

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des matériaux.
Domaine : Sciences et technologie
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux
Thème

Synthèse et caractérisation du CuO les effet de
concentration : Influence de la concentration sur la
composition chimique, la morphologie, les propriétés
électriques ,optoélectroniques

Présenté Par :

1) Melle Elmiliani Hanane

2) Melle Maarouf Sarra

Devant le jury composé de :

Dr.MERABTENE Meriem	MCB	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. MOHAMDI MOHAMED WALID	Prof	UAT.B.B(Ain Temouchent)	Examineur
Dr HAMAIDA Khaira	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Remerciement

Avant tout, je remercie « **ALLAH** » qui a aluminé mon chemin et qui m'arme de courage pour achever mes études. Je tiens à remercier Dr. HAMAIDA. Kheira mon encadrante qui a contribué à L'élaboration de cette mémoire par ses précieux conseils, ses orientations et ses encouragements. On tient à remercier Pr.MERABTENE Meriem d'avoir accepté de présider notre jury de ce mémoire.

Merci également à Dr. mohamdi mohamed walid d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Sans Oublier le docteur de labo labmat Dr. GUEZZOUL M'hamed et laboratoire LECM de sidi bel abbes collaborateurs. Et j'exprime également tout le bonheur du monde à mes collègues de promotion Du 2024 / 2025. En fin, je remercie vivement les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



DÉDICACES

Je dédie ce travail

A ma famille.

A Tous mes amis.

A Toute la promotion master 2 Génie des procédés des matériaux .

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralité sur le CuO	
I.I.introduction	5
I .1. Pourquoi le choix des couches minces ?	5
1.2. Application des couches minces	6
I .3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	7
I .3.1. Historique	7
I.3.2. Les oxydes métalliques	8
I.4. Généralités sur les TCO	10
I.4.1. Qu'est-ce qu'un TCO ?	10
I.4.2. Physique de base des TCO	11
I.4.2.1. Conductivité électrique	11
I.4.2.2.1 Absorption fondamentale	13
I.4.2.2.2 Absorption des porteurs libres (modèle de drude)	13
I . 5 . Les types de matériaux	13
I .6.Propriété de CuO	15
I. 6.1 structure cristalline	16
I . 6.2 Propriété électrique	16
I.6.3 Propriété optique	18
I.7. Le choix de CuO	18
I.7.1 Propriétés physiques et chimiques avantageuses	18
I.7.2 Applications dans les dispositifs optoélectroniques	19
I.7.3 Application dans la catalyse	19
I.8 Application de CuO	20

I.8.1 Cellules solaires	20
I.8.2 Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium	20
I.8.3 Application en catalyse	20
I .9 Conclusion	21
Chapitre 2 : Les techniques expérimentales	
II . Introduction	23
II .1.Techniques de dépôt des couches minces	23
II .1.1 Méthodes physiques	23
II.1.2 Méthodes chimiques	24
II .2 Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD)	25
II.3 Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
II.4 La technique Sol-gel	27
II.5 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"	30
II. 5. 1 Équipement de la Technique	31
II.5. 2 Principe et Processus de Dépôt	32
II.5 .3 Mécanismes de la Formation de la Couche	33
II.5. 4 Paramètres du Dépôt	33
II..5.5 Préparation des couches minces	34
II.6 Les techniques de caractérisation	34
II.7 Photoluminescence (PL)	34
II.7.1 La spectroscopie de photoluminescence PL	35
II.7.1.1 Principe La photoluminescence (PL)	35
II.7.1.2 Instrumentation	35
II.7.2 Les spectres de PL	36

II.8. Microscopie à Force Atomique (AFM)	37
II .8.1 La microscopie à force atomique (AFM)	37
II.8.2. Principe	37
II.8.3. Modes de scan	38
II.8.3.1. Mode statique	38
II.8.3.2. Mode dynamique	38
II.8.4 Traitement des images	39
II.8.5. Equipement AFM « Nanosurf FlexAFM »	40
II .9 Diffraction des Rayons X (DRX)	41
II.9.1 Diffraction des rayons X	41
II.9.1.1 Principe d'analyse	42
II.9.2 Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille	42
II.10 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	43
II.10.1 Principe de la méthode	43
II.11 Caractérisations électrique	45
II.11.1 Méthode à 4 pointes	45
II.11.2 Effet Hall	45
II .12 Conclusion	47
Chapitre 3 : Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de CuO	
III.1 introduction	49
III.2 Partie expérimentale	49
III.2.1 Elaboration de films à base de CuO	50

III .2.2 Matériaux et méthodes	50
III .2.3 Préparation des substrats	50
III .2.3.1 Le nettoyage des substrats	51
III .2.3.2 Préparation solution (effet de concentration	51
III .2.3.3 Traitement thermique des couches minces	53
III .2.3.4 Le recuit des couches minces	53
III . 3 Partie II : résultats et discussions	54
III .3.1 Analyse DRX	54
III .3.2 La microscopie à force atomique (AFM)	56
III .3.3 Analyse FTIR	61
III .3.4 Analyse Photoluminescence (PL)	64
III .3.5 Analyse Effet hall	66
III .3.6 Conclusion	68
Conclusion générale	69
Bibliographie	72

Liste des figures :

Chapitre 1 : généralité sur le CuO	
Figure I.1 : Couche mince	6
Figure I.2 : Schéma Montrant Les Domaines D'applications Des Couches Minces	7
Figure I.3 : Diagramme énergétique en bandes de trois types de matériaux	14
Figure I.4 : les types des matériaux	14
Figure I.5 : Structure cristalline de CuO (quatre cellules unitaires)	17
Figure I.6 : Structure cristalline de CuO (une cellule unitaire)	17
Figure I.7 : Structure de bande électronique et la densité des états de CuO calculés par la DFT (logiciel Siesta)	18
Figure I.8 : coupe transversale de cellules solaires en couches minces verre / ITO / ZnO / CuO.	21
Chapitre 2 : Les techniques expérimentales.	
Figure II. 1: Classification générale des techniques de dépôt de couches minces. Abréviations : Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Radio Frequency (RF), Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), Molecular Beam Epitaxy (MBE)	27
Figure II.2 : Schéma d'un réacteur CVD [Rosina, 2002]	29
Figure II.3: Principe de « Sol-Gel »	31
Figure II.4 : Schéma de principe de la méthode « spray »	32
Figure II.5 : méthode de spray pyrolyse (pistolet)	33
Figure II.6 : Instrument à élaboration des couches minces méthode «spray ».	34

Figure II.7: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt. (A) basse température ; (B) température modérée, (C) température élevée, (D) haute température	35
Figure II.8: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière	38
Figure II. 9: Equipement de la PL	38
Figure II.10: Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts	39
Figure II. 11: Schéma du principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)	40
Figure II. 12: Schema du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique	40
Figure II. 13: fenêtres principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Nonasurf 3000	42
Figure II. 14: Equipement du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA)	43
Figure II. 15 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin	44
Figure II.16: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	46
Figure II.17 : Méthode des 4 pointes	47
Figure II.18 : Aperçu de la méthode Van Der Pauw	48
Figure II 19: Configuration mesure Van der Pauw et Effet Hall	48
Chapitre 3 : Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de CuO	
Figure III .1: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de CuO par spray	52

Figure III.2 : Équipement à ultrasons pour la préparation des solutions	54
Figure III.3 : Quantités de chlorure de cuivre(II) nécessaires à la préparation des solutions expérimentales	55
Figure III.4 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	56
Figure III.5 : XRD diffractograms of CuO sprayed thin films deposited at 500 °C	58
Figure III.6 : Image AFM de films minces de CuO pulvérisés avec différentes concentrations molaires : C = 0,05, 0,1 et 0,2 mol/L pour différentes échelles x =2,0 μm et x=10,0 μm.	62
Figure III.7 : spectre FT-IR des films minces CuO à différentes concentrations	66
figure III.8 : spectre PL correspondant aux films minces de CuO à différentes concentrations.	69

Liste des tableaux :

Chapitre I : Généralité sur le CuO	
Tableau I.1 : quelques oxydes métalliques, leur position dans le tableau périodique, la bande interdite, nature de conductivité	9
Tableau I.2 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible	12
Tableau I.3 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques	12
Chapitre 2 : Les techniques expérimentales.	
Tableau II. 1: comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM	41
Chapitre 3 : Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de CuO	
Tableau III. 1 : des quantités de CuCl_2 pesées pour chaque concentration	55
Tableau III.2 : propriétés des spectres photoluminescence	63
Tableau III . 3: Influence de la concentration molaire sur les propriétés électriques des couches minces de CuO (méthode Hall)	68
Tableau III. 4 : Les quantités statistiques principales déterminées à partir des images d'AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$) par le logiciel Gwyddion	69

GLOSSAIRE

CuO : oxyde de cuivre .

TCO (transparent conducting oxide): Oxyde transparent conducteur.

PVD (Physical Vapor Deposition) : dépôt physique en phase vapeur .

CVD (chemical vapor deposition): dépôt chimique en phase vapeur.

ALD (atomic layer deposition) : dépôt par couche atomique

IR : spectroscopie infrarouge (FTIR).

AFM (atomic force microscopy): Microscopie à force atomique .

DRX (X Ray Diffraction): Diffraction des Rayons X .

PL (photoluminescence): Photoluminescence.

RMS (root Mean Square Roughness): Rugosité moyenne de surface.

Ra : Rugosité arithmétique moyenne.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation de couches minces à base d'oxyde de cuivre (CuO), élaborées par la technique de pulvérisation chimique (spray pyrolysis). L'objectif principal a été d'analyser l'influence de la concentration des solutions précurseurs sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films obtenus. Le CuO, en tant que semi-conducteur de type p, présente des caractéristiques intéressantes pour diverses applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la conversion d'énergie et de la catalyse. La pulvérisation chimique s'est révélée être une méthode simple, économique et efficace pour l'élaboration de couches minces homogènes. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoluminescence (PL), la spectroscopie infrarouge (FTIR), ainsi que les mesures électriques par la méthode à quatre pointes et l'effet Hall. Les résultats obtenus ont montré que la variation de la concentration influence de manière significative les propriétés des films, notamment leur cristallinité, leur rugosité, leur conductivité et leur absorption optique. Ce mémoire met en évidence le potentiel du CuO comme matériau fonctionnel pour des dispositifs optoélectroniques, tout en soulignant l'importance de l'optimisation des conditions de dépôt pour obtenir des performances optimales. Il ouvre ainsi la voie à d'autres travaux de recherche sur le dopage du CuO et son intégration dans des structures plus complexes.

Abstract

In this work, we studied the synthesis and characterization of copper oxide (CuO) thin films prepared using the spray pyrolysis technique. The main objective was to investigate the influence of precursor solution concentration on the structural, morphological, optical, and electrical properties of the deposited films. CuO, as a p-type semiconductor, exhibits promising characteristics for various applications in optoelectronics, energy conversion, and catalysis. Spray pyrolysis proved to be a simple, cost-effective, and efficient method for producing homogeneous thin films. Several characterization techniques were employed, including X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence spectroscopy (PL), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as electrical measurements using the four-point probe method and Hall effect. The results showed that varying the precursor concentration significantly affects the crystallinity, surface roughness, electrical conductivity, and optical absorption of the films. This study highlights the potential of CuO as a functional material for optoelectronic devices and emphasizes the importance of optimizing deposition conditions to achieve enhanced performance. It also opens up further research opportunities into CuO doping and its integration into more complex structures.

الملخص

يتناول هذا العمل دراسة تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد النحاس (CuO) ، والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي (Spray Pyrolysis) الهدف الرئيسي من الدراسة هو تحليل تأثير تركيز المحاليل المستخدمة أثناء التحضير على الخصائص البنيوية، السطحية، البصرية والكهربائية للأغشية المُحصَل عليها. يُعد CuO من أشباه الموصلات من النوع (p) ، ويتميز بخواص واعدة تؤهله للاستعمال في تطبيقات متعددة كالأجهزة البصرية-الإلكترونية، تحويل الطاقة، والتحفيز. لقد أثبتت تقنية الرش الكيميائي فعاليتها وبساطتها في تحضير أغشية رقيقة متجانسة بتكاليف منخفضة. تم استخدام عدة تقنيات للتوصيف، من بينها حيود الأشعة السينية (XRD) ، المجهر الذري القوة (AFM) ، التحليل الطيفي للوميض الضوئي (PL) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، بالإضافة إلى القياسات الكهربائية باستخدام طريقة الأربع نقط وتأثير هول. أظهرت النتائج أن تغير تركيز المحلول له تأثير ملحوظ على البنية البلورية، خشونة السطح، التوصيلية الكهربائية وامتصاص الضوء. تُبرز هذه الدراسة إمكانيات CuO كمادة فعالة في تطبيقات الأجهزة البصرية-الإلكترونية، كما تؤكد على أهمية التحكم في ظروف التحضير لتحسين خصائص الأغشية. كما تمهد هذه النتائج الطريق لأعمال مستقبلية تشمل دراسة تأثير التطعيم بعناصر أخرى ودمجه في بني أكثر تعقيداً



Introduction générale



Introduction générale

Les semi-conducteurs d'oxyde métallique sont des matériaux extrêmement attrayants en raison de leurs caractéristiques uniques propriétés matérielles. Ils sont connus pour être abondants dans la terre, respectueux de l'environnement, facile à synthétiser et rentable. Ces matériaux sont en général des semi-conducteurs à large gap, ils divisent en deux grandes familles la première concerne les types n (conduction par électrons) et la seconde famille regroupe les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types p sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre sont disponibles sous deux formes stables: l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ces deux oxydes ont deux couleurs différentes. Des structures cristallines et des propriétés physiques différentes. Les deux oxydes sont étudiés comme candidat possibles pour des applications photovoltaïques en raison de leurs propriétés électriques et optiques favorables. Cu_2O est un semi-conducteur ayant un intervalle de bande de 1.8-2.6 eV et une structure cristalline cubique. D'autre part CuO est un semi-conducteur de type p ayant un intervalle de bande de 1.2-2 eV et une structure cristalline monoclinique. Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré des couches minces d'oxyde de cuivre pure par plusieurs techniques telles que: la pulvérisation cathodique, l'électrodéposition, le sol gel dip-coating et spray pyrolyse et on étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que: cellules solaires ,détecteurs de gaz .L'objectif de ce travail de mémoire est de maîtriser la synthèse des films d'oxyde de cuivre par la technique spray pyrolyse et d'étudier l'effet de concentration de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films, afin d'optimiser ce paramètre, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité optique, structurale et électrique. En plus d'une introduction générale sur le sujet, le manuscrit se compose de trois chapitres: *Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique sur les propriétés structural, optique et électrique des oxydes transparents conducteurs (OTC) et particulièrement sur les couches minces de CuO avec quelques applications. *Le deuxième chapitre expose les techniques expérimentales .

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'analyser la structure cristalline. La microscopie à force atomique (AFM) donne accès à la topographie de surface à l'échelle nanométrique. La spectroscopie de photoluminescence (PL) et la spectroscopie infrarouge (FTIR) permettent d'étudier les propriétés optiques et vibratoires du matériau. Les propriétés électriques , sont explorées à l'aide de mesures par la méthode à quatre pointes et l'effet Hall, fournissant des informations clés sur la conductivité, la mobilité des porteurs et leur concentration. Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche expérimentale visant à étudier l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des films minces de CuO , notamment en faisant varier la concentration des solutions précurseurs. Il vise à établir des corrélations entre les paramètres de dépôt et les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches obtenues, afin de proposer des voies d'optimisation adaptées à chaque application ciblée. Ce mémoire ambitionne ainsi de contribuer au développement de matériaux innovants, tout en valorisant une approche accessible et reproductible pour la fabrication de films minces performants. * Le dernier chapitre, présente d'une part la description de différentes étapes d'élaboration des films minces de CuO par notre système (spray pyrolyse). D'autre part il est

Introduction Général

consacré à la discussion et l'interprétation de résultats obtenus à travers les caractérisations structurale, optique et électrique faite sur nos films. Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale dans la quelle nous notons tous les résultats significatifs que nous avons obtenus au cours du travail.



Chapitre I : **Généralité sur le CuO**

I. introduction :

L'essor des technologies optoélectroniques, photovoltaïques et catalytiques repose en grande partie sur le développement de matériaux performants, économiques et facilement intégrables dans des dispositifs à grande échelle. Parmi ces matériaux, les couches minces d'oxydes métalliques suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques, combinant transparence optique et conductivité électrique. Ce chapitre est consacré à l'étude générale de l'oxyde de cuivre (CuO), un oxyde métallique prometteur appartenant à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO pour Transparent Conductive Oxides). Nous commencerons par justifier le choix des couches minces comme forme privilégiée pour de nombreuses applications technologiques, notamment en raison de leur faible coût, de leur compatibilité avec divers substrats, et de leur capacité à être intégrées dans des dispositifs miniaturisés. Nous présenterons ensuite les applications des couches minces, en mettant en avant le rôle crucial qu'elles jouent dans les cellules solaires, les capteurs, et d'autres composants électroniques. Une attention particulière sera portée aux oxydes métalliques conducteurs, notamment aux TCO, en introduisant leur historique, leur structure, ainsi que les mécanismes fondamentaux de leur conductivité électrique et de leurs propriétés optiques, comme l'absorption fondamentale et l'absorption des porteurs libres (modèle de Drude). Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur le CuO, en décrivant ses propriétés structurales, électriques et optiques. Ce matériau présente en effet de nombreuses propriétés physico-chimiques avantageuses, telles qu'un large gap indirect, une bonne stabilité chimique, une abondance naturelle, et une facilité de synthèse. Ces caractéristiques en font un candidat de choix pour diverses applications, notamment dans les cellules solaires, les matériaux d'électrodes pour micros batteries au lithium, ainsi qu'en catalyse.

I.1. Pourquoi le choix des couches minces ?

Une couche mince est un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques 'nm' à quelques ' μm '. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques très souvent un tel petit nombre de couche atomique possède des propriétés très différentes par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise de même pour la conductivité [1].

Leurs avantages sont :

Utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques [2].
Minimisation des matériaux toxiques puisque la quantité est limitée [2].

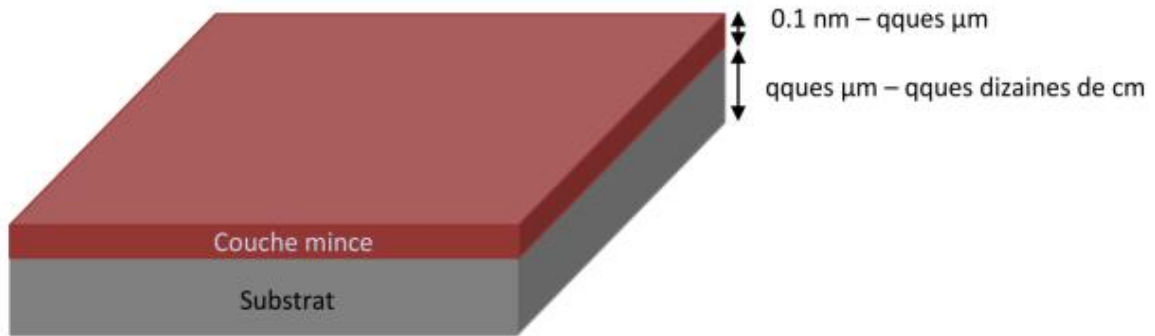


Figure I.1 : Couche mince.

1.2 Application des couches minces

Les de nombreuses propriétés des couches minces ouvertes feuilles la porte ouvrent la porte à de nombreux domaines d'application et de fonctions. À de nombreux domaines d'application et fonctions [3].

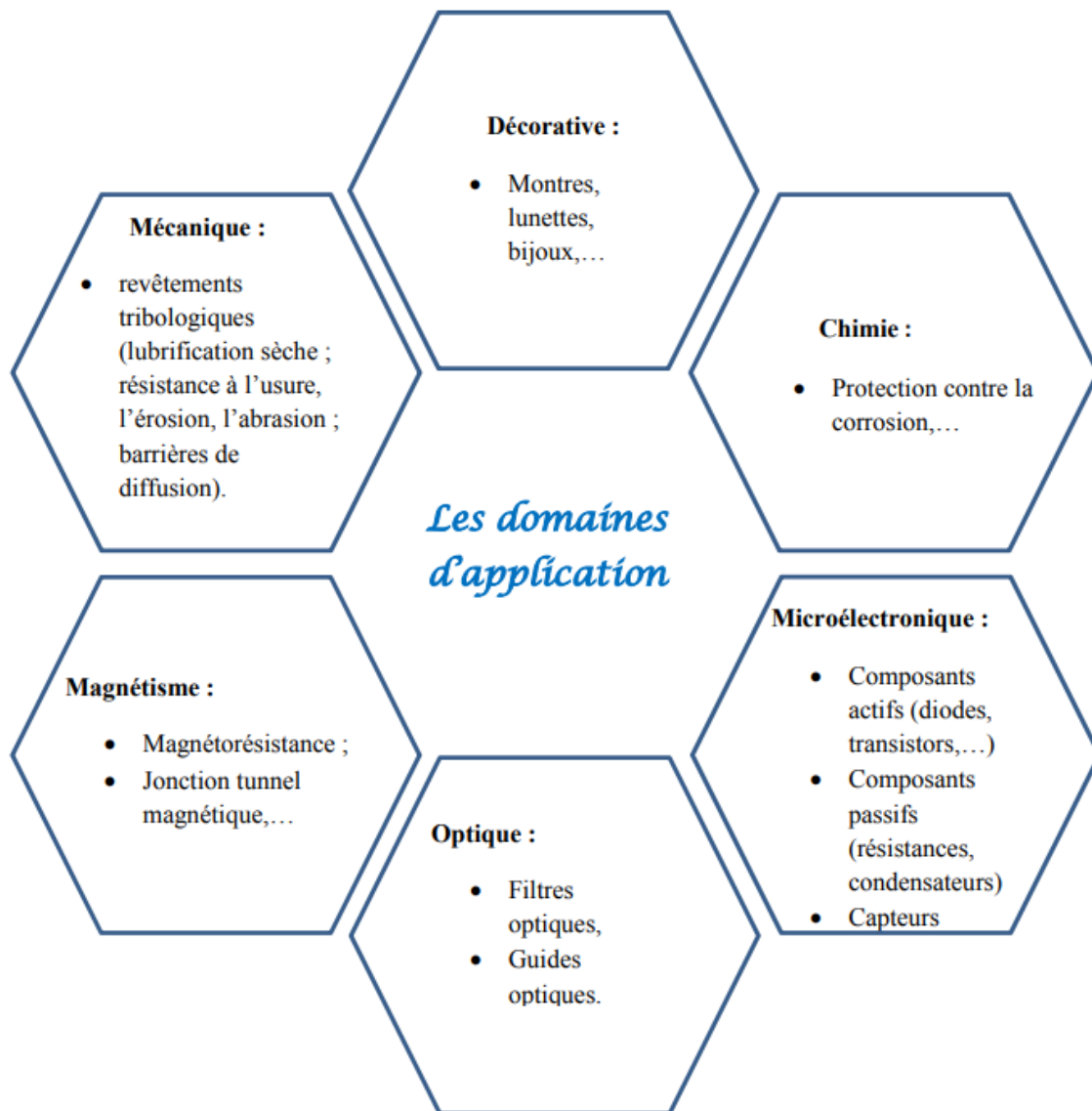


Figure I.2. Schéma Montrant Les Domaines D'applications Des Couches Minces.

I.3. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.3.1. Historique :

En 1907, Karl Baedeker a découvert l'oxyde de cadmium CdO, qui pouvait être considéré comme étant le premier oxyde qui semblait transparent et conducteur. Mais du point de vue industriel le premier TCO utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) généralement connu sous le nom d'ITO .Il a été développé dans le début des années 50 ,et restait parmi les matériaux offrant les meilleures performances optiques et électriques, il a été le TCO de choix pendant les 50 dernières années destiné pour des applications exigeant une conductivité et une transparence élevées dans la région visible [4].

La recherche au début des années 80 s'est focalisée sur les couches minces ZnO, les trois oxydes métalliques les plus étudiés depuis les années 70 jusqu'en 2008 sont l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain [5].

Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour incluant des oxydes mixtes. En 1997 Kawazo et al [6] étudié des couches minces de CuAlO_2 se distinguant des autres oxydes semi conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type p).

I.3.2. Les oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [5]. Les oxydes métalliques sont une classe importante de matériaux du point de vu scientifique et technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

Les propriétés physicochimiques des couches minces d'oxyde métallique sont étroitement liées aux processus de préparation et aux conditions de fonctionnement. En effet, il est possible d'obtenir des couches minces ayant une structure amorphe ou cristalline [7]. Le tableau I.1 présente quelques oxydes métalliques, leur bande interdite et leur nature conductrice.

Nom	Position du métal dans le tableau périodique	Bande interdite (eV)	Classification
WO ₃	Groupe 6 (VI) ; métal de transition	2,6 – 3,1	Semi-conducteur (n-type)
MnO ₂	Groupe 7 (VII) ; métal de transition	4,1	Semi-conducteur (n-type)
Mn ₂ O ₃	Groupe 7 (VII) ; métal de transition	2,5	Semi-conducteur (n-type)
Mn ₃ O ₄	Groupe 7 (VII) ; métal de transition	α : 0,26 / γ : 0,58–0,7	Semi-conducteur (n-type)
FeO	Groupe 8 (VIII) ; métal de transition	–	Semi-conducteur (n-type)
Fe ₂ O ₃	Groupe 8 (VIII) ; métal de transition	2,4 – 2,5	Semi-conducteur (n-type)
Fe ₃ O ₄	Groupe 8 (VIII) ; métal de transition	0,1	Métallique
TiO ₂	Groupe 4 (IV) ; métal de transition	α : 3,2 / γ : 2,0	Semi-conducteur (n-type)
RuO ₂	Groupe 8 (VIII) ; métal de transition	2,2	Semi-conducteur (ambipolaire)
Co ₃ O ₄	Groupe 9 (IX) ; métal de transition	1,5	Semi-conducteur (p-type)
Ga ₂ O ₃	Groupe 13 (III) ; métal pauvre	4,7 – 4,9	Semi-conducteur (n-type)
NiO	Groupe 10 (X) ; métal de transition	3,6 – 4,0	Semi-conducteur (p-type)
CuO	Groupe 11 (XI) ; métal de transition	1,2 – 1,8	Semi-conducteur (p-type)
Cu ₂ O	Groupe 11 (XI) ; métal de transition	2,0 – 2,2	Semi-conducteur (p-type)
ZnO	Groupe 12 (II) ; métal pauvre	3,2 – 3,4	Semi-conducteur (n-type)

CdO	Groupe 12 (II) ; métal pauvre	2,2 – 2,4	Semi-conducteur (n-type)
In ₂ O ₃	Groupe 13 (III) ; métal pauvre	2,6 – 2,9	Semi-conducteur (n-type)
SnO ₂	Groupe 14 (IV) ; métal pauvre	3,6 – 4,0	Semi-conducteur (n-type)
Ga ₂ O ₃	Groupe 13 (III) ; métal pauvre	4,7 – 4,9	Semi-conducteur (n-type)

Tableau I.1 : quelques oxydes métalliques, leur position dans le tableau périodique, la bande interdite, nature de conductivité [7].

Auparavant, des recherches ont été consacrées aux oxydes métalliques avant de s'intéresser à leur aspect de couches minces, ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de tungstène (WO₃), l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde de cadmium (CdO). Récemment, plusieurs couches minces d'oxydes métalliques ont émergé tels que l'oxyde de vanadium (V₂O₅), l'oxyde de nickel (NiO₂), l'oxyde de molybdène (MoO₂) et l'oxyde de cuivre (CuO) présentent une combinaison intéressante de propriétés multifonctionnelles optoélectroniques [7].

I.4. Généralités sur les TCO :

I.4.1. Qu'est-ce qu'un TCO ?

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [5]. La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80 %) dans la région du visible et d'une conductivité électrique importante (environ $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), voire plus) n'est possible ni dans un matériau métallique ou isolant ni dans un matériau semi conducteur intrinsèque parfaitement stoechiométrique. Les oxydes conducteurs transparents (TCO) combinent deux propriétés physiques ensemble, une transparence optique élevée et une conductivité électrique élevée. Ces propriétés sont généralement considérées comme s'excluant mutuellement, car les métaux à haute conductivité possèdent une propriété tandis que les isolants sont optiquement transparents, le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des porteurs d'électrons ou de trous libres dans un matériau ayant une

bande interdite d'énergie suffisamment grande (c'est-à-dire 3.1 eV) pour qu'il soit non absorbant ou transparent à la lumière visible [7], et ce par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes). Un bon TCO doit avoir une transmittance très élevée dans la région optique visible et une faible résistivité. Ces deux paramètres sont très importants pour quantifier la qualité d'un TCO, ils dépendent de plusieurs facteurs : l'état morphologique de la structure, les défauts intrinsèques liés aux lacunes d'oxygène ainsi qu'aux interstitiels du métal, et extrinsèques liés au dopage. Les porteurs de charges sont généralement générés en dopant l'isolant avec des dopants appropriés et par des défauts [7]. Les TCOs sont utilisés dans une large gamme d'applications, essentiellement dans l'industrie optoélectronique comme fenêtres à faible émissivité, capteurs optiques, les contacts électriques transparents dans les cellules solaires, les écrans plats, les afficheurs à cristaux liquides et les écrans tactiles [4].

I.4.2. Physique de base des TCO

I.4.2.1. Conductivité électrique :

Les TCO sont des oxydes semi conducteurs à large bande interdite (E_g) avec une conductivité importante, cette conductivité est due soit à la non stœchiométrie principalement par l'introduction d'atomes de métal en excès en position interstitielle ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène, soit par des dopants extrinsèques parce qu'en l'absence de dopage, ces oxydes deviennent de très bons isolants. Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n, l'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stœchiométrique. Certains atomes d'oxygène quittent leur site en laissant derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} , c'est à dire des lacunes d'oxygène apparaissent pendant la croissance de la couche, les lacunes d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction, l'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction, une énergie assez faible permettra alors d'activer ces électrons piégés qui passeront dans la bande de conduction provoquant une ionisation des lacunes c'est la conduction due aux lacunes. Le dopage est un autre moyen permettant de modifier la conductivité de l'oxyde selon le matériau ou le type de dopant le dopage peut être de substitution, de lacunes ou d'implantation interstitielles, dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantation accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p [5]. Il provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons émigrent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction. Dans la littérature, on trouve que l'oxyde de zinc a été dopé avec plusieurs éléments, tels que l'Aluminium (Al), le Gallium (Ga), l'Indium (In), le Bore (B) et le Lithium (Li). Il en est de même pour le dioxyde d'étain (SnO_2), le dopage du ZnO par plusieurs éléments, on notera que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV).

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence[4]. la conductivité de type p a été découverte pour la première fois par **Aoki et al [8]**. Les recherches sur les TCO de type p qui ont réussi sont ceux à structure appelé en anglais « delafossite » comme celle du CuAlO_2 trouvée par **H. Hosono et al[9]**. Les principaux matériaux de type n sont listés, avec leur conductivité et leur transmission dans le **tableau I.2**.

Matériau	Épaisseur (nm)	σ (S/cm)	T(%)
ITO	300	11000	92
ZnO : Al	500	5000	85
ZnO : Al	200	8000	90
ZnO : Ga	600	4000	90
SnO ₂ : F	400	2000	87
CdO : Ga	300	110	80
TiO ₂ : Nb	250	200	75
Zn ₂ In ₂ O ₃	400	3500	85
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	500	5000	80
CdIn ₂ O ₄	380	500	80
Cd ₂ SnO ₄	200	5000	90

Tableau I.2 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible. [2]

Les matériaux fondamentaux de type p aussi notés, avec leur conductivité et leur transmission dans le **tableau I.3**.

Composé	σ (S/cm)	Eg(ev)
CuAlO_2	1	3.5
CuBO_2	1.65	4.5
CuCrO_2 :Mg	220	3.1
CuGaO_2	6.3×10^{-2}	3.6
CuInO_2 :Ga	2.8×10^{-3}	3.9
CuScO_2	30	3.3
CuYO_2 :Ga	1	3.5
AgCoO_2	0.2	4.15
SrCu_2O_2	3.9×10^{-3}	3.3
SrCu_2O_2 :K	4.8×10^{-2}	3.25
LaCuOS	0.66	2.8
LaCuOSe	24	3.1
BaCu_2S_2	17	2.3
ZnRh_2O_4	0.7	2.1
$\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$:Na	0.12	2.7

Tableau I.3 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques [2].

La conductivité électrique des couches minces de TCO de type n dépend de la densité électronique des électrons dans la bande de conduction et de leur mobilité, la conductivité électrique des TCO de type p dépend de la densité des trous dans la bande de valence et de leur mobilité :

$$\sigma = q n \mu_n \quad \text{pour les électrons}$$

$$\sigma = q p \mu_p \quad \text{pour les trous}$$

Où μ_n , μ_p sont respectivement la mobilité électronique et la mobilité des trous, n et p sont la densité de l'électron et du trou respectivement, q est la charge d'électron.

I.4.2.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau. Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre, plusieurs phénomènes se produisent. Certains du rayonnement lumineux peut être transmis à travers le milieu, certains seront absorbés, et certains seront réfléchis à l'interface sur la surface. De plus **L'intensité I_{0I_0I0} du faisceau incident à la surface des couches minces doit être égale à la somme des intensités des faisceaux transmis, absorbés et réfléchis, ce qui peut s'écrire:**

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad I_0 = I_T + I_A + I_R$$

Une autre forme de cette équation est :

$$T + A + R = 1 \quad T + A + R = 1$$

où $T = \frac{I_T}{I_0}$, $A = \frac{I_A}{I_0}$, et $R = \frac{I_R}{I_0}$, représentant respectivement la transmittance, l'absorptivité et la réflectivité [7].

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs, lorsqu'on applique la théorie de dispersion au traitement d'un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres, si seule la première contribution prédomine, le matériau est un diélectrique, à l'opposé dans le second cas le matériau est un métal. Pour les semi conducteurs, les deux contributions sont importantes, la première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible, le deuxième repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction [10].

I.4.2.2.1 Absorption fondamentale :

A faible longueur d'onde l'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions interbandes des électrons, transitions dites fondamentales [11]. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction [5]. En utilisant la théorie de perturbations.

I.4.2.2.2 Absorption des porteurs libres (modèle de drude)

A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchi par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude. Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident.

I . 5 . Les types de matériaux :

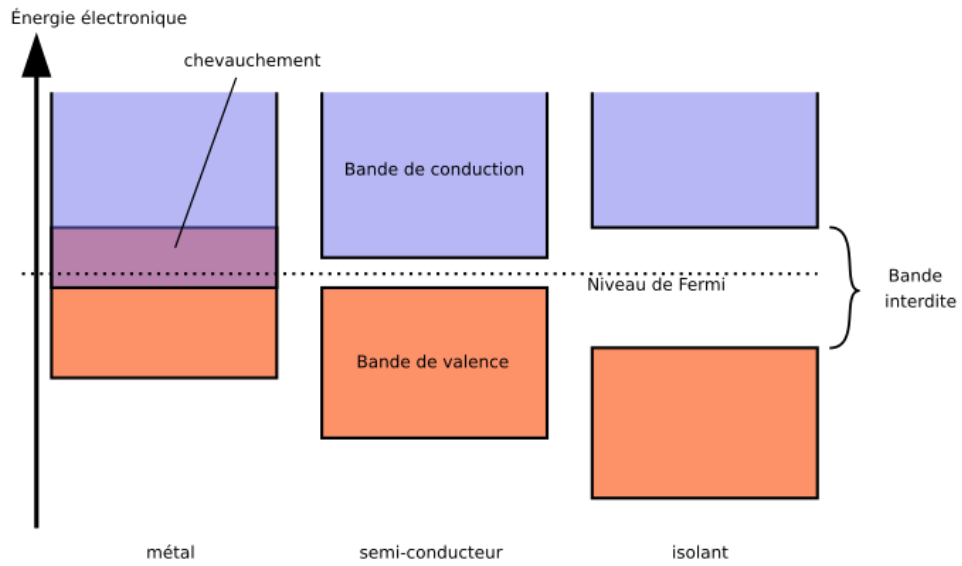


Figure I.3 : Diagramme énergétique en bandes de trois types de matériaux

Type de matériau	Conductivité (S/m)	Exemples
Conducteurs	$\sim 10^7$	Cu, Ag, Al
Semi-conducteurs	$\sim 10^{-4}$ à 10^3	Si, Ge, CuO
Isolants	$< 10^{-10}$	Verre, céramique, plastiques

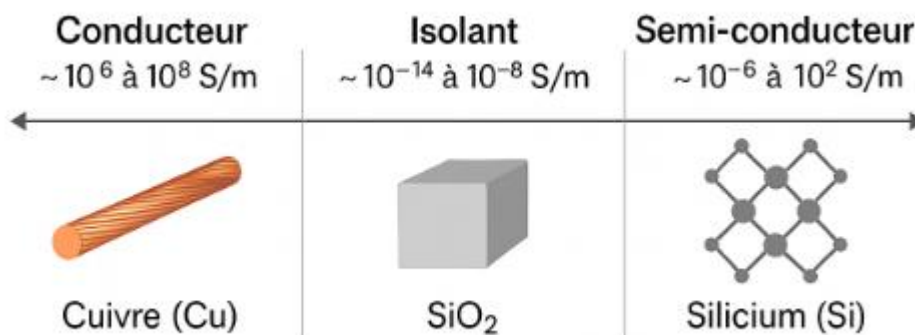


Figure I.4 : les types des matériaux

I.6. Propriété de CuO :

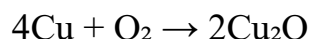
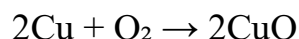
Le cuivre présente deux états d'oxydation principaux, à savoir +1 et +2, et dans des conditions particulières, certains composés trivalents de cuivre ont été observés. Toutefois, il a été démontré que l'état de valence +3 du cuivre ne subsiste généralement pas plus de quelques secondes. Ainsi, les deux formes stables de l'oxyde de cuivre sont l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). En revanche, ce sont principalement les couches minces de CuO et de Cu_2O qui sont considérées comme des semi-conducteurs de type p. Ces matériaux présentent une série de propriétés remarquables, qui ont suscité un intérêt considérable dans les recherches, notamment en raison de leur caractère non toxique, de leur faible coût, de leur abondance dans la nature et de leur faible impact environnemental.

L'oxyde de cuivre (CuO) est un composé inorganique formé de cuivre et d'oxygène, dans lequel le cuivre est présent à l'état d'oxydation +2 (Cu^{2+}). [12]

Ce matériau de couleur noire se rencontre naturellement sous la forme minérale de la ténorite. Grâce à sa structure cristalline de type monoclinique et à ses propriétés semi-conductrices, le CuO suscite un intérêt croissant dans divers domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et les capteurs de gaz.

Le CuO , également appelé oxyde de cuivre(II), est un semi-conducteur de type p, possédant une bande interdite relativement étroite, de l'ordre de $\sim 1,2$ eV. Il présente des propriétés électriques intéressantes, ce qui en fait un candidat prometteur pour diverses applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. Cette section s'intéresse plus particulièrement à ses propriétés électriques, notamment la conductivité, la résistance, le comportement thermoélectrique et l'effet Hall.

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu de manière simple en chauffant l'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou du cuivre métallique dans une atmosphère ambiante, à des températures comprises entre 1000 et 1100 °C. Cette réaction thermique conduit à la formation de CuO , selon les équations suivantes [13] :



Conductivité et Résistance :

Le CuO est un semi-conducteur avec une faible conductivité électrique à température ambiante. Cette conductivité peut être modifiée par dopage et température. Sa résistance diminue à haute température, ce qui est typique pour les matériaux semi-conducteurs

I. 6.1 structure cristalline :

L'oxyde de cuivre (CuO) se cristallise dans une structure monoclinique, appartenant au groupe d'espace $C2/c$ (n° 15), avec une cellule unitaire contenant quatre unités de formule. Cette configuration cristallographique confère au CuO une forte anisotropie dans ses propriétés physiques et électroniques(14). Dans cette structure, chaque ion cuivre (Cu^{2+}) est coordonné à quatre ions oxygène (O^{2-}) dans une géométrie quadrangulaire légèrement déformée, qui peut être interprétée comme une distorsion de la structure tétraédrique idéale

Les distances Cu–O dans le réseau cristallin varient selon les directions cristallographiques, ce qui se traduit par une anisotropie des propriétés optiques et électroniques du matériau. Ce phénomène est particulièrement significatif dans les matériaux nanostructurés, où la taille et la forme des cristaux peuvent influencer les transitions électroniques, ainsi que les caractéristiques de conduction .En outre, les propriétés semi-conductrices du CuO sont directement influencées par la structure cristalline, notamment en ce qui concerne sa capacité à absorber la lumière dans le spectre visible et à conduire l'électricité.

Le CuO est distinct de l'oxyde de cuivre(I) (Cu_2O), qui cristallise dans une structure cubique. Cette différence structurale entraîne des propriétés électroniques et optiques bien distinctes, malgré la similitude de leur composition chimique. L'étude de la structure cristalline du CuO est donc essentielle pour comprendre les mécanismes sous-jacents à ses comportements semi-conducteurs et à ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques et de stockage d'énergie .

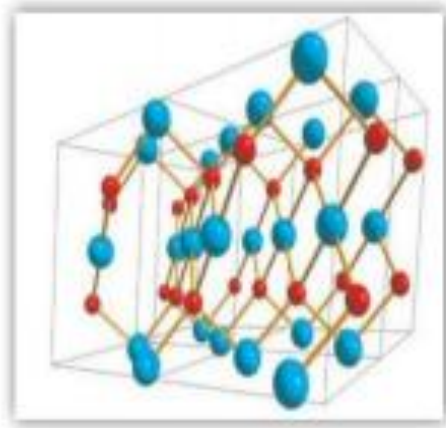


Figure I.5 : Structure cristalline de CuO (quatre cellules unitaires) [15]

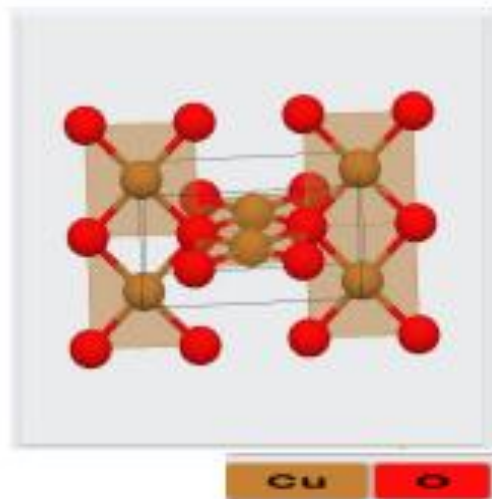


Figure I.6 : Structure cristalline de CuO (une cellule unitaire) [16].

I . 6.2 Propriété électrique ;

L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau semi-conducteur de type p, ce qui signifie que la conduction électrique dans ce matériau est principalement assurée par des trous dans la bande de valence, plutôt que par des électrons dans la bande de conduction[17]. Cette caractéristique découle de la présence d'ions Cu^{2+} , qui introduisent des lacunes dans la structure électronique du CuO. Ces lacunes jouent un rôle crucial dans la conduction électrique et confèrent au CuO ses propriétés semi-conductrices particulières

Le CuO présente une bande interdite relativement large, dont la largeur varie généralement entre 1,2 eV et 1,9 eV [18], en fonction des conditions expérimentales et des méthodes de synthèse. Cette bande interdite modérée permet au matériau de fonctionner à température ambiante tout en étant relativement sensible aux changements de température et de dopage. En effet, la conductivité du CuO augmente à haute température, un comportement typique des matériaux semi-conducteurs, où les porteurs de charge deviennent plus mobiles sous l'effet thermique

Le dopage du CuO avec des éléments tels que le lithium (Li), le zinc (Zn) ou le fer (Fe) peut modifier ses propriétés électriques, en ajustant la concentration de porteurs de charge ou en modifiant la structure de la bande de valence. Ce processus permet d'optimiser la conductivité et d'améliorer les performances du CuO dans des applications telles que les cellules solaires, les transistors et les capteurs électroniques [19].

Une autre caractéristique importante du CuO est l'effet Hall, qui est utilisé pour déterminer la densité et la mobilité des porteurs de charge dans ce matériau. L'effet Hall permet également de confirmer le caractère de semi-conducteur de type p du CuO, en mesurant la direction du courant induit dans un champ magnétique appliqué perpendiculairement au flux de courant. Ces mesures sont essentielles pour comprendre le comportement électronique du CuO dans des dispositifs électroniques avancés.

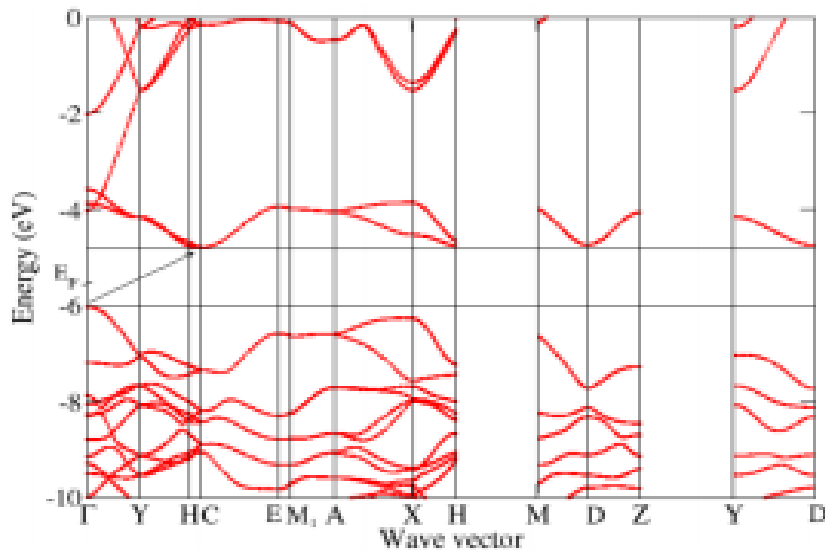


Figure I.7 : Structure de bande électronique et la densité des états de CuO calculés par la DFT (logiciel Siesta)

I.6.3 Propriété optique

Les propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO) sont particulièrement intéressantes en raison de sa capacité à interagir avec la lumière dans le spectre visible et dans l'ultraviolet proche. En tant que matériau semi-conducteur, le CuO présente une bande interdite (gap) qui lui permet d'absorber une partie de la lumière incidente, tout en offrant un certain degré de transmission dans le domaine de l'infrarouge proche. Sa couleur noire est directement liée à cette forte capacité d'absorption dans le domaine visible [20].

Le CuO possède un coefficient d'absorption élevé, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications telles que la photocatalyse et les dispositifs photovoltaïques. Cette absorption se situe principalement dans la région visible et proche de l'ultraviolet, ce qui est idéal pour l'utilisation de CuO dans des systèmes où la lumière doit être efficacement captée ou convertie en énergie électrique.

En ce qui concerne ses propriétés de transmission, le CuO montre une forte absorption dans la région visible, mais peut également présenter une faible transparence dans le proche infrarouge. La spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de photoluminescence ont montré que les transitions électroniques dans le CuO sont en grande partie responsables de son comportement optique. Ces transitions, qui se produisent entre la bande de valence et la bande de conduction, déterminent en grande partie l'efficacité du matériau dans les cellules solaires et les détecteurs de lumière.

Le CuO peut également présenter une photoluminescence (PL) dans la région de l'infrarouge proche, ce qui en fait un matériau prometteur pour des applications dans les systèmes

optoélectroniques. Les caractéristiques de PL sont influencées par la taille des particules, l'orientation cristalline, ainsi que la densité des défauts dans la structure cristalline. Les nanostructures de CuO, telles que les nanoparticules, les nanofils et les films minces, montrent souvent des propriétés optiques améliorées, comme une meilleure absorption lumineuse et des spectres de PL modifiés

I.7. Le choix de CuO :

Le choix de l'oxyde de cuivre (CuO) pour diverses applications, notamment dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, et de la catalyse, repose sur plusieurs de ses caractéristiques uniques et sur ses propriétés exceptionnelles par rapport à d'autres matériaux similaires. Son intérêt croissant peut être attribué à une combinaison de facteurs, tels que sa **disponibilité**, son **coût relativement bas**, et ses **propriétés électriques et optiques** avantageuses.

I.7.1 Propriétés physiques et chimiques avantageuses

Le CuO est un matériau stable, facilement disponible, et relativement peu coûteux par rapport à d'autres semi-conducteurs couramment utilisés, tels que le silicium ou les oxydes complexes. Sa structure cristalline monoclinique et ses propriétés de semi-conducteur de type **p** sont des facteurs déterminants pour son intégration dans des dispositifs électroniques. Le CuO possède également une large **bande interdite** (gap) d'environ **1,2 eV**, qui est particulièrement bénéfique pour les applications dans des **capteurs de gaz**, des **dispositifs photovoltaïques** et des **cellules solaires**

En outre, les propriétés **thermoélectriques** du CuO, combinées à sa capacité à absorber une large gamme de longueurs d'onde de la lumière, le rendent idéal pour des applications de **conversion énergétique**, telles que les dispositifs de génération d'énergie à partir de chaleur. La possibilité de modifier ses propriétés par **dopage** et par **contrôle de la morphologie** (telles que la taille des cristaux ou la formation de films minces) permet également d'adapter CuO à des besoins spécifiques dans des applications de haute technologie.

I.7.2 Applications dans les dispositifs optoélectroniques

Le CuO se distingue par ses **propriétés optiques uniques**, notamment son **absorption** efficace dans le domaine visible et l'ultraviolet, ce qui en fait un candidat intéressant pour des applications telles que les **capteurs optiques**, les **diodes électroluminescentes (LED)**, et les **dispositifs de stockage de lumière**. Grâce à son faible coût de fabrication et à ses propriétés optiques favorables, il est particulièrement adapté pour des dispositifs nécessitant une **absorption élevée** et une **réponse rapide** à des stimuli lumineux.

De plus, la capacité du CuO à fonctionner efficacement en tant que **semi-conducteur à base de cuivre** dans des dispositifs optoélectroniques, ainsi que sa stabilité sous irradiation, en font

un matériau très recherché dans les technologies de l'information et de la communication, notamment dans les **transistors**, les **capteurs photoniques**, et les **écrans flexibles**.

I.7.3 Application dans la catalyse

Le CuO est également un excellent catalyseur pour une variété de réactions chimiques, en particulier dans le cadre des réactions d'**oxydation** et de réduction. En raison de sa capacité à fournir des sites catalytiques actifs et de sa stabilité thermique, il est utilisé dans des applications de **catalyse hétérogène** et dans des dispositifs de **conversion chimique de l'énergie**. Par exemple, CuO est utilisé dans des systèmes de **catalyseurs pour le traitement des gaz polluants**, en particulier dans les **réactions de dénitrification** et dans les processus industriels nécessitant la réduction de composés organiques (Yu et al., 2018).

I.7.4 Facilité de synthèse et d'intégration

La **synthèse du CuO** est relativement simple et peut être réalisée par des méthodes à faible coût, telles que la **pyrolyse**, la **synthèse hydrothermale**, et la **déposition chimique en phase vapeur**. Cette facilité de fabrication permet une production à grande échelle pour des applications industrielles, tout en réduisant les coûts de fabrication comparés à des matériaux semi-conducteurs plus complexes. Le CuO peut être intégré dans des **films minces**, des **nanstructures** ou des **nanoparticules**, ce qui permet de répondre à des besoins spécifiques en termes de géométrie et de taille des dispositifs.

I.8 Application de CuO

De nos jours, l'oxyde de Cuivre II est utilisé dans un certain nombre de domaines d'activité, pour des applications très variées. Par exemple, les applications suivantes peuvent être citées :

I.8.1 Cellules solaires

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV [21-22], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [23-24].

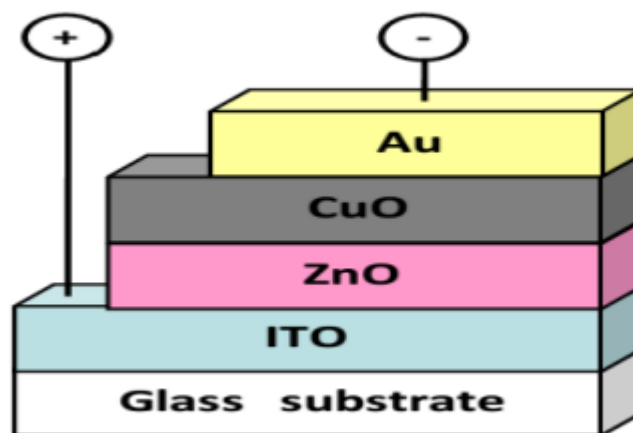


Figure I.8 : coupe transversale de cellules solaires en couches minces verre / ITO / ZnO / CuO.

I.8.2 Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_v \text{theo}(\text{CuO}) = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li . Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion.

I.8.3 Application en catalyse

Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisés dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause de sa surface spécifique [25]. Les nanostructures de CuO sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pour la substitution de catalyseurs à base de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, la non toxicité, un faible coût et la disponibilité [26].

I.9 Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble des couches minces à base d'oxydes métalliques conducteurs, avec un accent particulier sur l'oxyde de cuivre (CuO). Nous avons d'abord justifié le recours aux couches minces, largement utilisées dans les technologies modernes pour leurs propriétés structurales, électriques et optiques ajustables, ainsi que pour leur compatibilité avec les procédés de fabrication à grande échelle. Nous avons ensuite abordé les oxydes transparents conducteurs (TCO), en expliquant leur nature, leurs mécanismes de conduction, ainsi que leurs propriétés optiques selon le modèle de Drude. Une classification des matériaux selon leur nature chimique a permis de situer les TCO, et plus spécifiquement le CuO, parmi les matériaux

céramiques d'intérêt. Enfin, nous avons mis en lumière les propriétés intrinsèques du CuO : structure cristalline monoclinique, conductivité de type p, absorption optique dans le visible, et facilité de dépôt sous forme de couches minces. Ces propriétés, combinées à sa non-toxicité et à son abondance, font du CuO un matériau de choix pour des applications variées, notamment en optoélectronique, en catalyse et dans les dispositifs de stockage d'énergie comme les micros batteries au lithium.



Chapitre 2 :
Les techniques expérimentales

II . Introduction :

Les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques qui les rendent particulièrement adaptées à de nombreuses applications technologiques, notamment dans les domaines photovoltaïque, catalytique et électronique. La maîtrise de ces propriétés repose essentiellement sur deux étapes clés : la synthèse et la caractérisation des films minces.

Le choix judicieux des méthodes de dépôt et des techniques d'analyse joue un rôle déterminant dans la qualité finale des couches obtenues. Parmi les techniques de synthèse les plus utilisées, on retrouve l'électrodéposition, le spin coating, le procédé sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation ainsi que l'évaporation sous vide. Ces méthodes offrent chacune des avantages spécifiques en termes de contrôle de l'épaisseur, de la composition chimique et de la morphologie des films.

Pour évaluer les propriétés des couches minces de CuO, différentes techniques de caractérisation sont mises en œuvre, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces outils permettent d'analyser la structure cristalline, la composition chimique, la morphologie de surface ainsi que les propriétés optiques des films. Ainsi, la synergie entre les techniques de synthèse et de caractérisation constitue un levier fondamental pour l'optimisation des performances des couches minces de CuO et pour leur intégration efficace dans les dispositifs technologiques actuels.

II .1. Techniques de dépôt des couches minces ;

Le dépôt de couches minces est une étape fondamentale dans la fabrication de nombreux dispositifs microélectroniques, optoélectroniques et photoniques. Il regroupe un ensemble de méthodes permettant de former, sur un substrat, des films très fins dont l'épaisseur varie généralement de quelques nanomètres à quelques micromètres. Ces techniques se divisent principalement en trois grandes catégories : **physiques**, **chimiques** et **en solution**, chacune présentant des principes de fonctionnement, des avantages et des domaines d'application spécifiques [27].

II .1.1 Méthodes physiques

Ces techniques impliquent le dépôt de matériaux par des procédés purement physiques, souvent sous vide, permettant un contrôle précis de l'épaisseur et de la pureté des films. Parmi les méthodes physiques courantes :

- **Évaporation sous vide** : vaporisation du matériau source par chauffage (effet Joule, induction, faisceau d'électrons) puis condensation sur le substrat.
- **Pulvérisation cathodique (sputtering)** : bombardement ionique d'une cible solide, éjectant des atomes qui se déposent sur le substrat.

- **Épitaxie** : croissance cristalline couche par couche sur un substrat cristallin, utilisée pour des films très fins et de haute qualité (ex. MBE). Ces méthodes sont souvent privilégiées en recherche pour leur précision et la qualité des films obtenus.

II .1.2 Méthodes chimiques

Ces procédés utilisent des réactions chimiques pour former la couche mince, souvent à partir de précurseurs en phase liquide ou gazeuse. Elles sont généralement plus rapides et adaptées à la production industrielle. Parmi elles :

- **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)** : réaction chimique de précurseurs gazeux à la surface du substrat chauffé, formant un film solide.
- **Électrodéposition** : dépôt électrochimique d'un matériau à partir d'une solution ionique.
- **Sol-Gel** : dépôt à partir d'une solution colloïdale transformée en gel puis en film solide par traitement thermique.
- **Pulvérisation chimique "spray pyrolysis"** : pulvérisation d'une solution précurseur sur un substrat chauffé, où la décomposition thermique forme le film.

II .1.2.1 Étapes générales de préparation

1. **Préparation du substrat** : nettoyage et parfois traitement de surface pour améliorer l'adhérence.
2. **Choix et préparation de la source** : solide, liquide ou gaz selon la méthode.
3. **Dépôt** : formation du film mince par condensation, réaction ou électrodéposition.
4. **Traitement post-dépôt** : séchage, recuit thermique ou traitement chimique pour améliorer la cristallinité, la densité et les propriétés du film.

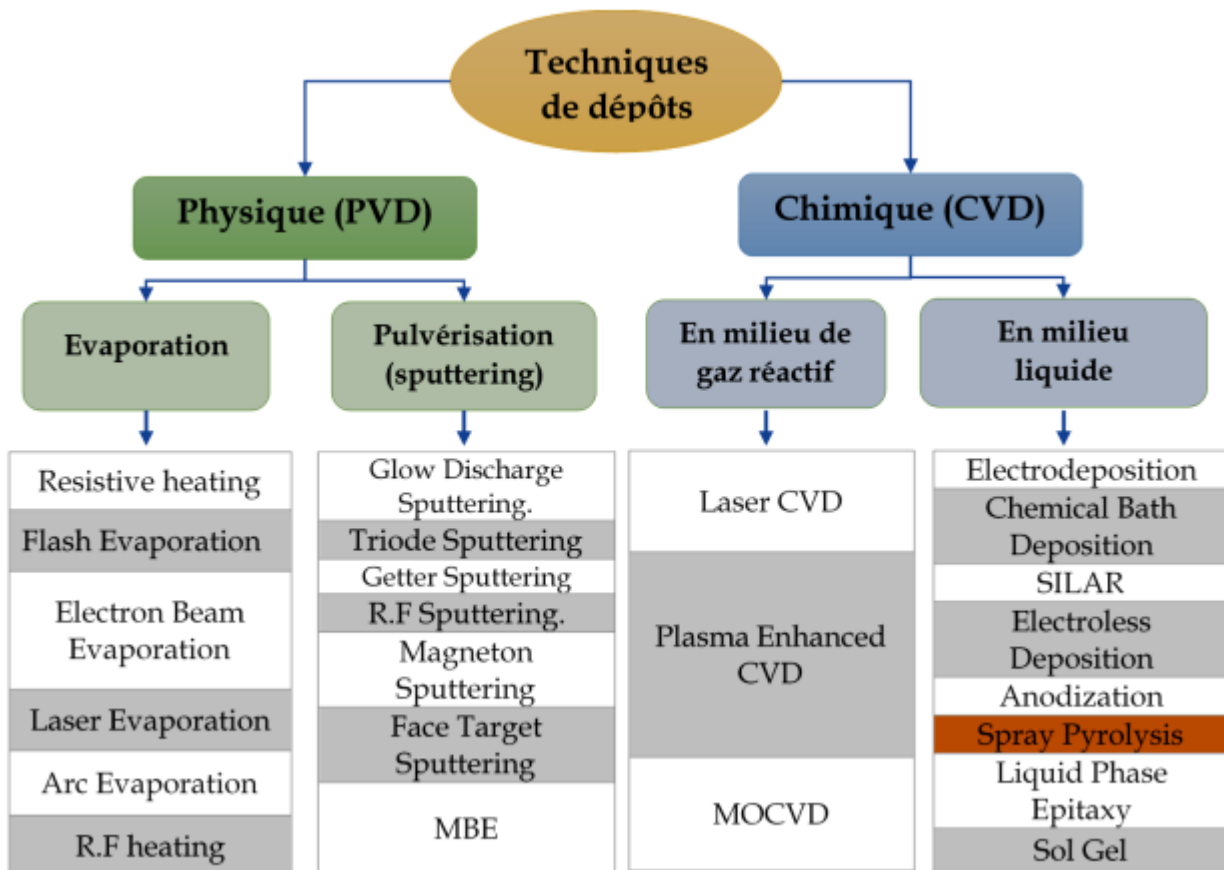


Figure II. 1: Classification générale des techniques de dépôt de couches minces. Abréviations : Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Radio Frequency (RF), Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), Molecular Beam Epitaxy (MBE).

II .3 Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

PVD est un terme utilisé pour les processus de dépôt de couches minces qui nécessitent la condensation du matériau solide vaporisé au-dessus de la surface du matériau solide dans des conditions de vide partiel [29]. PVD est un processus de dépôt atomistique dans lequel il y a une décharge physique d'atomes ou de molécules suivie par une condensation et une nucléation de ces atomes sur un substrat à travers un environnement gazeux ou plasma sous vide ou basse pression. Le plasma ou les ions sont généralement les constituants de la phase vapeur. Parfois, le gaz réactif peut être introduit dans la vapeur pendant le processus de dépôt et c'est ce qu'on appelle le dépôt réactif. Les atomes ou molécules sont transportés sous forme de vapeur via un environnement gazeux ou plasma jusqu'à la surface du substrat pour que la condensation se produise. Généralement, les procédés PVD sont utilisés pour déposer des couches minces d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres et un de nanomètres. Ils peuvent également être appliqués pour le revêtement de dépôt multicouche, les dépôts de

composition graduée, les dépôts très épais, la structure autoportante et sous forme hybride avec d'autres techniques de dépôt [30]. Chaque processus PVD peut être attribué à trois étapes de base auxquelles la plupart des utilisateurs de cette méthode adhèrent [31].

1. Création d'espèces en phase vapeur (conversion de matériaux à déposer d'un état solide à une phase vapeur par évaporation, pulvérisation cathodique ou bombardement ionique)
2. Transport des atomes ou molécules de la source au substrat.
3. Croissance du film sur substrat (l'atome ou la molécule transporté commencera à nucléer autour du substrat et à se développer par un certain nombre de processus. La plupart des principales techniques PVD sont illustrées dans le diagramme schématique de la figure II.1, comme par exemple : la pulvérisation par radiofréquence (RF), au magnétron, épitaxie par jet moléculaire et l'évaporation par laser ou chauffage en radiofréquence.

II.3.1 Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont des procédés où des précurseurs gazeux réagissent chimiquement à la surface d'un substrat pour former un film mince. Ces techniques sont particulièrement utilisées pour la fabrication de couches minces avec des propriétés spécifiques telles que la conductivité, la transparence optique, ou la résistance à la chaleur [32]. Le **CVD** permet de réaliser des films d'une grande qualité avec une couverture uniforme, même sur des substrats complexes ou à géométrie irrégulière. Les procédés CVD peuvent être adaptés pour une large gamme de matériaux, tels que les oxydes, nitrures, carbures et métaux.

II .3.2 Principe du CVD

Dans un système CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs gaz précurseurs qui se décomposent ou réagissent chimiquement à sa surface, déposant ainsi le matériau désiré. Les sous-produits gazeux sont évacués en continu par un flux de gaz. La température du substrat, la pression, la composition des gaz et le temps de dépôt sont des paramètres clés qui influencent la qualité et les propriétés du film [33].

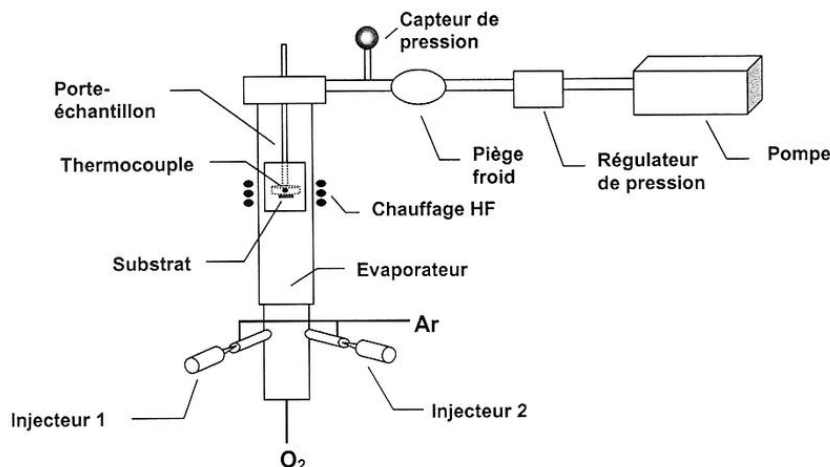


Figure II.2 : Schéma d'un réacteur CVD [Rosina, 2002]

II.4 La technique Sol-gel :

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux. On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique [34].

II.4.1 Le précurseur

Est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (al oxyde de formule $M(OR)^n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

→ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

→ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [34]. La voie aqueuse permet l'obtention de gels constitués de particules appelé hydrogel dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la

nature chimique correspond à un oxyde hydraté : $\text{MO}_x, n\text{H}_2\text{O}$ (oxy-hydroxydes et hydroxydes sont inclus dans cette appellation). La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « Gel »

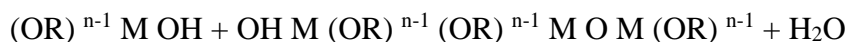
II.4.2 synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » • Réaction d'hydrolyse



II.4.3 formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. • Réactions de Condensation-polymérisation



L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

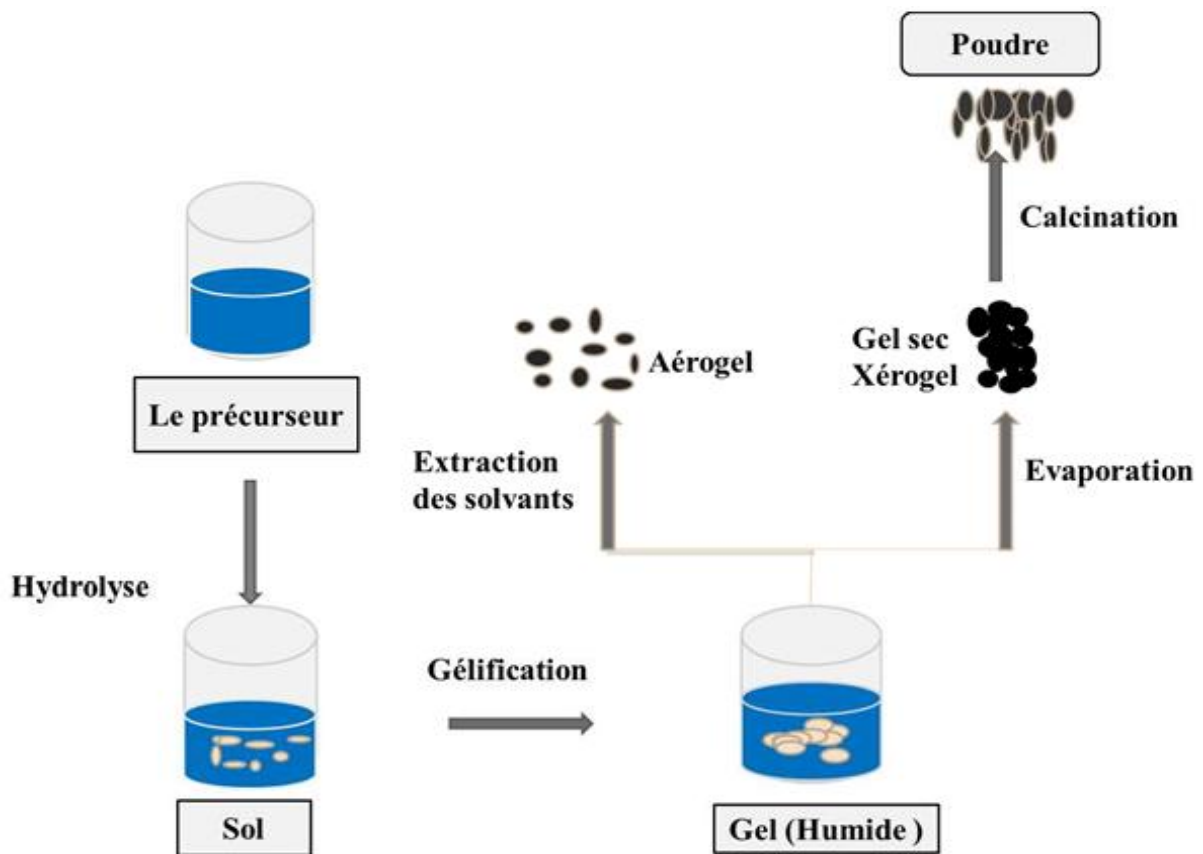


Figure II.3: Principe de « Sol-Gel » [35,36].

II.4.4 et inconvénients de la technique sol-gel

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- } Grande pureté du produit.
- } Basse température du procédé.
- } Faible investissement en capital.
- } Grande maîtrise du dopage.

II.4.5 Les inconvénients de la technique sol-gel

- } Prix des précurseurs organométalliques.
- } Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- } Temps de procédé souvent long.
- } Retrait / fissuration lors du séchage.

II.5 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"

La **pulvérisation chimique par spray** (ou **spray pyrolyse**) est une méthode de dépôt en phase vapeur qui utilise la vaporisation de précurseurs liquides sous forme de fines gouttelettes. Ces gouttelettes sont ensuite pulvérisées sur un substrat chauffé, où elles réagissent et se déposent sous forme de film mince. C'est une technique largement utilisée pour déposer des couches minces de matériaux divers, notamment des oxydes métalliques, des films conducteurs, des films diélectriques et des matériaux à base de carbure ou de nitrure.

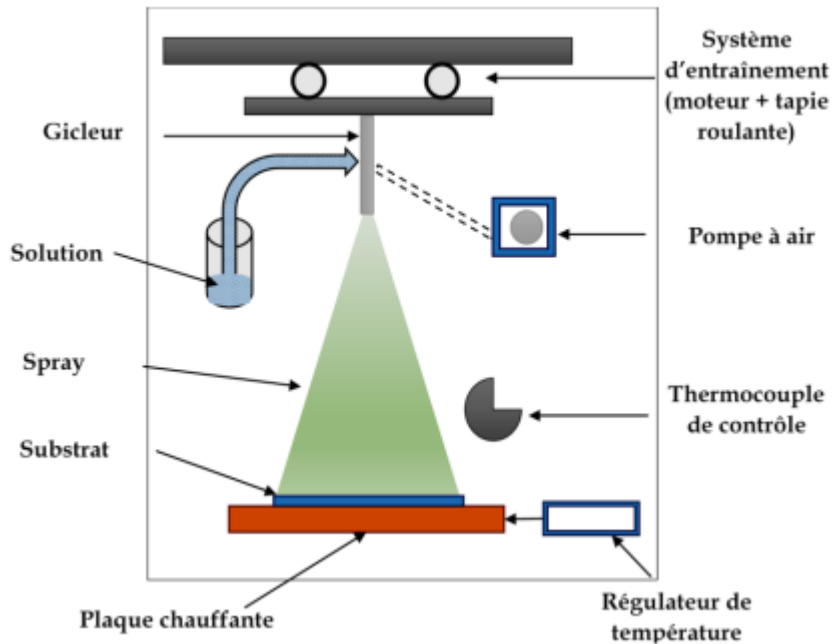


Figure II. 4 : Schéma de principe de la méthode « spray ».



Figure II.5 : méthode de spray pyrolyse (pistolet)

II. 5.1 Équipement de la Technique

L'équipement utilisé dans la pulvérisation chimique (spray) comprend plusieurs composants principaux :

- **Réservoir de solution** : Contient la solution précurseur, généralement sous forme liquide, composée de précurseurs dissous dans un solvant adapté.
- **Buse de pulvérisation** : Atomise la solution en fines gouttelettes. L'atomiseur ou nébuliseur utilisé peut ajuster la taille des gouttelettes en fonction des besoins du dépôt.
- **Système de chauffage du substrat** : Chauffe le substrat à une température élevée (généralement entre 200 et 500 °C) pour favoriser la réaction des précurseurs.
- **Chambre de dépôt** : Environnement contrôlé où la pulvérisation et le dépôt se déroulent, souvent sous une atmosphère inerte ou gazeuse pour éviter les contaminations.
- **Système d'aspiration et d'évacuation des gaz** : Permet l'évacuation des gaz de réaction et des solvants excédentaires produits pendant le processus.
- **Support ou substrat** : Le matériau sur lequel le film est déposé, pouvant être métallique, semi-conducteur, verre, plastique ou flexible.



Figure II.6 : Instrument à élaboration des couches minces méthode «spray ».

II.5.2 Principe et Processus de Dépôt

Le processus de dépôt par pulvérisation chimique se déroule en plusieurs étapes clés :

- **Préparation de la solution de précurseurs :**
- La solution est préparée en dissolvant les précurseurs chimiques (généralement des sels métalliques ou complexes organométalliques) dans un solvant adapté, comme l'eau ou des solvants organiques. La concentration et la nature des précurseurs doivent être ajustées pour garantir une déposition efficace et contrôlée.
- **Pulvérisation de la solution :**
- La solution préparée est atomisée par la buse de pulvérisation. Les gouttelettes fines de la solution sont projetées sur le substrat chauffé. La taille des gouttelettes est importante pour garantir une couverture uniforme et éviter les défauts de dépôt.
- **Réaction chimique sur le substrat :**
- Lorsqu'elles atteignent le substrat chaud, les gouttelettes de solution se vaporisent et réagissent pour former un film solide. Ce phénomène est principalement un processus de pyrolyse où les précurseurs chimiques se décomposent sous l'effet de la chaleur pour créer la structure du film mince.
- **Formation du film mince :**
- Une fois la réaction chimique sur le substrat terminée, un film mince solide se forme. Ce film peut être continu ou présenter des structures cristallines, en fonction des conditions de dépôt.

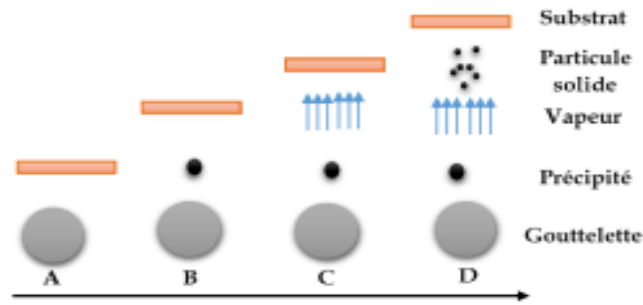


Figure II. 7: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt. (A) basse température ; (B) température modérée, (C) température élevée, (D) haute température.

II.5.3 Mécanismes de la Formation de la Couche

La formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : Une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance [37].

- **Nucléation** : Lorsque les espèces (qu'elles soient atomes, molécules ou ions) provenant d'un précurseur parviennent à la surface d'un substrat, elles peuvent s'y adsorber. Initialement, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, ce qui les amène à diffuser et à interagir avec d'autres espèces pour former des amas, également appelés clusters. Ensuite, ces amas s'agrègent pour former des îlots qui fusionnent les uns avec les autres, recouvrant ainsi toute la surface. Ce processus de coalescence se poursuit jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne sa saturation.
- **Croissance** : La croissance de la couche mince sur un substrat vise à atteindre une épaisseur de l'ordre du micromètre. Pour minimiser les problèmes d'instabilité dus à l'interface, il est crucial de choisir des matériaux qui s'adaptent avec leur paramètre de maille voisin (couche mince-substrat), favorisant ainsi la formation d'une hétérojonction. Dans ce contexte, les effets liés à la surface et à l'interface sont prépondérants [38]. La méthode de croissance par pulvérisation a été employée pour déposer une couche mince de CuO sur un substrat en silicium.

II.5.4 Paramètres du Dépôt

Les paramètres de dépôt jouent un rôle crucial dans la qualité et les propriétés des films minces obtenus par pulvérisation chimique. Ils influencent la formation du film, son épaisseur, sa densité et sa morphologie. Voici les principaux facteurs à prendre en compte :

1. Température du substrat

La température du substrat est un facteur clé dans la réaction chimique. Des températures plus élevées favorisent la pyrolyse des précurseurs et la formation du film mince. Cependant, une température trop élevée peut entraîner la dégradation du film ou du

substrat. Il est donc essentiel de contrôler cette température pour garantir une déposition uniforme et de qualité.

2. Concentration de la solution de précurseurs

La concentration des précurseurs dans la solution détermine la quantité de matériau déposé sur le substrat. Une concentration trop élevée peut entraîner une déposition irrégulière ou trop épaisse, tandis qu'une concentration trop faible peut produire un film de faible densité et moins uniforme.

3. Solvant

Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour assurer une solution homogène. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse

II.5.5 Préparation des couches minces

La préparation des couches minces est une étape cruciale dans la fabrication de films minces pour diverses applications technologiques, comme les semi-conducteurs, les dispositifs optiques, les cellules photovoltaïques, et d'autres domaines industriels. La méthode de préparation dépend des matériaux utilisés, des propriétés attendues et des applications spécifiques.

La préparation des couches minces repose sur différentes techniques d'élaboration, classées principalement en deux grandes catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

II.6 Les techniques de caractérisation ;

Les **techniques de caractérisation** jouent un rôle crucial dans l'analyse des propriétés structurales, chimiques, et optiques des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO). Ces méthodes permettent d'obtenir des informations fines sur la composition, la structure cristalline, la morphologie et les caractéristiques électroniques des films minces. La structure cristalline, la taille moyenne des cristallites ont été déterminées par la diffraction des rayons X (**DRX**). La qualité de la composition chimique du matériau synthétisé a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) ; les propriétés optiques ont été effectuées par la spectrophotométrie UV-Visible. Les principales techniques utilisées dans cette étude sont les suivantes [39] :

II.7 Photoluminescence (PL)

La **photoluminescence (PL)** est une technique optique permettant d'étudier les propriétés électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs. Elle repose sur l'excitation d'un

échantillon par un faisceau lumineux (généralement dans l'ultraviolet ou le visible), suivi de la mesure de l'émission lumineuse résultante [40].

Les spectres de PL fournissent des informations sur les niveaux d'énergie, la présence de défauts cristallins, les transitions électroniques et les phénomènes de recombinaison des porteurs de charge. En particulier, la PL est utilisée pour identifier les propriétés de la bande interdite (gap) des matériaux et pour examiner l'impact des défauts ou des impuretés sur la performance optique des films.

II.7.1 La spectroscopie de photoluminescence PL

II.7.1.1 Principe La photoluminescence (PL)

est un domaine très important dans la caractérisation spectroscopique photonique des matériaux.

La spectroscopie PL est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés optiques des semiconducteurs et oxydes résultant des transitions électroniques de la bande interdite (le gap), des niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges [41]. .

La fluorescence ou luminescence correspond à l'émission d'énergie radiative sous l'effet d'une excitation par des photons du visible ou de l'ultraviolet.

Pour une mesure de PL, nous excitons les électrons d'une cible à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise (**Figure II.8**). En pratique, l'intensité émise par le matériau est souvent très faible. L'usage de rayonnement laser comme source d'excitation correspond à une meilleure interaction rayonnement matière pour la photoluminescence. Nous donnons en figure II.36 le schéma de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

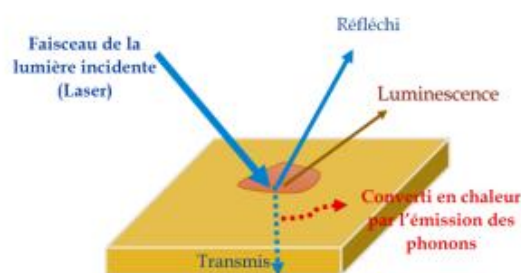


Figure II. 8: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

II.7.1.2 Instrumentation

L'équipement de la PL est composé essentiellement de :

o **Source d'excitation** : La source est de type laser He-Cd d'une puissance 30mW et longueur d'onde de 321nm correspondant à une énergie de 3.86eV. Cette énergie est suffisante à l'excitation des échantillons TCO ayant de grands gaps.

o **Système de détection** : La détection est réalisée en utilisant le spectromètre HORIBA iHR-550 équipé d'un détecteur CCD (400-1000 nm) et du détecteur InGaAs (800-1600 nm).

Nous donnons en **figure II.9** les accessoires de la spectroscopie de photoluminescence utilisés au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique d'Oran

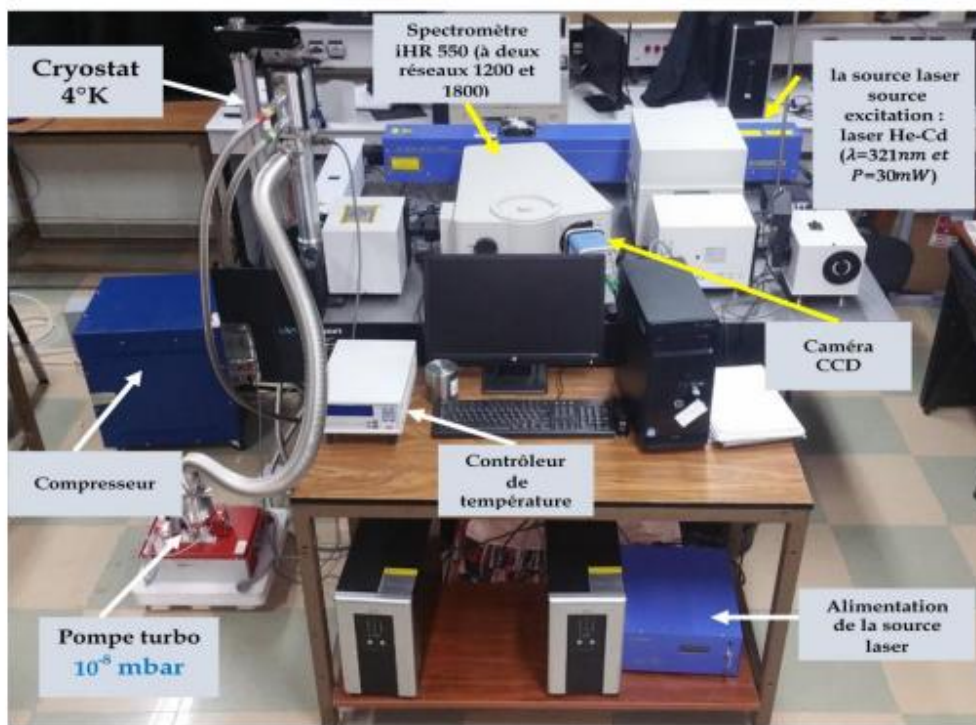


Figure II.9: Equipement de la PL

II.7.2 Les spectres de PL :

La photoluminescence est une méthode utilisée pour analyser la structure des bandes d'énergie des solides et pour identifier les niveaux d'impuretés présents. Un spectre de luminescence quantifie les émissions lumineuses lors du processus de désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde.

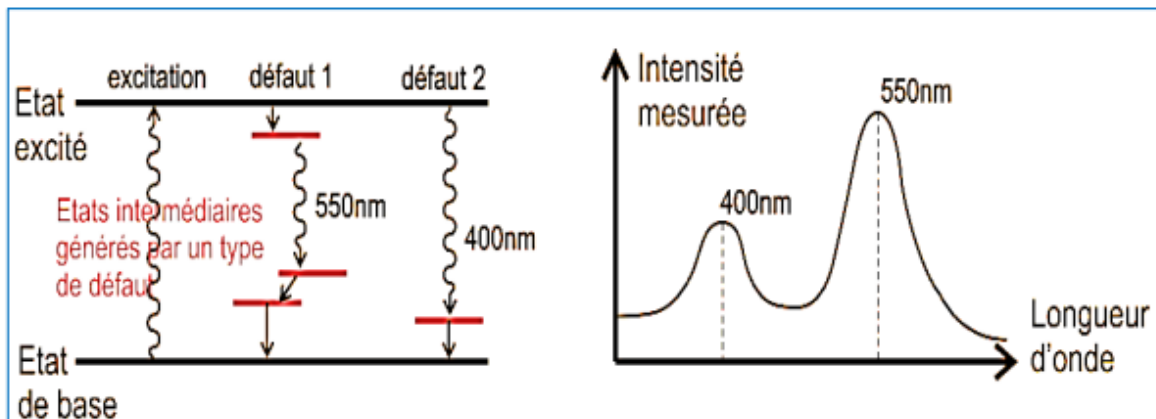


Figure II.10 : Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts.

II.8 Microscopie à Force Atomique (AFM)

II .8.1 La microscopie à force atomique (AFM) :

est une technique de caractérisation de surface qui permet de visualiser la topographie des échantillons à l'échelle nanométrique. L'AFM mesure les interactions entre une pointe extrêmement fine (qui se déplace sur la surface de l'échantillon) et la surface elle-même [42]. Ces interactions génèrent des informations sur la rugosité de surface, la morphologie des grains et la distribution des particules dans le film mince. L'AFM est également capable de fournir des données sur la dureté et les propriétés mécaniques locales des films.

II.8.2 Principe :

Cette technique repose sur l'usage d'une pointe souple dont l'extrémité est d'un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier (cantilever) est en "contact" avec l'échantillon. Le balayage sur le plan (x,y) ainsi que le changement de la position z sont réalisés par un dispositif piézo-électrique. Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe. Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photo détecteur (**voir la figure II.11**).

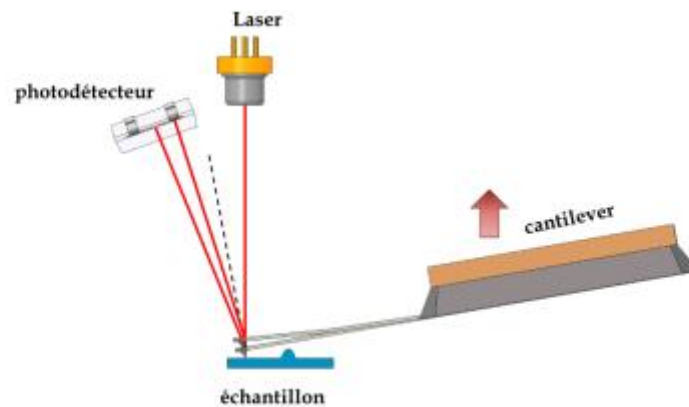


Figure II. 11: Schéma du principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)

II.8.3. Modes de scan

Il existe deux principaux modes d'opération en AFM :

II.8.3.1. Mode statique

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes en surface de l'échantillon. Lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Ainsi, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et de donner des images de la surface de l'échantillon. Le traitement des images permet de calculer la rugosité de surface.

II.8.3.2 Mode dynamique

La pointe oscille autour de sa fréquence de résonance à une amplitude suffisamment élevée en tapotant la surface pour mettre en évidence la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z et conserver l'amplitude constante (**Figure II.12**)

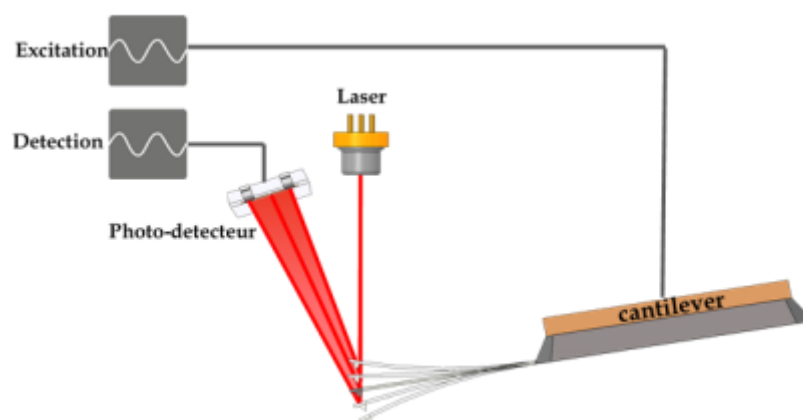


Figure II. 12: Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique

Nous donnons dans le **tableau II.1** quelques indications des deux modes dynamique et statique :

	Mode statique	Mode dynamique
Détection d'interaction	Déflexion du cantilever	Résonance du cantilever : amplitude ou phase
Etat du cantilever	Equilibre mécanique	Résonance

Tableau II. 1: comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM

II.8.4 Traitement des images A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon :

- **Rugosité moyenne Ra** (Ecart moyen arithmétique) Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \quad (\text{II. 13})$$

- **Rugosité moyenne quadratique RMS ou Rq** Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n}} \quad (\text{II. 14})$$

C'est en général le paramètre RMS qui est le plus utilisé. Il décrit correctement les surfaces homogènes. Dans le mode tapping, le bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (> 20 nm) de façon à ce que la pointe puisse franchir la couche de contamination habituellement présente sur toute la surface analysée à l'air libre. La **figure II.13** montre un exemple de calcul de Rugosité moyenne par logiciel d'acquisition « **nanosurf 3000** »

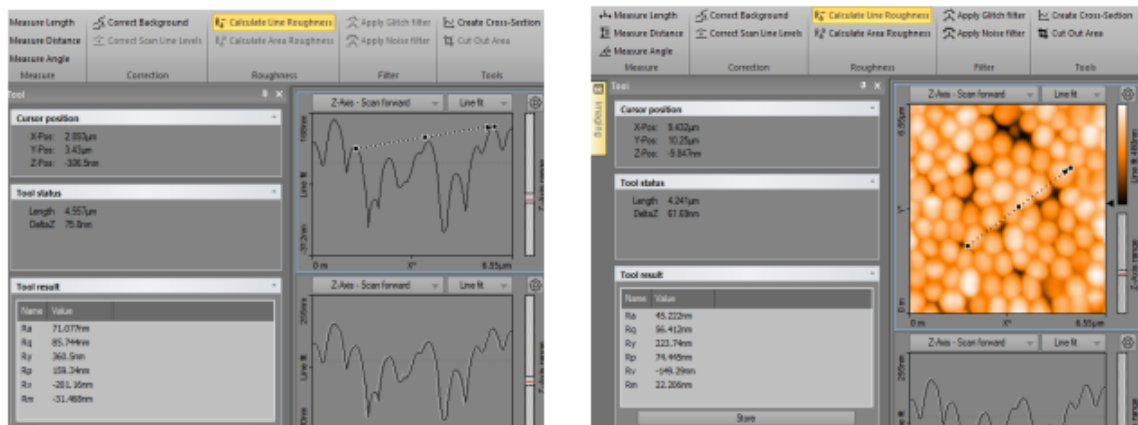


Figure II. 13: fenêtres principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Nonasurf 3000

II.8.5. Equipement AFM « Nanosurf FlexAFM »

Le microscope AFM utilisé est de type « Nanosurf FlexAFM ». Ce système combiné avec le contrôleur C3000 permettant de bonnes études de la morphologie des matériaux.

a. Contrôleur C3000: Signal d'acquisition haute vitesse, filtres numériques dynamiques, suivi en temps réel, traitement de données numériques à ADC/DAC 24 bits, module FPGA et processeur.

b. Tête de scan FlexAFM:

- Tête de balayage autonome sur support avec scanner de pointe
- Actionneur Z piézoélectrique, capteur optique de position Z et commande Z en boucle fermée
- Détecteur de photodiode à faible bruit (4 quadrants)
- Laser marche/arrêt automatique et manuel (rouge et proche infrarouge)
- Approche avec moteur à courant continu.

c. Caméra vidéo FlexAFM.

Nous donnons en **figure II.14**, les accessoires du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPOMA)

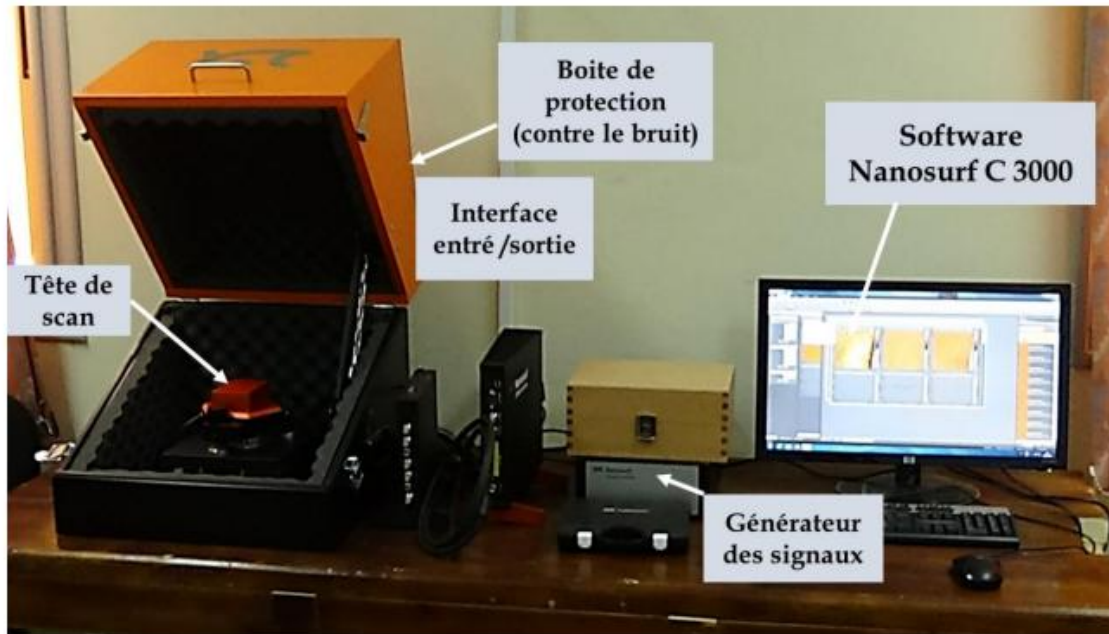


Figure II. 14: Equipement du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).

II .9.Diffraction des Rayons X (DRX) [43]

est une technique structurale clé pour étudier la cristallinité et la structure des matériaux solides. Lorsque des rayons X traversent un cristal, ils sont diffractés selon des angles spécifiques, ce qui permet de déterminer les distances interplaniques et d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau. Par l'analyse des spectres de diffraction (courbes de diffraction), il est possible de déterminer la taille des cristallites, la structure cristalline (ex. monoclinique, cubique) et d'identifier les phases de CuO (CuO, Cu₂O) et autres impuretés éventuelles. Cette technique est essentielle pour évaluer la qualité cristalline des films minces.

Chaque technique de caractérisation présentée ici offre un éclairage spécifique sur les propriétés des films minces d'oxyde de cuivre. Combinées, elles permettent une étude approfondie des matériaux, depuis la structure cristalline jusqu'aux propriétés de surface et optiques, afin d'optimiser les conditions de dépôt et de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents.

II.9.1 Diffraction des rayons X

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0,1-10 Å]. Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.

II.9.1.1 Principe d'analyse

Soumis à un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffractés dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques. Ces faisceaux diffractés sont localisés soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter planaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ , il y a diffraction du faisceau [45].

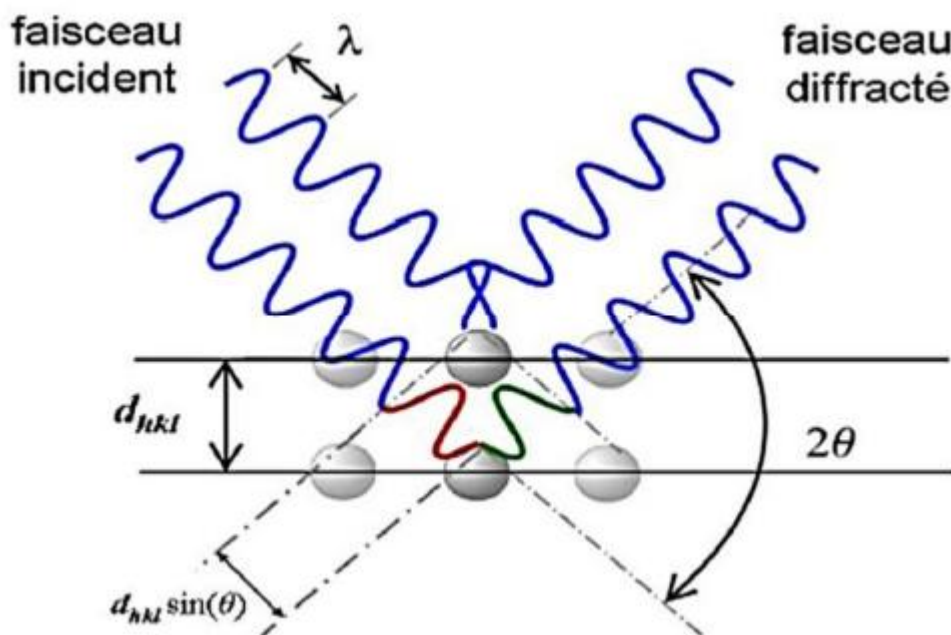


Figure II. 15 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de Diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les Plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} : Est la distance qui sépare deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance inter-réticulaire

λ : Est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : Est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ : l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire [45]

II.9.2 Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille

La taille des grains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [46,47]:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D : Est la taille des grains.

λ : Est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : Est l'angle de diffraction.

β : Est la largeur à mi-hauteur.

II.10. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II.10.1 Principe de la méthode

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$; formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR [48,49].

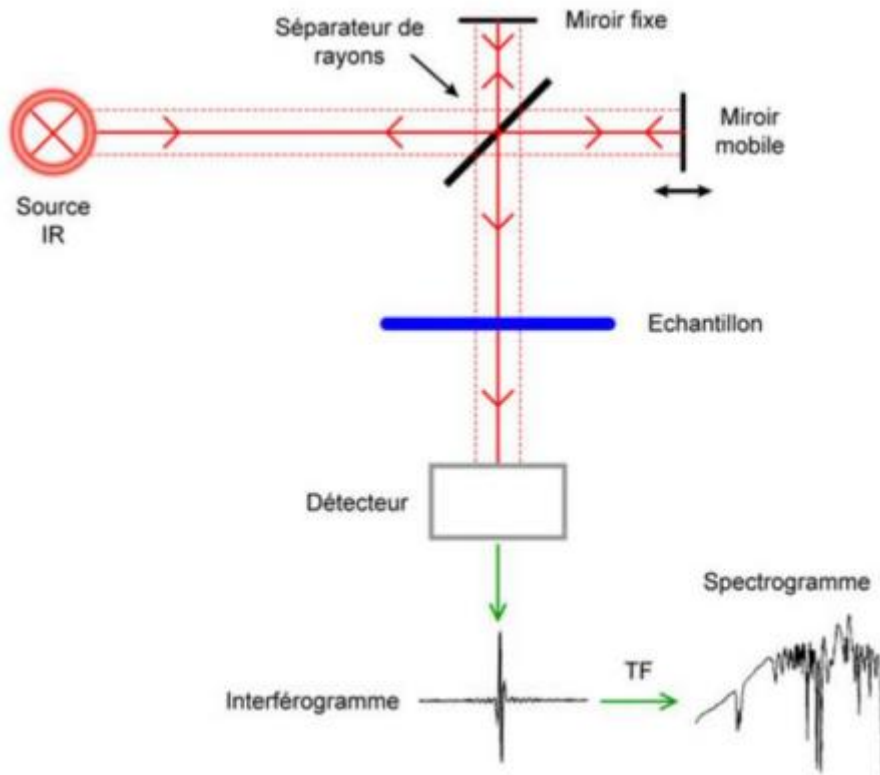


Figure II.16 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [50].

II.11 Caractérisations électrique

Les paramètres électriques comme la résistivité (ρ), la conductivité (σ), la résistance de la feuille (R_s), l'énergie d'activation (E_a), etc. du film mince reconnaissent la propriété électrique de l'échantillon préparé. La propriété d'un matériau de résister à l'écoulement du courant électrique est appelée résistance et la résistance par unité de longueur transversale s'appelle résistivité. Elle est désignée par ρ et défini mathématiquement comme :

$$\rho = \frac{R \times A}{L}$$

Où, A est la surface en coupe transversale, R est la résistance et L est la longueur du matériau selon la direction du flux de courant. La résistivité est une propriété intrinsèque d'un matériau et dépend uniquement de la structure cristalline du matériau. La conductivité électrique d'un matériau est réciproque à sa résistivité. La conductivité est désignée par σ et définie comme :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La conductivité dépend uniquement de la propriété structurale et physique du matériau. Deux techniques principales pour mesurer la résistivité : soit par Méthode à 4 Pointes ou Méthode par Effet Hall.

II .11.1 Méthode à 4 pointes

La méthode à 4 pointes, qui doit être clairement distinguée de la méthode de Van der Pauw , peut être utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Vous devez placer les 4 pointes à partir des bords de la caractérisation de la couche et de façon alignée (**Figure II.17**).

La résistivité de la feuille a été déterminée en mesurant le rapport de la chute de tension (V) des deux sondes internes 2 et 3 au courant appliqué (I) mesuré à partir des deux sondes externes 1 et 4. Le résultat a été multiplié par une géométrie Facteur de correction (k) qui dépend de la géométrie de la sonde et de l'épaisseur (e) de la couche déposée .

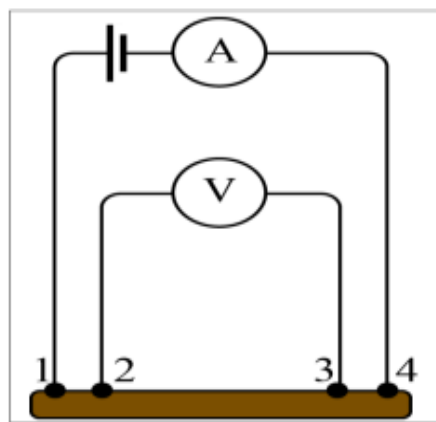


Figure II.17: Méthode des 4 pointes

II .11.2.Effet Hall :

L'effet Hall classique, mis en évidence en 1879 par Edwin Herbert Hall, se définit comme l'apparition d'un champ électrique transverse lorsqu'un courant électrique traverse un matériau placé dans un champ magnétique perpendiculaire [51]. Ce phénomène résulte de la force de Lorentz agissant sur les porteurs de charge, induisant ainsi une différence de potentiel mesurable perpendiculairement aux directions du courant et du champ magnétique.

L'effet Hall, qui permet de mesurer la densité et la mobilité des porteurs de charge (principalement des trous dans le cas du CuO), est également observé dans ce matériau. Cette caractérisation est essentielle pour comprendre en détail son comportement électronique.

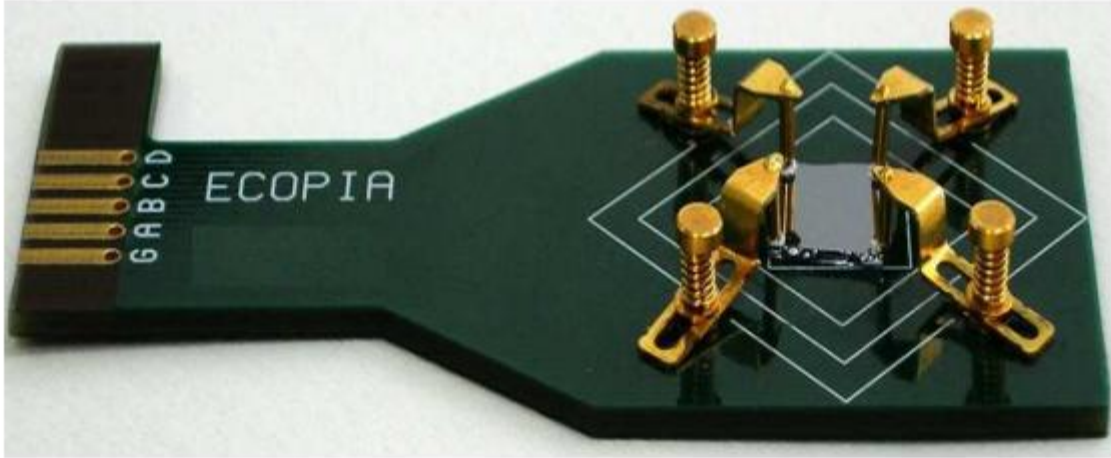


Figure II.18 : Aperçu de la méthode Van Der Pauw

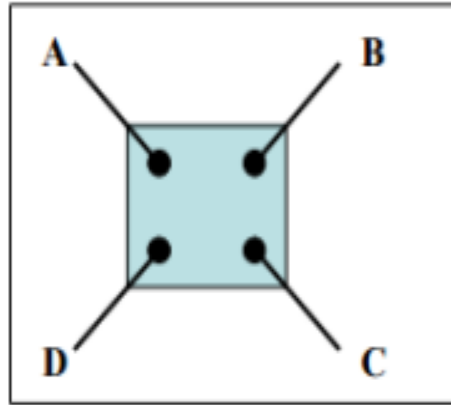



Figure II.19: Configuration d'une mesure Van der Pauw et Effet Hall

II .12 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu détaillé des différentes techniques utilisées pour le dépôt et la caractérisation des couches minces, essentielles à la fabrication et à l'analyse de matériaux fonctionnels. Les méthodes de dépôt, qu'elles soient physiques (PVD) ou chimiques (CVD, spray pyrolyses), ont été décrites en soulignant leurs principes, équipements, mécanismes de formation et paramètres influents, permettant ainsi d'adapter la technique selon les propriétés recherchées du film mince. Nous avons ensuite abordé les principales techniques de caractérisation, indispensables pour évaluer la qualité, la morphologie, la structure cristalline et les propriétés optiques et électriques des couches obtenues. La photoluminescence (PL), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'effet Hall offrent une gamme complète d'outils permettant une compréhension fine des matériaux étudiés. L'ensemble de ces techniques constitue une base essentielle pour la préparation, l'analyse et l'optimisation des couches minces, en particulier dans le cadre de notre étude sur les oxydes métalliques dopés, et prépare le terrain pour l'interprétation des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants.



Chapitre 3 :
Synthèse et Caractérisation
des Films Minces à base de
CuO

II.1.Introduction :

L'étude présentée dans ce chapitre vise à examiner les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) élaborées par la méthode de pulvérisation (spray pyrolyses), en fonction de la concentration de la solution précurseur. Dans un premier temps, nous décrivons en détail le protocole expérimental mis en œuvre, incluant les matériaux utilisés, la préparation des substrats, l'élaboration des couches minces et les traitements thermiques appliqués.

Dans un second temps, les résultats obtenus à partir de différentes techniques de caractérisation sont présentés et discutés. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline des films déposés. La microscopie à force atomique (AFM) fournit des informations sur la morphologie de surface et la rugosité. La spectroscopie infrarouge (FTIR) permet d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du CuO. L'analyse photoluminescente (PL) met en évidence les propriétés optoélectroniques des couches, tandis que les mesures de l'effet Hall permettent d'évaluer leurs propriétés électriques, telles que la concentration en porteurs, la mobilité et le type de conduction.

Ce chapitre constitue ainsi le cœur de notre travail expérimental, visant à mieux comprendre l'influence de la concentration de la solution sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de CuO.

III.2 Partie expérimentale

III.2.1 Elaboration de films à base de CuO

Comme indiqué précédemment au chapitre II concernant l'état de la l'art, le CuO est un matériau très sensible aux conditions du procédé de synthèse utilisé. Cette partie vise à présenter, d'une part, le processus de préparation du substrat et, d'autre part, la composition chimique proposée, que nous avons utilisée pour l'élaboration de ces couches minces afin d'obtenir des films minces, homogènes et adhérent au substrat de dépôt.

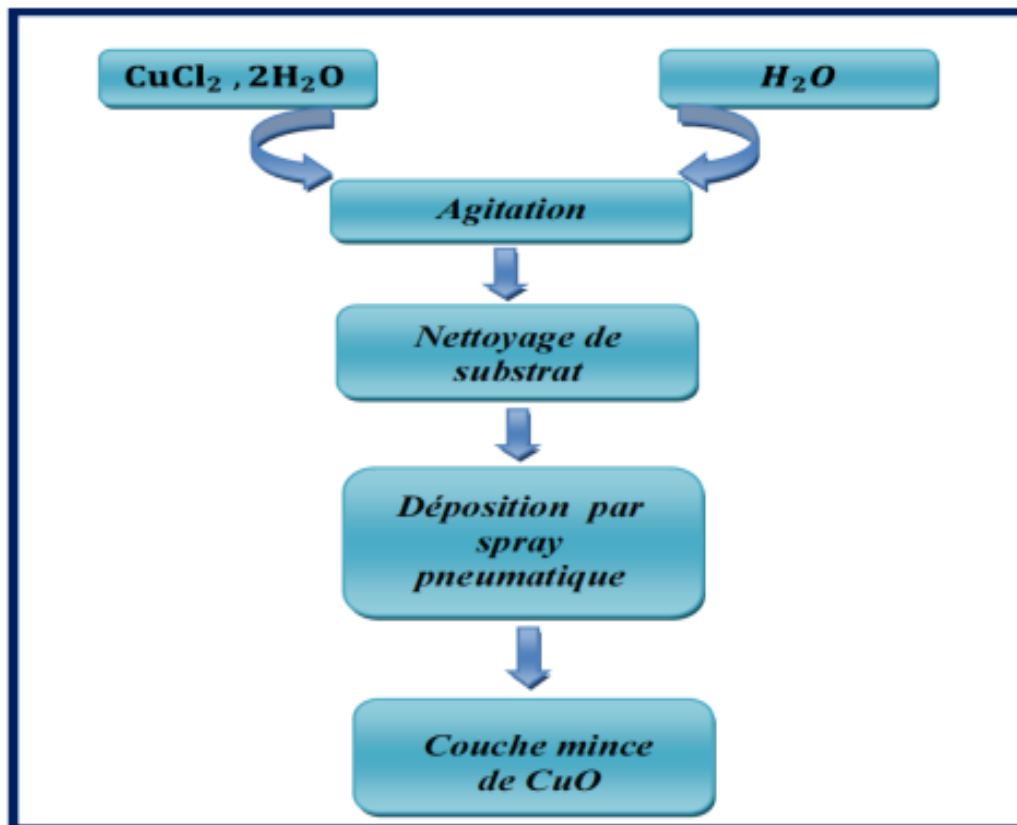


Figure III .1: protocole expérimental de dépôt d'une couche mince de CuO par spray

III .2.2 Matériaux et méthodes :

Dans ce chapitre, nous discuterons en détail des résultats des différentes investigations expérimentales sur l'oxyde de cuivre (CuO) déposé sur des substrats en silicium par la technique spray de pyrolyse par pulvérisation. L'objectif de cette section est de proposer une étude fondamentale sur l'influence de la concentration molaire des précurseurs dans la solution de départ sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de CuO.

Comprendre les différents mécanismes de dépôt nous permettra de contrôler la production de films afin d'améliorer leurs propriétés conductrices et d'obtenir de bonnes couches minces applicables dans diverses applications. Pour étudier l'effet des concentrations molaires, des films minces purs de CuO ont été déposés sur des substrats en silicium chauffés à une température fixe de 500 °C à l'aide d'une technique simple et peu coûteuse de pyrolyse par pulvérisation. Pour préparer 20 ml de solution de précurseur dissoute dans de l'eau distillée, on peut utiliser le chlorure de cuivre dihydraté (CuCl₂·2H₂O) pour différentes concentrations, à savoir : 0,05, 0,1 et 0,2 mol/L.

III .2.3 Préparation des substrats:

Les substrats sont des supports physiques sur lesquels on dépose des couches minces. Les substrats sont choisis suivant l'utilisation et les méthodes de caractérisation qui lui sont réservées au futur.

Cette étape apparut d'une grande importance pour l'obtention de couches présentant de bonnes propriétés structurales et morphologiques. Dans le cadre de ce travail, les dépôts sont effectués sur des substrats de silicium de 2mm d'épaisseur environ, d'indice de réfraction $n = 1,517$. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant en surface carrée. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat, son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

III .2.3.1 Le nettoyage des substrats:

Comme nous l'avons évoqué, la propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sonic pendant 15 min à la température ambiante.

Rinçage avec de l'eau distillée.

Séchage des substrats 80°C.



Figure III.2 : Équipement à ultrasons pour la préparation des solutions

III .2.3.2 Préparation solution (effet de concentration) :

□ Pour chaque concentration souhaitée (0.05 M, 0.1 M, 0.2 M), une masse précise de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été pesée à l'aide d'une balance analytique :

- 0.1705 g pour 0.05 M
 - 0.3410 g pour 0.1 M
 - 0.6819 g pour 0.2 M
- Le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans un **mélange de solvants** composé de :
- **10 mL d'éthanol absolu**
 - **10 mL de DI water**
- Le volume total de chaque solution était fixé à **20 mL**.
- Chaque solution a été **agitée vigoureusement** à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète .
- Les solutions obtenues ont été utilisées immédiatement pour la pulvérisation sur les substrats destinés à la formation de couches minces de CuO.

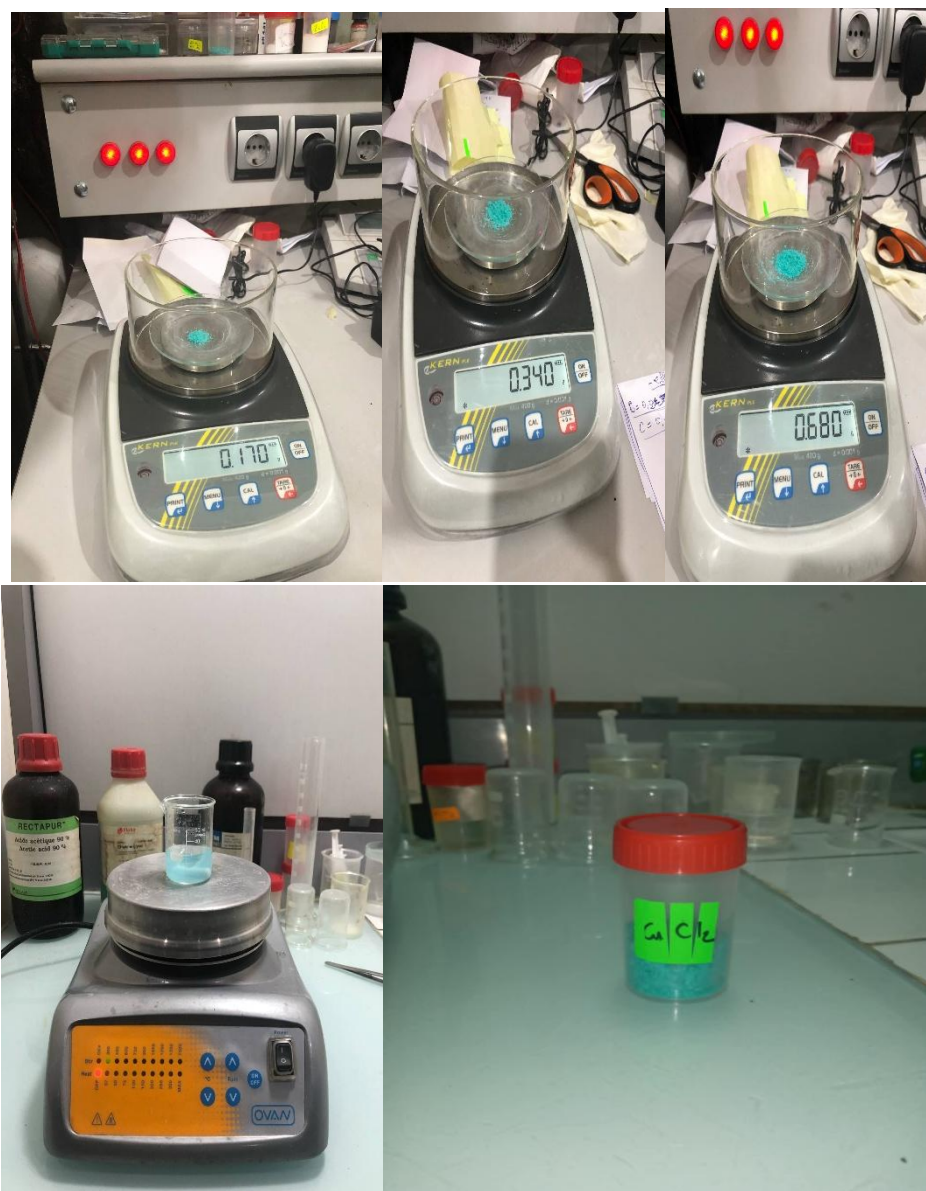


Figure III.3 : Quantités de chlorure de cuivre(II) nécessaires à la préparation des solutions expérimentales

Concentration (mol/L)	Volume (L)	n (mol)	Masse $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Masse CuO théorique (g)	Volume total (mL)	Solvant
0,05	0,02	0,001	0,1705	0,0795	20	10 mL éthanol + 10 mL DI water
0,1	0,02	0,002	0,341	0,1591	20	10 mL éthanol + 10 mL DI water
0,2	0,02	0,004	0,6819	0,3182	20	10 mL éthanol + 10 mL DI water

tableau III.1 : Tableau des quantités de CuCl_2 pesées pour chaque concentration

III .2.3.3. Traitement thermique des couches minces :

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (**Figure III.4**). Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de températures et de durées de maintien variables .

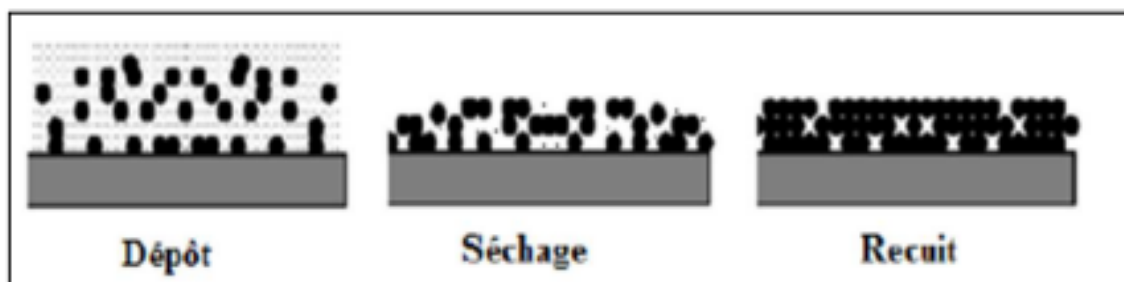


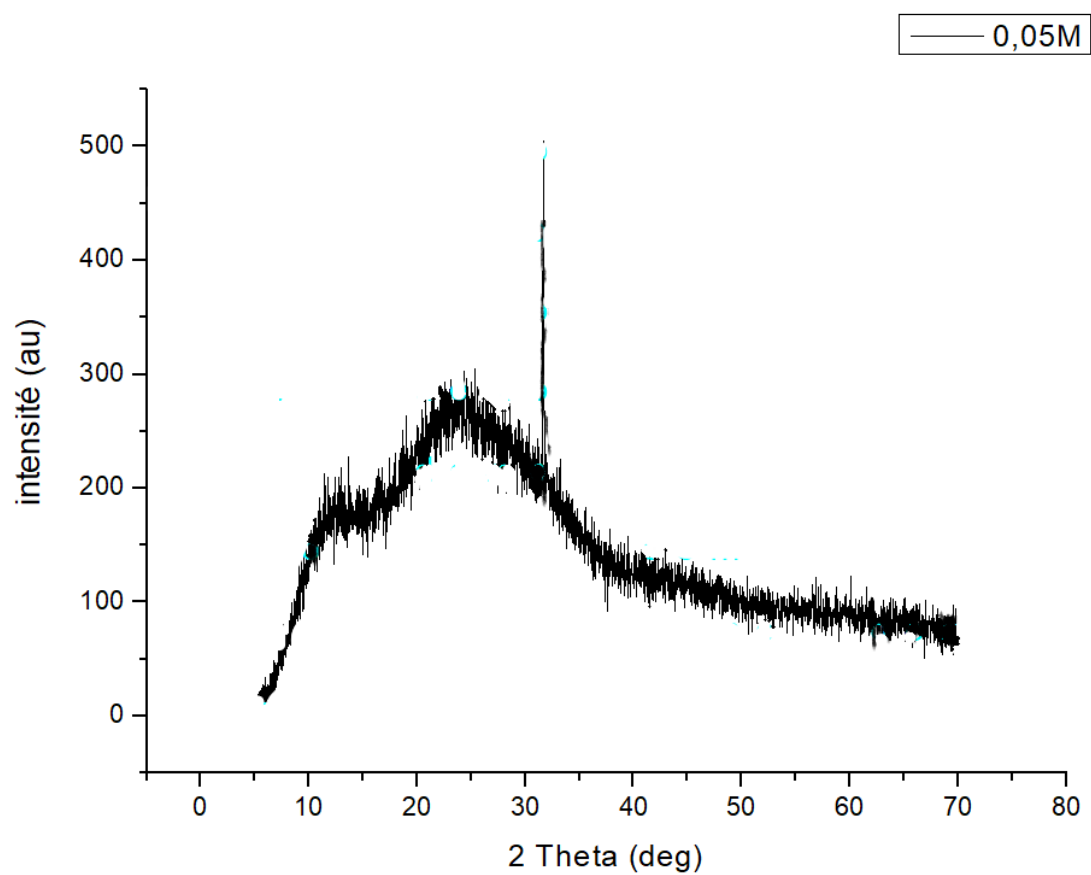
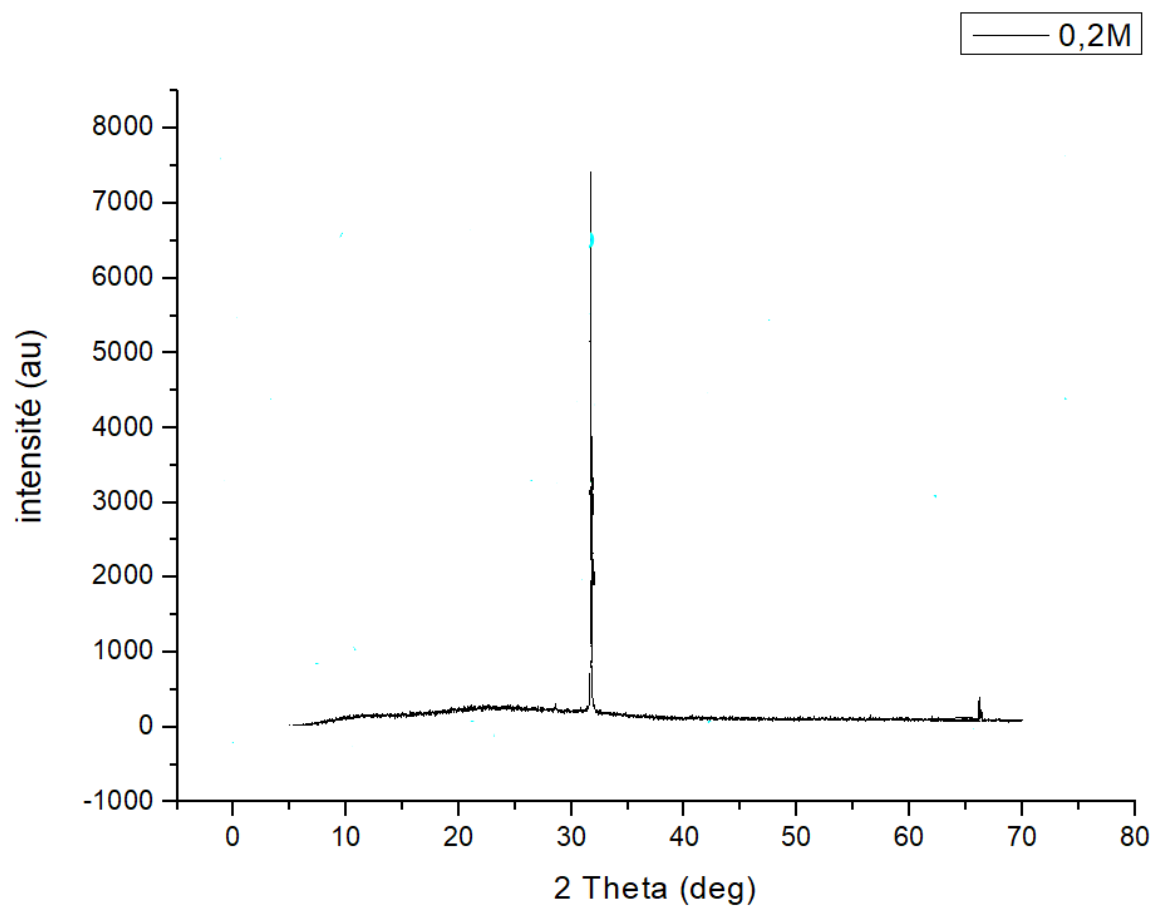
Figure III.4 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

III .2.3.4. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Dans cette thèse le recuit se fait pendant une heure à des températures entre 300°C et 500°C pour les films de CuO, puisque la structure monoclinique de CuO apparaît au-delà de 300°C.

III . 3 Partie II : résultats et discussions

III .3.1 Analyse DRX :



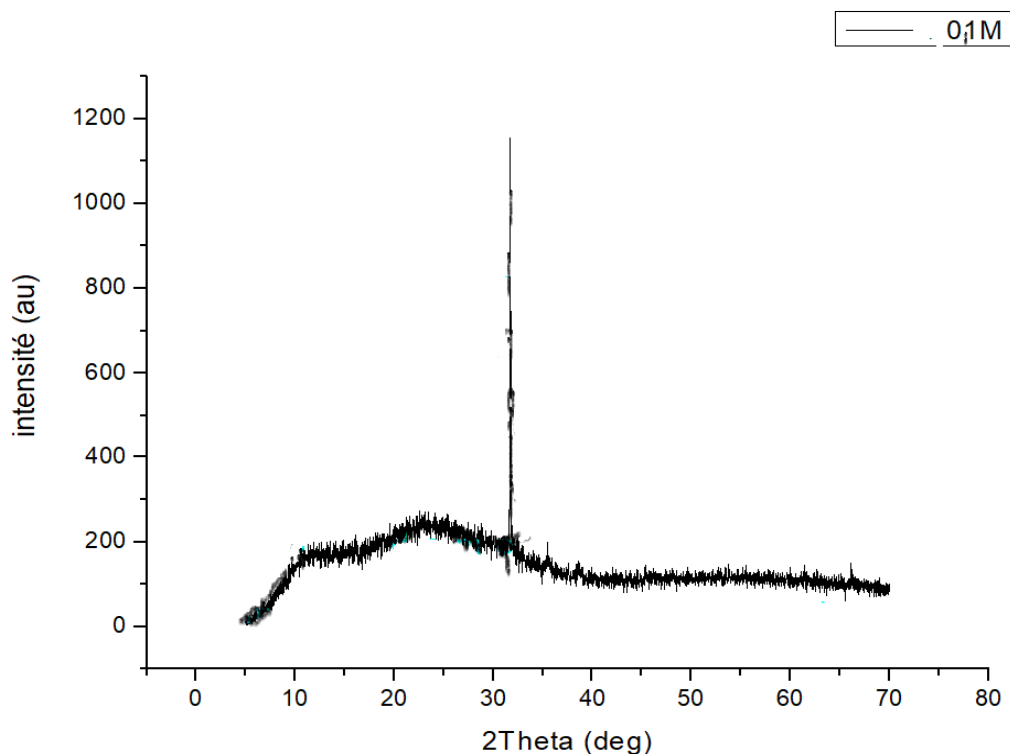


Figure III.5 : XRD diffractograms of CuO sprayed thin films deposited at 500 °C

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des films minces de CuO ont été enregistrés à l'aide du système D8 Advance de Bruker, utilisant une radiation Cu K α avec un angle 2θ compris entre 10° et 60°. La figure I.1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de CuO non dopés pulvérisés à une température constante du substrat de 500 °C, pour différentes concentrations molaires de 0,05, 0,1 et 0,2mol/L de chlorure de cuivre (II) déshydraté (CuCl₂·2H₂O) dans la solution de départ.

L'intensité des pics XRD est liée à plusieurs facteurs, notamment la qualité de cristallisation, la densité et l'épaisseur des films minces. Selon cette figure, la présence de pics nets est observée dans tous les diagrammes de diffraction, ce qui révèle que les films minces de CuO pulvérisés sont de nature polycristalline. Deux pics de diffraction très intenses sont observés à des valeurs de $2\theta = 35,60^\circ$ et $38,70^\circ$, avec une orientation préférentielle respectivement le long des plans (-111) et (111), qui peuvent être indexés comme CuO de structure monoclinique, et sont présents pour tous les échantillons.

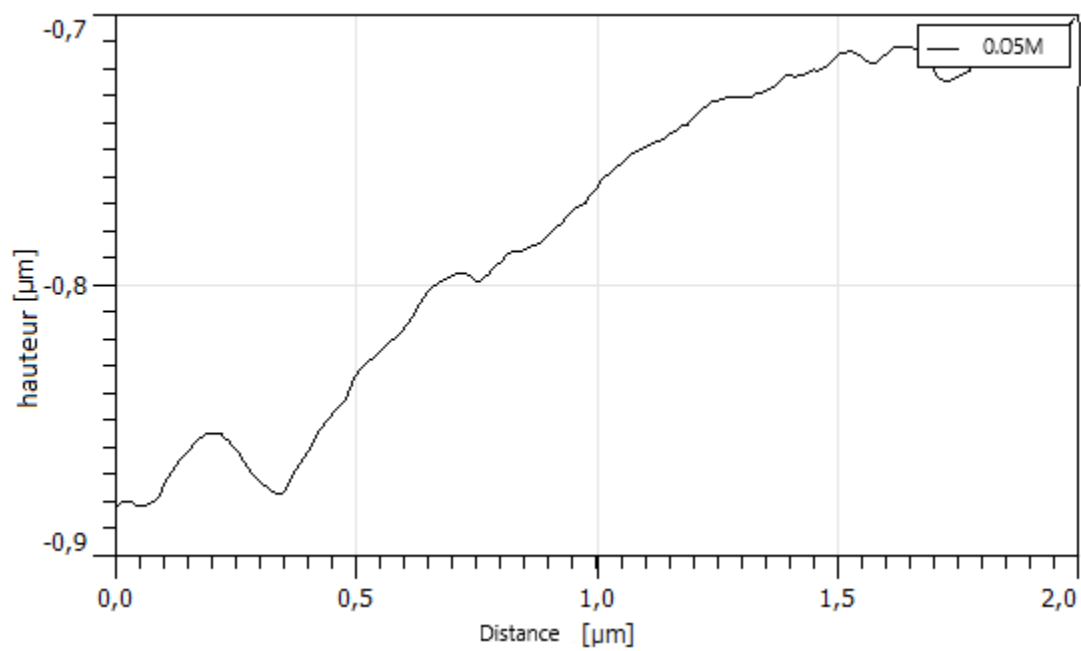
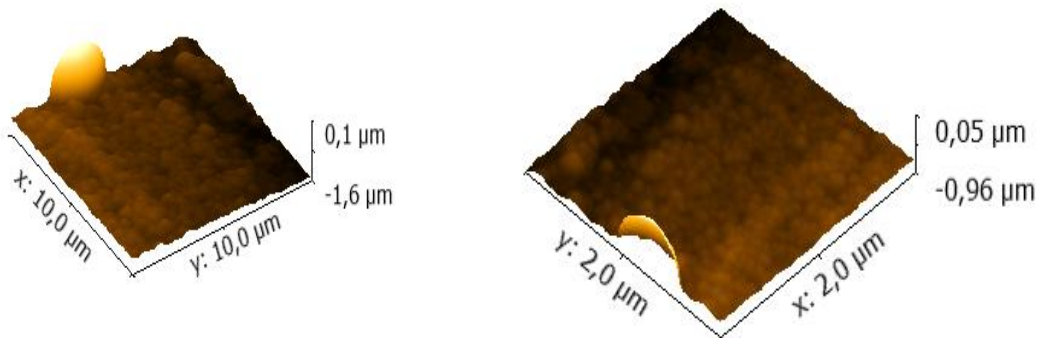
Ces pics de diffraction observés dans le diagramme XRD enregistré concordent bien avec les valeurs disponibles dans la carte JCPDS n° 80-1917 pour la structure monoclinique du CuO. Il est à noter qu'aucun pic correspondant à Cu₂O n'est apparu dans le diagramme XRD des films déposés à différentes concentrations molaires du précurseur.

Selon la **figure III.5**, une augmentation de l'intensité des deux pics dominants est constatée avec l'augmentation des concentrations molaires de chlorure de cuivre.

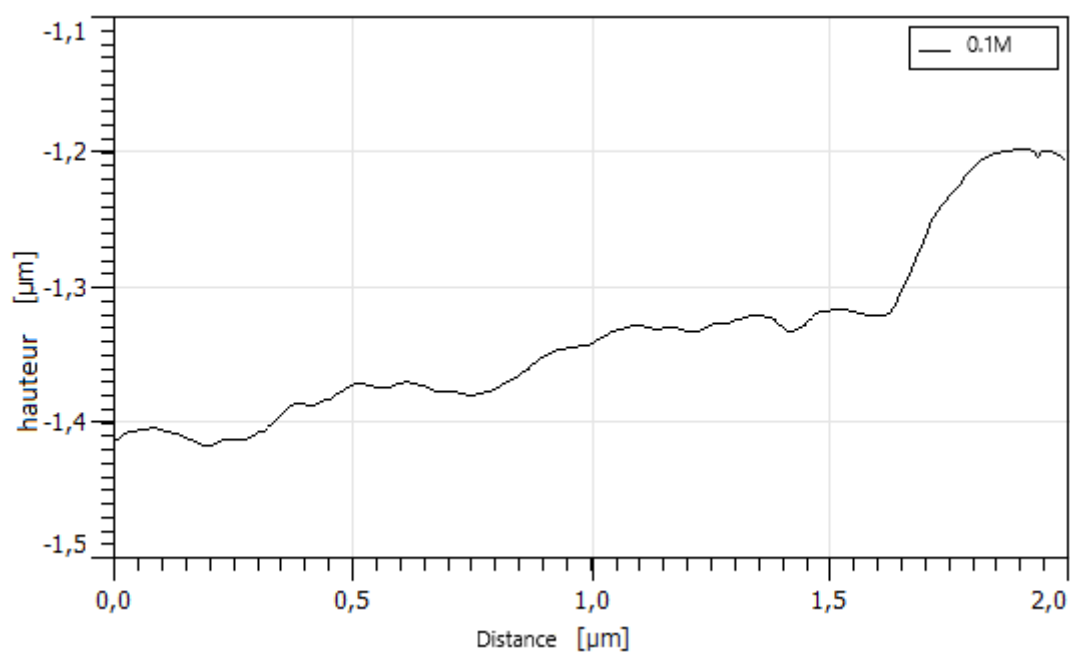
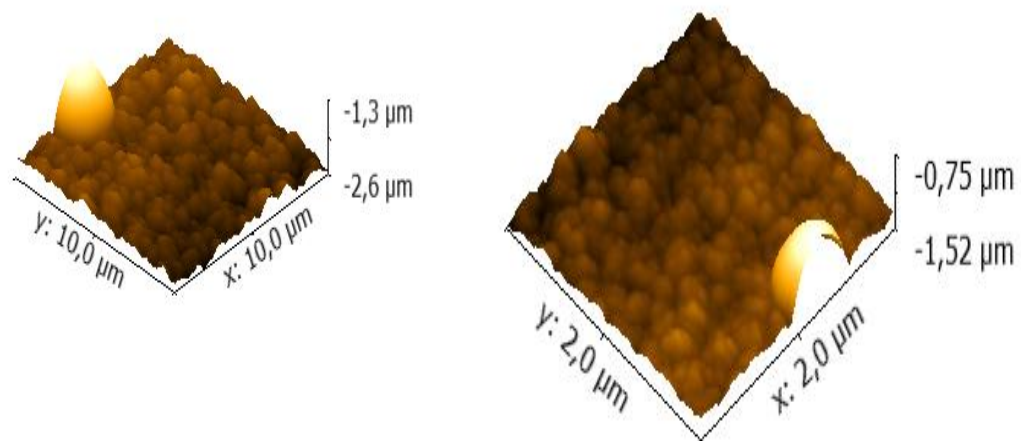
L'intensité indique une amélioration de la cristallinité des cristallites des films élaborés.

III .3.2 La microscopie à force atomique (AFM)

C=0.05M



C=0.1M



C=0.2M

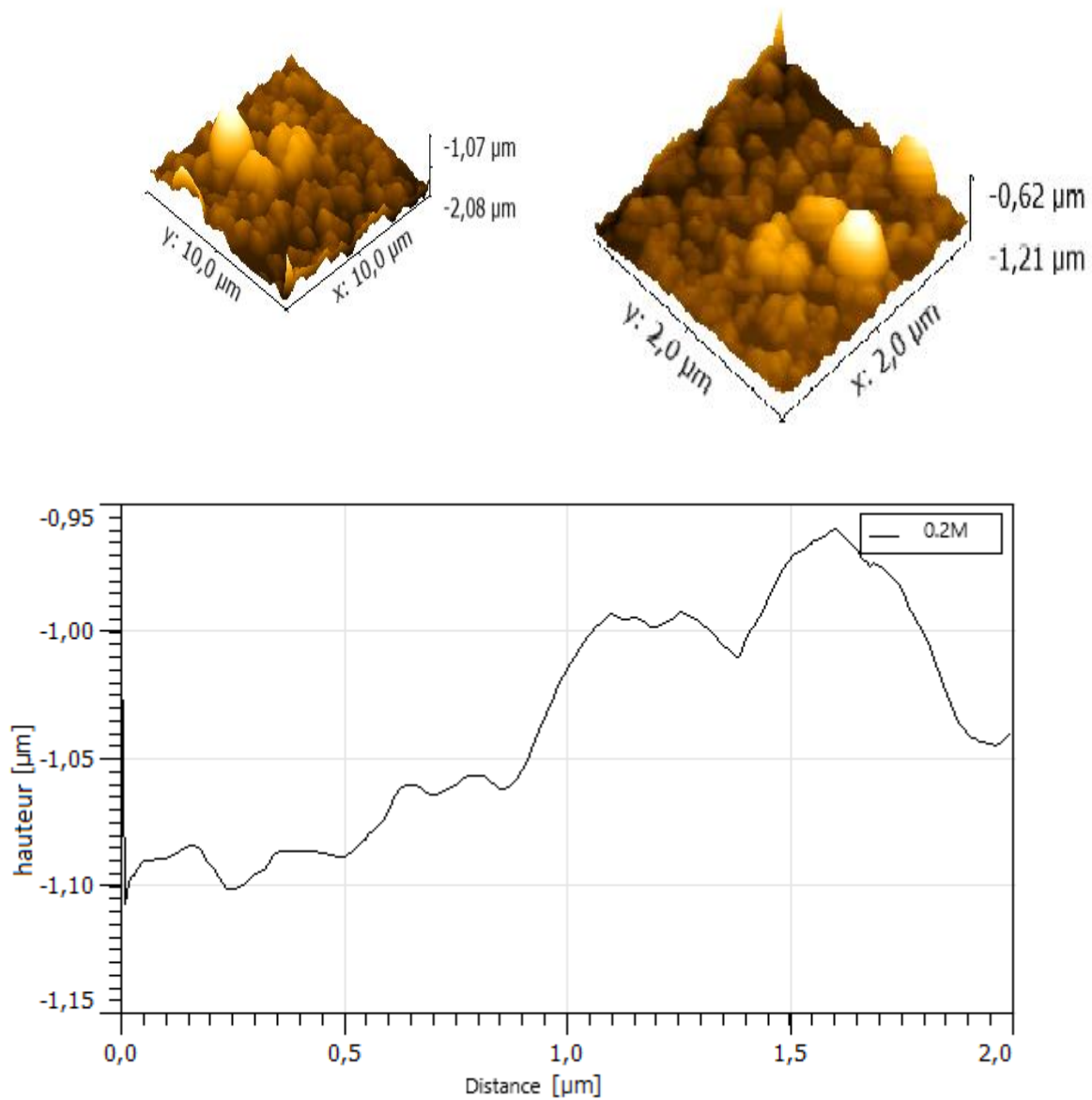


Figure III.8 : Image AFM de films minces de CuO pulvérisés avec différentes concentrations molaires : $C = 0,05, 0,1$ et $0,2$ mol/L pour différentes échelles $x = 2,0 \mu\text{m}$ et $x = 10,0 \mu\text{m}$.

Échantillon	Grandeurs statistiques de morphologie				
	Hauteur maximale, Z_{\max} (nm)	Hauteur médiane, Z_{med} (nm)	Rugosité moyenne de la surface, S_a (nm)	Nombre de grains, N	Taille moyenne des grains, D (nm)
0.05M	1.004	0.176	0.059	25	590
0.1M	1.282	2.306	0.094	18	790
0.2M	1011.3	283.5	91.5	6	1850

Tableau III.2 : Les quantités statistiques principales déterminées à partir des images d'AFM (10 x 10 μm) par le logiciel Gwyddion.

Les propriétés morphologiques des films minces de CuO, pulvérisés avec différentes concentrations molaires, ont été étudiées à l'aide de la méthode de la microscopie à force atomique (AFM). Les images obtenues, illustrées à la **Figure III.8**, montrent comment les propriétés de surface (morphologie et rugosité) varient en fonction des concentrations molaires de la solution de départ. Les données de rugosité ont été extraites des images enregistrées à l'aide du logiciel Gwyddion. La nature poly cristalline des films minces de CuO pulvérisés est clairement visible dans tous les cas. En effet, selon la **Figure III.8**, l'analyse AFM révèle la formation de microparticules granulaires de forme pyramidale et de tailles de grains irrégulières, qui sont sensiblement influencées par la variation des concentrations molaires. À partir de ces illustrations, on observe également que la croissance de grains plus gros entraîne une augmentation de la rugosité de surface.

- À 0.05 M : La surface est relativement lisse avec une faible rugosité moyenne ($S_a \approx 0.059$ nm) et une hauteur maximale (Z_{\max}) de 1.004 nm. Le nombre de grains est élevé [25], avec une taille moyenne de 590 nm, indiquant une bonne nucléation mais une croissance limitée des grains.
- À 0.1 M : On observe une augmentation de la taille moyenne des grains (790 nm) et une légère augmentation de la rugosité ($S_a \approx 0.094$ nm). Le nombre de grains diminue, suggérant une coalescence des grains.
- À 0.2 M : La hauteur maximale atteint 1011.3 nm et la rugosité moyenne augmente significativement ($S_a \approx 91.5$ nm). Le nombre de grains est très faible, avec une taille moyenne de 1850 nm, indiquant une croissance préférentielle de certains grains au détriment des autres.

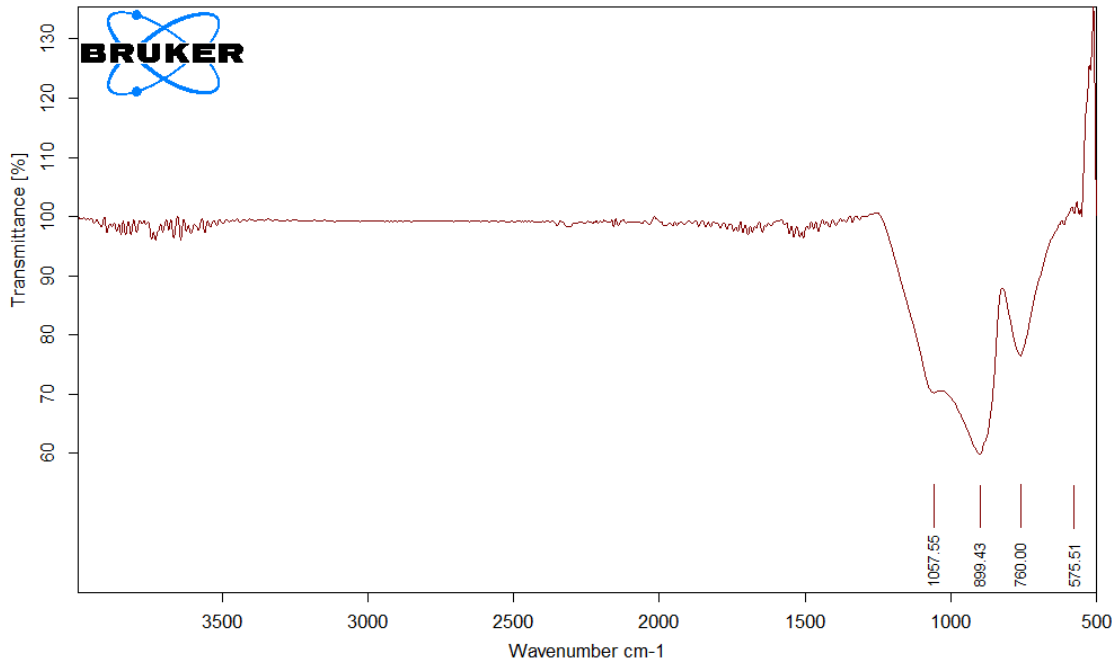
2. Interprétation des mécanismes de croissance L'augmentation de la concentration de la solution précurseur favorise la croissance verticale des grains, conduisant à une augmentation de la rugosité de surface. À faible concentration, la nucléation est privilégiée, produisant une surface homogène avec de petits grains. À concentration intermédiaire, la coalescence des grains devient prédominante, augmentant la taille des grains et la rugosité. À forte concentration, la croissance préférentielle de certains grains entraîne une surface inhomogène avec de grandes variations de hauteur.

3. Implications pour les propriétés fonctionnelles La rugosité de surface influence directement les propriétés optiques et électriques des films de CuO. Une surface lisse (faible rugosité) est favorable pour des applications nécessitant une bonne uniformité, comme les capteurs ou les dispositifs photovoltaïques. Une rugosité excessive peut entraîner des défauts de surface, affectant négativement les performances des dispositifs.

Les résultats AFM démontrent que la concentration de la solution précurseur est un paramètre crucial dans la détermination de la morphologie de surface des films de CuO préparés par spray pyrolyse. Une concentration de 0.1 M semble offrir un équilibre optimal entre la taille des grains, la rugosité de surface et l'uniformité, ce qui est avantageux pour diverses applications optoélectroniques. Des concentrations trop faibles ou trop élevées peuvent compromettre la qualité du film en termes de rugosité et d'homogénéité.

III .3.3. Analyse FTIR :

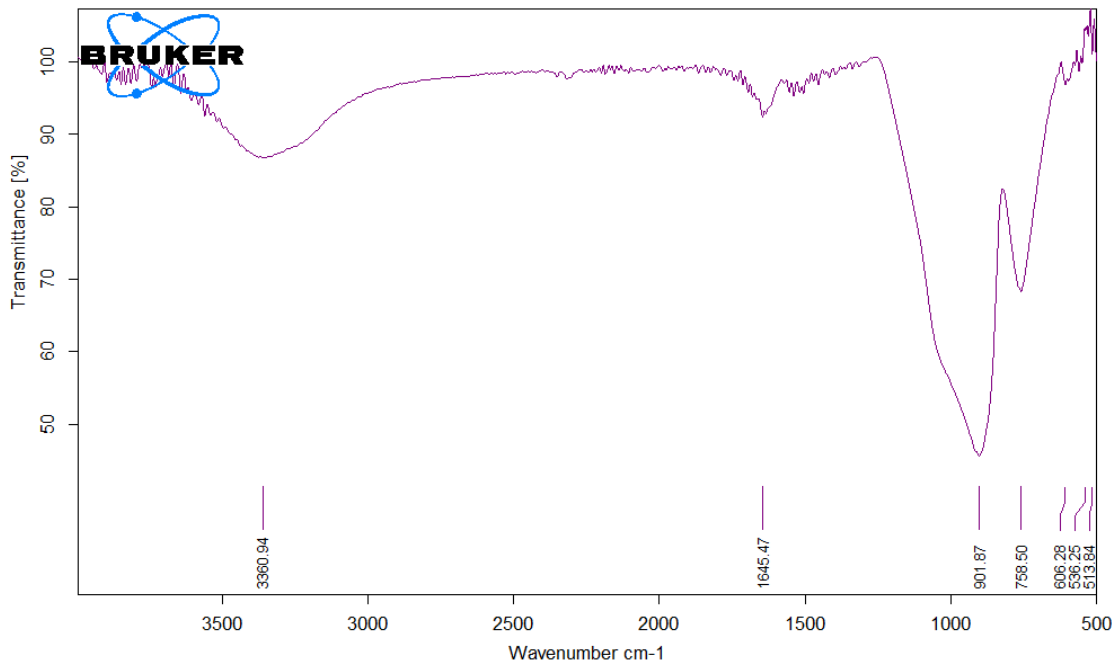
C=0.05M



C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Sample description 6570	Sample description	Instrument type and / or accessory	30/04/2025
---	--------------------	------------------------------------	------------

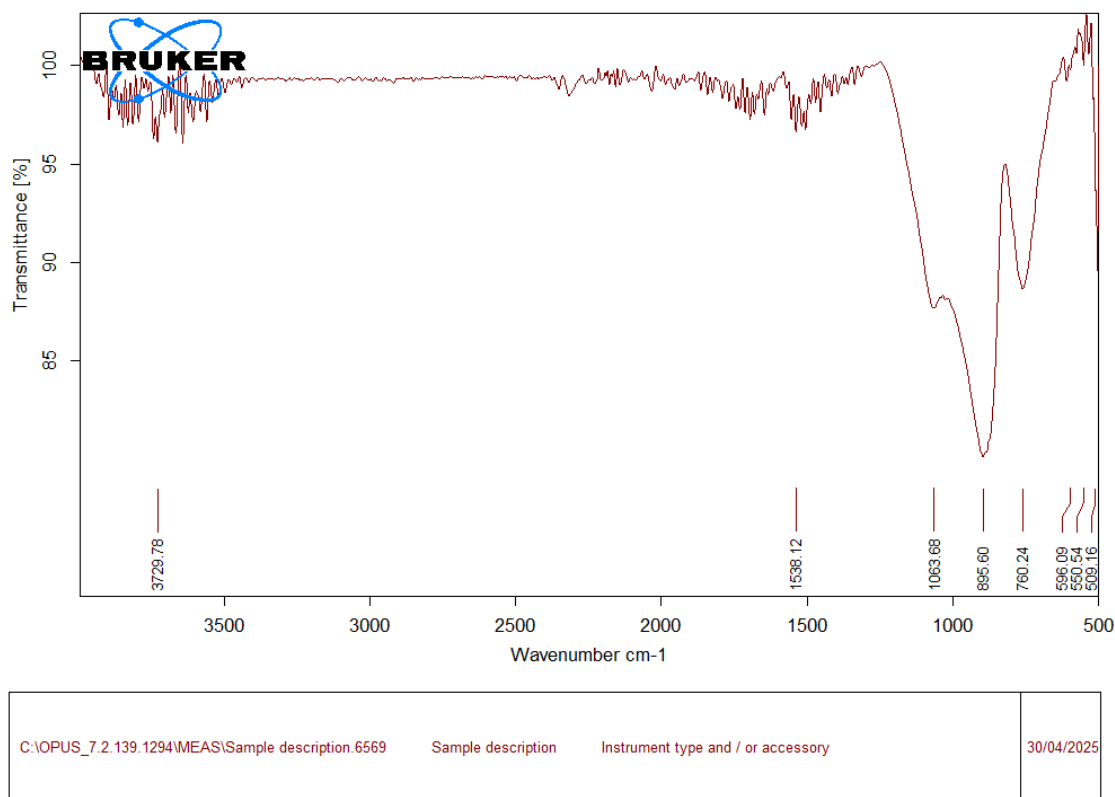
Seite 1 von 1

C=0.1M



C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\Sample description 6571	Sample description	Instrument type and / or accessory	30/04/2025
---	--------------------	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

C=0.2M

Seite 1 von 1

Figure III.7 : spectre FT-IR des films minces CuO à différentes concentrations

L'analyse FTIR a été réalisée sur des échantillons fonctionnalisés par pulvérisation (spray) de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à trois concentrations différentes : **0.05M, 0.1M et 0.2M**. Les spectres obtenus mettent en évidence des variations significatives en fonction de la **concentration de CuO appliquée**, traduisant des changements dans les liaisons chimiques à la surface des échantillons.

Voici un panorama comparatif des spectres FT-IR de films minces CuO déposés à trois concentrations de précurseur (0,05 M, 0,1 M et 0,2 M) :

1. Tableau des bandes caractéristiques et de leur évolution avec la concentration

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	0,05 M	0,10 M	0,20 M
~3450	v(O-H) étirement	bande large, forte	bande large, moyenne	bande large, plus fine
~1630	δ(H-O-H) déformation	pic net (adsorption d'eau)	pic net	pic net, légèrement atténué
480-520	v(Cu-O) flexion	très faible, bruité	net, intensité modérée	fort, bien défini
580-640	v(Cu-O)	à peine visible	bien visible,	très intense, pic

	étirement		intensité moyenne	affiné
1100–1400	–	absence de bande	idem	idem
2800–3000	$\nu(\text{C-H})$	traces possibles (0,05 M)	absent	absent

2. l'interprétation

- Cristallinité et épaisseur :

- À 0,05 M, les bandes Cu–O sont presque noyées dans le bruit, signe d'une couche très fine et peu cristalline.
- À 0,10 M, on observe une cristallisation moyenne, avec des pics clairement apparents.
- À 0,20 M, la cristallinité est optimale : les modes Cu–O se distinguent fortement, traduisant un film épais et ordonné.

- Adsorption d'eau & hydroxyles :

- Plus la concentration est faible, plus la surface joue un rôle relatif : on capte davantage d'humidité (bande O–H plus large et intense à 0,05 M).
- À 0,20 M, l'augmentation de l'épaisseur « masque » partiellement ces bandes, qui deviennent plus fines.

- Pureté chimique :

- L'absence de bandes C–H entre 2800 et 3000 cm^{-1} pour 0,10 et 0,20 M signale une élimination efficace des résidus organiques.
- À 0,05 M, de faibles traces C–H peuvent témoigner d'une ossature précurseur moins bien hydrolysée.

3. Analyse quantitative recommandée

- Calcule la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics à ~ 520 et $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$:

→ plus la FWHM est étroite, plus la taille des cristallites est grande et l'ordre cristallin élevé.

- Évalue le ratio $I(580-640)/I(480-520)$:

→ ce rapport augmente avec la densité et la cohésion des liaisons Cu–O, donc avec la concentration.

4. Prolongements méthodologiques

- Coupler FT-IR et spectroscopie Raman pour voir les modes inactifs IR (B_g) et affiner l'identification de la phase monoclinique.
- Utiliser la modélisation DFT des réseaux photoniques de CuO pour prévoir les déplacements de bande dus à la contrainte ou à la taille nanométrique.
- Corréler l'évolution des bandes FT-IR avec des mesures XRD (taille de grain, micro-contraintes) et AFM (rugosité, topographie).

Cela nous permettrait de quantifier la relation entre concentration, structure et propreté chimique de tes films CuO, puis de modéliser leur comportement optique ou électronique.

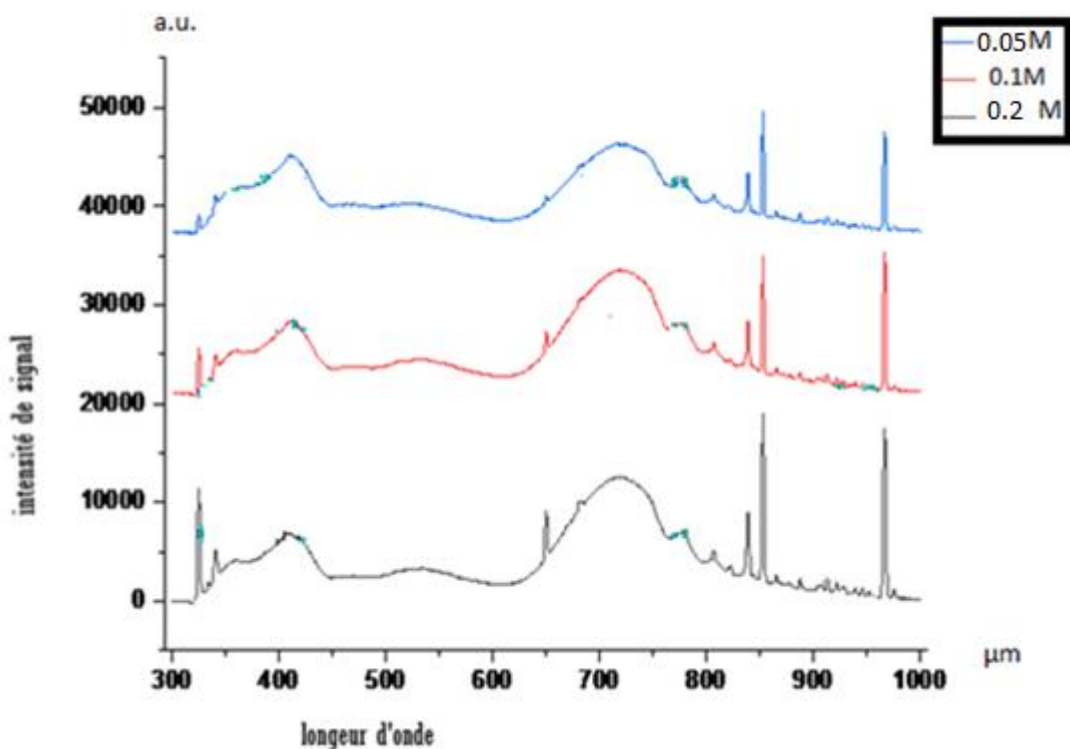


figure III.6 : spectre PL correspondant aux films minces de CuO à différentes concentrations

III .3.4.2 Discussion :

La photoluminescence (PL) est une technique spectroscopique efficace pour étudier les caractéristiques de luminescence des matériaux et étudier leur mécanisme d'émission. La Figure III.6 (affiche les spectres PL à température ambiante des films minces de CuO).

1. Effet de la concentration sur l'intensité de PL :

- L'intensité de la photoluminescence augmente avec la concentration : $0.2 > 0.1 > 0.05M$.
- Cela peut s'expliquer par une meilleure cristallinité et une densité accrue des centres de recombinaison radiative à plus forte concentration.

2. Bandes d'émission caractéristiques :

- Des pics nets apparaissent autour de **370–400 nm**, **500–600 nm**, et **850–900 nm**, ce qui pourrait correspondre :
 - À des transitions électroniques liées aux défauts d'oxygène ou aux états de surface dans CuO.
 - À une émission dans la région visible proche infrarouge, typique du CuO semi-conducteur à bande étroite (~ 1.2 eV).

3. Répartition spectrale :

- On observe des structures complexes dans le spectre, signe de transitions multiples, probablement dues à des défauts ou des impuretés créées pendant la synthèse par spray pyrolyse.

Résultats principaux :

Concentration (M)	Couleur	Intensité Max (a.u.)	Observation
0.2 (F)	noir	~12000	Faible intensité, moins de défauts émissifs.
0.1 (D)	Rouge	~30000	Intensité moyenne, émission plus nette.
0.05 (B)	Bleu	~50000	Haute intensité, forte densité de centres actifs.

tableau III.3 : propriétés des spectres photoluminescences

- L'augmentation de la concentration en solution précurseur de CuO entraîne une amélioration de l'émission photoluminescente.
- Cela peut être utilisé pour optimiser la qualité optique du CuO dans des applications comme les capteurs, les photo catalyseurs ou les dispositifs optoélectroniques.
- Un pic intense dans le proche infrarouge pourrait être exploité pour des applications optique.

III 3.5 Analyse Effet hall :

III . 3.5.1 Discussion des résultats de l'effet Hall

Les mesures de l'effet Hall ont été réalisées sur trois échantillons de films minces de CuO préparés par spray pyrolyse, afin d'évaluer l'impact de la concentration de la solution précurseur sur les propriétés électriques des couches déposées. Les résultats sont résumés dans le **tableau III.4**:

Échantillon	RH (cm ³ /C)	NS (cm ⁻³)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ (S/cm)	μ (cm ² /V·s)	Rs (Ω/sq)
CuO1=0.05M	4.26×10^5	7.33×10^8	1.01×10^4	9.91×10^{-5}	42.23	2.02×10^8
CuO2=0.1M	1.46×10^6	2.13×10^8	4.40×10^5	2.27×10^{-6}	3.33	8.80×10^9
CuO3=0.2M	4.27×10^5	7.31×10^8	7.31×10^4	1.37×10^{-5}	5.84	1.46×10^9

tableau III.4 : Influence de la concentration molaire sur les propriétés électriques des couches minces de CuO (méthode Hall)

III .3.5.2Analyse comparative

1. Type de porteurs de charge (RH > 0) : Tous les échantillons présentent un coefficient Hall positif (RH), confirmant une conductivité de type p, caractéristique du CuO, où les trous sont les porteurs majoritaires.
2. Densité de porteurs (NS) : CuO₁ et CuO₃ montrent une densité de porteurs élevée ($\sim 7.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$), tandis que CuO₂ présente une densité plus faible ($2.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$). Cela peut indiquer une influence directe de la concentration en précurseur sur la génération de défauts acceptors ou la cristallinité du matériau.
3. Résistivité et conductivité : CuO₂ a la résistivité la plus élevée ($4.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$), traduisant un film plus isolant. , CuO₁ présente la plus faible résistivité ($1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$), donc une meilleure conductivité, confirmée par $\sigma = 9.91 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. CuO₃ est intermédiaire.
4. Mobilité des porteurs (μ) : La meilleure mobilité est observée pour CuO₁ ($42.23 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), ce qui indique une meilleure qualité structurale ou un taux de diffusion réduit des porteurs. CuO₂, avec seulement $3.33 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, semble être plus désordonné ou avoir davantage de pièges à porteurs.
5. Résistance en feuille (Rs) : Très élevée pour CuO₂ ($\sim 10^9 \Omega/\text{sq}$), confirmant la mauvaise conductivité. Plus faible pour CuO₁, ce qui en fait le meilleur candidat pour des applications électroniques.

L'étude de l'effet Hall a mis en évidence que la conductivité électrique des films minces de CuO déposés par spray pyrolyse dépend fortement de la concentration de la solution précurseur. Le film CuO₁ présente les meilleures propriétés électriques avec une mobilité élevée et une densité de porteurs optimale, traduisant une qualité structurale favorable. En revanche, les films CuO₂ et CuO₃ souffrent respectivement d'une très faible conductivité et d'une mobilité réduite. Ces résultats confirment que le contrôle précis de la concentration en

précurseur est un paramètre clé pour optimiser les performances des couches de CuO destinées à des applications électroniques ou optoélectroniques.

III.3.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble de la démarche expérimentale suivie pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par la technique de spray pyrolyses, en mettant particulièrement l'accent sur l'effet de la concentration de la solution précurseur. La description des matériaux, des méthodes de préparation des substrats, ainsi que des conditions de dépôt et de traitement thermique, a permis de situer le cadre expérimental de notre étude.

Les différentes techniques de caractérisation ont permis d'évaluer les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films élaborés. L'analyse DRX a révélé la formation de la phase monoclinique du CuO avec une cristallinité dépendante de la concentration. L'AFM a montré des variations de rugosité et de texture de surface. Les spectres FTIR ont confirmé la présence des liaisons caractéristiques du CuO, tandis que les résultats de photoluminescence ont mis en évidence l'influence de la concentration sur les défauts et transitions électroniques. Enfin, les mesures de l'effet Hall ont permis de déterminer les propriétés électriques des couches, notamment le type de conduction et la mobilité des porteurs.

Ces résultats confirment que la concentration de la solution joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des films de CuO, et peuvent guider l'optimisation de ces couches pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique, des capteurs ou des dispositifs photovoltaïques.



Conclusion générale



Conclusion générale

Dans un contexte mondial marqué par la nécessité de développer des matériaux innovants, accessibles, performants et respectueux de l'environnement, la recherche sur les oxydes métalliques, en particulier sous forme de couches minces, connaît un essor considérable. Parmi ces matériaux, l'oxyde de cuivre (CuO) suscite un intérêt croissant en raison de ses propriétés électriques, optiques et structurales, ainsi que de son potentiel dans des applications variées allant des cellules solaires aux dispositifs optoélectroniques, en passant par la catalyse et le stockage d'énergie. Ce mémoire s'est inscrit dans une démarche scientifique visant à étudier les propriétés du CuO sous forme de films minces préparés par pulvérisation chimique (spray pyrolyses), une technique de dépôt simple, peu coûteuse et compatible avec la production à grande échelle. L'objectif principal de ce travail a été de comprendre comment la concentration des solutions précurseurs influence les propriétés finales des couches minces élaborées, et comment cette relation peut être exploitée pour optimiser le matériau en fonction des applications envisagées. Dans une première étape, un cadre théorique détaillé a été établi. Nous y avons présenté les concepts fondamentaux liés aux couches minces et aux oxydes conducteurs transparents (TCO), en insistant sur l'importance des matériaux semi-conducteurs de type p, dont le CuO représente un candidat prometteur. Nous avons ensuite étudié les propriétés spécifiques du CuO, telles que sa structure cristalline monoclinique, sa bande interdite étroite, ses propriétés électriques, sa stabilité thermique, ainsi que ses avantages en termes de disponibilité, de coût et de compatibilité environnementale. Cette analyse a permis de situer le CuO dans un contexte technologique où la demande pour des matériaux multifonctionnels et durables est en constante augmentation. La deuxième partie de notre travail a porté sur la description détaillée des méthodes de dépôt et des techniques de caractérisation utilisées. Le choix de la méthode de spray pyrolyses s'est imposé en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son adaptabilité à différents substrats. Cette technique permet également un bon contrôle des paramètres de dépôt, tels que la température, la concentration des solutions, le débit de pulvérisation ou la distance de pulvérisation, qui influencent directement la qualité et les propriétés des films. Nous avons également présenté les techniques de caractérisation structurale (DRX), morphologique (AFM), optique (photoluminescence, FTIR), et électrique (méthode à quatre pointes et effet Hall), qui ont permis d'évaluer avec précision les performances des couches minces obtenues. Enfin, la partie expérimentale de ce mémoire a permis de synthétiser et d'analyser des couches minces de CuO avec différentes concentrations en solution. Les résultats ont mis en évidence une corrélation significative entre les conditions de dépôt et les propriétés du matériau. Ainsi, la structure cristalline, la taille des grains, la rugosité de surface, la conductivité électrique, ainsi que l'absorption optique ont été fortement influencées par la concentration des précurseurs. Les films minces présentant une concentration optimale ont montré des performances prometteuses, indiquant qu'un ajustement fin des paramètres de synthèse peut conduire à des couches de CuO aux caractéristiques bien adaptées à des usages spécifiques, notamment dans les cellules photovoltaïques ou les capteurs optiques. Ce travail constitue ainsi une contribution modeste mais significative à la compréhension des mécanismes de formation et des propriétés des films minces de CuO. Il ouvre des perspectives intéressantes pour la suite de la recherche, notamment à travers l'étude du dopage avec d'autres éléments (comme l'indium ou le zinc), l'exploration de structures multicouches, ou encore l'intégration directe dans des dispositifs fonctionnels. Une meilleure compréhension des effets à l'échelle

Conclusion générale

nanométrique, associée à une optimisation des processus de dépôt, permettra de valoriser pleinement le potentiel de ce matériau. En conclusion, l'oxyde de cuivre sous forme de couche mince apparaît comme un matériau d'avenir, répondant aux exigences technologiques modernes tout en s'inscrivant dans une logique de développement durable. Les résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire confirment sa pertinence scientifique et technologique, et ouvrent la voie à de nouvelles applications dans le domaine des matériaux avancés.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmuim. (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire de master. Université Mentouri-constantine (2009).
- [2] L.. Mimoune Effet de la température du substrat des couches minces de CuAlO, élaborées par spray pneumatique sur les propriétés diélectriques mémoire de mastèr. Université Mohamed Kheider-Biskra (2018-2019).
- [3] Faysal Yniheb, « contibution à l'élaboration des couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) », mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [4] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2015).
- [5] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation infra Rouge pour applications photovoltaïques. Thèse Doctorat de l'école nationale. Supérieure d'arts et métiers Paris Tech d'Angers (2009).
- [6] H.Kawazoe et al o.P-Type Electrical Conduction in Transparent Films of CuAlO₂, vol.389.1997
- [7] S. Hettal, Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2016-2017).
- [8] A.Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructure de films ZnO obtenus par ablation laser, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-constantine Algérie (2010).
- [9] H. Hosono et al, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, Nature, 389(1997) 939-942
- [10] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2008).
- [11] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage (2013)

Bibliographie

- [12] Contributeurs aux projets Wikimedia. (2024b, décembre 18). Oxyde de cuivre(II). [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_cuivre\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_cuivre(II))
- [13] M. Heinemann, B. Eifert et C. Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 , *Physical Review B*, vol. 87, no. 11, p. 115111, 2013. 15, 13, 14
- [14] Materials Data on CuO by Materials Project. (2020). www.osti.gov. <https://doi.org/10.17188/1192239>
- [15] <https://materialsproject.org/materials/mp-704645/#>
- [16] S. Hettal, Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2016-2017).
- [17] Contributeurs aux projets Wikimedia. (2024c, décembre 18). Oxyde de cuivre(II). [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_cuivre\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_cuivre(II))
- [18] F. Marabelli, G.B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1433-1436.
- [19] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [20] David Prabu, R., Valanarasu, S., Ganesh, V., Shkir, M., Kathalingam, A. et AlFaify, S. (2018) Effet de la pression de pulvérisation sur l'efficacité optique, électrique et solaire des nouvelles couches minces de Cu_2O . *Surface and Coatings Technology*, 347, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat>
- [21] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9474-9483.
- [22] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007) 172-179. [56] M. Vaseem, A. Umar, SH. Kim. Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5729-5734
- [23] D. Chauhan, V. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, *Bull Mater. Sci.* 29 (2006) 709-725
- [24] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, *Nanotech.* 17 (2006) 3939-3982. [25] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem.* 51 (2012) 602-615.
- [26] Z. Zhou, N. Tian, J. Li, L. Broadwell, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4167-4252

Bibliographie

- [27] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermo physiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, Université de Constantine, (2010).
- [28] Contributeurs aux projets Wikimedia. (2025a, février 25). Dépôt physique par phase vapeur.https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9p%C3%B4t_physique_par_phase_vapeur
- [29] Kelly P, Arnell R (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* 56: 159–172.
- [30] Ricciardi S (2012) *Surface Chemical Functionalization based on Plasma Techniques*, Lamberts Academics Publishing.
- [31] Cao G (2004) *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*, 2 Eds., World Scientific.
- [32] Chemical vapor deposition. (s. d.).
<https://www.sigmaaldrich.com/DZ/en/applications/materials-science-and-engineering/chemical-vapor-deposition>
- [33] Contributeurs aux projets Wikimedia. (2024b, janvier 4). Dépôt chimique en phase vapeur.
- [34] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [35] S Abou Dargham, F Ponchel, N Abboud, M Soueidan, A Ferri, R Desfeux, Synthesis and electrical properties of lead-free piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by Sol-Gel method. *Journal of the European Ceramic Society* 38 (4), 1450-1455.
- [36] Y Zaatari, J Assaad, D Remiens, D Zaouk, Synthesis and characterization of BNT thin films prepared by Sol-Gel méthode ; *Materials Today: Proceedings* 3 (3), 810-815.
- [37] R. Chamberlin and J. S. Skarman-*Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films* 2014.
- [38] V. Mauchamp. Université de Nantes, 2006. Français.
- [39] Amina Naidji et Sara Merakchi, « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre », Faculté des Sciences et Technologies, Université de Béjaïa, 2021
- [40] Fournier, J. (s.d.). *Photoluminescence*. Département de physique, Université de Sherbrooke.

Bibliographie

<https://www.physique.usherbrooke.ca/fournier/enseignement/guides/Photoluminescence.pdf>

[41].A. Klein, Thin Solid Films, 520 (2012) 3721.

[42] La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique. (s. d.). CultureSciences-Chimie.

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/la-microscopie-a-force-atomique-pour-l-observation-de-molecules>.

[43] BEJAOU, A. (s. d.). Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (p. 35). Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie.

[44]. A. DOUAYAR «Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) » UNIVERSITÉ MOHAMMED V-AGDAL Rabat juin-2013.

[45] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, 1996.

[46] F. Ng Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu et T. Z. Fahidy-Novel in dependent and synergistic regulation of gonadotropin- α subunit gene by luteinizing hormone/human chorio gonadotropin and gonadotropin releasing hormone in the oT3-1 gonadotrope Cells, Journal of Physics, (1998) :31.

[47] L. A. Goodman Disruption to the development of maternal responsiveness, The impact of prenatal de pression on mother-infant interactions, RCA Review, volume (35), (1974) 613). [48] G. Song. S. Ma, G. Tang, X. Wang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 364 (2010): 99-104.

[49] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar. L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011):9809-9815.

[50] Mathias. Borella. Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Lorraine. Spécialité science et ingénierie des matériaux Nancy (2006): 39.

[51] Contributeurs aux projets Wikimedia. (2025b, mars 8). Effet hall. https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Hall