

RÉSUMÉ

L'objectif du présent travail porte sur la fabrication des hétérojonctions ZnO/CuO par la méthode sol gel associée au spin coating a propriétés photoélectrique efficace : un facteur de forme élevé et un bon rendement de conversion photovoltaïque.

Après une revue bibliographique sur les cellules solaires à base de semi-conducteur et sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces et aussi sur les différentes cellules solaire à base de CuO et de ZnO, nous avons discuté l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de CuO afin de choisir la température optimale de recuit. Nous avons trouvé qu'avec une température de recuit atteignant 500°C, la taille de l'agglomérat augmente, ainsi que, la compacité et la connectivité inter-grains. La valeur de la bande interdite diminue lorsque la température de recuit augmente, jusqu'à 500 °C, et par conséquence l'augmentation de la taille des particules et de cristallinité accrue. Nous avons trouvés que les couches minces de CuO recuites à 500 °C présentent la conductivité la plus élevée.

Au cours de ce travail nous avons aussi étudié l'effet du dopage sur les propriétés de CuO et de ZnO, afin de choisir un pourcentage de dopage optimal. Nous avons incorporé jusqu'à 3% d'Etain dans les films minces de CuO et de ZnO par la méthode sol gel, ce qui a entraîné des changements de morphologie.

Une morphologie de surface uniforme est clairement observée avec une structure granulaire pour des couches minces de ZnO et de CuO non dopées et dopées à l'étain. La rugosité (rms) des échantillons diminue fortement lorsqu'on dope le réseau de ZnO et de CuO par Sn jusqu'au 1.5%. La résistivité électrique a été réduite d'environ dix ordres de grandeur après insertion de 1.5% de Sn dans la matrice de ZnO et de CuO, en raison de l'augmentation de la densité de porteurs de charge.

Après toutes ces études et ces optimisations nous avons abouti à la préparation des hétérojonctions à base de CuO et de ZnO dopé Etain et finalement de mesurer les valeurs de la tension de circuit ouvert, facteur de remplissage et l'efficacité (Voc, FF,η) de ces cellules solaires sous l'éclairage de 100mW/cm².

Mots clés : Hétérojonctions ; Sol-gel, Spin coating ; Couches Minces ; ZnO dopé Etain ; CuO dopé d'Etain; Propriétés Optiques; Propriétés Electriques.

N°d'ordr : 243/2019

Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base des Oxydes de Cuivre et de Zinc par la méthode sol-gel : Cas de CuO/ZnO pour des applications

AL ARMOUZI NAOUAL



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquées

THÈSE

Présentée par

NAOUAL AL ARMOUZI

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Physico-chimie des matériaux**

Option : **Microélectronique-Photovoltaïque**

Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base des Oxydes de Cuivre et de Zinc par la méthode sol-gel : Cas de CuO/ZnO pour des applications photovoltaïques

Soutenu le Vendredi 27 Décembre 2019 à 15h devant la commission d'examen:

Pr.Hassan GRIMECH	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc.	Président /Rapporteur
Pr.Kassem ASSALI	EL Professeur, Université Kadi Ayad, F.S. Marrakech, Maroc	Rapporteur
Pr. Abdelilah CHTAINI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr.Ahmed LIBA	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Béni-Mellal, Maroc	Examineur
Pr.Mustapha MABROUKI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Directeur de Thèse
Pr. Nourreeddine KOUIDER	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc	Co-Directeur de Thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Génie industriel de la Faculté des Sciences et Technique de Béni Mellal (Université Sultan Moulay Slimane) dirigé par le professeur Mustapha Mabrouki.

Merci d'abord à Allah pour sa grâce et pour son aide qui m'a permis de terminer ma thèse de recherche.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à mon encadrant, le Professeur Mustapha Mabrouki, pour son soutien continu, sa patience, sa motivation, son enthousiasme et son immense disponibilité. Ses conseils m'ont aidé tout au long des années de recherche et de la rédaction de cette thèse. J'attribue le niveau de mon doctorat à ses encouragements et à ses efforts et, sans lui, cette thèse n'aurait pas non plus été achevée ni écrite.

Je veux remercier aussi Mr. Noureddine Kouider pour son engagement dans le co-encadrement de ma thèse, pour ses suggestions éclairées, ses critiques honnêtes, sa gentillesse et son intérêt permanent à mon égard.

Je tiens également à remercier le professeur Ahmed Liba, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse avec patience et connaissances. J'ai été incroyablement chanceuse d'avoir un deuxième professeur qui m'a aidé dans mes travaux.

Je tiens à remercier le professeur Mesbah Al-Yaqoubi, qui m'a beaucoup aidé. Je remercie sa femme, dont je n'oublierai jamais sa gentillesse et sa générosité. Je les remercie de m'avoir reçu dans leur maison.

J'adresse mes remerciements aux professeurs membres du jury, d'avoir accepté de juger ce travail modeste.

Dernier mais pas des moindres ; Je voudrais remercier ma famille, mes parents, de m'avoir d'abord donné naissance et de m'avoir soutenue spirituellement tout au long de ma vie. Je ne peux pas oublier mes sœurs, mon frère, mes tantes et mes oncles surtout mon oncle Elhajji Jamal pour son aide et pour les corrections apportées au texte. Un grand merci à un grand ami pour son encouragement et ses aides, ainsi qu'à tous mes amis.

Dédicaces

A mes très chers parents,

Ainsi, je saisis cette occasion pour exprimer aux personnes les plus importantes de mon existence mes plus vifs remerciements, respects et reconnaissances pour tous les sacrifices qu'ils ont faits tout au long de ma vie.

A mes sœurs et mon petit frère

Veillez trouver ici, l'expression de mon grand amour.

A tous les membres de ma famille,

A tous mes professeurs,

Pour tout le savoir faire et le savoir être qu'ils m'on appris

A tous ceux qui nous aiment et que nous aimons,

A tous mes amis,

Pour les magnifiques moments qu'on a partagé ensemble.



Sommaire

Résumé.....	10
Abstract	11
Introduction générale.....	12

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les Couches Minces et les Cellules Solaires Photovoltaïques

I.1. Introduction.....	14
I.2. Les couches minces	14
I.2.1. Définition	14
I.2.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	14
I.2.2.1. Les procédés sol-gel	15
I.2.2.2. Techniques de dépôt de la couche minces.....	21
I.2.2.3. L'oxydation thermique	24
I.2.2.4. Pulvérisation cathodique.....	25
I.2.2.5. Méthode d'évaporation thermique sous vide	26
I.3. Les cellules solaires à base de semi conducteur	27
I.3.1. Les semi-conducteurs.....	27
I.3.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....	27
I.3.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur	28
I.3.2. Principe de la cellule solaire	30
I.3.3. Paramètres caractérisant une cellule solaire.....	31
I.3.3.1. Courant de court-circuit (I_{cc})	31
I.3.3.2. Tension de circuit ouvert (V_{co}).....	32
I.3.3.3. Facteur de remplissage ou de forme (V_{co})	32
I.4. Conclusion	33
Références.....	107

Chapitre II: Généralités sur les Matériaux Etudiés (CuO et ZnO)

II.1. Introduction.....	38
II.2. Oxydes de cuivre	39
II.2.1. Formation des oxydes à base de cuivre.....	39
II.2.2. L'oxyde cuivrique (CuO).....	40

II. 2.2.1. Propriétés de CuO	40
II. 2.2.2. Techniques de préparation de CuO	42
II. 2.2.3. Application de CuO.....	43
II.3. Oxyde de zinc (ZnO)	49
II.3.1. Propriétés de ZnO	50
II.3.1.1. Propriétés structurales	50
II.3.1.2. Propriétés électriques et optiques de ZnO.....	50
II.3.2. Techniques de préparation de ZnO	50
II.3.3. Application de ZnO.....	51
II.4. Dopage de matériaux	53
II.4.1. Principe	54
II.4.2. Dopage des couches minces de ZnO.....	55
II.4.3. Dopage des couches minces de CuO	56
II.4.4. Les couches minces de CuO et de ZnO dopé.....	56
II.4.4. 1. Etude de quelques couches minces de ZnO dopé.....	56
II.4.4. 2. Etude de quelques couches minces de CuO dopé.....	58
II.5. Conclusion	59

Partie II : Partie Expérimentale

Chapitre I: Méthodes Expérimentales et Appareillage

I.1. Introduction.....	67
I.2. Analyse structurale de films minces	67
I.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	67
I.2.2. Taille des cristaux	69
I.3. Analyse Morphologique de la surface de films minces	69
I.3.1. Microscopie Electronique à Balayage.....	69
I.3.2. Microscopie à force atomique.....	70
I.4. Caractérisations électriques	72
I.4.1. Méthode à 4 pointes	72
I.4.2. Méthode : Effet Hall	73
I.5. Caractérisation optique	75

I.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	75
I.5.2. Mesure de l'épaisseur	77
I.6. Conclusion	78

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

II.1. Introduction.....	80
II.2. Partie expérimentale	81
II.2.1. Elaboration de films à base de CuO.....	81
II.2.1.1. Choix et préparation des substrats.....	81
II.2.1.2. Nettoyage de substrat	82
II.2.1.3. Réalisation des couches minces de CuO	83
II.2.1.3.1. Réactifs chimiques	83
II.2.1.3.2. Préparation des sols de CuO	83
II.2.1.4. Le séchage des couches préparées.....	85
II.2.1.5. Le recuit des couches minces	85
II.2.2. Caractérisation de couches de CuO	86
II.3. Résultats et discussion	86
II.3.1. Optimisation de la température de calcination.....	86
II.3.1.1. Diffraction de rayons X.....	86
II.3.1.2. Taille des cristaux.....	88
II.3.1.3. Microscopie à force atomique	89
II.3.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....	91
II.3.1.5. Propriétés électriques	94
II.3.2. Optimisation du pourcentage de Sn	96
II.3.2.1. Diffraction de rayons X.....	96
II.3.2.2. Microscopie à force atomique	98
II.3.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	100
II.3.2.4. Propriétés électriques	103
II.4. Conclusion	105
Référence	107

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de ZnO dopé par Sn

III.1	Introduction.....	109
III.2.	Partie expérimentale	110
III.2.1.	Elaboration de films à base de ZnO.....	110
III.2.1.1.	Choix et préparation des substrats.....	110
III.2.1.2.	Réalisation des couches minces de ZnO	110
III.2.2.	Caractérisation de couches de ZnO.....	111
III.3.	Résultats et discussion.....	111
III.3.1.	Caractérisation des couches de ZnO élaborées	112
III.3.1.1.	Diffraction de rayons X.....	112
III.3.1.2.	Microscope électronique à balayage	115
III.3.1.3.	Microscopie à force atomique.....	117
III.3.1.4.	Spectrophotométrie UV-Visible	119
III.3.1.5.	Propriétés électriques	122
III.4.	Conclusion.....	125
	Référence.....	107

Chapitre IV: Synthèse et Caractérisation des Hétérojonctions ITO/ZnO/CuO et Cu/CuO/ZnO

IV.1.	Introduction.....	126
IV.2.	Partie expérimentale.....	126
IV.2.1.	Elaboration des hétérojonctions à base de CuO et ZnO	126
III.2.1.1.	Choix et préparation des substrats.....	126
III.2.1.2.	Réalisation des hétérojonctions à base de ZnO et CuO	127
III.2.2.	Caractérisation des hétérojonctions de CuO/ZnO/ITO et Cu/CuO/ZnO	128
IV.3.	Résultats et discussion	128
IV.3.1.	Caractérisation des hétérojonctions de CuO/ZnO/ITO	128
IV.3.1.1.	Diffraction de rayons X.....	128
IV.3.1.2.	Microscopie à force atomique	130
IV.3.1.3.	Spectrophotométrie UV-Visible.....	132
IV.3.1.4.	Propriétés électriques	133
IV.3.2.	Caractérisation des hétérojonctions Cu/CuO/ZnO.....	137
IV.3.2.1.	Diffraction de rayons X.....	137

Sommaire

IV.3.2.2. Propriétés Morphologique	139
IV.3.2.3. Propriétés électriques	140
IV.4. Conclusion	143
Références	145

Liste des figures :

Partie I : Synthèse bibliographique

Figure I. 1: Description des deux voies de synthèse du procédé sol-gel.....	17
Figure I. 2: Déstabilisation de solutions colloïdales conduisant à la formation d'un gel.	18
Figure I. 3: Différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)	22
Figure I. 4: Quatre étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.	23
Figure I. 5: périodes de nucléation de l'oxydation de cuivre	25
Figure I. 6: La superposition des couches d'oxyde sur le substrat.....	25
Figure I. 7: Diagramme schématique du système de pulvérisation magnétron.....	26
Figure I. 8 : Méthode d'évaporation Thermique	27
Figure I. 9 : diagramme de bande d'énergie.	28
Figure I. 10 : Semi-conducteur dopé n. Diagramme des bandes d'énergie	29
Figure I. 11: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.	29
Figure I. 12: Semi-conducteur type p. Diagramme des bandes d'énergie	30
Figure I. 13: Une jonction p-n.....	31
Figure I. 14: Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque	33
Figure II. 1: Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre.....	39
Figure II. 2: La structure cristallographique de CuO	41
Figure II. 3: a) Sensibilité de l'hétérojonction CuO / ZnO à l'hydrogène gazeux en fonction de la tension de polarisation à différentes températures. (b) Sensibilité de l'hétérojonction CuO / ZnO à l'hydrogène gazeux en fonction de la tension de polarisation pour différentes épaisseurs de CuO à 300 °C	45
Figure II. 4: La dégradation de Rhodamine B par rapport au temps en présence de H ₂ O ₂	46
Figure II. 5: Image de MEB de nanofiles de CuO préparés à 15°C	47
Figure II. 6: Une voie facile de synthèse des nanostructures CuO sur micropuzzles à double face	47
Figure II. 7: La structure cristallographique du ZnO (wurtzite).....	50
Figure II. 8: Le principe d'un capteur de gaz à semi-conducteur	52
Figure II. 9: Dopage de type n.....	54
Figure II. 10: Dopage de type p.....	55

Partie II : Etude Expérimentale

Figure I . 1: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	68
Figure I . 2: Schéma de principe du microscope électronique à balayage	70
Figure I . 3: Principe de fonctionnement de l'AFM	71
Figure I . 4: Image du microscope à force atomique Nanosurf Easyscan 2 AFM	72
Figure I . 5: Méthode des 4 pointes	73
Figure I . 6: Configuration d'une mesure Van der Pauw et Effet Hall	74
Figure I . 7: Schéma de principe de la spectrophotométrie	76
Figure II . 1: Schéma du processus de dépôt par centrifugation	85
Figure II . 2: Courbe de XRD des couches d'oxyde de cuivre déposés sur des substrats de verre recuite à différentes températures	88
Figure II . 3: Images AFM de CuO à différentes températures de recuit	90
Figure II . 4: Spéctre de transmittance optique des films de CuO à diverses températures de recuit	91
Figure II . 5: Coefficient d'absorption des films d'oxyde cuivrique (CuO) à diverses températures de recuit	92
Figure II . 6 : la band gap optique des films de CuO à différentes températures de recuit	93
Figure II. 7: a) Caractéristiques I-V des films minces de CuO pour différentes températures de recuit, b) Conductivité électrique des films minces de CuO pour différentes températures	95
Figure II . 8: Spectre de Diffraction des rayons-X des couches minces de CuO non dopé et depé Sn (0% - 3%)	97
Figure II . 9: Images AFM de couches minces de CuO dopées Sn	99
Figure II . 10: a) Spectres de transmittance optique des films TCO. b) $(\alpha h\nu)^2$ par rapport aux courbes de TCO de films minces à différentes teneurs en Sn	101
Figure II . 11: a) Caractéristiques I-V des films minces CuO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%), b) Conductivité électrique des films minces de CuO pour différentes teneurs en Sn (0% - 3%)	104
Figure III. 1: a) La diffraction de rayons-X des couches de ZnO non dopé et dopé Sn (0% - 3%). b) révèlent le décalage du pic principal (002) par rapport à la valeur du ZnO de la fiche JCPDS	114
Figure III. 2: Image MEB des nanoparticules de ZnO dopées par Sn	116

Figure III. 3: Spectres EDX du film de ZnO dopé Sn à la température ambiante sur un substrat de verre	117
Figure III. 4: Images AFM de couches minces de ZnO dopé Sn	119
Figure III. 5: a) Spectres de transmittance optique des films TZO. b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de TZO à différentes teneurs en Sn.	121
Figure III. 6: a) Caractéristiques I-V des films minces TZO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%), b) Conductivité électrique des films minces de TZO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%).....	123
Figure IV. 1: La diffraction de Rayons-X des heterojonctions ITO/ZnO/CuO.....	130
Figure IV. 2: Les images de l'AFM des heterojonctions ITO/ZnO/CuO, a) : ZnO (0%.Sn) et b) : ZnO (1,5% Sn).....	131
Figure IV. 3: Spectre de transmittance optique de a).ZnO b). heterojonctions CuO/ZnO(0 et 1,5% Sn).....	133
Figure IV. 4: Schéma simplifié de l'hétéro structure	Error! Bookmark not defined.
Figure IV. 5: Diagramme de bande d'énergie pour l'hétérojonction p-CuO/n-ZnO	133
Figure IV. 6: Caractéristiques I-V des cellules solaires à hétérojonction CuO / ZnO (0 et 1,5%Sn). Les caractéristiques I-V des cellules sous illumination.....	134
Figure IV. 7: La diffraction de Ray-X de Cu/CuO/ZnO (0 et 1.5%)	135
Figure IV. 8: Les images AFM de Cu/CuO/ZnO et de Cu/CuO/ZnO dopé, a) : ZnO(0%.Sn), b) :ZnO(1,5%.Sn).	139
Figure IV. 9: Les caractéristiques I-V des cellules solaires Cu/Cu ₂ O/CuO/ZnO (0% et 1,5%) dans l'obscurité et sous illumination.....	140

Liste des tableaux :

Partie I : Synthèse bibliographique

Tableau II. 1: Quelques propriétés physiques de CuO.....	41
Tableau II. 2: les caractéristiques de quelques dispositifs à base de CuO pure ou dopé rapportés dans la littérature.	49

Partie II : Etudes Expérimentale

Tableau II. 1 : Masses de (SnCl ₄ , 5H ₂ O) pour les différentes concentrations de Sn.....	84
Tableau II. 2: Valeurs de taille de cristallite (D), paramètres de réseau a, b et c,	89
Tableau II. 3 : La rugosité des couches minces de CuO à différentes température de recuit	91
Tableau II. 4 : La band gap des couches minces de CuO à différentes température de recuit	93
Tableau II. 5 : La conductivité électrique des couches minces de CuO en fonction de la température de recuit.	96
Tableau II. 6 : Paramètre des propriétés structurales des films minces de CuO non dopé et dopé déposées sur des substrats de verre	98
Tableau II. 7: La rugosité des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.	100
Tableau II. 8: La band gap des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.	102
Tableau II. 9: La conductivité électrique des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.	105
Tableau III. 1 : Masses de (SnCl ₄ , 5H ₂ O) pour les différentes concentrations de Sn.....	110
Tableau III. 2: Paramètre des propriétés structurales des films minces de ZnO non dopé et dopé déposées sur des substrats de verre	114
Tableau III. 3: L'épaisseur des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.	117
Tableau III. 4: La rugosité des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.	118

Tableau III. 5 : La band gap des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn. 122

Tableau III. 6 : La conductivité électrique des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn. 124

Tableau IV. 1: Taille des cristallites des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO(0-1,5%)/ZnO (0 et 1,5% Sn)..... 130

Tableau IV. 2: RMS des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO/ZnO (0-1,5% Sn) 131

Tableau IV. 3: Les paramètres des cellules solaire CuO /ZnO (0 et 1,5% Sn) **Error!**

Bookmark not defined.

Tableau IV. 4: Taille des cristallites des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO(0-1,5%)/ZnO (0 et 1,5% Sn)..... 1377

Tableau IV. 5: RMS des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO)/ZnO (1,5% Sn) 1430

Tableau IV. 6: Les paramètres des cellules solaires des hétérojonctions de Cu/CuO/ZnO (0 et 1.5% Sn)..... 1433

Abréviations :

AFM (atomic force microscopy) : Microscopie à force atomique

DRX ou XRD (X-ray diffraction) : Diffraction des rayons X. Peut désigner la technique ou bien les diagrammes obtenus à l'aide de celle-ci.

EDS ou EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) : Analyse dispersive en énergie

MEB ou SEM (scanning electron microscopy) : Microscopie électronique à balayage

TCO (transparent conducting oxide) : Oxyde transparent conducteur

UV-vis-NIR (ultraviolet – visible – near infrared) : Spectroscopie ultraviolet-visible-proche infrarouge

ITO (Indium tin oxide) : d'oxyde d'indium et d'étain

ATSM (American Society for Testing Materials): Société américain pour l'essai des Matériaux

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

MEA : Monoéthanolamine

PEG : Polyéthylène glycol

Résumé:

L'objectif du présent travail porte sur la fabrication des hétérojonctions ZnO/CuO par la méthode sol gel associée au spin coating à propriétés photoélectrique efficace : un facteur de forme élevé et un bon rendement de conversion photovoltaïque.

Après une revue bibliographique sur les cellules solaires à base de semi-conducteur et sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces et aussi sur les différentes cellules solaire à base de CuO et de ZnO, nous avons discuté l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films de CuO afin de choisir la température optimale de recuit. Nous avons trouvé qu'avec une température de recuit atteignant 500°C, la taille de l'agglomérat augmente, ainsi que, la compacité et la connectivité inter-grains. La valeur de la bande interdite diminue lorsque la température de recuit augmente, jusqu'à 500 °C, et par conséquent l'augmentation de la taille des particules et de cristallinité accrue. Nous avons trouvés que les couches minces de CuO recuites à 500 °C présentent la conductivité la plus élevée.

Au cours de ce travail nous avons aussi étudié l'effet du dopage sur les propriétés de CuO et de ZnO, afin de choisir un pourcentage de dopage optimal. Nous avons incorporé jusqu'à 3% d'Etain dans les films minces de CuO et de ZnO par la méthode sol gel, ce qui a entraîné des changements de morphologie.

Une morphologie de surface uniforme est clairement observée avec une structure granulaire pour des couches minces de ZnO et de CuO non dopées et dopées à l'étain. La rugosité (rms) des échantillons diminue fortement lorsqu'on dope le réseau de ZnO et de CuO par Sn jusqu'au 1.5%. La résistivité électrique a été réduite d'environ dix ordres de grandeur après insertion de 1.5% de Sn dans la matrice de ZnO et de CuO, en raison de l'augmentation de la densité de porteurs de charge.

Après toutes ces études et ces optimisations nous avons abouti à la préparation des hétérojonctions à base de CuO et de ZnO dopé Etain et finalement de mesurer les valeurs de la tension de circuit ouvert, facteur de remplissage et l'efficacité (V_{oc} , FF, η) de ces cellules solaires sous l'éclairage de 100mW/cm².

Mots clés : Hétérojonctions ; Sol-gel, Spin coating ; Couches Minces ; ZnO dopé Etain ; CuO dopé d'Etain; Propriétés Optiques; Propriétés Electriques.

Abstract :

The aim of the present thesis is to prepare CuO / ZnO heterojunctions, using the gel sol method, associate with spin coating with efficient photoelectric properties: a high form factor and a good photovoltaic conversion yield.

After a bibliographic review on semiconductor-based solar cells and on the different techniques for developing and characterizing thin layers and also on different CuO and ZnO-based solar cells, we discussed the effect of the annealing temperature on the structural, optical and electrical properties of the CuO films in order to choose the optimal annealing temperature. We have found that with an annealing temperature of up to 500 ° C, the size of the agglomerate increases, as well as the compactness and inter-grain connectivity. The value of the band gap decreases as the annealing temperature increases, up to 500 °C, and consequently the increase in particle size and increased crystallinity. We have found that the thin layers of CuO annealed at 500 °C have the highest conductivity.

During this work, we also studied the effect of doping on the properties of CuO and ZnO, in order to choose an optimal percentage of doping. We incorporated up to 3% of Tin in CuO and ZnO thin films by the sol gel method, which resulted in morphological changes. A uniform surface morphology is clearly observed with a granular structure for tin-doped and undoped ZnO and CuO thin films. The roughness (RMS) of the samples decreases sharply when the ZnO and CuO is doped with Sn up to 1.5%. The electrical resistivity was reduced by about ten orders of magnitude after inserting 1.5% Sn into the ZnO and CuO matrix, due to the increase in charge carrier density.

After all these studies and these optimization we have finally managed to prepare the heterojunctions based on CuO and tin-doped ZnO and finally to measure the values of (V_{oc} , FF, efficiency) of these solar cells under the illumination of 100mW / cm².

Key words: heterojunctions; Sol gel- Spin coating; Thin flakes; ZnO doped tin; Tin doped CuO; Optical Properties; Electrical properties.

Introduction générale :

Le développement mondial et les activités humaines ont conduit à une série de problèmes environnementaux. D'une part, le réchauffement climatique provenant de la réduction de la flore et de l'augmentation des déchets polluants provenant des voitures et des usines principalement du à la consommation de combustibles fossiles ; ce qui conduit aux effets dévastateurs du changement climatique sur l'environnement. D'autre part, les énergies non renouvelables diminuent de façon considérable. Par conséquent, la recherche des énergies nouvelles et renouvelables est une priorité vitale pour l'humanité.

Actuellement, le défi est de savoir comment faire face à la crise énergétique et environnementale et maintenir une durabilité dans le développement mondial. Pour résoudre ce problème, on aura besoin de développement de nouveaux matériaux de nettoyage et on aura recours au développement de nouvelles sources d'énergies comme l'éolienne, l'hydraulique, la biologique et l'énergie solaire, etc. Cette dernière est propre, renouvelable et dépourvue de contaminants environnementaux. L'énergie solaire est le candidat le plus susceptible de remplacer l'énergie traditionnelle stockée, principalement l'énergie fossile, sous forme de gaz naturel, pétrole et le charbon.

L'un des principaux obstacles au développement du photovoltaïque, à court terme, est que le prix de l'électricité photovoltaïque n'est pas encore compétitive par rapport aux prix des énergies conventionnelles. La recherche de nouveaux matériaux et procédés de synthèse plus efficaces et économiques peut conduire à relever ce défi, notamment en améliorant l'efficacité des cellules et en réduisant le coût de production de modules photovoltaïques.

Jusqu'à présent, des séries de cellules solaires ont été développées et utilisées dans notre vie quotidienne. D'une part, selon les matériaux des cellules solaires, elles peuvent être divisées principalement en cellules solaires à base de Si, des cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se (CIGS). Les cellules solaires organiques, les cellules solaires à base d'oxyde métallique, les cellules solaires à base de CdTe, et ainsi de suite. D'autre part, selon l'historique du développement des cellules solaires, elles peuvent être divisées en trois générations. Les cellules solaires à base de Si représentent la première génération et sont entrées massivement dans la production pour des applications commerciales en raison de leurs avantages dont le rendement de conversion élevé (jusqu'à 24,67%).

La deuxième génération basée sur les couches minces des cellules solaires à base de CdTe, GaAs, CIGS et les cellules organiques. Leurs rendement est de l'ordre de 18,4% dans les cellules

solaires à homojonction. Toutes les autres technologies appartiennent à la troisième génération, dont les cellules solaires nanostructurées. Les cellules utilisées aujourd'hui sont essentiellement constituées de semi-conducteurs inorganiques. Il est donc utile de penser à des procédés moins coûteux.

Les films minces de CuO ont reçu plus d'attention, ces dernières années, en raison de leurs propriétés électriques et optiques, en plus de leur faible coût de production. Etant donné que les propriétés physicochimiques du CuO dépendent strictement de sa morphologie. Des efforts considérables ont été faits, ces dernières années, pour synthétiser divers types de nanostructures de CuO à savoir les nanowires, nanorods, nanowhiskers et nanosheets de CuO qui peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes. Parmi ces méthodes; la méthode sol-gel et la méthode d'oxydation thermique qui sont simples et moins coûteuses.

D'autre part, l'abondance naturelle de l'oxyde de Zinc (ZnO) ainsi que son faible coût de production sous formes de nanostructures de ZnO (NS) présentent un intérêt considérable dans la filière solaire. En effet, elles peuvent être préparées par différentes méthodes et présentent différentes morphologies. Parmi ces méthodes de croissance, la méthode la plus simple est le sol-gel, Elle est peu coûteuse et respectueuse de l'environnement.

Dans le but d'améliorer les performances des cellules solaires nous sommes intéressés dans ce travail à l'élaboration et la caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de CuO et de ZnO déposées sur des substrats de verre et des substrats en ITO.

Ce travail s'articulera autour de deux parties :

La première partie étant une synthèse bibliographique des concepts et principes nécessaires à la compréhension des techniques utilisées. Elle est composée de deux chapitres essentiels : le premier chapitre sera consacré à la présentation de différents procédés de préparation des films minces ainsi que les paramètres caractérisant la cellule solaire. Les techniques de fabrication des couches minces à base de CuO et de ZnO et leurs applications feront l'objet du deuxième chapitre.

L'autre partie est essentiellement expérimentale, divisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre regroupe toutes les techniques et appareillages expérimentales de caractérisation des couches minces de CuO et ZnO. L'effet de la température ainsi que l'effet du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films minces

de CuO fera l'objet du deuxième chapitre. Le troisième chapitre de cette partie présentera l'étude de l'effet du dopage sur les propriétés de ZnO.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration des hétérojonctions de type p-CuO/n-ZnO dopées Sn et non dopées. Ces hétérojonctions fabriquées seront caractérisées en termes de morphologie et de propriétés électriques et optiques.

Partie I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les Couches Minces et les Cellules Solaires Photovoltaïques

I.1. Généralités

Les matériaux en couches minces sont les éléments clés des progrès technologiques continus et réalisés dans les domaines des dispositifs optoélectroniques, photoniques et magnétiques. Les propriétés de ces matériaux diffèrent de manière significative lorsqu'ils sont analysés sous la forme de films minces.

La réalisation des couches minces est faite principalement par la formation d'un dépôt préparé par des méthodes physiques ou chimiques.

Ce chapitre sera consacré à la description des différents procédés et méthodes de préparation des couches minces, et décrivera également les semi-conducteurs permettant d'aboutir à la réalisation d'une cellule solaire en y étant rapportés

I.2. Les couches minces

I.2.1. Définition

Les couches minces sont des couches de matériaux allant de fractions d'un nanomètre à plusieurs micromètres d'épaisseur. Les dispositifs semi-conducteurs électroniques et les revêtements optiques sont des applications principales participant de la construction de couches minces.

Les matériaux à couches minces sont les éléments clés de progrès technologiques réalisés dans les domaines des dispositifs optoélectroniques, photoniques et magnétiques. Leur traitement permet une intégration facile dans les différents types de dispositifs [1]. Les films minces sont formés principalement par un dépôt d'une couche synthétisée soit par des méthodes physique ou chimique, à la fois cristallines et amorphes. Ils ont une importance application dans la technologie. On en citera les détecteurs IR, cellules solaires ou détecteurs de gaz [2-4].

La technologie des couches minces est un domaine relativement récent et en pleine croissance dans les sciences physiques et chimiques des matériaux, de la science des surfaces, de la physique appliquée et de la chimie appliquée [5].

I.2.2 Méthodes d'élaboration des couches minces

Les propriétés physiques du film mince ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les films minces sont réalisés en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de matériaux de base. Elles peuvent être obtenues en opérant par des procédés physiques ou chimiques en phase

liquide ou en phase vapeur. Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont: l'électrodépôt par synthèse électrochimique [6] et le sol-gel [7,8]. Par voie vapeur on distingue les méthodes physiques « PVD » telles que: la pulvérisation cathodique [9,10], l'évaporation thermique[11,12]etc..

Nous décrirons dans les paragraphes suivants quelques techniques tout en réservant un développement plus détaillé au procédé sol-gel et procédé thermique : techniques qui ont été utilisées dans ce travail.

I.2.2.1. Les procédés sol-gel

Les techniques de préparation des couches minces se différencient selon l'épaisseur voulue. La technique sol-gel est un procédé à basse température en solution liquide pour synthétiser des matériaux qui sont totalement inorganiques, organiques ou à la fois organiques et inorganiques (composites). Ce procédé est basé principalement sur l'hydrolyse et la condensation de composés organo-métalliques [13].

I.2.2.1.1. Principes

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique [14]: en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée. A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel.

Un sol : est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction. La stabilité des sols est conditionnée par la prise en compte de trois types d'interactions [15]:

- ✓ Electrostatiques : forces coulombiennes entre espèces chargées ou polarisées,
- ✓ Chimiques : liaisons hydrogène,
- ✓ Physiques : liaisons de Van Der Waals.

Ces différentes interactions interviennent durant l'évolution du sol qui conduit à un réseau tridimensionnel appelé l'état gel.

Un gel : correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal »

tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ». Le gel est constitué, soit d'une agglomération de particules élémentaires arrangées d'une façon plus ou moins compacte, soit d'un réseau tridimensionnel composé de macromolécules plus ou moins ramifiées. On distingue deux types de gels :

- ✓ **le gel physique** où la cohésion est assurée par les forces électrostatiques. Les liaisons entre les particules peuvent être rompues par simple agitation mécanique. Le gel est dit thixotrope. On peut citer en guise d'exemple les gels obtenus à partir de la silice colloïdale.
- ✓ **le gel chimique** obtenu à partir d'une réaction de polymérisation. Sa cohésion est assurée par des liaisons covalentes métal-oxygène. Il y a formation d'un réseau tridimensionnel de macromolécules en équilibre avec le solvant. Ces gels sont utilisés dans l'élaboration de monolithes vitreux, de fibres et de couches minces vitrifiées.
- ✓ Dans les deux cas on aura une structure tridimensionnelle qui emprisonnera le solvant et qui paraîtra monophasée.

Il existe deux méthodes bien distinctes qui permettent d'effectuer la transition Sol \rightleftharpoons Gel. Nous allons succinctement les présenter (**Figure I.1**).

- ❖ La Déstabilisation de Solutions Colloïdales (D. S.C) ;
- ❖ La Polymérisation d'Espèces Moléculaires (P.E.M).

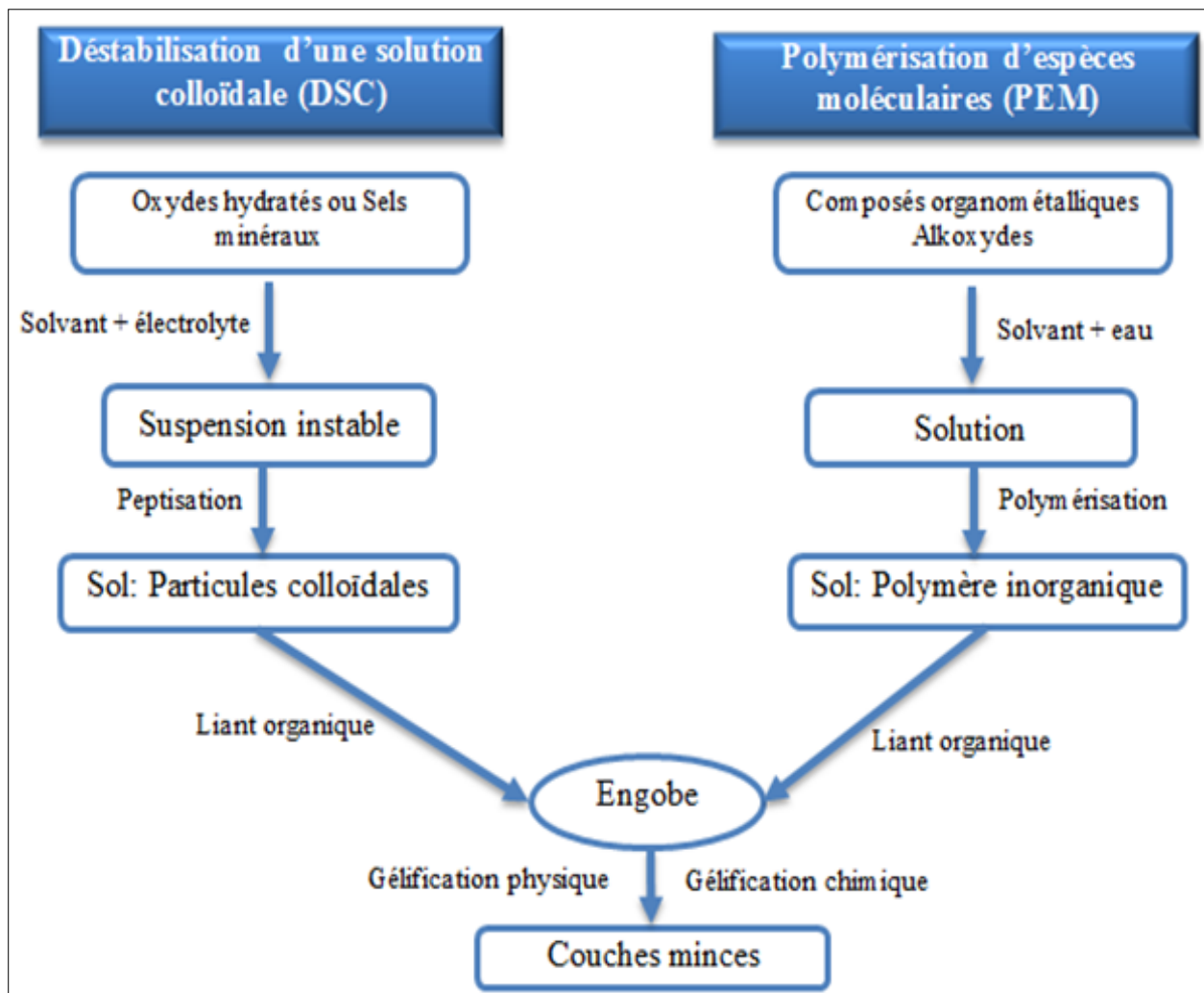


Figure I. 1: Description des deux voies de synthèse du procédé sol-gel.

I.2.2.1.2. La Déstabilisation de Solutions Colloïdales (D. S.C)

Les procédés sol-gel permettent la préparation de composés purs, un bon contrôle de la taille des particules en solution et une mise en forme assez simple du matériau. Ces procédés permettent donc l'élaboration des matériaux aux structures et aux propriétés variées. La méthode D.S.C permet l'obtention de gel physique et se déroule en milieux aqueux. Ce procédé est décrit sur la **Figure I.2**. Les précurseurs sont soit des sels métalliques soit des oxydes hydratés métalliques [16,17].

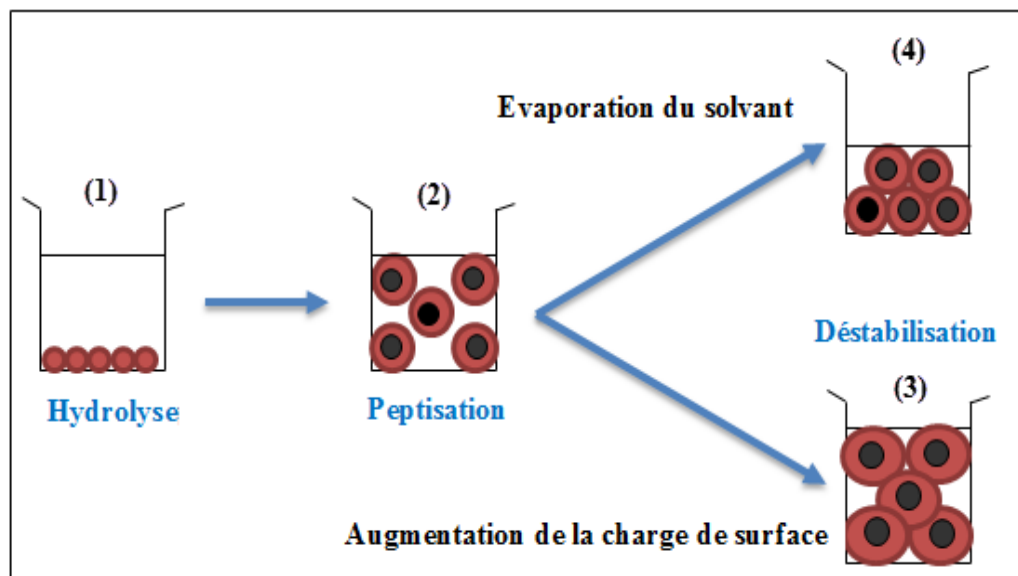


Figure I. 2: Déstabilisation de solutions colloïdales conduisant à la formation d'un gel.

On note que :

- ❖ (1). Les particules des oxydes peu ou non chargées se présentent comme un précipité dans un solvant.
- ❖ (2). Par un ajout d'électrolytes (HNO_3 , HCl , NH_4OH ...), la sphère de solvation de chaque particule se charge en surface. Grâce aux forces de répulsions électrostatiques, les particules occupent tout le volume du solvant disponible : c'est le phénomène de péptisation qui conduit à un sol stable (solution colloïdale).
- ❖ (3). Si la charge des particules est modifiée par variation du pH ou de la force ionique, la taille des sphères d'interaction augmente jusqu'à ce que le volume du solvant disponible devienne insuffisant pour assurer le libre mouvement des espèces chargées : c'est le début de gélification.
- ❖ (4). Si le solvant est éliminé progressivement par évaporation, les sphères d'interaction se rapprochent, les répulsions grandissent, c'est le point de gélification. On note selon la valeur du pH, la surface (M-OH) se chargera soit positivement (MOH_2^+), soit négativement ($\text{M-O}^- + \text{H}_2\text{O}$).

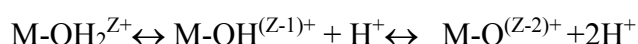
La stabilité du sol étant essentiellement assurée par l'effet répulsif des particules colloïdales entre elles, un effet répulsif insuffisant entre les colloïdes se traduira par une aggrégation des particules et suivant les conditions par la formation d'un gel ou de floculats, ce

qui définit un sol instable. Dans le cas des sels métalliques, il y a dans un premier temps, hydratation du cation métallique M^{Z+} suivant la réaction :



Où n est le nombre de coordination du métal. Le cation hydraté en solution a pour formule générale $(M-O_nH_{2n-h})^{(z-h)+}$

Avec : h le taux d'hydrolyse. Lorsque $0 < h < 2n$ les espèces sont capables de se condenser grâce à la présence de groupements OH. Ce cation hydraté peut, selon le pH de la solution, évoluer vers différentes formes :



De plus, en fonction de la charge z du cation métallique on pourra prévoir la forme de l'espèce formée $M-OH_2^{Z+}$ (ion aquo), $M-OH^{(Z-1)+}$ (ion hydroxo) ou $M-O^{(Z-2)+}$ (ion oxo).

Cette technique présente différents avantages comme [18,17] :

- ❖ la réversibilité, elle est possible par addition de solvant ou par simple agitation mécanique de revenir à l'état sol,
- ❖ la stabilité du sol au cours du temps,
- ❖ le coût plus économique que celui de la voie P.E.M.

Pour avoir une couche mince de petite épaisseur, sans fissure et homogène, il est indispensable de bien contrôler les étapes de D.S.C indiquées sur la **Figure I.2**.

- ❖ **la peptisation** doit être effectuée par action d'un agent chimique, le plus souvent H^+ et OH^- . Les liants organiques utilisés doivent être compatibles avec le solvant, être filmogènes, conduire à un retrait faible au séchage, ne pas être hydrolysé par l'électrolyte (HCl , HNO_3 ...) et être stable jusqu'à la température pour laquelle le gel devient solide.
- ❖ **Le dépôt** doit être effectué après avoir choisi le liant organique, ajusté la viscosité du sol et fixé le temps de contact entre le sol et le substrat afin de contrôler l'épaisseur de la couche.
- ❖ **Le séchage et la calcination** seront contrôlés de façon à éviter le fort retrait pour ne pas fissurer la couche. La température de calcination dépend de la température du frittage.

I.2.2.1.3. La Polymérisation d'Espèces Moléculaires (P.E.M)

La P.E.M. est basée sur des réactions de polymérisation contrôlées d'entités moléculaires, généralement en milieu organique [19,20]. Les précurseurs utilisés sont des alcoxydes ou des

composés organométalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M est un élément métallique de la classification périodique et R un groupement alkyl, les liaisons $M-O-R$ ont un caractère covalent. L'aspect structural du polymère qui sera formé est lié au degré d'association des alcoxydes, plus qu'il y aura d'atomes de carbone dans la chaîne moins le précurseur $M(OR)_n$ sera réactif à cause de l'encombrement stérique autour de son noyau métallique. Une suite de réaction d'hydrolyse et de polymérisation permet d'obtenir un sol, puis la poursuite des réactions de polymérisation conduit à la formation d'un gel [21]. La forte réactivité des alcoxydes vis-à-vis des molécules d'eau demande le contrôle des conditions d'hydrolyse-condensation [22].

Suivant la réactivité du précurseur, la réaction d'hydrolyse se fera : soit directement par ajout d'eau [22], soit en mettant en jeu une réaction d'estérification soit par l'intermédiaire d'un transfert d'eau entre micelle inverse [19]. La réaction d'hydrolyse contrôlée peut être résumée par l'équilibre :



Avec $h < n$ M : le métal et R : un groupement alkyl.



Dans le cas où la valeur de h est supérieure ou égale à n ; il apparaît une précipitation de l'oxyde hydraté ; la polymérisation devient donc impossible. Pour favoriser les étapes décrites, il faudra impérativement contrôler [20]:

- ✚ le taux d'hydrolyse $T_h = [eau]/[métal]$,
- ✚ la concentration des espèces dans la solution, le pH et la température,
- ✚ la nature du solvant,
- ✚ la vitesse d'hydrolyse de l'alkoxyde (addition de l'eau).

Pour une meilleure couche mince, homogène et sans fissure, il est indispensable de bien contrôler les étapes du procédé P.E.M. Dans cette voie, les liants organiques utilisés doivent être non réactifs vis-à-vis des ramifications de l'alkoxyde. Les paramètres à contrôler sont les mêmes que ceux décrits dans la voie D.S.C, par contre à la fin du séchage, la réaction de polycondensation devra être complète sans retrait ni décollement de la couche. La calcination dans ce cas, sert simplement à éliminer le solvant et les parties organiques de la couche minérale. La température de frittage est aussi déterminée de la même façon que pour la voie D.S.C.

I.2.2.2. Techniques de déposition de la couche minces

La voie sol-gel permet la synthèse des couches possédant une épaisseur de quelques nm. Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince. Les techniques les plus faciles à mises en œuvre et utilisées pour le dépôt de couches minces sont les suivants:

- ✚ Le dip-coating ou trempage ;
- ✚ Le spin-coating ou centrifugation ;
- ✚ Le tape-casting ou étalement.

I.2.2.2.1. Trempage « Dip-coating »

La technique 'dip-coating' (**Figure I.3**) consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [23]. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich[24], de prévoir l'épaisseur de dépôt de sol en fonction de la viscosité du milieu et de la vitesse de retrait du substrat (**Eq. 1**):

$$(1) \quad e = 0.94 \cdot \left(\frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g^{1/2})} \right)$$

Avec :

- **e**: L'épaisseur des dépôts (en m) ;
- **η** : La viscosité du milieu (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- **γ_{LV}** : La tension de surface liquide / vapeur ;
- **ρ** : La masse volumique (en kg/m^3);
- **g** : La gravité (en N/kg).

Il faut noter que cette relation n'est pas valable dans le cas des sols chargés. Les phénomènes sont beaucoup plus complexes et il faut donc tenir compte du comportement des particules et des interactions particules/milieu.

Au cours d'une étude semi-fondamentale, Faustini et al [25], ont observé et mis en équation les paramètres influant l'épaisseur des couches déposées par dip-coating :

- 1- Régime de vitesse de retrait ;
- 2- Concentration de la solution en précurseurs inorganiques ;
- 3- Température d'évaporation lors du séchage ;
- 4- Composition de l'atmosphère de séchage.
- 5- Nature du solvant volatil.

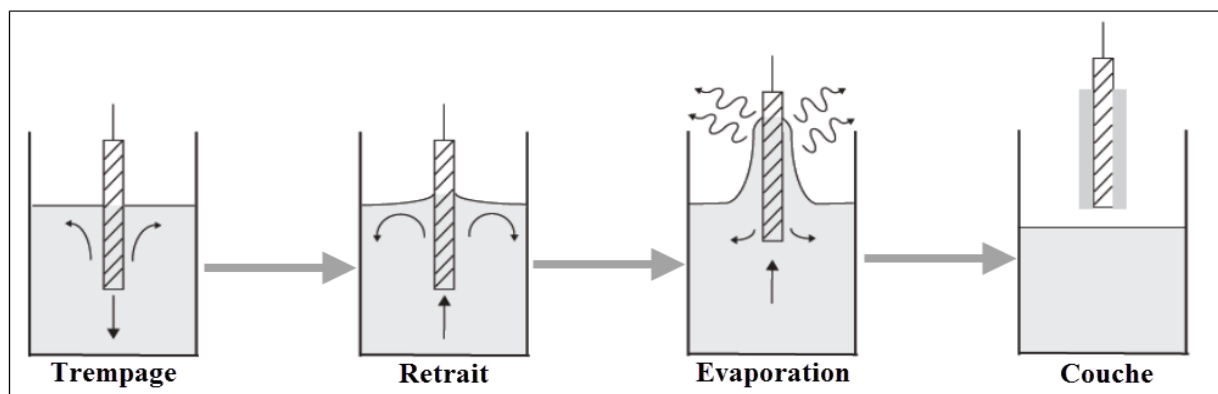


Figure I. 3: Différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)[26].

I.2.2.2. Centrifugation « Spin-coating » :

Parmi les techniques que nous avons utilisées dans le cadre de ces travaux celle du 'spin-coating', L'enduction centrifuge (ou spin-coating) est une technique utilisée dans de nombreuses applications et notamment en microélectronique [27]. Pour ce faire, un excès de solution est placé sur la surface d'un substrat disposé horizontalement et qui tourne avec une vitesse plus ou moins rapide selon les conditions opératoires (**Figure I.4**). Par la force centrifuge, le surplus de solution est rejeté vers l'extérieur, laissant derrière lui une couche mince uniforme. Le mécanisme de formation des couches peut être décrit selon quatre étapes [28]:

- ✚ Dépôt d'un excès de solution qui couvre l'ensemble du substrat.
- ✚ Elimination rapide de la majeure partie de la solution déposée au sein du support due à la force centrifuge résultante du substrat en rotation rapide (accélération).
- ✚ Flux laminaire de la couche de liquide d'épaisseur uniforme en surplus sur le substrat (rotation uniforme) (« spin-off »).

- ✚ Etape d'élimination du solvant par évaporation jusqu'à ce que le film s'arrête de couler et finalement sèche.

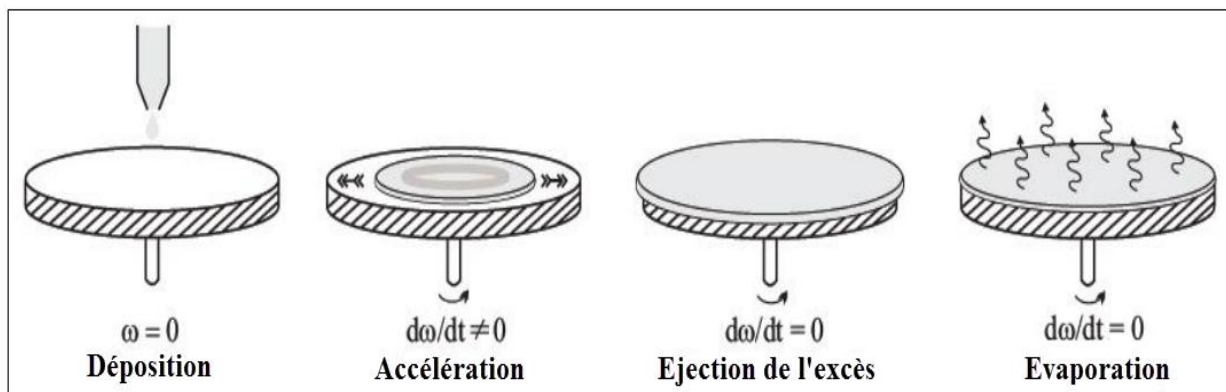


Figure I. 4: Quatre étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.

De nombreuses études ont prouvé que l'épaisseur du dépôt varie selon trois paramètres expérimentaux qui sont la vitesse de rotation du substrat, le taux d'évaporation du solvant et la viscosité de la solution sachant que cette dernière dépend de la concentration de la solution, de la température et du poids moléculaire [29]. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique (Eq.2) [30].

$$(2) \quad d = A \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3}$$

Avec :

- **d** : Epaisseur des dépôts (en m) ;
- **A** : Constante sans unité ;
- **η** : Viscosité de la solution en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$;
- **ω** : Vitesse de rotation du substrat en rad.s^{-1} ;
- **ρ** : Densité du sol en Kg.m^{-3} ;
- **e** : Taux d'évaporation.

Dans la plupart des applications, le taux d'évaporation est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

Après le dépôt du film sur le substrat, on procède à un séchage et à une cuisson (frittage) qui assure la consolidation de la couche. Ces deux dernières étapes sont très importantes dans l'élaboration de couches minces homogènes. Au cours du séchage, le sol est déstabilisé par élimination du solvant ; la matière minérale du sol est maintenue à la surface du substrat. Cette étape entraîne donc la formation d'un gel.

I.2.2.3. L'oxydation thermique

L'oxydation thermique est une méthode utilisée pour préparer les oxydes des métaux par une réaction thermique entre le métal et l'oxygène. Les principaux paramètres dans ce processus sont la température de chauffage, le temps de chauffage et la concentration d'oxygène dans l'atmosphère. L'oxydation thermique peut être utilisée pour fabriquer des matériaux en vrac, des couches minces et des matériaux nanostructures.

L'oxydation thermique peut être effectuée dans un four fournaise. Un dispositif électronique est utilisé pour fabriquer des composés inorganiques. La température est contrôlée par le retour du thermocouple. La température dans le four thermolyne est la plus précise et la plus stable quand elle atteint la chaleur désirée.

L'oxydation thermique peut être appliquée à de nombreux matériaux différents. Prenant l'exemple de l'oxyde de cuivre, lors d'un processus d'oxydation thermique à haute température (> 600°C), la formation d'écaillés d'oxyde sur Cu implique la migration des électrons et des cations vers la zone de réaction locale [31,32].

Lors d'un processus d'oxydation thermique à basse température (<300°C) on peut produire un film mince d'oxyde de cuivre uniforme [33]. Cependant, pour un processus porté entre 275 et 970 °C, il se forme Cu₂O qui se transforme en CuO à haute température [34].

✓ L'oxydation de Cu en Cu₂O :

L'oxydation passe par la nucleation qui peut être divisée en 4 étapes :

L'incubation qui correspond à la dissolution de l'oxygène gazeux dans les interstices du réseau cristallin externe de cuivre (a), l'apparition des oxydes sur la surface du métal isolés les uns des autres (b), l'oxyde s'étend latéralement jusqu'à se rejoindre et forme un film d'oxyde de quelque nanomètre d'épaisseur (c et d) (**Figure I.5**).

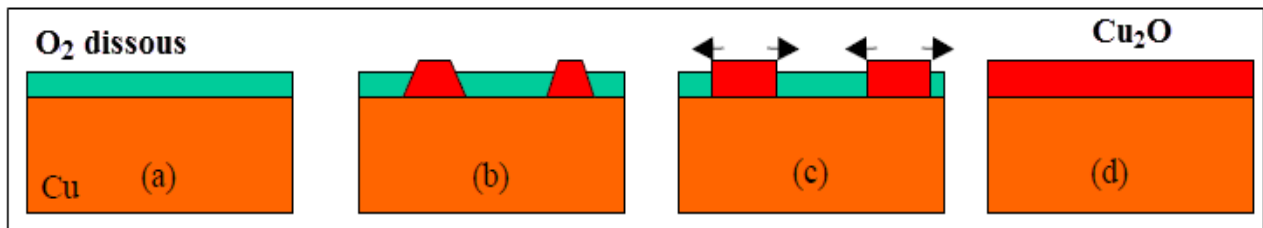


Figure I. 5: périodes de nucléation de l'oxydation de cuivre

✓ L'oxydation de Cu_2O en CuO :

Les deux oxydes de CuO et Cu_2O sont susceptibles de se former lorsque l'oxydation de cuivre se fait sous une pression d'oxygène supérieure à la pression de l'équilibre. La couche de Cu_2O se forme entre le cuivre et le CuO (Figure I.6).

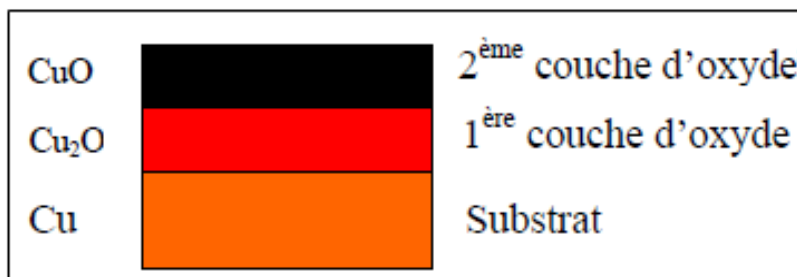


Figure I. 6: La superposition des couches d'oxyde sur le substrat

I.2.2.4. Pulvérisation cathodique

Si une surface de matériau cible est bombardée de particules énergétiques, il est possible de provoquer l'éjection des atomes de surface : c'est le procédé connu sous le nom de pulvérisation cathodique (Figure I. 7). Les atomes éjectés peuvent être condensés sur un substrat pour former un film mince. Ce procédé présente divers avantages par rapport aux techniques normales d'évaporation, on en citera qu'aucune contamination du récipient ne se produit. Il est également possible de déposer des films en alliage qui conservent la composition du matériau cible parental. La pulvérisation cathodique en continu, la pulvérisation radiofréquence et les méthodes de pulvérisation magnétron sont les plus anciens types de pulvérisation utilisés [35].

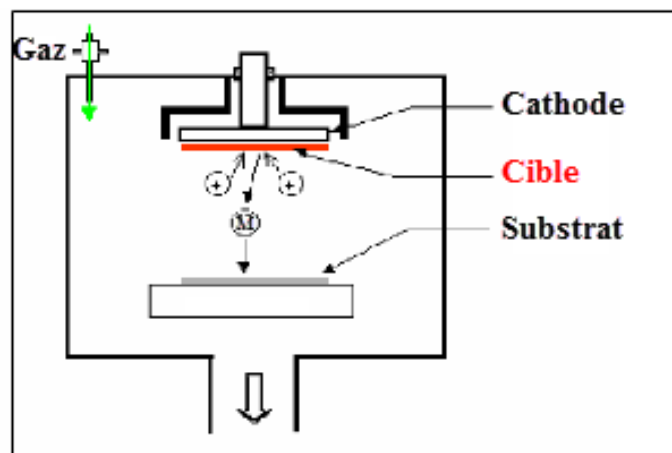


Figure I. 7 : Diagramme schématisé du système de pulvérisation magnétron

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt et la température du substrat. Cette technique a été utilisée depuis 1964, pour pré aérer des alliages de métaux sous basse pression. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer [36].

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible.

I.2.2.5. Méthode d'évaporation thermique ou sous vide

La technologie la plus ancienne est l'évaporation par résistance. On fait passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire, ou un creuset, ou "bateau". Le matériau évaporé et déposé sur le filament va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute de l'enceinte sous vide. Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau [37](Figure I. 8).

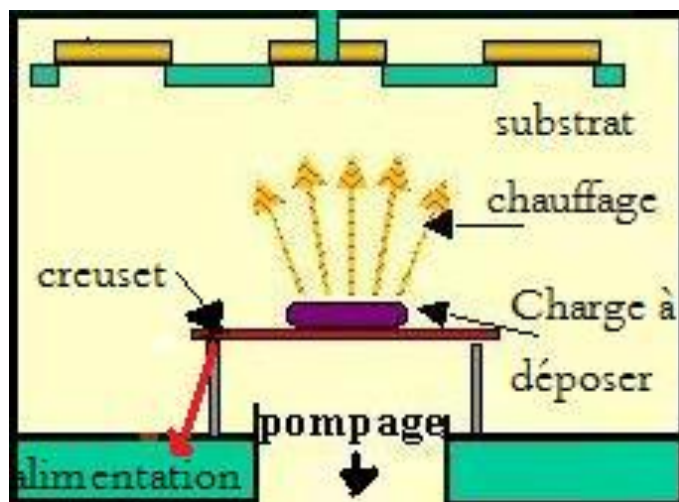


Figure I. 8 : Méthode d'évaporation Thermique

Cette technique est la méthode la plus simple et la plus largement utilisée pour la préparation des films. C'est la technique classique appliquée pour métalliser des surfaces en verre ou en matière plastique, comme par exemple, les revêtements en aluminium largement utilisés pour les condensateurs, les emballages plastiques et comme barrière contre la diffusion de l'eau. Il est évident que le dépôt de composés d'oxyde de métal quaternaire impose des exigences très différentes à la technique et va bien au - delà du concept rudimentaire d'évaporation d'un seul métal dans une chambre à vide.

I.3. Les cellules solaires à base de semi conducteur

I.3.1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite dénommée E_g (également appelée "**gap**") séparant la bande de conduction et la bande de valence et en fonction des propriétés de cette bande interdite, on parle de sa nature intrinsèque ou extrinsèque, ainsi que le type de transition qui se produit dans le matériau.

I.3.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, ne possède aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence.

La largeur de la bande interdite E_g définit le seuil d'absorption du matériau (**Figure I.9**).

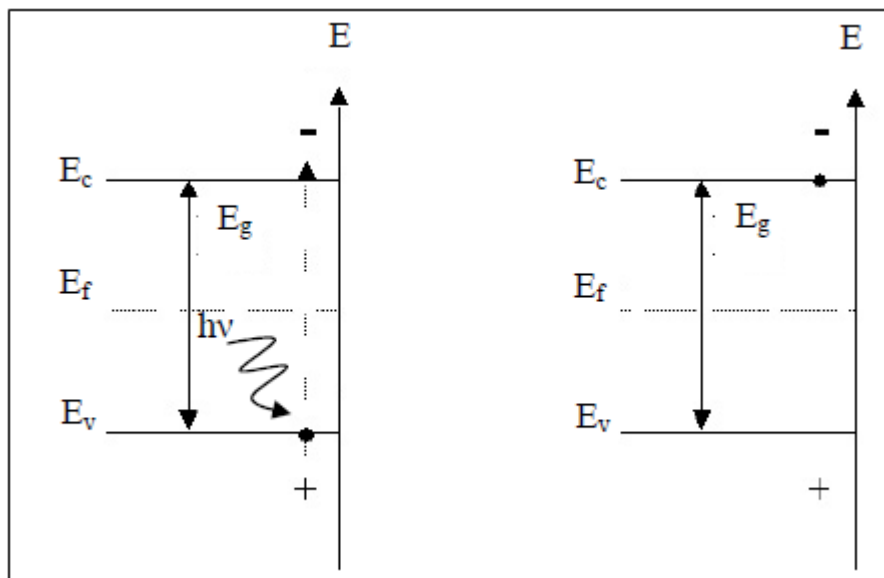


Figure I. 9 : diagramme de la bande d'énergie.

I.3.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par certaines impuretés qui permettent de modifier le nombre de porteurs libres, en choisissant le type de conduction (par électron ou par trou).

Un **semi-conducteur type P** est un semi-conducteur intrinsèque (dans lequel on a introduit des impuretés de types accepteurs, ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction. L'augmentation de la concentration du nombre de charges positives dans la bande de valence déplace le niveau de Fermi vers la bande de valence (**Figure I.10 et Figure I.11**).

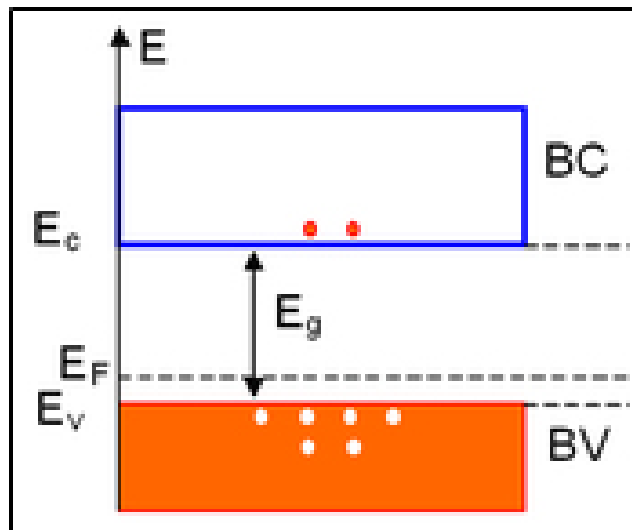


Figure I. 10 :Semi-conducteur dopé N. Diagramme des bandes d'énergie

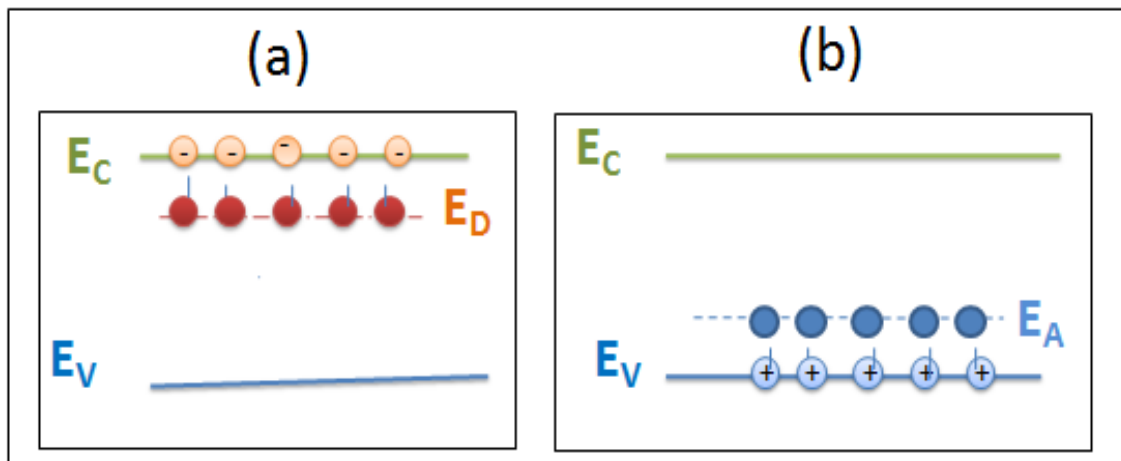


Figure I. 11: Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

Un semi-conducteur type N est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneur. Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles fournissent un électron à la bande de conduction. L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction.

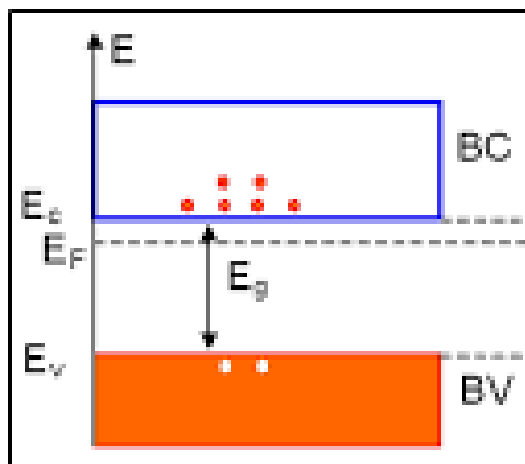


Figure I. 12: Semi-conducteur type P. Diagramme des bandes d'énergie

I.3.2. Principe de la cellule solaire

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie du rayonnement solaire en électricité dans le processus appelé effet photovoltaïque. La lumière qui brille sur la cellule solaire crée un courant électrique ou une tension dans le matériau qui génère de l'énergie électrique. Les facteurs clés de ce processus sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le matériau d'absorption de la lumière et la conception du circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire les exigences de conversion d'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion d'énergie photovoltaïque efficace, les matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels.

Lorsque la lumière frappe le matériau, les photons incidents avec une énergie supérieure à celle de l'intervalle de bande exciteront un électron négativement chargé de l'état de basse énergie (bande de valence) à un état d'énergie plus élevé (bande de conduction) laissant derrière lui une vacance chargée positivement créant ainsi des paires électron-trou. Cependant, ces paires électron-trou générées n'existeront que pendant une durée égale à la durée de vie des porteurs minoritaires avant qu'ils ne se recombinent. Si les photons incidents ont une énergie inférieure à celle de l'intervalle de bande, l'état d'énergie des électrons ne changera pas et se détendra immédiatement et se recombinent avec les trous et l'énergie sera perdue en chaleur et aucun courant ni puissance ne peut être généré.

Pour qu'il y ait un courant électrique on joint des matériaux semi-conducteurs de type n et p pour former une jonction p-n. Une jonction p-n est créée par dopage, afin que les paires électron-trou soient dissociées.

Les dopants sont des éléments ayant un électron de valence de plus ou de moins que le ou les atomes constituant le semi-conducteur. Si le dopant a une valence inférieure, il conduit à l'apparition d'une lacune électronique (ou trou), donnant un dopage de type p. Si le dopant possède une valence supérieure, il va introduire un électron excédentaire et induire un dopage dit de type n. Puisque la zone de type n a une concentration d'électrons élevée et que de type p elle a une concentration de trous élevée, après avoir joint des semi-conducteurs de type p et de type n, les électrons proches de l'interface p-n tendent à diffuser du côté du type-n vers celui de type-p laissant des trous et des ions positivement chargés, dans la zone n. De même, les trous s'écoulent par diffusion du côté type-p vers le côté type-n laissant des électrons, ions chargés négativement dans la zone p.

Dans le cas d'un semi-conducteur non dopé, ce niveau se situe au milieu de la bande interdite, alors que dans les semi-conducteurs de type n et p, ce niveau est proche respectivement de la BC et de la BV. Les jonctions p-n permettent ainsi la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique [38] (Figure I.13).

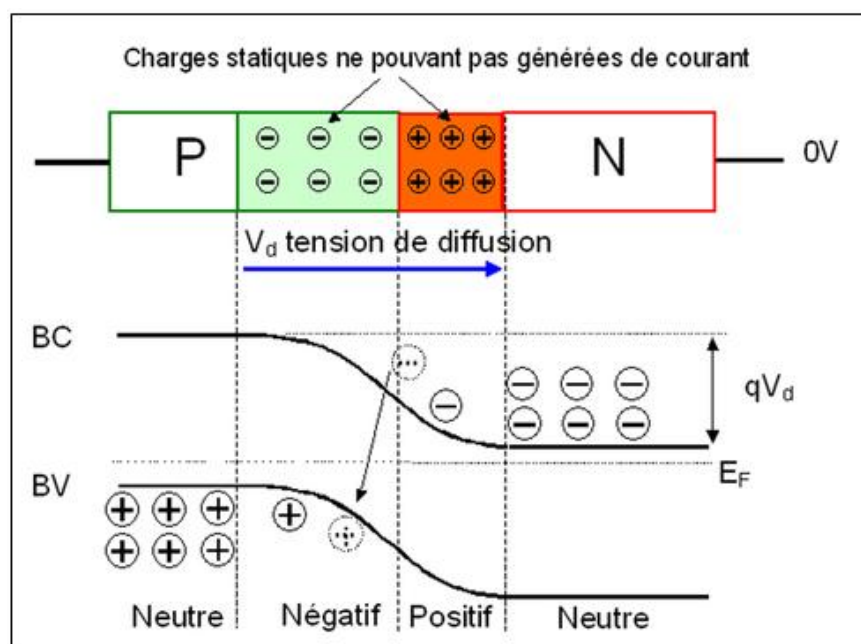


Figure I. 13: Une jonction p-n

I.3.3. Paramètres caractérisant une cellule solaire

I.3.3.1. Courant de court-circuit (I_{cc})

Quand les deux électrodes sont mises en court-circuit, la circulation des porteurs de charges (électrons) à travers un ampèremètre donne naissance à un courant de court-

circuit I_{cc} généré par le rayonnement. Ce photo-courant est proportionnel à l'irradiance du rayonnement incident et à la surface éclairée. Il correspond aux paires électrons-trous qui traversent la jonction sans recombinaison.

I.3.3.2. Tension de circuit ouvert (V_{co})

Quand la cellule n'est pas en charge (à vide), les porteurs de charges provoqués par le rayonnement incident et séparés par le champ électrique interne forment une tension aux extrémités de la diode appelée tension de circuit ouvert (V_{co}) (**Eq.3**).

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1\right)$$

Ou :

K : Constante de Boltzmann ;

T : Température absolue ;

q : Charge de l'électron ;

I_0 : Courant de saturation.

I.3.3.3. Facteur de remplissage ou de forme (V_{co})

Il représente l'efficacité de la cellule et peut renseigner sur le vieillissement de la cellule. Le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de conversion (η) sont des mesures utilisées pour caractériser les performances de la cellule solaire. Le facteur de remplissage est défini comme le rapport du point de puissance maximum (P_{max}) divisé par le produit de V_{oc} et d' I_{sc} . La P_{max} est la condition dans laquelle la cellule solaire génère sa puissance maximale ; V_{pm} et I_{pm} sont respectivement la tension et la densité de courant au point de puissance maximum (**Eq.4**).

Le facteur de remplissage est essentiellement une mesure de qualité de la cellule solaire et donnée par l'équation (**Eq.5**) et peut également être interprété graphiquement comme le rapport des zones rectangulaires montrées dans la **Figure I. 14**.

$$P_{max} = V_{pm} * I_{pm}$$

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

Le rendement de conversion en puissance η (%), est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, (P_{in}) suivant la relation (Eq.6):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}}$$

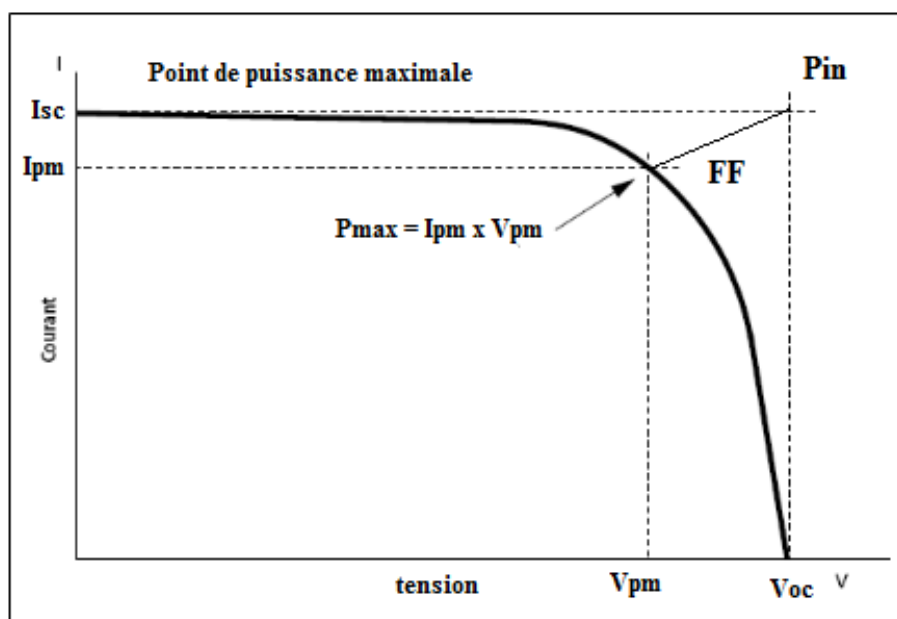


Figure I. 14: Caractéristique densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons parlé de quelques méthodes de préparation des couches minces ainsi que le principe et les paramètres caractérisant une cellule solaire. Les procédures de préparations des couches minces doivent être particulièrement soignées puisque les performances de la couche sont en relation directe avec la qualité et le rendement de la cellule photovoltaïque.

Références

- [1] Morteza Eslamian, Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices, Review, NanoMicro Lett. (2017) 9:3.
- [2] K. C. LIDDIARD, Thin-film resistance bolometer ir detectors, Infrared Phys. Vol. 24, No. I, pp. 57-64, 1984
- [3] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, B. Ul Haq, Y.Q. Fu, Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 59 (2016) 726–737
- [4] Krystyna Schneider, Maria Lubecka, Adam Czapla, VO_x thin films for gas sensor applications, Procedia Engineering 120 (2015) 1153 – 1157.
- [5] N Sharma, M Hooda and S K Sharma, Stresses in thin films: an experimental study, Indian Journal of Physics, 93 (2019), 159–167.
- [6] M. Asif, A. Aziz, M. Azeem, Z. Wang, G. Ashraf, F. Xiao, X. Chen, H. Liu, A review on electrochemical biosensing platform based on layered double hydroxides for small molecule biomarkers determination, Advances in Colloid and Interface Science. 262 (2018) 21–38.
- [7] R. Nisticò, D. Scalarone, G. Magnacca, Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings, Microporous and Mesoporous Materials. 248 (2017) 18–29.
- [8] E. Inami, T. Ishigaki, H. Ogata, Sol-gel processed niobium oxide thin-film for a scaffold layer in perovskite solar cells, Thin Solid Films. 674 (2019) 7–11.
- [9] C.-X. Huang, J. Li, Y.-Z. Fu, J.-H. Zhang, X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, Q.-H. Yang, Characterization of dual-target co-sputtered novel Hf-doped ZnSnO semiconductors and the enhanced stability of its associated thin film transistors, Journal of Alloys and Compounds. 681 (2016) 81–87.
- [10] C. Ma, X. Lu, B. Xu, F. Zhao, X. An, B. Li, L. Sun, J. Jiang, Y. Chen, J. Chu, Effects of sputtering parameters on photoelectric properties of AZO film for CZTS solar cell, Journal of Alloys and Compounds. 774 (2019) 201–209.
- [11] S. Wang, X. Li, J. Wu, W. Wen, Y. Qi, Fabrication of efficient metal halide perovskite solar cells by vacuum thermal evaporation: A progress review, Current Opinion in Electrochemistry. 11 (2018) 130–140.
- [12] F. Yakuphanoglu, B. Gunduz, Effects of channel widths, thicknesses of active layer on the electrical and photosensing properties of the 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene transistors by thermal evaporation method: Comparison study, Synthetic Metals. 162 (2012) 1210–1239.
- [13] M. Guglielmi, G. Kickelbick, A. Martucci, eds., Sol-Gel Nanocomposites, Springer-Verlag, New York, (2014).
- [14] H. Schmidt, Considerations about the sol-gel process: From classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies, J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 (2006) 115–130.

- [15] M.A. Aegerter, Sol-gel chromogenic materials and devices, *Opt. Electron. Phenom. Sol-Gel Glas. Mod. Appl.*, Springer, Berlin, Heidelberg. (1996) pp 149–194.
- [16] T. Woignier, J. Phalippou, Glasses: Sol–Gel Methods, in: *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.* (2016).
- [17] Y. Zhang, F. Zeng, C. Yu, C. Wu, W. Ding, X. Lu, Fabrication and characterization of dense BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} tubular membrane by slip casting techniques, *Ceram. Int.* 1 Part B (2015) 1401–1411.
- [18] Y. Lu, T. Chen, X. Chen, M. Qiu, Y. Fan, Fabrication of TiO₂-doped ZrO₂ nanofiltration membranes by using a modified colloidal sol-gel process and its application in simulative radioactive effluent, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 476–486.
- [19] D.C. Bradley, Metal Alkoxides, in: *Met.-Org. Compd.*, American Chemical Society. (1959) pp 10–36.
- [20] S. Yamabe, S. Okumoto, R. Padmanabhan, Sol–Gel Reactions: Theory, in: *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.* (2016) doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.03765-6.
- [21] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.
- [22] L. L. Hench (Editor), D.R. Ulrich (Editor), *Science of Ceramic Chemical Processing*, Wiley. (1986) 978-0-471-82645-3.
- [23] Q. Zhang, H. Wang, X. Fan, F. Lv, S. Chen, X. Quan, Fabrication of TiO₂ nanofiber membranes by a simple dip-coating technique for water treatment, *Surf. Coat. Technol.* 298 (2016) 45–52.
- [24] N. Akademiai, *Actaphysicochimica U.R.S.S., ActaPhysicochim.* (1947) 0365-1460.
- [25] M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 7637–7645.
- [26] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of sol-gel thin film formation, *J. Non-Cryst. Solids.* 147–148 (1992) 424–436.
- [27] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 394–412.
- [28] S.J. Lue, Y.-L. Pai, C.-M. Shih, M.-C. Wu, S.-M. Lai, Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spin coating method for direct liquid fuel cells, *J. Membr. Sci.* 493 (2015) 212–223.
- [29] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N.B. Larsen, 6 Studies of spin-coated polymer films, *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* 101 (2005) 174–201.
- [30] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993–3997.
- [31] Goro Honjo. Electron Diffraction Studies on Oxide Films formed on Metals and Alloys Part 2 Selective Oxidation of Alloys, *Journal of the Physical Society of Japan*, 8 (1953), 113-118.

- [32] J. Bardeen, W. H. Brattain, and W. Shockley. Investigation of Oxidation of Copper by Use of Radioactive Cu Tracer, *Journal of Chemical Physics* 14, 714 (1946)
- [33] T. N. Rhodin Jr. Low Temperature Oxidation of Copper, I. Physical Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72 (11), pp 5102–5106
- [34] Liao, Kuo-ting, "Fabrication and Characterization of ZnO/CuO Core-Shell Nanowire Arrays" (2011). Master's Theses. 152.
- [35] A. PARRETTA, M. K. JAYARAJ, A. DI NOCERA, S. LORETI, L. QUERCIA, and A. AGAT. Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. *phys. stat. sol. (a)* 155, 399 (1996).
- [36] N. Madaoui, L. Bait, K. Kheyar and N. Saoula, Effect of Argon-Oxygen Mixing Gas during Magnetron Sputtering on TiO₂ Coatings, *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2017, Article ID 4926543, 6 pages,
- [37] J. Paureau, Étude du procédé de fusion de zone par bombardement électronique des couches minces d'étain et d'étain-plomb. *Revue de physique appliquée*, TOME 7, Décembre 1972, Page 367.
- [38] Andreas Pospischil, Marco M. Furchi, and Thomas Mueller, Solar energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode, Vienna University of Technology, Institute of Photonics, Gußhausstraße 27-29, 1040 Vienna, Austria

Chapitre II :

***Généralité sur les Matériaux
Etudiés (CuO et ZnO)***

II.1. Introduction

La demande croissante de composants multifonctionnels avec un traitement plus rapide de l'information a conduit à la découverte de nouveaux matériaux et à la miniaturisation des dispositifs optoélectroniques qui offrent la performance, le faible coût et la faible consommation d'énergie. Le développement des nanotechnologies offre de nouvelles perspectives pour la réalisation des futurs composants optoélectroniques de hautes performances. En effet, la conception des oxydes métalliques en nano-échelle permet de contrôler précisément les propriétés optiques, électriques et mécaniques du nanomatériau [1]. D'un point de vue scientifique et technologique. Ces composants ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

Les matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que nouveaux matériaux capables de remettre en question la suprématie du silicium. Ces matériaux à large bande interdite ont été largement étudiés pendant de nombreuses années en raison de leur potentiel élevé pour de nombreuses applications dans le domaine de l'optique, de l'électronique, de la piézo-électronique et de la détection UV, etc [2].

Les couches minces à base d'oxydes métalliques sont connues depuis de nombreuses années en raison de l'intérêt industriel sur leurs propriétés uniques [3]. Leurs propriétés physico-chimiques sont étroitement liées aux processus de préparation et aux conditions de fonctionnement. En effet, il est possible d'obtenir des films minces ayant une structure amorphe ou cristalline. Ensuite, les propriétés structurales, électriques et optiques des films minces peuvent être adaptées en faisant varier les conditions et les processus de dépôt. Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clé dans la préparation des films d'oxyde métallique qui est utilisé dans des applications étendues telles que la fabrication de circuits microélectroniques, de capteurs, de dispositifs piézoélectriques, de piles à combustible, de revêtements anticorrosion et de catalyseurs.

Plus tôt, la recherche dans le domaine a été consacrée aux oxydes de métaux en vrac avant de s'intéresser à leurs aspects de films minces. Ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂), dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde de cadmium (CdO). Récemment, plusieurs couches minces à base d'oxydes métallique ont été développées à savoir : l'Oxyde de vanadium (V₂O₅), l'Oxyde de nickel (NiO), l'Oxyde de molybdène (MoO₂) et les oxydes de cuivre (CuO) et Cu₂O, ces dernières présentent une combinaison intéressante de

propriétés multifonctionnelles, notamment: optique, semi-conductrice, magnétique, électronique et optoélectronique.

Dans ce deuxième chapitre, nous allons d'abord présenter une brève étude sur CuO et ZnO avec une large définition de ces matériaux. Après, nous exposerons leurs différentes propriétés, notamment leurs propriétés cristallines, électroniques, électriques, optiques, chimiques, catalytiques et physiques et en fin nous présenterons leurs méthodes d'élaboration et leurs applications dans les divers domaines technologiques.

II.2. Oxydes de cuivre

II.2.1. Formation des oxydes à base de cuivre

Le cuivre a deux états d'oxydation +I et +II, par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre (**Figure II.1**) [4]. Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite (Cu_4O_3), c'est une phase transitoire entre la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO), et qui ne survit pas plus de quelques secondes [5].

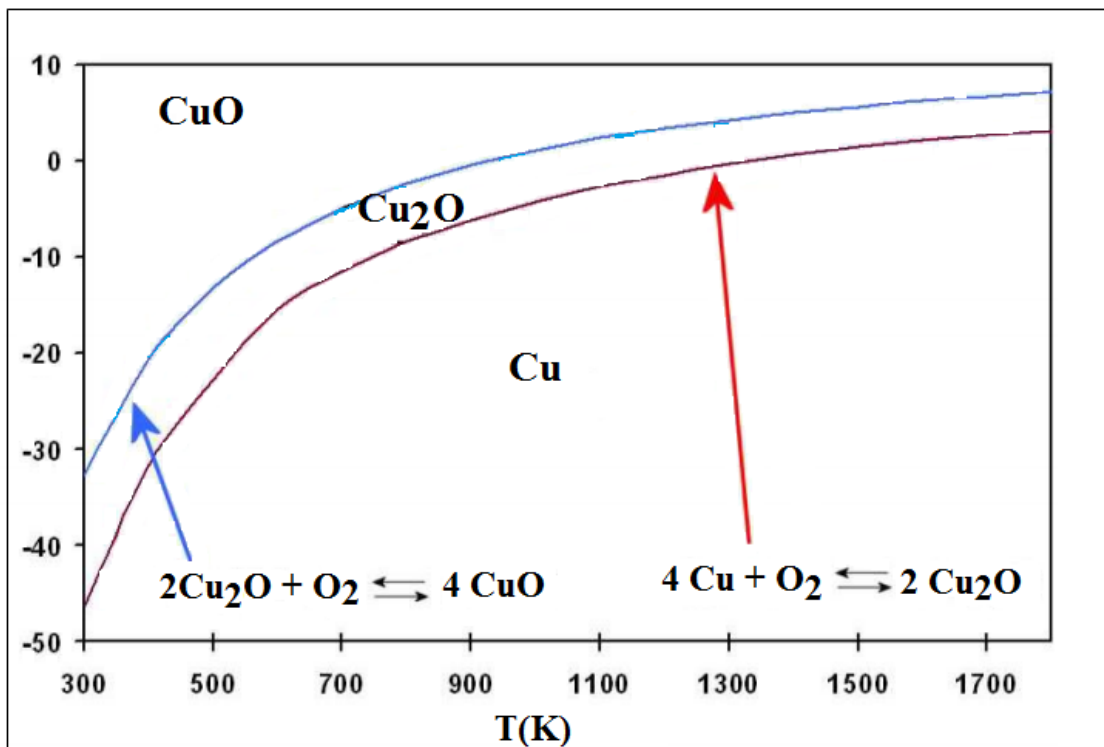
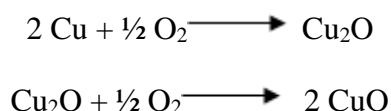


Figure II. 1: Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [4]

Le CuO a attiré une attention particulière car il est le membre le plus simple de la famille des composés de cuivre et présente une gamme de propriétés physiques potentiellement utiles, telles que la supraconductivité à haute température, les effets de corrélation électronique et la dynamique de spin. L'étude, la fabrication, la caractérisation et les applications de dispositifs à base de CuO à vue la lumière dans la seconde moitié du 20ème siècle [6].

Le cuivre peut s'oxyder sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu₂O) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO), selon les réactions chimiques suivantes :



CuO a fait l'objet d'études approfondies pendant plusieurs décennies, avec des revues de propriétés électriques et optiques, disponibles depuis les années 1960. La première période de croissance notable dans l'intérêt de la recherche sur le CuO s'est produite au milieu des années 1980 avec une série de travaux de recherche très cités [7].

Même si le Cu₂O était connue depuis les années 1917, grâce aux travaux d'Earle Hesse Kennard [8]. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de L. O. Grondahl, qu'il a été utilisé pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu [9].

II.2.2. L'oxyde cuivrique (CuO)

II. 2.2.1. Propriétés de CuO

II.2.2.1.1. Propriété structurale

Le CuO présente une structure cristalline monoclinique, son groupe spatial est (C2/c), chaque atome de cuivre est coordonné avec quatre atomes voisins. Par exemple, dans le plan (110) (**Figure II.2**), chaque atome de Cu (les grandes sphères marron) est lié à quatre atomes d'O les plus proches au coin d'un parallélogramme (presque rectangulaire). Alors que, chaque atome d'O (les petites sphères turquoise) est coordonné à quatre atomes de Cu sous la forme d'un tétraèdre.

Le **Tableau II.1** Présente les différentes propriétés physiques de CuO.

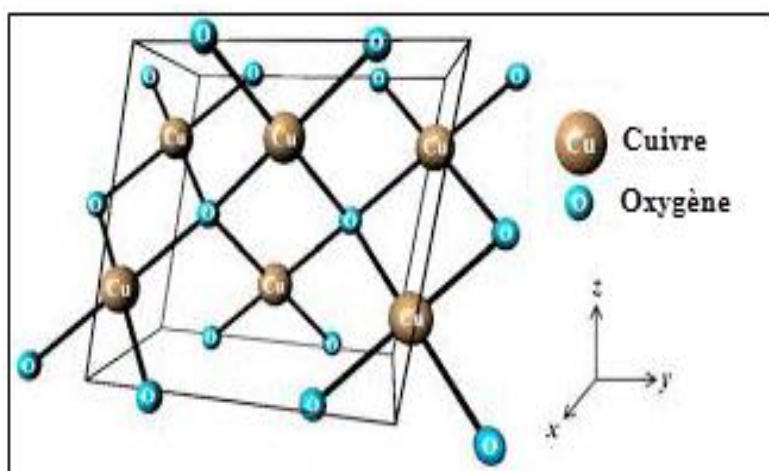


Figure II. 2: La structure cristallographique de CuO

Tableau II. 1: Quelques propriétés physiques de CuO[10]

Paramètre	Valeur
Masse volumique	6,32 g cm ⁻³
Masse moléculaire	79,55 g mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique	17 W K ⁻¹ m ⁻¹

II.2.2.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont des paramètres cruciaux pour les couches minces dédiées aux dispositifs optoélectroniques. L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 eV à 2 eV[11,12].

L'importance des propriétés optiques de CuO peut être utilisée dans des applications utiles en tant que couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite l'obtention d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire.

II.2.2.1.3. Propriétés électriques

On pense que le CuO est un semi-conducteur intrinsèquement de type p, en raison de la présence de lacunes de cuivre, étant donné que les accepteurs sont responsables de la conduction des trous. Les propriétés électriques du CuO pur sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants, comme les lacunes de cuivre et / ou d'oxygène. Il est bien connu que les lacunes de cuivre sont les défauts les plus dominants dans un oxyde cuprique non stœchiométrique en raison de la volatilité du cuivre. Dans ce sens, plusieurs études expérimentales ont été menées dans le but d'étudier les techniques de dépôt et l'influence des conditions sur les propriétés électriques des couches minces de CuO [13-15].

II. 2.2.2. Techniques de préparation de CuO

Le procédé de production de CuO le plus couramment utilisé est l'oxydation thermique du cuivre métallique. Le cuivre est un matériau abondant et peut être traité par des méthodes industriellement éprouvées à faible coût. Les films minces de CuO peuvent également être préparés par d'autres procédés tels que : la méthode sol-gel [16], la voie chimique [17], la pyrolyse par pulvérisation [18], la pulvérisation cathodique à courant continu (Dc) et la pulvérisation par magnétron (RF) [19,20], etc.

L'oxydation thermique du cuivre est une méthode simple et évolutive pour produire l'oxyde de cuivre de haute pureté; Cependant cette procédure d'oxydation du cuivre s'effectue à une température élevée. Selon le désir d'épaisseur l'intervalle de temps peut être de quelques minutes à quelques heures, suivies d'un recuit à haute température pendant des heures, voire des jours. Le cuivre peut être oxydé thermiquement à l'air, à l'oxygène ou à la vapeur d'eau. L'oxydation dans l'air ou l'oxygène produit CuO et Cu₂O en fonction de la stabilité thermodynamique des oxydes.

La méthode de l'oxydation thermique montre une grande résistivité de matériaux, on peut obtenir du CuO avec une résistivité de 2.0×10^5 et $4.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ dans des températures respectivement de 400 et 550°C [21].

La voie spin-sol-gel est une approche importante pour préparer des films minces sur différents substrats en raison de plusieurs avantages tel que son coût de revient par rapport aux autres procédés de fabrication et sa facilité de mise en oeuvre. Récemment, plusieurs auteurs ont utilisé la méthode sol-gel par l'utilisation des alkoxydes d'acétate de cuivre [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] comme précurseur et de spin-coating dans la technologie de revêtement dont l'épaisseur des films

minces est contrôlée par la vitesse de rotation et la durée du revêtement[22,23]. D'autres ont également utilisé des oxydes métalliques inorganiques. Pour fabriquer des films minces afin d'étudier ses propriétés ferromagnétiques [24].

En générale, la microstructure des films change selon les conditions de sa préparation, en particulier la température de frittage, et le gap optique des films est mesuré en employant un spectrophotomètre à balayage UV-vis, Eg se situe à 1,72-1,79 eV [25]. Par conséquent, les films de CuO obtenus par sol-gel peuvent être exploités en tant qu'absorbant de la lumière solaire. De plus, les films minces de CuO dopés sont toujours préparés en utilisant des dopants, tels que Fe- [26], Mn- [27,28], Li- [29], Sn-[30].

La pulvérisation est largement utilisée pour préparer des films minces et pour fournir une surface propre. La pulvérisation magnétron peut être effectuée en mode DC ou RF. Les paramètres principaux pour les films minces déposés par pulvérisation magnétron sont la nature des cibles, notamment la température du substrat, la puissance RF, le débit de gaz de pulvérisation (gaz Ar), le débit de gaz réactif et le temps de dépôt.

La pulvérisation en mode DC est faite avec des matériaux conducteurs, si la cible est un matériau non conducteur, la charge positive s'accumule sur le matériau et elle cessera de pulvériser. La pulvérisation en mode RF peut être effectuée à la fois avec des matériaux conducteurs et non conducteurs.

Des couches minces d'oxyde de cuivre ont été déposées sur des substrats en verre à différentes températures de calcination par la méthode de pulvérisation cathodique et par radiofréquence [31]. La variation de la puissance Rf pendant le dépôt, permet de produire des films minces riches en CuO ou Cu₂O avec des propriétés intéressantes. Par exemple, l'augmentation de la puissance Rf entraîne une augmentation de la rugosité de surface [32] et une réduction de la transmission optique maximale [33]. D'autre part le débit d'oxygène affecte la résistance de la feuille électrique de film préparé [34].

II. 2.2.3. Application de CuO

✓ Détecteur de gaz :

Depuis 1962, on sait que l'absorption ou la désorption d'un gaz sur une surface d'oxyde métallique peut altérer sa conductivité. Ce phénomène a été démontré pour la première fois dans

des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Les progrès dans les méthodes de fabrication ont permis la production de capteurs de gaz à faible coût avec une sensibilité et une fiabilité améliorées.

CuO est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique (NO₂) et la détection des gaz toxiques (CO, NO₂ et H₂S..). YuemingLi et al ont montré que les plaques de CuO avaient une application potentielle pour détecter NO₂ avec une faible consommation d'énergie en raison de leurs bonnes propriétés de détection et une basse température de fonctionnement [35].

Le capteur de gaz à base de nano-fils de CuO peut être utilisé dans des dispositifs de sécurité, par exemple. Des études sur l'interférence avec la vapeur d'eau ont révélé que la présence d'humidité diminue la sensibilité de la détection du CO, alors que le comportement inverse est observé dans les mesures de H₂S. Par conséquent, le capteur de nano-fils de CuO est capable de détecter des concentrations (faible concentrations en ppb) de H₂S [35] dans l'atmosphère.

Alors même l'intérêt présenté par le CuO en couches minces, son mécanisme de détection et la réalisation de capteurs résistifs à partir de ce matériau reste mal maîtrisée, comme c'est aussi le cas pour les autres oxydes métalliques de type « p ».

S. Mridha and D. Basak [36], ont fabriquée une hétérojonction de film mince de p-CuO / n-ZnO sur un substrat en verre par la technique sol-gel. Ils ont observé que la sensibilité à H₂ de l'hétérojonction augmente avec l'augmentation de la température ainsi que l'épaisseur du film CuO. Une valeur de la sensibilité aussi élevée que 266.5 est observée à 300 °C lorsqu'il est polarisé à 3 V en présence d'environ 3000 ppm de H₂ (**Figure II.3**).

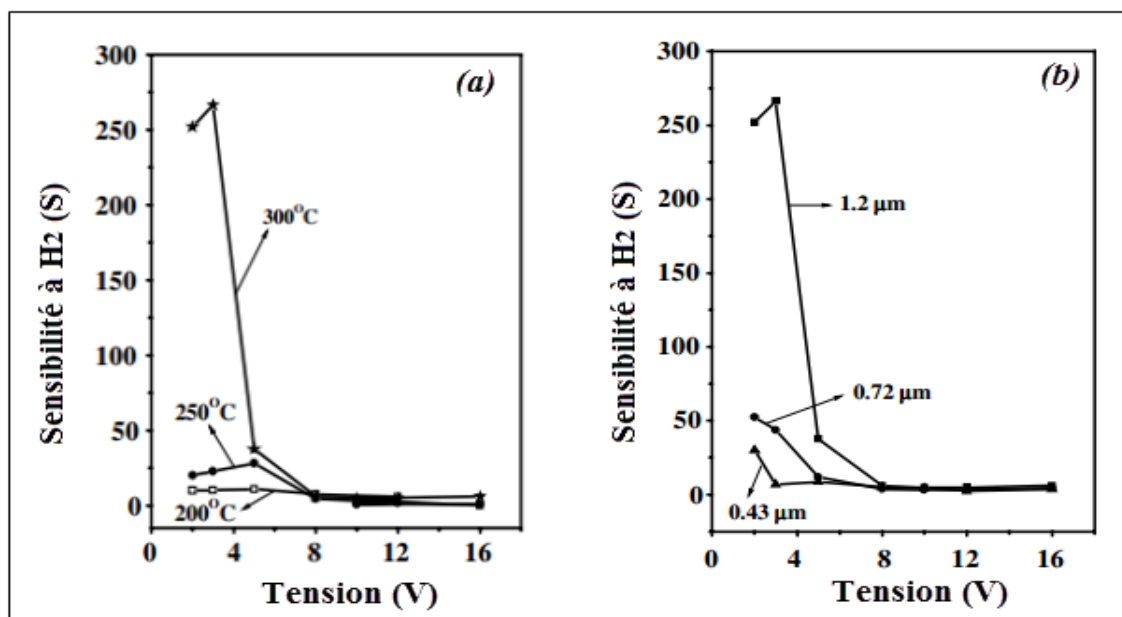


Figure II. 3: a) Sensibilité de l'hétérojonction CuO / ZnO à l'hydrogène gazeux en fonction de la tension de polarisation à différentes températures. (b) Sensibilité de l'hétérojonction CuO / ZnO à l'hydrogène gazeux en fonction de la tension de polarisation pour différentes épaisseurs de CuO à 300 °C [36].

✓ Catalyseur

CuO est un catalyseur hétérogène efficace pour la conversion des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau, et aussi est un bon catalyseur de l'oxydation d'aldéhydes aromatiques en acides carboxyliques correspondants, par l'oxygène moléculaire en bons rendements, d'autre part il est considéré comme un meilleur choix pour la production industrielle dans la mesure où il peut être facilement recueilli et régénéré [37].

Vomáčka et al [38] ont montré que le dopage par l'étain a eu une influence considérable sur la morphologie du CuO. Le rétrécissement progressif de la morphologie des particules dans la rangée réticulaire [0 1 0] a été observé avec l'augmentation de la concentration du dopant. Ils ont obtenus les nanoparticules de CuO en forme de plaque, rectangulaire et en forme de tige. Le dopage à l'étain a également affecté les propriétés structurales et optiques du CuO. L'augmentation de la quantité de dopant a entraîné un décalage vers le rouge d'un écart d'énergie entre 1,33 et 1,18 eV. Les bonnes propriétés catalytiques du matériau dopé préparé ont été démontrées par l'élimination catalytique améliorée de Rhodamine B en présence de H₂O₂. Les nano-feuilles de CuO non dopés n'ont atteint que 24% de rétention à dégrader Rhodamine B. Par contre la dégradation du colorant Rhodamine B atteint 99% avec l'utilisation d'un catalyseur de CuO contenant 4% de Sn (Figure II.4). Ils ont démontré un processus simple et évolutif pour la

préparation de nanoparticules de CuO dopé Sn catalytiquement très actives avec des propriétés variables.

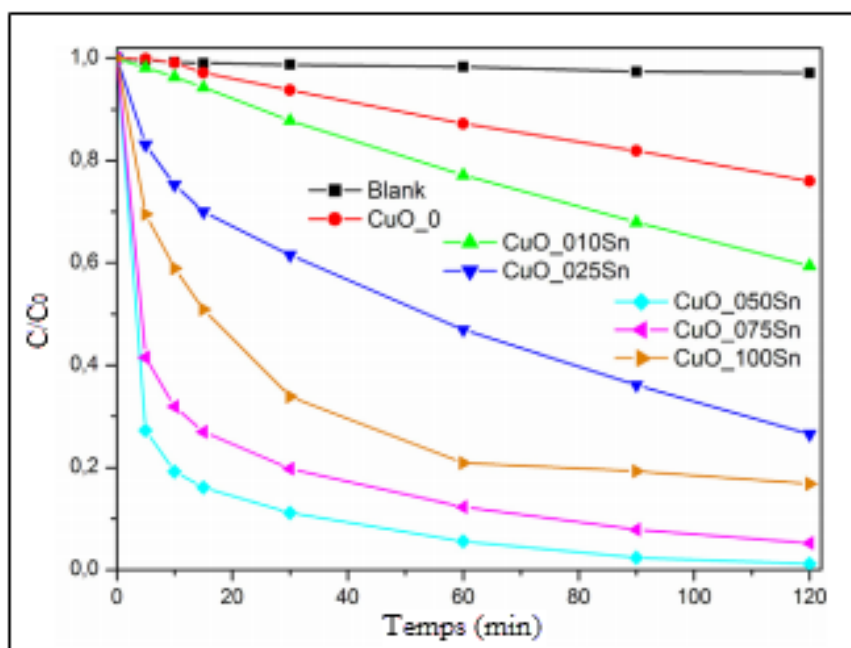


Figure II. 4: La dégradation de Rhodamine B par rapport au temps en présence de H₂O₂

✓ Piles au lithium :

Les appareils électroniques utilisés de nos jours tels que nos téléphones et ordinateurs portables suscitent des sources d'alimentation miniaturisées. De nombreux scientifiques travaillent sur cet axe et cherchent à améliorer les performances de ces batteries par l'amélioration des matériaux de base.

Les nanofils de CuO polycristallins présentent une capacité réversible élevée et des performances cycliques très excellentes (Figure II.5). L'imperfection cristalline abondante et la limite de grain des nanofils de CuO ont fourni plus de positions d'intercalation de Li supplémentaires. La bonne performance cyclique est attribuée à la bonne conductivité électronique des nanofils de CuO et au contact électrique amélioré entre les nanofils. Les nanofils de CuO polycristallins présentent une bonne performance électrochimique en tant que des anodes batteries Li ion [39].

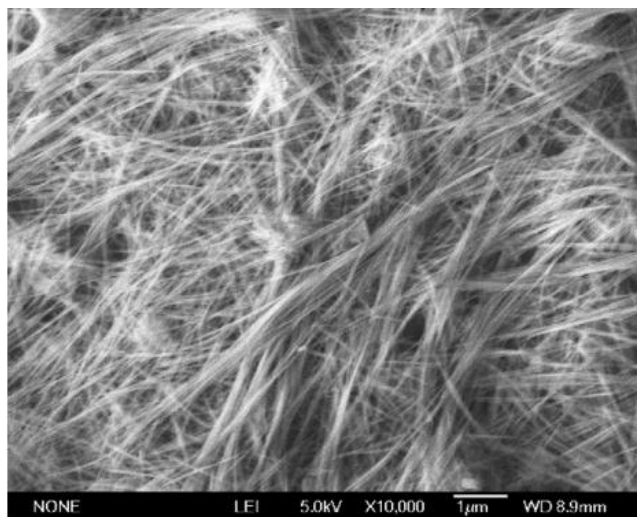


Figure II. 5: Image de MEB de nanofiles de CuO préparés à 15°C [37].

Pang et al ont montré que les nanorodes de CuO sur les superstructures de Cu à double face ont une capacité réversible de 645 mAh/get sont favorables à l'amélioration de la cinétique des électrodes. Ce type de matériel est prometteur pour l'utilisation dans les batteries au lithium-ion [40], comme la structure et les propriétés électrochimiques du matériau activé sont toujours influencées par la structure d'origine des électrodes préparées (Figure II.6).

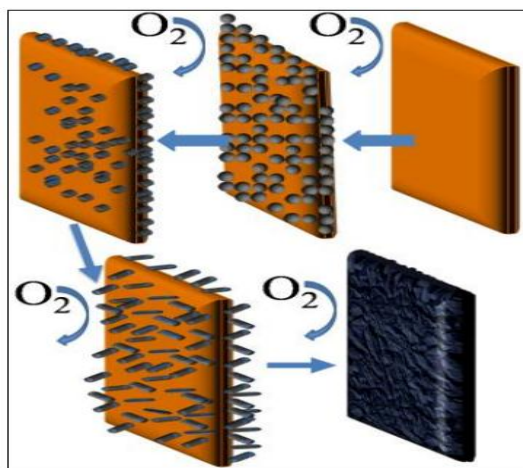


Figure II. 6: Une voie facile de synthèse des nanostructures CuO sur micropuzzles à double face [40].

✓ Cellules solaires :

Les cellules solaires à couches minces sont une pile de différentes couches de différents matériaux. En général, une cellule solaire à couche mince est composée principalement d'un oxyde conducteur transparent (TCO) pour attirer le courant vers le circuit extérieur, d'une couche tampon

(fenêtre) (type n) pour créer la jonction avec la couche absorbante (type p) et une couche de contact métallique comme fond électrode.

Le CuO a été fréquemment étudié comme absorbeur sélectif de cellules solaires à faible coût, à cause de :

- Son écart de bande optique optimal.
- Sa grande absorbance solaire
- Sa faible émittance thermique.

En outre, il est considéré comme un semi-conducteur prometteur pour la fabrication des cellules solaires en raison de :

- l'abondance naturelle du matériau de départ (Cu) ;
- Son faible coût de production ;
- Sa non toxicité ;
- Ses bonnes propriétés électriques et optiques,
- Son coefficient d'absorption optique élevé dans la plage visible (0,4 à 0,7 μm)

Ces avantages rendent CuO le plus approprié pour la fabrication de cellules solaires à couches minces avec un rendement théoriquement réalisable jusqu'à 26,82% [41].

Les caractéristiques des cellules solaires à base de CuO sont fortement liées aux techniques de dépôt. Kidowaki et al. [42] ont préparé des cellules solaires Glass/ITO/CuO/ ZnO/Al par électrodéposition. Elles ont enregistré une faible efficacité de conversion de $1,1 \cdot 10^{-4}\%$. Cependant, dans d'autres de leurs travaux, les mêmes cellules solaires ont été élaborées avec la méthode de pulvérisation cathodique et ils ont trouvé que l'efficacité est de l'ordre $2 \times 10^{-3}\%$. On note que la différence entre les performances photovoltaïques de ces deux cellules solaires est probablement due à la différence de formation des interfaces lors de l'élaboration. Les cellules solaires déposées par électrodéposition montrent une densité de défauts plus élevée à l'interface de ZnO/CuO, la présence de ces défauts affectant largement l'efficacité de cellules solaires.

L'efficacité des cellules solaires à base de CuO a été considérablement améliorée au cours de ces dernières années. En 2010, des effets photovoltaïques ont également été observés dans la structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ avec une efficacité estimée à 0,02%. Deux ans plus tard, Chandrasekaran et al [43] ont atteint un rendement de conversion de 0,863% par l'utilisation des nanoparticules de CuO combinées avec un composé organique. La meilleure performance photovoltaïque a été trouvée par Bhaumik et al [44] pour des couches minces de nanostructure CuO déposées par la voie hydrothermale, avec un rendement de conversion de l'ordre de 2,88%.

Dolai et al [45] ont fabriqué un hétéro verre / verre: SnO₂ / CdS / CuO / Ag. L'oxyde cuivrique (CuO) a été synthétisé par la pulvérisation magnétron à courant continu et le sulfure de cadmium (CdS) a été déposé par une méthode d'évaporation thermique. L'efficacité de cette structure d'hétérojonction est de 2,1% avec une tension en circuit ouvert des cellules de -0,462 V.

Le tableau 1 présente les caractéristiques de quelques dispositifs à base de CuO pure ou dopé rapportés dans la littérature, d'après le tableau on peut noter que l'efficacité d'hétérojonction à base de CuO la plus élevée obtenue jusqu'à présent variait entre 1.1×10^{-4} et 3.92%.

Tableau II. 2: les caractéristiques de quelques dispositifs à base de CuO pure ou dopé rapportés dans la littérature.

Dispositif	Technique de Déposition	Voc (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	Facteur de remplissage (FF)	Efficacité (η) (%)	Références
p-CuO/n-Si	Pulvérisation magnétron réactive	0.33	6.27	0.2	0.41	[46]
CuO/ZnO	Méthode galvanostatique	2.8×10^{-4}	1.6	0.25	1.1×10^{-4}	[42]
CuO/ n-type oxyde de zinc dopé à l'étain (TZO)	Pulvérisation en mode DC Sputtering	0.48	0.326	0.63	0.232	[47]
p-CuO/n-Si	Pulvérisation en mode RF	0.421	4.5	0.263	1.21	[48]
p-Si//p-CuO/n-ZnO/ITO	Dépôt chimique en bain (CBD)	$2,214 \times 10^{-2}$	0.047	0.16	0.008	[49]
FTO/ZnO/CuO/In	Sol gel-Spin Coating	0.19	0.34	0.23	0.02	[50]
ZnO nanowire/CuO	Dépôt chimique en bain (CBD)	1.14	8.2	0.42	3.92	[51]

II.3. Oxyde de zinc (ZnO)

II.3.1. Propriétés de ZnO

II.3.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur, qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite appartenant au groupe d'espace P 63mc [52]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les paramètres de la maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont $a = 3,265 \text{ \AA}$, $c = 5,323 \text{ \AA}$ [52] (Figure II.7).

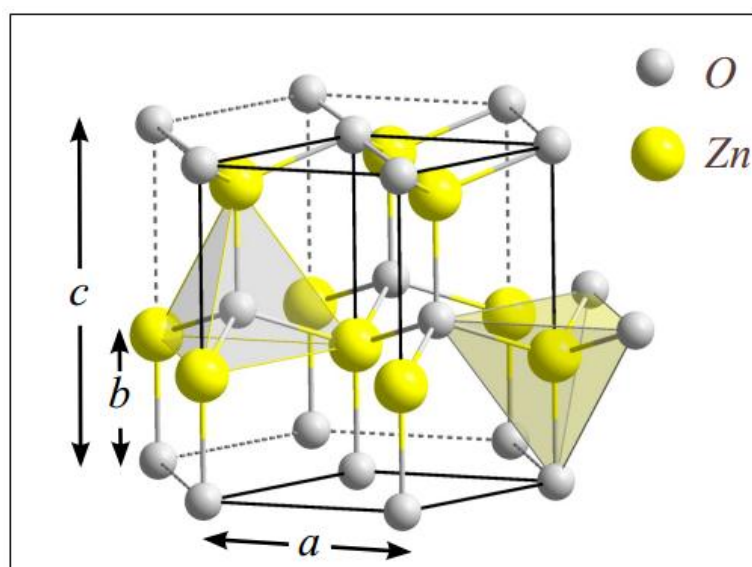


Figure II. 7: La structure cristallographique du ZnO (wurtzite)

II.3.1.2. Propriétés électriques et optiques de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèquement de type (n) qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [53], non toxique, soluble dans l'acide acétique dilué, à points de fusion et d'ébullition élevés et une transparence optique élevée.

II.3.2. Techniques de préparation de ZnO

Entre la fin des années 1990 et le début des années 2000 la synthèse des poudres monodisperses de ZnO par la méthode hydrothermale s'est accélérée. Le procédé hydrothermal ne

nécessite ni l'utilisation de solvants organiques ni traitement supplémentaire du produit ce qui en fait une technique simple.

Un exemple de synthèse de l'oxyde de zinc par la méthode hydrothermale est proposé par Obreja et al [54] qui ont synthétisé ZnO par la méthode hydrothermale déposé sur plusieurs substrats. L'influence des conditions de synthèse hydrothermale (la concentration, le pH de la solution, la température et la durée du processus hydrothermal) sur les propriétés des nanofiles de ZnO est étudiée.

Les effets de différents tensioactifs sur la structure, la morphologie et les propriétés de photoluminescence de ZnO synthétisé par la méthode hydrothermale ont été étudiées par Wang et al [55], ils ont conclu que l'introduction du tensioactif MEA avec le groupe amino et le groupe hydroxyle dans la synthèse du ZnO est bénéfique pour la cristallinité et les défauts intrinsèques à la surface du ZnO, ce qui peut améliorer les propriétés du PL.

M. Bouderbala et al [56] ont montré que les mesures des propriétés électriques de ZnO préparé par R.f. sputtering, ont révélé un comportement très dépendant de l'épaisseur. La résistivité a diminué de 25 à $1,5 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ et la mobilité a augmenté de 2 à $37 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lorsque l'épaisseur a augmenté de 70 à 1800 nm tandis que la concentration des porteurs de charge semble moins affectée par l'épaisseur du film et a légèrement varié, en restant autour de 10^{20} cm^{-3} .

La production de ZnO par la méthode "sol gel" est décrite par un grand nombre de chercheurs dans la littérature. H. Ben Wannes et al [57] ont étudiés l'influence de trois différents stabilisants du sol, à savoir la diéthanolamine (DEA), l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et l'acide nitrique (HNO_3), sur les propriétés optiques et structurales des couches minces d'oxyde de zinc préparé par sol gel associés au spin coating. L'oxyde de zinc ainsi préparé avec ces trois différents stabilisants a une structure de Würtzite hexagonale avec une taille des cristallites est comprise entre 29.1 to 36.0 nm.

II.3.3. Application de ZnO

L'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes, ce qui lui procure divers applications (électronique, optiques et catalytique) en tenant compte de ses propriétés.

✓ Capteurs de gaz

Les couches minces d'oxyde de zinc ont retenu l'attention pour une large gamme d'applications de capteurs. Le mécanisme du capteur implique généralement l'absorption de tout

ce qui est détecté sur la surface de la structure de l'oxyde de zinc. L'absorption provoque des modifications des propriétés de ce dernier. L'absorption étant fondamentale pour la détection d'une substance, les couches minces et les nanostructures de ZnO peuvent atteindre un niveau de sensibilité supérieur à celui du volume car elles présentent un rapport total surface/volume plus élevé. Par conséquent, la synthèse des couches minces de ZnO est très prometteuse pour leurs applications en tant que des capteurs.

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent également être utilisées comme capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz [58].

Le schéma de principe d'un capteur de gaz à semi-conducteur est rappelé sur la **Figure II.8** ci-dessous.

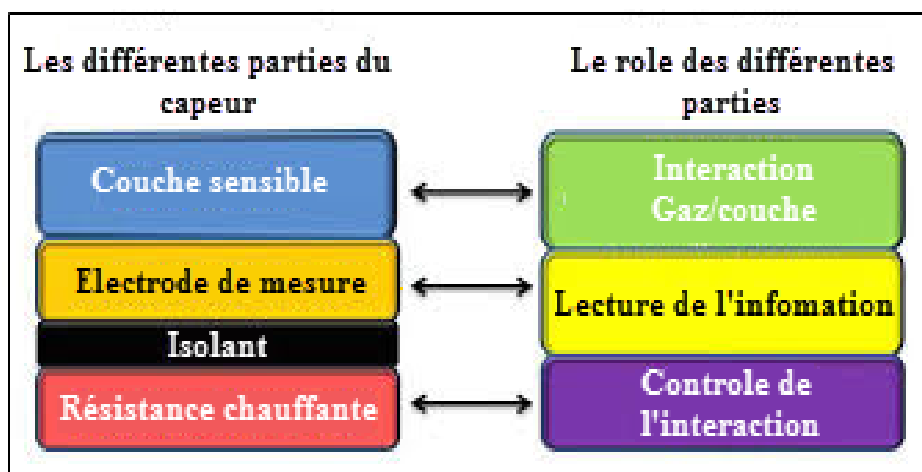


Figure II. 8:Le principe d'un capteur de gaz à semi-conducteur

✓ **Capteur piézoélectrique :**

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent également être utilisé comme détecteurs mécaniques car ils génèrent un courant sous une force mécanique [59]. Les propriétés optiques de ZnO sont exploitées comme des capteurs de guides d'ondes optiques intégrés.

Un effort majeur a été mis au point, depuis plusieurs années, dans le domaine des applications en optoélectronique, pour les semi-conducteurs à large bande interdite tels que le ZnO (diodes émettant de la lumière), dans les cellules solaires et les photocellules [60-62].

Le ZnO remplace avantageusement l'ITO (Oxyde d'indium-étain) pour la fabrication des couches de fenêtre / antireflet car l'ITO qu'est un matériau relativement coûteux en raison de

l'approvisionnement limité en Indium. Alors que ZnO est moins coûteux, présente de bonnes propriétés semi-conductrices et une bonne transparence. En plus il a un coût de matière première relativement faible, l'oxyde de zinc est attrayant car il offre plus de flexibilité dans les options de traitement.

D'autre part ZnO est un matériau qui absorbe les rayonnements UV ce qui lui fait un candidat parfait pour des applications en cosmétique comme dans les crèmes solaires [63] ou encore dans des dispositifs innovants comme revêtements antireflets [64]; R. Sankar Ganesh et al ont montré que les couches minces de ZnO dopé au Cu ont une meilleure stabilité à long terme et une meilleure reproductibilité vis-à-vis du gaz ammoniac [65].

✓ Cellules solaire :

La première cellule solaire à base de ZnO est née dans les années 1950, mais sa technologie est en réalité basée sur une découverte faite en 1839 par, Antoine César Becquerel et Alexandre Edmond Becquerel [66].

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc présenter deux niveaux d'énergie et être suffisamment conducteur pour permettre la circulation du courant, d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Alors ZnO est un semi-conducteur transparent avec un large band gap 3,37eV, en outre, L'oxyde de zinc peut être dopé à des concentrations élevées pour obtenir des conductivités électriques importantes. Donc ZnO sert à être utilisé comme contact transparent ou en couche réfléchissante.

Le ZnO en tant que couche de fenêtre a été déposé sur l'oxyde de cuivre en tant que absorbeur pour une application dans les cellules solaires. Une efficacité de conversion de 0,02% a été atteinte pour la cellule solaire à base de CuO / ZnO [67]. Une augmentation de l'efficacité à 4,34% a été observée pour les cellules solaire à base de nanotubes de ZnO / CuO sous une intensité d'éclairage absorbée de 0.037 mW / cm² [68].

II.4. Dopage de matériaux

Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats.

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde soit par un sel métallique (i.e. un chlorure, un nitrate ou un acétate..).

II.4.1. Principe

- ✓ Le dopage extrinsèque de type n consiste à introduire des atomes donneurs dans le cristal de ZnO. Cet élément donneur doit avoir un ou plusieurs électrons supplémentaires dans sa bande de valence par rapport au zinc s'il est dans le site Zn ou à l'oxygène s'il est dans le site O. Lorsque ces éléments sont ajoutés dans le réseau de ZnO, la concentration en porteurs libres (n) dans le matériau augmente (**Figure II.9**).

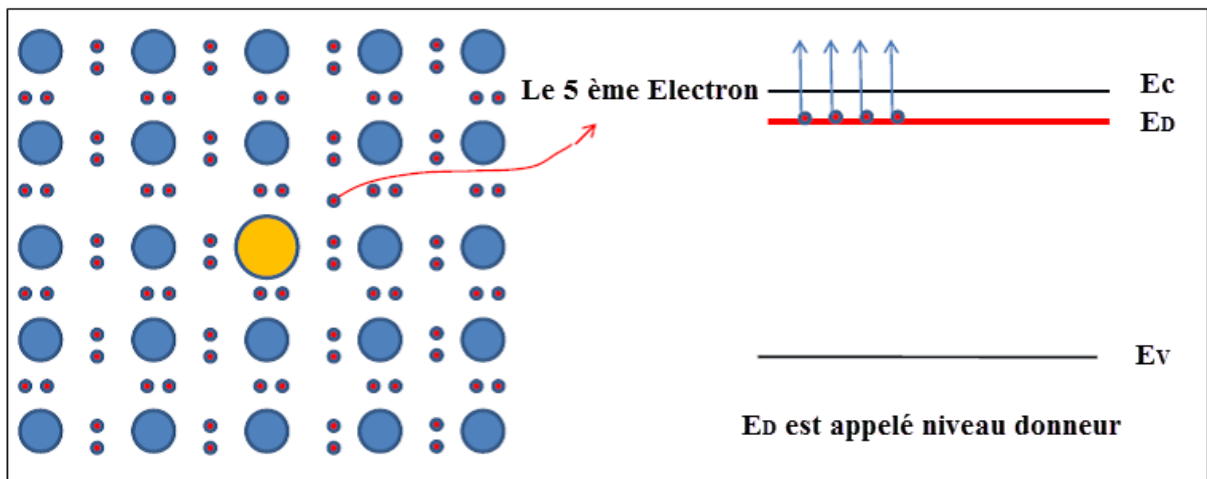


Figure II. 9: Dopage de type n

- ✓ Le dopage extrinsèque de type p consiste à introduire des atomes accepteurs dans le cristal de CuO. Cet élément doit avoir un manque d'un ou plusieurs électrons dans la bande de valence par rapport au cuivre ou l'oxygène, qui donne lieu à une conduction par trous. Lorsque ces éléments sont ajoutés dans le réseau de CuO, la concentration en porteurs libres (p) dans le matériau augmente (**Figure II.10**).

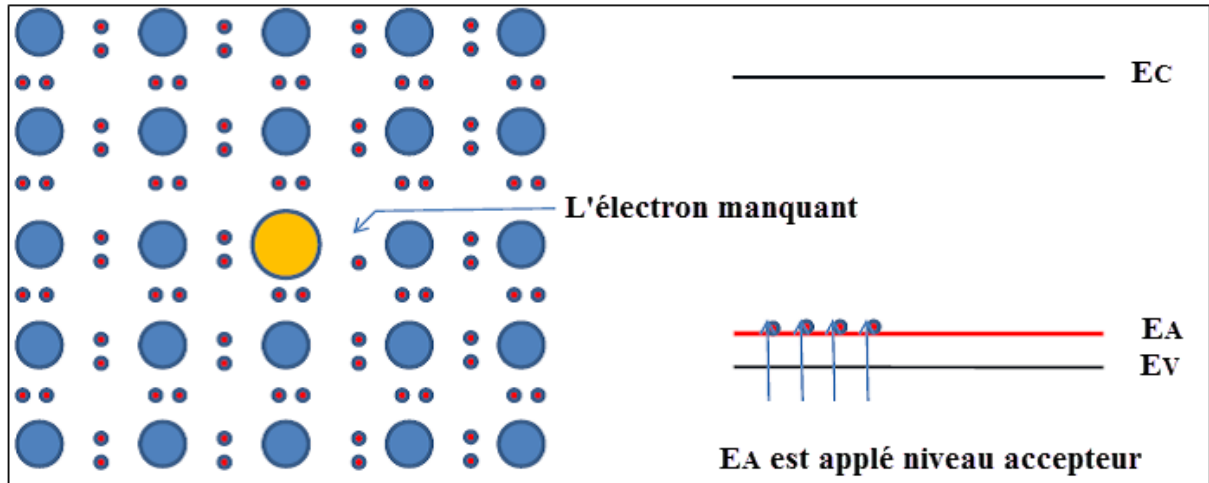


Figure II. 10: Dopage de type p

En modifiant la structure électronique du matériau, le dopage modifie également le niveau de Fermi. Par rapport au matériau non dopé c'est alors que le dopage de type n augmente le niveau de Fermi, alors que le dopage de type p diminue ce niveau.

II.4.2. Dopage des couches minces de ZnO

Les premiers essais de dopage de type n de ce matériau (ZnO) ont été réalisés dans les années 1950 par Hauffe et al [69]. En principe, le dopage extrinsèque de type n rend le dopage plus contrôlable et stable. Il réduit également de manière significative la résistivité électrique du ZnO. Ce dopage est généralement effectué sur des couches minces, afin de développer des oxydes transparents conducteurs dans lesquels la résistivité est très faible.

Dans les opérations de dopage; Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour déterminer lequel des éléments dopants sera le plus efficace.

Le paramètre le plus important à prendre en compte est le rayon ionique (r_i) des éléments donneurs par rapport au rayon atomique de Zn. Dans ce cas, l'Al et Sn sont les plus appropriés car leur rayon atomique est proche de celui de Zn: $r_i(\text{Zn}) \approx 0.74 \text{ \AA}$, $r_i(\text{Sn}) \approx 0.69 \text{ \AA}$ et $r_i(\text{Al}) = 0.535 \text{ \AA}$. Au contraire, les rayons ioniques de K et In sont sensiblement différents: $r_i(\text{K}) = 1.38 \text{ \AA}$ et $r_i(\text{Na}) = 1.02 \text{ \AA}$.

II.4.3. Dopage des couches minces de CuO

Le CuO est naturellement un conducteur de trous puisqu'il est intrinsèquement de type p [70]. Le premier dopage de CuO a été réalisé dans les années 1980 par J. P. HIERNAUT ET A. ROCH [71]. Ce dopage s'effectue sur les couches minces afin d'augmenter la conductivité électrique du CuO. Il faut toujours prendre en considération le rayon ionique des éléments accepteurs par rapport au rayon ionique de Cu. Le Sn (Sn) $\approx 0.69\text{\AA}$ est le plus approprié comme dopant dans le réseau de CuO, car son rayon ionique est proche de celui de Cu : $r(\text{Cu}) \approx 0.73\text{\AA}$, par contre le potassium (K) $\approx 1.33\text{\AA}$ et le Baryum (Ba) $\approx 1.35\text{\AA}$, ont donc les rayons ioniques plus éloignés de celui de Cu.

II.4.4. Les couches minces de CuO et de ZnO Dopé

Le dopage des couches minces de ZnO et de CuO peut être fait par plusieurs méthodes tel que, l'évaporation thermique [72,73], la pulvérisation pyrolyse [74,75] et le sol gel [76,77]. L'incorporation des éléments dopants sera plus ou moins efficace d'une méthode à l'autre.

La méthode sol gel comme celle utilisée dans notre travail est l'une des méthodes les plus couramment utilisées. Elle est utilisée pour la préparation des oxydes transparents et conducteurs en raison de sa simplicité et de son faible coût pour les revêtements de grande surface.

II.4.4. 1. Etude des quelques couches minces de ZnO dopé

Le dopage de ZnO de type n se fait par plusieurs dopants à savoir le Sn, le Mg et l'Al, etc.

Couches minces de ZnO dopé à l'Aluminium (Al)

La méthode Sol-Gel utilisant la technique Spin-Coating est utilisée pour l'obtention de couches minces de ZnO dopé par Aluminium [78]. La conductivité électrique est améliorée par un post-recuit supplémentaire sous vide ($P \sim 10^{-2}$ Pa), et une résistivité la plus basse de $2,52 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ a été obtenue dans le film de ZnO à 10 couches avec une concentration de dopage de 10%.

Couches minces de ZnO dopé au Fer (Fe)

Des nanoparticules de ZnO dopées au Fe avec des concentrations de Fe variables de 1 à 17% ont été fabriquées par voie sol-gel par Zohra Nazir Kayaniet et al [79] et elles ont été cultivées par la méthode hydrothermal.

Les résultats ont indiqué que les ions Fe se substituaient aux sites Zn sans modifier la structure hexagonale de la wurtzite. Aucun pic d'impureté ou de composé de fer n'a été observé.

Les résultats de l'UV-Visible ont montré que la bande interdite du ZnO dopé au Fe était inférieure à celle du ZnO non dopé. L'étude magnétique a permis d'établir une tendance ferromagnétique pour toutes les nano-particules synthétisées en raison du dopage de Fe dans le ZnO [79].

L'efficacité antibactérienne était la meilleure pour 14 et 17% du niveau de dopage Fe. Les nanoparticules de ZnO à 1% de Fe présentaient la meilleure propriété photocatalytique. [79].

Couches minces de ZnO dopé au Cobalt (Co)

Des films de ZnO dopés avec différentes concentrations de cobalt (0-10%) ont été déposés sur des substrats en verre par la méthode sol-gel, par Dhruvashi, P.K. Shishodiet al [80]. Aucune impureté n'a été observée avec un dopage au Co jusqu'à 5%, mais à un dopage supérieur à 5% il y a formation d'autres pics que ZnO. La taille moyenne des grains s'est révélée inférieure à 50 nm pour tous les films.

A partir des mesures optiques la transmittance optique des couches minces de ZnO dopé au Co réduit jusqu'à 80% par rapport aux couches minces non dopées de ZnO dans la région visible. La bande interdite augmentait de 3,26 à 3,31 eV avec le dopage au Co puis elle diminuait pour un dopage plus élevé en concentration de Co [80].

Couches minces de ZnO dopé au Magnésium (Mg)

L'adaptation de la bande interdite optique des films minces nanostructurés en ZnO dopés avec différents éléments facilite le potentiel de matériau pour les applications photoniques.

Le film mince de ZnO dopé au Mg (2%-8%) de 200 nm d'épaisseur a été fabriqué par la méthode sol-gel associée au spin coating sur un substrat de verre [81].

Les résultats de diffraction de rayon X, ont révélé que tous les pics correspondent à la structure wurtzite de ZnO. D'après les résultats expérimentaux et l'analyse, il a été observé que la bande interdite optique devenait plus grande que celle du film mince de ZnO nanostructuré pur préparé par la méthode Sol-gel après le dopage au Mg.

Couches minces de ZnO dopé à l'Étain (Sn)

Il y a plusieurs travaux dans la littérature sur le dopage de ZnO par Sn en utilisant la méthode sol gel, parmi lesquels on trouve :

H. Aydin et al [82] ont élaboré des couches minces de ZnO dopé Sn par la technique spin coating associée au sol gel. D'après les résultats de caractérisation ils ont trouvé que tous les films

minces de ZnO sont polycristallins avec une structure hexagonale de wurtzite, une orientation préférentielle du plan (002), et que la taille des cristallites est réduite avec l'augmentation de la teneur en Sn. Les valeurs d'indice de réfraction (n) et l'indice d'absorption (k) des films ont été déterminés et améliorés par le dopage au Sn.

Ainsi que V. Ganesh et al [83] ont déposés du ZnO nanocristallines non dopées et dopées au Sn avec différentes concentrations de dopage (1, 3, 5, 7 at%) sur des substrats de verre par la technique spin coating. L'effet du dopage au Sn sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques a été observé. Ils ont trouvé que la taille des cristallites augmente avec la concentration en Sn, un comportement similaire a été observé par analyse au microscope à force atomique. La bande interdite optique a été calculée pour tous les films et s'est avérée améliorée par dopage au Sn jusqu'à 5%.

Il existe aussi le co-dopage, des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage ZnO co-dopées par Nb et Al, ont été préparés par la méthode sol gel pour une application photocatalytique [84], et préparés pour mesurer la photodégradation du bleu de méthylène en tant que polluant. La meilleure activité photocatalytique a été obtenue par le film mince de ZnO dopé avec (1% at) Al et co-dopé avec (3% at) Nb (NAZO).

La présence de niobium en tant que deuxième dopant modifie la morphologie des couches minces et motive la croissance des nanorodes.

11.4.4. 2. Etude de quelques couches minces de CuO dopé

Couches minces de CuO dopé à l'Argent (Ag)

Mengyao He et al [85] ont synthétisé le film absorbant Ag – CuO sans impureté avec un rapport molaire Ag^+ / Cu^{2+} (0.08, 0.16, 0.32 et 0.64) par la méthode sol gel. L'analyse morphologique a montré que la croissance longitudinale des nanoparticules d'Ag formait une structure conique à la surface du film avec le rapport molaire croissant de Ag / Cu^{2+} , ce qui est favorable au piégeage de la lumière et à la réduction de la réflexion de surface.

Le film a atteint une absorption solaire prometteuse de 0,92 et une émittance thermique normale de 0,05.

Le composite Ag – CuO pourrait être utilisé comme nouveau matériau candidat pour les films absorbants sélectifs du soleil.

Couches minces de CuO dopé à l'Etain (Sn)

Des couches minces d'oxyde de cuivre dopé au Sn (Sn: CuO) à différents pourcentage de Sn (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 %) synthétisées sur des substrats de verre à l'aide de la méthode sol-gel par Jing Wu et al [86].

Les pics de XRD étaient tous indexés sur la phase monoclinique de CuO. La taille des cristallites des films diminue avec l'augmentation de la teneur en Sn de 84,1 à 61,8 nm.

La concentration en porteurs de charge, la mobilité et la résistivité des films CuO dopé Sn étaient respectivement de $9,14 \cdot 10^{15}$ – $1,08 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, de $6,14$ – $10,5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ et de $47,4$ – $77,5 \Omega\text{cm}$. Pour la bande gap elle diminue avec l'augmentation de la teneur en Sn de 2eV à $1,95\text{eV}$. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur différentes sortes de dopage soit pour ZnO ou pour CuO.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelque définition d'oxyde métallique et les propriétés générales du CuO et ZnO aussi les propriétés cristallographiques, électriques et optiques.

Nous avons vu dans de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de CuO et ZnO dans de nombreux domaines d'applications. De plus, en se basant sur l'ensemble des travaux cités précédemment, on peut conclure que CuO et ZnO sont des matériaux pour lesquels la mise en œuvre semble assez aisée et dont les caractéristiques correspondent à celles recherchées pour une application photovoltaïque. Ainsi nous avons étudié l'état de l'art sur le dopage de CuO et de ZnO pour nous amener à l'objectif de ce travail et nous y introduire.

Références

- [1]. Hübler, A.W. and O. Osuagwu, Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays. *Complexity*, 2010.15(5): p. 48-55.
- [2]. Jamil Elias, C.L.v.-C.m., Mikhael Bechelany, Johann Michler, Guillaume-Yangshu Wang, Zhao Wang, and Laetitia Philippe, Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition. *Adv. Mater.*, 2010. 22: p. 1607–1612
- [3] E.H. Nicollian,. J.R Brews. "MOS Physics and Technology" Wiley, New York (1982)
- [4] Ayman Altaweel. Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique. Thèse (2014)
- [5] Chiara Gattinoni and Angelos Michaelides, Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides, arXiv:1508.01005v1 [cond-mat.mtrl-sci] 5 Aug 2015
- [6] F. J. Arregui; I. R. Matias, J. Goicoechea, I. Del Villar "Optical fiber sensors based on nanostructured materials," in *Sensors Based on Nanostructured Materials*, Vol. 394, F. J. Arregui, Ed. Springer Berlin: Heidelberg, 2009, pp. 275–302.)
- [7] S. M. Wilhelm, Y. Tananizawa, and N. Hachem, *Corrosion Science*, 22 (1982)791.
- [8] E.H. Kennard, E.O. Dieterich. An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide, *Phys. Rev.* 9 (1917) 58–63. doi:10.1103/PhysRev.9.58.
- [9] L.O. Grondahl, Theories of a New Solid Junction Rectifier, *Science*. 64 (1926) 306–308. doi:10.1126/science.64.1656.306.
- [10] Melle BELAID Fatsiha et Melle DJOUAD Lamia. Application électrocatalytique des couches minces de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites. Université A. MIRA - Bejaia Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie. 2015-2016.
- [11] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan. Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thinfilms by reactive radio frequency sputtering. *Materials Chemistry and Physics*, 140 (2013) 243-248.
- [12] Nillohit Mukherjee, Bibhutibhushan Show, Swarup Kumar Maji, Utpal Madhu, Sanjib Kumar Bhar, Bibhas Chandra Mitra, Gobinda Gopal Khan, Anup Mondal. CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters*. 65 (2011) 3248–3250.
- [13] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5422.
- [14] L.S. Huang, S.G. Yanga, T. Lia, B.X. Gua, Y.W. Dua, Y.N. Lub, S.Z. Shit, *J. Cryst. Growth* 260 (2004)130.
- [15] J.H. Lee, B.W. Yeo, B.O. Park; *Thin Solid Films* 457 (2004) 333.

- [16] Sekhar C. Ray. Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 68 (2001) 307-312.
- [17] NASSER. Saadaldin, Alsloom M.N, Hussain N. Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application. *Energy Procedia*. 74 (2015) 1459 – 1465.
- [18] Julia'n Morales, Luis Sa'nchez, Francisco Marti'n, Jose R. Ramos-Barrado, Miguel Sa'nchez. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4589–4597.
- [19] Senthuran Karthick Kumar, Sepperumal Murugesan, Santhanakrishnan Suresh and Samuel Paul Raj. Nanostructured CuO Thin Films Prepared through Sputtering for Solar Selective Absorbers. *Journal of Solar Energy*. 2013 (2013), Article ID 147270, 6 pages.
- [20] Riyam A. Hammoodi, Assist. Prof. Dr. Ahmed K. Abbas and Prof. Dr. Abdulhusein K. Elttayef. Structural and optical properties of CuO thin films prepared via R.F. magnetron sputtering, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*. Volume 3, Issue 7, July 2014.
- [21] L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S.I. Khondakerf, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J. Albino Aguiar, Y. Majima. Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6368–6374
- [22] Jaewon Jang, Seungjun Chung, Hongki Kang and Vivek Subramanian. p-type CuO and Cu₂O Transistors Derived from a Sol-gel Copper (II) Acetate Monohydrate Precursor. *Thin Solid Films* (2016), doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.036.
- [23] Hongwei Qin, Zhongli Zhang, Xing Liu, Yongjia Zhang, Jifan Hu. Room-temperature ferromagnetism in CuO sol–gel powders and films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Volume 322, Issue 14, July 2010, Pages 1994–1998.
- [24] H. Hashim, S. S. Shariffudin, P. S. M. Saad and H. A. M. Ridah. Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 99 (2015) 012032.
- [25] DIWAKAR CHAUHAN, V R SATSANGI, SAHAB DASS and ROHIT SHRIVASTAV. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water *Bull. Mater. Sci.* Vol. 29, No. 7, December 2006, pp. 709–716.
- [26] Zhao Jing, Xia Qinglin, and Li Jinmin. Ferromagnetism in Fe-doped CuO nanopowder, *Journal of Semiconductors*, 33 (2012).
- [27] Wenli Gao, Shuhu Yang, Shaoguang Yang, Liya Lv, Youwei Du. Synthesis and magnetic properties of Mn doped CuO nanowires. *Physics Letters A*. 375(2010), 180–182.

- [28] Y. Gülen, F. Bayansal, B. Şahin, H.A. Çetinkara, H.S. Güderb. Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method. *Ceramics International* 39 (2013), Pages 6475–6480.
- [29] Prakash Chand, Anurag Gaur, Ashavani Kumar, Umesh Kumar Gaur. Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (1 0 0) substrate deposited by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. Volume 307, 15 July 2014, Pages 280–286.
- [30] Jing Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, Lei Li, Ho-Hwan Chun, Y. R. Cho. Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol–gel method. *J Mater Sci: Mater Electron*, February 2016, Volume 27, Issue 2, pp 1719–1724.
- [31] S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann. Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, *Vacuum*. 57 (2000) 377–385.
- [32] M. Hari Prasad Reddy, J. F. Pierson, and S. Uthanna. Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu₂O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: Oxygen partial pressure effect. *Phys. Status Solidi A*, 1–8 (2012).
- [33] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151–5159.
- [34] A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. VOLUME 24 ISSUE 1 September 2007.
- [35] Yueming Li, Jing Liang, Zhanliang Tao, Jun Chen. CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2380–2385.
- [36] S Mridha and D Basak. Investigation of a p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for H₂ gas-sensor applications. *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 928–932.
- [37] Qingyong Tian, Daxin Shi and Yaowu Sha. CuO and Ag₂O/CuO Catalyzed Oxidation of Aldehydes to the Corresponding Carboxylic Acids by Molecular Oxygen. *Molecules* 2008, 13, 948–957.
- [38] Petr Vomáček, Václav Štengl, Jirí Henych, Martin Kormunda. Shape-controlled synthesis of Sn-doped CuO nanoparticles for catalytic degradation of Rhodamine B, *Journal of Colloid and Interface Science* 481 (2016) 28–38.
- [39] L.B. Chen, N. Lu, C.M. Xu, H.C. Yu, T.H. Wang. Electrochemical performance of polycrystalline CuO nanowires as anode material for Li ion batteries, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4198–4201.
- [40] Huan Pang, Jiawei Deng, Bo Yan, Yahui Ma, Guochang Li, Yaning Ai, Jing Chen, Jiangshan Zhang, Honghe Zheng and Jimin Du. Cupric Oxide Nanorods on Double-Face Copper Micropuzzles Electrode as Promising Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 10735 – 10747.

- [41] L. Zhu, G. Shao and J. K. Luo. Numerical study of metal oxide heterojunction solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 085026 (9pp).
- [42] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama. Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells, *Journal of Physics: Conference Series* 352 (2012) 12022.
- [43] S. Chandrasekaran, A novel single step synthesis, high efficiency and cost effective photovoltaic applications of oxidized copper nano particles, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 109 (2013) 220–226
- [44] A. Bhaumik, A. Haque, P. Karnati, M.F.N. Taufique, R. Patel, K. Ghosh, Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency, *Thin Solid Films*, 33 (2014) 455. (LAM6909 CUO PROPERTIES)
- [45] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO₂/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin* 109 (2019) 1–9
- [46] F. Gao, X.-J. Liu, J.-S. Zhang, M.-Z. Song, N. Li. Photovoltaic properties of the p-CuO/n-Si heterojunction prepared through reactive magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012), p. 84507,
- [47] E.O. Omayio, P.M. Karimi, W.K. Njoroge, F.K. Mugwanga. Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO:Sn solar cell. *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, 2 (2013), pp. 25-28,
- [48] S. Masudy Panah, G.K. Dalapati, K. Radhakrishnan, A. Kumar, H.R. Tan. Reduction of Cu-rich interfacial layer and improvement of bulk CuO property through two-step sputtering for p-CuO/n-Si heterojunction solar cell, *J. Appl. Phys.*, 116 (2014),
- [49] Somdatta Paul, Jenifar Sultana, Anupam Karmakar, Sanatan Chattopadhyay, Effect of prolonged growth on the chemical bath deposited ZnO nanowires and consequent photovoltaic performance of n-ZnO NWs/p-CuO heterojunction solar cells, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 12496–12499.
- [50] Sajad Hussain Chuanbao Cao Ghulam Nabi Waheed S. Khan Muhammad Tahir Muhammad Tanveer Imran Aslam, Optical and electrical characterization of ZnO/CuO heterojunction solar cells, *Optik*, 130 (2017), 372-377
- [51] Somdatta Paul, Jenifar Sultana, Anirban Bhattacharyya, Anupam Karmakar, Sanatan Chattopadhyay, Investigation of the comparative photovoltaic performance of n-ZnO nanowire/p-Si and n-ZnO nanowire/p-CuO heterojunctions grown by chemical bath deposition method, *Optik* 164 (2018) 745–752
- [52] N. Srinivasan, C. Rangasami. Synthesis structure and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Applied Engineering Research*, ISSN 0973-4562 Vol. 10 No.67 (2015).
- [53] V. Srikant and D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* 83, 5447 (1998).

- [54] Paula Obreja, Dana Cristea, Adrian Dinescu, Cosmin Romanițan. Influence of surface substrates on the properties of ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method. *Applied Surface Science* 463 (2019), 1117-1123
- [55] Jun Wang, Shuguo Yu, Hongyan Zhang. Effect of surfactants on photoluminescence properties of ZnO synthesized by hydrothermal method, *Optik* 180 (2019), 20-26
- [56] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, Ali H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films, *Physica B* 403 (2008) 3326– 3330
- [57] H. Ben Wannesa, R. Benabderrahmane Zaghouni, R. Ouertani, A. Araújo, M.J. Mendes, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, W. Dimassi. Study of the stabilizer influence on the structural and optical properties of sol-gel spin coated zinc oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 74 (2018) 80–87
- [58] Rajesh Kumar, O. Al-Dossary, Girish Kumar, Ahmad Umar. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review, *Nano-Micro Lett*, 7 (2015), 97–120
- [59] Yuanjie Su Zhiming Wu Xuefei Wu Yin Long Hulin Zhang Guangzhong Xie Xiaosong Du Huiling Tai Yadong Jiang. Enhancing responsivity of ZnO nanowire based photodetectors by piezo-phototronic effect. *Sensors and Actuators A: Physical* 241 (2016), 169-175
- [60] Jitesh Agrawal, Tejendra Dixit, I.A. Palani, Vipul Singh. Systematic investigations on the effect of prolong UV illumination on optoelectronic properties of ZnO honeycomb nanostructures. *Scripta Materialia* 163 (2019) 1–4
- [61] Payal Manzhi, Reena Kumari, Md.B. Alam, G.R. Umapathy, Richa Krishna, Sunil Ojha, Ritu Srivastava, O.P. Sinha, Mg-doped ZnO nanostructures for efficient Organic Light Emitting Diode. *Vacuum* Available online (2018) In Press, Corrected Proof
- [62] K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, E. Zielony, K.M. Paradowska, R. Pietruszka, B.S. Witkowski, K. Kopalko, M. Godlewski, Liann-be Chang. Deep traps in the ZnO nanorods/Si solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* 708 (2017), 247-254
- [63] Lewicka, Z.A., Yu, W.W., Oliva, B.L. et al., Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 263 (2013), 24
- [64] Du, Q.G., Alagappan, G., Dai, H. et al, UV-blocking ZnO nanostructure anti-reflective coatings, *Optics Communications*, 285 (2012), 3238.
- [65] R. Sankar Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa. Tuning the selectivity of NH₃ gas sensing response using Cu-doped ZnO nanostructures, *Sensors and Actuators A: Physical* 269 (2018), 331-341
- [66] Pere Roca i Cabarrocas, Cellules solaires photovoltaïques : un condensé d'optique et d'électronique, *Photoniques* 66 (2013) 32-33.

- [67] Sajad Hussain Chuanbao Cao Ghulam Nabi Waheed S. Khan Muhammad Tahir Muhammad Tanveer Imran Aslam, Optical and electrical characterization of ZnO/CuO heterojunction solar cells. *Optik*, 130 (2017), 372-377.
- [68] Somdatta Paula, Jenifar Sultana, Anupam Karmakar, Sanatan Chattopadhyay. Effect of prolonged growth on the chemical bath deposited ZnO nanowires and consequent photovoltaic performance of n-ZnO/p-CuO heterojunction solar cells, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 12496–12499.
- [69] K. Hauffe et A. L. Vierk, «Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd mit Fremdoxydzusätzen Z.,» *Phys. Chem.*, vol. 196, pp. 160-180, 1950.
- Hauffe, K. and Vierk, A.L., *Z. Phys. Chem.*, 196 (1950) 160--180.
- [70] Fang Wang, Hairong Lia, Zhaoxin Yuan, Yongzhe Sun, Fangzhi Chang, Heng Deng, Longzhen Xie, Haiyan Li. High sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles Synthesized by sol-gel method, *RSC Adv.*, 2016, 6, 79343-79349
- [71] J. P. HIERNAUT ET A. ROCH, I-TUDE DU DOPAGE DE COUCHES MINCES D'OXYDE CUIVRIQUE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A I-TINCELLES, *Thin Solid Films*, 71 (1980) 111-116.
- [72] V.R. Katti, A.K. Debnath, K.P. Muthe, Manmeet Kaur, A.K. Dua, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, V.C. Sahni. Mechanism of drifts in H₂S sensing properties of SnO₂:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 245–252
- [73] N.H. Sheeba, Sunil C. Vattappalam, G.S Okram, Vikash Sharma, P.V. Sreenivasan, Sunny Mathew, Rachel Reena Philip. Studies on Photoresponse and LPG sensitivity of transparent Al doped ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique. *Materials Research Bulletin*, 93 (2017), 130-137.
- [74] O. Bazta, A. Urbieto, J. Piqueras, P. Fernández, M. Addou, J.J. Calvino, A.B. Hungría. Influence of yttrium doping on the structural, morphological and optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis. *Ceramics International* 45 (2019), 6842-6852.
- [75] Yang Zhou, Xiaoyuan Liu, Ke Wang, Jing Li, Xinglai Zhang, Xin Jin, Xinyue Tang, Xiuhui Zhu, Ruishi Zhang, Xin Jiang, Baodan Liu, Porous Cu-Mn-O catalysts fabricated by spray pyrolysis method for efficient CO oxidation. *Results in Physics* 12 (2019), 1893-1900.
- [76] K.L. Liu, S.L. Yuan, H.N. Duan, S.Y. Yin, Z.M. Tian, X.F. Zheng, S.X. Huo, C.H. Wang, A comparative study on the magnetic properties of Fe-doped CuO nanopowders prepared by sol-gel and co-precipitation method, *Materials Letters* 64 (2010) 192–194.
- [77] M. Hjiri, R. Dhahri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato, S.G. Leonardi, G. Neri, CO sensing properties of Ga-doped ZnO prepared by sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds* 634 (2015) 187–192.
- [78] Libing Duan, Xiaoru Zhao, Yangyang Zhang, Hao Shen, Ruidi Liu, Fabrication of flexible Al-doped ZnO films via solgel method, *Materials Letters*, 162 (2016), 199-202.

- [79] Zohra NazirKayani, Eram Abbas, Zeb Saddiqe, SairaRiaz, ShahzadNaseem, Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel, *Materials Science in Semiconductor Processing* 88 (2018) 109–119
- [80] Dhruvashi, P.K. Shishodi, Effect of Cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 612 (2016), 55-60
- [81] Md. NasrulHaque Mia, Md. FirozPervez, Md. KhalidHossain, MohammadReefazRahman, M. JalalUddin, Md. Abdullah Al Mashud, Himangshu Kumar Ghosh, MahbulHoq, Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Results in Physics*, 7 (2017), 2683-2691
- [82] H. Aydin H.M. El-Nasser C. Aydin Ahmed. A. Al-Ghamdi F. Yakuphanoglu, Synthesis and characterization of nanostructured undoped and Sn doped ZnO Thin Films via Sol–Gel Approach, *Applied Surface Science*, 350 (2015), 109-114
- [83] V. Ganesh, I.S. Yahia, S. AlFaify, Mohd. Shkir, Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 100 (2017), 115-125
- [84] HojatJafari, SadeghSadeghzadeh, Mahboubeh Rabbani, RahmatollahRahimi, Effect of Nb on the structural, optical and photocatalytic properties of Al-doped ZnO thin films fabricated by the sol-gel method, *Ceramics International*, 44 (2018), 20170-20177.
- [85] Mengyao He, Yan Wang, Hongning Wang, Ruoyu Chen, A one-step sol–gel route derived Ag–CuO film as a novel solar selective absorber, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144 (2016) 264–272
- [86] Jing Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, Lei Li, Ho-Hwan Chun, Y. R. Cho. Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol–gel method, *J Mater Sci: Mater Electron*. DOI 10.1007/s10854-015-3945-8

Partie II :
Etude Expérimentale

Chapitre I :

Thechniques Expérimentales et Appareillages

I.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les différentes techniques d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux que nous avons été amenés à utiliser.

En premier lieu, les principes de base des techniques utilisées pour la caractérisation des films minces élaborées (CuO et ZnO) sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

En deuxième lieu, pour la caractérisation optique des films minces par spectroscopie d'absorption visible- ultraviolets (UV) est largement utilisée, L'épaisseur du film mince est l'un des paramètres les plus importants du film et donc il faut prendre soin de le mesurer. Il existe plusieurs méthodes pour la mesure de l'épaisseur du film et parmi ces méthodes nous citons la méthode de frange d'interférence. Le comportement électrique des films est caractérisé par la méthode de 4 pointes et Effet Hall.

I.2. Analyse structurale des films minces

Les méthodes de rayons X sont généralement non destructives, en ce que la préparation d'échantillon n'est pas nécessaire, et elles peuvent fournir une voie très appropriée pour obtenir des informations structurales sur des films minces et des multicouches.

I.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident (**Figure I.1**) [1]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg (**Eq.1**):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (1)$$

Où :

- n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;

- λ : Longueur d'onde du rayonnement (en nm) ;
- d_{hkl} : Distance réticulaire (en nm) ;
- Θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

Un diffractogramme des rayons X a été réalisé sur les couches minces, à l'aide d'un diffractomètre des rayons X. Le faisceau utilisé a pour longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ correspond à la raie L3, 2 du cuivre $\text{CuK}\alpha$. L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS.

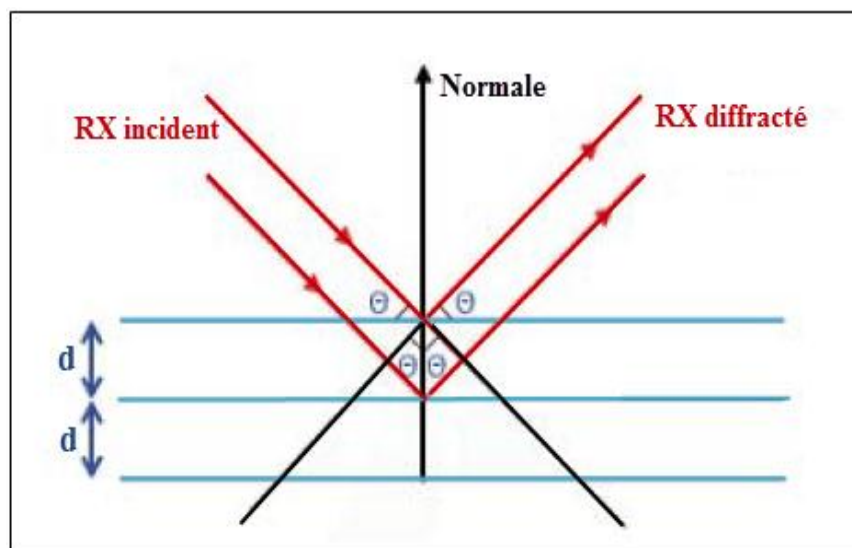


Figure I.1 : Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (hkl)

Dans ce travail, la pureté et la phase cristalline de chaque couche de film mince de CuO préparé ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD). L'acquisition des données XRD a été effectuée en utilisant un diffractomètre Philips X'Pert de l'université Sultane Moulay Slimane, équipé de rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (à 50 kV et 40 mA) dans une plage de balayage (2θ) de 20° à 90° . L'analyse des données a été effectuée en utilisant le programme de Diffrac. Eva. La haute résolution de l'équipement Nous permettra de déterminer correctement la détection du XRD des motifs principaux des films déposés pour diverses conditions expérimentales.

La liaison entre la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille (a , b et c par exemple) dépend bien évidemment de la structure cristalline identifiée par le positionnement des

pics de diffraction. Les équations (Eq.3, Eq.4 et Eq.5) donnent respectivement les relations pour des structures monoclinique, hexagonale et cubique [2-4].

$$d_{hkl} = ((h^2/a^2 + l^2/c^2 - 2hl\cos\beta/ac) \times 1/\sin^2\beta + k^2/b^2)^{-1/2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \times (h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (5)$$

I.2.2. Taille des cristaux

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer (Eq.6) [5].

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (6)$$

Où : D est la taille des grains (nm) ;

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ;

θ : est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure I.1).

I.3. Analyse Morphologique de la surface de films minces

L'étude de la morphologie superficielle des couches minces est essentielle et plus importante. Dans cette thèse, le microscope électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) sont utilisées pour étudier la morphologie de surface et l'analyse de composition des films minces préparés.

I.3.1. Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse d'un matériau par microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques kV. Le matériau cible ainsi bombardé émet des électrons secondaires vrais (électrons de surface d'énergie inférieure à 50 eV) qui, une fois collectés et analysés, permettent d'étudier la morphologie de surface d'un échantillon, d'évaluer sa rugosité et de détecter la présence éventuelle de défauts et

de porosité. Cette technique permet d'observer la morphologie des membranes (épaisseur, défauts, homogénéité) mais aussi d'apprécier la taille et la forme des pores (**Figure I.2**).

Le MEB utilisé dans ce travail est (MEB Micro-XRF-Bruker) en mode électronique secondaire. La plage de tension et de grossissement d'accélération varie de 10 à 30 kV.

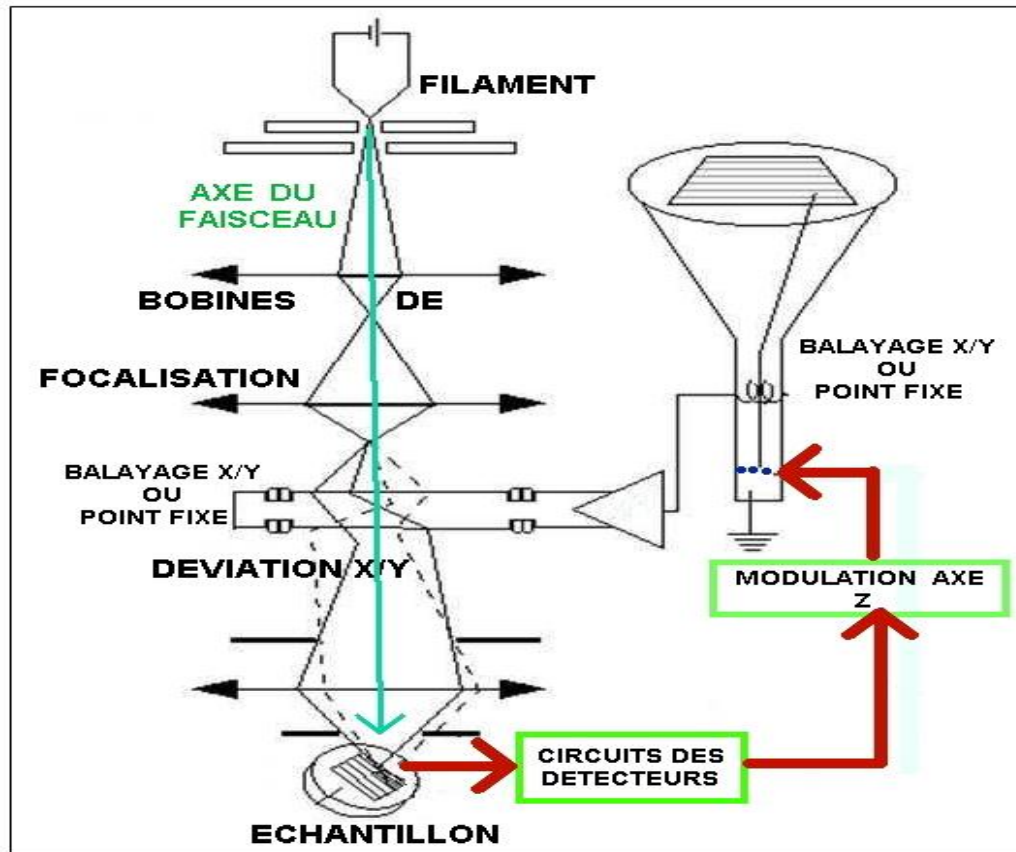


Figure I.2 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

I.3.2. Microscopie à force atomique

Alors que le microscope électronique à balayage permet d'étudier la topographie des surfaces, une nouvelle famille de microscopes dits à champ proche est apparue dans les années 1980. Avec ce nouveau type de microscope, la surface à étudier est sondée avec une pointe, au lieu d'être soumise à un rayonnement comme avec un microscope électronique à balayage classique. Dans le cas du microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) (un type particulier de microscope à champ proche), une force d'interaction existe entre la pointe et l'échantillon. Cette force est d'abord attractive à longue distance pour devenir ensuite très fortement répulsive lors du contact entre la pointe et la surface [6,7]. En déplaçant la pointe par

rapport à la surface et en maintenant cette force d'interaction à une valeur fixée par l'utilisateur, on peut construire une image topographique de la surface à l'échelle atomique [8]. Le capteur de force est constitué d'une fine pointe placée à l'extrémité d'un levier flexible, dont la force F d'interaction donne une mesure de la déflexion en tout point de la surface balayée. La pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever). Un tube en céramique piézoélectrique assure à la fois le balayage de la surface x-y et le contrôle de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. La très grande sensibilité de ces céramiques offre une précision en z meilleure que 10-2 nm (**Figure I.3**).

Les images obtenues en AFM nous renseignent sur l'allure de la surface, sa rugosité ainsi que la taille des grains et des pores. Les différentes couleurs observées à la surface de l'échantillon sont représentatives des variations de hauteur. La couleur jaune indique le maximum de la hauteur tandis que le marron foncé indique le minimum. L'état de surface de nos couches a été observé grâce à un microscope AFM mobile de Nanosurf easyscan 2 avec une fréquence de résonance de 133 kHz.

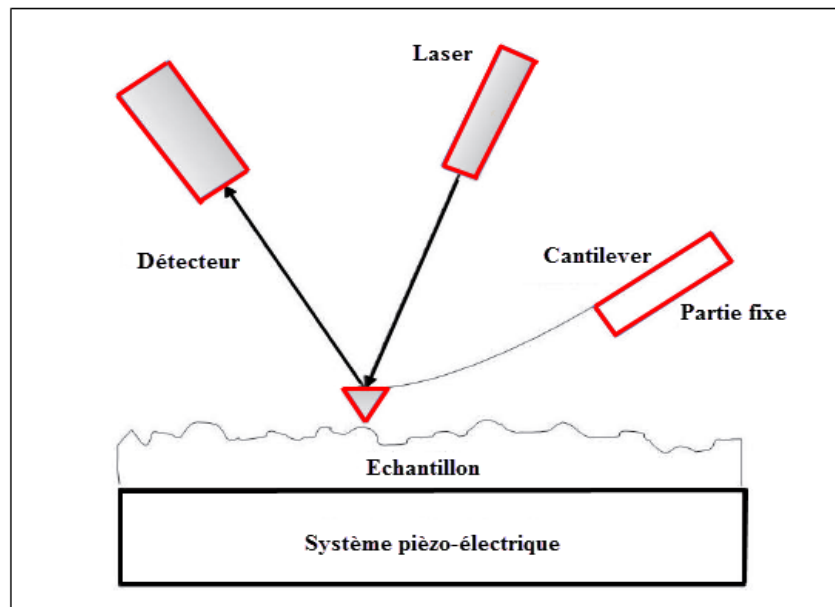


Figure I. 3: Principe de fonctionnement de l'AFM

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé le Nanosurf Easyscan 2 AFM du laboratoire génie industriel de l'université Sultan Moulay Slimane (**Figure I. 4**)



Figure I. 4 : Photo du microscope à force atomique Nanosurf Easyscan 2 AFM

I.4. 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 (Eq.8).

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (8)$$

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 a sa résistivité. La conductivité est désignée par σ et définie comme (Eq.9).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

La conductivité dépend uniquement de la propriété structurelle et physique du matériau.

Deux techniques principales pour mesurer la résistivité : soit par Méthode à 4 Pointes ou Méthode par Effet Hall.

I.4.1. Méthode à 4 pointes

La méthode à 4 pointes, qui doit être clairement distinguée de la méthode de Van der Pauw [9], 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 I.5).

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 (**Eq.10**).

$$\rho = R_{\square} \cdot k \cdot e \quad (10)$$

Où R_{\square} est la résistance par carré et k est un facteur géométrique pour une feuille mince semi-infinie égale à 4,53.

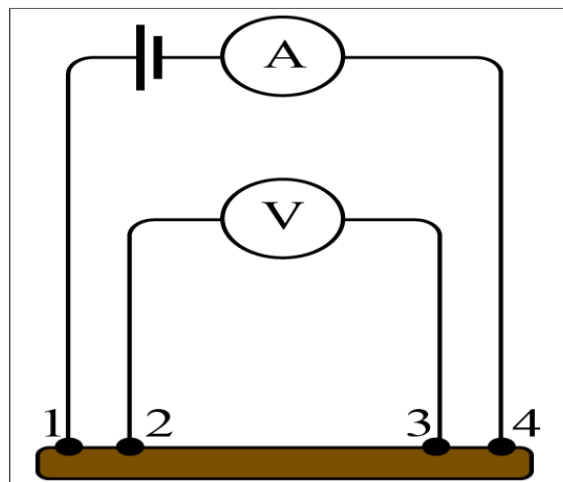


Figure I . 5: Méthode des 4 pointes

I.4.2. Méthode : Effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_V , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall.

Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [9] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (**Figure I. 6**). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall.

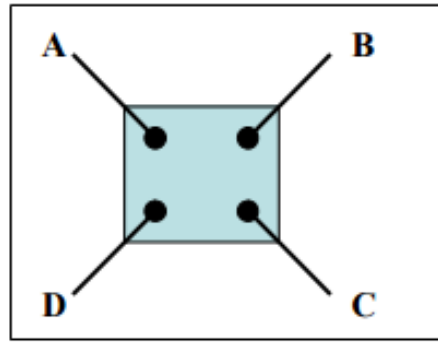


Figure I. 6: Configuration d'une mesure Van der Pauw et Effet Hall

Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_s résulte de ces mesures. Le schéma de la **Figure I.6** représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts.

En connaissant l'épaisseur e de notre dépôt, on en déduit la résistivité ρ selon la relation (**Eq.11**) :

$$\rho = R_s.e \quad (11)$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_s (cm^{-2}) est calculée avec la relation (**Eq.12**). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_s = \frac{I.B}{q.U_H.y} \quad (12)$$

Où :

I : Courant injecté ;

B : Champ magnétique ;

q : Charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C ;

U_H : Tension de Hall mesurée ;

y : Valeur géométrique de notre système.

La concentration de porteurs volumique n_v (cm^{-3}) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur : $n_v = n_s/e$. Finalement, avec les valeurs de n_s et R_s , la mobilité μ des porteurs est calculée suivant la relation (Eq.13).

$$\mu = \frac{I}{q.n_s.R_s} \quad (13)$$

I.5. Caractérisation optique

I.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le comportement optique d'un semi-conducteur est étudié en termes de trois phénomènes, à savoir transmission, réflexion et absorption. Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par la lumière, le photon frappe la surface, une fraction des photons est réfléchi, une autre est absorbée dans le semi-conducteur et le reste est transmis au semi-conducteur. Ici le calcul de l'écart de bande optique de films minces et d'autres paramètres optiques se fait à partir de l'observation de la transmission et de la propriété d'absorption des échantillons préparés par spectroscopie ultraviolette visible (Figure I.7).

Les caractérisations optiques ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-VIS du laboratoire de physique des matériaux à l'université Sultane Moulay Slimane. Cet appareil est équipé d'une technique de mesure à double faisceau qui permet de soustraire le signal optique dû au substrat en verre sur lequel la couche mince étudiée est déposée. Le signal optique peut être, en fonction des cas envisagés, soit dans la transmission T , soit dans l'absorbance A . Des lampes au Deutérium et Tungstène-Halogène permettent respectivement de générer le signal incident I_0 dans les domaines ultraviolet et visible-infrarouge en faisant varier la longueur d'onde. La détection du signal transmis à travers l'échantillon est assurée par un photomultiplicateur R6872 dans les domaines ultraviolets et visibles, tandis que la détection dans le domaine infrarouge sera assurée par une photodiode à base de sulfure de plomb PbS refroidie par effet Peltier pour limiter le bruitage de la mesure dans ce domaine.

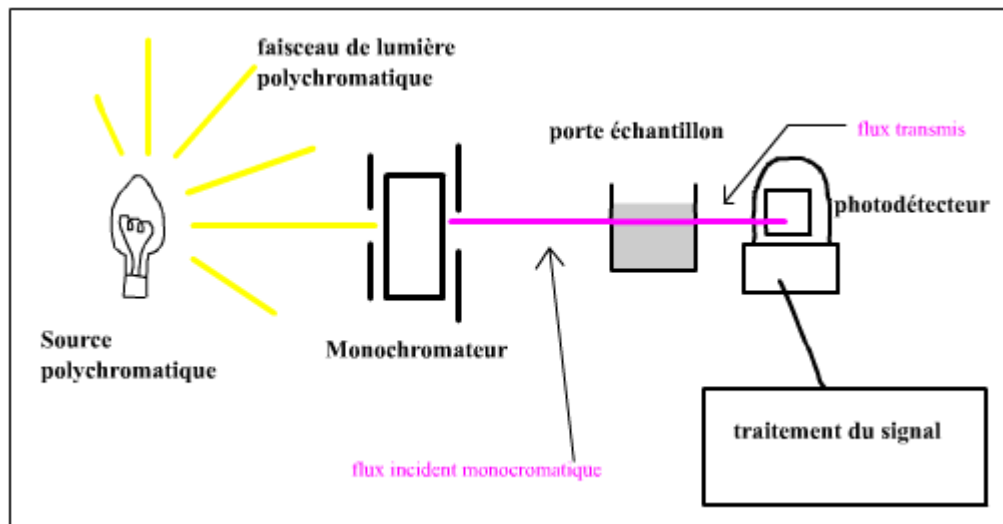


Figure I.7: Schéma de principe de la spectrophotométrie

Le rapport I/I_0 permet de remonter à la transmission T (en %) à chaque longueur d'onde explorée. Dans nos études futures, l'application des couches synthétisées est vouée aux cellules solaires (couches fenêtres ou tampons et électrodes transparentes). Ainsi, nous ne intéresserons qu'à la transmission T dans un domaine spectral qui englobe le rayonnement ultraviolet, visible et proche infrarouge (300 à 1200 nm), qui est traditionnellement le domaine privilégié pour les couches absorbantes.

A partir de l'acquisition d'un spectre en transmission, on peut extrapoler la valeur du coefficient d'absorption (en cm^{-1}) par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert (Eq.14) [10].

$$\alpha = \frac{1}{e} \cdot \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (14)$$

Etant donné qu'en incidence normale, le coefficient de réflexion R est très petit devant T , on pourra le considérer comme négligeable. Etant donné que nous réalisons cette approximation, on ne s'intéressera par la suite qu'au coefficient d'absorption moyen dans le domaine visible (400 à 800 nm). L'avantage d'étudier ce paramètre vient du fait qu'il tient compte de l'épaisseur e (en cm) de l'échantillon.

L'énergie de l'intervalle de bande optique E_g a été mesurée à partir des spectres de transmission en utilisant la relation de Tauc (Eq.15) [11].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (15)$$

L'écart d'énergie optique peut être estimé en traçant $(\alpha h\nu)^{1/n}$ par rapport à $h\nu$ où (B) est une constante indépendante de l'énergie.

h = Planks constant = 6.626×10^{-34} Joules sec ;

λ = longueur d'onde ;

E_g : l'énergie de bande interdite du semi-conducteur ;

(n) : est un indice qui caractérise le processus d'absorption optique, $n = 1/2, 3/2, 2$ et 3 correspondent respectivement à l'autorisation directe autorisée, indirecte permise, directe interdite et indirectement interdite.

I.5.2. Mesure de l'épaisseur

➤ Franges d'interférences

Les extrema des franges d'interférence apparaissent à des longueurs d'onde λ_i tel que :

$$n_f(\lambda_1) d = m \lambda_1/2 \text{ pour un maximum,}$$

$$n_f(\lambda_2) d = (2m+1)\lambda_2/4 \text{ pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence. Dans la partie du spectre où l'écart entre les franges d'interférence ne varient pas, c'est-à-dire dans la zone de transparence, on repère par exemple les positions de deux maxima ou minima successifs situés à λ_1 et λ_2 et on remonte à l'ordre m du maximum pris en compte. On détermine ensuite facilement l'épaisseur d de la couche en considérant que $n_f(\lambda_1) \approx n_f(\lambda_2) \approx n_f$ par la relation (Eq.16):

$$D = \frac{M}{2n_f} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (16)$$

Où $M=1$ si on considère deux maxima ou deux minima consécutifs et $M=1/2$ si l'on considère un maximum et un minimum [12].

➤ Relation de Tauc :

On combinon la relation de l'absorbance et la relation du coefficient d'absorption dans la loi de Tauc.

Nous avons $A = -\log T$

Et $\alpha = 1/e \cdot \ln(1/T)$

Loi de Tauc : $(\alpha h\nu)^2 = \beta^2 \cdot (h\nu - E_g)$

$\alpha = 1/e \cdot \log(\ln 1/T)$

$= -1/e \cdot 2,3 \log T$

On sait que : $A = -\log T$

Donc $\alpha = (2,3/e) \cdot A$

$$\text{alors : } (A.2,3/e \cdot h\nu)^2 = \beta^2 (h\nu - E_g)$$

$$(A.h\nu)^2 = (\beta.e/2,3)^2 \cdot (h\nu - E_g)$$

$$\text{Et on trace } (A.h\nu)^2 = f(h\nu)$$

$$\text{Donc la pente sera } p = (\beta.e/2,3)^2$$

Ou : e c'est l'épaisseur des couches minces.

I.6. Conclusion

Les techniques décrites dans ce chapitre vont nous permettre de mettre une analyse multi-échelle et une structure cristalline jusqu'aux propriétés physico-chimiques et macroscopiques des couches minces préparées, en passant par l'étude de la structure morphologique (MEB, AFM). Ainsi, les caractérisations électriques et optiques (UV-Visible et méthode de 4 pointes), nous allons déterminer s'il existe un lien entre les différentes évolutions et propriétés dans le jugement des performances de ces couches minces pour leurs applications dans le domaine du photovoltaïque.

Références

- [1] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux (1989).
- [2] Serin, N., et al. (2012), "Fluctuating in the hopping rate of CuO thin films with respect to substrate temperature." *Superlattices and Microstructures*, 52(4): 759-764.
- [3] Benramache, S., et al. (2013). "Preparation and characterization of transparent conductive ZnO thin films by ultrasonic spray technique." *Journal of Science and Engineering* 2(2): 97-104.
- [4] K. Wolski, DIFFRACTION DES RAYONS X, Février 2004
- [5] Naoual Al Armouzi, Mesbah El Yaagoubie, Liba Ahmed, Nouredine Kouider, and Mustapha Mabrouki. Copper oxide nanowires synthesized by facile route for electrical application. *Journal of Advanced Research in Physics* 2(6), 021605 (2016).
- [6] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 102–110.
- [7] H.J. Yeom, S.C. Kim, Y.-W. Kim, I.-H. Song, Processing of alumina-coated clay–diatomite composite membranes for oily wastewater treatment, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5024–5035.
- [8] H. Elomari, B. Achiou, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S.A. Younssi, I. Elamrani, Elaboration and characterization of flat membrane supports from Moroccan clays, Application for the treatment of wastewater, *Desalination Water Treat.* 57 (2016) 20298–20306.
- [9] L.J. van der Pauw, Philips Research Reports, *Journal of Theoretical and experimental Research in physics, chemistry and Allied Fields* Vol 13, No1, February 1958.
- [10] T.G. GOPINATHAN and C.S. MENON. Studies on the Electrical and Optical Properties of Magnesium Phthalocyanine Thin Films. *E-Journal of Chemistry* Vol. 1, No. 5, pp. 231-236, October 2004.
- [11] M.F. Malek and al. Metamorphosis of strain/stress on optical band gap energy of ZAO thin films via manipulation of thermal annealing process. *Journal of Luminescence* 160 (2015) 165–175.
- [12] O.S. Heavens, « Optical Properties of Thin Solid Films », Dover, NY, 1965, page 113.

Chapitre II :

Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de CuO

II.1. Introduction

L'oxyde de cuivre (CuO) en couche mince attire une attention particulière en raison de ses propriétés intéressantes. C'est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite allant de 1,3 à 2,1 eV [1]. Il cristallise dans une structure monoclinique avec les paramètres de réseau $a = 4,684 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,28^\circ$. Le CuO a également un fort coefficient d'absorption dans la région visible et aussi moins chère, ce qui en fait un bon candidat pour remplacer les matériaux toxiques dans les applications des cellules solaires [2].

Le CuO est facilement disponible, non dangereux, non coûteux et possède des propriétés de surface utiles. Actuellement, un grand nombre de voies de synthèse sont utilisées pour fabriquer des films minces de CuO non dopés ou dopés, parmi ces procédés ; l'électrodéposition [3], la méthode hydrothermale [4] et la méthode sol-gel associé au spin coating. Cette dernière technique est plus économique et donne des films facilement reproductible. Usha et al [5] ont préparé des couches minces de CuO basée sur le procédé sol-gel en utilisant NaOH et KOH comme catalyseurs. Le CuO présente un coefficient d'absorption élevé, ce qui le rend potentiellement utile dans les dispositifs optiques.

Le CuO a été utilisé dans de nombreuses applications telles que les cellules solaires sensibilisées aux colorants, les capteurs de gaz, les supercondensateurs, les émissions de champ, le photovoltaïque, les catalyses et les électrodes au lithium, etc. [6-15].

Les films de CuO sont connus pour leur absorption solaire sélective car ils présentent une grande capacité d'absorption solaire et une faible émission thermique [16]. Sur la base des spectres UV-Vis, les paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'énergie d'Urbach et la conductivité optique peuvent être déterminés.

Zhijie Li et al [17] ont utilisé des nano-feuilles poreuses déposées par hydrothermie de nanoparticules de CuO de type fleur sur des tubes d'alumine. Les films présentaient une sensibilité et une sélectivité élevées pour la détection du gaz H₂S. Des nano-feuilles de CuO hautement cristallines, d'une épaisseur de 50 nm, ont également été synthétisées par Zhao et al [18] en utilisant la méthode hydrothermale. L'énergie de la bande interdite des nanoparticules de CuO était d'environ 3,4 eV.

En utilisant la technique de pulvérisation cathodique par magnétron RF, Attieh et al [19] ont déposé des couches minces de CuO nanocristallin sur un substrat de verre et ont étudié l'effet du temps de dépôt (600, 1200 et 1800 s) sur les caractéristiques du film. Avec un temps de dépôt de l'ordre de 1800S, l'épaisseur du film et la taille des particules ont augmenté tandis que la bande interdite était abaissée de 2,2 eV à 1,73 eV.

Parmi les différentes techniques de préparation connues, les méthodes sol-gel, associées au spin coating, sont les plus économiques. Cependant, le procédé de revêtement sol-gel /spin-coating peut ne pas donner de films CuO ayant les caractéristiques préférées les plus élevées. Une modification supplémentaire des solutions préparées est donc nécessaire pour produire des films présentant les caractéristiques souhaitées pour des applications pratiques.

Pour améliorer les propriétés des couches minces de CuO, et en particulier la conductivité électrique de ce matériau, le dopage et le co-dopage constituent la solution la plus utilisée pour améliorer certaines propriétés des nanomatériaux. Divers éléments, tels que K [20], Na [21], Li [22], Ag [23] et Ni [24] ont été utilisés comme éléments dopants.

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser une méthode simple pour obtenir des films minces de CuO par la méthode de revêtement sol-gel avec des propriétés électrique et optiques optimales. Nous avons cherché dans un premier temps à optimiser les paramètres intervenant dans la préparation de couches minces par l'étude de l'effet de la température de recuit sur les caractéristiques du film de CuO. Dans le but d'améliorer les propriétés électriques de CuO par le dopage en Sn, nous avons cherché dans un deuxième temps à optimiser la teneur de Sn variable de (0 à 3%). L'effet de la concentration en Sn sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques a été étudié. Des recommandations pour les futures pratiques de traitement seront également présentées.

II.2. Partie expérimentale

II.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.

II.2.1.1. Choix et préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant

amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (Indium Tin Oxyde).

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat / matériau à déposer. La nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Pour le premier couple, il faut bien entendu que la solution adhère au substrat. L'adhérence est influencée par la consolidation mécanique lors de la gélification. Ainsi la formation d'une couche sur un substrat quelconque est régie par l'affinité entre le substrat et la solution. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince à déposer par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.

Après traitement thermique (séchage-recuit), l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante ce qui cause une probable compressibilité de deux matériaux le constituant. Dans ce cas, ils ont des coefficients de dilatation très proches, ce qui minimise ce type de contraintes liées au stress compressif causé par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé.

Le substrat utilisé dans ce travail, en tant que base de dépôt d'une couche mince de CuO est une simple lame en verre de microscope type GOLD SEAL Micro Slides Cat. No. 3010 de forme rectangulaire et d'une épaisseur de l'ordre de 1mm qui supporte des températures jusqu'à 600 °C. Le choix du verre est dû aussi à la raison qu'il nous permet d'effectuer des caractérisations optiques des films.

II.2.1.2. Nettoyage de substrat

Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt. Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'impuretés comme la poussière. Le mode opératoire du nettoyage de substrat en verre est le suivant:

- 1) Nettoyage à l'aide d'un détergent
- 2) Rinçage à l'eau distillée,
- 3) Rinçage à l'acétone pour éliminer les impuretés de graisse
- 4) Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les résidus de l'acétone,
- 5) Immerger des substrats dans l'éthanol, puis faire le séchage par un pistolet d'air.

Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

II.2.1.3. Réalisation des couches minces de CuO

II.2.1.3.1. Réactifs chimiques

Le choix des précurseurs doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stables à basse température et ne doivent pas être oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau. Les sels minéraux ou organiques, et les organométalliques sont habituellement le plus utilisés. Car ces derniers sont solubles dans l'eau et l'éthanol. L'importance du choix des précurseurs réactifs est un élément primordial dans la qualité de couche mince élaborée.

Les sols composites de CuO ont été synthétisés par la voie sol-gel. Le réactif chimique utilisé comme précurseur pour la synthèse des sols est l'acétate de cuivre ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Dans notre travail nous avons utilisé l'Éthanol absolu (Sigma-Aldrich, Z 99%) comme solvant. Le Monoéthanolamine (MEA) (Sigma-Aldrich, 99%) à été utilisé comme un agent pour accélérer la solubilité et empêcher l'hydrolyse complète dans le procédé sol-gel. Le Polyéthylène glycol (PEG) commercialisé par Sigma-Aldrich a été utilisé comme liant et plastifiant pour stabiliser la solution et avoir des couches sans fissures et homogènes.

Pour préparer des couches minces d'oxyde de cuivre(CuO) dopé en Sn, Chlorure d'étain (IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) a été utilisé comme précurseur dopant.

II.2.1.3.2. Préparation des sols de CuO

D'une manière générale, l'optimisation délicate des paramètres de traitement est une étape cruciale pour la synthèse de sols de taille nanométrique. Cependant, compte tenu de la complexité de l'expérience, le processus d'optimisation détaillé ne sera pas discuté ici. Le mode opératoire a été effectué d'une façon empirique après plusieurs essais. La procédure de synthèse des sols de cuivre a été réalisée comme suit :

- **Cas de CuO non dopé**

On prépare tout d'abord une solution homogène en dissociant 1,2 g de monohydrate de l'acétate de cuivre ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans un volume de 20 ml d'éthanol absolu (concentration de 0,3 mol / l). Sous agitation magnétique, 0,36 ml de monoéthanolamine (MEA) à été ajouté pour accélérer la solubilité de AC (cette quantité de MEA dépend de la masse de l'acétate utilisé), En suite des gouttes de Polyéthylène glycol (PEG) pour stabiliser la solution et

avoir des couches après dépôt sans fissures et homogènes ont été ajoutés. Finalement, le mélange résultant a été agité à 70 °C pendant 1 heure dans un ballon à reflux jusqu'à ce qu'une solution transparente soit obtenue, puis laissée au repos pendant 48 heures avant son utilisation pour former le gel approprié.

- **Cas de CuO dopé Sn**

Les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) dopé sont préparées à partir d'une solution homogène contenant l'acétate de cuivre monohydrate ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de concentration de 0.3M dans 20ml de l'éthanol absolu alors que la source du dopant est $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le rapport molaire du dopant dans la solution [Sn/Cu] est variable de 0 à 3 %. Quelques gouttes de MEA à été ensuite ajoutées, afin d'augmenter la solubilité des réactifs dans la solution et d'éliminer les précipités, la solution doit être transparente. Les masses de ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) calculés pour différents dopages sont ulistrées dans le tableau suivant. Les solutions préparées sont chauffées pendant 2 heures à 70 °C dans un ballon à reflux, puis laissée au repos pendant 48 heures avant leur utilisation pour former le gel approprié.

Tableau II. 1 : Masses de ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pour les différentes concentrations de Sn

Composition en Sn (%)	massede ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (g)
0	0
0,5	0,0105
1	0,0210
1,5	0,0315
2	0,0420
2,5	0,0526
3	0,0631

II.2.1.3.3. Technique de dépôt

La technique de dépôt utilisé est appelé centrifugation (spin-coating). Le sol versé se répand de façon uniforme sur le substrat grâce aux forces de rotations. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans un sol des particules solides de densités différentes. Le procédé de centrifugation est décrit schématiquement sur la **Figure II.1**. Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité de sol préparé. Puis, la première étape consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur la surface du substrat. La seconde étape correspond à l'application d'une rotation dont la vitesse est fixée à 3000 tr / min pendant 40 secondes provoquant ainsi l'écoulement du liquide vers

l'extérieur. Ensuite vient la troisième étape, où la rotation est diminuée à (400 tr/min). Elle consiste à éjecter l'excès du liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche. La dernière étape sert à évaporer les solvants les plus volatils, ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film formé.

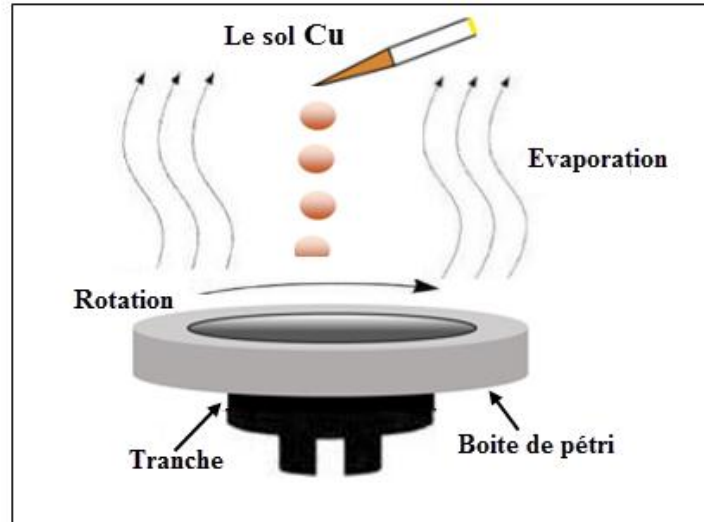


Figure II . 1: Schéma du processus de dépôt par centrifugation

II.2.1.4. Le séchage des couches préparées

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires induites à l'interface liquide - vapeur à l'intérieur des pores. Plusieurs chercheurs ont fixé 250°C comme une température optimale pour l'élaboration des couches minces de CuO afin d'éliminer toutes les résidus du solvant [25,26]. Les couches de CuO formées ont été séchées jusqu'à 250 °C pendant 5 min

II.2.1.5. Le recuit des couches minces

Après la phase de séchage les couches minces sont amorphes. Le traitement thermique ou recuit est primordiale dans la formation de l'état cristallin des matériaux. Le recuit présente deux fonctions principales:

Le recuit permet d'une part 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 de types Alkyles (-OR-)

sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 et 700°C.

Et d'autre part la contraction du matériau est un phénomène responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit, cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume, celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

Dans la préparation des couches minces de CuO nous avons varié la température de recuit dans un domaine compris entre 300 et 600 °C et nous avons finalement choisi 500°C comme température optimale. Les échantillons ainsi recuits sont laissés dans le four jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante à l'air libre.

II.2.2. Caractérisation de couches de CuO

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques des couches de CuO préparées. La structure cristalline et la composition de phase ainsi que les tailles des cristaux de CuO ont été déterminées par la diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre Philips X'Pert de l'université Sultane Moulay Slimane, équipé de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (à 50 kV et 40 mA) dans une plage de balayage (2θ) de 20 ° à 90 °. Un microscope AFM mobile de Nanosurf a été utilisé avec une fréquence de résonance de 133 kHz pour étudier la rugosité de surface des couches élaborées. Les caractérisations optiques ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-VIS. Alors que les caractérisations électriques ont été effectuées par la méthode à 4 pointes utilisant les sources Keithley 231-235.

II.3. Résultats et discussion

Dans un premier temps, nous avons optimisé la température de recuit des couches élaborées à base de CuO, par l'étude de l'effet de température sur les caractéristiques physico-chimiques de couches minces en CuO. Pour cela, nous avons fixé le pourcentage de Sn à 0% et nous avons varié la température finale de recuit dans un domaine compris entre 300 et 600 °C.

II.3.1. Optimisation de la température de calcination

II.3.1.1. Diffraction de rayons X

La **Figure II.2** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de CuO recuites à différentes températures. Chacun des films préparés montre deux pics dominants à $35,53^\circ$ et $38,80^\circ$ qui sont affectés aux plans (002) et (111) de la phase cristalline monoclinique de CuO. De plus, les constantes de réseau $a = 4,6833 \text{ \AA}$, $b = 3,4208 \text{ \AA}$, $c = 5,1294 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,567^\circ$ sont conformes aux données standard JCPDS (n° 72-0629) pour la structure monoclinique de CuO.

Les films recuits à différentes températures présentent des positions de pic identiques. Ainsi, tous les films impliquent une phase CuO avec une structure monoclinique.

Aucun pic d'oxyde cuivreux (Cu_2O) n'a été observé pour les différentes températures supérieures à 300°C , montrant la transformation de Cu_2O en CuO à des températures plus élevées. Ceci est conforme aux rapports précédents [27]. La **Figure II. 2** montre également que la hauteur de pic augmente à une température de recuit plus élevée. De plus, la largeur du pic diminue lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 500°C , après quoi les pics deviennent plus larges. Les résultats indiquent qu'à 500°C ou moins, la cristallinité et la pureté de la phase CuO sont améliorées. À des températures supérieures à 500°C , l'élargissement maximal indique une faible cristallinité. Ces résultats sont compatibles à ceux rapportés par les auteurs [28, 29].

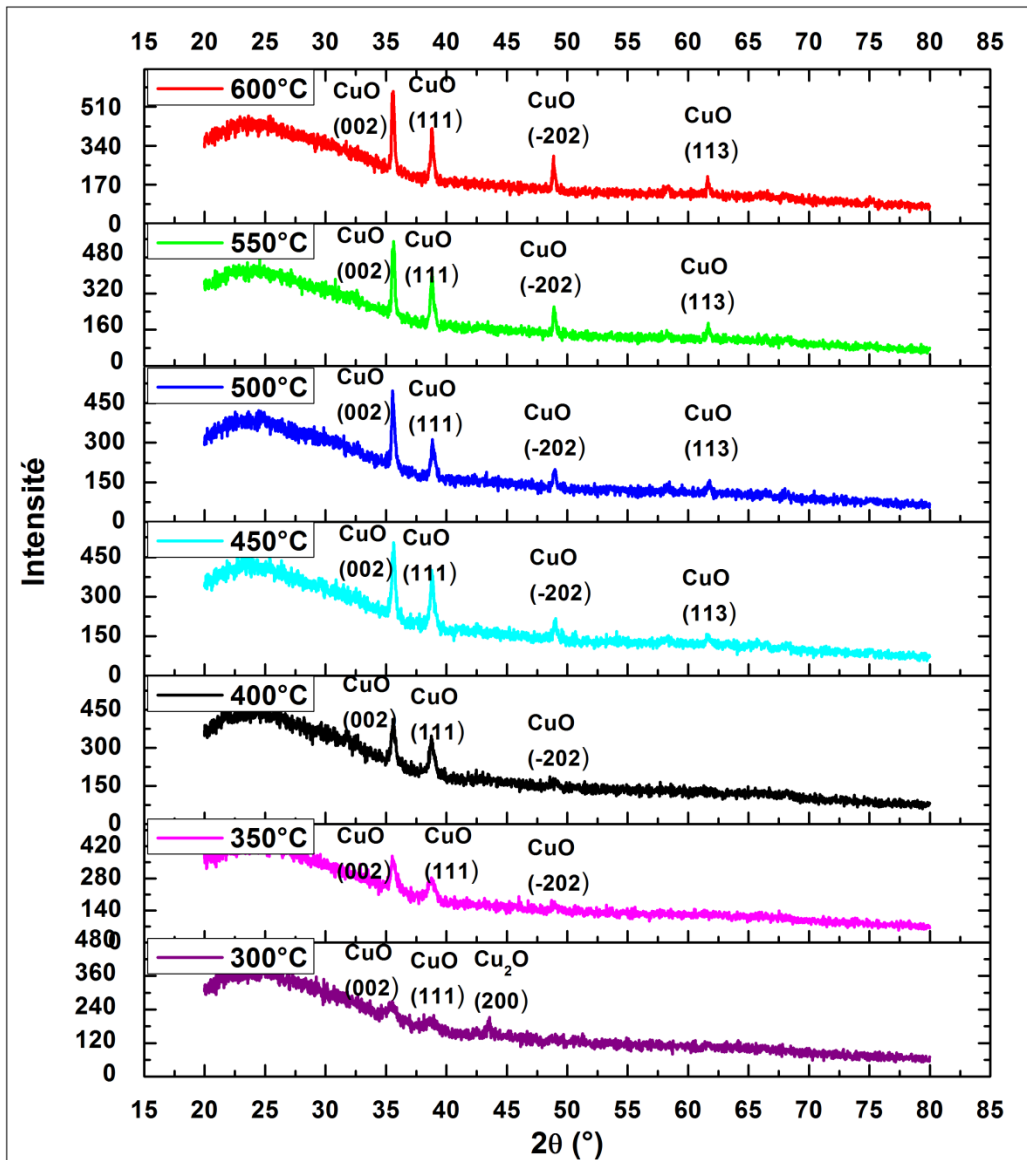


Figure II . 2: Courbe de XRD d'oxyde de cuivre sur des substrats de verre à différentes températures de recuit.

II.3.1.2. Taille des cristaux

À partir des spectres de DRX en utilisant l'équation de Scherrer, les valeurs de la taille de cristallite été calculées et les résultats sont regroupés dans le **Tableau II.2**.

Les résultats montrent que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 500 °C. Cette augmentation peut être expliquée par le phénomène du frittage pour les températures élevées, comme indiqué pour d'autres nanomatériaux [30, 31].

Avec des cristallites plus grandes, la surface relative des particules diminue. Le nombre relatif d'atomes de surface, qui ont une coordination incomplète et implique un désordre plus élevé, est ainsi abaissé. Par conséquent, une cristallinité plus élevée se produit avec une taille accrue par un

recuit à température plus élevée. Cependant, à des températures de recuit beaucoup plus élevées, la tendance est inversée et les cristallites se dégradent en particules plus petites. À des températures beaucoup plus élevées, les films de CuO ne sont donc pas stables. Avec sa plage de valeurs de bande interdite moyenne, le CuO n'est pas un matériau très stable. La stabilité des oxydes métalliques est corrélée à leurs valeurs de bande interdite [32]. Les oxydes à large bande (tels que TiO₂ ou ZnO, avec une valeur de bande interdite d'environ 3,2 eV) sont plus stables thermodynamiquement que les oxydes à bande étroite. Par conséquent, les films de CuO, avec des valeurs de bande interdite moyennes (1,3-2,1 eV), devraient être sensibles aux températures de recuit élevées. Des résultats similaires ont été trouvés pour d'autres systèmes différents [33].

Tableau II. 2: Valeurs de taille de cristallite (D), paramètres de réseau a, b et c,

Températures (°C)	D (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
300	33,000	4,6390	3,4382	5,1870	98,640
350	35,210	4,6833	3,4208	5,1294	99,567
400	38,480	4,6837	3,4208	5,1288	99,540
450	39,190	4,6700	3,4300	5,1200	99,530
500	65,280	4,6833	3,4208	5,1294	99,567
550	64,14	4,6700	3,4300	5,1200	99,530
600	59,670	4,6837	3,4226	5,1288	99,540

II.3.1.3. Microscopie à force atomique

La morphologie de surface des films de CuO a été analysée par le microscope à force atomique (AFM). Les images AFM des films recuits à différentes températures sont présentées sur la **Figure II.3**. L'influence de la température de recuit sur la morphologie de la surface peut être clairement observée. Les films présentent une agglomération de particules avec une structure granulaire de formes sphériques. On constate aussi que l'augmentation de la température augmente la taille de l'agglomérat ainsi que la compacité et la connectivité inter-grains. Ce comportement est évident pour des températures de recuit inférieures ou égales à 500 °C. A 600 °C, la tendance est inversée, les plus gros agglomérats sont divisés en plus petits. Notons que ces résultats sont en accord avec les résultats de XRD. Dans les deux cas, le recuit jusqu'à 500°C améliore la taille des cristaux, la compacité et l'inter-connectivité entre les particules.

L'effet de la température de recuit sur la rugosité de la surface du film a également été étudié. La rugosité de surface augmente avec l'augmentation de la température [34,35]

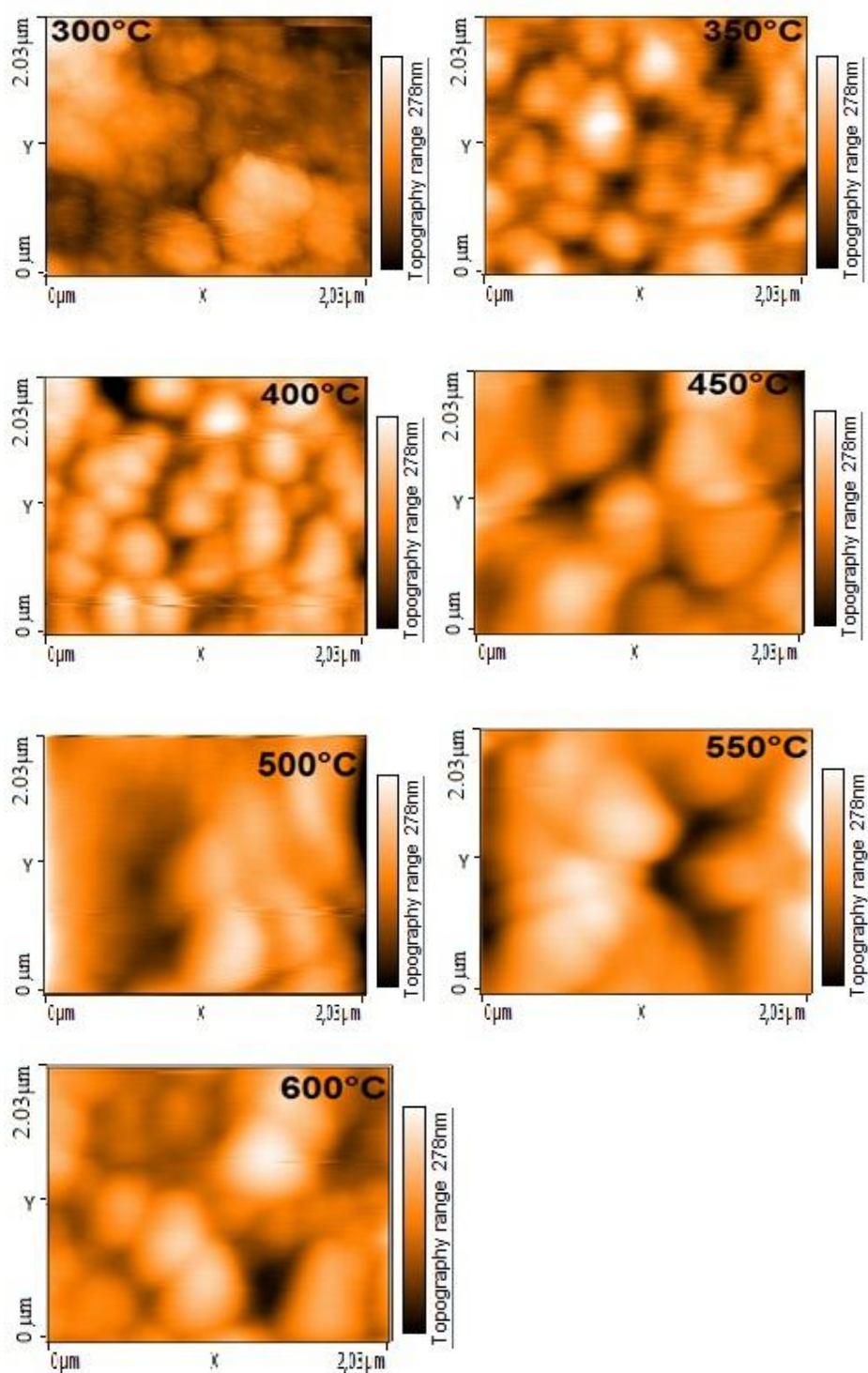


Figure II. 3: Images AFM de CuO recuite à différentes températures de recuit.

Les valeurs de la rugosité de surface moyenne quadratique (RMS) ont été calculées par le logiciel d'analyse de surface (Nanosurf Easyscan 2, version 3.8.3.4, société suisse, Liestal-Suisse) et les résultats sont résumés dans le **Tableau II.3**.

Tableau II. 3 : La rugosité des couches minces de CuO à différentes température

Températures (°C)	300	350	400	450	500	550	600
RMS (nm)	18	20	22	27	33	29	30

II.3.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission ont été utilisés pour étudier les propriétés optiques des couches minces et pour identifier la bande gap optique. Les **Figures II.4** et **II.5** montrent respectivement les variations de la transmission et le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les films de CuO recuits à différentes températures.

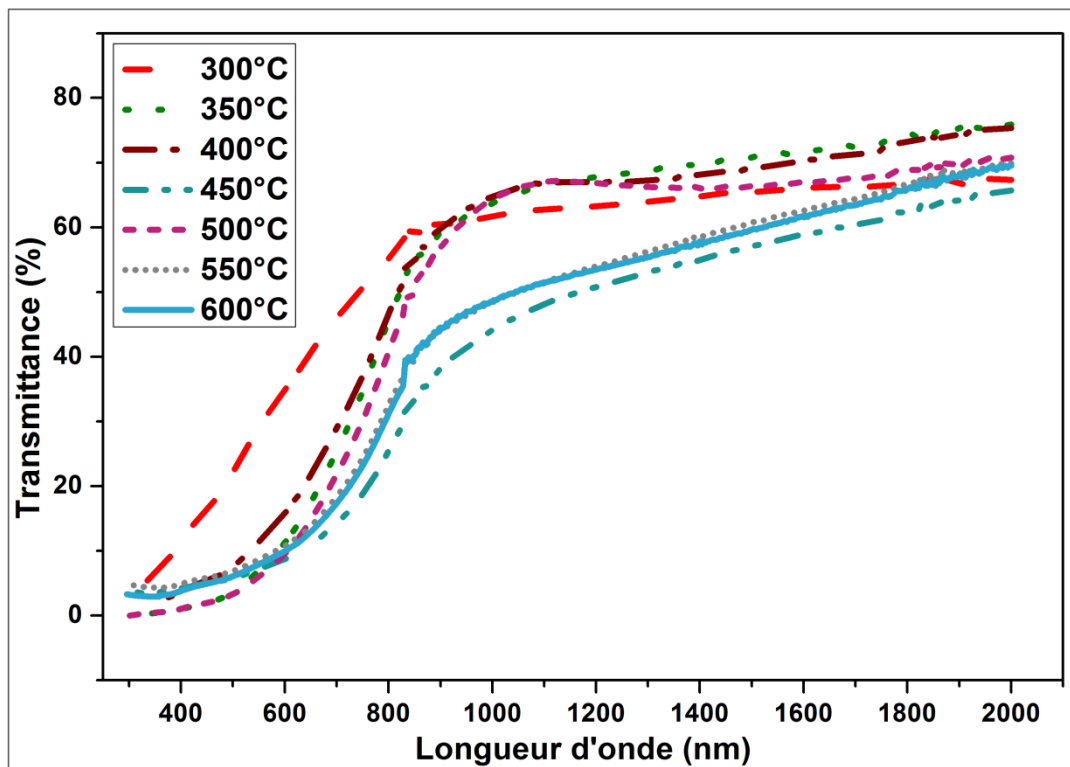


Figure II . 4: Spectre de Transmittance optique des films de CuO recuite à diverses températures de recuit.

Les figures montrent que la température de recuit affecte les propriétés optiques du film de CuO. Le coefficient d'absorption de CuO augmente avec la température de recuit, jusqu'à 500 °C, au-dessus de laquelle la valeur diminue. L'analyse UV-Vis-IR des films montre une transmittance moyenne élevée d'environ 70% avec une forte absorption dans le domaine visible correspondant à l'énergie de gap.

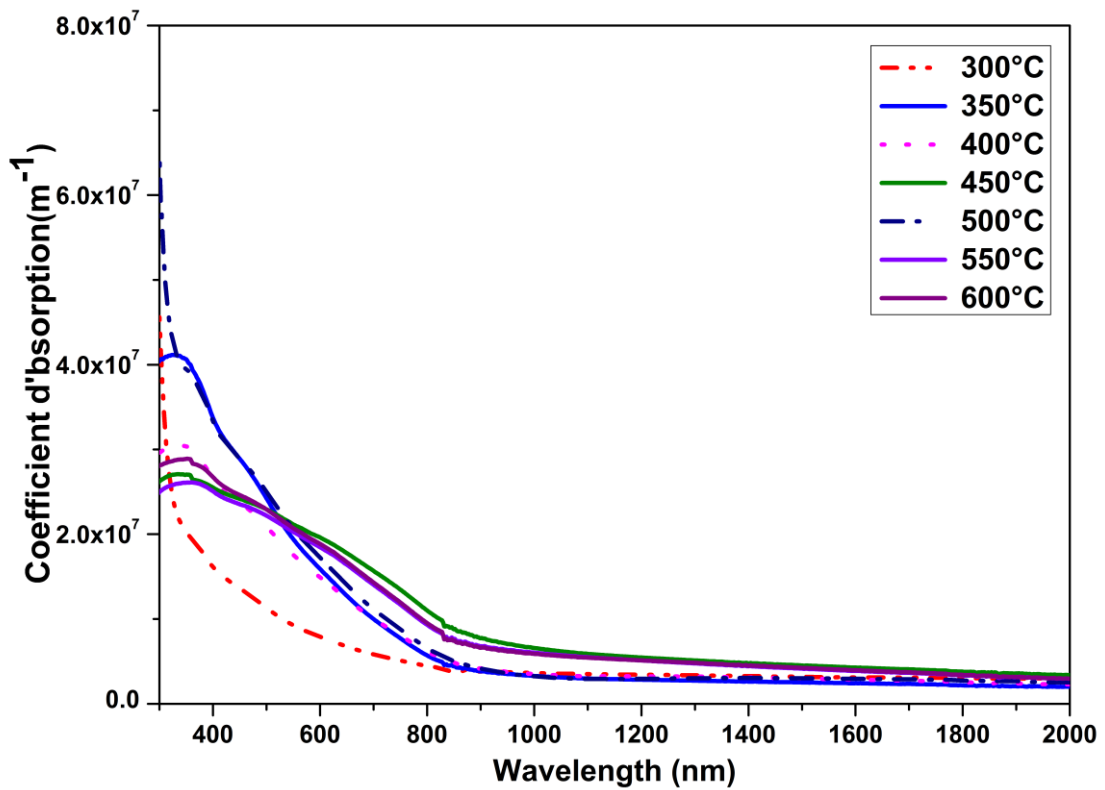


Figure II . 5: Coefficient d'absorption des films d'oxyde cuivrique (CuO) à diverses températures de recuit.

La bande interdite de CuO a été calculée à partir des spectres de transmission en utilisant la méthode de Tauc [36]. La bande interdite des couches minces de CuO a été obtenue en extrapolant la ligne complète du tracé de Tauc à l'axe énergétique (**Figur II.6**). D'après la figure la valeur de la bande interdite diminue régulièrement avec l'augmentation de la température de recuit de 2.66eV à 300 ° C à 1.729eV à 500 °C, puis augmente à des températures supérieures à 500 °C.

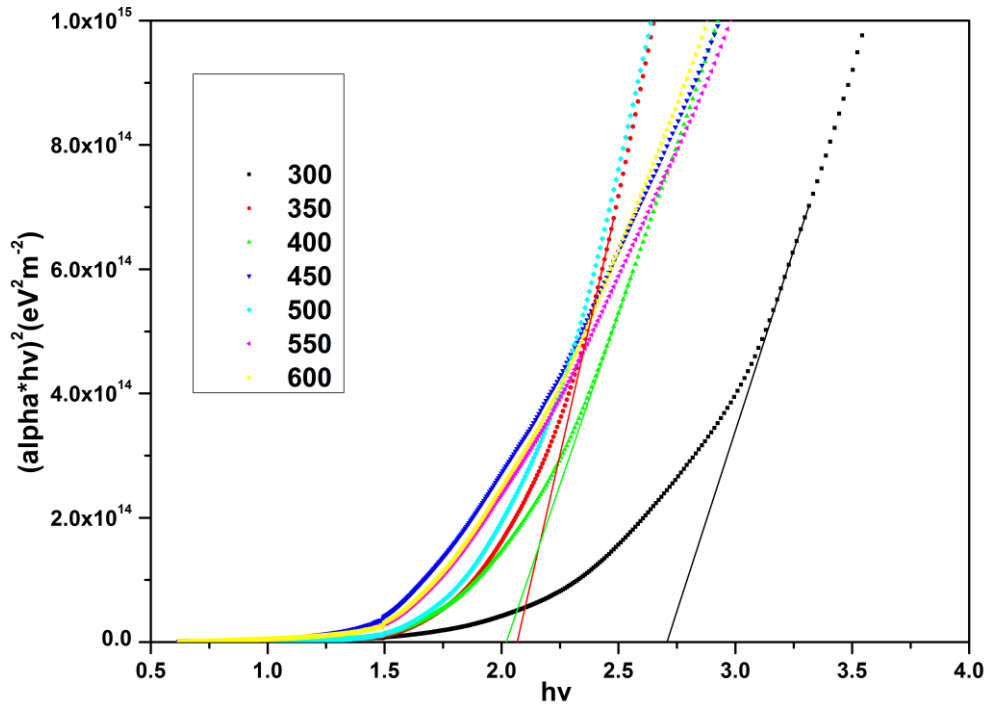


Figure II . 6: la band gap optique des films de CuO à différentes températures de recuit.

Les valeurs de la bande interdite pour différents films sont résumées dans le **Tableau II.4**.

La diminution de la valeur de la bande interdite est également due à une modification de la composition de Cu_2O en CuO . Le film mince recuit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ présentait une bande interdite de 2.69 eV , qui est attribuée à la phase Cu_2O . Avec des températures de recuit supérieures à $300\text{ }^\circ\text{C}$, une transformation complète de Cu_2O en CuO a été observée, ce qui explique les faibles valeurs de bandes interdites obtenues de 1.96 à 1.76 eV . La valeur de la bande interdite diminue lorsque la température de recuit augmente, jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$. La tendance est cohérente avec celles observées dans les résultats de DRX et d'AFM. La diminution de la valeur de la bande interdite avec la température est comprise en termes d'augmentation de la taille des particules et de cristallinité accrue.

Tableau II. 4 : La band d'énergie des couches minces de CuO à différentes température de recuit

Température (°C)	300	350	400	450	500	550	600
Energie de Gap Eg (ev)	2,69	1,96	1,9	1,83	1,76	1,83	1,80

Les nanomatériaux présentent normalement des valeurs de bande interdite plus petites lorsque la taille des particules et la cristallinité augmentent par frittage [28, 29]. Les films CuO ne font pas exception ici. Cependant, une augmentation de la bande interdite pour une température supérieure à 500 °C a été observée. Ceci est en accord avec les résultats de XRD et AFM discutés précédemment. Encore une fois, les films de CuO, avec des valeurs de bande interdite moyennes, ne sont pas suffisamment stables pour des températures plus élevées. La cristallinité devrait diminuer et par conséquent, la bande interdite augmentera par la suite.

Parmi les différents films, celui recuit à 500 °C est le meilleur. En effet, elle présente la valeur E_g (1,76 eV) compatible avec la littérature (intervalle 1,3 – 2,1 eV) [1, 37-39].

II.3.1.5. Propriétés électriques

Les caractéristiques électriques ont été mesurées en utilisant la méthode à quatre pointes (sondes) comme décrit précédemment dans le (**chapitre I**).

Les caractéristiques courant-tension (I-V) des couches minces de CuO recuites à différentes températures ont été relevées à 300 K sur un banc I(V) mené d'une sonde à 4 pointes la plage de tension est [-5, +5]. La relation linéaire observée à la Figure II.7 indique un comportement ohmique. Le Tableau II.5 résume les valeurs de la conductivité pour différents films de CuO.

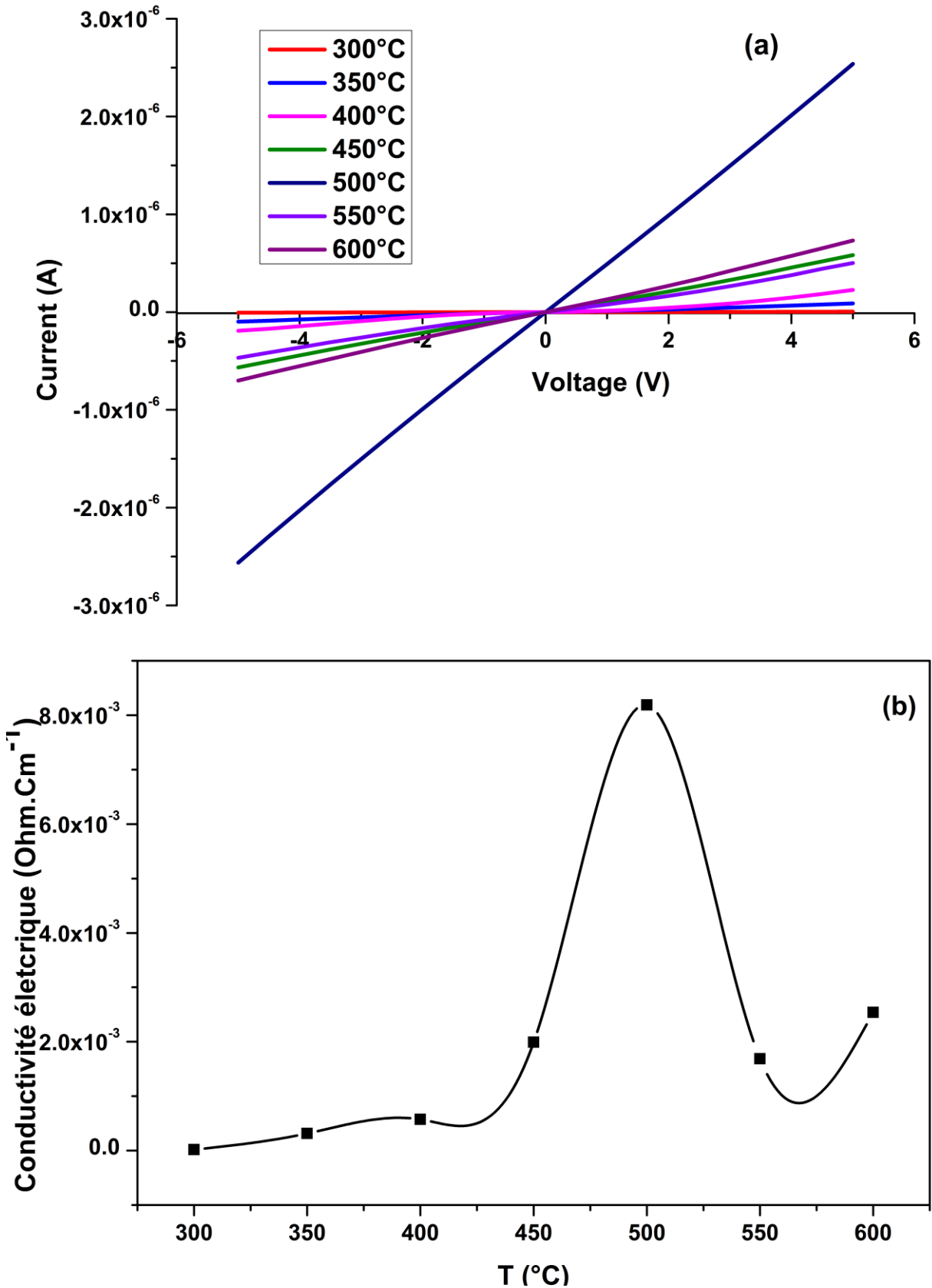


Figure II. 7: a) Caractéristiques I-V des films minces de CuO pour différentes températures de recuit, b) Conductivité électrique des films minces de CuO pour différentes températures de recuit

Tableau II. 5 : La conductivité électrique des couches minces de CuO en fonction de la température.

Température (°C)	300	350	400	450	500	550	600
$\sigma(\Omega.cm)^{-1} * 10^{-4}$	0,1763	3,1472	5,7333	19,900	81,900	16,900	25,400

L'amélioration de la conductivité pour le film recuit à 500 °C est due notamment aux caractéristiques de film améliorées décrites ci-dessus. Avec des particules plus grosses, une plus grande compacité, une plus grande interconnectivité et une valeur de bande interdite plus faible, le film recuit à 500 °C pourrait avoir une conductivité électrique supérieure à celle des autres homologues.

Les couches minces de CuO recuites à 500 °C présentent la conductivité la plus élevée de la série. Pour les films recuits à des températures supérieures à 500 °C, présenter une conductivité plus faible. Les résultats sont cohérents avec la XRD, l'AFM et l'étude optique discutée ci-dessus.

II.3.2. Optimisation du pourcentage de Sn

Après l'optimisation de la température de calcination, Nous nous sommes intéressés au pourcentage d'étain comme dopant pour améliorer les propriétés de CuO. Toutes les analyses seront effectuées sur des couches préparées avec différentes teneurs en Sn (0 à 3%) et calcinées à 500 °C.

II.3.2.1. Diffraction de rayons X

Les propriétés structurales du CuO et de CuO: Sn ont été examinées par DRX et les courbes obtenues sont représentées sur la **Figure II.8**.

On observe clairement que les positions des pics de CuO dopé Sn sont tous identiques aux pics du CuO non dopé. CuO ont une structure cristalline monoclinique avec des paramètres de réseau $a = 4,6530 \text{ \AA}$, $b = 3,41 \text{ \AA}$, $c = 5,108 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,48^\circ$, selon le fichier JCPDS. Les deux pics à $35,6846^\circ$ et $38,8624^\circ$ à 2θ ont été attribués aux réflexions (002) et (111) de la phase monoclinique de CuO, respectivement.

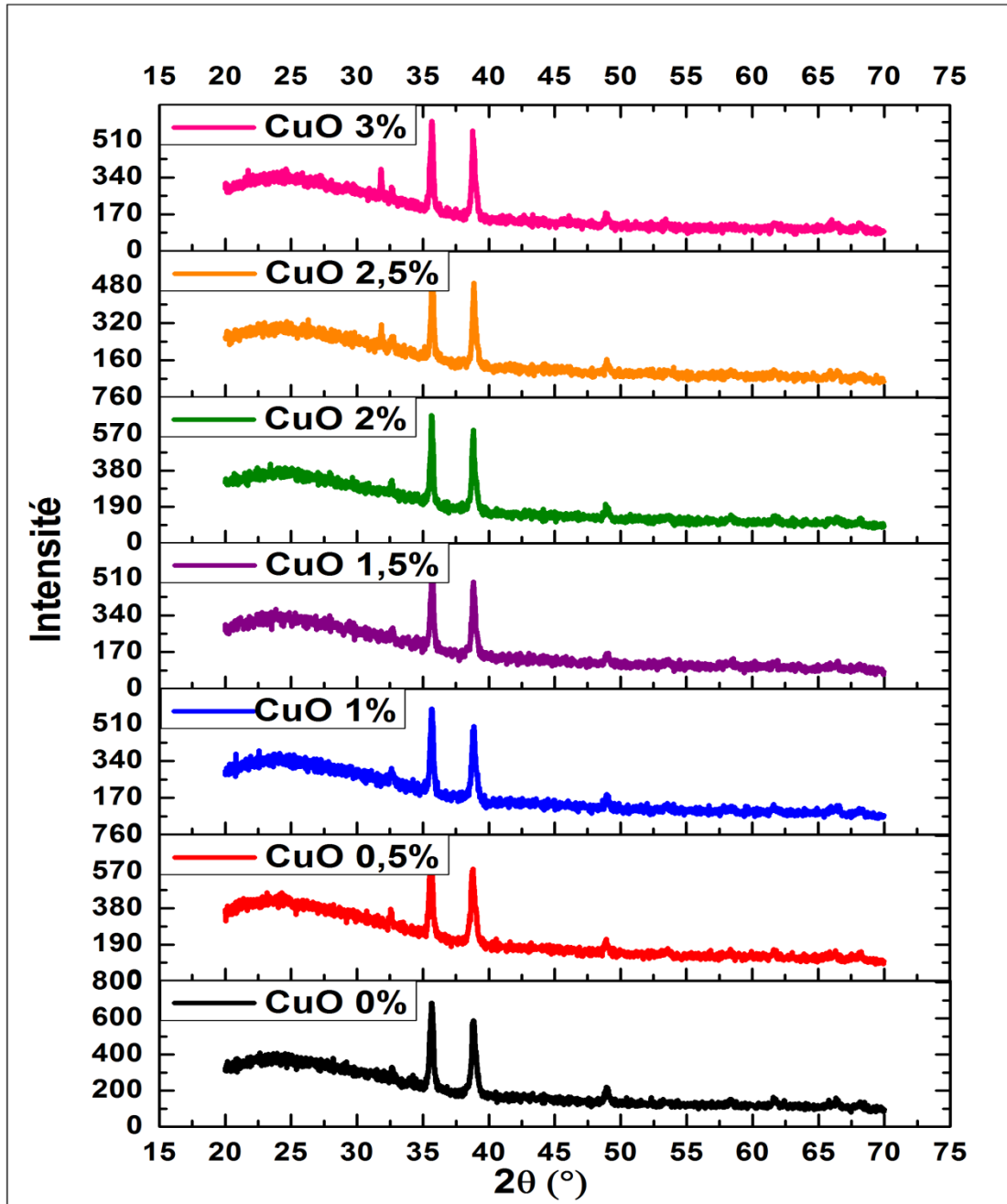


Figure II . 8: Le diffractogram du R-X de film mince de CuO dopé et non et non dopé Sn (0% - 3%)

Le DRX montre une légère diminution d'intensité lorsque la concentration de Sn augmente, ce résultat montre que l'ajout de Sn dans la structure de CuO n'affecte pas la cristallinité des films en raison des rayons ioniques efficaces similaires des atomes Cu^{2+} (0.71\AA) et Sn^{4+} (0.69\AA). Aucune phase secondaire ne correspond à SnO_2 ou d'autres phases Sn n'ont été observées, ce qui indique l'incorporation du dopant dans le réseau cristallin du CuO en tant qu'ion de substitution. Ceci est en accord avec Jing wu et al 2015[40] et Tarik Jan et al 2015[41].

Seuls de légers changements dans les paramètres de réseau sont observés lorsque Sn est incorporé dans la structure de CuO. En utilisant le raffinement de Rietveld, la valeur de paramètre de réseau *c* a été calculée et répertoriée dans le **Tableau II.6**.

Tableau II. 6 : Paramètre des propriétés structurales des films minces de CuO non dopé et dopé déposés sur des substrats de verre

Concentration en Sn	D (nm)	c (Å)
0%	29,1037	5,0322
0.5%	34,7666	5,0358
1%	34,9767	5,0312
1.5%	34,9770	5,0306
2%	33,8701	5,0334
2.5%	33,4704	5,0346
3%	32,8385	5,0358

La taille moyenne des cristallites (*d*) des films obtenus a été évaluée à partir de la largeur de demi-hauteur (FWHM) (mesurée à un angle de 2θ) des pics de diffraction en utilisant la formule de Debye Scherrer **Eq.6** dans le **chapitre 1**. La taille des cristallites est regroupée dans le **tableau II.6**, nous observons une augmentation de la taille des cristallites jusqu'au 1.5% puis elle diminue ce qui montre l'effet de Sn sur le réseau de CuO.

II.3.2.2. Microscopie à force atomique

Les images de microscopie à force atomique (AFM) (**Figure II.9**) présentent la morphologie des films de CuO non dopés et dopés Sn, déposés sur des substrats de verre par spin coating.

Le film mince de CuO obtenu révèle une structure plus poreuse, homogène et granulaire. La rugosité de surface (Rms) diminue lorsque la concentration en dopant augmente à une certaine concentration puis elle diminue. L'impact de la teneur en Etain sur la rugosité est observé. Il varie de 50,185nm à 40,79 nm pour les couches (0 à 1.5%) en Sn puis de 40,79nm à 64,143 pour les couches (1.5 à 3%) en Sn (voir Le **Tableau II.7**).

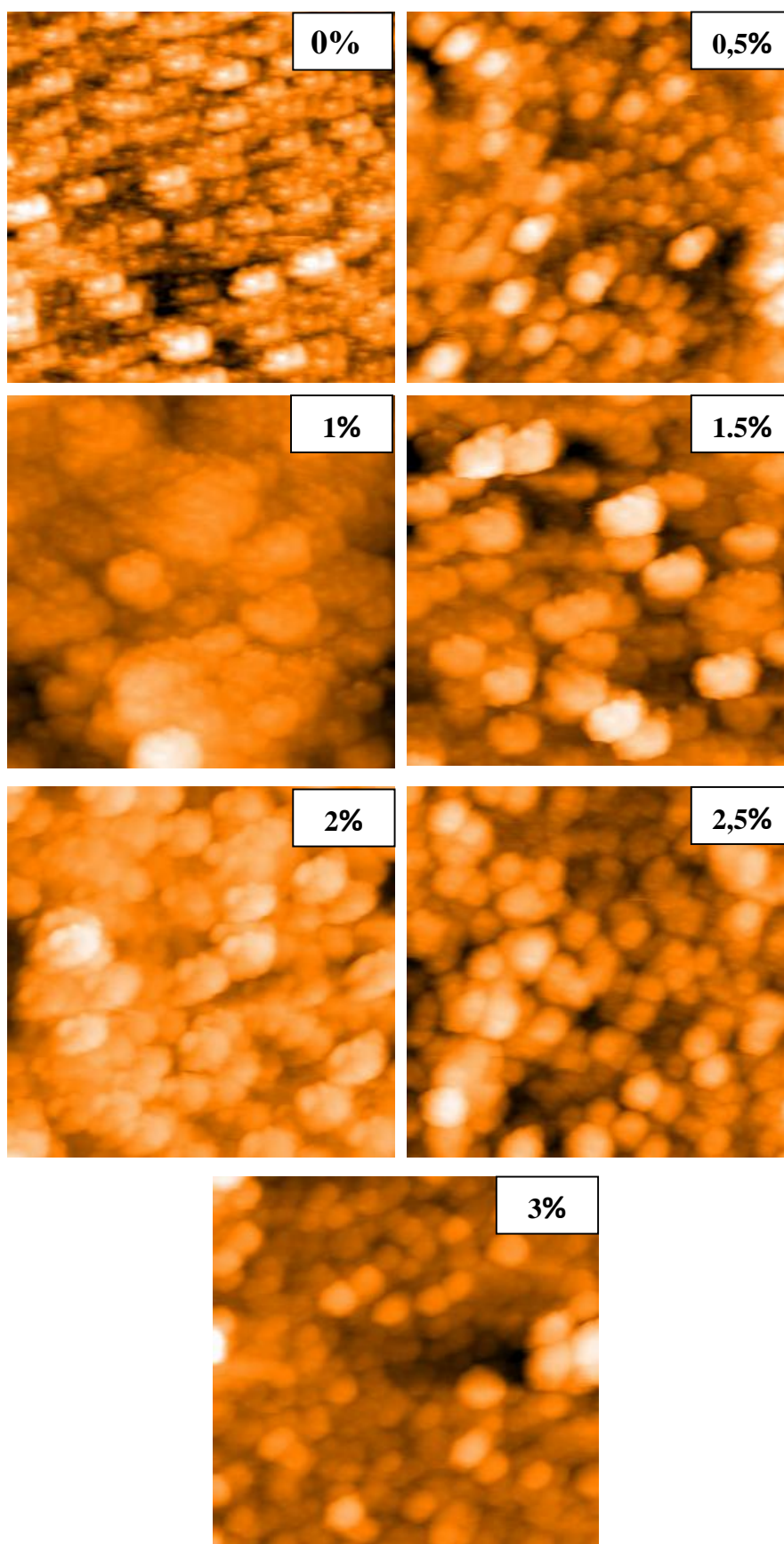


Figure II . 9: Images AFM de couches minces de CuO dopées Sn

Tableau II. 7: La rugosité des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Concentration en Sn (%)	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
RMS (nm)	50,185	45,716	43,875	40,790	55,565	59,129	64,143

II.3.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Les échantillons d'oxyde de cuivre non dopés et dopés Sn, obtenus par une méthode de revêtement par centrifugation sol-gel, à une température de recuit (500 ° C) dans l'air. Les couches d'oxyde de cuivre déposées sur des substrats en verre par spin coating ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible. La **Figure II.10** montre les spectres de transmittance (%) dans la plage de mesure de 250 nm à 800 nm.

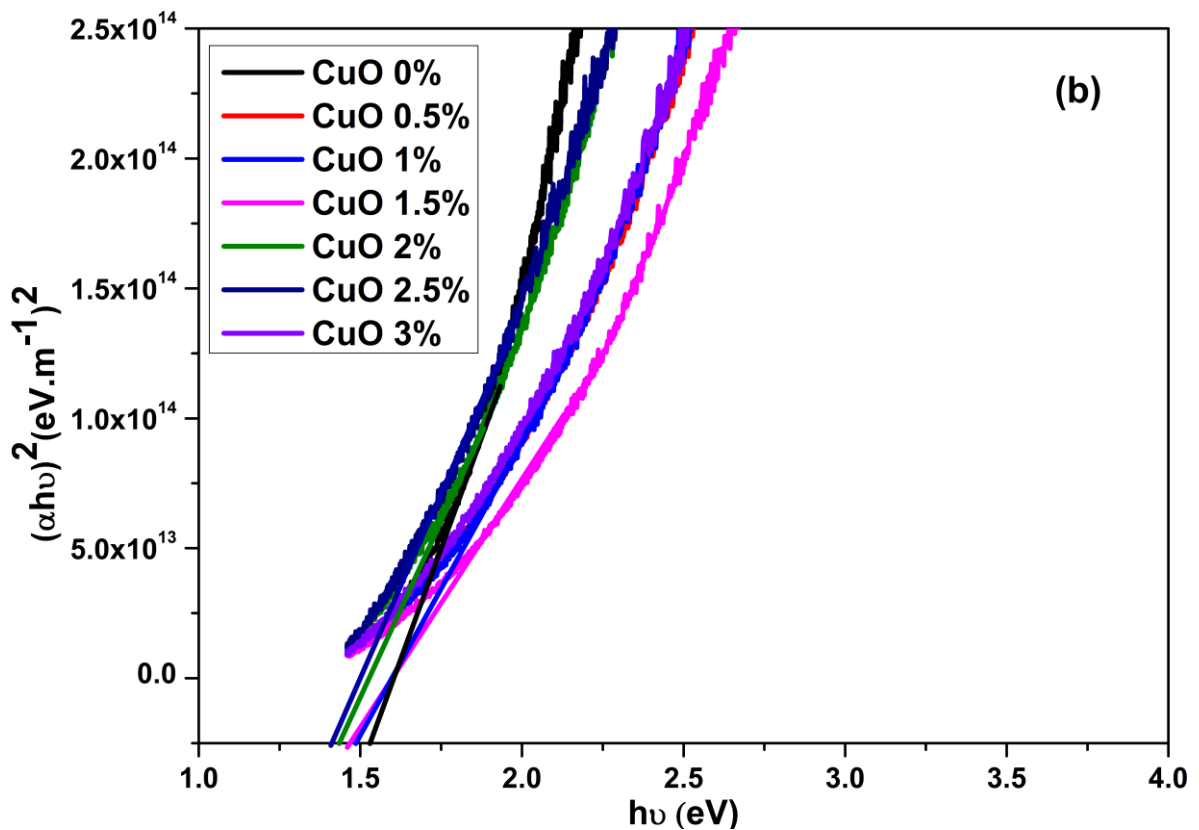
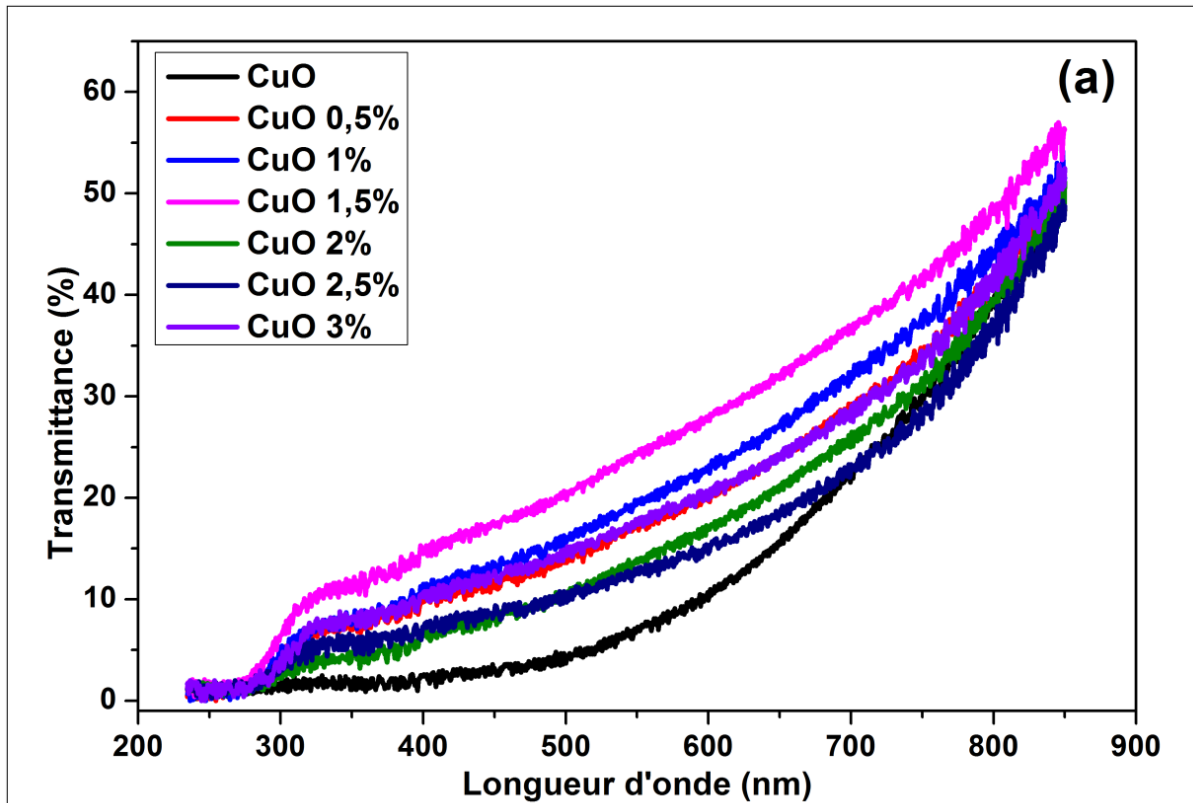


Figure II . 10: a) Spectres de transmittance optique des films TCO. b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de films minces de CuO à différentes teneurs en Sn

A partir des courbes de transmittance (**Figure II. 10**), il est noté que les échantillons ont une transmittance moyenne de l'ordre de 65% à des longueurs d'onde supérieures à 800 nm. La chute brutale du facteur de transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 780 nm correspond à l'absorption dans l'oxyde de cuivre due aux transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Aux faibles longueurs d'onde inférieures ou égales à 300 nm, les valeurs de transmittance de nos couches d'oxydes sont proches de 0.

Largeur de la bande interdite optique:

La détermination de la bande interdite E_g (l'énergie de l'intervalle optique) est basée sur le modèle proposé par Tauc [42]. E_g est lié au coefficient d'absorption α par la relation:

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^m \quad (2)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre du matériau solide amorphe, h est la constante de Planck. E_g est l'intervalle optique exprimé en (eV), hv est l'énergie des photons en (eV). L'exposant "m" dépend de la nature de la transition, $m = 1/2$ pour une transition directe et $m = 2$ pour une transition indirecte.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir des spectres de transmittance d'une couche en utilisant la relation (**Eq.3**) dans (**Chapitre 1**).

D'après les résultats des calculs du coefficient (α) obtenus pour l'oxyde de cuivre à différentes teneurs en Sn nous avons tracé la **Figure II. 10. b** de la bande interdite optique (E_g) a été déterminée par l'intersection de la ligne tangente à la courbe de $(\alpha hv)^2$ avec l'axe horizontal hv . Les valeurs de la bande interdite ont été présentées dans le **Tableau II.8**.

Tableau II. 8: La bande d'énergie des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
Energie de Gap E_g (ev)	1,5369	1,4980	1,4859	1,4665	1,4344	1,4089	1,4538
Epaisseurs (nm)	340.091	320.540	295.320	283.570	290.380	300.834	310.001

Nous observons d'après la **Figure II.10.b**) que lorsque la concentration de Sn augmente, la bande interdite optique diminue. Sous l'effet du dopage, les changements optiques observés

peuvent être dus à: la formation de centres interstitiels, la formation d'un complexe de défauts ou l'apparition d'une phase prédominante où l'oxyde devient stœchiométrique [43].

II.3.2.4. Propriétés électriques

La méthode à quatre sondes a été utilisée pour étudier les propriétés électriques du CuO non dopé et dopé Sn, déposé sur des substrats de verre par une technique de revêtement par centrifugation à différentes concentration du dopant (0%-3%). À partir de la courbe courant-tension (I-V), nous avons observé que tous les échantillons présentent un caractère ohmique.

Les mesures de la résistivité, calculées à partir des résistances carrées mesurées par la technique à 4 pointes montrent que les propriétés électriques des couches sont fortement dépendantes de la teneur en Etain (**Figure II. 11. a) et b)**)

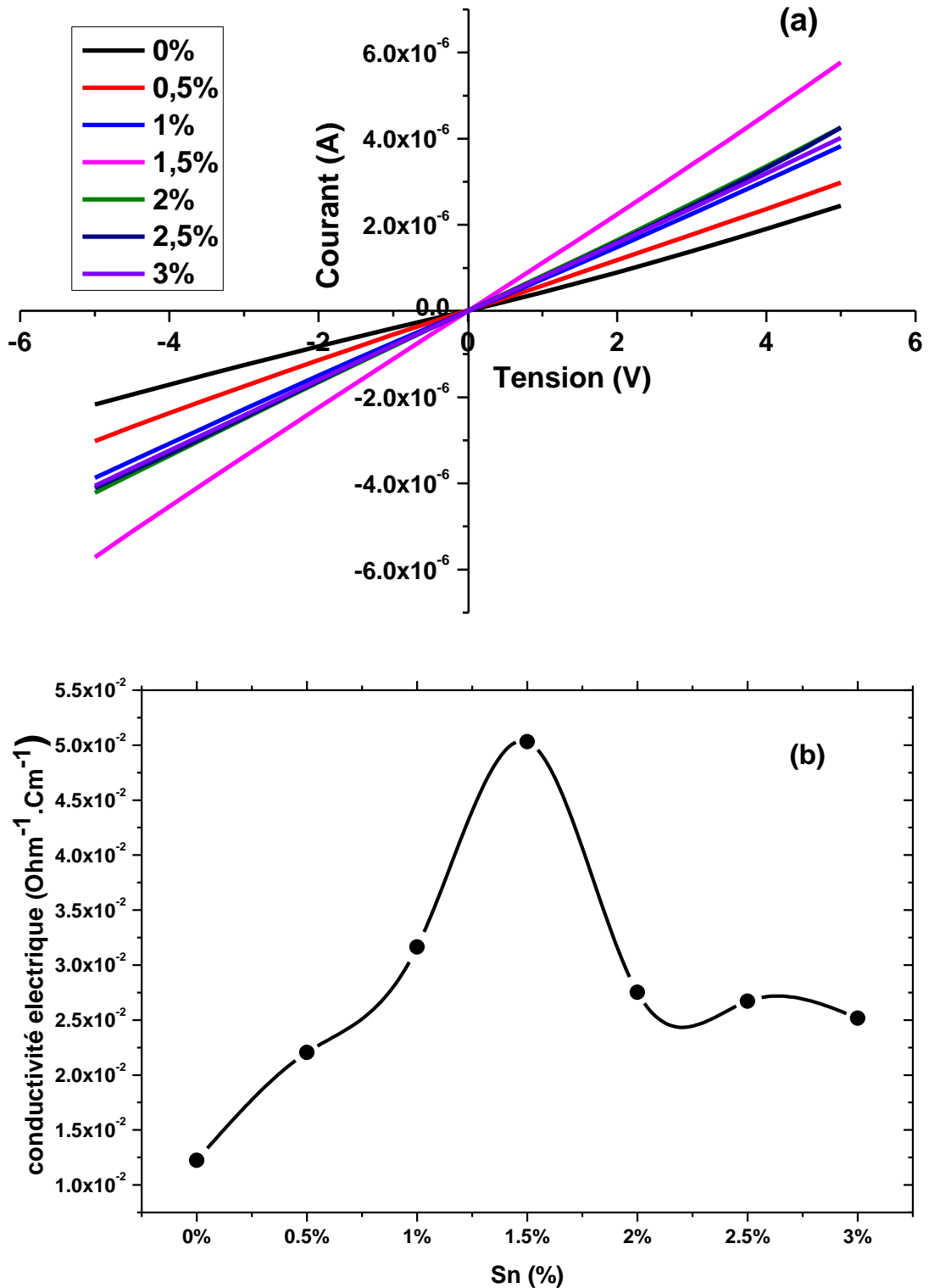


Figure II . 11: a) Caractéristiques I-V des films minces CuO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%), b) Conductivité électrique des films minces de CuO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%)

Il est clair que les propriétés électriques changent avec l'incorporation du dopant Sn dans la structure cristalline du CuO (**Figure II. 11**). La conductivité électrique du CuO non dopé et dopé Sn est indiquée dans le **Tableau II.9**.

Tableau II. 9: La conductivité électrique des couches minces de CuO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
σ ($\Omega.cm$) $\cdot 10^{-3}$	12,2	22,00	31,6	50,3	27,5	26,7	25,2

Les résultats montrent que Sn affecte les propriétés électriques des couches minces de CuO. Lorsque la concentration en Sn augmente, la conductivité électrique augmente jusqu'à une concentration 1.5% en Sn puis diminue. L'augmentation de la conductivité est due à l'augmentation des porteurs de charge majoritaire qui sont les trous puisque le CuO est de type p. Parce que lorsque Sn^{4+} substitue Cu^{2+} dans le réseau cristallin de CuO le Sn^{4+} remplace Cu^{2+} , il y a deux électrons de plus, le Sn cherche sa stabilité donc il cherche deux électrons dans son environnement pour faire les deux liaisons, alors il les attrape de l'oxygène et il crée deux trous. Donc chaque atome de Sn forme deux trous. Au fur et à mesure que nous augmentons la concentration en Sn en favorisant l'augmentation des nombres des trous qui sont les porteurs majoritaires et par conséquent en augmentons la conductivité. Alors la diminution de la conductivité à partir d'un certain dopage est liée à l'effet de mobilité.

II.4. Conclusion

Dans ce travail, des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) ont été déposés sur un substrat de verre par sol-gel associé à une technique de revêtement par centrifugation, suivi d'un recuit à diverses températures comprises entre 300 ° C et 600 ° C. Les résultats montrent que la morphologie, la rugosité de surface, la taille des cristallites peuvent être améliorées par le recuit thermique des films et présentent des valeurs optimales pour une température de 500°C. En tant que matériau à bande interdite moyenne à étroite, les films de CuO ne doivent pas être recuits à des températures plus élevées.

Des films minces de CuO dopés Sn ont été synthétisés par la méthode sol-gel associée au revêtement par centrifugation. Le dopage influence fortement les propriétés du CuO. Les analyses

par diffraction des rayons X montrent que la phase cristalline du CuO formé est pure. La variation de la concentration en Sn affecte les propriétés du CuO telles que les propriétés structurelles, morphologiques, optiques et électriques. Le film mince de CuO avec 1,5% de Sn sur le substrat de verre présente une faible rugosité et une conductivité électrique élevée.

Référence

- [1] A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El khalidi, H. M.M. Munasinghe Arachchige, S. Fadili, P. Thevenin. Superlattices and Microstructures, 127 (2019) 2-10
- [2] Sajad Hussain, Chuanbao Cao, Ghulam Nabi, Waheed S. Khan, Muhammad Tahir, Muhammad Tanveer, Imran Aslam. Optical and electrical characterization of ZnO/CuO heterojunction solar cells, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol.130 (2017), P.372-377
- [3] Yongqian Wang, Tingting Jiang, Dawei Meng, Jun Yang, Yinchang Li, Qun Ma, Jun Han. Fabrication of nanostructured CuO films by electrodeposition and their photocatalytic properties, *Applied Surface Science*, 317(2014), P 414-421
- [4] Sajjad Mohebbi, Somayeh Molaei and Amir Reza Judy Azar. Preparation and study of Sn-doped CuO nanoparticles as semiconductor, *Journal of applied chemistry*, Vol. 8, No. 27, 2013
- [5] Usha, V.; Kalyanaraman, S.; Thangavel, R.; Vettumperumal, R. Effect of catalysts on the synthesis of CuO nanoparticles: Structural and optical properties by sol-gel method. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 86, 203-210.
- [6] Nels Abrahama, Alex Rufusc, Unni C. Daizy Philip. Dye sensitized solar cells using catalytically active CuO-ZnO nanocomposite synthesized by single step method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 200 (2018), P. 116-126.
- [7] Bingxia Yanga, Jingyuan Liu, Hao Qin, Qi Liu, Xiaoyan Jing, Hongquan Zhang, Rumin Li, Guoqing Huang, Jun Wang. PtO₂-nanoparticles functionalized CuO polyhedrons for n-butanol gas sensor application. *Ceramics International*, 44 (2018), P. 10426-10432
- [8] Purushottam Kumar Singh, Alok Kumar Das, Goutam Hatui, Ganesh Chandra Nayak. Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor, *Materials Chemistry and Physics*, 198, (2017), P. 16-34
- [9] Gurjinder Kaur, Krishn, Saini, Amit Kumar Tripathi, Vaibhav Jain, Dinesh Deva, Indranil Lahiri. Room temperature growth and field emission characteristics of CuO nanostructures, *Vacuum*, 139(2017) Pages 136-142.
- [10] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A. K. Pal. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds* 724 (2017), Pages 456-464
- [11] Wei Yuan, Zhiqiang Qiu, Yu Chen, Bote Zhao, Meilin Liu, Yong Tang. A binder-free composite anode composed of CuO nanosheets and multi-wall carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 267(2018), Pages 150-160

- [12] Chao, Y.; Jide, W.; Feng, X.; Xintai Su. Microwave hydrothermal disassembly for evolution from CuO dendrites to nanosheets and their applications in catalysis and photo-catalysis. *Powder Technology* 2014, 264, 36–42.
- [13] Umar, A.; Alshahrani, A. A.; Algarni, H.; Kumar, R. CuO nanosheets as potential scaffolds for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: chemical*. 2017, 250, 24–31.
- [14] Singh, P. K.; Das, A. K.; Hatui, G.; Nayak, G. C. Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 198, 16–34.
- [15] Li, Z. ; Tong, K.; Shi, R.; Shen, Y.; Zhang, Y.; Yao, Z.; Fan, J.; Thwaites, M.; Shao, G. Reactive plasma deposition of high quality single phase CuO thin films suitable for metal oxide solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695, 3116–3123.
- [16] Johan, M.R.; MohdSuan, M.S.; Hawari, N. L.; Ching, H. A. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6, 6094 – 6104.
- [17] Zhijie, Li.; Junqiang, W.; Ningning, W.; Shengnan, Y.; Wei, L.; Fu, Y.Q.; Zhiguo, W. Hydrothermal synthesis of hierarchically flower-like CuO nanostructures with porous nanosheets for excellent H₂S sensing. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 725, 1136–1143.
- [18] Jingang, Z.; Liu, R.; Hua, Z. Hydrothermal synthesis and optical properties of single crystalline CuO nanosheets. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 81, 243–247.
- [19] Al-Ghamdi, Attieh A.; Khedrb, M. H.; Ansari, M. S.; Hasan, P. M. Z.; Abdel-wahaba, M. Sh.; Farghali, A. A. RF Sputtered CuO Thin Films: Structural, Optical and Photo-Catalytic Behavior. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2016, 81, 83–90.
- [20] Trang Vu Thi, Alok Kumar Rai, Jihyeon Gim, Jaekook Kim. Potassium-doped copper oxide nanoparticles synthesized by solvothermal method as an anode material for high-performance lithium ion secondary battery. *Applied Surface Science* 305 (2014) 617–625
- [21] Ruey-Chi Wang, Ssu-Ni Lin, Jia-yu Liu. Li/Na-doped CuO nanowires and nanobelts: Enhanced electrical properties and gas detection at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017) 79–85
- [22] Yun-Hyuk Choi, Dai-Hong Kim, Seong-Hyeon Hong. p-Type aliovalent Li(I) or Fe(III)-doped CuO hollow spheres self-organized by cationic complex ink printing: Structural and gas sensing characteristics. *Sensors and Actuators B* 243 (2017) 262–270
- [23] Mengyao He, Yan Wang, Hongning Wang, Ruoyu Chen. A one-step sol–gel route derived Ag–CuO film as a novel solar selective absorber. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144(2016)264–272
- [24] Jin-wook Ha , Jaejin Oh , Hayoung Choi , Hyukhyun Ryu, Won-Jae Lee , Jong-Seong Bae. Photoelectrochemical properties of Ni-doped CuO nanorods grown using the modified chemical bath deposition method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 25 (2017) 38–44

- [25] A.Y. Oral, E. Mençur, M.H. Aslan, E. Başaran. The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 140–144.
- [26] Sılan Baturaya, Ahmet Tombakb, Derya Batibaya, Yusuf Selim Ocak. n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping. *Applied Surface Science* xxx (2017) xxx–xxx(In press).
- [27] UthmanIsah, K.; Bakeko, M.; Ahmadu, U.; Essang Uno, U., Kimpa, M. I.; Yabagi, J. A. Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidised evaporated copper thin films. *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, 3, 2013, 2, 61-66.
- [28] Zyoud, A., AlKerm, R.S., Alkerm, R.S., Abdelhadi, D.H., Park, DH, Helal, M. H.S., Campet, G., Muthaffar R. W., Kwon H. and Hilal, H.S, Enhanced PEC characteristics of pre-annealed CuS film electrodes by metalloporphyrin/polymer matrices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144, 429–437;
- [29] Zyoud, A., AlKerm, R.S., Alkerm, R.S., Mansur, W., Helal, M. H.S., Park, DH, Sabli, N. and Hilal, H. S., High PEC conversion efficiencies from CuSe film electrodes modified with metalloporphyrin/polyethylene matrices, *Electrochimica Acta*, 2015, 174, 472-479
- [30] Sabri, H., Saleh, S., Zyoud, A., Saadeddin, I., Campet, G., Park, DH., Faroun, M., and Hilal, H.S., Enhancement of CdSe film electrode PEC characteristics by metalloporphyrin/polysiloxane matrices, *Electrochimica Acta*, 2014, 136, 138-145;
- [31] Sabli, N., Talib, Z.A., Yunus, W.M.M., Zainal, Z., Hilal, H.S., Husin, M.Sh., Effect of annealing on the properties of SnSe film prepared by thermal vacuum evaporation in the presence of argon gas, *Advanced Materials Research*, 2014, 1024, 323-326
- [32] Portier, J., HILAL, H. S., SAADEDDIN, I., HWANG, S.J. and Campet, G., THERMODYNAMIC CORRELATIONS AND BAND GAP CALCULATIONS IN METAL OXIDES”, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004/5, 32, 207
- [33] Zyoud, A., Abdul-Rahman, N., Campet, G., Park, DH, Kwon, H., Kim, T-W., Choi, H-J., Helal, MHS. And Hilal, H.S., Enhanced PEC characteristics for CdSe polycrystalline film electrodes prepared by combined electrochemical/chemical bath depositions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 774, 7-13.
- [34] Park, J. Y.; Kwon, T. H.; Koh, S. W.; and Kang, Y. C. Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, Vol. 32, No. 4.
- [35] Akgul, F.A.; Akgul, G.; Yildirim, N.; Unalan, H. E.; Turan, R. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147, 987-995.
- [36] Akhavan, O.; Tohidi, H.; Moshfegh, A.Z. Synthesis and electrochromic study of sol–gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film. *Thin Solid Films* 2009, 517, 6700–6706.

- [37] C. Ravichandiran, A. Sakthivelu, R. Davidprabu, S. Valanarasud, A. Kathalingam, V. Ganesh, Mohd. Shkir, H. Algarni, S. AlFaify, In-depth study on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of electrodeposited Cu₂O thin films for optoelectronics: An effect of solution pH, *Microelectronic Engineering*, 210 (2019) 27–34
- [38] Raghavendra, P.V.; Bhat, J.S.; Deshpande, N.G. Visible light sensitive cupric oxide metal semiconductormetal photodetectors. *Superlattices and Microstructures* 2017, 13, 754-760.
- [39] Jundale, D. M.; Joshi, P. B.; Sen, S.; Patil, V. B.. Nanocrystalline CuO thin films: synthesis, microstructural and optoelectronic properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23, 1492.
- [40] Jing Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, Lei Li, Ho-Hwan Chun, Y. R. Cho. Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol-gel method, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 27(2), (2015).
- [41] Tariq Jan, Javed Iqbal, Umar Farooq, Asma Gul, Rashda Abbasi, Ishaq Ahmad, Maaza Malik. Structural, Raman and optical Characteristics of Sn doped CuO Nanostructures: A novel anticancer agent. *Ceramics International* 41 (2015) 13074 – 13079.

Chapitre III:

Synthèse et Caractérisation des Films Minces à base de ZnO Dopé par Sn

III.1 Introduction

ZnO est un matériau semi-conducteur qui possède des propriétés remarquables qui le rendent attrayant dans de nombreux domaines. Sa transparence dans le domaine du visible et sa conductivité électrique, fait de lui un candidat idéal pour une intense activité de recherche en optoélectronique et qui vise entre autres des applications liées à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Mais les expériences montrent que les couches minces de ZnO sont très résistives lorsqu'elles sont stoechiométriques. Afin d'améliorer la conductivité de ce type de matériau, le nombre de porteurs de charges est augmenté par dopage.

ZnO est facile à coordonner avec d'autres métaux tels que Sn, Na et Al [1-3]. Il y a de nombreux articles dans la littérature qui ont étudié les films minces de ZnO purs et dopés préparés par différentes techniques parmi ces nombreuses techniques, le revêtement par centrifugation est rentable et fiable pour réaliser des films minces avec des épaisseurs uniformes. Les films minces de ZnO dopés ont une conductivité élevée et parmi ces dopants on trouve Al, In, F, Sn [4], etc.

Dans notre étude, Sn est choisi pour améliorer les propriétés électriques de ZnO. Sn^{4+} peut facilement remplacer les sites Zn^{2+} dans la structure cristalline ZnO et ne provoque pas une distorsion importante du réseau en raison de son rayon ionique inférieur à Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,074$ nm et $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,069$ nm). Lors de la substitution de Sn^{4+} par Zn^{2+} , Sn^{4+} libère deux électrons supplémentaires qui contribuent à la conduction électrique. Sn est donc un bon candidat pour un dopant de type n dans le ZnO.

Le but de notre étude, étant d'améliorer les propriétés électriques de ZnO par le dopage au Sn, nous avons commencé par élaborer des couches minces de ZnO non dopé et dopé Sn, nous avons choisi la méthode d'élaboration, en utilisant une méthode adaptée à ce genre de dépôt est la plus simple, la méthode de sol gel associée au spin coating. Afin de comprendre les propriétés physiques de nos couches. Nous avons fait d'une part une étude de caractérisation structurale, morphologique de ces couches minces en utilisant différentes techniques tel que diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Et d'autre part nous avons étudiés les propriétés optiques et électriques à travers des mesures de spectrophotométrie UV-Visible, de la méthode à 4 pointes et de l'effet Hall.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Elaboration de films à base de ZnO

III.2.1.1. Choix et préparation des substrats

Comme indiqué précédemment, le ZnO est un matériau très sensible aux conditions du procédé de synthèse utilisé. Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe.

Le substrat utilisé dans ce travail, en tant que base de dépôt d'une couche mince de ZnO est celui utilisé précédemment la lame en verre de microscope GOLD SEAL Micro Slides Cat. No. 3010 qui supporte des températures jusqu'au 600 °C, de forme rectangulaire et d'une épaisseur de l'ordre de 1mm. Le mode opératoire du nettoyage de substrat en verre utilisé est celui présenté précédemment dans le cas de CuO.

III.2.1.2. Réalisation des couches minces de ZnO

Une solution homogène de 0,5M a été préparée en dissociant 2,2 g de l'acétate de Zinc dihydrate ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) dans un volume de 20 ml d'éthanol. Sous agitation magnétique, 0,6 ml de monoéthanolamine (MEA) à été ajouté pour accélérer la solubilité d'AZ (cette quantité de MEA dépend de la masse de l'acétate de zinc utilisé).

Des solutions homogènes de ZnO dopé Sn ont été préparées en dissolvant de l'acétate de zinc dihydrate ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) d'une concentration de 0.5 M et de chlorure d'étain ($SnCl_4, 5H_2O$) comme source du dopant dans un volume de 20 ml d'éthanol absolu. Différentes concentrations de Sn (x= 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 et 3%) ont été préparées (Tableau III.1).

Tableau III. 1. Masses de ($SnCl_4, 5H_2O$) pour les différentes concentrations de Sn

Composition en Sn (%)	masse de ($SnCl_4, 5H_2O$) (g)
0	0
0.5	0,0175
1	0,0350
1.5	0,0525
2	0,0701
2.5	0,0876
3	0,1051

Finalement, le mélange résultant a été agité à 70 °C pendant approximativement 1 heure dans un ballon au reflux jusqu'à ce qu'une solution transparente soit obtenue, puis laissée au repos pendant 24 heures avant utilisation.

La procédure de dépôt est spin coating après la préparation des substrats. Le programme utilisé est comme suit : 3000 tr / min pendant 40 secondes. Après chaque cycle, les films minces de ZnO préparés ont été chauffés à 300 °C pour évaporer tous les solvants organiques. Finalement, tous les échantillons ont été recuits à 500 °C dans un four pendant 1 heure puis les substrats vont être progressivement refroidis jusqu'à atteindre la température ambiante.

III.2.2. Caractérisation des couches de ZnO

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques des couches de ZnO préparées. La structure cristalline et la composition de phase ainsi que les tailles des cristaux de ZnO ont été déterminées par la diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre Philips X'Pert de l'université Sultane Moulay Slimane, équipé de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (à 50 kV et 40 mA) dans une plage de balayage (2θ) de 20 ° à 90 ° et une analyse des données a été effectuée. Le MEB utilisé pour étudier la morphologie des couches dans ce travail est (MEB Micro-XRF-Bruker) en mode électronique secondaire. La plage de tension et de grossissement d'accélération varie de 10 à 30 kV. Un microscope AFM Nanosurf a été utilisé avec une fréquence de résonance de 133 kHz pour étudier la rugosité de surface des couches élaborées.

III.3. Résultats et discussion

Pour ZnO d'après la littérature nous avons constaté que 500°C est la température optimale qui donne de bons résultats ce qui est en accord avec [5] et [6]. Pour cela, nous avons fixé la température de calcination à 500 °C et nous avons fait varier le pourcentage de Sn de 0 à 3%. Dans le but d'étudier l'effet d'Etain comme dopant sur les propriétés du ZnO.

III.3.1. Caractérisation des couches de ZnO élaborées

III.3.1.1. Diffraction de rayons X

Les propriétés structurales des films ont été obtenues par diffraction de rayons X.

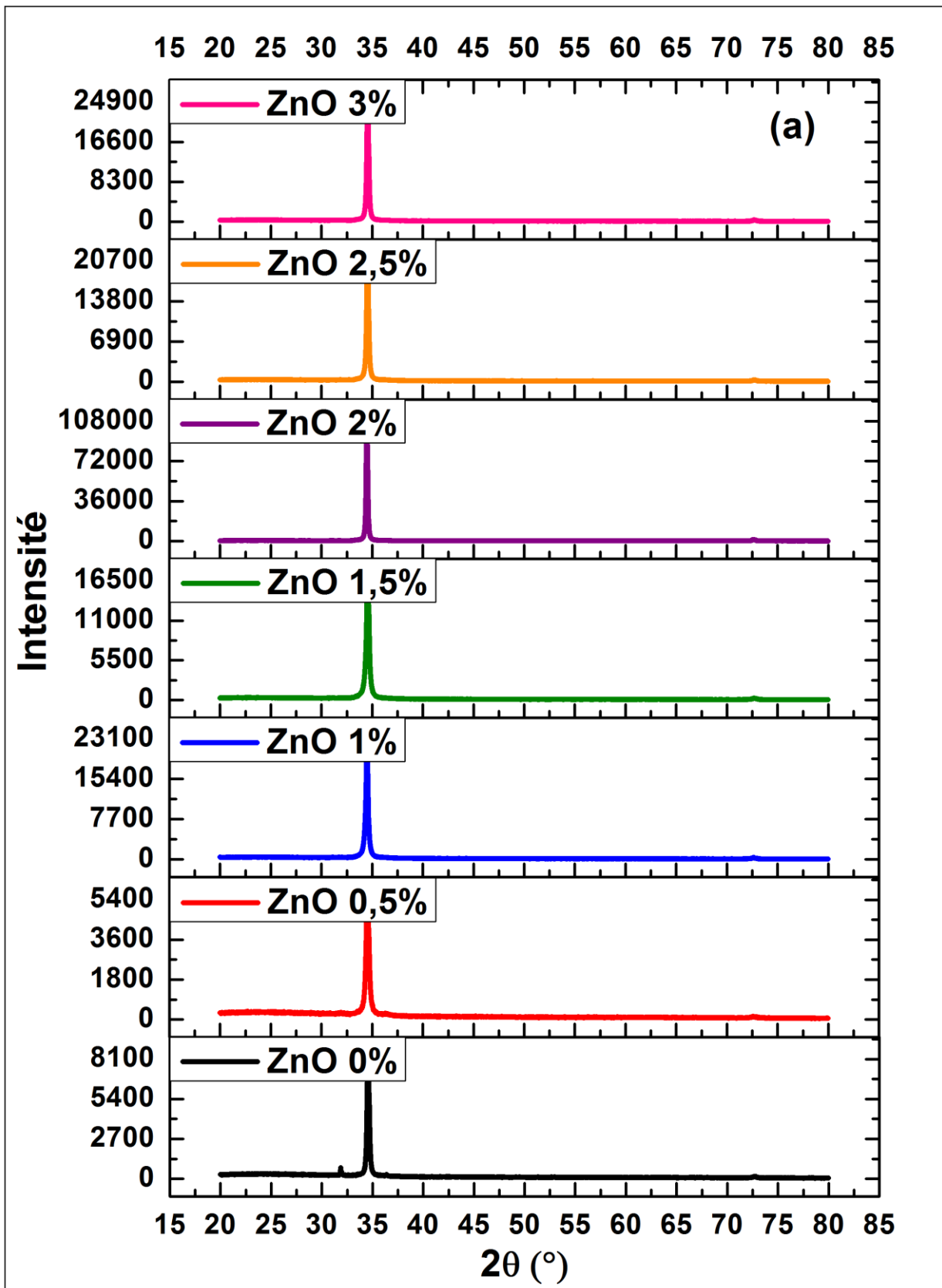
La **Figure III.1**. Présente les films de ZnO non dopé et dopé par Sn (0%-3%) déposés sur des substrats de verre et recuite à 500°C. Tous les pics sont similaires à ZnO pur, ce qui confirme l'absence de pics SnO₂, ce qui indique que SnO₂ est entré dans le réseau cristallin de ZnO par substitution de Sn⁴⁺ par Zn²⁺. Ces résultats sont en accord avec Sicheng Luo et al. [7].

Nous pouvons observer que toutes les couches sont monocristalline puisque un seul pic est observé à l'angle de diffraction de 34,5605 ° qui correspondant aux plans (002) qui présente la structure hexagonale de type würtzite avec les paramètres de réseau $c = 5,1912\text{Å}$.

Nous avons observé que l'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la concentration de dopant Sn, ce qui implique l'amélioration de la cristallinité des nanoparticules préparées, ceci est en accord avec les résultats expérimentaux rapportés par Neha Verma et al [8].

La taille des cristallites des films est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer, donnée dans l'Eq.6 du chapitre 1. Les valeurs de la taille des cristallites et le paramètre de maille c selon la raie de diffraction (002) ont été reportées dans le **Tableau III. 2**.

On note que, la taille des grains est variés avec la concentration du dopant de 31,5121nm au 40,6053nm. La diminution de la taille des cristallites avec un dopage élevé est due à une dégradation des propriétés cristallines. Ceci pourrait être attribué à la concentration de dopage de Sn limite dans le réseau de ZnO [9].



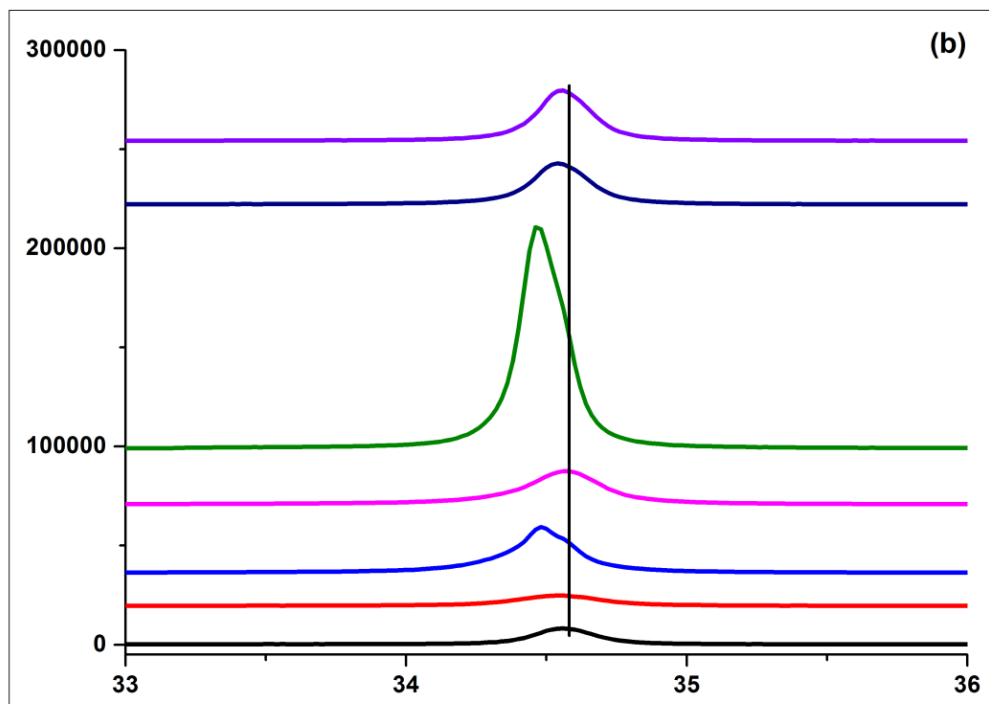


Figure III. 1: a) La diffraction de Ray-X de ZnO non dopé et dopé Sn (0% - 3%). b) révèlent le décalage du pic principal (002) par rapport à la valeur du ZnO de la fiche JCPDS.

Tableau III. 3: Paramètre des propriétés structurales des films minces de ZnO non dopé et dopé déposées sur des substrats de verre

Concentration du dopant (%)	D (nm)	c (Å)
0%	31.5121	5.1992
0.5%	31.5980	5.1991
1%	36.7595	5.1985
1.5%	40.5333	5.1835
2%	40.4053	5.1830
2.5%	38.2713	5.1900
3%	37.2735	5.1918

La Figure III.1 montre la présence d'un faible décalage des raies de diffraction (002) vers les faibles angles lors de l'incorporation du Sn au sein de la matrice de ZnO, ce qui traduit une légère diminution du paramètre de maille c qui passe de 5.1992 Å pour le film mince de ZnO non dopé à 5.1918 Å pour le film mince de ZnO dopé 3.at% de Sn. Ceci est dû en raison du rayon ionique de Sn qui est inférieur à celui de ZnO ($r_{Zn^{2+}}=0.074$ nm and $r_{Sn^{4+}}= 0.069$ nm) [8 - 10].

III.3.1.2. Microscope électronique à balayage

La morphologie des couches a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB des films minces de ZnO:Sn (0.5%-3%) déposés sur les substrats de verre sont présentées dans la **Figure III.2**. D'après la **Figure III.2** on observe que les films sont homogènes et exempts de porosité. Il ressort des images MEB que la taille des grains augmente avec l'augmentation du pourcentage du dopant ajouté jusqu'à 2%, puis devient faible à des concentrations plus grandes et ceci est en accord avec les résultats obtenus par DRX. D'autre part, l'épaisseur diminue avec l'incorporation de Sn.

Les images MEB montrent la formation de grains, qui dépendent de la concentration du dopant ajoutée. Nous avons clairement observé une meilleure qualité du film ainsi préparé et une morphologie de surface uniforme. Selon la littérature, ce type de morphologie dense et compacte est essentiel pour l'application dans les cellules solaires pour empêcher la fuite du courant photonique [11].

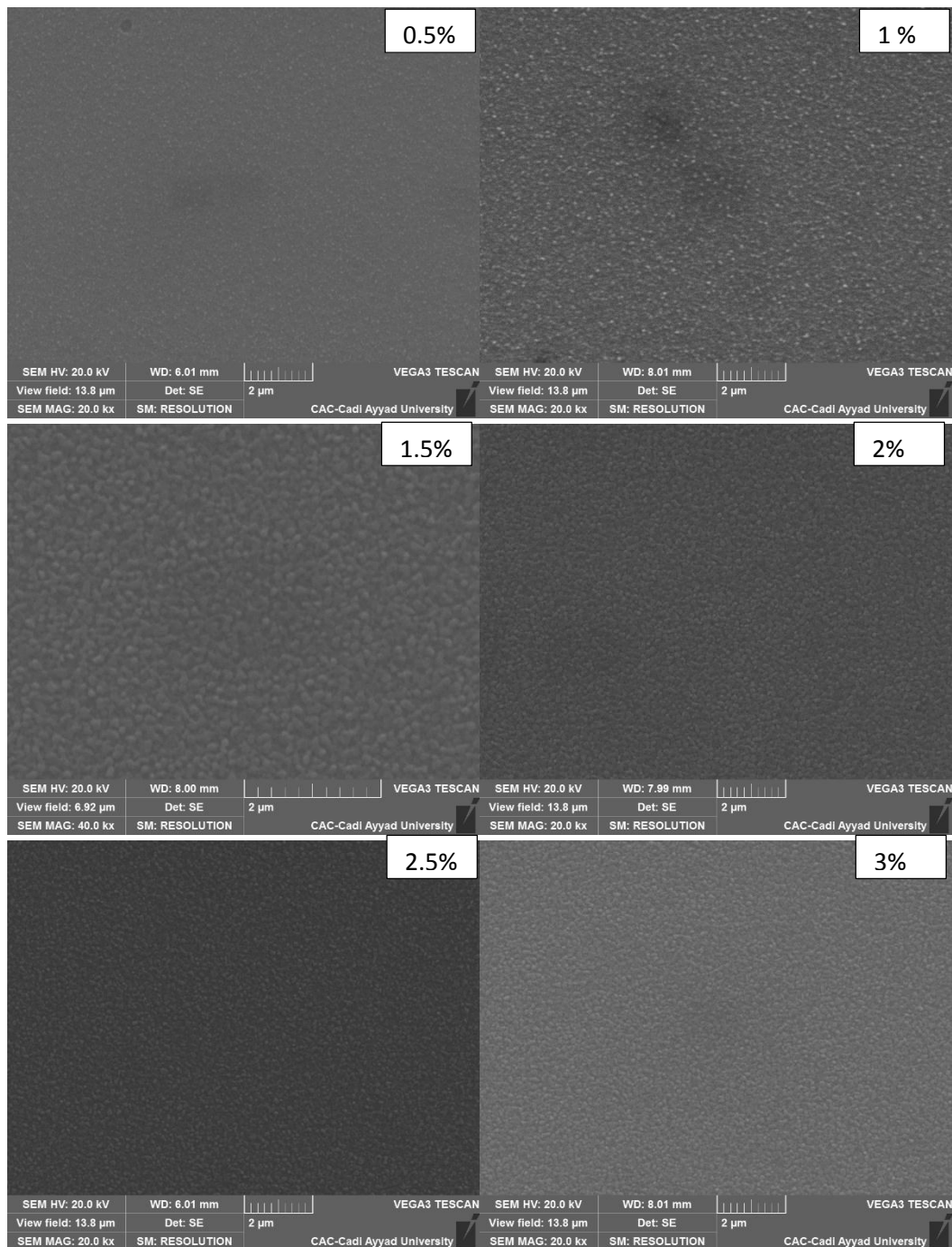


Figure III.2: Image MEB des nanoparticules de ZnO dopées par Sn

Tableau III. 4: L'épaisseur des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
Epaisseurs (nm)	380.2830	328.3392	322.4401	300.2144	335.2030	345.3555	352.0213

La composition chimique des éléments des films minces de TZO a été vérifiée par EDX. Nous avons présenté à partir de la **Figure III.3**, le spectre de la couche mince de ZnO dopé Sn déposée à l'ambiante sur un substrat de verre. Elle met en évidence la présence de l'étain, le Zinc et l'oxygène qui confirme la composition du film préparé, et d'autres pics tels que silicium (Si), calcium (Ca), potassium (K), magnésium (Mg) et sodium (Na) avec de petites quantités qu'ont été attribués au substrat de verre.

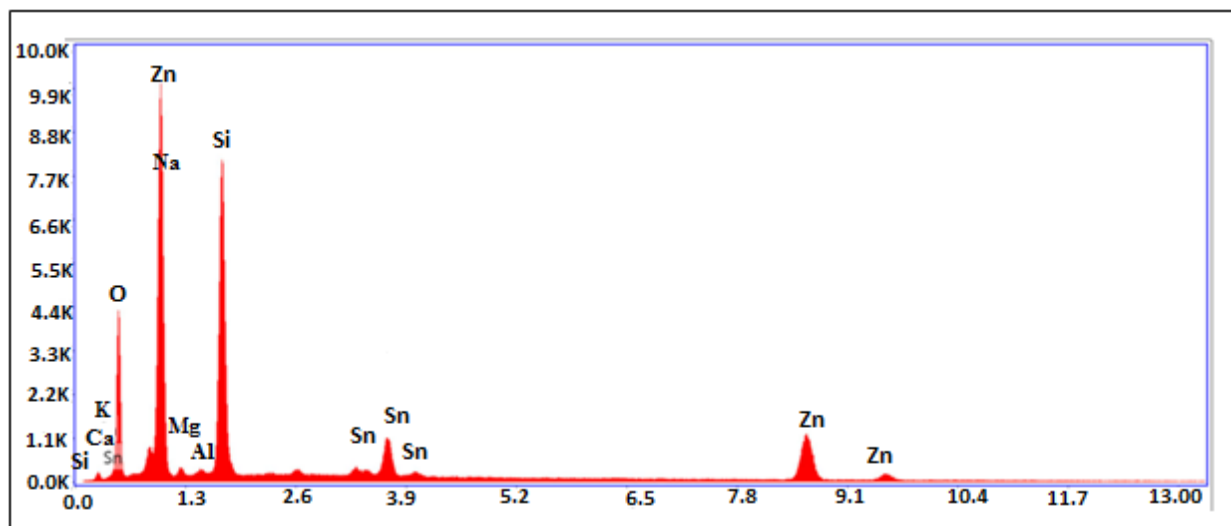


Figure III. 3: Spectres EDX du film de ZnO dopé Sn à la température ambiante sur un substrat de verre

III.3.1.3. Microscopie à force atomique

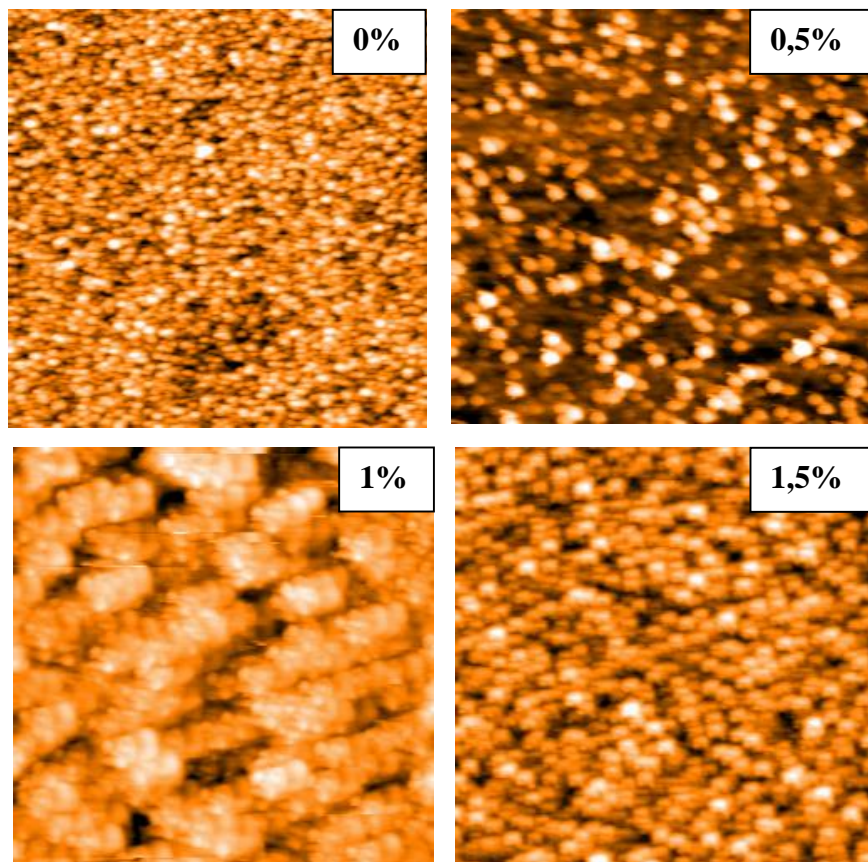
La morphologie de surface des films minces de ZnO non dopés et dopés par Sn, a été examinée par une microscopie à force atomique (AFM) Flex Nanosurf fonctionnant en mode contact. Des images 2D de ZnO à diverses concentrations de dopage Sn sont montrées sur la **Figure III.4**. Une morphologie de surface uniforme est clairement observée avec une structure granulaire pour des couches minces de ZnO non dopées et dopées à l'étain Comme il a été suggéré par les images MEB.

Dans le but d'évaluer la valeur de la rugosité des couches minces, des mesures AFM ont été effectuées. La rugosité (rms) des échantillons diminue fortement de 9.61 à 5.10 nm

lorsqu'on dope le réseau de ZnO par Sn jusqu'au 1.5% puis elle augmente pour des concentrations plus élevée. Ceci peut être expliqué, par la diminution de la taille des grains avec le dopant observée les mesures DRX, au delà de 1.5%.

Tableau III. 5: La rugosité des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
RMS(nm)	9.6192	8.1035	7.9010	5.1055	5.7155	6.2800	7.9881



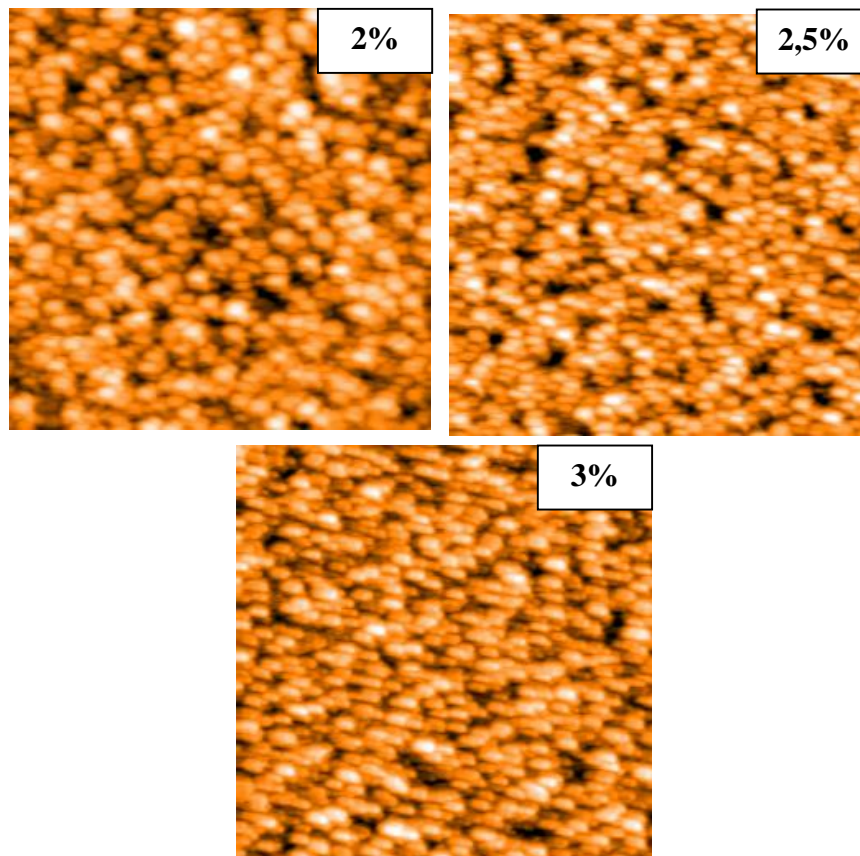


Figure III. 4: Images AFM des couches minces de ZnO : Sn

III.3.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La **Figure III. 5 a) et b)** montre la transmittance optique et le coefficient d'absorption pour les films minces ZnO à différentes teneur en Sn déposées sur des substrats de verre. Nous avons observé qu'il y a deux intervalles de la variation de transmittance. La transmittance optique moyenne pour le ZnO non dopé et dopé à des concentrations moins de 2% est voisine de 93% puis décroît pour les grandes concentrations en Sn à une transmittance proche de 80%. Ces résultats sont observés dans certains travaux de recherche comme Manjeet Kumar et al [12]. Toutes les couches montrent une grande transparence dans le domaine de visible (400 nm-800 nm)

La décroissance abrupte de la transmission T dans le proche-ultraviolet correspond au seuil d'absorption à la longueur d'onde de 377nm.

Ces spectres montrent un gap abrupt situé à une longueur d'onde autour de 377 nm. Des franges d'interférences sont aussi observées dans le domaine du visible dont la présence est liée à l'épaisseur importante des échantillons.

Le coefficient d'absorption (α) est déduit du spectre de transmission et de réflexion des couches minces de TZO en utilisant la formule (**I.5 du chapitre 1**). L'énergie de la bande interdite (E_g) est déduite de la formule de Tauc en prenant $n=1/2$ (**Chapitre 1**)

L'énergie de la bande interdite a été obtenue à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$. Les énergies de gap optique pour les films minces de ZnO non dopés et dopés au Sn, à l'état de croissance, ont été déterminés en extrapolant la partie linéaire de chaque courbe obtenue à l'axe $h\nu$, comme indiqué sur la **Figure III.5.b**). Les graphes résultants peuvent être vu que la nature de l'énergie de gap pour tous les films est directement autorisée.

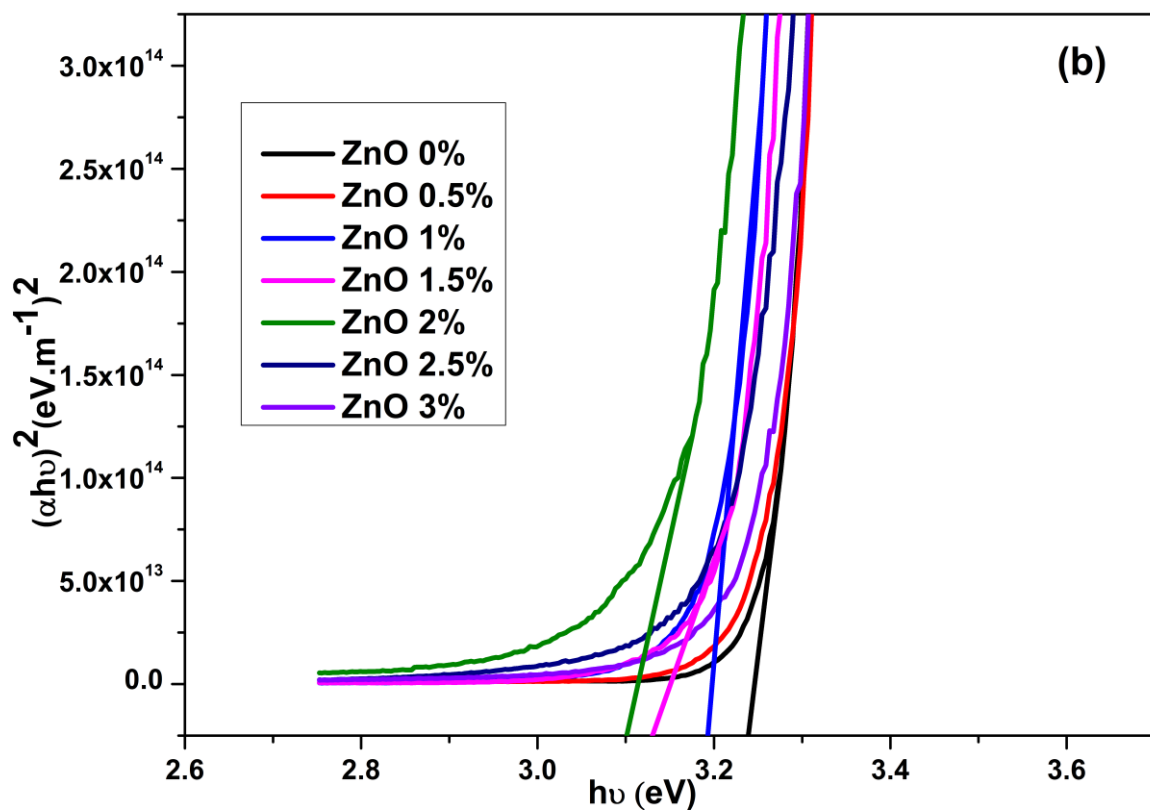
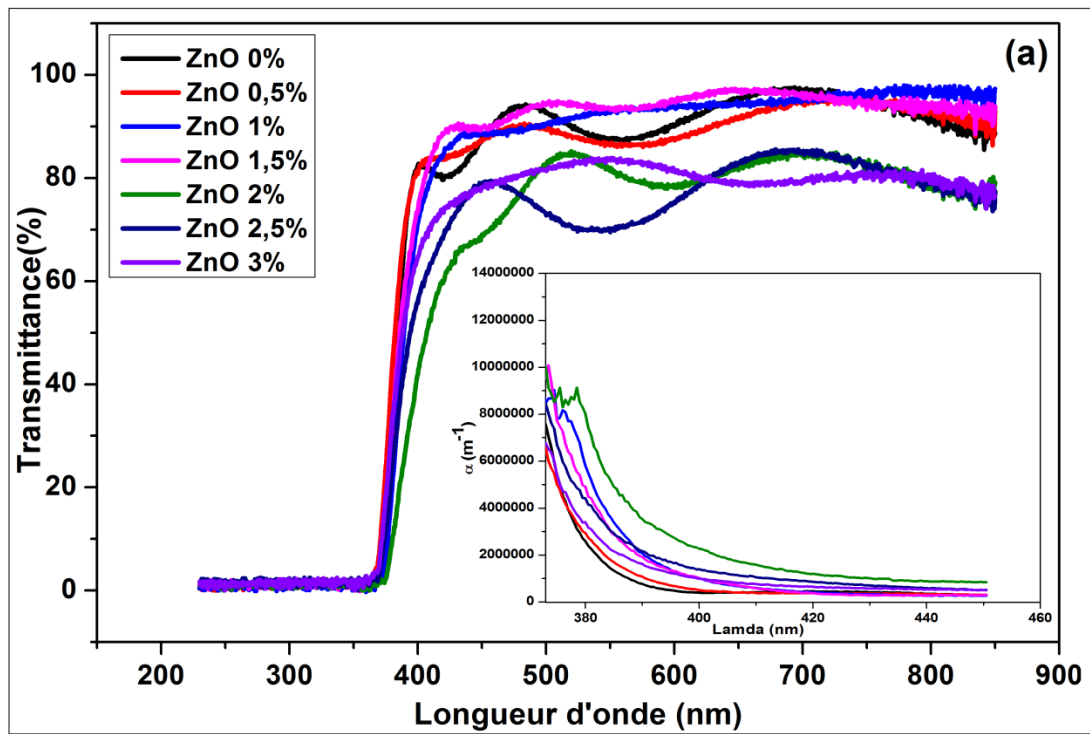


Figure III. 5:a) Spectres de transmittance optique des films TZO. b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO à différentes teneurs en Sn.

Nous remarquons que la bande interdite optique diminue avec l'augmentation de la concentration du dopage en Sn (0-3%). ces valeurs restent petites par rapport à la valeur de ZnO massif (3.24 eV à 300 K [13]).

Ceci peut être expliqué par l'existence des défauts électroniques dans la bande interdite. La diminution de l'énergie de la bande interdite est probablement due à l'existence de l'impureté en Sn dans la structure du ZnO, qui induit la formation de nouveaux centres de recombinaison avec une énergie d'émission plus faible [14].

Tableau III. 6 : La band gap des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
Energie de gap E_g (ev)	3.2459	3.2376	3.2105	3.2076	3.1941	3.1938	3.1932

III.3.1.5. Propriétés électriques

Les caractéristiques I-V, pour les couches minces de TZO déposées sur des verres par la méthode de spin coating, à une tension appliquée de -5 à +5 en utilisant une méthode à quatre pointes à température ambiante sont présentées sur la **Figure III.6. a)**.

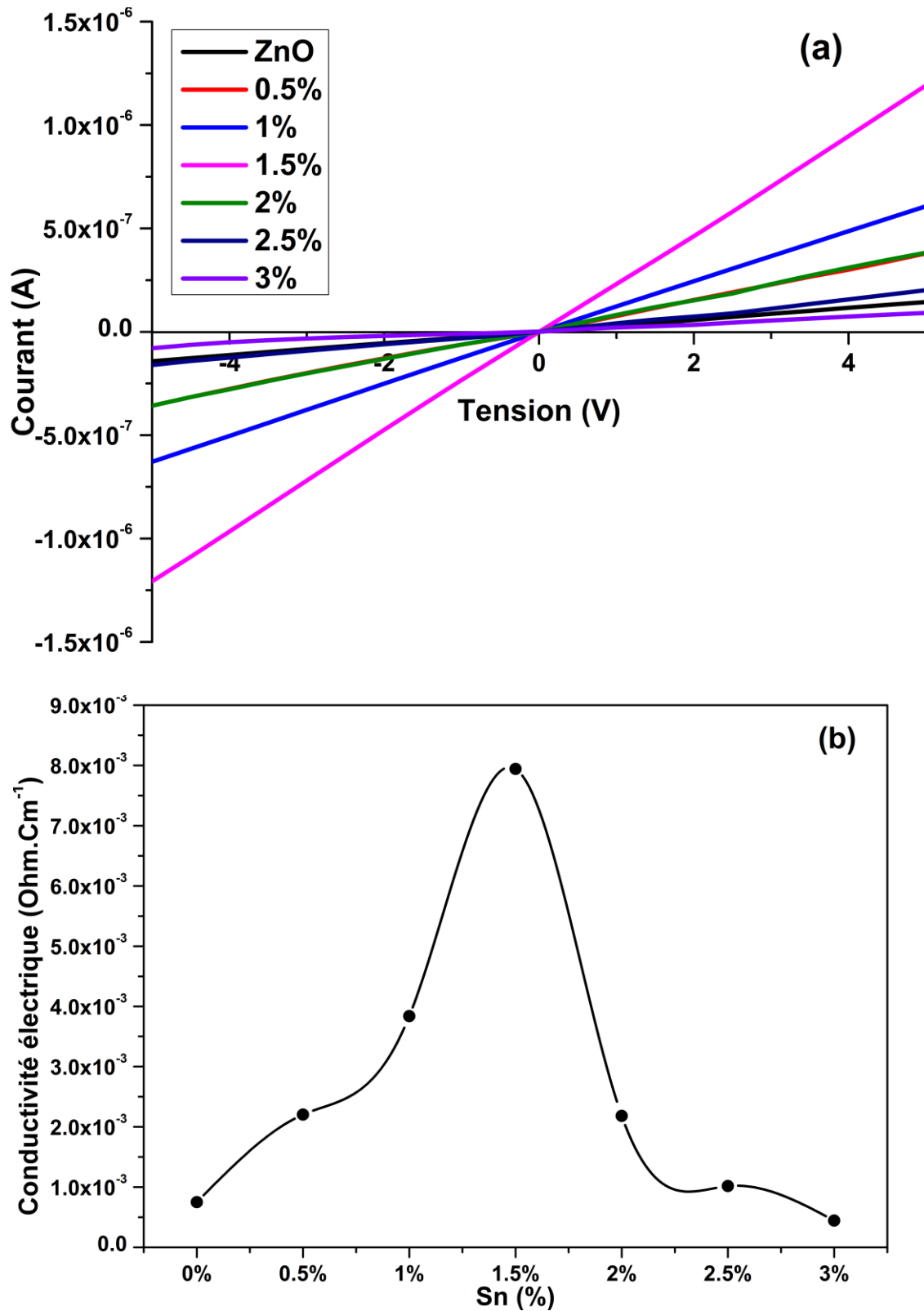


Figure III. 6:a) Caractéristiques I-V des films minces ZnO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%), b) Conductivité électrique des films minces de ZnO pour différentes teneurs en Sn (0% -3%)

La linéarité des courbes confirme que tous les échantillons présentent un comportement ohmique. La conductivité électrique est montrée dans la **Figure III.6. b)** pour les couches minces ZnO et TZO et les mesures sont groupées dans le **Tableau III.6.**

Tableau III. 7. La conductivité électrique des couches minces de ZnO dopé Sn en fonction de la concentration en Sn.

Teneur en Sn	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
$\sigma (\Omega.cm)^{-1} * 10^{-4}$	7.499	22	38.4	79.4	21.8	10.2	4.451
La concentration en porteur de charge	1.7710^{16}	3.3710^{16}	3.4010^{16}	3.4410^{16}	3.4110^{16}	2.6310^{16}	1.3410^{16}

La conductivité électrique des couches minces de ZnO : Sn augmente en raison de la présence d'un grand nombre de porteurs libres introduits par le dopant Sn dans la structure ZnO mesuré par l'effet Hall, ce qui signifie la substitution des ions Sn^{4+} par les ions Zn^{2+} . Cette conductivité électrique de ZnO : Sn est supérieure à celle de ZnO non dopé [15-16]. Il est clair que l'étain comme dopant affecte les propriétés électriques des couches minces de ZnO.

Comme attendu, les mesures ont montré que le dopage augmente la concentration de porteurs de charges libres d'environ trois fois plus que l'échantillon non dopé. En conséquence, la résistivité du ZnO ($1333.49 \Omega.cm$), qui est relativement élevée, diminue d'environ dix ordres de grandeur ($125.91 \Omega.cm$) après insertion de 1.5 % de Sn dans la matrice de ZnO.

Une forte augmentation de la conductivité est observée pour une concentration en dopant égale à 1,5%, et des valeurs plus faibles ont été observées pour des concentrations plus élevées de Sn. Par conséquent, peut-on expliquer l'augmentation de la conductivité électrique des films minces de ZnO par la substitution de Sn^{4+} par Zn^{2+} dans la structure cristalline de ZnO, ce qui entraîne un plus grand nombre d'électrons libres contribuant à la conduction électrique [17]. Lorsque la concentration en Sn est plus élevée, nous observons une diminution de la conductivité électrique. Cette diminution est due à un excès d'ions Sn qui ne se substitue pas aux ions Zn, mais déforme le réseau en occupant les sites interstitiels et par la suite augmente la résistance [17].

III.4. Conclusion

L'ajout de Sn dans le réseau ZnO joue un rôle important dans l'évolution structurelle, morphologique, optique et électrique. Selon les courbes de DRX, on peut voir que l'intensité du pic augmente avec le nombre de couches. La taille des cristallites augmente de 28.6646 à 40.6053 nm à mesure que la teneur en Sn augmente. Les images AFM révèlent que la teneur en Sn affecte la rugosité de surface des films minces TZO. Les propriétés électriques montrent une valeur de conductivité élevée pour les films minces de ZnO à 1.5% .Sn et la valeur est de l'ordre de $0,00794 (\Omega.Cm)^{-1}$.

Références

- [1] V. Postica, M. Hoppe, J. Gröttrup, P. Hayes, V. Rübisch, D. Smazna, R. Adelung, B. Viana, P. Aschehoug, T. Pauporté, O. Lupan. Morphology dependent UV photoresponse of Sn-doped ZnO microstructures, *Solid State Sciences* 71 (2017) 75-86
- [2] A. Tabib, W. Bouzlama, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, M. F´erid, R. Boukherroub. Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis. *Applied Surface Science* 396 (2017) 1528-1538
- [3] K.M. Sandeep, S. Bhat, S.M. Dharmaprakash. Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 104 (2017) 36-44
- [4] G.S. Hikku, R. Krishna Sharma, R.V. William, P. Thiruramanathan, S. Nagaveenac. Al-Sn doped ZnO thin film nanosensor for monitoring NO₂ concentration. *Journal of Taibah University for Science* 11 (2017) 576-582
- [5] J. El Ghouli, N. Bouguila, S.A. Gómez-Lopera, L. El Mir. Structural and optical properties of nanoparticles (V, Al) co-doped ZnO synthesized by sol-gel processes, *Superlattices and Microstructures* 64 (2013) 451-459.
- [6] G El Hallani, N Fazouan, A Liba, M Khuili. The effect of sol aging time on Structural and Optical properties of sol gel ZnO doped Al, 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* 758 012021
- [7] S. Luo, Y. Shen, Z. Wu, M. Cao, F. Gu, L. Wang. Enhanced ethanol sensing performance of mesoporous Sn-doped ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 (2016) 535-543
- [8] N. Verma, S. Bhatia, R.K. Bedi. Sn-doped ZnO Nanopetal networks for Efficient Photocatalytic Degradation of dye and Gas Sensing Applications. *Applied Surface Science*, 407(2017), P 495-502
- [9] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Ghers. Structure, Microstructure and Optical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films, *Journal of Alloys and Compounds* (593) 148-153
- [10] T. Chien-Yie, C. Hua-Chi, T. Yen-Ting, T. Wei-Hsing, Chung-Kwei Li. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032-1036.
- [11] Chao Gao, Honglie Shen, Lei Sun, Zhou Shen. Chemical bath deposition of Bi₂S₃ films by a novel deposition system. *Applied Surface Science* 257 (2011) 7529-7533
- [12] M. Kumar, V. Bhatt, A.C. Abhyankar, J. Kim, A. Kumar, Y. Ju-Hyung. Modulation of Structural Properties of Sn doped ZnO for UV Photoconductors. *Sensors and Actuators A: Physical* 270 (2018) 118-126.
- [13] Karmvir Singh, D K Shukla, S Majid, R Dhar, R J Choudhary, D M Phase, Structural optical and electronic properties of Fe and Ga doped ZnO thin films grown using pulsed laser deposition technique, *Journal of Physics: Conference Series* 755 (2016) 012040

- [14] Saliha Ilican, Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7204–7210.
- [11] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. *Applied Surface Science* 256 (2010) 7204–7210
- [16] M. Ajili, M. Castagné, N. K. Turki. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures* 53 (2013) 213–222
- [17] Manish Baboo Agarwal, Akash Sharma, M. Malaidurai, R. Thangavel, Effect of Sn doping on structural, mechanical, optical and electrical properties of ZnO nanoarrays prepared by sol-gel and hydrothermal process, *Superlattices and Microstructures* 117 (2018) 342-350

Chapitre IV:

Synthèse et Caractérisation des Hétérojonctions ITO/ZnO/CuO et Cu/CuO/ZnO

IV.1. Introduction

L'énergie solaire est le candidat le plus susceptible de remplacer l'énergie traditionnelle stockée, principalement l'énergie fossile, sous forme de gaz naturel, de pétrole et de charbon, ainsi que l'énergie nucléaire. Le CuO et le ZnO sont deux oxyde non toxiques et disponibles sur la terre, ils ne sont donc pas nocifs pour l'environnement et les êtres vivants. Cela aidera à rendre l'hétérojonction CuO / ZnO réalisable pour une application photovoltaïque plus efficace. Les hétérojonctions CuO/ZnO sont fabriquées par la technique d'oxydation thermique et par la méthode sol gel, ces techniques permettent de fabriquer des diodes peu coûteuses pour des photo-détecteurs et les capteurs de gaz.

Nous nous sommes basés sur un article d'Omayio et al (2013) [1], qui traite l'hétérojonction de CuO/ZnO dopé Etain déposé par deux techniques (**CuO déposé par pulvérisation cathodique par magnétron réactif et ZnO par la technique d'évaporation**), c'est le seul article qui existe sur la littérature. D'après leur résultat, ils ont trouvé une efficacité de conversion des cellules égale à 0,232%. Nous nous sommes ensuite intéressés à améliorer l'efficacité des cellules CuO/ZnO en se basant sur le même dopant (Sn) mais en utilisant les méthodes d'élaboration différentes et des substrats différents.

L'objectif principal de ce chapitre est de développer des cellules plus efficaces d'une manière rentable. Les caractéristiques courant-tension (I-V) des cellules solaires à couches minces à hétérojonction CuO / ZnO sont décrites dans ce chapitre. Les mécanismes de recombinaison ont été étudiés à travers l'analyse de leurs caractéristiques courant-tension (I-V) dans l'obscurité et sous éclairage. Les cellules solaires à hétérojonction CuO/ZnO ont été préparées par deux méthodes : sol gel et l'oxydation thermique.

IV.2. Partie expérimentale

IV.2.1. Elaboration des hétérojonctions à base de CuO et ZnO

III.2.1.1. Choix et préparation des substrats

Les substrats utilisés dans ce travail, en tant que base de dépôt d'une couche mince de CuO et ZnO sont.

- **Le verre conducteur ITO** : (oxyde d'indium dopé étain) ce verre appartient au groupe conducteurs transparent TCO (oxyde conducteur transparent), il a une double propriété une faible résistance électrique et une haute transmittance. Le choix de l'ITO est dû au fait qu'il est largement utilisé pour les cellules solaires à hétérojonction organique / inorganique, les cellules solaires Schottky, les cellules solaires à couches minces transparentes.
- **Les lames de cuivre** : Le cuivre est un élément de transition et un des rares métaux qui existe à l'état natif et le seul métal naturellement coloré. C'est un excellent conducteur de la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz et aussi un bon conducteur de l'électricité. Il est très utilisé dans l'industrie et la distribution électrique.

III.2.1.2. Réalisation des hétérojonctions à base de ZnO et CuO

Après l'élaboration des couches minces de CuO et de ZnO selon les procédures détaillées aux (**paragraphes II.2 et III.2**), nous nous sommes penchés sur l'élaboration des hétérojonctions de ITO/CuO/ZnO.

- Hétérojonction ITO/ZnO/CuO

En utilisant la technique de revêtement par centrifugation, premièrement la solution de ZnO dopé en Sn (0 et 1,5%) a été déposée sur le substrat de ITO à 3000 tr / min pendant 40 s, puis recuite à 500 °C pendant 1h. Ensuite une solution de CuO (0-1.5%.Sn) a été déposée sur le film de ZnO par spin-coating avec les mêmes conditions. Finalement les couches déposées ont été recuites à 500 °C pendant 1 heure.

- Hétérojonction Cu/CuO/ZnO

Les couches minces de CuO sont préparées par le recuit de Cu de taille 2Cm*2Cm, dans un four à la température de 500°C pendant 24h à l'air puis laisser refroidir jusqu'à atteindre la température optimale. La couche noire de CuO a été formée sur Cu. Enfin les couches de ZnO dopé en Sn (0 et 1.5%) sont déposées sur les couches formées de CuO par la méthode de spin coating à 3000 tr / min pendant 40 s, puis recuite à 500 °C pendant 1h.

III.2.2. Caractérisation des hétérojonctions de CuO/ZnO/ITO et Cu/CuO/ZnO

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques des hétérojonctions ITO/ZnO/CuO et Cu/CuO/ZnO préparées. La structure cristalline et la composition de phase ainsi que les tailles des cristaux formés ont été déterminées par la diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre Philips X' Pert de l'université Sultane Moulay Slimane, équipé de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (à 50 kV et 40 mA) dans une plage de balayage (2θ) de 20° à 90° et une analyse des données a été effectuée.

Un microscope AFM mobile de Nanosurf a été utilisé avec une fréquence de résonance de 133 kHz pour étudier la rugosité de surface des couches élaborées.

Les caractérisations optiques ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV-VIS.

IV.3.Résultats et discussion

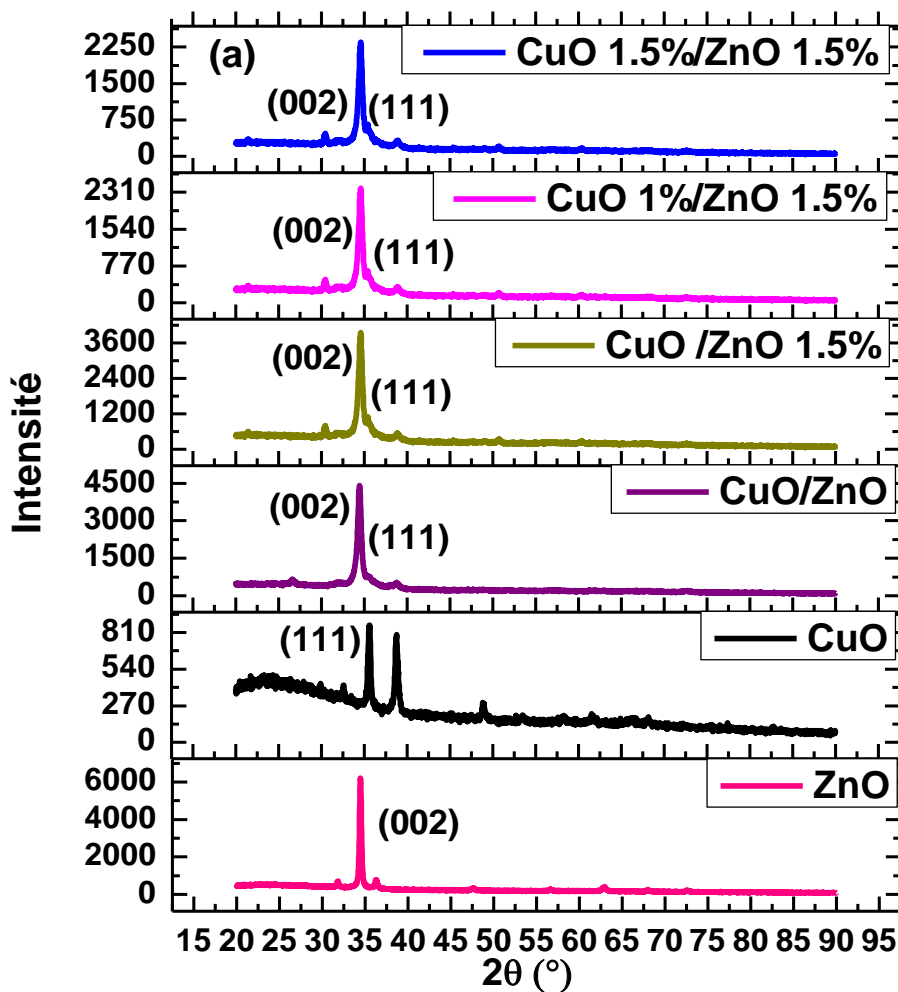
IV.3.1. Caractérisation des hétérojonctions de CuO/ZnO/ITO

IV.3.1.1. Diffraction de rayons X

La **Figure IV.1** présente les diffractogrammes de rayons X des hétérojonctions de CuO/ZnO déposées sur un substrat en ITO à une concentration de l'étain (0 et 1,5%) pour ZnO et de 0 à 1.5% pour CuO. Les pics (111) et (002) observés correspondent à CuO et ZnO, avec la carte JCPDS n° 01-078-0428 et 36-1451 respectivement et indexés dans les phases monoclinique et hexagonale, respectivement. Aucun pic de Cu₂O n'a été observé, ce qui indique que le film déposé a été entièrement converti en CuO. Aucun pic supplémentaire n'a été observé dans le diagramme de diffraction des rayons X montrant la pureté de tous les hétérojonctions synthétisés.

La **figure IV.1 : b)** montre que le diagramme DRX pour l'hétérojonction p-CuO / n-ZnO (1.5%) est un peu plus large que ZnO, ce qui indique une diminution de la cristallinité après l'incorporation de Sn dans le réseau de ZnO. L'angle 2θ est légèrement plus élevé pour les hétérojonctions p-CuO (0-1.5%) / n-ZnO (1.5%Sn), ce qui indique une légère contraction des paramètres de réseau dans ZnO en raison de l'incorporation d'étain, ce qui est conforme à la littérature [2]. Mais l'incorporation de Sn dans CuO n'implique aucun changement dans les

paramètres de réseau puisque les rayons atomiques de Cu^{2+} et de Sn^{4+} sont presque égaux. Pour la taille des cristallites en remarque une diminution après le dépôt de CuO et puis en remarque une augmentation de la taille des cristallites après le dopage de ZnO par Sn, mais lorsque on dope CuO on n'observe aucun changement dans la taille des cristallites ce qui est en accord avec les résultats précédemment.



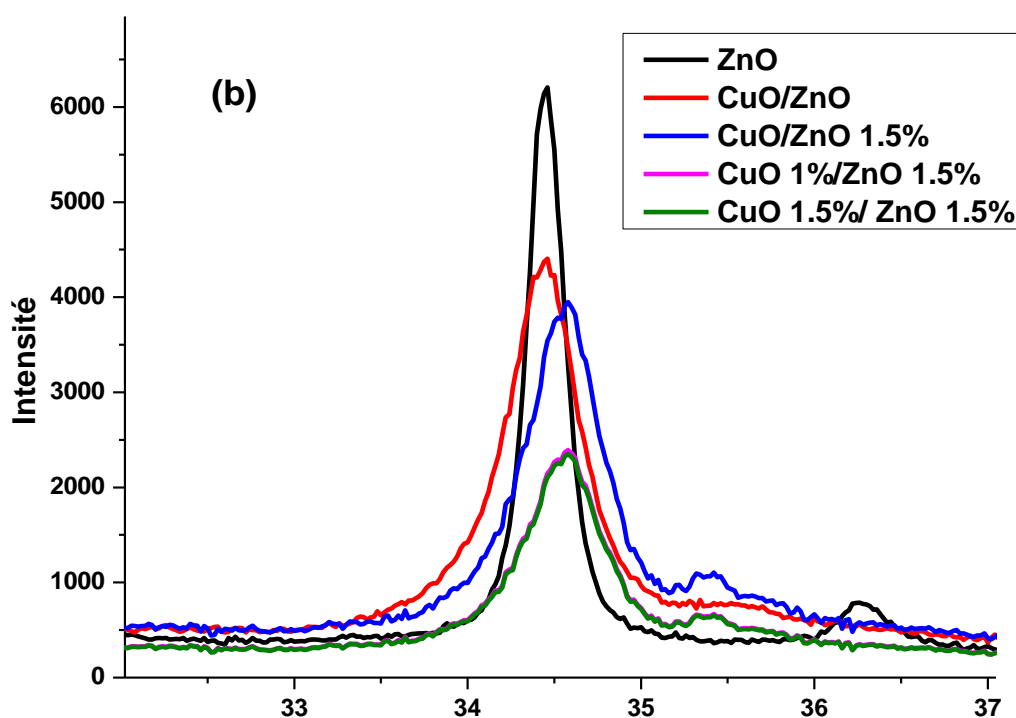


Figure IV. 1: a) La diffraction de Rayon-X de ITO/ZnO/CuO b) révèle le décalage du pic principal (002) par rapport à la valeur du ZnO de la fiche JCPDS

Tableau IV. 1: Taille des cristallites des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO(0-1,5%)/ZnO (0 et 1,5% Sn)

Echantillons	ZnO	CuO/ZnO	CuO/ZnO (1.5%)	CuO1%/ZnO 1.5%	CuO1.5%/ZnO 1.5%
D (nm)	37,51	37,32	37,55	36.13	36.01

IV.3.1.2. Microscopie à force atomique

On note aussi une répartition homogène des grains de section circulaire de taille supérieure à 450nm pour les grains de CuO dans la cellule ITO/ZnO/CuO. La taille des grains, légèrement supérieure, résulte de la différence d'épaisseur des films observés.

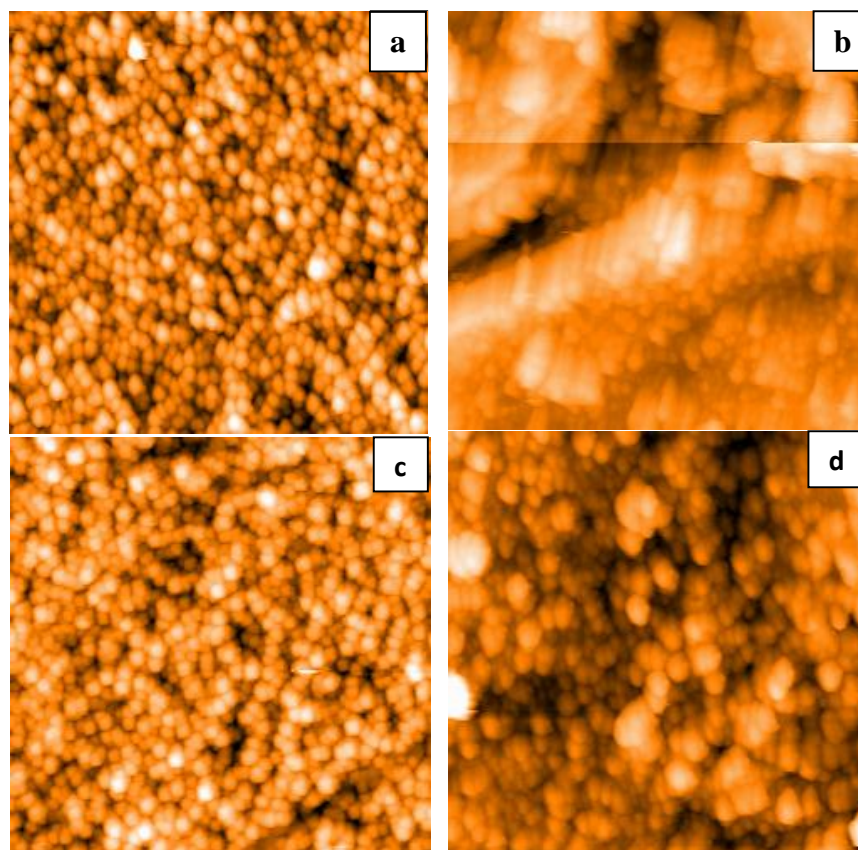


Figure IV. 2: Les images de l'AFM des heterojonctions ITO/ZnO/CuO, a) : ZnO (0%.Sn) et b) : ZnO (1,5% Sn), c) : CuO (1%), d) : CuO (1.5%)

La taille des cristallites varie autour de 490 nm pour la couche non dopé et elle augmente jusqu'à 1,39 μm pour la couche dopée (1,5%.Sn). L'effet de la teneur en Sn semble particulièrement visible dans la **Figure IV.2.b**).

Tableau IV. 2: RMS des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO(0-1,5%)/ZnO (0 et 1,5% Sn)

Echantillons	CuO	CuO/ZnO	CuO/ZnO (1.5%)	CuO1%/ZnO 1.5%	CuO1.5%/ZnO 1.5%
RMS (nm)	83.9	27.2	168	27.73	72.43

La rugosité de surface Ra peut également être déterminée par AFM, elle varie de 27 à 168 nm. On remarque que, lorsqu'on dope par l'étain, la rugosité augmente (**Tableau IV.2**).

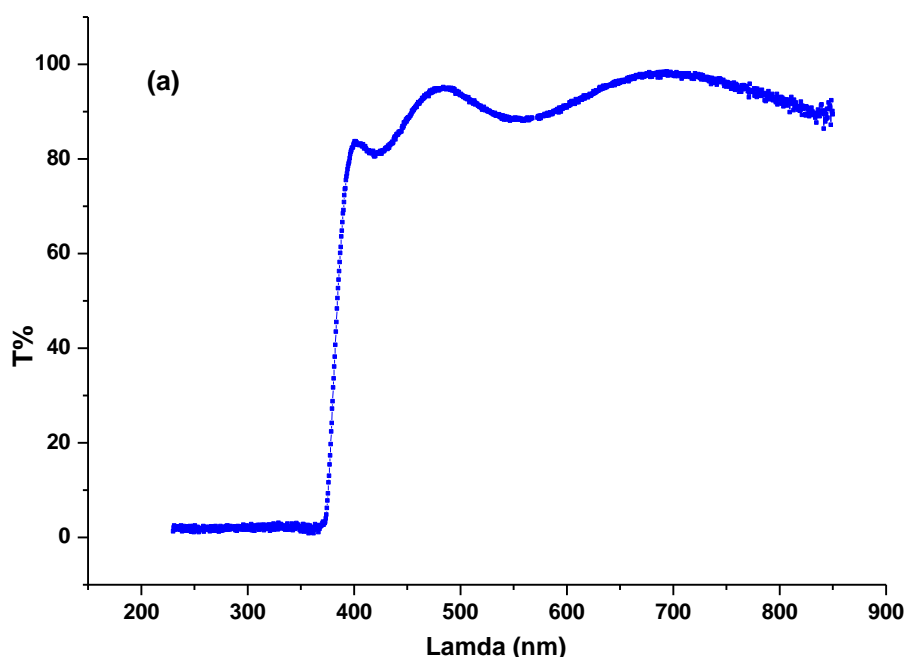
L'augmentation de la rugosité de surface est utile pour collecter plus de radiations dans le cœur de la cellule. En raison de l'augmentation de la lumière avec la rugosité de surface, il peut en

résulter un meilleur piégeage de la lumière et une plus grande efficacité de conversion des cellules solaires à film mince comme c'est mentionné dans la référence [3].

IV.3.1.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux effets du taux de dopage sur les propriétés optiques des hétérojonctions mesurées par spectroscopie UV-Visible. Le domaine spectral étudié s'étendait de (200 à 900 nm).

D'après la **Figure IV.3 (a)** on observe que la transmittance de ZnO avant le dépôt du CuO est de 94% à la longueur d'onde ~ 550 nm. Alors après le dépôt de CuO la transmittance optique des hétérojonctions ITO / n-ZnO / p-CuO diminue de façon significative (**Figure IV.3 (b)**). Cette baisse de transparence est due au fait que le CuO possède une bande interdite plus étroite que le ZnO; par conséquent, la majorité des photons devraient être absorbés par le CuO. Ces résultats sont observés dans certains travaux de recherche comme [4-5], puis elle augmente par l'ajout de l'étain mais elle reste toujours inférieure à la transmittance de ZnO.



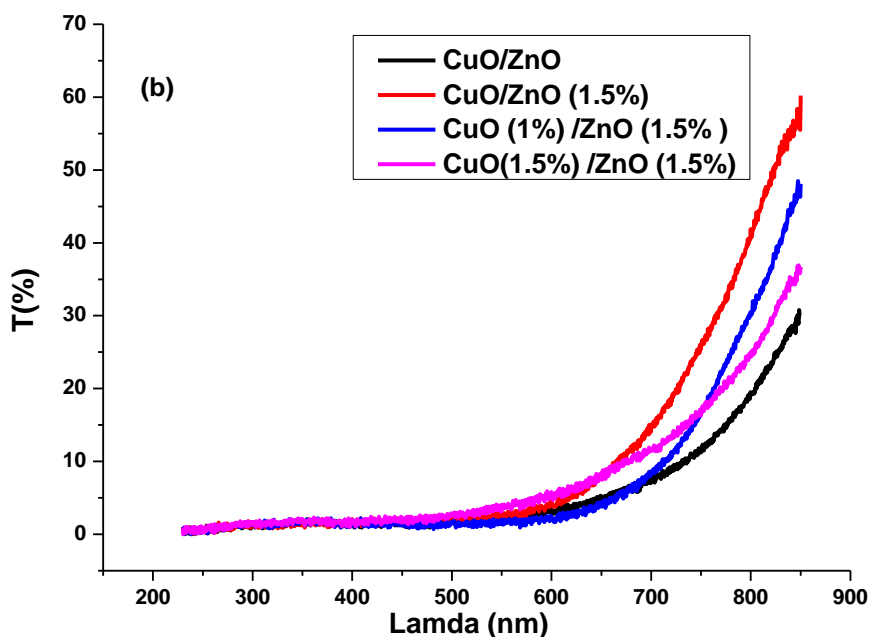


Figure IV. 3: Spectre de Transmittance optique de (a). ZnO (b). heterojonctions CuO (0-1.5%)/ZnO(0 et 1,5% Sn)

IV.3.1.4. Propriétés électriques

Nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes : CuO/ZnO et CuO (0-1,5% Sn) /ZnO (0 et 1,5% Sn)/ITO/verre. Le schéma simplifié de l'hétéro structure est représenté sur la Figure IV.4.

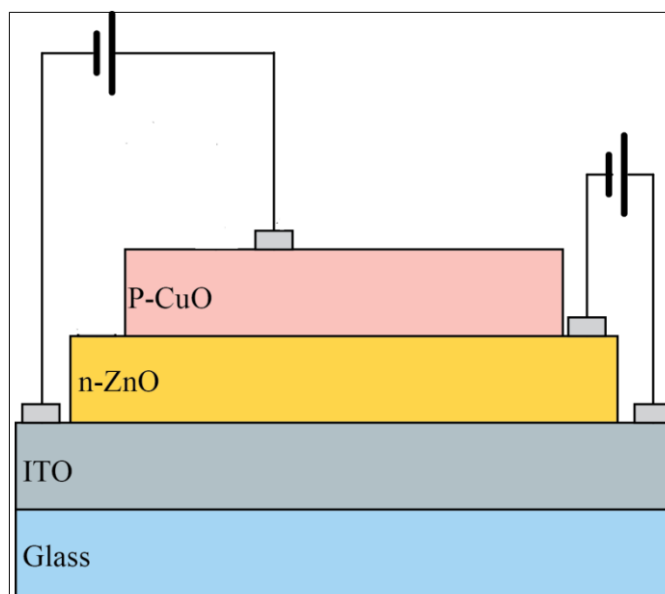


Figure IV. 4: Schéma simplifié de l'hétéro structure

Les caractéristiques de courant et de tension (I-V) de l'hétérojonction ont été mesurées sous éclairage à $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$.

Nous prenons la structure précédente, nous traitons la couche de CuO et de ZnO pur sous la température ambiante, puis nous fixons le dopage de ZnO par Sn à 1,5% puis nous varions Sn pour CuO de 1% à 1,5%. Les résultats sont mentionnés dans la **Figure IV.6**.

Les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires différentes qui ont la structure de CuO/ZnO et CuO (0-1,5%)/ZnO (1,5%Sn) ont été étudiés dans l'obscurité et sous éclairage à la température ambiante.

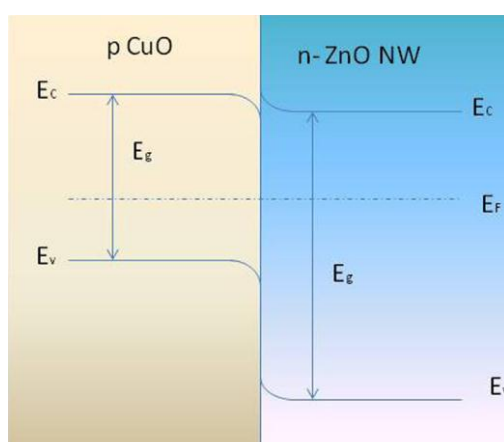
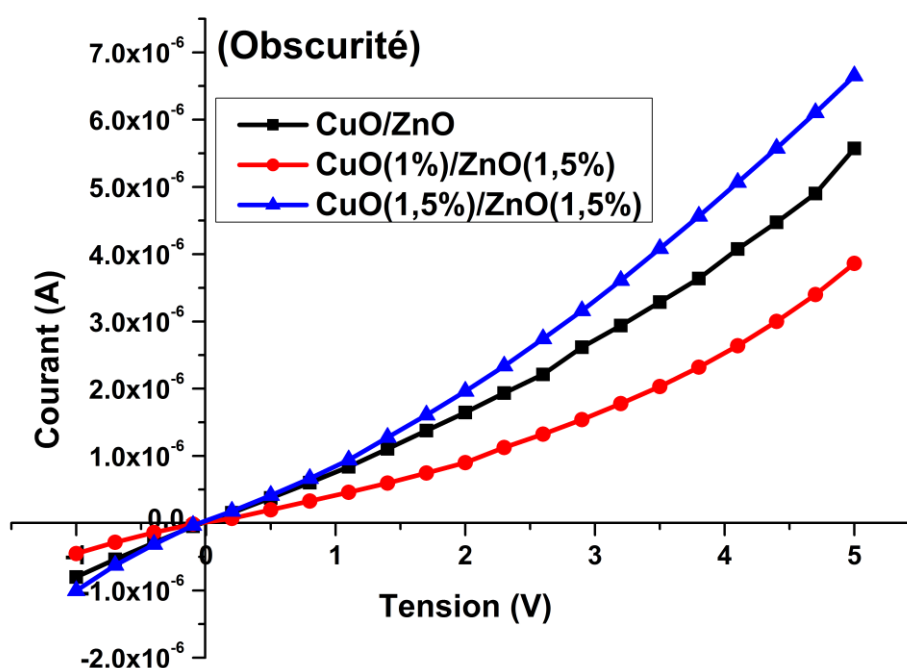


Figure IV. 5: Diagramme de bande d'énergie pour l'hétérojonction p-CuO/n-ZnO



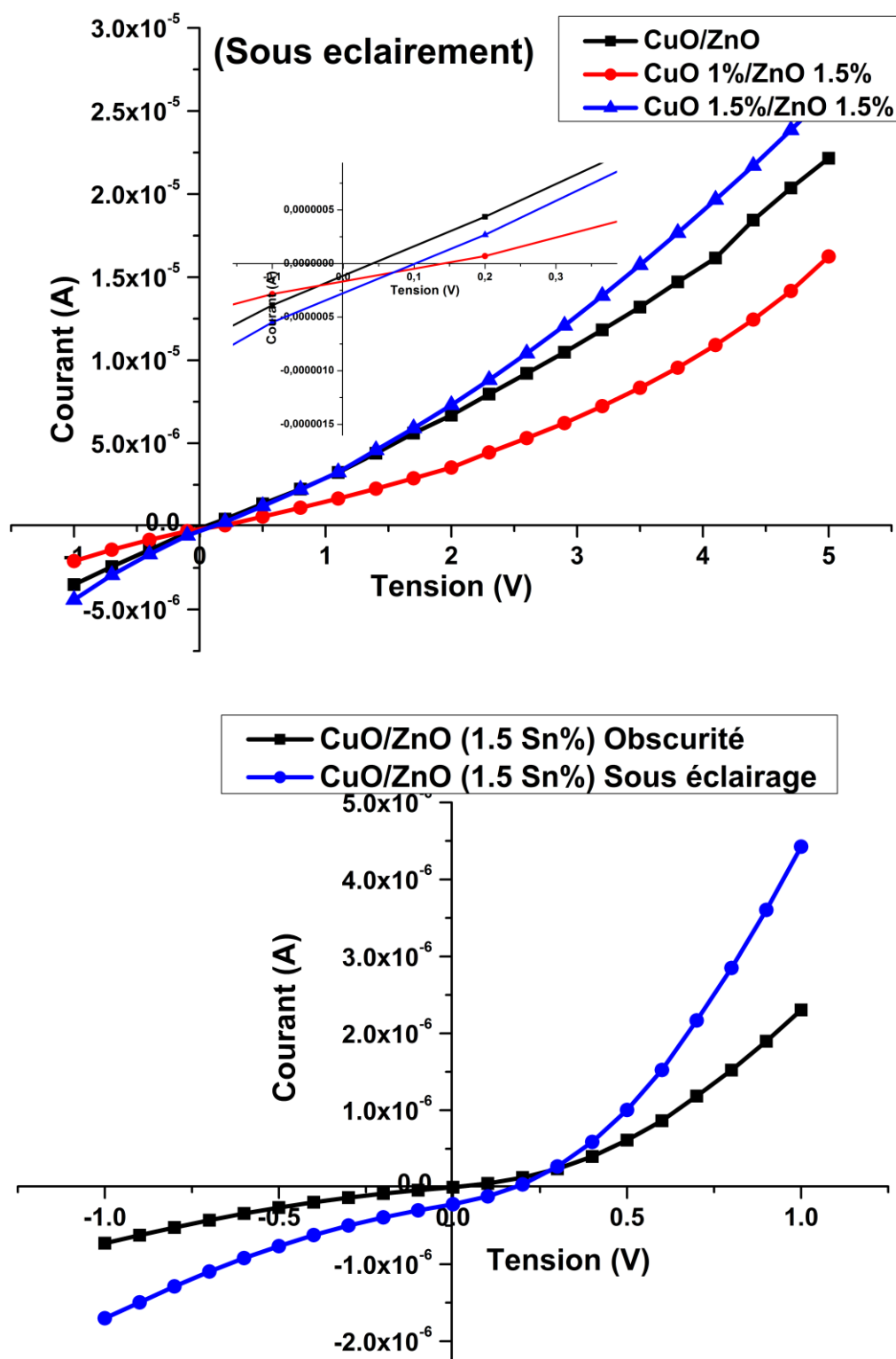


Figure IV. 6 Caractéristiques I-V des cellules solaires à hétérojonction CuO (0-1.5%)/ ZnO (0 et 1,5%Sn). Les caractéristiques I-V ont été mesurées dans l'obscurité et sous illumination.

La **Figure IV. 6** à l'obscurité montre clairement le redressement de courant en fonction de la tension d'alimentation avec une tension de déclenchement de 0.25V pour CuO/ZnO, de 0.85V pour CuO(1%)/ZnO (1.5%) et de 0.39V pour CuO(1.5%)/ZnO (1.5%). Des mesures de Hall, il a été déterminé que la concentration de porteurs de charge de CuO est de $3,234 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [6], alors que ZnO est de type n avec une concentration en porteurs d'environ $1,7710^{16} \text{ cm}^{-3}$. Par conséquent, la jonction «pn» est formée entre le ZnO et le CuO. Il est rassurant de constater que les hétérojonctions CuO / ZnO ainsi fabriquées présentent un comportement rectificateur confirmant la formation d'une jonction. Nous notons des courants de fuites inverse de 45.1nA pour CuO/ZnO et 14nA pour la cellule CuO (1%)/ZnO(1.5%) et 32.6nA pour CuO(1.5%)/ZnO(1.5%).

Pour examiner l'effet de l'éclairement sur le comportement électrique des structures ITO/ZnO (0 et 1.5%)/CuO (0-1.5%) nous avons relevé les caractéristiques I(V) sous un éclairement de 100mw/Cm².

La deuxième figure montre des cellules fabriquées sous illumination. Lorsque on zoom sur cette partie on remarque qu'il y a l'effet de lumière. Avec le Voc de 0.063V pour CuO/ZnO, de 0.189V pour le CuO (1%)/ZnO (1.5%) et 0.121V pour CuO (1.5%)/ZnO (1.5%). Pour les hétérojonctions CuO/ZnO, CuO (1%)/ZnO (1,5%) et CuO (1,5%)/ZnO (1,5%) présentent des courants de fuite inverse $1,29 \cdot 10^{-7} \text{ A}$, $1,68 \cdot 10^{-7} \text{ A}$, $2,82 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ respectivement. On observe l'augmentation du courant de fuite inverse lorsqu'on dope CuO avec un dopage de ZnO fixe.

Alors pour la différence de courants de fuites inverse calculer est de 83.9nA pour CuO/ZnO, de 154nA pour CuO (1%)/ZnO (1.5%) et de 249.4nA pour CuO (1.5%)/ZnO (1.5%)

Alors pour la dernière figure de CuO/ZnO dopé 1,5% on remarque que la courbe est bien redressée avec une tension de déclenchement de 0.267V. Pour la cellule sous illumination on voit clairement le comportement photoélectrique de cette hétérojonction avec le Voc = 0.18V et un courant de fuite inverse $2,2210^{-7} \text{ A}$. Pour la différence du courant de fuite inverse est de 183,6nA. On observe l'augmentation du courant de fuite inverse lorsqu'on dope ZnO.

Des rapports antérieurs sur les jonctions à base d'oxyde ont révélé que les caractéristiques électriques sont sensibles aux défauts d'interface [7]. L'hétérojonction de diode CuO / ZnO fabriquée présente un faible courant de fuite inverse en raison d'un faible niveau de recombinaison de défaut d'interface entre ZnO et CuO.

Cette étude de caractérisation est réellement grossière, comme début de l'étude de nos hétérojonctions. Pour raffiner cette étude, d'autres expériences s'avèrent nécessaires, par exemple la caractérisation électrique par des contacts métalliques en sandwich.

Le rendement global de conversion de puissance a été calculé selon $\eta = V_{oc} \times I_{sc} \times FF / P$ [8], où P est l'intensité de l'éclairage. Les valeurs (V_{oc} , FF, efficacité) de ces cellules solaires sont répertoriées dans le **Tableau IV. 3**.

Donc l'hétérojonction CuO/ZnO (1.5%) présente un rendement plus au moins meilleur que celle des autres structures; ceci est probablement dû au facteur de forme qui est plus grand des autres cellules.

On obtient l'efficacité de conversion de la lumière en énergie électrique, qui reste nettement inférieure à 1%. Il convient de noter que le faible rendement des cellules est dû à la grande résistance de la couche conductrice en ITO et à la faible mobilité de la couche de ZnO.

Tableau IV. 3: Les paramètres des cellules solaires des hétérojonctions de CuO /ZnO (0 et 1,5% Sn)

Echantillons	CuO/ZnO (0%)	CuO/ZnO (1,5%)	CuO (1%)/ZnO (1,5%)	CuO (1,5%)/ZnO (1,5%)
Voc (V)	0,063	0,18	0,189	0,121
FF (%)	12,3	29,4	15,7	19,9
η (%)$\cdot 10^{-6}$	1,99	23,56	9,98	13,64

IV.3.2. Caractérisation des hétérojonctions Cu/CuO/ZnO

IV.3.2.1. Diffraction de rayons X

La **Figure IV. 7** montre les courbes de diffraction des rayons X de l'hétérojonction CuO /ZnO sur la lame de cuivre. Les pics de diffraction (200), (-112) et (311) de CuO sont situés à 38,46 °, à 50,55 ° et à 74,90° [JCPDS 04-007-1375]. Tandis que (002) le pic de diffraction de ZnO à 34,46 °.

Cependant, il existe un faible pic correspondant au plan Cu₂O (200). Ceci est dû à une pénétration de la couche mince de Cu₂O sous le CuO. On sait que le Cu pur aux basses températures de recuit s'oxyde d'abord en phase Cu₂O, puis se transforme en CuO en augmentant encore la

température de recuit. J.T. Chen et al. [9] ont rapporté que l'oxydation du Cu à l'air se produisait dans l'ordre suivant: $\text{Cu} / \text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} / \text{CuO}$.

La transformation de la phase Cu_2O à CuO commence à 300°C avec l'apparition de faibles pics de CuO . En outre, une forte phase dominante de CuO a été observée à 400°C avec de très faibles pics de Cu_2O , qui ont totalement disparu en augmentant encore la température au-dessus de 400°C . La présence de pics de Cu_2O peut être due au fait que la température de recuit est presque plus proche de la température de transformation de CuO . Cette étude montre que la couche de Cu_2O est formée à l'interface entre le substrat de Cu et les nanofils de CuO . L'apparition de pics de (200), (-112), (311) et de (002) ont été attribuée aux CuO monoclinique et ZnO hexagonal respectivement, ce qui confirme l'existence de CuO et de ZnO dans l'hétérojonction CuO / ZnO .

Les valeurs moyennes de la taille des cristallites de CuO et de ZnO sont calculées à partir de l'équation de Debye Sherrer (**Chapitre I**). Les valeurs correspondantes obtenues pour les films de CuO et de ZnO ont été mentionnées dans le **Tableau IV.4**. La taille moyenne des cristallites est plus basse pour l'échantillon non dopé et sa valeur augmente à 121,94 et 47,12 nm pour CuO et ZnO respectivement avec le dopage de ZnO . Cela montre l'effet du dopage sur la structure CuO/ZnO .

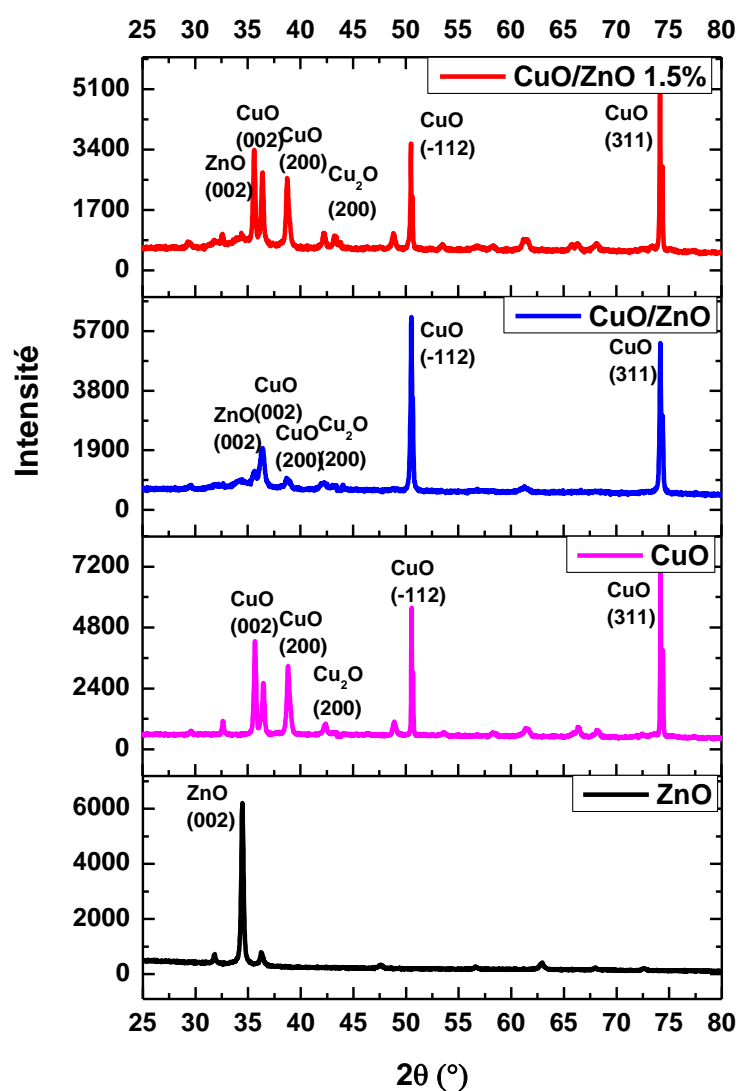


Figure IV. 7: La diffraction de Ray-X de Cu/CuO/ZnO (0 et 1.5%)

Tableau IV.4: Taille des cristallites des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO(0-1,5%)/ZnO (0 et 1,5% Sn)

Echantillons	ZnO	CuO	CuO/ZnO		CuO/ZnO (1.5%)	
			CuO	ZnO	CuO	ZnO
D (nm)	37,51	121,97	73,17	10,55	121,94	47,12

IV.3.2.2. Propriétés Morphologique

La morphologie de surface des échantillons est étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique. Comme le montre les figures IV.8. a) et b) pour les films de Cu/CuO/ZnO et de

Cu/CuO/ZnO (1,5%Sn) respectivement. L'analyse par microscopie à force atomique suggère que le dopage a également un impact sur la morphologie de nos couches déposées par spin coating.

Les films déposés montrent une structure granulaire et homogène pour les deux cas. Tandis que le film pour Cu/CuO/ZnO dopé présente une surface plutôt rugueuse que le film dans l'image (a) ce qui est potentiellement utile pour les applications photovoltaïques (**Tableau IV.5**). Le dopage affecte la morphologie de la structure CuO/ZnO. Les modifications de la structure de la surface peuvent modifier les propriétés optiques de la surface, ce qui peut modifier la réflexion et l'absorption de la lumière [10].

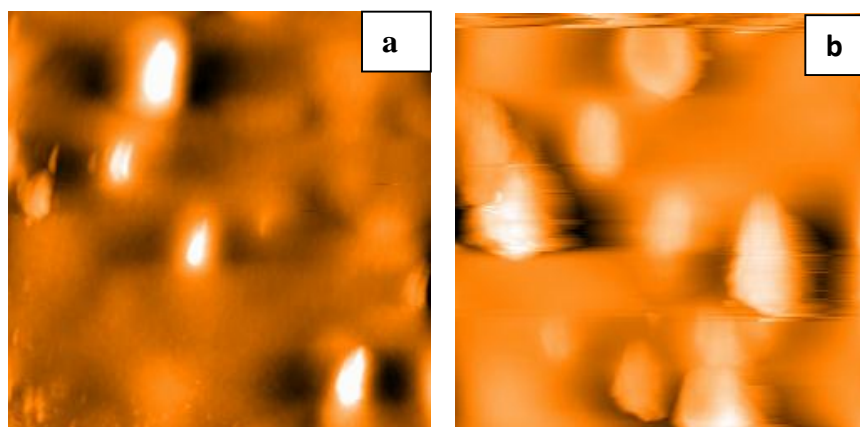


Figure IV. 8: Les images AFM de Cu/CuO/ZnO et de Cu/CuO/ZnO dopé, a) : ZnO (0%.Sn), b) : ZnO (1,5%.Sn).

Tableau IV. 5:RMS des CuO, ZnO et des hétérojonctions de CuO)/ZnO (1,5% Sn)

Echantillons	ZnO	CuO	CuO/ZnO	CuO/ZnO (1.5%)
RMS (nm)	10,42	91,88	19,83	384,95

IV.3.2.3. Propriétés électriques

Les performances des cellules solaires qui convertissent l'énergie photonique incidente en énergie électrique peuvent être analysées de manière quantitative en mesurant les caractéristiques courant-tension (I-V) sous éclairage.

La technique de spin coating a été utilisée pour déposer du ZnO sur une moitié du film de CuO développé sur un substrat de Cu, suivie d'un dépôt de points d'argent pour la prise de contacts électriques sur les deux moitiés d'échantillons.

Pour caractériser le comportement de redressement des hétérojonctions, une caractéristique courant-tension (I-V) a été mesurée à la température ambiante dans l'obscurité (**Figure IV. 9**). Cette figure montre clairement le redressement de courant en fonction de la tension d'alimentation avec une tension de déclenchement de 0.13V pour Cu/CuO/ZnO et de 0.26V pour Cu/CuO/ZnO (1.5%). Aussi, nous notons des courants de fuites de 0.368mA pour Cu/CuO/ZnO et 0.223mA pour la cellule Cu/CuO/ZnO (1.5%).

Pour examiner l'effet de l'éclairement sur le comportement électrique des structures Cu/CuO/ZnO et Cu/CuO/ZnO (1.5%) nous avons relevé les caractéristiques I(V) sous un éclairement de 100mw/cm².

La figure sous éclairement montre clairement le comportement photoélectrique des hétérojonction de Cu/CuO/ZnO (0 et 1.5%) avec le Voc de 0.186V pour Cu/CuO/ZnO et de 0.288V pour la Cu/CuO/ZnO (1.5%). Alors pour La différence de courants de fuites inverse calculer est de 0.419mA pour Cu/CuO/ZnO et de 0.477mA pour Cu/CuO/ZnO (1.5%).

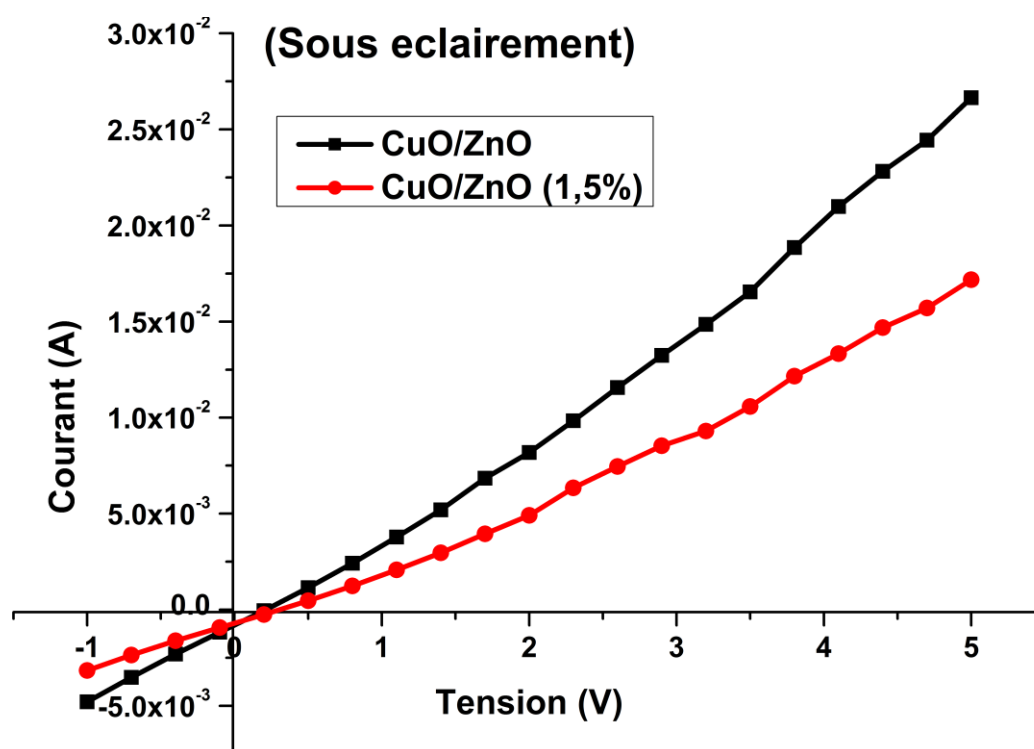
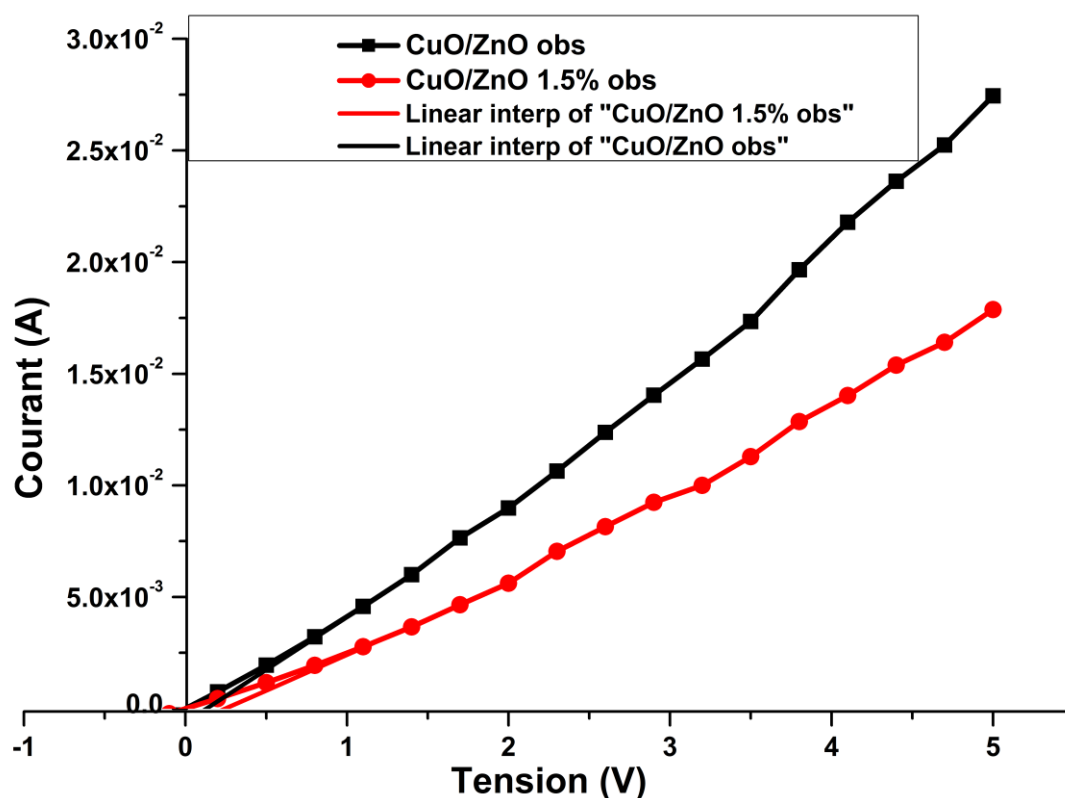


Figure IV. 9: Les caractéristiques I-V des cellules solaires Cu/CuO/ZnO (0% et 1,5%) dans l'obscurité et sous illumination

Le rendement global de conversion de puissance η est le produit d' I_{sc} , V_{oc} et du facteur de forme (FF). En multipliant par 100% et en le divisant par l'intensité de la lumière incidente.

Les caractéristiques I-V sous illumination montrent que la cellule CuO/ZnO a un faible V_{oc} (0,186 V), un faible facteur de forme (FF) (27%) qui a été calculé selon $FF = I_m V_m / I_{sc} V_{oc}$ [8], où I_m et V_m sont respectivement le courant et la tension au point de puissance maximum de la courbe I – V, en conséquence, le rendement est médiocre (inférieur à 0,09%).

Les paramètres photovoltaïques tels que la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η) des dispositifs fabriqués sont résumés dans le **Tableau IV.6**.

Tableau IV. 6: Les paramètres des cellules solaires des hétérojonctions de CuO/ZnO (0 et 1,5% Sn)

Samples	Cu/Cu ₂ O/CuO/ZnO (0%)	Cu/Cu ₂ O/CuO/ZnO (1,5%)
Voc (V)	0,186	0,288
I _{cs} (A)	$7,87.10^{-4}$	$7,009.10^{-4}$
FF (%)	0,27	0,26
η (%)	0,081	0,106

Les performances ont été améliorées avec le dopage, correspondant à l'amélioration des qualités de film décrites ci-dessus. Donc l'hétérojonction Cu/CuO/ZnO (1,5%) présente un rendement plus au moins meilleur que celle de la structure Cu/CuO/ZnO; ceci est probablement dû au dopage de la couche active de ZnO.

Les valeurs V_{oc} , FF et η ont été augmentées jusqu'à 0,288 V, 26% et 0,106%, respectivement. L'efficacité trouvée est inférieure à la cellule solaire rapportée par Ian Y.Y. Bu et al [11] et meilleurs que les cellules solaires rapportées par Sajad Hussain [12] et par H. Kidowaki et al [13] par la même technique.

IV.4. Conclusion

Les hétérojonctions p-n ont été fabriquées en déposant la couche de p-CuO (0-1,5%) sur la couche de n-ZnO (0 et 1,5%Sn)/ITO et en déposant la couche n-ZnO (0 et 1,5%) sur la couche CuO préparé par l'oxydation thermique de la lame de cuivre. Leurs propriétés morphologique,

optique ont été étudiées ainsi que leurs performances photovoltaïques ont été étudiées sous une lumière blanche de $0,1\text{W/cm}^2$, l'hétérojonction CuO /ZnO (1,5%)/ITO montre une tension de circuit ouvert de 0,18V et un facteur de remplissage plus grand de 29,4%. Le rendement global est $23,56.10^{-6}\%$.

Alors pour l'hétérojonction de ZnO dopé Sn déposé sur CuO obtenu par l'oxydation thermique de cuivre possède un grand rendement qu'est de l'ordre de 0,106% qu'est supérieur au rendement trouvé pour la cellule CuO/ZnO/ITO, puisque le cuivre est un métal plus conducteur que l'ITO. Ces résultats montrent que les hétérojonctions peuvent être utiles pour les composantes photovoltaïques durables et non toxiques.

Références

- [1] E. O. Omayio, P. M. Karimi, W. K. Njoroge, F. K. Mugwanga. Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO: Sn Solar cell, *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2 No. 1, 25-28 (2013).
- [2] Taraka Prabhu Yendrapati Taraka, Amit Gautam, Suman Lata Jain, Sreedhar Bojja, Ujjwal Pal, Controlled addition of Cu/Zn in hierarchical CuO/ZnO p-n heterojunction photocatalyst for high photoreduction of CO₂ to MeOH *Journal of CO₂ Utilization* 31 (2019) 207-214
- [3] Ľubomír Scholtz, Libor Ladányi, Jarmila Mullerova, Influence of Surface Roughness on Optical Characteristics of Multilayer Solar Cells, *Advances in Electrical and Electronic Engineering* 12(6) 2015
- [4] Ian Yi-yu Bu Sian Chen. Fully-solution processed ZnO nanowires/cupric heterojunction for low-cost photovoltaic applications, *Optik*, 130 (2017), 427-432
- [5] Ian Y.Y. Bu, Novel all solution processed heterojunction using p-type cupric oxide and n-type zinc oxide nanowires for solar cell applications, *Ceramics International* 39(2013)8073–8078
- [6] Ian Y.Y. Bu, Novel all solution processed heterojunction using p-type cupric oxide and n-type zinc oxide nanowires for solar cell applications, *Ceramics International* 39(2013)8073–8078
- [7] M.Izaki, T. Shinagawa, K.-T.Mizuno, Y. Ida, M.Inaba, A.Tasaka, Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO, heterojunction diode for photo-voltaic device, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40(11) (2007) 3326.
- [8] Mert Gürtürk, Hüseyin Benli, Neslihan Koçdemir Ertürk, Effects of different parameters on energy–Exergy and power conversion efficiency of PV modules, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 92 (2018) 426–439.
- [9] J.T. Chena, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan, P.X. Yan. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route, *Journal of Alloys and Compounds*, 454, (2008) 268–273
- [10] Çağrı Ural, İbrahim Duran, Betül Evmek, İdris Kavut, Seda Cengiz and Emir Yuzbasioglu, Light transmittance and surface roughness of a feldspathic ceramic CAD-CAM material as a function of different surface treatments, *BMC Oral Health* (2017) 17:16

- [11] Ian Y.Y. Bu. Novel all solution processed heterojunction using p-type cupric oxide and n-type zinc oxide nanowires for solar cell applications, *Ceramics International* 39(2013)8073–8078
- [12] Sajad Hussain, Chuanbao Cao, Ghulam Nabi Waheed, S. Khan Muhammad Tahir Muhammad, Tanveer Imran Aslam, Optical and electrical characterization of ZnO/CuO heterojunction solar cells. *Optik*, 130 (2017), 372-377
- [13] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells, *Journal of Physics: Conference Series* 352 (2012) 01202.

Conclusion générale

Cette thèse, menée exclusivement au Laboratoire Génie Industriel et financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, avait pour but principal la préparation et l'étude de couches minces d'oxydes absorbants de lumière par deux techniques faciles à savoir le recuit à l'air et le spin coating. Cette dernière méthode est simple, peu onéreuse et généralement transférable aux dépôts de couches minces de plus grandes dimensions pour permettre une utilisation industrielle. Elle nécessite, au préalable, la préparation de sols stables à base de précurseurs moléculaires ou de nanoparticules mises en solution. Les oxydes absorbants choisis pour ce travail étant des semi-conducteurs à base de Cuivre et/ou Zinc, étudiés récemment par les chercheurs de notre laboratoire sous la forme de céramiques massives pour des applications de thermistances, essentiellement.

Dans un premier temps, nous avons présenté quelque définition d'oxyde métallique et les propriétés générales du CuO et ZnO ainsi que les propriétés cristallographiques, électriques et optiques.

Nous avons touché de même à l'intérêt de l'utilisation de CuO et ZnO dans de nombreux domaines d'applications. De plus, en se basant sur l'ensemble des travaux cités précédemment, on peut conclure que CuO et ZnO sont des matériaux pour lesquels la mise en œuvre semble assez aisée et dont les caractéristiques correspondent à celles recherchées pour les applications photovoltaïques. Ainsi nous avons étudié l'état de l'art sur le dopage de CuO et de ZnO pour nous amener à l'objectif de ce travail et nous y introduire.

Dans la perspective de développer une thématique forte axée sur les cellules photovoltaïques uniquement constituées d'oxydes en couches minces, nous nous sommes également intéressés aux hétérostructures. Ainsi, dans un premier temps, une maîtrise totale des divers paramètres pouvant influencés, la préparation des oxydes et de leurs synthèses, a été menée.

La meilleure compréhension de l'influence des paramètres expérimentaux a été l'objet dans ce travail, des films minces d'oxyde de cuivre (CuO) ont été déposés sur un substrat de verre par sol-gel associé à une technique de revêtement par centrifugation, suivi d'un recuit à diverses températures comprises entre 300 ° C et 600 ° C. Les résultats montrent que la morphologie la rugosité de surface, la taille des cristallites peuvent être améliorées par le recuit thermique des films et présentent des valeurs optimale pour une température de 500°C. En tant que matériau à bande interdite moyenne à étroite, les films de CuO ne doivent pas être recuits à des températures plus élevées. De même, des films minces de CuO dopés Sn ont été synthétisés par la méthode sol-gel associée au revêtement par centrifugation. Le dopage influence fortement

les propriétés du CuO. Les analyses par diffraction des rayons X montrent que la phase cristalline du CuO formée est pure. La variation de la concentration en Sn affecte les propriétés du CuO telles que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Le film mince de CuO avec 1,5% de Sn sur le substrat de verre présente une faible rugosité et une conductivité électrique élevée.

Une étude similaire effectuée sur l'oxyde de zinc nous a permis de conclure que, l'ajout de Sn dans le réseau ZnO, joue de la même manière un rôle très important dans l'évolution structurale, morphologique, optique et électrique dans cet oxyde. Selon les courbes de DRX, on peut voir que l'intensité du pic augmente avec le nombre de couches. La taille des cristallites augmente de 28,6646 à 40,6053 nm au fur et à mesure que la teneur en Sn augmente. Les images obtenues par la microscopie à Force Atomique (AFM), révèlent aussi que la teneur en Sn affecte la rugosité de surface des films minces TZO. Les propriétés électriques montrent une valeur de conductivité élevée pour les films minces de ZnO à 1,5%.Sn et la valeur est de l'ordre de $0,00794 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Une fois les protocoles de préparation et de caractérisations, qui sont des passages obligés, nous avons attaqué la fabrication des hétérojonctions p-n en déposant la couche de p-CuO (0-1,5%) sur la couche de n-ZnO (0 et 1,5%Sn)/ITO et en déposant la couche n-ZnO (0 et 1,5%) sur la couche CuO préparée par l'oxydation thermique de la lame de cuivre. Leurs propriétés morphologique, optique ont été étudiées ainsi que leurs performances photovoltaïques sous une lumière blanche de $0,1 \text{ W/cm}^2$, l'hétérojonction CuO /ZnO (1,5%)/ITO montre une tension de circuit ouvert de 0,18V et un facteur de remplissage plus grand de 29,4%. Le rendement global est $23,56 \cdot 10^{-6}\%$. Alors que, pour l'hétérojonction de ZnO dopé Sn déposé sur CuO obtenu par l'oxydation thermique de cuivre possède un grand rendement qu'est de l'ordre de 0,106% qu'est supérieur au rendement trouvé pour la cellule CuO/ZnO/ITO, puisque le cuivre est un métal plus conducteur que l'ITO. Les performances électriques de ces hétérojonctions sont certes très faibles mais ces résultats sont d'une importance primordiale et montrent que ce type hétérojonction après optimisation, peut être utile et un début pour la fabrication des cellules photovoltaïques, durables et non toxiques.

Sur la base de ce travail, nous pouvons améliorer la faible valeur de rendement des cellules solaires à base de CuO et ZnO par de futurs travaux :

- Améliorer la qualité des contacts Ag/CuO et Ag/ITO.
- Penser de faire le co-dopage avec les éléments Sn, Al et Mg.

- Prendre le deuxième contact directement sur le ZnO au lieu de l'ITO, au niveau de la structure.