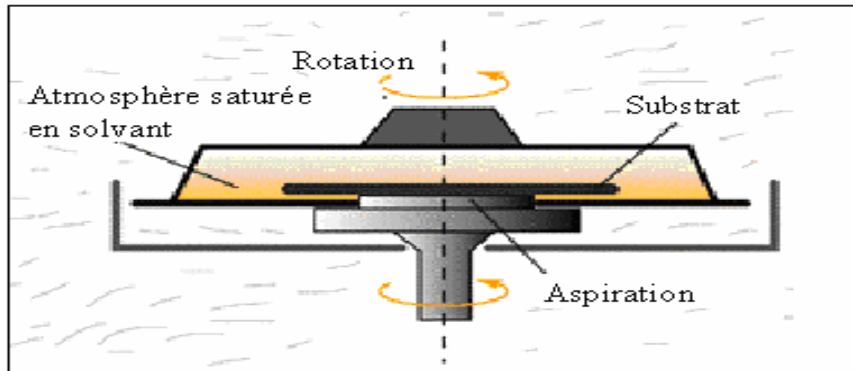


Figure I.7 : Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating [12].

1. Dip-coating :

Le " dip-coating " ou trempé (**figure I.8**) Est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [12].

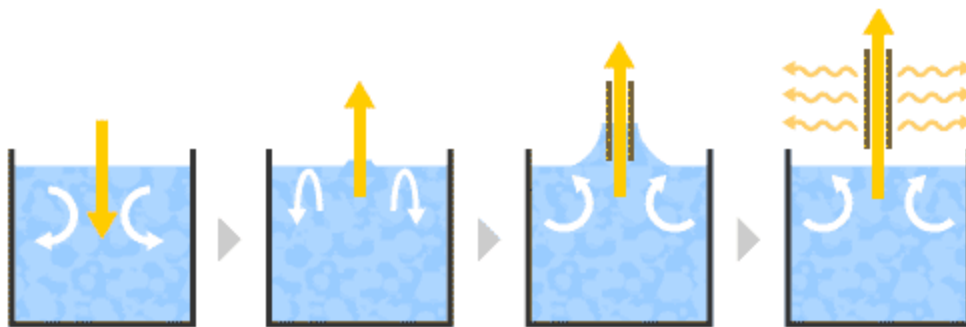


Figure I.8 : Dispositif expérimental de dépôt par dip-coating [13].

En outre, Le processus de sol-gel est une méthode chimique utilisée pour synthétiser des matériaux à partir de solutions de précurseurs liquide. Cette méthode offre plusieurs avantages et inconvénients (**tableau I.1**), que voici :

Tableau I.1 : Les avantages et les inconvénients du procédé *sol-gel* [14].

Les avantages	les inconvénients
Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques.	Le processus de sol-gel est relativement lent par rapport à d'autres méthodes de synthèse de matériaux, ce qui peut entraîner une production lente et une baisse de la productivité.
L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont	Les matériaux peuvent être fragiles et avoir une résistance mécanique relativement faible, ce qui peut limiter

répartis de façon homogène.	leur utilisation dans certaines applications.
Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.	Les précurseurs utilisés dans le processus de sol-gel sont souvent sensibles aux contaminants, qui peuvent affecter la qualité et la reproductibilité du matériau final.
Un contrôle des processus de germination-croissance pendant des phases d'hydrolyse et de condensation, en particulier par l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui donne des substances morphologiques contrôlées.	Le processus de sol-gel peut être complexe et nécessite une maîtrise de la chimie et des techniques de synthèse. Il peut être difficile à reproduire de manière fiable.

I.2. Oxydes de cuivre

Le cuivre présente deux oxydes, (i) le cuivreux Cu_2O et (ii) le cuivrique CuO sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre il est intrinsèquement un semi-conducteur de type p [15]. 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 intrinsèquement dominants (trous) [26].

I.2. 1. Oxyde cuivrique 'CuO'

CuO est un composé noir de couleur avec une légère transparence. C'est un candidat prometteur pour de nombreuses applications en raison de l'abondance de ses composants dans la nature, à faible coût Production, bonne stabilité thermique et propriétés électrochimiques [16]. Cette propriété lui a permis d'être un excellent semi-conducteur de type 'p' utilisé dans de nombreuses applications telles que les catalyseurs, cellules solaires, capteurs, batteries, appareils de mesure de champ, ...[17].

I.2. 1. Propriétés cristallographiques et physiques

CuO présente une structure cristalline monoclinique (**Figure I.9**) de groupe d'espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé.

Le Tableau I.2 résume les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de CuO.

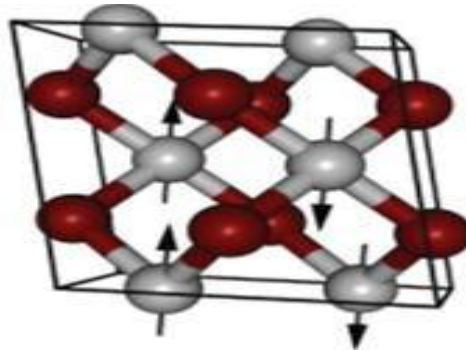


Figure I.9 : Structure cristallographique de CuO, en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [18].

Tableau I.2: Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite CuO [19,20, 21 ,22 ,23]

Structure	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a = 4,6837 ; b = 3,4226 ; et c = 5,1288 avec $\beta = 99,54^\circ$
Volume de maille (Å ³)	81,08
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1,84
Longueur de la liaison O-O (Å)	3,68
Longueur de la liaison Cu-Cu (Å)	3,02
Masse volumique (g/cm ³)	6,32

I.2.2. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur de type p avec un gap direct (**Figure I.10**) rapportée intervalle de 1,2 à 1,9 eV, CuO est antiferromagnétique avec un moment magnétique par formule unitaire de 0,65 μ B [24,25] (**Tableau I.3**).

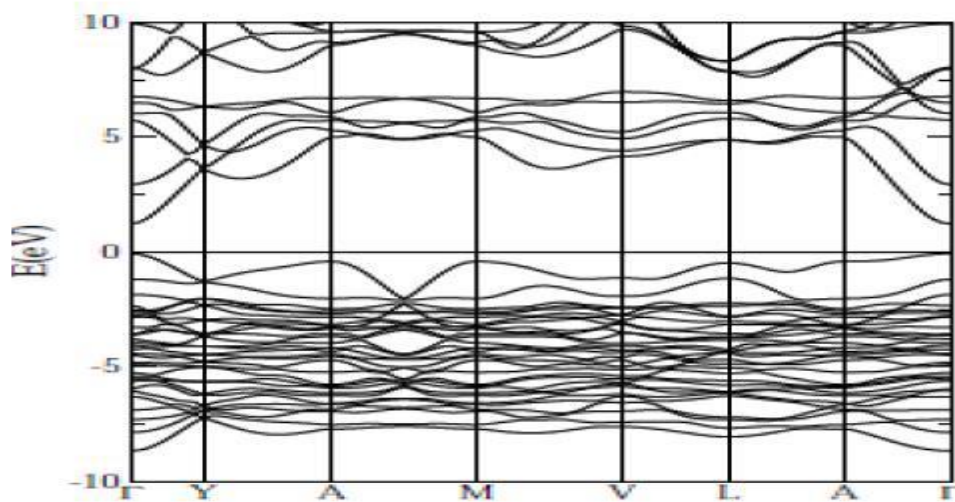


Figure I.10 : Structure de bande de CuO calculée à l'aide de la DFT + U Méthode [27].

Tableau I.3: Quelques Propriétés électriques de CuO [28,25].

Propriétés	CuO
Nature de la bande interdite	direct
Constante diélectrique relative	12
Masse effective d'électron	0.16 à 0.46 m_e
Masse effective du trou	0.54 à 3.7 m_e
Type de conductivité	p
Conductivité électrique ($\Omega.cm$) ⁻¹	10^{-4} à 10^{-3}

I.2.3. Propriétés optique

Les oxydes de métaux de transition présentent une variété de propriétés physiques, ce qui les rend utiles pour un certain nombre de techniques et d'applications. Ces dernières années, ils ont fait l'objet d'une attention particulière en tant que revêtements solaires sélectifs (**Figure I.11**) pour la conversion photo thermique car, en plus de leurs propriétés physiques, ils se sont avérés chimiquement et thermiquement stables dans l'air [29]. Le tableau I.4 représente quelques propriétés optiques de CuO.

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de CuO [30, 31, 32,33 ,34].

Propriété	CuO
Transmittance dans le visible (%)	20-25
Indice de réfraction	1.5
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4

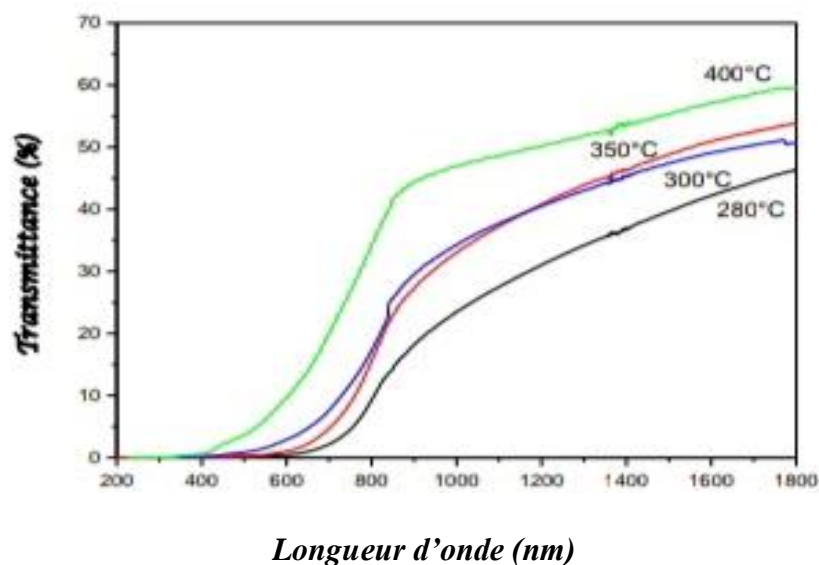


Figure I.11 : Transmission dans la gamme de régions UV-visibles des couches minces de CuO préparées avec diverses températures de substrat [35].

I.3.Applications de CuO

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface.

I.3.1. Application dans les capteurs électrochimiques de pH

Les électrochimiques miniaturisées ont reçu des attrait importants dans de nombreux domaines, y compris la surveillance de la qualité de l'eau et les applications biomédicales en

raison de leur sensibilité, réponse rapide et économique avec un coût de fabrication inférieur. [36]. Le CuO est l'un des oxydes métalliques intéressants et appropriés pour les applications de capteurs [37,38]. Le schéma est illustré sur la **figure I.12** et la réponse électrochimique a été réalisée à l'aide d'un pH mètre à température ambiante.

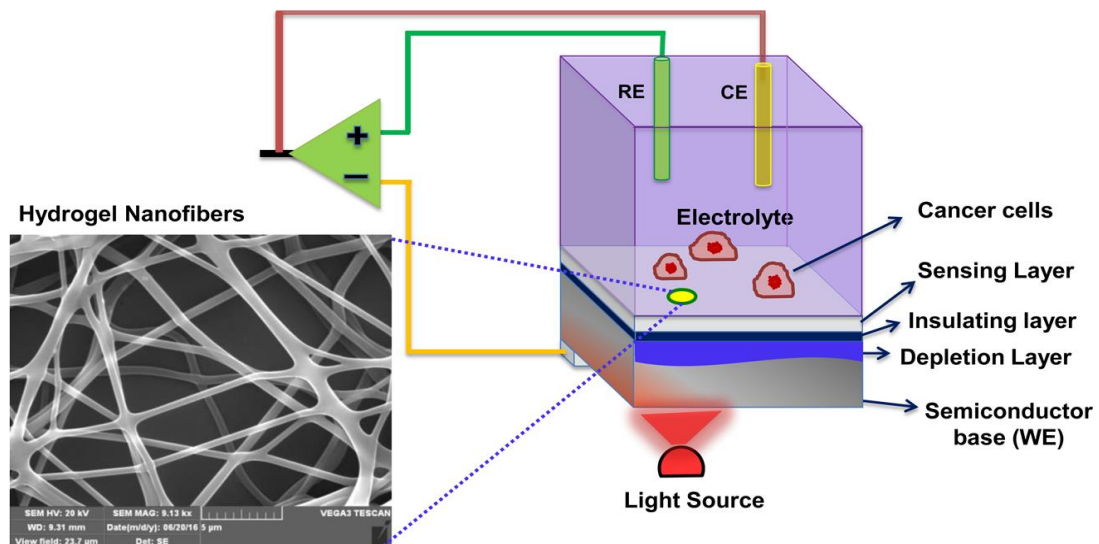


Figure I.12: Schéma de configuration du capteur potentiométrique adressable à la lumière adressable à la nanofibre sensible au pH (NF-LAPS) [39].

S. Zaman et al ont noté que les nanofibres de CuO (NF) ont une réponse en tension stable, excellente reproductibilité et bonne stabilité du capteur. Les NF CuO utilisés comme capteurs de pH dépendent de l'activité de l'interface NF/électrolyte, où des sites de liaison H^+ spécifiques à la surface du CuO peuvent s'humidifier après contact avec la solution d'électrolyte. Ces sites peuvent se désintégrer à partir du proton ou se désintégrer des protons, ce qui entraîne une charge de surface et un potentiel de surface dépendant du pH de l'électrolyte [40].

I.3.2 Application dans micros batteries au lithium

Les batteries lithium-ion rechargeables sont des candidats prometteurs pour le stockage d'énergie pour diverses applications dans l'électronique mobile, les véhicules électriques et les véhicules électriques hybrides [41]. Le CuO est l'un des matériaux utilisés dans les batteries au lithium de précision car il a un potentiel suffisant pour des applications cibles, capacité volumétrique et grande gravité, tension de travail 1.5 V, faible taux de décharge, très faible autodécharge et facilité d'utilisation jusqu'à 150°C [42]. De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion

avec des matériaux de taille nanométrique, ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de poudre et couche mince [43].

I.3.3 Application dans les catalyseurs

Lio et Flytzani-Stephanopoulos ont été les premiers à introduire des systèmes catalytiques à base de CuO [44]. En raison de leur efficacité catalytique (Figure I.13) élevée vis-à-vis de diverses réactions chimiques (synthèse de diméthylchlorosilane, trous de cycle réaction, dégradation du colorant, etc.) et un coût relativement faible par rapport à d'autres nanoparticules de métaux nobles telles que Ag et Au [45].

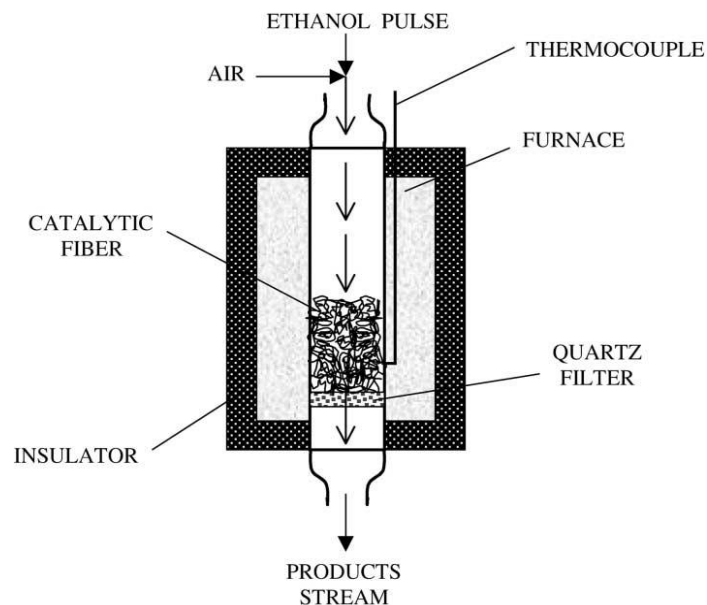


Figure I.13: Schéma du réacteur d'oxydation catalytique [46]

I.4. Oxyde cuivreux 'Cu₂O'

Cu₂O est un matériau très classique car la présence de trous y a été découverte pour la première fois, un matériau semi-conducteur de type p avec un espace direct connu pour son énergie de bande interdite de 2 eV [47].

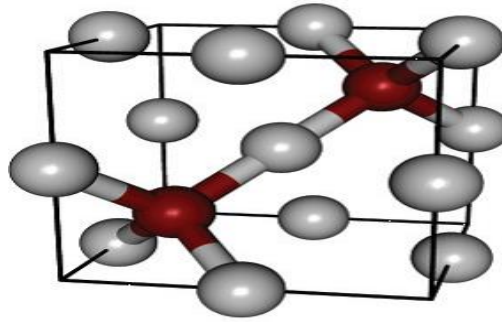


Figure I.14: Structure cristallographique de Cu_2O , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [48].

Cu_2O a une structure cristalline cubique (Figure I.14) avec un paramètre de réseau de 4,27 Å et ces matériaux conviennent aux applications de cellules solaires. En tant que matériau de cellule solaire, Cu_2O présente les avantages d'un faible coût et d'une haute disponibilité [47].

I.4.1 Propriétés cristallographiques et physiques de Cu_2O [49,50]

Le dioxyde de cuivre monovalent ou cubrite cristallise dans le groupe spatial $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique central dans lequel les ions cuivre occupent le centre de la moitié des cubes des bords $A/2$. Structure symétriquement forte du réseau cristallin. Forme d'oxyde de cuivre Cu_2O (structure cubique) composée d'ions cuivre sur un réseau CFC conventionnel en position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et d'ions O_2 sur un réseau CC en position $(3/4, 3/4, 3/4)$. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel d'haltères O-Cu-O [51]. Le tableau I.5 représente les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de Cu_2O .

Tableau I.5 : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de Cu_2O

Nature de la bande interdite	direct
Le groupe d'espace	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille (Å)	4.27
Structure cristalline	Cubique simple
Volume de maille (Å ³)	72.28
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.84
Longueur de la liaison O-O (Å)	3.68

Longueur de la liaison Cu-Cu (Å)	3.02
----------------------------------	------

I.4.2 Propriétés optiques de Cu₂O

Cu₂O est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p. Ses propriétés (tableau I.6) de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [52], le Tableau I.6 regroupe quelques propriétés optiques de Cu₂O .

Tableau I.6 : quelques propriétés optiques de Cu₂O [50, 53, 54, 55,56 ,57]

Transmittance dans le visible (%)	42% - 51%
Indice de réfraction	2.41 - 2.62
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	10 ² - 10 ⁶
Gap optique (eV)	2.1- 2.6

I.4.3 Propriétés électriques de Cu₂O

A cause de l'importance d'oxyde cuivreux, ses propriétés électriques il a fait l'objet de nombreuses enquêtes. La conductivité a été mesurée dans la plage de température de conductivité externe. *Brattain* résume les barres de données, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu₂O [58]. Une étude similaire de *D. Gopalakrishna et K. Vijayalakshmia* conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, et l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristaux de cet oxyde après recuit [59]. Le tableau I.7 résume quelques propriétés électriques de Cu₂O.

Tableau I.7 : quelques propriétés électriques de Cu₂O [60,25].

Propriétés	Cu ₂ O
Nature de la bande interdite	direct
Constante diélectrique relative	7.5
Masse effective d'électron	0.98 m _e

Masse effective du trou	0.58 m_e
Type de conductivité	p
Conductivité électrique ($(\Omega.cm)^{-1}$)	10^{-3} à 10^{-2}

Chapitre II

Procédures expérimentales



Le but de l'étude est de synthétiser et de caractériser les films minces de CuO pur et dopés Yttrium (Y) par d'une analyse optique et de voir l'influence du dopage sur la variation de l'énergie de gap.

II. 1. Procédés de dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre dopé Yttrium

II.1.1. Nettoyage des substrats

La bonne qualité du dépôt dépend fortement de la propriété et de l'état du substrat, d'où qu'il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité.



Figure II. 1: Lames de verres utilisés, avec épaisseur 1mm, taille 25 x 76 mm

Avant de le dépôt, ces lames (voir [figure II.1](#)) sont coupées à l'aide d'un stylo à pointe en diamant, ensuite elles sont nettoyées à la température ambiante suivant les étapes suivantes:

- 1) Nettoyage dans un bain d'acétone pendant 10 min ;
- 2) Nettoyage par l'éthanol pendant 10 min ;
- 3) Rinçage à l'eau distillée pendant 10 min ;
- 4) Séchage par un papier optique.

II.1.2. Dispositif de dépôt Centrifugation ou spin-coating

Le dispositif de centrifugation (*spin-coating*) pour déposer nos couches minces de obtenues par voie *Sol-Gel*, a été conçu et réalisé au niveau du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa. Une photographie du dispositif de centrifugation est donnée par la **figure (II.2)**.



Figure II. 2: Dispositif expérimental de spin coating des couches utilisé au Laboratoire de Physique appliquée et théorique, Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa.

II. 1. 3. Préparation de la solution

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux, tels que la concentration de la solution et le dopage massique avec l'yttrium (Y), sur les propriétés optiques des couches minces d'oxydes de cuivre obtenues par voie *Sol-Gel*. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons des films minces de *CuO* non dopés et dopés. Les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de *CuO* pour les séries sont résumées ci-dessous (**tableau II.1**) :

Tableau II.1: Les conditions expérimentales de dépôt des couches minces de *CuO* pour les séries par *sol-gel*.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Cuivre(II) acétate monohydraté	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$	<i>Aldrich</i>	99,9
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	prolog	99,9
Yttrium(III) nitrate hexahydrate	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	99,9
Polyéthylène glycol (PEG)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Merck	99
Diethanolamine (DEA)	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Merck	99

La solution apte à subir une transformation *sol-gel* à oxydes de cuivre dopé au yttrium (0, 3, 5, 7% wt.) A été préparée selon le protocole décrit en [12] selon la **figure II. 3**, à 80°C et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

L'acétate de cuivre (II) a d'abord été ajouté dans du 2-méthoxyéthanol pour obtenir une concentration finale de 0,25 M, agitées pendant 15 min, puis on ajoute 0,25 ml de polyéthylène glycol, ce qui permet de diluer et de dissoudre le composé précédent. Après 15 min d'agitation à température ambiante, la température de la plaque chauffante a augmenté jusqu'à 80°C et le MEA a été ajouté (0.8 ml) goutte à goutte et le mélange a été agité pendant 1 h à 80°C, qui stabilise la solution en le complexant. Enfin, une solution homogène est obtenue.

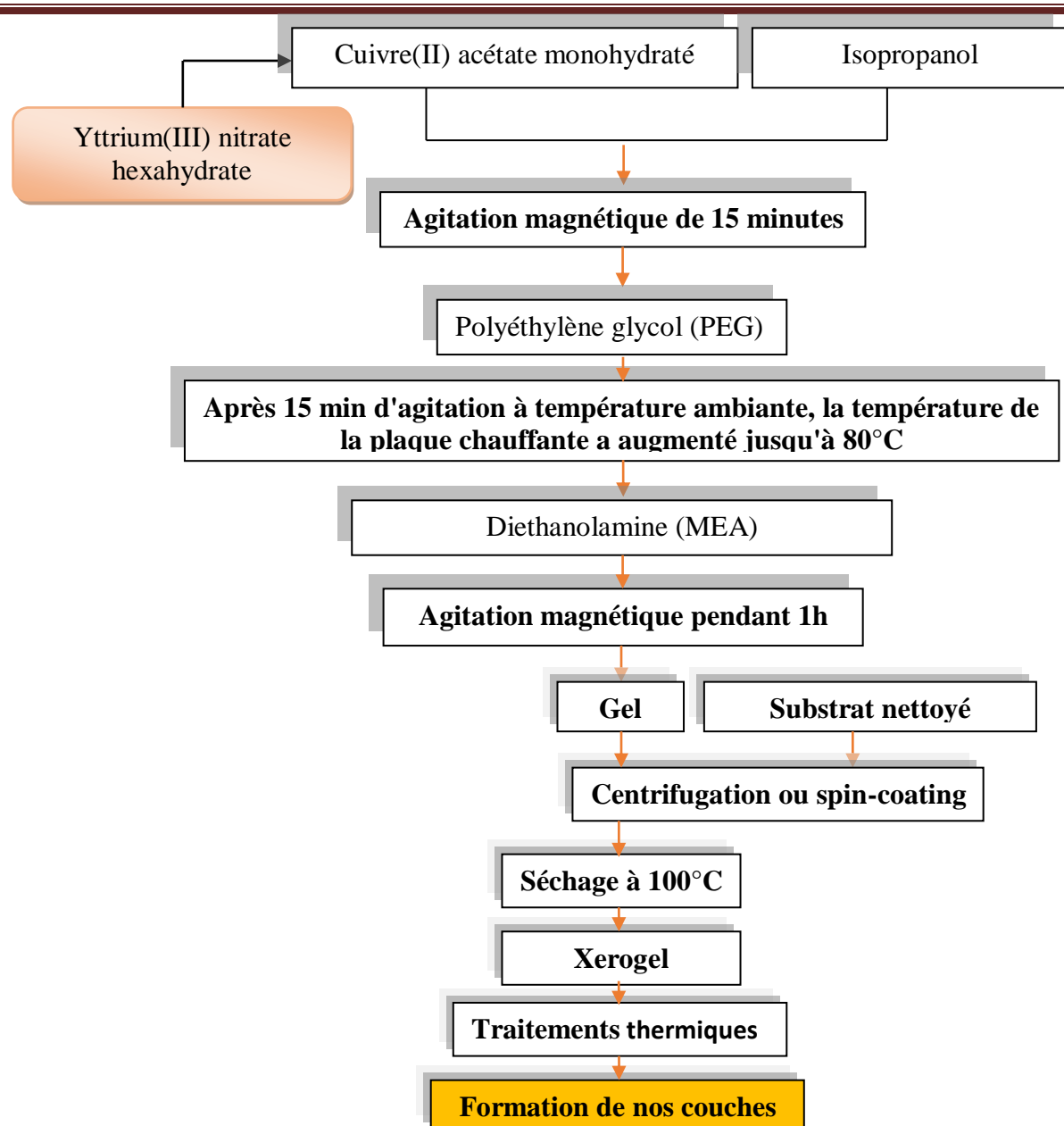


Figure II.3 : diagramme d'élaboration de nos couches minces.

Une procédure 3 couche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final. Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 30 min. Le dépôt final (3 couches) préparé sur lames de verres a été traité pendant 90 min à 450°C (aux différents taux de dopage en yttrium: 0%, 3%, 7%, 10% wt. Y) dans un four numérique de marque Nabertherm (*D- 2804 Lilienthal/Bremen*) au niveau du laboratoire pédagogique de département Génie Mécanique de l'université Larbi Tébéssa de Tébéssa ([figure II.4](#)).



Figure II. 4: Une photographie du four pour le traitement thermique de nos échantillons, au Laboratoire de Traitement Thermique, Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi Tébessa.

Enfin, les couches minces ainsi fabriquées sont montrées dans la figure en-dessous (figure II.5) :



Figure II. 5: Une photographie des échantillons de CuO dopé Y (0, 3, 7 et 10% wt.) déposés sur les verres par spin-coating.

II. 2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de 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.2, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche

d'infrarouge (300-1500nm). Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [61].

Les courbes de transmission des couches minces étudiées sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de UV-Visible de type JASCO V-630.

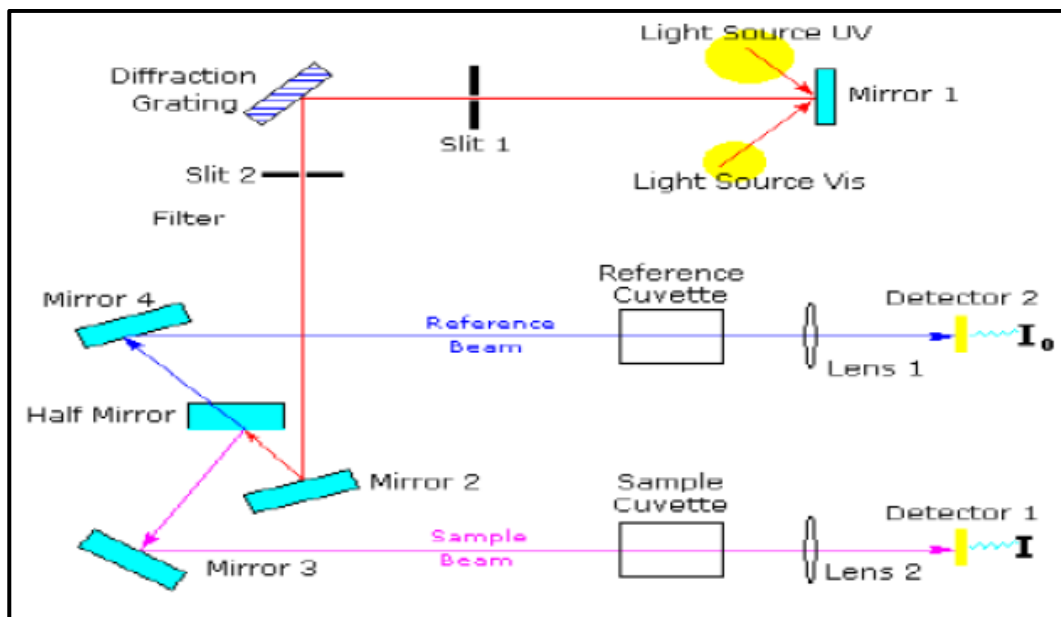


Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [62].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CuO, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé. Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

En exploitant ces spectres UV-Visible, il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

Avant de procéder au traitement des propriétés optiques, il convient de noter que, selon des études antérieures [63-65] basées sur la même technique que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxydes de cuivre non dopées et dopées, elles se cristallisent principalement dans la phase *CuO*.

III. 1. Etudes optique par spectroscopie UV-VIS

La figure III.1 montre les spectres de transmittance des films de CuO à différentes concentrations en yttrium fonction de la longueur d'onde dans la plage spectrale de 100 nm à 1000 nm.

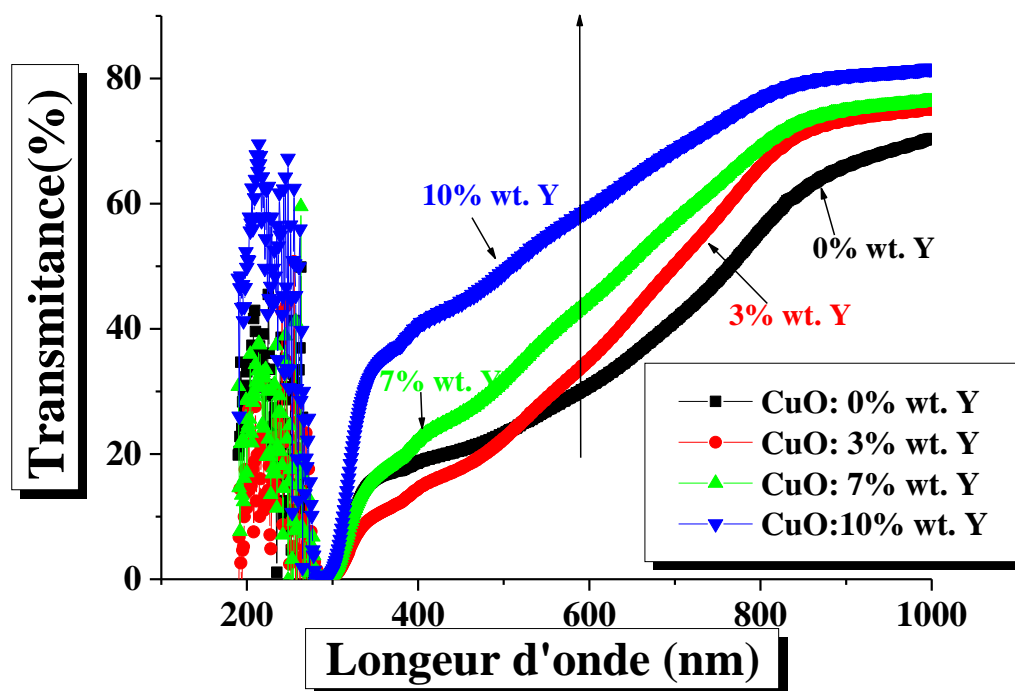


Figure III.1: Spectres de transmissions des couches minces CuO pour des concentrations de 0, 3, 7 et 10% wt.Y.

La figure III.1 montre que les films minces d'oxyde de cuivre dopé en yttrium présente une transparence plus élevées vis-à-vis les films minces d'oxyde de cuivre non dopé dans la région visible (400-800 nm), ce qui est avantageux pour la fabrication de dispositifs électroniques transparents. En revanche, lorsque le dopage en yttrium augmente de 0 à 10%wt. , la transmittance est augmentée de 20%. Par conséquent, la transparence dans la région visible était plus élevée dans les films minces d'oxyde de cuivre en raison de l'effet du

La transmission est un processus inverse de l'absorption, où l'électron de la bande de conduction se déplace vers un état d'énergie inférieur dans la bande de valence, annihilant ainsi la paire électron-trou [63].

La **figure III.2** montre les spectres d'absorbance des couches minces de CuO dopé Y (0, 3, 7, 10 %wt. Y/Cu) avec différentes concentrations de yttrium. On peut observer que l'absorbance de chaque film diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde, tandis que on constate la présence d'une dimension de l'absorption dans le visible avec l'augmentation de la concentration de yttrium, telle que l'extrapolation de la partie linéaire dans la plage de 300 à 500 nm à $A(\lambda) = 0$ (inséré sur la figure III.2). Donne la valeur de λ_{cutoff} . En dessous de laquelle, du fait de l'absorption fondamentale, les films minces ne sont plus transparents aux photons. L'absorbance du film mince d'oxyde de cuivre non dopé était plus élevée que les couches minces de CuO dopé Y. Ceci est un effet clair du dopage en yttrium, sur les propriétés optiques des couches minces de CuO. En plus, l'échantillon CuO dopé 10 % wt.Y a montré une couche d'absorption inférieure aux autres.

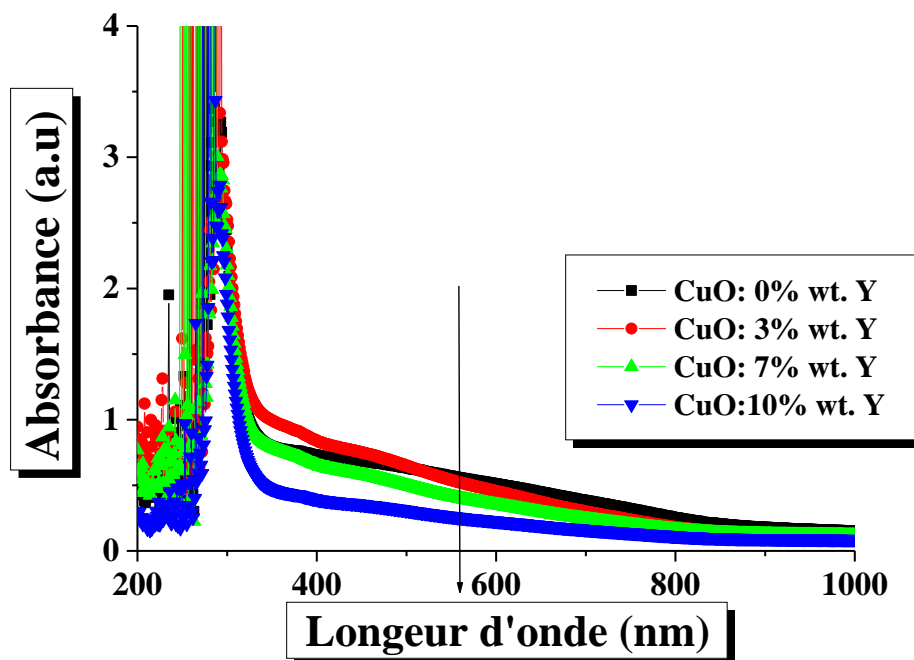


Figure III.2: Spectres d'absorbances des couches minces CuO pour des concentrations de 0, 3, 7 et 10% wt.Y.

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le

spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en 02 modes transmission et absorbance (voir Figs. III 1 & 2).

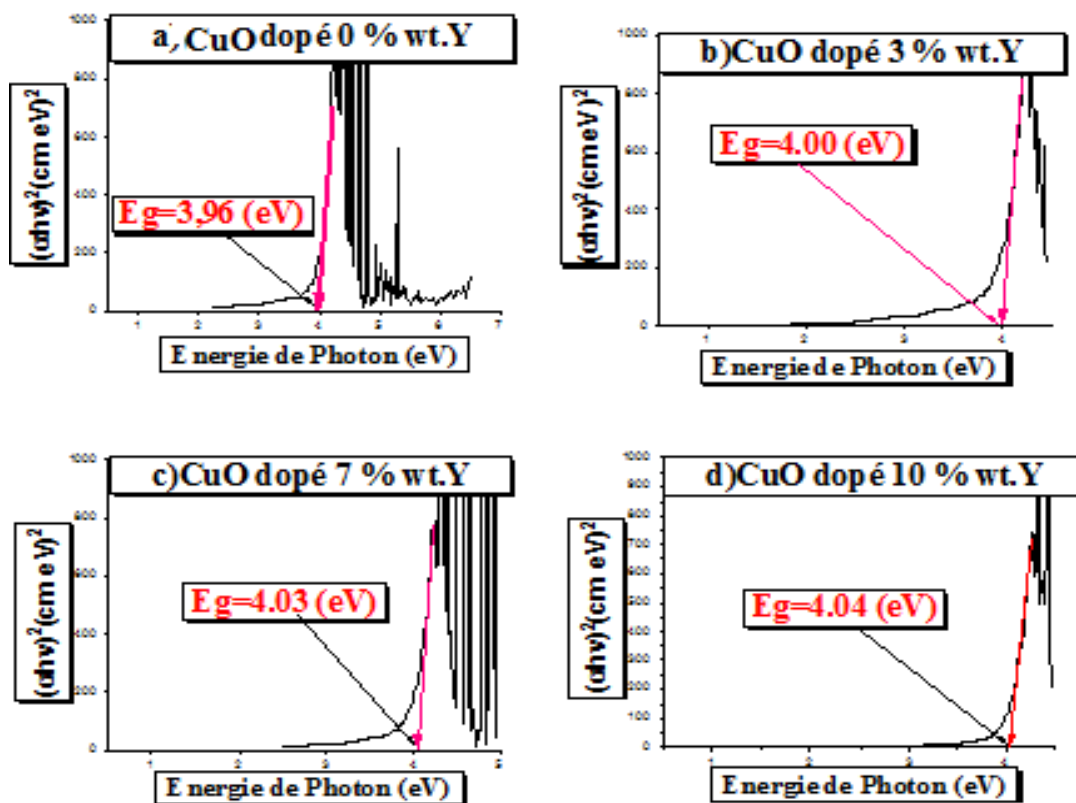


Figure III. 3: Détermination du gap optique par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, dans les couches minces de CuO dopé Y: a) 0% wt. Y ; b) 3% wt. Y ; c) 7% wt. Y; d) 10% wt. Y.

En outre, la phase CuO, correspond à une transition directe autorisée. En conséquence la bande interdite optique des couches minces de CuO : Y recuites à 450 ° C a été calculée à l'aide du modèle de *Tauc* dans la région de la haute absorption [64]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \dots \dots \dots (III.1)$$

Où, 'α' est le coefficient d'absorbance ($\alpha = 2,303A$ et A est l'absorbance), $h\nu$ est l'énergie des photons, 'A' est une constante et ' E_g ' est le gap optique.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, la courbe doit donc présenter une partie linéaire, et que l'on prolonge cette partie jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha=0$), on obtient la valeur de ' E_g ' (figure III.3 a-d). La bande optique directe a été réduite de 3,72 et 3,48 eV lorsque le dopage en yttrium a été augmenté de 3 à 10wt.%.

Il convient de noter, que ces valeurs de gap optique que nous avons trouvées sont similaires pour les films minces de CuO préparés par différentes méthodes rapportées dans d'autres études [64,66-67].

Egalement, le CuO à l'état massif présente une valeur d'énergie de bande beaucoup plus faible (1,2 eV) que les valeurs observées pour les films minces de CuO.

Selon la théorie de l'effet de confinement quantique, l'énergie de la bande interdite des matériaux nanostructurés augmente avec la diminution de la taille des particules. Les films minces nanostructurés sont étroitement confinés par rapport au matériau à l'état massif [64]. Ainsi, le matériau a donc besoin de plus d'énergie pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Par conséquent, l'énergie de la bande interdite du CuO nanostructuré est plus élevée que celle du matériau à l'état massif.

Dans cette étude, la bande interdite a augmenté avec l'augmentation du dopage en yttrium. L'augmentation de la bande interdite est attribuée à l'inhibition de la qualité des films avec une augmentation des défauts structuraux (par exemple, l'annihilation des défauts ponctuels et la création des dislocations), ce qui est évident dans l'augmentation des dislocations. L'effet de confinement quantique et peut être la diminution de la cristallinité des films minces contribuent directement au décalage vers le bleu de la bande interdite directe.

III.2. Détermination de l'indice de réfraction et la porosité volumique

1. Indice de réfraction (n)

L'indice de réfraction est une propriété optique essentielle pour les matériaux à appliquer dans les dispositifs optiques. Nous avons donc proposé de déterminer l'indice de réfraction par la relation de Ravindra et al suivante [68] :

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de l'indice de réfraction de nos films minces estimées à partir des valeurs du gap optique. La figure III. 4 présente la variation de l'indice de réfraction des couches minces de CuO en fonction de la concentration d'yttrium.

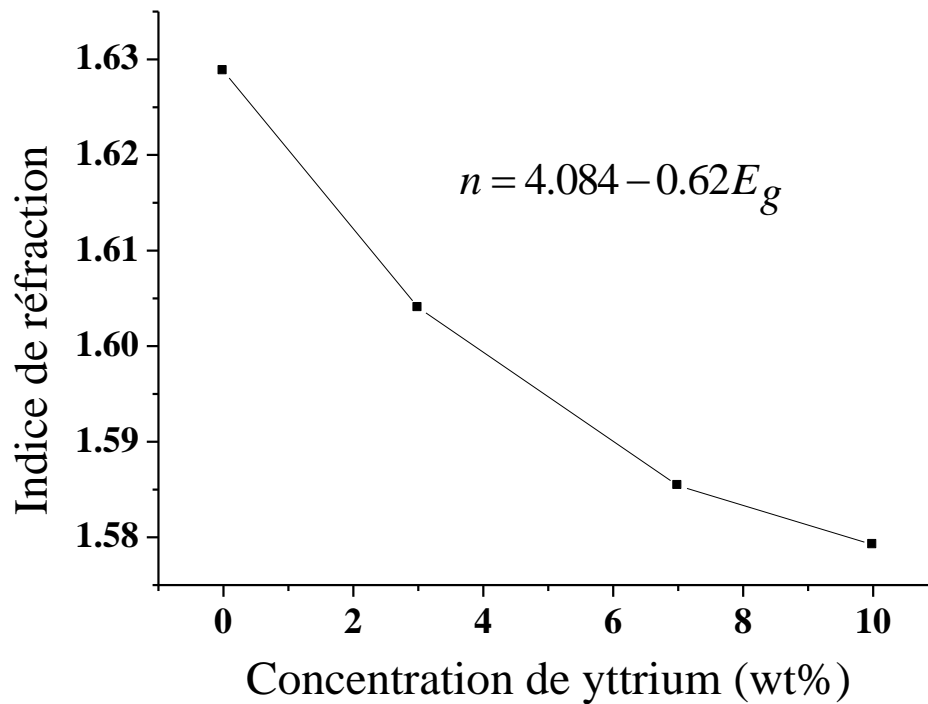


Figure III. 4 : Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de concentration de yttrium (wt%)

L'indice de réfraction (figure III. 4) diminue avec la concentration en yttrium. Ces données sont en général en bon accord avec de la littérature [69]. Cette diminution peut être expliquée par la diminution de la densité de remplissage dans nos couches minces au cours de l'augmentation de la concentration en yttrium.

1. Porosité volumique

Une estimation de la porosité volumique ' V_p ' peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction ' n ' de la couche et de la valeur de l'indice ' n_b ' du matériau massif (à partir de la densité de remplissage) en utilisant la relation de *Clausius-Mossotti* :

$$V_p = \left[1 - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \times \left(\frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \right] \times 100\% ; \dots \dots \dots \text{(III. 3)}$$

n_b : Indice de réfraction de CuO à l'État massif ($n_b = 2,63$) et n : Indice de réfraction des films.

Les valeurs de du gap optique ' E_g ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de **CuO** dopé **Y** sont regroupés dans le **tableau III.1**.

Tableaux III.1 : Valeurs du gap optique ' E_g ', l'indice de réfraction ' n ', et la porosité volumique ' V_p ' des couches minces de CuO dopé Y .

	<i>UV-Visible</i>		
Yttrium (%wt.)	Gap optique E_g (eV)	Indice de réfraction ' n '	Porosité volumique ' V_p '
<i>0</i>	3.96	1.5161	31.80676
<i>3</i>	4.00	1.5152	33.65825
<i>7</i>	4.03	1.5158	35.08262
<i>10</i>	4.04	1.5153	35.56436

A partir du **tableau III.1** les valeurs obtenues de ' n ' sont presque constantes (≈ 1.51). En revanche les valeurs de la porosité volumique ne sont pas identiques, elles sont situées entre **31.80** et **35.56** se comporte d'une manière opposée à celui de l'indice de réfraction. Ce comportement de la porosité est certainement une conséquence directe du changement structural.

Conclusion générale



Conclusion Générale

Les couches minces de CuO dopé Y (0, 3, 7, 10 %wt. Y/Cu) avec différentes concentrations de yttrium, objet de notre étude, ont été préparées par la méthode *Sol-Gel*. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique *spin-coating* sur des substrats en verre, en utilisant une vitesse de rotation égale à **2000 tour/min**.

Au terme de cette étude relative à l'influence du dopage en yttrium sur les propriétés optiques de films minces de **CuO**, il ressort que ces derniers semblent montrer des changements remarquables dans les caractéristiques optiques. Cette propriété est mise en évidence par *UV-Vis*, ou l'on relève :

- ❖ Les films minces d'oxyde de cuivre dopé en yttrium présente une transparence plus élevées vis-à-vis les films minces d'oxyde de cuivre non dopé dans la région visible (400-800 nm) ;
- ❖ Lorsque le dopage en yttrium augmente de 0 à 10%wt. , la transmittance est augmentée de 20%.
- ❖ L'absorbance du film mince d'oxyde de cuivre non dopé était plus élevée que les couches minces de CuO dopé Y. Ceci est un effet clair du dopage en yttrium, sur les propriétés optiques des couches minces de CuO.
- ❖ L'échantillon CuO dopé 10 % wt.Y a montré une couche d'absorption inférieure aux autres.
- ❖ Le gap optique est environ 3.96 eV pour le film **CuO** non dopé. Cependant, le gap des couches minces de **CuO** dopées sont 4 eV, 4.04 eV et 4.06 eV pour **CuO** dopé 3, 7 et 10 %wt. Y respectivement.
- ❖ L'indice de réfraction diminue légèrement avec la concentration d'yttrium, et parallèlement la porosité volumique (%) augmente.

En prolongement de ce travail, la cristallinité de la couche mince devrait faire l'objet d'une étude ultérieure à l'aide du XRD. En outre, les différentes propriétés électriques et morphologiques (qui peuvent être réalisées) de ces films minces d'oxyde de cuivre dopé à l'yttrium seront collectées et étudiées. Par conséquent, on peut conclure que les principaux résultats obtenus sur les échantillons élaborés par la voie *Sol-Gel* ont permis de montrer qu'il est possible de modifier les propriétés des films de **CuO** en y influençant du dopage.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographique

- [1] B. Danoumbé, Étude de couches minces de cuivre sur substrat YIG en vue de réaliser des composants magnétiques passifs planaires pour un fonctionnement à haute température, Université de Lyon(2017) Français.
- [2] L. Youssef, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/Zn S/CIS, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran(2011).
- [3] K.Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khi der-Biskra(2013).
- [4] H. Belgacemi, Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec différentes Sources de Zinc, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider Biskra(2011).
- [5] M. Khechba, Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain, thèse de doctorat, Université frères mentouri Constantine 1(2018).
- [6] L.Fouzia, Etude de l'interaction entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, Mémoire de Magister, Université mentouri Constantine (2009).
- [7] A. Hafdhallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université frères mentouri Constantine (2007).
- [8] K.Bouchouareb, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran(2015).
- [9] B. FATMA, SYNTHÈSE PAR VOIE SOL-GEL ET CARACTÉRISATION D'OXYDES DE TYPE BIMEVOX, Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran (2010).
- [10] L .CHIBANE-BOUDJELLAL, Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri TIZI-OUZOU(2017).
- [11] M. Sébastien Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe. Thèse de doctorat, Français, Université Claude Bernard - Lyon I(2003).
- [12] A. Hafdhallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université frères mentouri Constantine (2007).

- [13] J. AVICE, Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser, Thèse de doctorat, Université du Mans(2018).
- [14] A. POTDEVIN-CAUMOND, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, Thèse de doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II(2007).
- [15] M. LAMRI ZEGGAR, Cupric oxide thin films deposition for gas sensor application, Thèse de doctorat, Université frères mentouri Constantine 1 (2016).
- [16] D. Bhowmik, R. Ahmed, A. N., Gafur, M. A., Miah, M. Y., et D. Islam, Effect of Process Variables on Deposited Cupric Oxide Thin Film by Sol-Gel Spin Coating Technique. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2018) (Vol. 438, No. 1, p. 012001).
- [17] Bhattacharjee, Archita, et M. J. M. L. Ahmaruzzaman. "Facile synthesis of 2-dimensional CuO nanoleaves and their degradation behavior for Eosin Y." *Materials Letters* 161 (2015): 20-25.
- [18] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃. *Physical Review B*, (2013), **87**(11): p. 115111.
- [19] A. A. Ogwu, Bouquerel, E. Ademosu, O. Moh, S. Crossan, E. Placido, F. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Acta Materialia*, (2005).53(19), 5151-5159.
- [20] WU, Dangxin, ZHANG, Qiming, TAO, Meng. LSDA+ U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*, (2006), vol. 73, no 23, p. 235206.
- [21] S. Asbrink, A. Waskowska. "CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature." *Journal of Physics: Condensed Matter* 3.42 (1991): 8173.
- [22] J. GHIJSEN, TJENG, Liu-Hao, VAN ELP, Jan, *et al.* Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, 1988, vol. 38, no 16, p. 11322.
- [23] S. Åsbrink, L.-J. Norrby. "A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd's." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26.1 (1970): 8-15.
- [24] J. T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G. A. Zhang, Miao, B. B., Fan, X. Y., ... & Yan, P. X. (2008). CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1-2), 268-273.

- [25] Ayman Altaweel, Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Autre [cond-mat.other], thèse de doctorat, Université de Lorraine(2014), Français.
- [26] R. Nfawa, Sadeq, Adi Azriff Basri, and Siti Ujila Masuri. "Novel use of MgO nanoparticle additive for enhancing the thermal conductivity of CuO/water nanofluid." *Case Studies in Thermal Engineering* 27 (2021): 101279.
- [27] WU, Dangxin, ZHANG, Qiming et TAO, Meng. LSDA+ U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no 23, p. 235206.
- [28] A. A.OGWU, E.BOUQUEREL, ADEMOSU, O., et al. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, no 19, p. 5151-5159.
- [29] E.BARRERA-CALVA, J. MÉNDEZ-VIVAR, ORTEGA-LOPEZ, M., et al. Silica-copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol gel. *Research Letters in Materials Science*, 2008, vol. 2008.
- [30] KOSHY, Jiji, SAMUEL, M. Soosen, CHANDRAN, Anoop, et al. Optical properties of CuO nanoparticles. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 2011. p. 576-578.
- [31] M. D.Sakhil, Z. M Sheba,., Sharba, K. S., Habub, N. F., Abass, K. H., Chiad, S. S., & Alkelaby, A. S. (2020). Influence mgo dopant on structural and optical properties of nanostructured cuo thin films. *NeuroQuantology*, 18(5), 56.
- [32] CHENG, Qiang, CHAI, Jiale, ZHANG, Zhuomin. Investigation of double-layer coating pigmented with CuO particles of different concentrations on aesthetic and thermal aspects. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, vol. 105, p. 36-44.
- [33] R. M.Thyab, Al-Hilo, M. A. H., Yasseen, F. A., Alshater, H., Blall, E. G., & Abdel-Lateef, M. A. (2022). Influence of Aluminum Doping on Structural and Optical Properties of the Nanostructured Copper Oxide Thin Films Prepared by CSP Method. *NeuroQuantology*, 20(3), 99-104.
- [34] J.Gajendiran, V. Rajendran. "Synthesis and characterization of coupled semiconductor metal oxide (ZnO/CuO) nanocomposite." *Materials Letters* 116 (2014): 311-313.
- [35] M. LAMRI ZEGGAR, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, these de doctorat, Universe FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1(2016).
- [36] MANJAKKAL, Libu, SAKTHIVEL, Bhuvaneshwari, GOPALAKRISHNAN, Nammalvar, et al. Printed flexible electrochemical pH sensors based on CuO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 263, p. 50-5

- [37] G.Wang, Y.We, W. Zhang, X.Zhang, B.Fang, L.Wang, (2010). Enzyme-free amperometric sensing of glucose using Cu-CuO nanowire composites. *Microchimica Acta*, 168, 87-92.
- [38] A. Umar, Rahman, M. M., A.Al-Hajry, Hahn, Y. B. (2009). Enzymatic glucose biosensor based on flower-shaped copper oxide nanostructures composed of thin nanosheets. *Electrochemistry Communications*, 11(2), 278-281.
- [39] P. M.Shaibani, H. Etayash, S.Naicker, K.Kaur, T. Thundat, (2017). Metabolic study of cancer cells using a pH sensitive hydrogel nanofiber light addressable potentiometric sensor. *ACS sensors*, 2(1), 151-156.
- [40] AL-HILLI, Safaa, WILLANDER, Magnus. The pH response and sensing mechanism of n-type ZnO/electrolyte interfaces. *Sensors*, 2009, vol. 9, no 9, p. 7445-7480.
- [41] W. Zhang, H. Wang, Y.Zhang, Z.Yang, Q. Wang, J. Xia, X.Yang, (2013). Facile microemulsion synthesis of porous CuO nanosphere film and its application in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 113, 63-68.
- [42] B. Pecquenard, F.Le Cras, D. Poinot, O., Manaud, J. P. (2014). Thorough characterization of sputtered CuO thin films used as conversion material electrodes for lithium batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(5), 3413-3420.
- [43] Y. N.Chang, M.Zhang, L.Xia, J.Zhang, G.Xing, (2012). The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles. *Materials*, 5(12), 2850-2871.
- [44] R. Prasad, G.Rattan, (2010). Preparation methods and applications of CuO-CeO₂ catalysts: A short review. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 5(1), 7.
- [45] Z.Zhou, C.Lu, X.Wu, Zhang, X. (2013). Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction. *RSC advances*, 3 (48), 26066-26073.
- [46] J.Ramírez-Ortiz, T.Ogura, J.Medina-Valtierra, Acosta-Ortiz, S. E., Bosch, P., de Los Reyes, J. A., & Lara, V. H. (2001). A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass. *Applied surface science*, 174(3-4), 177-184.
- [47] D. S. C. Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, Hamid, M. A. A. (2014). Characterizations of cuprous oxide thin films prepared by sol-gel spin coating technique with different additives for the photoelectrochemical solar cell. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- [48] M.Heinemann, B. Eifert, C.Heiliger, (2013). Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃. *Physical Review B*, 87(11), 115111.

- [49] L. C. Olsen, F. W. Addis, W. Miller, (1982). Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells. *Solar cells*, 7(3), 247-279.
- [50] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, M. T. Czyzyk, (1988). Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, 38(16), 11322.
- [51] MEHADJEBI, Sara et CHAIEB, Abderrahmane. La synthèse des nano poudres de Cu₂O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, université frères mentouri (2017).
- [52] K. Suzuki, N. Tanaka, A. Ando, H. Takagi, (2011). Optical properties and fabrication of cuprous oxide nanoparticles by microemulsion method. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(8), 2379-2385.
- [53] S. Kose, Atay, F. E. R. H. U. N. D. E., Bilgin, V. İ. L. D. A. N., & Akyuz, I. (2008). Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 351-358.
- [54] A. S. Reddy, S. Uthanna, P. S. Reddy, (2007). Properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures. *Applied surface science*, 253(12), 5287-5292.
- [55] O. M. Abdulmunem, A. M. Jabbar, S. K. Muhammad, M. O. Dawood, S. S. Chiad, N. F. Habubi, (2020). Investigation of Co-doped Cu₂O thin films on the structural, optical and morphology by SPT. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1660, No. 1, p. 012055). IOP Publishing.
- [56] J. Resende, C. Jiménez, N. D. Nguyen, J. L. Deschanvres, (2016). Magnesium-doped cuprous oxide (Mg: Cu₂O) thin films as a transparent p-type semiconductor. *Physica status solidi (a)*, 213(9), 2296-2302.
- [57] LI, Mei, WU, Weibing, LIU, Kuanfei, et al. Three-dimensional assembly and electrical properties of Cu₂O/ZnO heterojunction via an electrochemical superfilling method. *Electrochimica acta*, 2012, vol. 71, p. 100-105.
- [58] A. P. Young, C. M. Schwartz, (1969). Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(2), 249-252.
- [59] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, (2013). Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity. *Ceramics International*, 39(7), 7685-7691.
- [60] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, (2018, May). Numerical analysis and optimization of Cu₂O/TiO₂, CuO/TiO₂, heterojunction solar cells using SCAPS. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1033, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.

- [61] S .Ben moussa, Caractérisation de la réflectivité du SnO₂ à travers un guide d'onde infrarouge pour chauffage ponctuel, mémoire de magister, université de Blida 1(2018).
- [62] Damien Barakel, Ludovic Escoubas, F. Flory, J. Le Rouzo, L. Ottaviani, et al... Caractérisation des matériaux et des dispositifs pour le photovoltaïque, These de doctorat, Universités d'Aix-Marseille et de Toulon(2018), France.
- [63] H. Hashim, S. S. Shariffudin, P. S. M. Saad and H. A. M. Ridah'Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique' IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 99 (2015) 012032.
- [64] H. Khmissi, A. M. El Sayed, and Mohamed Shaban Structural, morphological, optical properties and wettability of spin-coated copper oxide; influences of film thickness, Ni, and (La, Ni) co-doping, J. Mater Sci. (2016) .
- [65] M. Dhaouadi, M. Jlassi, I. Sta, I. B. Miled, G. Mousdis, M. Kompitsas and W. Dimassi, American Journal of Physics and Applications 6 (2), 43 (2018).
- [66] H. Hashim, S. Shariffudin, P. Saad and H. Ridah, presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015 (unpublished).
- [67] RAVINDRA NM, AULUCK S, SRWASTAVA VK (1979) On the Perm Gap in Semiconductors. phys. stat. sol. (b) 93:K155-K160.
- [68] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, B. Jeyadevan and J. Cuya, Journal of Materials Science Research 1 (1), 138 (2012).