

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires
Discipline : Sciences Physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Energies Renouvelables

Présentée et soutenue par :

ABSIKE Hanan

***Etude théorique et expérimentale des propriétés électroniques,
optiques et thermoélectriques d'oxyde de cuivre CuO***

JURY

Pr. Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV	Président
Pr. Saïd BENMOKHTAR	PES, Faculté des Sciences Ben M'sik, UHII	Examinateur
Pr. Mohammed BENAÏSSA	PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV	Examinateur
Pr. Lahoucine BAHMAD	PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV	Examinateur

Directeur de Thèse :

Pr. Hamid EZ-ZAHRAOUY PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV

Co-directeur de thèse

Pr. Bouchaib HARTITI PES, Faculté des Sciences et Technique Mohammadia, UHII

Rapporteurs :

Pr. Saïd BENMOKHTAR	PES, Faculté des Sciences Ben M'sik, UHII
Pr. Mohammed BENAÏSSA	PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV
Pr. Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Faculté des Sciences de Rabat, UMV

Invité :

Dr. Hicham LABRIM Docteur/Chargé de recherche chez CNESTEN, Rabat.

Année Universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Handwritten signature or text in a cursive script, likely in Arabic or Persian, positioned below the main title.

Dédicace



A mes très chers parents,

A mes très chers frères

Hassan, Mustapha et Idriss

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont chers,

Je dédie ce travail.



Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Ce travail a été réalisée au sein du Laboratoire de Matière Condensé et Sciences Interdisciplinaire (LAMCSCI), de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V-Rabat sous la direction de Monsieur le Professeur d'Enseignement Supérieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, en collaboration avec le Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires de Rabat (CNESTEN), au nom du Docteur **LABRIM Hicham** dans le cadre de Co-encadrement , sous une co-direction du Monsieur **Bouchaib HARTITI** , Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences et Technique Mohammadia (FST).

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'Enseignement Supérieur, directeur du laboratoire de Matière Condensé et Sciences Interdisciplinaire (LAMCSCI), et Chef de département de Physique à la Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V-Rabat, pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir permis de la réaliser dans les meilleures conditions. Je tiens particulièrement à le remercier de la liberté d'action qu'il m'a donnée à chaque étape de cette thèse. J'espère avoir été digne de la confiance qu'il m'ait accordée et que ce travail est finalement à la hauteur de ses espérances. Quoi qu'il en soit, j'ai beaucoup appris à ses côtés.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Monsieur **Hicham LABRIM**, Docteur chargé de recherche au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires à Rabat (CNESTEN), qui fut pour moi un Co-encadrant attentif, généreux et disponible malgré ses nombreuses charges. Je lui exprime ma plus sincère et profonde gratitude pour l'attention, la patience et la disponibilité sans limite dont il a fait preuve à mon égard. Il est clair que son soutien et ses encouragements répétés m'ont permis d'avancer avec plus de sérénité et d'assurance et m'ont conduit, sans aucun doute, à l'aboutissement de ce manuscrit. Et même si ces quelques lignes sont insuffisantes pour exprimer toute ma reconnaissance,

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur **Bouchaib HARTITI**, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences et Technique Mohammadia (FST), Université Hassan II, Casablanca, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire MAC & PM, Equipe EANEDP & PMAER. Il m'a tout d'abord permis d'intégrer son équipe de recherche en me proposant un sujet très intéressant, une vision claire sur ma recherche et n'hésitait pas à présenter ses conseils et ses orientations qui témoignent de sa compétence et de

sa rigueur scientifique pour la confiance qu'il m'a accordée, de m'avoir aidé à résoudre les problèmes techniques liés à la partie expérimentale afin d'améliorer la qualité de mon travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V-Rabat, et membre résidents de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques Rabat, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Mohammed BENAÏSSA, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V-Rabat, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Said BENMOKHTAR, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences Ben M'sik Université Hassan II, Casablanca, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Lahoucine BAHMAD, Professeur d'Enseignement Supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V-Rabat, qui a bien voulu juger ce travail en acceptant de faire partie de mon jury.

Je souhaite remercier tous les membres de mon laboratoire « LAMCSCI » particulièrement : LAMOURI Rachida, ATTOU Loubaba, ALI OU ALLA Layla, KAHLAOUI Sarah, BAAALLA Nora, BENZIDI Hind, AZOUZI wafaa, KERRAMI Zineb, HAJJI Khalil...

Un grand MERCI à tous mes amis et mes collègues qui m'ont soutenue depuis ma Première année à la Faculté des Sciences.

Un grand MERCI à ma collègue du lycée *OUALI Aysha*,

Enfin, Je remercie enfin ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

ASSIKE SANAN

RESUME

L'oxyde de cuivre (CuO) en tant qu'oxyde métallique semi-conducteur de type p, a été exploité théoriquement par étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques et expérimentalement par élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre préparées par la technique spin coating. Il a été un sujet brûlant à travers de nombreuses études de recherches, considéré comme l'un des matériaux futurs et prometteurs en raison de sa simplicité de préparation, abondance dans la nature, à faible coût et non toxique, ses propriétés encourageantes dans diverses applications comme des dispositifs optoélectroniques utilisés dans les technologies de modules photovoltaïques pour la fabrication de cellules solaires.

Cette thèse présente un intérêt scientifique et envisage une étude théorique et expérimentale à fin d'approuver le mécanisme responsable pour l'amélioration des propriétés électroniques et optiques d'oxyde de cuivre.

La première partie de cette thèse porte sur la modélisation des propriétés structurales, électroniques, et optiques d'oxyde de cuivre, pure et dopée par l'Argent. Les calculs sont basés sur la méthode ab-initio (la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation TB-mBJ implémenté dans le code WIEN2K. Par conséquent, par une combinaison réalisée entre la théorie des transports de Boltzmann et les propriétés structurales, électroniques d'oxyde de cuivre, afin d'étudier les propriétés thermoélectriques sous l'effet des contraintes.

Dans la deuxième partie, l'oxyde de cuivre CuO en tant qu'un absorbeur été élaboré avec succès en couches minces pour l'application photovoltaïque sur des substrats en utilisant la technique de spin coating en raison de sa simplicité, efficacité et peu coûteuse. Nous commencerons d'abord par l'élaboration de ces couches en étudiant l'effet de la vitesse de rotation de spin coating sur les propriétés physiques des films minces de CuO, ensuite nous entamerons la méthode de Taguchi, qui fait partie des plans d'expérience afin d'optimiser les paramètres de dépôts des films préparés. Les propriétés structurales, morphologique, optiques et électriques ont été étudié en utilisant les caractérisations de la diffraction des rayons X (DRX), le MEB, la spectroscopie UV. Vis et les mesures de la résistance carrée.

Mots clés : CuO, DFT, band gap, contrainte, Structure de la bande, propriétés optiques, spin coating, Taguchi.

ABSTRACT

Copper oxide (CuO) as p-type semiconducting metal oxides has been theoretically exploited by ab initio study of the structural, electronic, optical and thermoelectric properties and experimentally elaborated using spin coating method, then characterized by structural, optical and electrical techniques, it has been an interest of a hot topic through many progress studies, considered as one of the future and promising materials due because of their simplicity of preparation, their abundance in nature, due to its simplicity of preparation, abundance in nature, low cost , nontoxic, and its encouraging properties in various applications such as optoelectronic devices used in photovoltaic module technologies in order to manufacture of solar cells.

This thesis presents a scientific interest and envisages a theoretical and experimental study in order to approve the mechanism responsible for improving the electronic and optical properties of copper oxide.

The first part of this thesis deals with the modeling of structural, electronic, and optical properties of copper oxide, pure and doped with silver. The calculations are based on the ab-initio method (the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW)) as part of the density functional (DFT) using the TB-mBJ approximations implemented in the WIEN2K code. Therefore, by a combination between the Boltzmann transport theory and the structural properties, electronic copper oxide, we studied the effect of strain on the thermoelectric properties of CuO compound.

In the second part, Copper Oxide CuO as an absorber for photovoltaic applications have been successfully developed on glass substrates using the spin coating technique due to its simplicity, its efficient and inexpensive technique. We will start by studying the effect of spin speed on the physical properties of CuO thin films. Afterwards, we will investigate the Taguchi method, which is part of the experimental plans in order to optimize the deposition parameters of the prepared thin films. Structural, optical, and electrical properties has been investigated using X-ray diffraction (XRD), MEB characterizations, ultraviolet visible spectroscopy, and square resistance measurements.

Keywords: CuO, DFT, Band Gap, strain, Band structure, optical properties, spin coating; Taguchi.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	I
REMERCIEMENTS	II
RESUME.....	IV
ABSTRACT	V
LISTE DES MATIERES	VI
LISTE DES ABREVEATIONS	XII
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX	XIX

Chapitre I : Généralités et définitions

I.1 Introduction général	1
I.2 Le principe de la conversion photovoltaïque	5
I.2.1 L'absorption de la lumière dans le matériau	6
I.2.2 Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques	7
I.2.3 La collecte des charges	9
I.2.4 La diffusion et les recombinaisons des porteurs	10
I.3 Les technologies de cellules solaires photovoltaïques.....	11
I.3.1 Les principales technologies solaires photovoltaïques	12
I.3.2 Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin	12
I.3.3 Les cellules photovoltaïques en couches minces	12
I.3.4 Les cellules photovoltaïques de troisième génération	13
I.4 Conclusion du chapitre	14

Chapitre II : Matériau et méthodes

II.1 Introduction	16
II.2 Généralités sur l'oxyde de cuivre CuO.....	16
II.2.1 L'oxyde de cuivre	16
II.2.2 Propriétés structurales du CuO	17
II.2.3 Propriétés électriques du CuO	18
II.2.4 Structure électronique de bande	19
II.2.5 Propriétés optiques du CuO	20
II.2.6 Applications d'oxyde de cuivre	21
II.2.6.1 Application en cellules solaires photovoltaïques.....	21

II.2.6.2 Application aux capteurs de gaz	22
II.2.6.3 Application en catalyse.....	25
II.2.6.4 Application dans les Li-ion batteries	25
II.2.6.5 Autres applications	26
II.3 Méthode de calcul : Méthodes de calculs ab – initio.....	26
II.3.1 Introduction	26
II.3.2 Equation de Schrödinger.....	27
II.3.3 Approximation de Born – Oppenheimer	28
II.3.4 Approximation de Hartree– Fock	30
II.3.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	30
II.3.5.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	30
II.3.5.2 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	30
II.3.5.3 Les équation de Kohn et Sham	31
II.3.5.4 Fonctionnelle d’échange-corrélation	32
II.3.5.4.1 Approximation de la densité locale LDA	32
II.3.5.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA	34
II.3.6 Résolution des équations de Kohn-Sham	34
II.3.6.1 Le concept de la méthode FP-LAPW	35
II.3.6.2 La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)	37
II.3.7 Approches Correctifs	38
II.3.7.1 Origines et formalisme de la méthode LDA+U	39
II.3.7.2 Le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	41
II.3.8 Code de calcul	42
II.3.8.1 Le code Wien2K	44
II.3.9 Modélisation des matériaux thermoélectriques	45
II.3.9.1 Fondement de la théorie semi-classique de transport	45
II.3.9.2 Les coefficients de transport	46
II.4 Méthodes expérimentales	48
II.4.1 Introduction	48
II.4.2 Elaboration de films minces absorbants d’oxyde de cuivre par spin–coating.....	48
II.4.2.1 Les couches minces	48
II.4.2.2 Préparation des couches minces	49
II.4.2.3 Techniques de dépôt des couches minces	49

II.4.2.3.1 Dépôt physiques en phase vapeur	50
II.4.2.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur	50
II.4.2.4 La méthode Sol gel	51
II.4.2.5 Élaboration des couches minces par <i>Spin Coating</i>	53
II.4.2.5.1 Principe du procédé de <i>Spin-Coating</i>	53
II.4.2.5.2 Étapes du procédé de <i>Spin Coating</i>	54
II.4.2.5.3 Paramètres influençant le procédé de <i>Spin-Coating</i>	55
II.4.2.6 Préparation des substrats	56
II.4.2.6.1 Le nettoyage des substrats	56
II.4.2.7 Traitement thermique des couches minces	56
II.4.2.7.1 Le séchage des couches minces	58
II.4.2.7.2 Le recuit des couches minces	57
II.4.3 Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	57
II.4.3.1 Diffraction des rayons X	57
II.4.3.1.1 Principe d'analyse	58
II.4.3.1.2 Extraction des informations	59
II.4.3.1.2.1 Identification des phases	59
II.4.3.1.2.2 Estimation du paramètre de maille	59
II.4.3.1.2.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites : Méthode de Scherrer	60
II.4.3.1.2.4 Le coefficient de texturation	61
II.4.3.2 Caractérisation optique (UV-visible)	61
II.4.3.2.1 Principe de la spectrophotométrie	61
II.4.3.2.2 Mesure des propriétés optiques	62
II.4.3.2.3 Détermination du gap optique	62
II.4.3.3 La microscopie électronique à balayage.....	63
II.4.3.4 Mesures électriques	63
II.4.4 Méthodologie des plans d'expériences « méthode de Taguchi »	64
II.4.4.1 Généralité sur les plans d'expériences	65

II.4.4.2 Définition d'un plan d'expériences	65
II.4.4.3 Approche Taguchi des plans d'expériences	67
II.4.4.4 Terminologie	67
II.4.4.4.1 Définition de l'objectif et la réponse	68
II.4.4.4.2 Identification des facteurs et leurs niveaux	68
II.4.4.4.3 Interactions	68
II.4.4.4.4 Choix de la table orthogonale	68
II.4.4.4.5 Réalisation des expériences	69
II.4.4.5 Déroulement des essais.....	69
II.4.4.6 Technique d'analyse statistiques du PE.....	70
II.4.4.6.1 Moyenne des essais	70
II.4.4.6.2 Ratio Signal/Bruit (S/N)	70
II.4.4.7 Avantage de la méthode de Taguchi.....	72
II.3.5 Conclusion du chapitre	72

Chapitre III : Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du CuO

III.1 Introduction	74
III.2 Etude de l'oxyde de cuivre.....	75
III.2.1 Détails du calcul	75
III.2.2 Propriétés structurales	76
III.2.3 Propriétés électroniques	77
III.2.3.1 La structure de bande	77
III.2.3.2 La densité des états.....	79
III.2.4 Les propriétés optiques.....	80
III.2.4.1 La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$	80
III.2.4.2 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	82
III.2.4.3 La conductivité optique $\sigma(\omega)$	83
III.2.4.4 L'indice de réfraction $n(\omega)$	84
III.2.4.5 La réflectivité $R(\omega)$	85
III.3 Etude du semi-conducteur CuO dopé par l'Argent ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$).....	86
III.3.1 Détails du calcul	86

III.3.2 Propriétés électroniques	87
III.3.2.1 Structures des bandes	87
III.3.2.2 La variation d'énergie du gap optique.....	89
III.3.2.3 Les densités d'états.....	89
III.3.2.4 Densité de charge	90
III.3.3 Propriétés optiques	91
III.3.3.1 La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$	91
III.3.3.2 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	93
III.3.3.3 La conductivité optique $\sigma(\omega)$	94
III.3.3.4 L'indice de réfraction $n(\omega)$	95
III.3.3.5 La réflectivité $R(\omega)$	95
III.4 Effet des contraintes sur les propriétés thermoélectriques du CuO.....	96
III.4.1 Détails du calcul	96
III.4.1 Propriétés thermoélectriques	97
III.4.1.1 Coefficient de Seebeck.....	97
III.4.1.2 Conductivité électrique	98
III.4.1.3 Conductivité thermique	99
III.4.1.4 Figure de mérite	100
III.5 Conclusion du chapitre	101
 <u>Chapitre IV : Élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre CuO</u>	
IV.1 Introduction.....	104
IV.2 Élaboration des couches minces de CuO par <i>Spin coating</i>	106
IV.2.1 Conditions expérimentales	105
IV.2.1.1 Préparation des substrats	105
IV.2.1.2 Préparation des solutions	105
IV.2.1.3 Dépôt des couches minces	106
IV.2.1.4 Séchage des couches minces.....	107
IV.2.1.5 Recuit des couches minces	107
IV.3 Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre	107
IV.3.1 Caractérisation structurale.....	107
IV.3.1.1 La diffraction des DRX.....	107
IV.3.1.2 La taille des grains	109

IV.3.2 Caractérisation morphologique	110
IV.3.3 Caractérisation optique	110
IV.3.3.1 Le spectre d'absorbance et de transmittance.....	110
IV.3.3.2 Le gap optique.....	112
IV.3.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.....	113
IV.3.4 Caractérisation électrique.....	114
IV.4 Conclusion du chapitre.....	114
<u>Chapitre V</u> : Élaboration de couches minces d'oxyde de cuivre CuO par la méthode Taguchi des plans d'expériences	
V.1 Introduction	116
V.2 Objectifs spécifiques de l'étude	116
V.3 Méthodologie.....	116
V.3.1 Session de la réflexion et formalisme de l'objectif	116
V.3.2 Choix de la réponse	116
V.3.3 Choix des facteurs et leurs niveaux	117
V.3.4 Choix de la table orthogonale de Taguchi.....	117
V.4 Procédure expérimentale	118
V.5 Résultats et discussions	119
V.5.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	119
V.5.2 Analyse Morphologique	120
V.5.3 Analyse de spectre d'absorbance	121
V.5.3.1 Détermination de l'énergie de gap	122
V.6 Analyses statistiques	123
V.6.1 Analyse par la ration signal/bruit (S/B).....	124
V.6.2 Analyse de la moyenne	124
V.6.3 Détermination des condition optimale	126
V.7 Conclusion du chapitre	125
CONCLUSION GENERALE.....	126
REFERENCES.	129

LISTE DES ABREVEATIONS

- Ab-initio** : Calcul du premier principe.
AQMS : Système de mesure de la qualité de l'air.
APW : Méthode des ondes planes augmentées.
ASTM: American Society for Testing and Materials.
BC : Bande de conduction.
BV : Bande de valence.
B₀: Module de compression à l'équilibre
Ĥ₀ : Dérivée première du module de compression à l'équilibre par rapport à la pression.
CuO : Oxyde de cuivre.
Cu₂O : Oxyde cuivreux.
CVD : Chemical Vapor Deposition.
C : Concentration.
CNESTEN : Centre National de l'énergie des sciences et des techniques nucléaires.
CBM : Minimum de la bande de valence.
cm : Centimètre.
c : Célérité de la lumière.
°C : Degré Celsius.
DRX : Diffraction des rayons X.
D_{n,p}: Coefficient de diffusion des porteurs, électrons ou trous.
Dc : Courant continu.
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité.
DOS : Densité électronique d'état.
D : Taille moyenne des cristallites en (Å),
d : Epaisseur de la couche.
ddl : Degrés de liberté.
d_{hkl} : Distance inter – réticulaire.
E : Energie totale.
E_g : Energie de bande gap.
EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.
E₀ : Energie de la maille à l'équilibre.
E_f : Energie de Fermi.
e : Charge de l'électron.
eV : Electron volt.
E_{xc}[ρ(⃗r)] : Energie d'échange-corrélation.
E_H[ρ(⃗r)] : Energie classique de Hartree d'interaction électrons-électrons.
ε_{xc}[ρ(⃗r)]: Energie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons.
ε(ω) : Fonction diélectrique complexe.
ε₁ (ω): Partie réel de la fonction diélectrique.
ε₂ (ω): Partie imaginaire de la fonction diélectrique.
FP LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves en anglais.
FF : Facteur de forme.
FP : Full Potential.
f(k) : Fonction de distribution de Fermi-Dirac.
GGA : Approximation du gradient généralisé.
g : Gramme.
H : Hamiltonien total du système.
H_e : Hamiltonien électronique.
HSE : Screened Hybrid Functional.

HNO₃ : Acide nitrique.
h : Constante de Plank.
I : Intensité lumineuse transmise.
I(hkl) : Intensité de la raie (hkl).
I₀(hkl) : Intensité de référence de la raie (hkl).
I₀ : Intensité de la lumière incidente.
I_{ph} : Photo-courant.
J : Joule.
J_Q : Densité de courant de chaleur produite par les électrons.
κ : Vecteur d'onde.
K : Degré kelvin.
k : Conductivité thermique.
k : Constante de Boltzmann.
K(ω) : Coefficient d'extinction.
L_d : Longueur de diffusion des porteurs de charge.
LDA : Approximation de la densité locale.
LSDA : Approximation de la densité de spin locale.
LMTO : Orbitales linéarisées Muffin Tin.
mol : Mole.
mAh : Milliampère.
M_k : Masse du noyau.
m : Masse de l'électron.
MEB : Microscopie électronique à balayage.
M : Masse molaire.
MEA : Monoethanolamine.
n : Indice de réfraction.
N : Nombre de pics considérés.
PV : Photovoltaïques.
PEO : Potentiel effectif optimisé.
q : Charge électronique.
RMT : Rayons des sphères atomiques de type muffin-tin.
R_{kl} : Distance entre les centres des noyaux k et l
R_k : Position fixe des noyaux.
r_{ij} : Distance entre l'électron i et l'électron j.
R : Réflectance.
s : Second.
S : Coefficient de Seebeck.
S/B : Ratio signal sur bruit.
T : Température.
TiO₂ : Dioxyde de titane.
T_e : Energie cinétique des électrons.
t_σ(r) : Densité de l'énergie cinétique.
TB-mBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié.
Tc(hkl) : Coefficient de texture de la raie (hkl).
T : Transmittance.
T_N : Energie cinétique des noyaux.
T_{KS} : Energie cinétique de kohn-Sham.
μ : la mobilité.
μ_{n,p} : Mobilité des porteurs, électrons ou trous.
μm : Micromètre.

U_i : Energie potentielle de l'électron (i).
 U : Terme de Hubbard.
 $U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r})$: Potentiel de Becke-Roussel (BR).
 $U_{\chi,\sigma}^{slater}(\mathbf{r})$: Potentiel de Slater.
VE : Véhicules électriques.
VEH : Véhicules électriques hybrides.
 V_{ee} : Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
 V_{Ne} : Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
 V_{NN} : Energie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux.
 $V_i(\mathbf{r}_i)$: Champ effectif de Hartree.
 $V_H(\vec{\mathbf{r}})$: Potentiel de Hartree.
 $V_{XC}(\vec{\mathbf{r}})$: Potentiel d'échange-corrélation.
 $V_{eff,\sigma}^{KS}(\mathbf{r})$: Potentiel multiplicatif effective.
 V : Volume de la maille.
 V_0 : Volume de la maille à l'équilibre.
Voc : Tension en circuit ouvert.
 $v(\mathbf{k})$: Vitesse des électrons.
VBM : Maximum de la bande de conduction.
 ω : Vitesse de rotation du substrat.
ZT: Facteur de mérite.
 $\alpha(\omega)$: Le coefficient d'absorption.
 θ : Moitié de la position angulaire du pic considéré.
 β : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian.
 σ : Conductivité électrique.
 Ψ : Fonction d'onde.
 $\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$ Energie cinétique.
 $\rho(\mathbf{r})$: Densité des électrons.
 ∇T : Gradient de température.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Les types d'interactions possibles entre un rayonnement incident et une transition entre deux milieux de natures différentes : réflexion et/ou réfraction, diffusion et absorption.....	5
Figure I.2 : Représentations schématiques du gap direct (a) et du gap indirect (b) [1].....	6
Figure I.3 : Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, semi-conducteur et conducteur [3]	7
Figure I.4 : Irradiance ou spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D ET AM1.5G)	9
Figure I.5 : jonction PN avec polarisation directe (a) et avec polarisation inverse(b)[4]	10
Figure I.6 : Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclaircment [6]	11
Figure I.7 : Sac à dos incorporant un module de technologie organique DSC [7]	13
Figure II.1 : L'oxyde de cuivre (CuO)	17
Figure II.2 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO)	18
Figure II.3 : Structure en bandes de CuO : (a) calculs LSDA, (b) calculs LSDA + U [40]	20
Figure II.4 : Spectre d'absorption UV-Visible d'un réseau de nanofils de CuO [41]	21
Figure II.5 : Structure : F : SnO ₂ / CdS / CuO / Ag	22
Figure II.6 : (a) Coupe transversale de gaz de nanoparticules CuO. (b) Le principe du test du système capteur de gaz.....	24
Figure II.7 : Processus de préparation et de test des capteurs. (a) Tube en céramique après recuit. (b) Structure du capteur après soudage. (c) Carte d'essai du circuit du capteur. (d) Système de test du capteur	24
Figure II.8 : Réponse du capteur de nanoparticules de CuO à différents gaz	24
Figure II.9 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II [110]	35
Figure II.10 : Représentation schématique de différentes méthodes basées sur la DFT [125]	43
Figure. II.11: Le code Wien2k	44
Figure II.12 : Techniques de dépôt des couches minces	49
Figure II.13 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.....	51
Figure II.14 : (a) Dépôt par de Spin-coating ;(b) : Dépôt par de dip-coating.....	53

Figure II.15 : Spin-coating	54
Figure II.16: Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [161,162]	55
Figure II.17 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces	56
Figure II.18 : Diffractomètre Bruker-AXS D8 Advance.	58
Figure II.19 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	60
Figure II.20 : Représentation schématique du principe de la spectrophotométrie.....	61
Figure II.21 : Microscope électronique à balayage JEOL JFC-2300HR	63
Figure II.22 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [173]	64
Figure II.23 : Schéma explicatif	65
Figure II.24 : Processus de production	66
Figure II.25 : Exemple de mesure graphique d'influence.....	71
Figure III.1 : Structure cristalline de CuO réalisée par Wien2K.....	75
Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume.....	76
Figure III.3 : Structure de bande	78
Figure III.4: La densité des états de CuO obtenue par l'approximation mBJ	79
Figure III.5 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique	81
Figure III.6: La partie réelle de la fonction diélectrique	82
Figure III.7 : Le coefficient d'absorption.....	83
Figure III.8: La conductivité optique.....	84
Figure III.9: Indice de réfraction	85
Figure III.10: La réflectivité de CuO.....	86
Figure III.11 : Supercellules $\langle 1 \times 1 \times 2 \rangle$, $\langle 2 \times 2 \times 2 \rangle$ et $\langle 3 \times 3 \times 3 \rangle$ contenant (a) $\text{Cu}_{0.9987}\text{Ag}_{0.125}\text{O}$, (b) $\text{Cu}_{0.9375}\text{Ag}_{0.0625}\text{O}$ et (c) $\text{Cu}_{0.9687}\text{Ag}_{0.03125}\text{O}$ respectivement	87
Figure III.12: Structure de bande de CuO dopé par l'Argent $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0,03125$ (a), $x=0.625$ (b) and $x=0.125$ (c)	88

Figure III.13 : La variation de l'énergie du gap optique pour $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0.03125$, $x=0.625$ et $x=0.125$	89
Figure III.14 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0,03125$ (a), $x=0.625$ (b) and $x=0.125$ (c) calculé par la méthode mBJ.....	90
Figure III.15 : La distribution de la densité de charge sur le plan (1 1 0) pour le matériau CuO dopé par Ag à 3.125 %	91
Figure III.16 : La fonction diélectrique imaginaire de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3.125$ %, 6,25% et 12.5%).....	92
Figure III.17: La fonction diélectrique réelle de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125$ %, 6,25% et 12,5%)	93
Figure III.18 : Spectre d'absorption de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125$ %, 6,25% et 12,5%).....	94
Figure III.19 : Spectre de conductivité optique de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125$ %, 6,25% et 12,5%)	94
Figure III.20 : Indice de réfraction de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125$ %, 6,25% et 12,5%).....	95
Figure III.21 : : La réflectivité de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125$ %, 6,25% et 12,5%).....	96
Figure III.22: Structure cristalline de CuO. Les flèches bleues indiquent une tension de pression, tandis que les flèches rouges en pointillé indiquent une contrainte de dilatation	97
Figure III.23: L'évolution du coefficient Seebeck en pourcentage (%), en fonction de la température pour CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement	98
Figure III.24: L'évolution de la conductivité électrique (σ) en fonction de la température pour le CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement.....	99
Figure III.25 : L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour le CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement.....	100
Figure III.26 : Evolution de la figure de mérite de CuO sous l'effet des contraintes en fonction de la température.....	101
Figure IV.1 : Dispositif expérimental de spin coating.....	104
Figure IV.2 : Protocole de de préparation de la solution de dépôt de CuO	106
Figure IV.3 : Les spectres de diffraction des rayons X des films d'Oxyde de cuivre CuO à différentes vitesses de spin coating.....	108
Figure IV.4 : Evolution de la taille des grains et la largeur à mi-hauteur des couches CuO en fonction de la vitesse du dépôt	109

Figure IV.5 : Images MEB des couches minces de CuO déposés à 3000rpm (a),2000rpm (b) et 2500rpm (c)	110
Figure IV.6 : Le spectre d'absorbance (a) et de transmittance (b) UV Vis en fonction de la longueur d'onde des échantillons déposés à différentes vitesses de dépôt	111
Figure IV.7 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, et la détermination du gap optique par l'extrapolation (modèle Tauc) pour des films de CuO déposés à différentes vitesses de dépôt.....	112
Figure IV.8: Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la vitesse de rotation	113
Figure IV.9 : La variation de la conductivité et de la résistivité en fonction de la vitesse du dépôt.....	114
Figure V.1 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) pour les différentes expériences réalisées	120
Figure V.2 : Image de MEB de la couche minces de CuO préparée dans les conditions optimisées.....	121
Figure V.3 : EDS de la couche mince de CuO préparée pour l'échantillon S9.....	121
Figure V.4 : Spectres d'absorbance pour les différentes expériences réalisées.....	122
Figure V.5 : Spectres d'énergie de gap pour les différentes expériences réalisées.....	122
Figure V.6 : Graphes des effets des moyennes des ratios S/B des facteurs sur TC ₍₀₀₂₎	124
Figure V.7 : Graphes des effets de la moyenne	125

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Principales propriétés de CuO à la température ambiante (300 K) [11] ...	17
Tableau II.2 : Données cristallographiques d'Oxyde de cuivre (CuO) [21]	18
Tableau II.3 : Matrice d'expériences du plan étudié	69
Tableau II.4 : Liste des essais et des réponses du plan étudié ainsi que le calcul du ratio S/B.....	70
Tableau III.1 : Paramètres de maille a et c, rapport b/a, c/a, module de compression B du CuO	77
Tableau III.2 : Valeurs de l'énergie du gap du CuO	78
Tableau III.3 : Les valeurs statiques de $\epsilon_1(\omega)$	82
Tableau III.4 : Valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ comparées aux résultats théoriques et expérimentaux d'autres auteurs.....	85
Tableau III.6 : Conductivité électrique et thermique à 300 K pour CuO à différentes valeurs de contraintes	100
Tableau IV.1 : Paramètres de dépôt de CuO par spin coating.....	107
Tableau IV.2 Les paramètres cristallins a, b, et c.....	109
Tableau V.1 : Facteurs et leurs niveaux.....	117
Tableau V.2 : Plan d'expérience ($L_9(3^3)$)	118
Tableau V.3 : Paramètres caractérisant la structure des films CuO.....	120
Tableau V.4 : Calcul du ratio S/B.....	123
Tableau V.5 : Valeurs des effets des facteurs sur le Coefficient de texture.....	123
Tableau V.6 : Les paramètres optimaux	125



Chapitre I



Généralités et définitions

I.1 Introduction général :

Au cours des vingt dernières années, la recherche vise à développer les énergies renouvelables afin d'offrir une alternative fiable aux énergies fossiles et à l'énergie nucléaire dans le but de réduire les émissions de gaz à effet de serre et d'assurer une pérennité énergétique dans le cadre du développement durable. Face aux prévisions d'épuisement inéluctable des ressources mondiales en énergie fossile (Pétrole, gaz, charbon...), la consommation des combustibles fossiles, face aux multiples crises pétrolières, économiques et aux changements climatiques dus à l'effet de serre, l'augmentation de la population et la demande croissante pour approvisionnement énergétique ont approuvé à explorer des ressources énergétiques plus durables. Pour cela, les scientifiques et les industriels s'orientent vers d'autres sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs, également désignées par les termes « énergies vertes » ou « énergies propres ». Parmi les différentes énergies renouvelables connues, l'énergie solaire issue directement de la captation du rayonnement solaire, présente l'équivalent de plusieurs milliers de fois la consommation énergétique totale de l'humanité pour ses activités d'aujourd'hui. Des capteurs spécifiques utilisent l'énergie solaire pour la production de l'électricité ou bien de la chaleur. Des matériaux semi-conducteurs captent le rayonnement lumineux et le transforme directement soit en électricité par effet photovoltaïque, soit après conversion en chaleur puis en énergie mécanique par effet thermodynamique. La technologie photovoltaïque est une technologie prometteuse qui prend directement profit de source de la puissance de notre planète. En effet de nombreux efforts de recherche ont été entrepris sur un assez grand nombre de matériaux depuis quelques dizaines d'années. Ces efforts ont permis aujourd'hui d'arriver à des cellules solaires photovoltaïques en couches minces possédant, à la fois, un bon rendement de conversion et un faible coût.

Actuellement, certaines cellules PV sont déjà en production et utilisées. À savoir les cellules en silicium (Si) mono ou polycristallin, le silicium amorphe, les couches minces, les cellules organiques et les pérovskites...etc, cependant, les cellules en silicium (Si) étant commercialisé présentent un grand rendement à la conversion photovoltaïque, mais d'une autre part il possède un inconvénient puisque sa fabrication consomme plus d'énergie et son prix est très élevée en raison d'une forte demande dans le secteur de l'électronique. D'autre cellules en arséniure de gallium (GaAs) ont un coût de production élevé, les cellules de cuivre indium disélénide (CIS) utilisent l'indium et le sélénium, qui sont plutôt rare, les cellules de tellure de cadmium (CdTe) utilisent du Cd un métaux lourd est rare, ce qui mène à produire des impacts environnementaux négatifs. De ce fait, les recherches dans ce domaine se portent

principalement sur le développement des procédés et des nouveaux matériaux en vue de la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût et à très haut rendement de conversion.

Parmi les différentes familles de matériaux, les oxydes semi-conducteurs (MOs), utilisés dans la fabrication des panneaux photovoltaïques comme couche antireflet (TCO) à base de matériaux tels que : l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), ou bien comme une couche absorbante dédiée pour l'application photovoltaïque dont l'oxyde de cuivre et considérée parmi l'un des très bons matériaux capables d'absorber de la lumière. Par conséquent, les éléments métalliques qui constituent ces matériaux sont abondants et ne nuisent pas à l'environnement, possèdent des propriétés physiques et chimiques intéressantes qui dépendent fortement des tailles, formes, compositions et structures des matériaux, possèdent également des propriétés captivantes telles que la stabilité chimique. Plus importants encore, ils ont été déjà fabriqués par des procédés chimiques simples (spin coating, spray pyrolyse et dip coating) avec un faible coût de production. L'oxyde de cuivre (CuO) a acquis une avance dans la plupart des domaines d'application technologiques actifs, recevant ainsi une attention considérable due à son fort potentiel d'application comme dans les cellules solaires photovoltaïques à couches minces ou bien à multi jonction, des dispositifs de détection. De plus, le matériau CuO a été un sujet brûlant dans nombreuses études en raison de ses propriétés intéressantes en tant que matériau de nature abondante, non toxique, un semi-conducteur de type p, un excellent absorbeur de la lumière visible ayant une bande interdite comprise entre [1,5 eV-2,01 eV].

Cependant, ce matériau est considéré comme l'un des plus utilisés dans les modules photovoltaïques pour la fabrication de cellules solaires, pour ses bonnes propriétés optiques et électriques. Ainsi, les applications de CuO devraient augmenter rapidement en raison de sa haute qualité et de sa phase monocristalline. Par conséquent, ce matériau a été étudié pour être considéré comme un matériau futur dans diverses autres applications, notamment : stockage magnétique photodétecteurs, spintronique, photocatalyse, le transfert de chaleur et élimination des polluants inorganiques. Par ailleurs, l'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur est particulièrement intéressant dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, notamment dans le développement des cellules photovoltaïques. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat. Néanmoins, la plupart des méthodologies de préparation des couches minces restent complexes et/ou onéreuses à mettre en œuvre. Des

techniques telles que le spin-coating, le dip-coating et spray pyrolyse, sont maintenant très élaborées et permettent la préparation de couches minces structurellement très homogènes et ce, à moindre coût. Elles nécessitent, au préalable, la préparation de solutions stables de précurseurs d'origine organique et/ou minérale. De nos jours, le procédé sol-gel classique et le plus utilisé pour la fabrication de revêtements à basse température.

Dans cette thèse, notre objectif initial est de combiner les études expérimentales et théoriques à fin d'approuver le mécanisme responsable pour l'amélioration des propriétés électroniques et optiques d'oxyde de cuivre. Dans la partie théorique, on entame l'approche de la DFT faisant intervenir le code Wien2k qui est basé sur la méthode FP-LAPW, pour étudier l'effet de dopage par l'Argent sur les propriétés électroniques et optiques de CuO par l'approximation TB-mBJ, et l'effet de contraintes sur des propriétés de transport de CuO en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap. Dans la partie expérimentale, on envisage l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre en tant qu'une couche absorbeur pour des applications photovoltaïques par la méthode spin coating, qui présente une technique simple et relativement à bas coût, conduisant à la formation de films de bonne qualité. Nous commencerons d'abord par l'élaboration de ces couches de manière classique en se basant sur les travaux antérieurs. Ensuite nous exposerons la méthode de Taguchi, qui fait partie des plans d'expérience, en variant tous les facteurs à la fois, minimisant ainsi le temps de l'étude et de la consommation des produits. Les couches élaborées ont subi des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Dans ce manuscrit, l'exposé des études expérimentales et théoriques menées sur le matériau de conversion CuO est articulé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre,

Nous présentons l'introduction générale de notre travail de thèse, suivie d'une étude bibliographique concernant le principe de la conversion photovoltaïque et les technologies de cellules solaires photovoltaïques.

Le deuxième chapitre,

Sera consacré dans un premier temps à une recherche bibliographique sur d'oxyde de cuivre, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques physico-chimiques générales avant d'évoquer le domaine principal de ses applications. Ensuite, dans un deuxième temps, au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le développement technologique et industriel on a vu l'émergence de

nouvelles méthodes de simulation et de modélisation numériques très avancées telles que les méthodes ab-initio ou de premier principe. Ainsi, la compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Nous présentons les principes des approximations permettant l'application de cette théorie ; à savoir de la densité Local (LDA), l'approximation du Gradient Généralisé (GGA), l'approximation de la densité locale (LSDA) et le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ). Nous rappellerons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), totalement linéaire (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale, elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Nous présentons une description du code de calcul « WIEN2k » et son utilisation pour calculer les propriétés structurales et optoélectroniques d'oxyde de cuivre, ainsi que les propriétés de transport thermoélectriques déterminé à partir de la structure électronique en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann mise en œuvre dans le code BoltzTrap. Nous exposerons dans un troisième temps, la méthode de dépôt adoptée dans notre travail pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de cuivre en l'occurrence la méthode Sol gel, la technique de spin coating, la préparation des substrats et le traitement thermique des couches minces ainsi les différentes techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation.

Dans le troisième chapitre,

Nous présentons l'ensemble des résultats théoriques obtenus concernant l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optique et thermoélectrique du CuO ainsi que leurs interprétations.

Dans le quatrième chapitre,

Consacré à la présentation des résultats obtenus sur l'étude de l'effet de la vitesse de rotation de spin coating sur les propriétés structural, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de CuO

Dans le cinquième chapitre,

Nous avons reporté les résultats obtenus sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de cuivre par la méthode Taguchi des plans d'expériences

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail. Ainsi nous envisageons de courtes perspectives pour clôturer ce travail.

I.2 Le principe de la conversion photovoltaïque :

Les cellules solaires ont pour rôle de convertir directement le rayonnement lumineux (rayonnement électromagnétique provenant du soleil ou autre) en électricité. Elles s'appuient pour cela sur le phénomène photovoltaïque. On peut décomposer ce phénomène en trois catégories :

- ◆ L'absorption de la lumière dans le matériau,
- ◆ Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques
- ◆ La collecte des charges.

Suivant les matériaux utilisés pour la fabrication de la cellule photovoltaïque, il y aura des différences dans les catégories énoncées ci-dessus.

Tout rayonnement électromagnétique, y compris le rayonnement solaire, est composé de particules énergétiques appelées photons. Un photon, caractérisé par sa longueur d'onde et donc son énergie grâce à la relation (1), peut-être, soit transmis, soit réfléchi, soit absorbé, lorsqu'il rencontre un matériau :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{[I.1]}$$

Où h est la constante de Plank ($\text{m}^2 \text{kg s}^{-1} = \text{J s}$), c la célérité de la lumière (m s^{-1}) et λ la longueur d'onde du photon (m).

Le rayonnement lumineux composé de plusieurs couleurs (photons d'énergies différentes) aura donc une plage de longueurs d'onde. Par conséquent, une partie du spectre lumineux sera transmise, une partie réfléchi et une autre partie absorbée lorsque la lumière rencontrera le matériau.

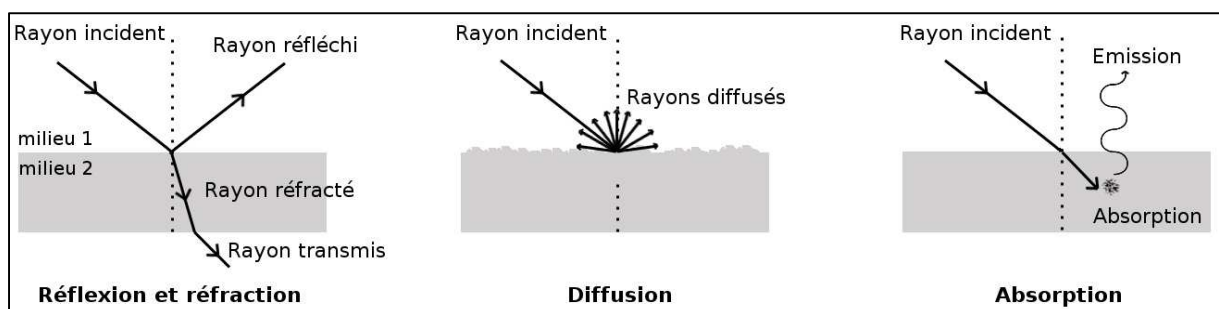


Figure I.1 : Les types d'interactions possibles entre un rayonnement incident et une transition entre deux milieux de natures différentes : réflexion et/ou réfraction, diffusion et absorption.

La partie réfléchié dépend de l'indice de réfraction (n) des matériaux traversés. Cet indice dépend lui-même de la longueur d'onde du rayonnement mais aussi des caractéristiques du milieu. Il en découle un coefficient de Fresnel pour la réflexion. Le coefficient de réflexion à l'interface entre deux matériaux d'indice n_1 et n_2 respectivement, s'écrit comme suit :

$$R = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad [I.2]$$

Nous nous intéresserons tout particulièrement au phénomène d'absorption car c'est grâce à lui qu'une partie du flux lumineux sera restituée sous forme d'électricité.

I.2.1 L'absorption de la lumière dans le matériau :

Pour l'absorption de la lumière, une caractéristique importante du matériau est son gap. C'est l'écart entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction d'un matériau. La bande de valence est présumée être entièrement occupée par des électrons et la bande de conduction entièrement vide. En effet, Il existe deux types de gap : le gap direct et le gap indirect.

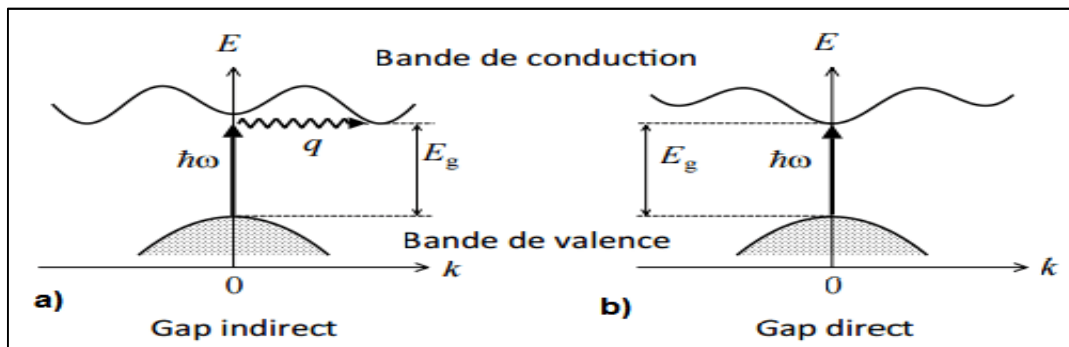


Figure I.2 : Représentations schématiques du gap direct (a) et du gap indirect (b) [1].

- ★ Le gap direct : Lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde (k), le gap est direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives. Le GaAs, le CdTe sont des exemples de matériaux à gap direct.
- ★ Le gap indirect : on remarque cette fois-ci sur Figure I.2 (a) que les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure 6.b). Notons que la valeur de gap indirect du Si est 1.12 eV à 300K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm) [2].

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Ce dernier traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

I.2.2 Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques :

Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons périphériques des atomes. Ces électrons seront alors, si l'énergie apportée par le photon est supérieure à celle du gap du matériau, libérés de l'attraction de l'atome. Il y aura, par conséquent, création d'un électron libre et d'un trou. Un trou correspond au comportement d'une bande entièrement pleine privée d'un électron. Pour simplifier, on assimile ce comportement à celui d'une charge positive dans une bande entièrement occupée. La circulation des électrons dans un sens et des trous dans l'autre formera un courant électrique, lorsqu'une charge sera branchée.

Ce phénomène peut être mis en jeu dans les semi-conducteurs. Pour les isolants, soit le gap est très large et il est quasi impossible d'engendrer des paires électron-trou, c'est le cas du diamant par exemple, soit le nombre de défauts, très grand en raison de la structure amorphe du matériau, est tel que les porteurs sont constamment piégés et ne peuvent donc pas créer de courant par leur déplacement, c'est le cas du verre. La représentation schématique des diagrammes de bandes (Figure I.3) permet néanmoins de bien comprendre la difficulté de porter un électron dans la bande de valence pour les isolants. Dans le cas du diamant si on peut engendrer des porteurs dans la bande de conduction leur mobilité est extrêmement grande et la conductivité est très grande également.

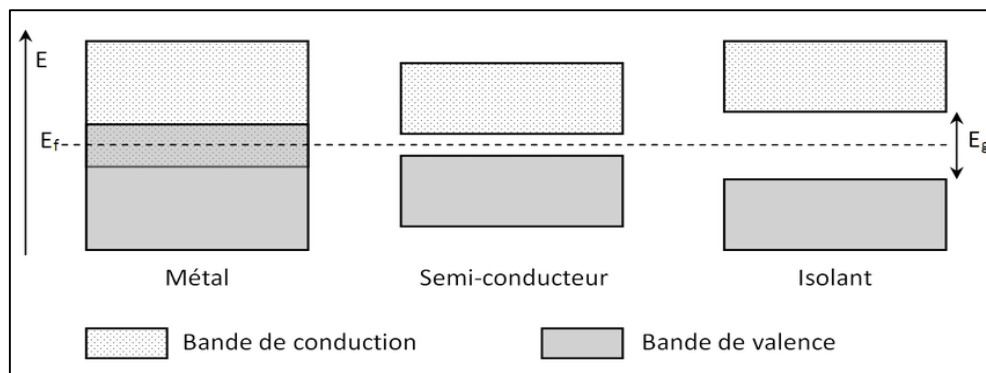


Figure I.3 : Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, semi-conducteur et conducteur [3].

On voit clairement sur Figure I.3 que dans un métal, certains électrons sont à la fois dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Cela signifie qu'un métal peut conduire le courant sans autre forme de traitement-physico-chimique. Dans un isolant, par contre, les deux bandes sont séparées par un espace appelé « bande interdite » : cela signifie que les électrons ne peuvent pas s'y trouver. Dans le cas des isolants, les électrons externes sont tous dans la bande de valence et aucun ne se trouve dans la bande de conduction : ces matériaux ne peuvent donc pas conduire l'électricité. Enfin, dans le cas des semi-conducteurs, au milieu, il existe une bande interdite aussi, mais cette dernière est très fine. Il suffit de donner de l'énergie aux électrons, en les excitant pour que les électrons de valence puissent passer dans la bande de conduction et ainsi rendre le semiconducteur conducteur. Un semi-conducteur est donc un isolant mais qui peut devenir un conducteur très facilement en excitant les électrons de valence. Ceci peut se faire soit en chauffant le matériau, soit en l'éclairant, ou en le soumettant à une tension électrique bien définie. Par exemple, si on éclaire une plaque photovoltaïque, la plaque devient conductrice et on crée un courant électrique : c'est l'effet photoélectrique [3].

Le spectre solaire est présenté à la figure I.4, La lumière solaire est composée de toutes sortes de rayonnements, de couleurs différentes, caractérisées par différentes longueurs d'onde. Des photons ; grains de lumière composent ce rayonnement électromagnétique. En 1924, Louis de Broglie a confirmé la nature à la fois corpusculaire et ondulatoire de la lumière : présence de corpuscules (photons) et propagation d'ondes avec une fréquence de vibration et une longueur d'onde. Le rayonnement émis par le soleil correspond à celui du corps noir à la température de 6000 °C. L'intensité du rayonnement au-dessus de l'atmosphère est de 1,35 kW/m², avec un spectre centré au voisinage de $\lambda=0,48 \mu\text{m}$. A la surface du sol, la densité de puissance n'est plus que de 0,9. KW/m² en raison de l'absorption essentiellement par l'ozone, l'eau et le gaz carbonique. En outre, le spectre n'est plus continu mais présente des bandes d'absorption. Pour mesurer l'effet de l'atmosphère on utilise l'air masse, défini par : $AM = \frac{1}{\cos(\alpha)}$ ou α représente l'angle que fait la direction du soleil avec la verticale. AM0 correspond au spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre. Le spectre AM1.5G est le spectre de référence établi pour déterminer le rendement de cellules (celui atteignant le sol par temps clair : surface d'un mètre carré faisant un angle de 48° avec l'équateur). Il correspond au spectre AM0 moins les photons absorbés lors de la traversée de l'atmosphère. De plus, on distingue les spectres AM1.5D et AM1.5G qui correspondent respectivement au flux direct et au flux global (direct et diffus). La figure I.4 donne ces spectres. Elle indique quelques semi-conducteurs

utilisés pour les applications photovoltaïques ainsi que leurs énergies de gap E_g correspondantes [4].

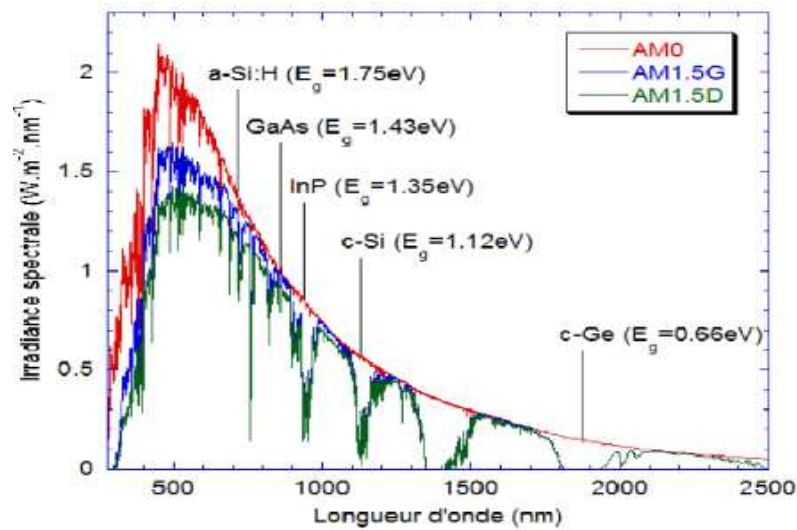


Figure I.4 : Irradiance ou spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D ET AM1.5G).

I.2.3 La collecte des charges :

Le fait de créer des paires électron-trou ne suffit pas car celles-ci peuvent se recombiner naturellement provoquant uniquement de l'énergie thermique. Il faut séparer les charges pour qu'elles puissent circuler sans se recombiner. Une solution est de créer un champ électrique dans le matériau. Pour cela, on dope une partie d'un semi-conducteur en atomes ayant un électron de valence supplémentaire par rapport à l'atome du semi-conducteur. Il y aura, dans cette partie de semi-conducteur, un excédent de charges négatives. Cette partie sera par conséquent donneuse d'électrons. On dit qu'elle est dopée de type n. Une autre partie de semi-conducteur sera dopée en atomes ayant un électron de valence de moins que l'atome du matériau semi-conducteur. Il y aura cette fois un excédent de charges positives. Le matériau deviendra alors accepteur d'électrons. On dit qu'il est dopé de type p. La mise en contact de ces deux zones provoquera un champ électrique. En effet, les charges négatives excédentaires du matériau dopé n chercheront à rejoindre les charges positives du matériau dopé p. Et inversement pour les charges positives excédentaires du matériau p.

On réalise ainsi ce que l'on appelle une jonction p-n, c'est-à-dire une barrière de potentiel dans le semi-conducteur. Les types de barrières les plus communes sont l'homojonction (jonction p-n dans le même semi-conducteur), l'hétérojonction (p-n entre deux matériaux semi-conducteurs différents) et les barrières Schottky (contact entre un métal et un semi-conducteur). La hauteur de barrière de potentiel et donc l'intensité du champ électrique sont diminuées par polarisation de la jonction en direct qui permet le passage de porteurs Figure I.5 (a). Une polarisation inverse augmentera la hauteur de barrière Figure I.5 (b). Le fonctionnement de la jonction p-n est illustré sur la Figure I.5 ci-dessous.

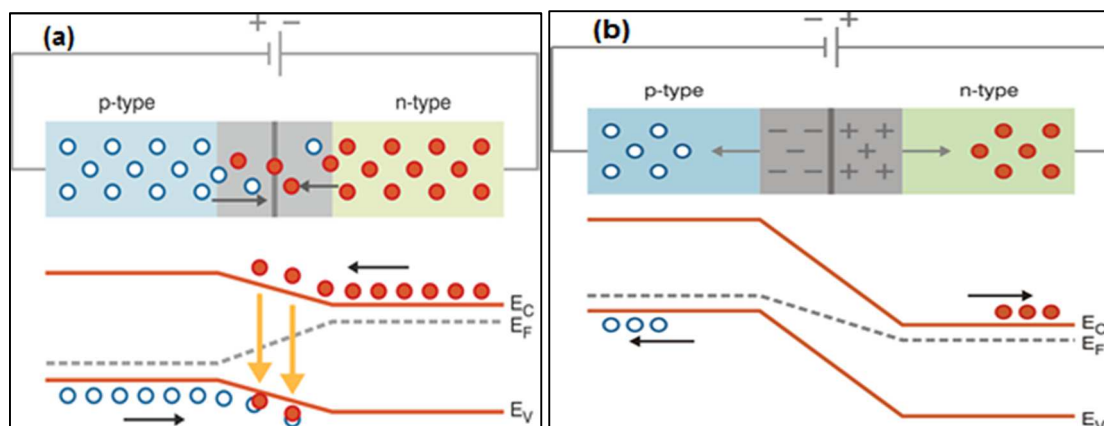


Figure I.5 : jonction PN avec polarisation directe (a) et avec polarisation inverse(b)[4].

Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. Il y aura un photo-courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique. Les électrons vont aller dans la région n et les trous vers la région p. Il y aura un photo-courant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour former un photo-courant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

I.2.4 La diffusion et les recombinaisons des porteurs :

Malgré le champ électrique créé par la jonction p-n, des recombinaisons au sein de la cellule auront tout de même lieu. Pour évaluer ces recombinaisons, qui dépendent de la qualité du matériau, on utilise la longueur de diffusion des porteurs de charge (L_D). Elle correspond à la distance moyenne que les porteurs peuvent parcourir avant de se recombiner.

Elle dépend essentiellement de la qualité du matériau utilisé ainsi que de la mobilité (μ) du porteur concerné :

$$L_D = \sqrt{\tau D_{n,p}} = \sqrt{\mu_{n,p} \tau \frac{kT}{q}} \quad [I.3]$$

- ◆ $D_{n,p}$: coefficient de diffusion des porteurs, électrons ou trous (cm^2s^{-1})
- ◆ k : constante de Boltzmann (JK^{-1})
- ◆ T : température (K)
- ◆ q : charge électronique (C)
- ◆ τ : durée de vie des porteurs, électrons ou trous, dans le matériau (s)
- ◆ $\mu_{n,p}$: mobilité des porteurs, électrons ou trous, ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

❖ **Description de la cellule solaire :**

Une cellule solaire à semi-conducteur est un dispositif constitué de deux semi-conducteurs de conceptions différentes, type P (les trous sont les porteurs majoritaires) et type n (les électrons sont les porteurs majoritaires), il permet de débiter un courant électrique dans une charge externe lorsque celui-ci est exposé à la lumière (Figure (I.6)). Les semi-conducteurs candidats pour qu'ils soient les bases des cellules solaires doivent présenter une stabilité physique pour assurer la fiabilité au cours du temps et ayant des gaps adaptés pour l'absorption du spectre solaire avec un coefficient d'absorption plus élevé.

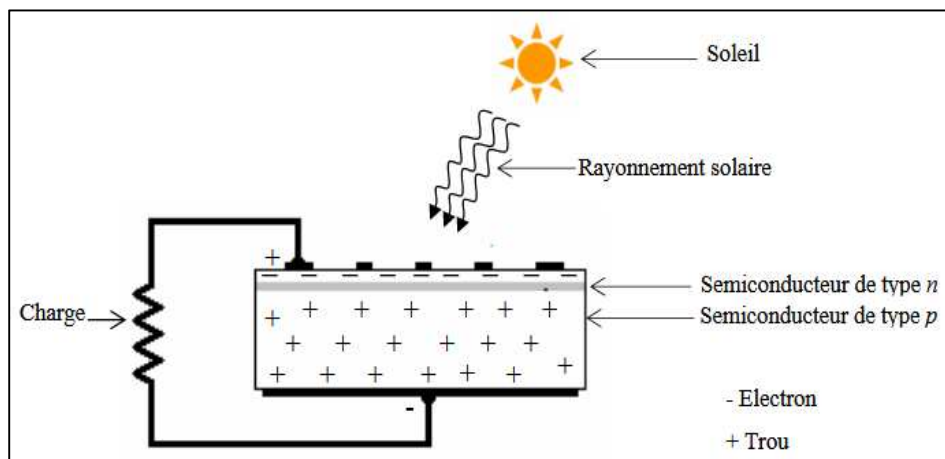


Figure I.6 : Schéma simplifié d'une cellule solaire sous éclairement [6].

I.3 Technologies de cellules solaires photovoltaïques :

La cellule solaire, élément unitaire d'un module photovoltaïque, est aussi l'élément actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque. Celui-ci permet au matériau de cellule de capter l'énergie lumineuse (photons) et de la transformer en énergie électrique caractérisée par un déplacement de charges, positives et négatives.

La caractéristique commune à toutes les technologies photovoltaïques est la mise en présence dans le matériau de la cellule d'un donneur et d'un accepteur d'électrons pour permettre ce déplacement de charges. Une fois transféré dans un circuit électrique extérieur, celui-ci prend la forme d'un courant électrique continu.

I.3.1 Les principales technologies solaires photovoltaïques :

De manière générale, les cellules photovoltaïques peuvent être vues comme un empilement de matériaux :

- ◆ **La couche active ou l'absorbeur** constituée d'un premier matériau accepteur d'électrons et d'un second matériau donneur d'électrons, formant une jonction donneur-accepteur ;
- ◆ **Les contacts métalliques avant et arrière** constituant les électrodes positive (+) et négative (-) chargées de collecter le courant généré ;
- ◆ **Des couches supplémentaires** comme un anti-reflet ou une couche plus fortement dopée **permettant d'améliorer les performances de la cellule** : meilleure absorption de la lumière, meilleure diffusion des porteurs de charges dans le matériau etc.

Ainsi, ce qui différencie une technologie solaire d'une autre, c'est principalement la nature de l'absorbeur. De ses propriétés physico-chimiques dépendent les procédés de dépôt utilisés, la nature et les caractéristiques des autres composants de la cellule (anti-reflet, électrodes...) ainsi que son architecture globale : type de substrat, épaisseur, positionnement des électrodes etc.

I.3.2 Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin :

Les cellules sont constituées de fines plaques de silicium, élément que l'on extrait du sable ou du quartz. Selon la méthode de cristallisation utilisée on obtient du silicium monocristallin (de meilleure qualité mais plus cher à produire) ou du silicium multicristallin (moins cher à produire mais offrant des rendements moins élevés) (80% des panneaux sur le marché). La durée de vie des modules photovoltaïques fabriqués à partir de ces cellules est estimée entre 25 et 30 ans.

I.3.3 Les cellules photovoltaïques en couches minces :

Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs sur un substrat rigide ou souple. Il existe plusieurs technologies de couches minces commercialisées dont trois voies qui semblent s'imposer, même si cela ne représente actuellement pas plus de 20% du marché PV : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et les combinaisons à partir du diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté). Elles présentent les avantages suivants :

- ◆ Un fort potentiel de réduction des coûts liés à des processus de fabrications peu onéreux : utilisation de verre de faible qualité ou de polymères comme substrat, sur lesquels on dépose une mince couche active ;
- ◆ Une flexibilité de mise en œuvre des matériaux, notamment avec l'utilisation de substrats souples ;

- ◆ La possibilité d'obtenir des cellules semi-transparentes.

Les principaux inconvénients sont :

- ◆ Le rendement encore faible ;
- ◆ La rareté de certains matériaux ;
- ◆ La toxicité de certains matériaux.

Les couches minces nécessitent beaucoup moins de matières que le silicium cristallin (moins de 1µm contre 100µm pour le silicium cristallin).

I.3.4 Les cellules photovoltaïques de troisième génération :

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types :

- ◆ Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires.
- ◆ Les cellules photovoltaïques organiques en polymères.

Apparues dans les années 1990, ces technologies ont pour but de réduire le coût de production de l'électricité. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient du faible coût des semi-conducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Elles offrent la perspective d'une production en continu (roll-to-roll) qui pourrait réduire drastiquement le prix de revient des panneaux solaires. A titre d'exemple, la figure I.7 présente un sac à dos incorporant un module de technologie organique DSC.



Figure I.7 : Sac à dos incorporant un module de technologie organique DSC [7].

Pratiquement, ces technologies ne sont utilisées commercialement aujourd'hui que dans le secteur de l'électronique de consommation (chargeur de GSM/ baladeur MP3) où la durée de vie de la cellule et du produit associé sont approximativement égaux (2 ans). En améliorant la durée de vie ou en réduisant les coûts de production, d'autres applications devront voir le jour dans les années à venir.

I.4 Conclusion du chapitre :

Dans ce premier chapitre nous avons, dans un premier temps présenté une introduction générale concernant les travaux de recherche de cette thèse. Dans un second temps nous avons abordé le principe de la conversion photovoltaïque, et les différentes technologies de cellules solaires PV.

Chapitre II

Matériau et méthodes

II.1 Introduction :

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à forts potentiels technologiques. Ce chapitre a pour objectif de décrire le matériau étudié et les méthodes théoriques et expérimentales utilisées dans ce travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à définir le matériau CuO (oxyde de cuivre) et ses propriétés générales, nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ses propriétés électriques et optiques, ensuite, nous résumerons les principales applications technologiques de CuO. Dans la deuxième partie, nous présentons les méthodes ab-initio qui permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Nous rappellerons les théorèmes d'Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons écrit le code Wien2k pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques, aussi la théorie semi classique de Boltzmann moyennant le code Boltztrap pour le calcul des propriétés de transport.

Enfin, dans la dernière partie, nous rappelons les matériels et les méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO), en particulier la méthode spin coating, les principales techniques de caractérisation et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, la microscopie électronique à balayage et la technique des quatre pointes. Une description de la méthodologie des plans d'expériences sera aussi faite avec un accent sur l'approche Taguchi, afin de mettre en évidence son intérêt dans ce travail.

II.1 Généralités sur l'oxyde de cuivre CuO :

II.1 L'oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre (II), l'oxyde cuivrique ou la ténorite présente un grand intérêt dans les matériaux semi-conducteurs étudiés depuis 1920 avec la formule chimique CuO. Ainsi, Le cuivre est formé de deux oxydes stables bien connus, existant dans deux phases semi-conductrices, à savoir l'oxyde cuivrique ou l'oxyde de cuivre (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O) [8]. Ces deux oxydes ont des propriétés physiques et électriques différentes, des couleurs différentes et des structures différentes. Cependant, le CuO est plus stable dans l'air alors que le Cu₂O peut être oxydé en CuO à des températures plus élevées car les ions Cu (II) sont beaucoup plus stables dans l'air ambiant, ce qui le rend important dans les applications pratiques. Cependant, les nanostructures de CuO ont acquis un avantage concurrentiel dans la

plupart des applications technologiques actives car il présente un certain nombre de propriétés intéressantes. Ce composé est connu sous le nom de ténorite sous forme minérale. C'est un produit de l'extraction du cuivre et un précurseur de nombreux autres produits et composés chimique contenant du cuivre [9]. En tant que semi-conducteur de type p, le CuO présente une bande interdite directe avec un band-gap E_g compris entre 1,2 et 2,01 eV [10]. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1326 et 1100°C respectivement, il est de nature abondante, non toxique comme illustré dans la figure II.1. En effet, Certaines des propriétés de CuO sont énumérées dans le tableau II.1.



Figure II.1: Oxyde de cuivre (CuO).

Tableau II.1 : Principales propriétés de CuO à la température ambiante (300 K) [11].

Nom chimique	Oxyde de cuivre
Autres noms	Oxyde cuivrique-Monoxyde de cuivre
Formule brute	CuO
Masse molaire	79,545g/mol
Groupe d'espace	C2/c
Apparence	Noire
Densité	$\rho = 6,315 \text{ g / cm}^3$
Ecart de bande	$E_g = 1,2 \text{ eV}$
T° fusion	1 326 °C
T° ébullition	2 000 °C
Susceptibilité magnétique	$\chi = 239.10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$
Indice de réfraction	$n = 2,63$

II.2.2 Propriétés structurales du CuO :

L'oxyde de cuivre (II) peut exister sous différentes structures cristallines. Nous allons nous intéresser tout particulièrement à la structure monoclinique qui est stable dans les conditions normales [12-14]. Dans cette structure, l'atome de cuivre est coordonné par quatre atomes d'oxygène dans une configuration approximativement carrée et appartenant au groupe spatial C2 /c (Figure II.2), dont les atomes de cuivre et l'oxygène occupent les sites 4c (1/4, 1/4, 0) et 4e (0, y, 1/4) avec $y=0.416$ [15-17] respectivement, avec des paramètres de maille définis

dans le tableau II.2. La structure cristalline originale de CuO a été déterminée pour la première fois par Tunnel en 1933, puis analysé en cristal par des méthodes des rayons X en 1970 [18]. Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) de certains échantillons de nanoparticules de CuO recuites à différentes températures ont indiqué qu'aucune transition de phase cristalline n'était observée pendant tout le processus de recuit [19]. Cependant, les paramètres de réseau et la taille de particule de ces échantillons augmentent en conséquence avec une augmentation de la température de recuit. Les mêmes résultats sont confirmés par une autre étude réalisée par Vidyasagar [20], montrant qu'aucune transition de phase cristalline de CuO ne se produit pendant les procédures de recuit et de refroidissement.

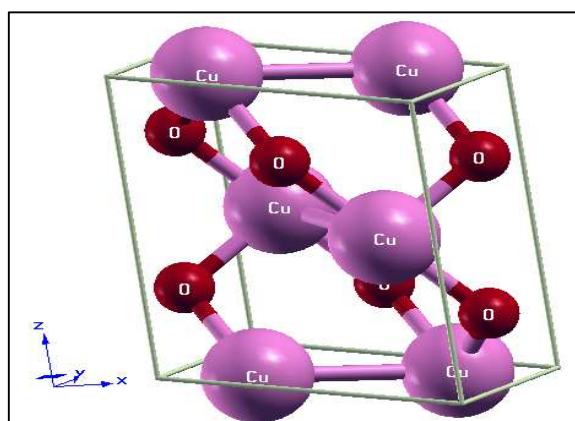


Figure II.2 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO).

Tableau II.2: Données cristallographiques d'oxyde de cuivre (CuO) [21].

	CuO
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a = 4,6883 b = 3,4229 c = 5,1319 $\beta = 99,54^\circ$
Volume (Å³)	81.08
Z	4
Distances (Å)	d _{Cu-O} = 1,96 d _{O-O} = 2,62 d _{Cu-Cu} = 2,90

II.2.3 Propriétés électriques du CuO :

L'étude fondamentale des propriétés électriques d'oxyde de cuivre CuO est essentielle pour ses futures applications électroniques et optoélectroniques. En effet, l'oxyde de cuivre est un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1,2 et 2,01 eV [22-25]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Pour les semi-conducteurs de type p, les porteurs de charges basés sur une concentration considérable des trous libres existant dans leurs bandes

de valence (BV) sont largement acceptés. La concentration des trous libres dans ces matériaux est principalement déterminée par la concentration de déficit en métal (ou excès d'oxygène) dans les sites cristallites des matériaux [26]. Ce phénomène est attribué à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure), qui peut être dû aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle, ou bien être induit en régulant les conditions de préparation du matériau [27]. La nature exacte des défauts de structures dans la plupart des cas est encore incertaine. Les mobilités des trous dans des couches minces de CuO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. Étant donné que les cristaux d'oxyde ne peuvent généralement pas contenir un gros ion oxyde, la non-stœchiométrie du CuO de type p devrait être déficiente en cations, la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène. La concentration de trous et donc la concentration en porteurs électriques et la conductivité de CuO peuvent être contrôlées par la pression partielle d'oxygène au cours de la croissance et seront très sensibles à la présence de molécules absorbées, ce qui offre un grand potentiel de détection chimique et environnemental [28].

II.2.4 Structure électronique de bande :

La bande interdite (le gap) est une caractéristique essentielle de chaque matériau, elle représente la valeur d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence dans une structure de bande.

La structure électronique de CuO a été étudiée théoriquement, en utilisant des calculs de modèle de cluster [29] et des calculs Ab-initio basés sur l'approximation de gradient généralisé (GGA) et de densité de spin local (LSDA) [30-32]. Cependant, ces calculs ne permettent généralement pas de prédire l'état fondamental semi-conducteur en raison des fortes interactions électron-électron du CuO qui n'ont pas été prises en compte dans les calculs. Des études récentes ont étudié la première densité électronique d'état correcte (DOS) de CuO en utilisant les calculs LSDA + Hubbard (U) [33-39]. De ce fait, la figure II.3 montre la structure de bande de CuO calculée par les méthodes LSDA et LSDA + U. Comme nous l'avons vu, il n'y a pas une bande interdite apparue pour CuO, ce qui indique un état fondamental métallique pour CuO. Au contraire, le LSDA + U montrait l'absence de bande de conduction traversant le niveau de Fermi (la ligne étant fixée à 0 eV). Un écart d'énergie indirecte de 1 eV apparaît, ce qui indique que CuO est un semi-conducteur dans son état fondamental [40]. D'une autre part, la figure II.3 nous montre que la structure électronique de bandes de CuO possède un gap indirect.

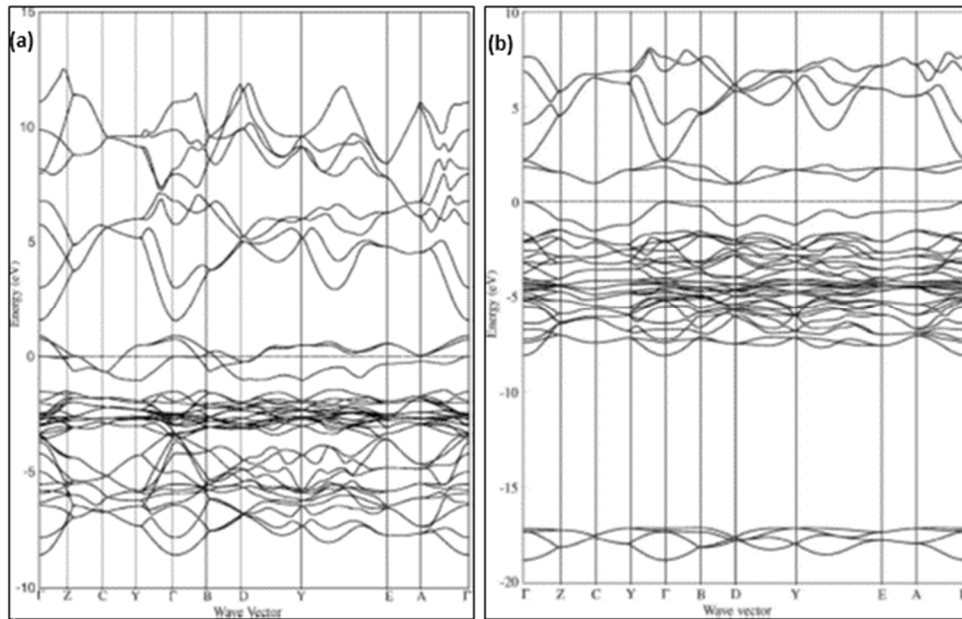


Figure II.3 : Structure en bandes de CuO : (a) calculs LSDA, (b) calculs LSDA + U [40].

II.2.5 Propriétés optiques du CuO :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. En effet, une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

Plusieurs études notamment théoriques et expérimentales ont rapporté que l'étude des propriétés optiques d'oxyde de cuivre dans la région du visible fournissait des informations sur la l'absorption de ce matériau. En effet, la figure II.4 illustre le spectre d'absorbance de l'oxyde de Cuivre.

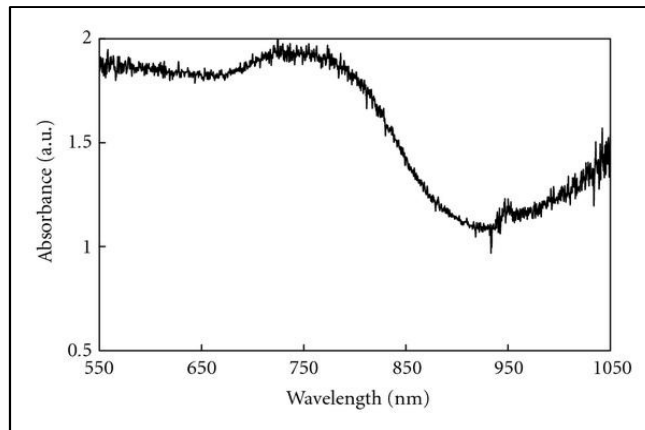


Figure II.4 : Spectre d'absorption UV-Visible d'un réseau de nanofils de CuO [41].

II.6 Applications d'oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre 'CuO' a attiré beaucoup d'attention en raison de leur semi-conducteur de type p, de leur faible toxicité, de leur coût peu coûteux, de leur bonne acceptabilité environnementale, Leurs propriétés démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Il est considéré comme l'un des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications potentielles telles que les électrodes dans les cellules solaires sensibilisées par des colorants [42]. Applications dans les semi-conducteurs de catalyse Biocapteurs de gaz et transistors à effet de champ [43-48], condensateurs [49], matériaux d'anode pour batteries lithium-ion [50], antimicrobiens [51], capteurs d'humidité [52], diodes [53] etc. En raison de ces applications variées, seules quelques-unes principales utilisations seront abordées dans cette section en mettant en évidence certaines de ses propriétés.

II.2.6.1 Application en cellules solaires photovoltaïques :

De nos jours, la filière photovoltaïque industrielle pour l'énergie du futur a progressé dans différents domaines technologiques, la plus développée est celle du silicium (amorphe, poly-ou monocristallin) pour les cellules solaires classiques. Dans la perspective de réduire les épaisseurs du matériau actif, d'autres filières industrielles se sont développées à plus ou moins grande échelle basée sur les matériaux CuInSe_2 , CdTe et GaAs et à gap directs. Ces cellules sous forme de couches minces présentent des rapports rendement/coût intéressants. Néanmoins, des problèmes de toxicité liés à l'utilisation d'éléments comme le sélénium, le cadmium, l'arsenic et/ou de coût limitent leur utilisation à large échelle. Une nouvelle filière de cellules solaires, en couches minces, entièrement constituée d'oxydes semi-conducteurs a émergé il y a quelques années. L'attractivité de cette nouvelle filière vient de la nature et des propriétés intrinsèques des oxydes : stabilité chimique, faible toxicité, éléments abondants naturellement constituant les oxydes. De manière générale, la plupart des oxydes semi-conducteurs utilisés

dans les systèmes photovoltaïques sont principalement des oxydes absorbants. Parmi les plus répandus : CuO, SnO₂, ZnO. Les caractéristiques d'oxyde de cuivre en tant qu'un semi-conducteur, et l'un des matériaux candidats qui présentent un coefficient d'absorption optique élevé, une faible émittance thermique et une fabrication à faible coût. En tant que semi-conducteur de type p, avec une bande interdite très proche du gap énergétique idéal pour les cellules solaires, le CuO est très prometteur pour une utilisation dans les cellules solaires permettant une bonne absorption spectrale solaire [54,55]. La technologie photovoltaïque (PV) consiste à transformer l'énergie électromagnétique (photons) en courant électrique continu grâce à des semi-conducteurs. L'unité de base est une cellule solaire photovoltaïque (photopile) est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Les photons, en pénétrant dans la cellule, libèrent des électrons du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant continu. Sukdev et Rajkumar [56] ont préparé une cellule solaire à hétérojonction notée : F : SnO₂ / CdS / CuO / Ag déposés sur du verre, fabriqués par pulvérisation cathodique par magnétron à courant continu (dc) et la technique d'évaporation thermique (figure II.5). Les cellules solaires fabriquées avec cette structure à hétérojonction ont montré un coefficient d'absorption élevé ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$), un rendement de conversion de puissance comprise entre 2,0% et 2,1% avec une tension en circuit ouvert de 0,602 V et un courant de court-circuit de 6,65 mA.

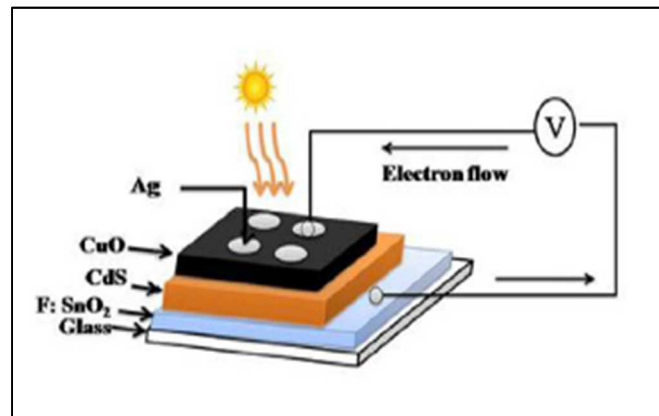


Figure II.5 : Structure : F : SnO₂ / CdS / CuO / Ag.

II.2.6.2 Application aux capteurs de gaz :

Ces dernières années, la recherche de capteurs est un domaine qui ne cesse de se développer, l'activité de recherche dans le domaine de la détection des gaz s'est considérablement amplifiée. Cet intérêt est dû essentiellement aux problèmes liés à la pollution et aux réglementations strictes en matière de sécurité prises par plusieurs pays dans de nombreux secteurs industriels. En effet, les capteurs conditionnent la saisie de l'information, ils doivent être sensibles, stables et très souvent sélectifs. D'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût.

Parmi les principaux types de capteurs de gaz, ceux à base de semi-conducteurs présentent plusieurs avantages tels qu'une intégration aisée dans un système complet de détection, des faibles coûts de production et d'entretien. La détection d'un gaz s'effectue via l'interaction d'un gaz avec un matériau sensible qui provoque la modification d'une ou plusieurs propriétés physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique...), transforment ainsi un état chimique en signal électrique. L'état chimique signifie une concentration, une pression partielle, une activité thermodynamique d'un gaz donné... Lors du processus de fonctionnement, le gaz étudié s'adsorbe sur la surface et entre en interaction avec le matériau du capteur. Les charges de l'adsorbant ou de l'adsorbât se déplacent, il s'ensuit un changement de la résistance du matériau solide. Donc ils sont basés sur la variation de leurs conductances en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbés. Ce changement est proportionnel à l'état chimique du gaz à contrôler. Ce changement de résistance dépend aussi de la température, de l'écart entre la composition de l'oxyde semi-conducteur et le rapport stœchiométrique, et de la contamination ou dopage. La sensibilité croît quand la taille des particules devient nanométrique. De ce fait, l'oxyde de cuivre pourrait être un candidat prometteur pour les applications de détection de gaz, il a la propriété unique d'être intrinsèquement de type p et est avantageux en raison de son faible coût, de sa grande stabilité, de sa non-toxicité et de sa capacité de transfert d'électrons [57]. En raison de l'amélioration de la sensibilité et de la réduction du temps de réponse et de récupération, une température de fonctionnement appropriée est cruciale pour la capacité de détection de gaz du CuO. De nombreuses études se sont concentrées sur le développement de nouvelles nanostructures de CuO pour la détection d'une vaste gamme de gaz, tels que les gaz organiques, les sulfures d'hydrogène (H₂S) [58-64], le CO [64-66], l'éthanol. Gaz [67-69], NH₃ [71], HCN [71] et humidité [72].

Comme le montre la figure II.6., le principe du système de capteur de gaz (b). Le processus de test spécifique et illustré à la figure II.7, les nanoparticules de CuO ont été synthétisées par la méthode sol-gel suivie par un traitement thermique, les résultats montrent que l'échantillon obtenu ont un diamètre moyen d'environ 100 nm., la température de fonctionnement des capteurs de gaz était de 220K, en tenant compte de la sensibilité appropriée, d'une réponse rapide et de l'uniformité des tests. Sous cette température de fonctionnement, la sensibilité et le temps de réponse / récupération du capteur de gaz ont été testés avec de l'acétone, du méthanol et de l'éthanol gazeux. Le capteur de gaz à nanoparticules de CuO a donné une réponse élevée à la faible concentration de ces trois gaz, en effet, les réponses des capteurs de gaz de nanoparticules CuO vis-à-vis d'autres gaz qui existent habituellement dans l'air ambiant ont

également été examinées et sont résumées à la Figure II.6. Il montre la réponse des gaz à 1 ppm d'acétone, méthanol, éthanol, toluène, ammoniac et formaldéhyde. On peut constater que, parmi les gaz tels qu'ils ont été testés, les nanoparticules de CuO préparées par la méthode sol-gel réagissent assez bien aux gaz de cétones et d'alcools, avec le plus de potentiel à être utilisé comme matériau de détection de gaz dans un système de mesure de la qualité de l'air (AQMS) [73].

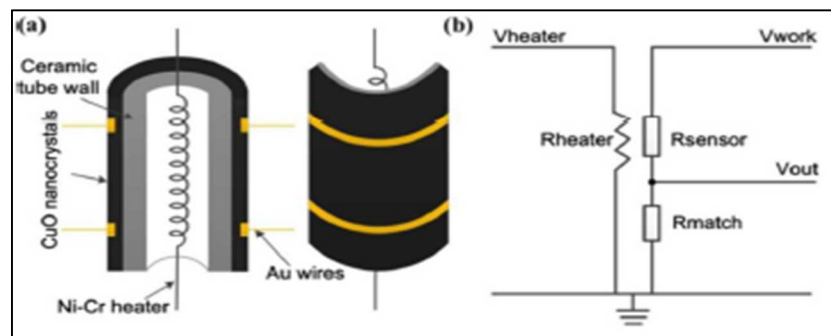


Figure II.6 : (a) Coupe transversale de gaz de nanoparticules CuO.
(b) Le principe du test du système capteur de gaz.

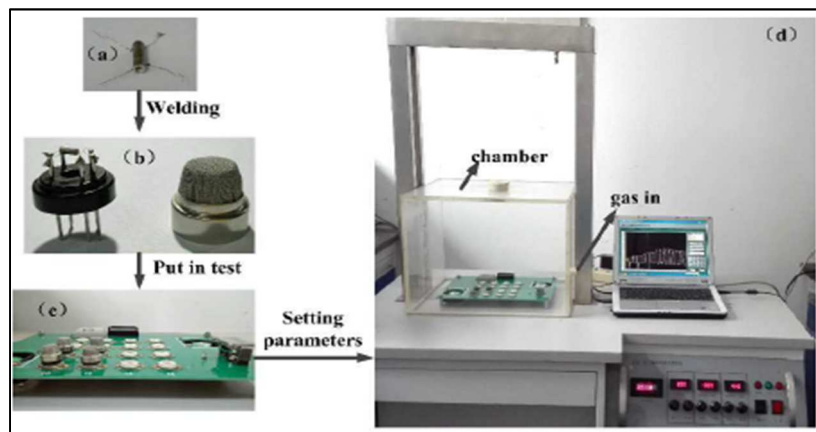


Figure II.7 : Processus de préparation et de test des capteurs. (a) Tube en céramique après recuit. (b) Structure du capteur après soudage. (c) Carte d'essai du circuit du capteur. (d) Système de test du capteur.

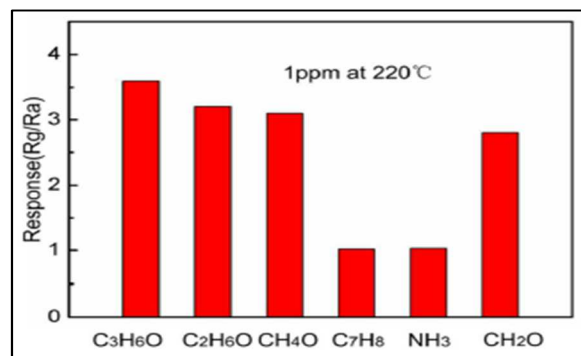


Figure II.8 : Réponse du capteur de nanoparticules de CuO à différents gaz.

II.2.6.3 Application en catalyse :

Les nanostructures de CuO (Ns) possèdent des propriétés physico-chimiques qui font de lui un matériau très intéressant pour des applications de photocatalyse. Ils l'un des catalyseurs les plus importants utilisés dans la catalyse environnementale. Synthétisés en contrôlant plusieurs paramètres critiques de synthèse afin d'explorer leurs propriétés catalytiques [74]. Ces composés sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pour la substitution des catalyseurs à base de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, de leur non toxicité, de leur faible coût et de leur disponibilité naturelle [75]. La performance des nanocristaux est généralement fortement liée à la structure de surface des facettes renfermant les cristaux ainsi qu'à la surface spécifique. Zhou et ses collaborateurs [76] ont mentionné que l'activité catalytique de l'oxydation du CO était influencée par la structure et la morphologie des nanoparticules de CuO. Ils ont montré que l'activité catalytique plus élevée des nanoparticules CuO nanoporeux était attribuée à sa grande surface et à sa taille uniforme, ce qui permettait une exposition plus efficace en surface aux molécules de gaz. Par conséquent, les nanoparticules de CuO, avec une capacité d'adsorption d'oxygène plus élevée, présentent une activité beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon avec une capacité d'adsorption d'oxygène faible à basse température. Cela implique que l'activité catalytique pour une oxydation complète est directement liée à la quantité d'oxygène adsorbé.

II.2.6.4 Application dans les Li-ion batteries :

Récemment, des efforts considérables ont été déployés pour développer des batteries lithium-ion (LIB) hautes performances pour des applications allant des marchés de l'électronique portable en expansion rapide aux véhicules électriques (VE) et aux véhicules électriques hybrides (VÉH), ainsi que des dispositifs de stockage d'énergie. En tant que candidats très prometteurs pour les appareils LIBs de prochaine génération, les oxydes de transition 3d tels que le CuO, offrent des propriétés intéressantes, telles qu'une capacité de stockage d'énergie spécifique élevée de 674mAh g^{-1} , ce qui est beaucoup plus élevé que celui des matériaux anodiques à base de graphite, qui est de 372mAh / g . Pour cette raison, CuO Ns a été proposé comme candidat pour remplacer ces matériaux carbonés comme électrodes négatives dans les batteries Li-ion, en plus de son faible coût, de sa fabrication facile et de son stockage facile [77-78]. De nombreux chercheurs ont confirmé que les matériaux CuO Ns pouvaient être utilisés comme matériaux anodiques dans les batteries Li-ion à haute capacité et à excellente rétention de charge [79]. Il a été constaté que les électrodes constituées de couches minces d'oxydes métalliques telles que CuO, FeO, CoO et NiO présentaient de bonnes capacités

électrochimiques, une grande capacité de rétention de la capacité de cycle et des taux de recharge élevés [80-86].

II.2.6.5 Autres applications :

L'oxyde de cuivre possède des propriétés très intéressantes, un bon absorbeur, détecteur de gaz, catalyseurs, non toxiques et abondants sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Ses importances ne cessent de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Ils constituent donc un matériau clés pour le développement technologique. Le CuO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que les photodétecteurs, indiquant son potentiel dans les applications de photodétection et de commutation optique dans le domaine visible par rapport aux autres MOs. Le CuO est également utilisé comme photocatalyse pour dégrader les polluants organiques en raison de son faible coût. Du H₂O₂ est ajouté pour améliorer la capacité photocatalytique du CuO, en raison de sa structure électronique caractérisée par un BC vide et un BV rempli. Ceci joue un rôle important dans le processus photo catalytique. CuO a également été considéré comme un additif dans les fluides conventionnels pour améliorer la conductivité thermique [87]. Le CuO a également été assez fréquemment étudié en tant qu'option alternative pour les nanoofluides. Il a été rapporté que la conductivité thermique était améliorée de 35% à une température de 51 °C d'eau fluide mise en œuvre avec 4% en volume de nanoparticules de CuO et un incrément de conductivité thermique d'environ 31% à 5% en volume de nanoparticules de CuO dans l'eau et stabilisée avec citrate d'ammonium [81-82]. D'autre part, les CuO NWs sont choisis comme émetteurs de champ en raison de leur faible champ d'activation, de leur densité de courant élevée et de leur faible coût de fabrication.

II.3 Méthode de calcul : Méthodes de calculs ab – initio :

II.3.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [88,89]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [90]. C'est une méthode dite de premier principe.

En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans cette partie, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudo potentiels seront décrits.

II.3.2 Equation de Schrödinger :

Un corps cristallin est un ensemble des atomes contenant des noyaux et des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Pour étudier toutes ces interactions, Schrödinger a proposé une équation [91,92] :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'hamiltonien de ce système, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal. L'hamiltonien H exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction en unités atomiques est donné par l'équation suivante :

$$\mathbf{H} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + T_N + V_{NN} \quad (\text{II.2})$$

◆ Ou T_N est l'énergie cinétique des noyaux,

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (\text{II.3})$$

◆ V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux,

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.4})$$

◆ V_{Ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$$V_{Ne} = \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

◆ V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.6})$$

♦ T_e l'énergie cinétique des électrons,

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II.7})$$

- ♦ e : la charge de l'électron.
- ♦ m : la masse de l'électron.
- ♦ M : masse de noyau.
- ♦ r_{ij} : la distance entre l'électron i et l'électron j .
- ♦ M_k : la masse du noyau
- ♦ R_{kl} : la distance entre les centres des noyaux k et l
- ♦ Z_k et Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l .

Pour un système possédant M atomes et N électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de $(M+N)$ corps en interaction. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

II.3.3 Approximation de Born Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [93], le mouvement des noyaux (particules lourdes) et négliger par rapport à celui des électrons (particules légères). On ne prend donc en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux. Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre, cela simplifie notablement l'équation de Schrödinger. On peut alors diviser l'hamiltonien en deux termes : H_e et V_{NN} . (H_e est appelé hamiltonien électronique et le terme V_{NN} est appelé l'interaction électrostatique des noyaux). V_{NN} étant une constante, on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total s'écrit :

$$H_e \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_N et V_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) tout en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit la complexité du problème. Toutefois la solution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile, il faut donc faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.3.4 Approximation de Hartree – Fock :

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'une autre approximation. L'approximation des électrons indépendants consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif l'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un électron indépendant :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.9})$$

Avec
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Tel que:
$$U_i(\mathbf{r}_i) = \frac{-1}{2} \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon(r_i - R_k)} \quad (\text{II.11})$$

U_i Étant l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k est la position fixe des noyaux (k).

Le champ effectif de Hartree :
$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon(r_i - r_j)} \quad (\text{II.12})$$

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle à la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i \Psi(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.13})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.14})$$

$$H_i \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.15})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [94] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [95].

Ou $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

$$\Psi_e = \Psi((r_1, r_2, \dots, r_N)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficiles à appliquer [96]. Cette approche constitue de même une étape plus très importante par la DFT qui capable de fournir une description plus réaliste des interactions électron-électron, notamment l'énergie d'échange et de corrélation.

II.3.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II.3.5.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. La théorie de la densité fonctionnelle aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [97], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [98] et Fermi [99] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [100] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

II.3.5.2 Theorie de Hohenberg- Kohn:

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [94] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1). Ici, les N électrons sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème

quantique à N corps, en un problème mono corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [101]. Les deux théorèmes sont comme suit [102] :

◆ **Théorème 1** : L'énergie total de l'état fondamental d'un système de N électrons en interaction en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.17})$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.18})$$

Avec
$$F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.19})$$

Est la fonctionnelle de **Hohenberg-Kohn** contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

◆ **Théorème 2** : La fonctionnelle de l'énergie est minimale quand la densité électronique coïncide avec la vraie densité de l'état fondamental.

Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.20})$$

Hohenberg et *Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.3.5.3 Les équations de Kohn-Sham :

Compte tenu du fait qu'à l'état fondamental il n'existe qu'une solution unique de la densité, il suffit alors de se donner une méthode pratique pour calculer cette densité.

L'idée de base de Kohn-Sham : Le système d'électrons en interaction est remplacé par un système d'électrons sans interaction (ou système référence de kohn-sham) se déplaçant dans un potentiel effectif, tel que dans l'état fondamental, ces deux systèmes aient la même densité d'état. La fonctionnelle de Kohn-Sham [101] s'écrit :

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où T_{KS} L'énergie cinétique de kohn-Sham du système d'électron sans interaction :

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

$\Psi_i(\vec{r})$ Représente la fonction d'onde associée aux particules sans interaction

$E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie classique de Hartree d'interaction électrons-électrons donnée par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.23})$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Toute la complexité du problème à N corps réside dans la connaissance de cette fonctionnelle. On obtient le système d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

$$\text{Où :} \quad V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Avec $\epsilon_i \Psi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de *Kohn Sham* à partir desquelles on détermine la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.26})$$

- ♦ $V_H(\vec{r})$ Le potentiel de Hartree.
- ♦ $V_{XC}(\vec{r})$ Le potentiel d'échange-corrélation : $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$ (II.27)

On remarque que l'équation (II.24) est similaire à une équation de Schrödinger mais il s'agit seulement d'une équivalence, car en particulier les valeurs propres des équations de *Kohn Sham* sont des purs paramètres vibrationnels et ne représentent donc pas fortement les énergies propres du système et les vecteurs propres ne sont pas les fonctions d'ondes électroniques réelles.

II.3.5.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le calcul de l'énergie d'échange de corrélation repose sur un certain nombre d'approximations doit être applicable pour différents systèmes.

II.3.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogènes. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA) [103]. Cette approximation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $exc[n(\mathbf{r})]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes de densité n :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.28})$$

Avec $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ que l'on connaît sa forme :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.29})$$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.30})$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [104] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} n_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.31})$$

♦ Où α et β expriment les spins *up* et *down*.

La réussite de cette approximation dans le traitement des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer. Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogènes, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). En particulier, les formalismes PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), [105] WC (Wu-Cohen) [106] et EV (Engel Vosko) [107] az. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. Elles permettent de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l'améliorant.

II.3.5.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [108] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre donc GGA apporte une amélioration par rapport à LDA.

Il existe plusieurs versions de la GGA et on va citer les plus connues :

- ◆ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ◆ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ◆ Meta-GGA introduite par Tao en 2003,
- ◆ WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006,
- ◆ EV-GGA introduite par Engel et Vosko.

II.3.6 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*. On différencie ces méthodes selon :

- ◆ Le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}).
- ◆ Le potentiel d'échange-corrélation.
- ◆ La base d'onde sur laquelle est développée les fonctions d'onde.

Considérant l'équation (I.15)

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$ Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

$V_{Ne}(\vec{r})$ Potentiel d'interaction électron-noyau.

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ◆ Les pseudo-potentiels
- ◆ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potentiels.

$V_{XC}(\vec{r})$ Potentiel d'échange-corrélation :

- ◆ LDA
- ◆ GGA

Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ◆ Base numérique de type ondes planes.
- ◆ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO),
- ◆ Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traité par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par plusieurs méthodes numériques parmi ces méthodes : la méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

II.3.6.1 Le concept de la méthode FP-LAPW :

La méthode « *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)* » Développée par Andersen [109,110], elle constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [110]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW qui est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire :

- ◆ **La région I** Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin),
- ◆ **La région II** : Des ondes planes pour la région interstitielle.

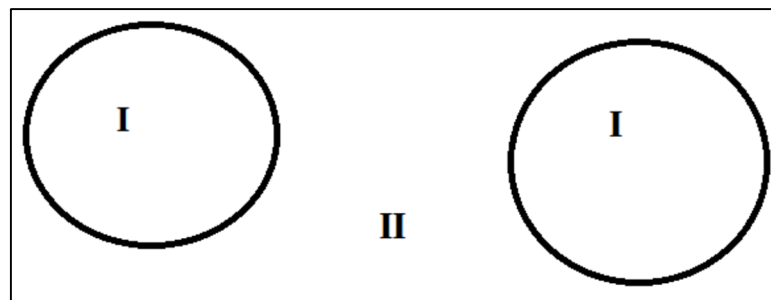


Figure II.9 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II [110].

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\Phi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_{MT} \\ Y_{lm}(r); \text{ les harmoniques spheriques} \end{array} \right\} \quad (\text{II.34})$$

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients de développement et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation.

En 1975, Anderson a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues pour une énergie E_l donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexible et précise. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (Equation (II.35)), et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.36})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G G_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.38})$$

où $O(E - E_l)^2$ est l'erreur quadratique en énergie

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie E_l par un seul.

II.3.6.2 La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes) :

a. Pseudo-potentiels :

En théorie de pseudo-potential, on part du principe que la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence de chacun des atomes. Un pseudo-potential est une approximation du potential réel. En effet, cette approximation vise à substituer le potential d'interaction coulombienne du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potential effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. Ainsi, on ne traite le problème des potentiels qu'avec les électrons qui jouent un rôle dans les liaisons chimiques. Cette approximation apporte un gain en ressources informatiques. L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (majoritaire) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Ce qui consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte [111].

b. Procédure de calcul :

Le calcul "tout électron" est effectué dans le formalisme DFT, en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA ou GGA), et de manière relativiste [112] ou non. Le calcul étant à symétrie centrale, la résolution se fait sur une grille radiale. Il faut donc spécifier pour cette partie plusieurs paramètres :

- ◆ Le numéro atomique de l'atome.
- ◆ La fonctionnelle d'échange-corrélation, doit être en accord avec le calcul effectué par la suite.
- ◆ Les effets relativistes sur les électrons de cœur peuvent être pris en compte, et c'est fait lors de la génération du pseudo-potential.
- ◆ La précision de la grille radiale, donne la précision du calcul, mais a peu d'impact sur la rapidité du pseudo-potential.
- ◆ La configuration électronique de référence, est en général l'état fondamental non polarisé.

En résumé, cette méthode introduit du fait que les électrons de cœur ne sont pas influencés par l'environnement des atomes. On parle de l'approximation de cœur gelé. Cette approximation peut provoquer des erreurs non négligeables dans le cas de calcul d'énergie avec extraction

d'un électron de cœur. Même s'il est possible à partir du formalisme PAW de prendre en compte la relaxation des électrons de cœur, comme l'ont montré M. Marsman en 2006 [113].

II.3.7 Approches Correctifs :

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaison des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes comportant des électrons d ou f en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées, elles tentent de corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente la DFT elle-même [114].

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde d'un seul électron s'écrit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff,\sigma}^{KS}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.39})$$

Avec $V_{eff,\sigma}^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma}$, est le potentiel multiplicatif effective qui est la somme du potentiel externe, Hartree et le terme d'échange corrélation (XC). Le dernier terme est donné approximativement alors que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, cela dit que les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou les isolants.

Parmi les solutions possibles l'utilisation du potentiel optimisé effective [115] appliqué au fonctionnel exchange exacte permet d'avoir le gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme xc est peut-être empirique.

Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [116] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier les approches suivantes :

- ◆ *LDA+U* [117] peut être appliqué au système corrélé et les électrons localisés 3d ou 4f.
- ◆ *GW* [118].
- ◆ *L'approche TB-mBJ*.

II.3.7.1 Origines et formalisme de la méthode LDA+U :

En dépit de ses nombreux succès, la L(S)DA/GGA rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites U sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Ces dernières sont caractérisées dans un solide par la largeur de bande W . Le problème de la LDA est que, bien qu'elle puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin S maximale) liée à la polarisation en spin, elle ne peut pas vérifier la seconde règle de Hund qui définit la configuration électronique la plus stable pour un moment angulaire total L maximal. Les corrélations électroniques à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. C'est précisément en raison de cette incapacité à reproduire la polarisation des orbitales, que la LDA ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants de Mott [119].

Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons d ou f , fortement corrélés (Descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intra-sites quasi-atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre d'Hubbard U défini par [120] :

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \quad (\text{II.40})$$

C'est à dire l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons d sur le même site. En toute rigueur, cette énergie de Coulomb dépend également de l'occupation des autres orbitales délocalisées (s, p) qui normalisent l'interaction de Coulomb.

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que pour le modèle d'impureté **d'Anderson ou le modèle de Hubbard** : séparer les électrons en deux sous-systèmes les électrons d localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb $d-d$ est prise en compte via un terme de Hubbard, et les électrons (s, p) délocalisés décrit par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle

de type Hubbard. On introduit donc une correction pour les états localisés et la fonctionnelle de l'énergie devient :

$$E(\mathbf{n}, \mathbf{n}_i) = E^{LDA}[\mathbf{n}] + \Delta E_{cor}[\mathbf{n}_i] \quad (\text{II.45})$$

Où \mathbf{n} est la densité de charge totale et \mathbf{n}_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. ΔE_{cor} , est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[\mathbf{n}_i] = -E_{d-d}^{LDA}[\mathbf{n}_d] + E^H[\mathbf{n}_i] \quad (\text{II.46})$$

E_{d-d}^{LDA} est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA et qui ne dépend que du nombre total d'électrons $n_d = \sum_i n_i$. Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction d - d avec un paramètre de Coulomb U. Dans un souci de compréhension nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales d est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales :

$$E^H[\mathbf{n}_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.47})$$

En revanche l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbital $n_d = \sum_i n_i$:

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) \quad (\text{II.48})$$

La correction $\Delta E_{cor}[\mathbf{n}_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{cor}[\mathbf{n}_i] = -\frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.49})$$

♦ *Implémentation de la méthode LDA+U :*

La méthode LDA+U dépasse le cadre de l'approximation LSDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque l'on passe du système à N électrons, au système à N+1 électrons. Nous avons montré dans la section précédente que ceci était rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} + E_{dc}^{LSDA} \quad (\text{II.50})$$

$$E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2} \mathbf{n}(\mathbf{n} - 1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad (\text{II.51})$$

Dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales d, ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus. Cependant le problème de cette correction est la

détermination des valeurs de U de l'interaction électron-électron intra-site et de l'interaction d'échange J.

II.3.7.2 Le potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [121], a été récemment publiée par Tran et Blaha [122]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [121] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [123] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telle que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.52})$$

Où $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$: la densité des électrons,

$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$: la densité de l'énergie cinétique,

$U_{\chi,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} (1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme σx dans l'équation (II.52) a été déterminé à partir de $\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho_{\sigma}(\mathbf{r}), t_{\sigma}(\mathbf{r})$, tandis que le terme $b_{\sigma}(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\chi_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II.53})$$

Dans l'équation (II.51) c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ et $c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2}$ (II.54)

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire. L'équation (II.42) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA :

$$U_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{II.55})$$

(Quel que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel $U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r})$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{\chi,\sigma}^{slater}(\mathbf{r})$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [124], ce qui en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} * (2\rho_\sigma)^{5/2}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} s'étends de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) Tran et Blaha ont utilisé l'équation II.43 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.43 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . [118] Cependant, à la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le XC-potentiel, et non sur le XC-fonctionnelle d'énergie.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent ou self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de KS sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence [114].

II.3.8 Code de calcul :

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code : WIEN2K basé sur la méthode FP-LAPW.

Une partie importante du travail consiste à optimiser les structures. Optimiser revient à déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces. Quand ses forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre.

En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératif (self consistent) sera appliqué pour extraire l'énergie totale, le gap, le moment total ...

On propose un schéma qui résume la résolution de l'équation de Schrödinger avec les différentes approches.

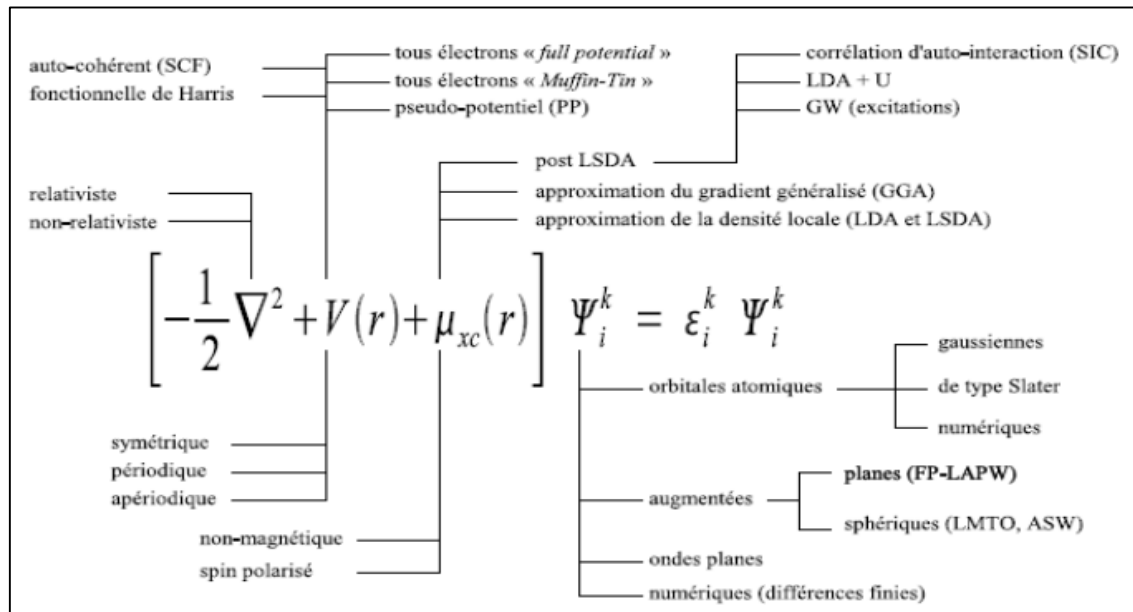


Figure II.10 : Représentation schématique de différentes méthodes basées sur la DFT [125].

II.3.8.1 Le code Wien2K :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz (Vienna University of Technology, Austria). Wien2k [126] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- ◆ **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plusieurs proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ◆ **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- ◆ **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- ◆ **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- ◆ **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

- ◆ Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- ◆ **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- ◆ **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ◆ **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- ◆ **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- ◆ **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

❖ *Diagramme de calcul du code Wien2k :*

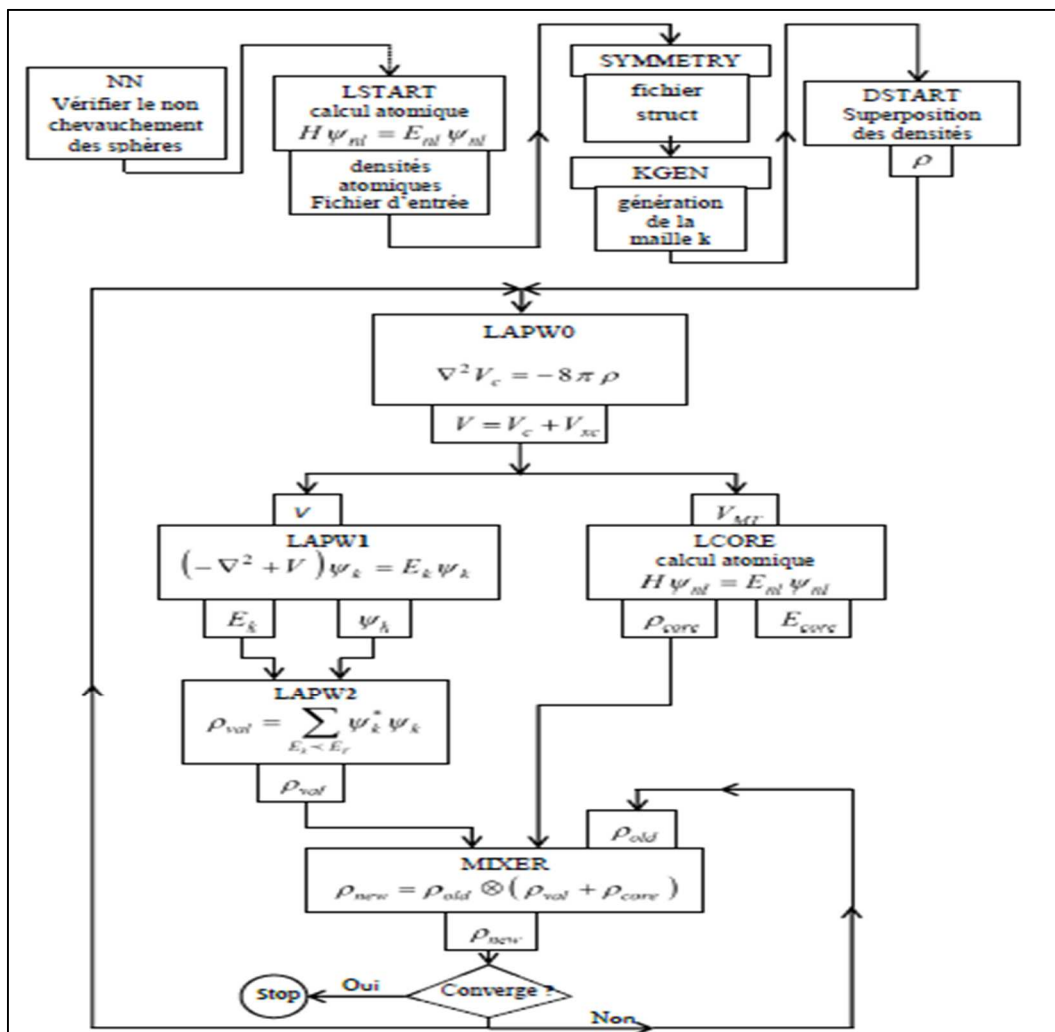


Figure. II.11 : Le code Wien2k.

II.3.9 Modélisation des matériaux thermoélectriques :

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons) sont conduits par les champs externes mais résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Il existe des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finie. D'autre part, les interactions ont pour conséquence que la conduction des porteurs ne se fait pas dans leurs états d'équilibre. Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, à savoir la théorie de Green-Kubo [127] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [128]. La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux. Dans cette section, on montre comment fusionner la structure électronique provenant de l'approche ab-initio par utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT dans la théorie de transport de Boltzmann, afin de dériver les coefficients de transport électroniques.

II.3.9.1 Fondement de la théorie semi-classique de transport :

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants :

- ◆ La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, tandis que les autres partent, à cause de la diffusion.
- ◆ Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, qui sont dans ce cas le champ électrique et le gradient de température.
- ◆ Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par diverses interactions, incluant les interactions électron-phonon, électron-électron, électron impureté et ainsi de suite.

II.3.9.2 Les coefficients de transport :

Les coefficients de transport tels le module de Seebeck, le coefficient de Hall, coefficient de Seebeck, la conductivités électrique et thermique sont obtenus en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [129] implémentée dans le code BoltzTrap. La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux.

Le déplacement des charges sous un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité est donnée par :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{II.56})$$

Où $f(k)$ constitue la fonction de distribution de Fermi-Dirac donnée par :

$$f(k) = f^0(k) + \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left\{ e\mathcal{E} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{E-\mu}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (\text{II.57})$$

De la même façon, la densité de courant de chaleur produite par les électrons, est obtenue par :

$$J_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II.58})$$

Avec μ est le potentiel chimique. En substituant l'équation (II.57) dans les deux équations (II.56) et (II.58) et en négligeant le terme f^0 dans l'équation (II.57), on arrive à :

$$\diamond J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\mathcal{E} - \nabla \mu + \frac{E-\mu}{T} (-\nabla T) \right] dk \quad (\text{II.59})$$

$$\diamond J_Q = \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[\mathcal{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right] dk + \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\frac{E-\mu}{T} \right] (\nabla T) dk \quad (\text{II.60})$$

Et

$$\diamond J_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left\{ e\mathcal{E} - \nabla \mu + \frac{E-\mu}{T} (-\nabla T) \right\} [E - \mu] dk \quad (\text{II.61})$$

$$\diamond J_Q = \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\mathcal{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right] (E - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk + \frac{1}{4\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) \left[\frac{E-\mu}{T} \right] (-\nabla T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II.53})$$

En définissant maintenant l'intégrale :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) [E - \mu]^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) dk \quad (\text{II.62})$$

Les équations II.60 et II.62 peuvent être exprimée en termes de K_n :

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{eK_1}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II.63})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{K_2}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II.64})$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire $\nabla T=0$ dans l'équation II.63, on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{II.65})$$

Où σ est la conductivité électrique, qui prend la forme :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{II.66})$$

Lorsque le champ électrique est absent et seulement un gradient de température existe, on pourrait être tenté de penser que la conductivité thermique est simplement obtenue en le prenant comme coefficient du gradient thermique dans l'équation II.64, c'est-à-dire dans les conditions d'un champ électrique externe nul. C'est une question primordiale avant de s'assurer qu'aucun courant électrique ne passe à travers le matériau. Dans ce cas, la relation $J_e = 0$ dans l'équation II.63 devient valable. En substituant l'équation II.63 dans l'équation II.64 pour éliminer les rendements des champs électriques.

$$J_Q = k (-\nabla T) \quad (\text{II.67})$$

Où k est la conductivité thermique électronique :

$$k = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right] \quad (\text{II.68})$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y a pas de courant électrique mais un champ électrique est produit :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{eTK_0} \nabla T \quad (\text{II.69})$$

A partir de la définition du coefficient de Seebeck, on obtient donc :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0} \quad (\text{II.70})$$

II.4 Méthodes expérimentales :

II.4.1 Introduction :

Cette partie est consacrée aux méthodes de dépôt et de caractérisations des couches minces d'oxyde de cuivre, à savoir la technique Spin coating, les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches. Une description de la méthodologie des plans d'expériences sera aussi faite avec un accent sur l'approche Taguchi, ce nouvel outil de planification et d'analyse d'expériences est un ensemble de techniques statistiques respectant un protocole « qualité-prix » très largement utilisé en industrie et dont son utilisation dans les laboratoires de recherche n'en est qu'à ses débuts.

II.4.2 Elaboration de films minces absorbants d'oxyde de cuivre par spin-coating :

II.4.2.1 Les couches minces :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi-bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. À titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures...), les composés intermétalliques et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies. Une des caractéristiques essentielles d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [130].

II.4.2.2 Préparation des couches minces :

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

- ◆ L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- ◆ La diffusion en surface des atomes.
- ◆ L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- ◆ La nucléation.
- ◆ La coalescence.
- ◆ La croissance en volume.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat). Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes.

II.4.2.3 Techniques de dépôt des couches minces :

Les méthodes d'élaboration des couches minces sont nombreuses et variées. En effet, les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par Jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure II.12). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolysent [131-138], sol-gel, spin-coating [139-146] et dip coating [147-151] emploient des solutions comme précurseurs.

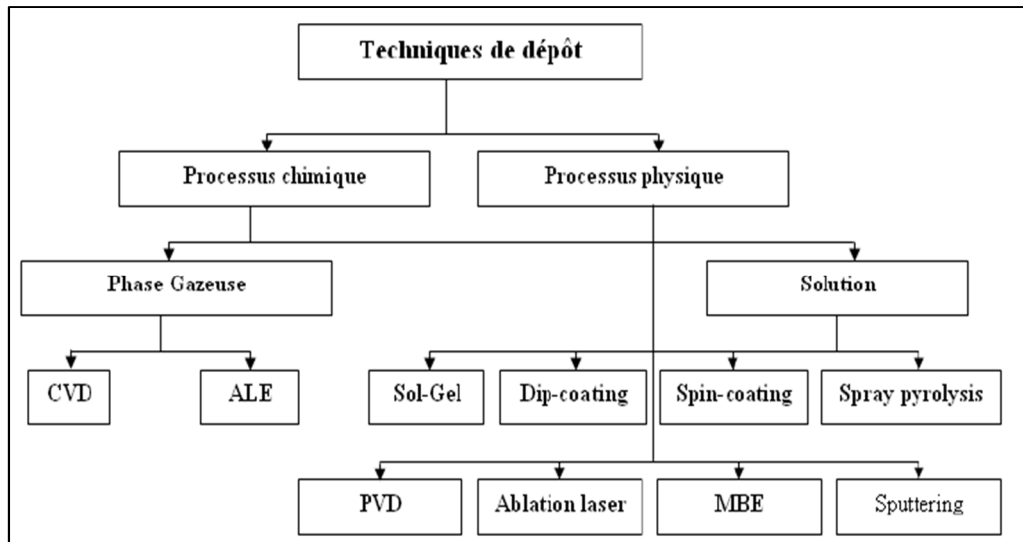


Figure II.12 : Techniques de dépôt des couches minces.

II.4.2.3.1 Dépôt physiques en phase vapeur :

La couche mince par PVD est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10⁻⁵ à 10⁻¹⁰ Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ◆ La déposition des espèces, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- ◆ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ◆ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

II.4.2.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur CVD :

La méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) permet généralement, d'effectuer des dépôts de matériaux sur un substrat suite à une réaction chimique de ces espèces en phase vapeur. Le dépôt est réalisé à partir d'une phase gazeuse du matériau qui réagit sur le substrat. Le substrat est lui-même généralement chauffé afin de fournir une énergie d'activation qui est importante au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. Il existe plusieurs procédés d'utilisation de cette technique :

- ◆ CVD statique ou dynamique
- ◆ CVD à pression atmosphérique

- ◆ CVD basse pression (**LPCVD**)
- ◆ CVD assistée par plasma (**PACVD**) ou laser (**LACVD**)

Le procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même (Figure II.13). On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffée à une température en rapport avec le matériau déposé [152]. Elles s'effectuent en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactant. Suivant les valeurs de la pression de dépôt, on modifie la qualité des couches (propriétés structurales et électriques). Dans le cas de couches isolantes, pour améliorer l'efficacité de la réaction chimique dans le four, on peut activer les molécules mises en jeu par une source radiofréquence dont la fréquence est industriellement fixée à 13,56 MHz, valeur autorisée par l'Administration des Télécommunications. On intitule cette technique P.E.C.V.D.

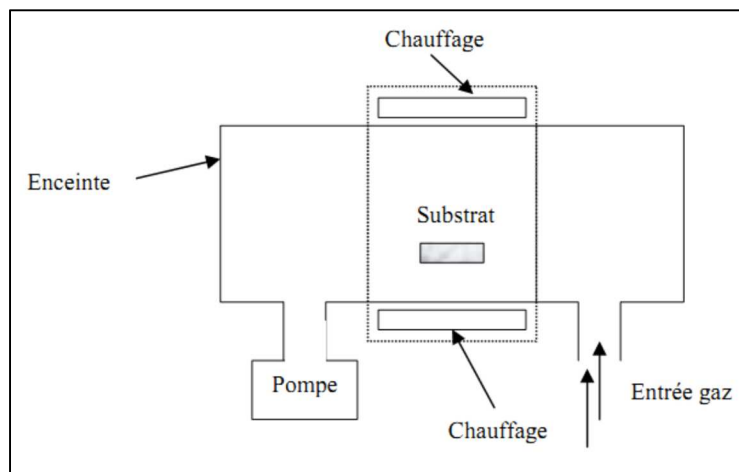


Figure II.13 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

II.4.2.4 La méthode Sol gel :

Depuis la fin du XXème siècle, l'élaboration des couches minces a bouleversé notre monde et devant la diversité des techniques d'élaboration de couches minces, on trouve les méthodes chimiques. Parmi ces méthodes utilisées pour l'élaboration de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de films, avec des performances excellentes [153].

De nos jours, les procédés de synthèse par voie Sol-Gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément,

on appelle procédé Sol-Gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le procédé sol-gel est une voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques : il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui se sont développée depuis le 19^{ème} siècle. Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux qu'il est apparu comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre, il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Sol-gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages.

Une des plus grandes originalités de la méthode sol-gel est certainement son aptitude à permettre la fabrication de films minces par des techniques simples et peu coûteuses.

Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [154,155], l'électronique [156] et les biomatériaux [157]. Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, nous pouvons dire que le processus Sol-Gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.
4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

- ◆ Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [158,159]. (Figure II.14.a)

- ◆ Le " dip-coating " ou tremper (Figure II.14.b) : moins utilisé, est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

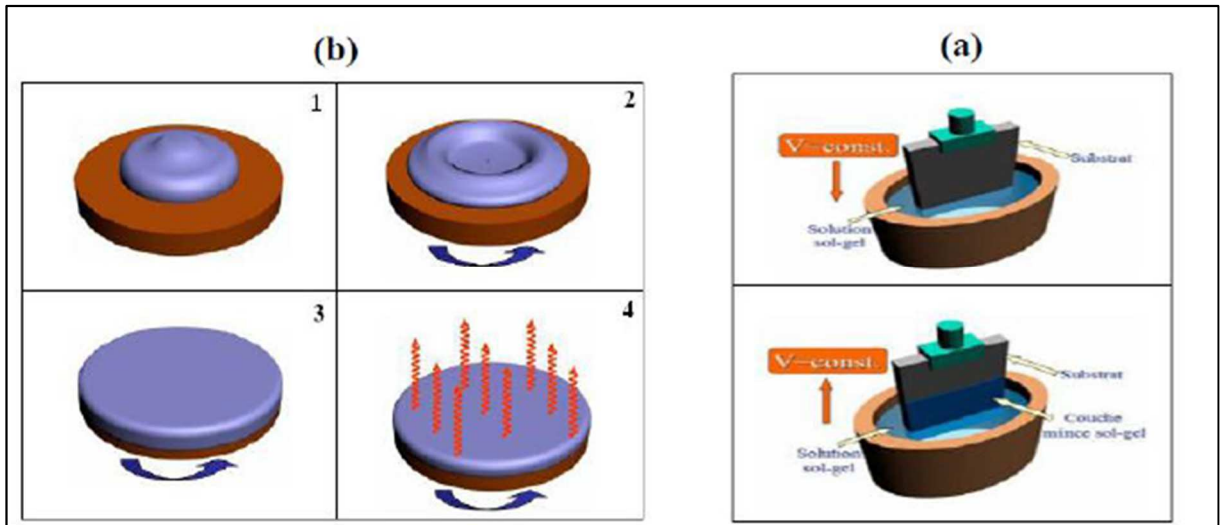


Figure II.14 : (a) Dépôt par de Spin-coating ;(b) : Dépôt par de dip-coating.

II.4.2.5 Élaboration des couches minces par *Spin coating* :

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique...). Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manipuler et permettant de déposer des films minces. A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode spin coating, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces de CuO non dopé par cette méthode.

II.4.2.5.1 Principe du procédé de *Spin-Coating* :

Le procédé de centrifugation consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à $1 \mu\text{m}$ [160].



Figure II.15 : Spin-coating.

II.4.2.5.2 Étapes du procédé de *Spin Coating* :

Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales (figure II.16).

1^{ère} étape : dépôt de la solution sur le substrat.

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat ; ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité versée sur le substrat est de quelques gouttes, l'utilisation d'un micro – filtre s'avère parfois nécessaire afin d'éliminer les particules qui sont précipitées dans la solution, et qui pourraient entraîner des défauts dans la couche déposée. Il est important dans cette étape de s'assurer que la quantité du sol versé est suffisante pour recouvrir toute la surface du substrat, et par la suite éviter la présence des zones non recouvertes en matière.

2^{ème} étape : rotation accélérée du substrat (*Spin –up*)

La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (début de la rotation) jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée. Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

Lorsque le substrat atteint sa vitesse finale désirée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.

3^{ème} étape : rotation à vitesse constante (*Spin- Off*)

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité

augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin-off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin – up ».

4^{ème} étape : évaporation

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décélérée-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable. Ce comportement a été étudié par Meyerhofer [160]. Il est clair que les étapes 3 et 4 décrivent deux processus qui doivent se produire simultanément (écoulement visqueux et évaporation). L'évaporation peut déjà prendre place en partie lors de ces deux dernières étapes.

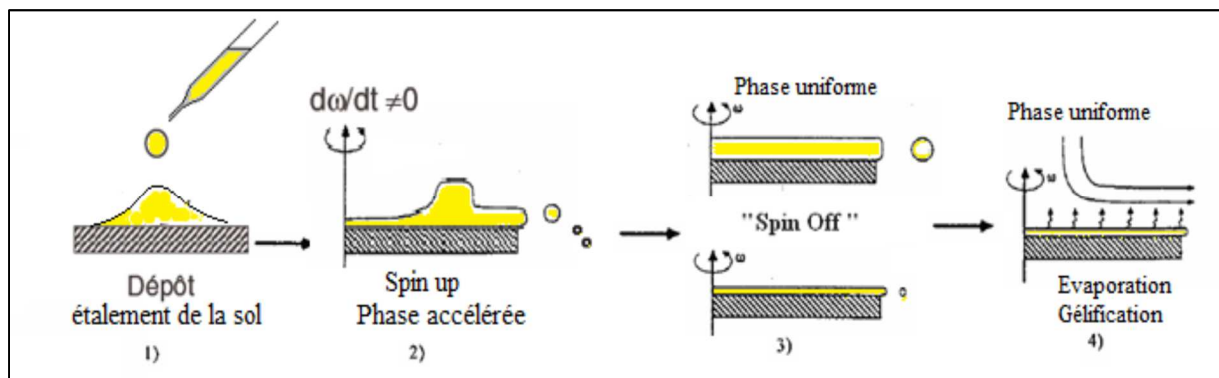


Figure II.16: Dépôt de couches minces par spin coating [161,162].

Une fois le mouvement de rotation est arrêté, l'utilisation des couches ainsi élaborées nécessite un traitement thermique afin d'obtenir la phase désirée.

II.4.2.5.3 Paramètres influençant le procédé de *spin – coating* :

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération) [163]. En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de modéliser le calcul d'épaisseur du film déposé [164]. Plusieurs modèles ont été données afin d'estimer l'épaisseur des films déposés, en contrôlant les paramètres de rotation, Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [164] ; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.71})$$

Avec :

- ◆ c : une constante.
- ◆ e : la vitesse d'évaporation.
- ◆ η : la viscosité de la solution.
- ◆ Ω : la vitesse de rotation.
- ◆ ρ : la densité de la solution.

II.4.2.6 Préparation des substrats :

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

II.4.2.6.1 Le nettoyage des substrats :

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

- ◆ Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- ◆ Rinçage avec de l'eau distillée.
- ◆ Nettoyage avec le méthanol.
- ◆ Rinçage avec de l'eau distillée.
- ◆ Séchage des substrats.

II.4.2.7 Traitement thermique des couches minces :

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (Figure II.17). Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés

; c'est pourquoi une étude approfondie de ces opérations a été réalisée, afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de températures et de durées de maintien variables.

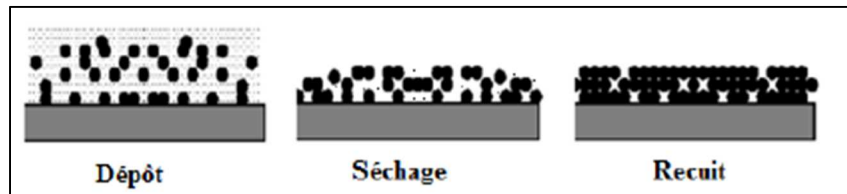


Figure II.17 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

II.4.2.7.1 Séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; c'est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [165]. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existant dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents : à partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

II.4.2.7.2 Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer [166]. Dans cette thèse le recuit se fait pendant une heure à des températures entre 300°C et 500°C pour les films de CuO, puisque la structure monoclinique de CuO apparaît au-delà de 300°C.

II.4.3 Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation :

II.4.3.1 Diffraction des rayons X :

Dans le cadre de notre étude, la diffraction des rayons X a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de la maille

de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux. La DRX examine la diffusion des rayons x après leur interaction avec les plans cristallographiques du matériau en question. Elle permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques de notre échantillon.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre, ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement, appelés plans réticulaires. Notons que cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre, elle permet d'établir les modifications cristallines des phases présentes et de les quantifier.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre du Centre National de l'énergie des sciences et des techniques nucléaires (CNESTEN), le balayage a été fait pas à pas, entre 10 et 70°. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.



Figure II.18 : Diffractomètre Bruker-AXS D8 Advance.

II.4.3.1.1 Principe d'analyse :

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques [167] dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau

(famille de plans d'indice de Miller (hkl) de distance inter - réticulaire d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon :

$$2d_{hkl}\sin\theta = m\lambda \quad (\text{II.72})$$

Où m est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau. Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ .

Ainsi, comme l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes de l'atome, il devient possible grâce à l'effet photoélectrique de remonter à la nature des atomes du matériau sondé et donc à sa composition. Plusieurs facteurs déterminent les intensités diffractées dues à la réflexion des plans réticulaires, si l'on considère le balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal (matériau cristallin). Cependant nous pouvons constater que l'évolution de ces intensités permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...). Elle permet ainsi de connaître la taille et l'orientation des cristaux, et de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

II.4.3.1.2 Extraction des informations :

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé.

II.4.3.1.2.1 Identification des phases :

La détermination des positions des pics permet l'identification des phases cristalline présente sur l'échantillon et le calcul de ses paramètres de maille. L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inters réticulaires d aux angles 2θ enregistrés. Dans le cas des matériaux amorphes, aucun plan cristallin n'est diffracté. Seul, un signal dû à un ordre à courte distance (fonction de distribution des distances) est détecté (cas d'un substrat de verre amorphe). Sa contribution est aisément identifiable par des contributions d'intensité très larges [167].

II.4.3.1.2.2 Estimation du paramètre de maille :

L'estimation doit être précise car les variations de paramètre engendrées par le dopage par exemple ou les impuretés ou bien les défauts peuvent être faibles. Lors de la synthèse d'échantillons dopés, l'estimation du paramètre de maille de la phase en présence est l'une des méthodes permettant de vérifier que le dopage a été effectif. Si l'échantillon présente des

défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles (2θ) dus à une modification des distances inter réticulaire (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif. La détermination des intensités relatives de diffraction des raies permet de remonter sur le taux de défauts de structure présentes dans l'échantillon.

II.4.3.1.2.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites : Méthode de Scherrer :

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites, si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [168] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.73})$$

Où :

- ◆ **D** : La taille moyenne des cristallites en (Å),
- ◆ **k** : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur),
- ◆ **λ** : La longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),
- ◆ **θ** : La moitié de la position angulaire du pic considéré.
- ◆ **β** : La largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.19).

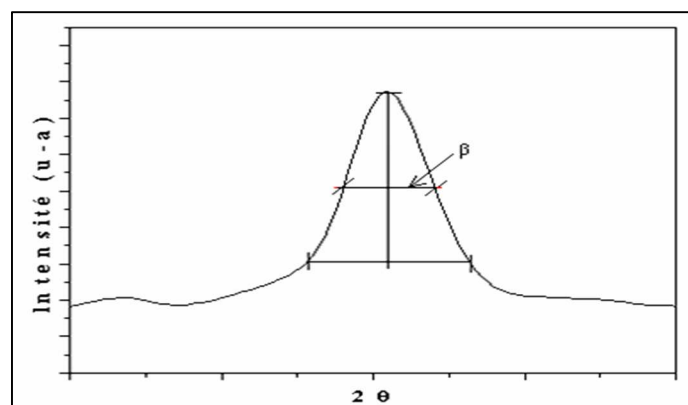


Figure II.19 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.4.3.1.2.4 Le coefficient de texturation :

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la formule de Barret– Massalski [169,170] :

$$Tc(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_0(hkl)} \quad (II.74)$$

Avec :

- ◆ $Tc(hkl)$: coefficient de texture de la raie (hkl).
- ◆ $I(hkl)$: intensité de la raie (hkl).
- ◆ $I_0(hkl)$: intensité de référence de la raie (hkl).
- ◆ N : nombre de pics considérés.

II.4.3.2 Caractérisation optique (UV-visible) :

Les propriétés optiques des films élaborés ont été déterminées à partir des mesures de transmission et d'absorption. La matière émet et absorbe continuellement de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Chaque domaine de fréquences correspond à un domaine d'énergie d'interaction. Pour l'étude des couches minces, nous nous limiterons à la gamme spectrale du visible.

L'étude est faite à l'aide d'un spectromètre UV-visible à température ambiante dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 350 nm et 900 nm. Il est constitué d'une source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission, d'absorption de la seule couche étudiée.

II.4.3.2.1 Principe de la spectrophotométrie :

Un faisceau de lumière blanche est rendu monochromatique à travers un prisme ou réseau de diffraction, c'est-à-dire que la lumière est décomposée en différentes longueurs d'onde. Le faisceau est ensuite dirigé vers un échantillon qu'il traverse. Une partie de la lumière est alors soit absorbée par l'échantillon et l'autre transmise. On parle d'absorption et de transmission. La radiation lumineuse transmise est collectée par un détecteur tel qu'illustrée à la figure II.20.

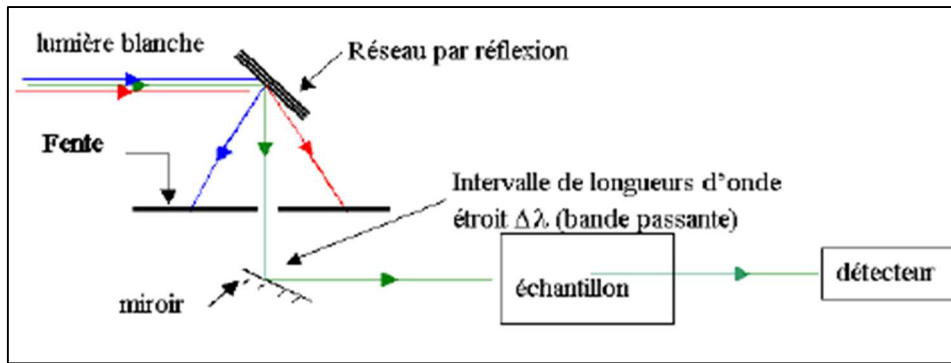


Figure II.20 : Représentation schématique du principe de la spectrophotométrie.

II.4.3.2.2 Mesure des propriétés optiques :

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance (l'absorbance) en fonction de la longueur d'onde (nm). Le spectrophotomètre UV-visible peut également être configuré pour mesurer la réflectance exprimée en pourcentage R (%). Dans ce cas, le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière réfléchiée par un échantillon (I) et la compare à l'intensité de la lumière réfléchiée par un matériau de référence (I_0). Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [171] :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.75})$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.76})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.77})$$

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.78})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat.

II.4.3.2.3 Détermination du gap optique :

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semiconducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente $h\nu$ par :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.78})$$

Où E_g est l'énergie du gap optique, A est une constante et $n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte. Ainsi, pour obtenir la valeur de E_g , on trace $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ [$(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$] et on extrapole la partie linéaire de α jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$).

II.4.3.3 La microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la surface et la morphologie des films élaborés, capable de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons pouvant atteindre quelques nanomètres. Le principe consiste en un faisceau d'électrons finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques qui balaie la surface d'un échantillon. L'interaction électrons-matière donne naissance, en tout point de la surface balayée aux émissions suivantes : électrons secondaires, rétrodiffusés, photons lumineux et rayonnement X. L'exploitation de ses émissions permettent d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents.

Le MEB utilisé dans nos travaux est un microscope *JEOL JFC-2300HR* associé à un dispositif de microanalyse par spectrométrie dispersive de rayons X sélective EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permettant la détermination des compositions chimiques des revêtements synthétisés.



Figure II.21 : Microscopie électronique à balayage JEOL JFC-2300HR.

II.4.3.4 Mesures électriques :

La grandeur la plus souvent déduite, à partir de mesures ohmiques, est la résistivité électrique (ρ). Elle représente l'inverse de la conductivité (σ).

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre pointes. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Deux géométries de mesure peuvent exister : pointes alignées et pointes disposées en carré [172]. Dans la configuration des 4 pointes

alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant I tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel U . Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance a (Figure II.22).

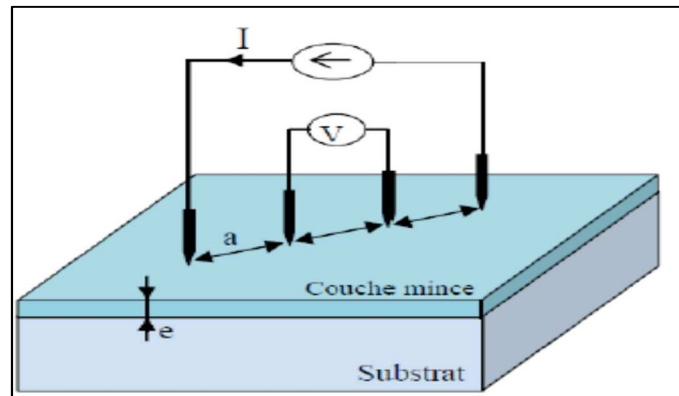


Figure II.22 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [173].

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$ (l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré "une propagation cylindrique des lignes de champ dans la couche mince" et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.79})$$

ρ : la résistivité de la couche,

d : l'épaisseur et le coefficient K , $K = \frac{\ln 2}{\pi}$.

Le rapport $\frac{\rho}{d}$ caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_S est le rapport entre la tension U et le courant I .

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \right) \cdot e = R_S \cdot d \quad (\text{II.80})$$

II.4.4 Méthodologie des plans d'expériences « méthode de Taguchi » :

Actuellement, pour une survie économique et quel que soit le domaine d'activité, il est nécessaire d'améliorer le rendement, d'assurer la qualité de la production, de mettre au point de nouveaux produits plus performants, et de régler aux mieux appareils et unités. Fin de satisfaire ces objectifs, les ingénieurs, les chercheurs et opérateurs on recourt à l'expérimentation. Mais cette expérimentation doit être optimisée pour obtenir les informations les plus fiables possible en un minimum d'essais. C'est ce que l'on appelle 'la méthodologie des plans d'expériences'. Alors, une recherche expérimentale est entreprise afin d'obtenir les

conditions expérimentales qui donnent le meilleur résultat c'est-à-dire l'optimisation du problème.

II.4.4.1 Généralité sur les plans d'expériences :

Le plan d'expériences constitue un outil de portée universelle, depuis, les premières publications par l'ingénieur Anglais Ronald Aylmer Fisher [174,175], les exemples se sont multipliés dans le domaine d'agronomie, l'industrie chimique, les industries mécaniques, l'automobile..., en résumé, tous les secteurs de la vie économique sont concernés. La méthodologie est applicable, que l'on soit chercheur, ingénieur, responsable d'un laboratoire d'analyses ingénieur qualité et à partir du moment où l'outil est maîtrisé, pourquoi ne pas l'utiliser dans la vie courante.

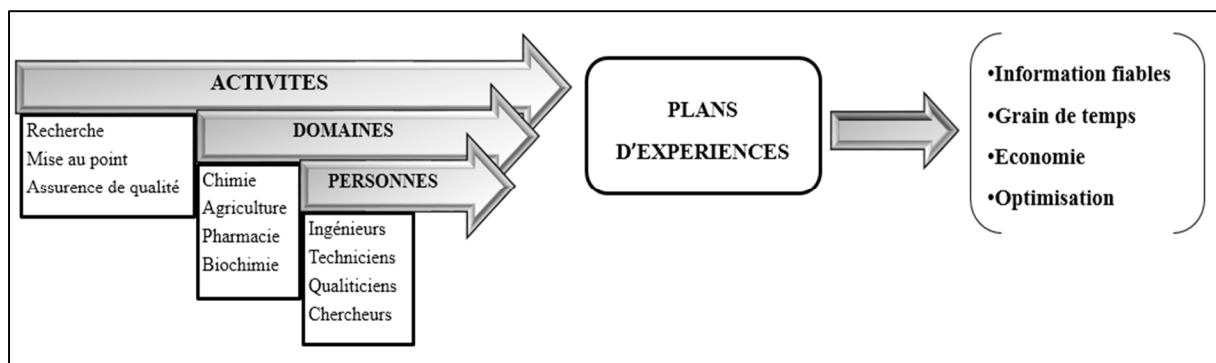


Figure II.23 : Schéma explicatif.

Ces techniques des plans d'expériences vont être adoptées par des groupes de chercheurs, mais elles vont demeurer confidentielles jusqu'à la fin de la deuxième guerre mondiale. La méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et mathématiciens dans les années 1950 et 1960 dont le Docteur *Genichi Taguchi*. En effet, les travaux de Taguchi vont permettre de définir des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence des essais rendant ainsi accessible au grand public ce nouvel outil d'expérimentation [176,177]. Ses travaux étaient diffusés aux Etats unis pendant la 2^{ème} guerre mondiale avant d'être utilisés et appliqués à grande échelle dans le monde entier [175]. Ensuite, à partir des années 1980, les plans d'expériences feront leurs entrées progressives dans les grands laboratoires industriels des pays développés. Actuellement, ce modèle d'expérimentation robuste est très largement utilisé par l'ensemble des industriels et des laboratoires académiques de recherche.

II.4.4.2 Définition d'un plan d'expériences :

Un plan d'expérience est une suite d'essais organisée à l'avance de manière à déterminer en un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence de multiples paramètres sur une ou plusieurs réponses. Une autre vision du problème est la recherche de variations

simultanées pour toutes les variables contrôlées afin, une nouvelle fois, extraire un maximum d'informations en un minimum d'essais. Une telle problématique est primordiale dans le milieu industriel où minimiser le nombre d'expériences à réaliser est synonyme de gain de temps et de productivité. Réaliser des productions de la meilleure qualité possible au coût le plus bas est de plus une quête universelle pour tous les fabricants.

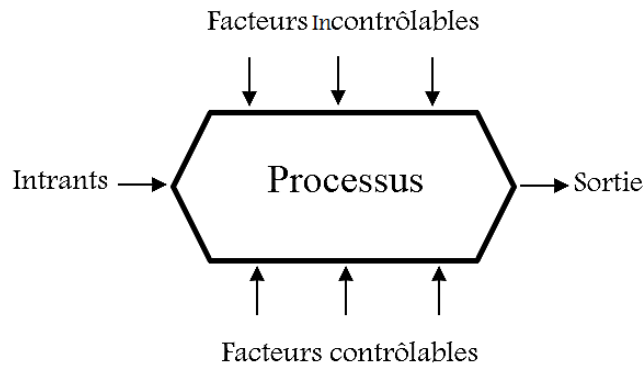


Figure II.24 : Processus de production.

De façon générale, une expérience est une étude qui peut être vue comme un processus de production (Figure II.24), composé d'intrants, de facteurs qu'on peut contrôler ou gérer, du processus lui-même, des facteurs influençant le processus mais difficilement contrôlable et de la sortie désirée qui montre jusqu'à quel point l'objectif visé par l'expérience est accompli.

Le but principal d'un plan d'expérience étant de trouver les meilleures valeurs de facteurs contrôlables, qui influencent favorablement les performances de produit ou du processus à optimiser, il s'avère important voire nécessaire un plan adéquat.

Plusieurs types de plan d'expériences existent et ces types diffèrent dans la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés à ces facteurs et les interactions qui peuvent exister à savoir :

- ◆ **Plan d'expériences à un seul facteur ou plan OAT (one at time)** : plan ne faisant varier qu'un seul facteur à la fois.
- ◆ **Plan d'expérience factoriel complet (ou à n facteurs)** : plus efficaces que le plan à un seul facteur, et dans lequel toutes les combinaisons possibles des niveaux de facteurs sont réalisées, permettant d'isoler les effets de tous les facteurs et les interactions éventuelles.
- ◆ **Plan d'expériences factoriel fractionnaire** : plan optimal du plan complet qui limite le nombre d'essais tout en tenant compte des effets des facteurs et de leurs interactions.

C'est à cette dernière catégorie qu'appartiennent les plans d'expériences de Taguchi, mais appliqués différemment avec des principes spécifiques.

II.4.4.3 Approche Taguchi des plans d'expériences :

La méthodologie des plans d'expériences a été développée par DR. Genichi Taguchi, chercheur à « Electronic Control Laboratory » au Japon vers les années 1960. Cette méthode s'est inspirée des plans d'expérience proposés par Ronald Fisher en les améliorant pour les rendre accessibles à tous [178,179].

La méthode TAGUCHI a été introduite aux Etats-Unis à partir de 1983, puis au Canada et en Grande Bretagne dès 1986, et enfin en France et en Espagne depuis 1988.

La méthode Taguchi de conception de plant d'expériences est une méthode orientée vers deux objectifs : Comprendre et résoudre le problème étudié. Cette méthode est très utilisée dans le domaine : industriel, en particulier dans le domaine de l'automobile, de l'électronique ainsi que dans la production de produits et la conception de processus de production. Elle s'inscrit naturellement dans le cadre de la maîtrise et de l'amélioration de la qualité ; et s'appuie sur la fonction perte de qualité, des tables orthogonales, des graphes linéaires, de la robustesse...etc. Cette méthode se résume en trois points essentiels [175,180] :

- ◆ Les produits et les procédés doivent être conçus de manière robuste en tenant compte des variations externes.
- ◆ Les plans d'expériences sont des outils permettant d'atteindre un objectif visé.
- ◆ L'objectif visé doit tendre vers une valeur cible (nominal, minimale, maximale).

Cette méthode nécessite une compréhension du système de l'étude et des connaissances suffisantes (théoriques ou pratiques) afin de déterminer les facteurs, leurs niveaux et les interactions.

En effet, sous une forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt 'y' que nous appellerons également *réponse* par la suite, est une fonction de plusieurs variables x_n (variables que nous appellerons aussi *facteurs* par la suite). On a :

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots, x_n) \quad \text{(II.81)}$$

L'étude du phénomène se ramène à déterminer la fonction $f(x)$ qui lie la réponse y aux différents facteurs $x_1, x_2, x_3 \dots, x_n$.

Pour approfondir cette approche, il faut introduire quelque notion particulière et une terminologie spécifique aux plans d'expériences.

II.4.4.4 Terminologie :

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une

réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

II.4.4.4.1 Définition de l'objectif et la réponse :

Consiste à déterminer la caractéristique de qualité à optimiser. Cet objectif est évalué par l'équation du ration signal sur bruit qui transforme les réponses mesurées.

La réponse $Y(x)$ c'est la grandeur mesurée ou observée à chaque jeu d'essais d'expérimentation. C'est aussi le résultat de chaque combinaison des niveaux des facteurs (X° de la table orthogonale. Cette grandeur doit être continue et peut-être modélisée par une fonction mathématique de la forme.

II.4.4.4.2 Identification des facteurs et leurs niveaux :

Consiste à déterminer les facteurs contrôlés, les niveaux de chaque facteur ainsi que les interactions possibles.

➤ **Facteur :**

Un facteur (X) c'est une variable, contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observer. Les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (pression, température, etc...) ou bien qualitatifs dans le cas contraire (couleur, type de matériau, etc...).

➤ **Niveau de facteur :**

Représentent les états ou les valeurs que peut prendre un facteur lors de la réalisation des essais. Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur est nécessaire pour la réalisation des expériences.

II.4.4.4.3 Interactions :

Représente l'effet d'un facteur renforcé par l'effet d'un autre facteur de telle sorte que le résultat obtenu par leur combinaison est différent du résultat s'ils sont pris séparément.

Alors, le choix des facteurs et des différents niveaux est une étape fondamentale dans l'élaboration d'un plan. Il est important de choisir des facteurs ayant la plus grande indépendance entre eux afin que les phénomènes d'interactions soient négligeables.

II.4.4.4.4 Choix de la table orthogonale :

Elles représentent l'un des points forts de la méthode Taguchi et elles sont destinées à construire des plans d'expériences. Elle consiste à sélectionner la table orthogonale appropriée du plan étudié. Cette table représente la matrice d'expériences (essais) à mener. Le choix de la table orthogonale est fait en fonction du nombre de facteurs, de niveaux et d'interaction, s'il y a lieu. Pour déterminer la table orthogonale qui définit la matrice des essais à effectuer, il suffit de

calculer les degrés de liberté (ddl) de chaque facteur, de l'erreur estimée et de leurs interactions si elles sont prises en compte. Ces degrés de liberté se calculent de la façon suivante [181] :

- ◆ ddl pour un facteur j = Nombre de niveaux de facteur $j-1$
- ◆ ddl pour une interaction entre deux facteurs j et k = $ddl(j)*ddl(k)$
- ◆ ddl total de la table orthogonale vaut : $ddl=n-1$

$$ddl_e = ddl_T - \sum_{j=1}^f ddl_j = n - 1 - \sum_{j=1}^f ddl_j \quad (II.82)$$

Ou n est le nombre total d'expériences de la table orthogonale, f le nombre de facteurs et l le nombre de niveau du facteur j .

Il existe plusieurs tables orthogonales de Taguchi [181]. Les plus utilisées sont à deux niveau : $L_4(2^3), L_8(2^7), L_8(2^3), L_{12}(2^{11}), L_{160}(2^{15}), L_{32}(2^{31})$, ou à trois niveau : $L_9(3^4), L_{18}(2^1 \times 3^7), L_{27}(3^{13})$.

Par exemple :

- ◆ $L_8(2^7)$ Signifie que l'on étudie 7 facteurs à 2 niveaux et qu'il faut réaliser 8 essais.

II.4.4.4.5 Réalisation des expériences :

Consiste à effectuer les expériences et enregistrer les résultats.

A titre d'exemple, on prend un plan de trois facteurs (A, B et C) avec deux niveaux chacun et sans aucune interaction. Le degré de liberté du plan étudié est égal à trois, qui correspond à la table orthogonale de Taguchi $L_4(2^3)$, soit quatre essais. Cette table est donc la table à choisir pour constituer la matrice d'expériences du plan étudié (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Matrice d'expériences du plan étudié.

Liste des Essais	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

II.4.4.5 Déroulement des essais :

Un essai est une des expériences du protocole expérimental défini. Dans cette étude, la matrice orthogonale $L_9(3^3)$ de Taguchi est utilisé pour déterminer les conditions expérimentales optimales qui produisent les meilleurs paramètres de dépôt des films d'oxyde de cuivre préparés par la technique spin coating et les caractériser par les différentes techniques citées. Toutes les mesures doivent toute être réalisées avec les mêmes appareils dans les conditions identiques.

II.4.4.6 Technique d'analyse statistiques du PE :

L'objectif principale de l'analyse des résultats du PE est d'identifier les effets des facteurs et des interactions ainsi que leur contribution significative dans la synthèse du produit au-delà de la variabilité expérimentale. Pour cela, les techniques d'analyses statistiques emploient les outils tels que la moyenne, le ratio signal sur bruit (S/B), ainsi que des logiciels appropriés (MODDE 5.0., MINITAB, MATLAB...).

II.4.4.6.1 Moyenne d'essais :

À partir des différentes réponses $Y_{i,j}$, des différents essais, deux types de calculs de moyennes sont obtenus. Pour un essai i de la table orthogonale, dans le cas où il y aurait r répétitions, la moyenne des réponses se calcule par la formule [182] :

$$Y_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r Y_{i,j} \quad (\text{II.83})$$

La moyenne générale de toutes les réponses de la table orthogonale est évaluée à travers la formule suivante [183] :

$$\text{Moyenne générale} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Y_{i,j} \quad (\text{II.84})$$

II.4.4.6.2 Ratio Signal/Bruit (S/N):

Le ratio Signal to Noise (S/N) est l'indicateur de performance de la caractéristique qualité à optimiser résultant des travaux de Taguchi. C'est un puissant indicateur de qualité qui permet de mesurer le résultat désiré dans une direction et qui prend simultanément en compte la moyenne des valeurs mesurées y_i et la variabilité de cette valeur appelée écart-type s .

Il prend simultanément en compte :

- ◆ D'une part : l'objectif recherché (le signal),
- ◆ D'autre part, la dispersion de cette valeur (le bruit).

Dans le calcul du ratio S/N, Taguchi propose trois équations selon le type de la caractéristique de qualité [181-184]. Mais nous nous limiterons dans le cadre de ce travail, à une équation pour l'analyse de nos résultats à savoir, l'optimum est une valeur maximale (Larger-then-better) qui est le critère à maximiser [185] :

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (\text{II.85})$$

La performance du produit ou procédé sera d'autant plus grande que le ratio signal / bruit est élevé. L'optimisation économique d'un système reviendra finalement à configurer les niveaux des facteurs principaux de telle sorte qu'ils maximisent le ratio S/N afin de minimiser les effets des facteurs bruits sur la réponse.

A titre d'exemple, le calcul du ratio S/B de l'essai N°2 du tableau II.4, se fait comme suit :

$$\frac{S}{B} = -10 \log \left(\frac{1}{3} \times \left(\frac{1}{Y_{21}^2} + \frac{1}{Y_{22}^2} + \frac{1}{Y_{23}^2} \right) \right) \quad (\text{II.86})$$

Tableau II.4 : Liste des essais et des réponses du plan étudié ainsi que le calcul du ratio S/B.

Liste des Essais	A	B	C	R1	R2	R3	Ratio S/B
1	1	1	1	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	S/B_1
2	1	2	2	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	S/B_2
3	2	1	2	Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}	S/B_3
4	2	2	1	Y_{41}	Y_{42}	Y_{43}	S/B_4

De façon générale, le calcul du ratio S/B se fait pour chaque essai du plan d'expériences et en fonction des réponses de l'essai, quelle que soit la caractéristique de qualité utilisée. Dans ce cas, on ajoute une colonne au plan (Tableau II.4) avec les ratios S/B des différents essais.

♦ **Graphes des effets et des interactions :**

En règle générale, il est recommandé de transcrire les résultats des calculs des effets et interaction sous forme graphique afin de visualiser les effets des facteurs et l'influence de l'interaction.

La figure II.25 montre le graphique représentant les effets moyens des facteurs A, B et C sur la réponse mesurée.

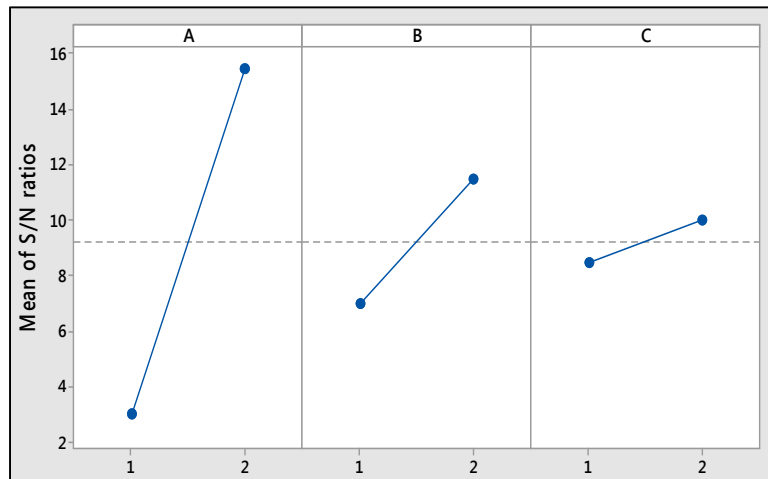


Figure II.25 : Exemple de mesure graphique d'influence.

Sur le graphique, les segments inclinés modélisent les effets des facteurs A, B et C. Plus la pente du segment est importante, plus le facteur a de l'influence sur la réponse étudiée.

II.4.4.7 Avantage de la méthode de Taguchi :

La méthode de Taguchi vient pour enrichir les méthodes de plans d'expériences en apportant une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires détaillés dans l'étude. Elle a pour but de simplifier le protocole expérimental afin de mettre en évidence les effets de facteurs sur la réponse, qui peut être une variable dans la mesure de la qualité d'un produit.

Taguchi a développé des outils informatiques qui sont applicables aussi dans le domaine du contrôle que celui de la qualité. On peut ainsi classer en trois groupes, les avantages de la méthode Taguchi en ce qui concerne la stratégie de la qualité.

- ◆ L'amélioration de la qualité : la stratégie du contrôle de la qualité lors de la production, et la qualité dès les premières phases du développement du produit [177].
- ◆ La réduction des coûts : l'objectif est certes d'améliorer la qualité mais de façon méthodique et à un prix abordable. C'est une méthode à bas coût dont la force de son utilisation réside dans son habileté à évaluer plusieurs facteurs de qualité avec un nombre limité d'essais et ceci aux moyens des tables orthogonales en fournissant moins d'effort pour l'exécution des essais [186].
- ◆ L'acquisition des connaissances : lors d'une étude, c'est la résolution du problème et l'acquisition des connaissances ayant permis de le résoudre qui nous intéresse. La méthode Taguchi prend en compte ces deux aspects, ceux de comprendre et résoudre le problème. Ainsi, cette méthode peut donc bien contribuer à l'amélioration des connaissances et des expériences dans les laboratoires de synthèses de couches minces.

II.3.5 Conclusion du chapitre :

Pour conclure, l'oxyde de Cuivre « CuO » est un semi-conducteur de type de conductivité p ayant un gap compris entre (1,5-2,01 eV), suscite depuis peu un intérêt important. En effet, il présente un candidat prometteur pour sa future utilisation dans les cellules photovoltaïques. Les différentes méthodes théoriques et expérimentales permettant de déterminer les propriétés physiques du matériau CuO pour son application dans le domaine photovoltaïque ont été décrites dans ce chapitre, tel que les méthodes *ab initio*, les différentes approximations que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse, ainsi nous avons présenté l'ensemble des techniques expérimentales qui permettent l'élaboration des couches minces de CuO, la méthodologie des plans d'expériences de Taguchi, les principales mesures caractéristiques (DRX, MEB...) et statistiques (Signal S/N, analyse de la moyenne) de ces couches élaborées.

Chapitre III

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du CuO

III.1 Introduction :

L'oxyde de cuivre CuO est considéré parmi l'un des plus anciens matériaux semi-conducteurs étudiés depuis 1920 avec la formule chimique CuO. Il a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses propriétés physiques intéressantes en tant que semi-conducteur de type p et de son énergie de gap allant de 1,5 à 2,00 eV. En raison de l'abondance naturelle de ses constituants, sa stabilité, sa nature non toxique et ses propriétés électriques et optiques relativement bonnes. L'oxyde de cuivre (CuO) est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que : détecteur de gaz [187-189], cellules photovoltaïques [190,196], supercondensateurs [197,198], stockage magnétique [199,200], photodétecteurs [201], spintronique [202-206], photocatalyse [207-211], nano-fluides et application de transfert de chaleur [212-215], lithium-ion batteries [216-218]. Des travaux antérieurs menés au sein de plusieurs laboratoires de recherche ont d'ailleurs développé de nombreuses techniques et méthodes théoriques et expérimentales dans le but déterminer les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs. Des études théoriques basées sur des modèles analytiques de simulations numériques, parmi ces méthodes, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), basé sur les techniques Ab initio [219-221] et actuellement la plus utilisé en physique de la matière condensé, et permette de modéliser les matériaux solides comme CuO et d'étudier sa structure électronique et ces propriétés physiques. Cependant, les nouvelles recherches visent à développer des techniques dont le but d'améliorer les propriétés des matériaux (l'énergie de gap, la conductivité, ...) avec différentes méthodes telles que le dopage et l'effet des contraintes. L'effet du dopage par différents éléments sur les propriétés électroniques et optiques de CuO ont récemment étudié [222-227]. *Sayantan Das & T. L. Alford* ont étudié expérimentalement l'effet du dopage de CuO par l'argent en couche minces par la méthode Co pulvérisation suivie d'une oxydation assistée par micro-ondes à basse température. En effet, les valeurs obtenues de l'énergie de gap sont respectivement de 2,02 eV et 1,89 eV pour une couche mince de CuO pure et dopé par l'Ag à 6% respectivement [228].

L'objectif de ce chapitre est de présenter nos résultats de simulation dans trois parties. Dans la première partie, nous présentons les propriétés structurales, électroniques, optiques pour la phase non dopée de CuO, ensuite, nous examinons l'effet de différentes concentrations de dopage par d'argent (Ag) sur les propriétés électroniques et optiques d'oxyde de cuivre, ces résultats ont été obtenus moyennant des calculs ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont utilisant le potentiel de Becke-Johnson modifiée (mBJ) implémenté dans le code Wien2k. Enfin, les propriétés thermoélectriques ont été également

étudiées via l'effet Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le figure de mérite du composé CuO sous l'effet des contraintes obtenus en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann implémenté dans le code Boltztrap.

III.2 Etude de l'oxyde de cuivre :

III.2.1 Détails du calcul :

Les propriétés structurales, électroniques et optiques d'oxyde de cuivre CuO ont été examinées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW) [229] implémentées dans le code Wien2k [110] dans le cadre de la DFT. On a effectué des calculs non relativistes. Les interactions électron-électron ont été approchées moyennant seule l'approximation GGA pour les propriétés structurales, et le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) pour les propriétés électroniques et optiques. Cette dernière approche est réputée pour donner de bons résultats pour le band gap ainsi que la structure de bande du matériau. Le vecteur d'onde de coupure (cut-off) qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est -8 Ry. Le rayon de muffin-tin est choisi comme étant respectivement égal à 1,66 a.u, 1,34 a.u pour les atomes Cu et O respectivement. L'énergie de coupure ainsi que le nombre de points k ont été optimisés de manière à ce que l'énergie totale converge avec une précision de 10^{-5} Ry. La configuration électronique du cuivre et d'oxygène sont [Ar] $3d^{10}4s^1$ et [He] $2s^22p^4$ respectivement. La structure cristalline du matériau est illustrée sur la figure (III.1).

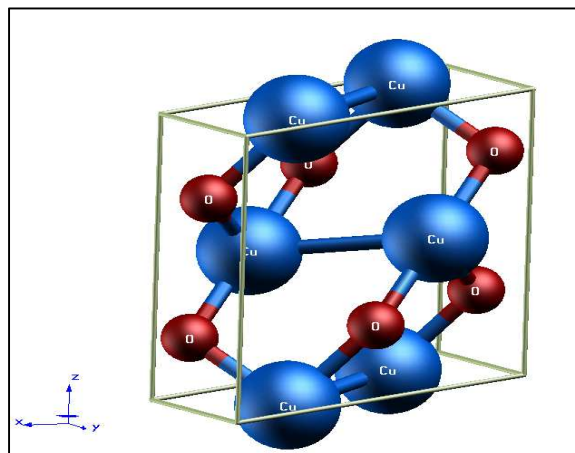


Figure III.1 : Structure cristalline de CuO réalisée par Wien2K.

III.2.2 Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est primordiale dans un calcul ab initio. Elle permet d'exploiter les résultats calculés à l'équilibre (l'état fondamental) pour déterminer d'autres propriétés physiques. Le matériau CuO se cristallise dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure monoclinique [230-233], cette dernière appartient au groupe d'espace C2/c. Les calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir les paramètres du réseau et le module de compression. Ces paramètres sont calculés en ajustant E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [234] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \left[\frac{B_0 V}{\hat{B}_0 (B_0 - 1)} \right] \times \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\hat{B}_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où :

E et V sont respectivement l'énergie totale et le volume de la maille.

E_0 et V_0 Sont respectivement l'énergie et le volume de la maille à l'équilibre.

B_0 et \hat{B}_0 sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée première par rapport à la pression.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$V = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume, sont représentées sur la figure (III.2).

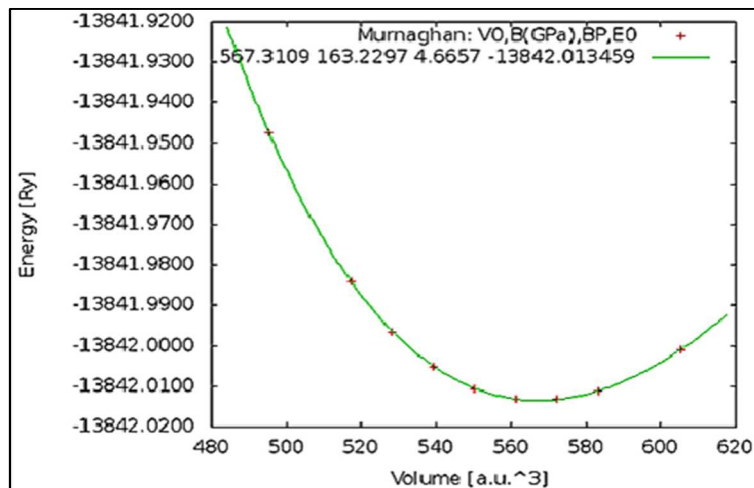


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Les paramètres structuraux de maille de la structure monoclinique d'oxyde de cuivre, le module de compression B_0 calculés et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Paramètres du réseau, rapport b/a , c/a , module de compression B du CuO.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	c/a	B (GPa)
Notre calcul	4,38	3,20	4,90	0,73	1,11	561.3103
Résultats théoriques [235]	4,36	3,86	5,16	0,88	1,18	
Résultats expérimentaux [236]	4,68	3,42	5,12	0,72	1,09	

A partir du tableau (III.1), on remarque que nos résultats pour les paramètres du réseau obtenue par la méthode GGA sont sous-estimé par rapport aux valeurs théoriques et expérimentales.

III.2.3 Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

III.2.3.1 La structure de bande :

La structure de bande électronique de CuO calculée par l'approximation TB-mBJ et représentée dans la figure III.3. Le minimum de la bande de valence (CBM) et le maximum (VBM) de la bande de conduction se situent en deux points différents Γ et X. Le gap d'énergie (la bande interdite) résultant est indirect avec une valeur de 1,99 eV.

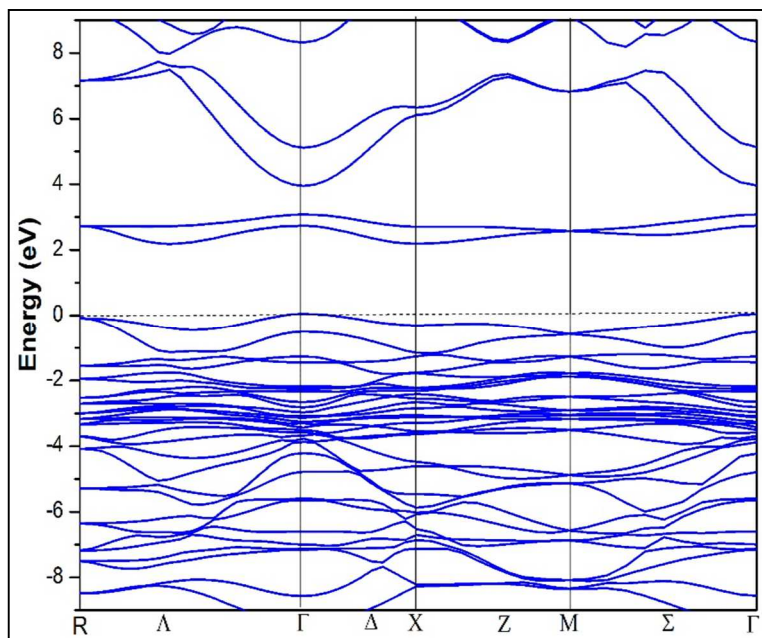


Figure III.3 Structure de bande de CuO obtenue par l'approximation mBJ.

Le tableau (III.2) présente la valeur de gap calculé ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau III.2 : Valeurs de l'énergie du gap du CuO.

		Valeur de Gap (eV)
Notre calcul	GGA/LSDA	0
	mBJ	1,99
	LSDA + U: U = 7 eV	1,98
	U = 7,5 eV	1,53
Résultats théoriques		
GGA/LSDA	[237,238]	0
GGA+U: U=7,14 eV	[239]	1,25
DFT+U: U=4 eV	[240]	2,10
HSE	[237]	2,74
GGA+U: U=7 eV	[241]	1,30
U=7,14 eV	[241]	1,25
Résultats expérimentaux		
	[242]	1,4-1,7
	[243]	1,3-2,1
	[244]	1,5-2,1
	[245]	1,69-1,92
	[246]	2,44

D'après le tableau III.2, nous remarquons que les valeurs de l'énergie de gap obtenues par la méthode mBJ sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales. En effet, en utilisant les méthodes LSDA+U et mBJ, dont U étant le terme de Hubbard ajouté à la fonction d'énergie LSDA afin d'améliorer la description des corrélations d'électrons. L'énergie de gap est bien estimée par rapport aux autres approximations GGA et LSDA, ceux-ci ne sont

pas en mesure de décrire correctement cette classe de matériaux, de sorte que qu'ils prévoient un résultat sans bande. Cependant, la méthode TB-mBJ se reproduit de meilleurs résultats pour les valeurs de l'énergie de gap. Elle a été appliquée avec succès dans plusieurs études pour étudier les propriétés électroniques des solides et a donné des résultats qui sont comparables aux valeurs expérimentales en raison d'un bon choix du potentiel d'échange-corrélation dans cette approximation [247-250].

III.2.3.2 La densité des états :

La densité des états électronique (en anglais, Density of States ou DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Autrement dit, elle représente le nombre d'états disponibles pour les électrons. C'est une fonction qui ne dépend que de l'énergie. Les densités d'états (DOS) totales et partielles projetés, entre -9 et 3 eV calculés respectivement par la méthode mBJ et illustrées dans la figure III.4, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

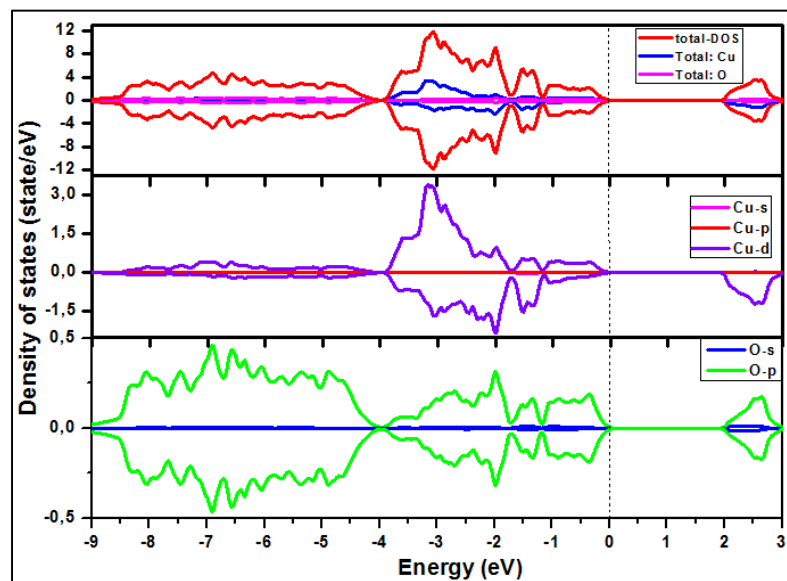


Figure III.4 : La densité des états de CuO obtenue par l'approximation mBJ.

La figure de la densité d'état de CuO révèle que la première région de valence est située entre $[-9,23$ eV, $-4,05$ eV], cette région est entièrement composée d'une contribution des états 2p et 2d d'oxygène et de cuivre respectivement, ceci est principalement dû à l'hybridation entre O " p "états et l'état Cu" d ". La deuxième bande de valence est située entre $[-3,4$ eV et $0,01$ eV]. Il s'agit principalement d'états « d » de Cu et d'une petite quantité d'états O « p ». La dernière région $[1,98$ eV à $2,96$ eV] est une bande de conduction dominée principalement par les états p-O et les pics des états d-Cu. Nous notons qu'il n'y a pas de symétrie entre la configuration spin up et down de la densité d'état de l'élément de cuivre, ce qui indique qu'il est le responsable

d'obtenir une structure antiferromagnétique. Ceux-ci suggèrent que la méthode mBJ prouve le bon accord avec autres résultats théoriques [239-241].

III.2.4 Propriétés optique :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Ainsi, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$.

III.2.4.1 La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$:

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est utilisée pour décrire la réponse linéaire du matériau à la radiation électromagnétique qui est liée à l'interaction des photons avec les électrons.

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle (la partie dispersive) et une partie imaginaire (partie absorptive), en utilisant le formalisme de Ehrenreich et Cohen, sous forme de la formule suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.3})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante :

$$\text{Im } \epsilon(\omega) = \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} | \langle i | \mathbf{M} | j \rangle |^2 \times (f_i(1 - f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.4})$$

\mathbf{M} représente les éléments matriciels pour les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction avec e et m la charge et la masse de l'électron respectivement, ω la fréquence du photon incident, f_i est la fonction de distribution de Fermi pour le $i^{\text{ème}}$ état, E_i l'énergie de l'électron dans le $i^{\text{ème}}$ état, i et j sont des états initial et final, respectivement.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig suivante :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.5})$$

Les figures (III.5) et (III.6) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\varepsilon(\omega)$ respectivement dans la gamme d'énergie [0-13] eV, obtenue par la méthode mBJ. Comme on peut le constater, les spectres optiques montrent une considérable anisotropie entre les composantes $\varepsilon_{zz}(\omega)$ et les composantes $\varepsilon_{xx}(\omega)$.

L'évolution de la partie imaginaire (absorptive) de la fonction diélectrique est représentée sur la figure suivante :

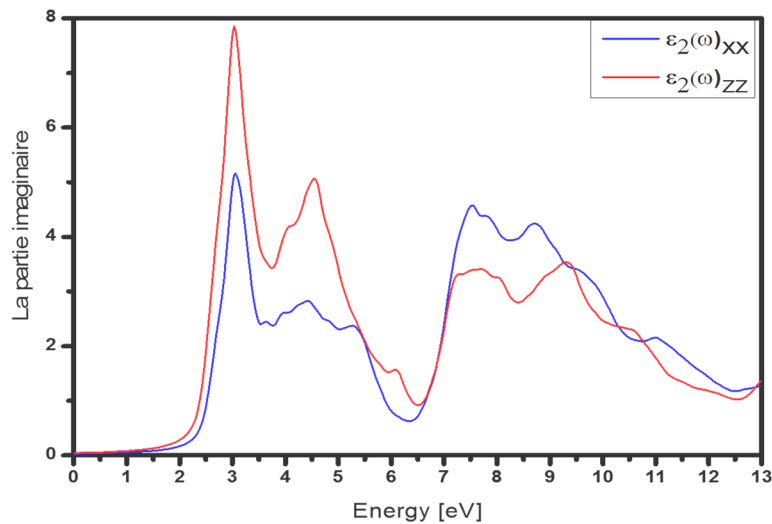


Figure III.5: La partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique, est directement liée à la structure de la bande électronique dans un matériau. On note que les spectres pour $\varepsilon_2(\omega)_{zz}$ sont plus intenses que celle $\varepsilon_2(\omega)_{xx}$ dans la région de [0-6,62 eV],

L'analyse des pics de cette partie pour l'oxyde de cuivre (CuO) laisse apparaître des pics de seuil à 3,04 eV et 3,05 eV pour $\varepsilon_2(\omega)_{xx}$ et $\varepsilon_2(\omega)_{zz}$ respectivement, et sont en accord avec les autres résultats théoriques [239,241,251]. On note aussi l'existence d'un autre pic près de 4,56 eV pour $\varepsilon_2(\omega)_{zz}$ et 4,44 eV, 7,54 eV pour $\varepsilon_2(\omega)_{xx}$. Ces pics sont dû essentiellement à la transition des électrons des orbitales du Cu '2d' et O '2p'.

L'évolution de la partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique est représentée sur la figure suivante :

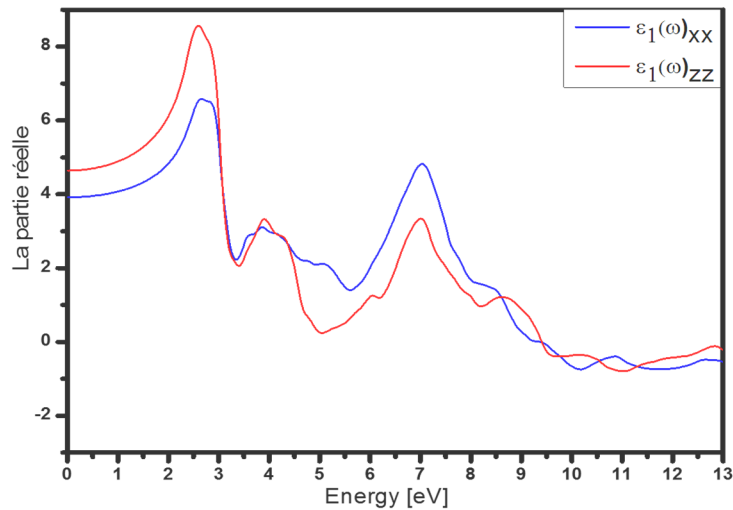


Figure III.6: La partie réelle de la fonction diélectrique.

La Figure montre un pic d'intensité élevée autour de 2,52 eV et 2,62 eV pour $\epsilon_1(\omega)_{zz}$ et $\epsilon_1(\omega)_{xx}$ respectivement. Ensuite, les spectres de $\epsilon_1(\omega)$ diminuent jusqu'à ce que $\epsilon_1(\omega)_{zz}$ atteigne une valeur minimale à 5,0 eV. L'intensité de $\epsilon_1(\omega)$ recommence à augmenter avec l'énergie jusqu'à atteindre des pics à 7 eV et 7.02 eV pour $\epsilon_1(\omega)_{zz}$ et $\epsilon_1(\omega)_{xx}$ respectivement puis diminue jusqu'à ce qu'ils traversent le zéro à 9,41 eV.

Le tableau suivant donne les valeurs statiques de $\epsilon_1(\omega)$:

Tableau III.3 : Les valeurs statiques de $\epsilon_1(\omega)$.

$\epsilon_1(0)_{xx}$	$\epsilon_1(0)_{zz}$	[240]
3,94	4,65	4,3

III.2.4.2 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il détermine à quelle distance la lumière, d'une longueur d'onde particulière, peut pénétrer dans un matériau avant qu'elle soit absorbée. Le coefficient d'absorption dépend du matériau et aussi de la longueur d'onde de la lumière qui est absorbée. Il peut être calculé via la fonction diélectrique par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \frac{\sqrt{-\text{Re}(\epsilon(\omega)) + |\epsilon(\omega)|}}{2} \quad (\text{III.6})$$

L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la figure III.7.

D'après la figure III.7, on remarque que l'absorption commence à partir des énergies 1,92 eV et 1,99 eV pour $\alpha(\omega)_{xx}$ et $\alpha(\omega)_{zz}$ respectivement. On remarque que les spectres suivant zz sont plus intenses que celles suivant les directions xx.

Le coefficient d'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver à un premier maximum à 3,1 eV, puis un autre pour des énergies 5,39 eV, 4,56 eV pour $\alpha(\omega)_{xx}$ et $\alpha(\omega)_{zz}$ respectivement, puis, elle commence à diminuer jusqu'à arriver à un minimum pour une énergie d'environ 6,37 eV et 6,55 eV pour $\alpha(\omega)_{xx}$ et $\alpha(\omega)_{zz}$ respectivement. On note aussi que le maximum d'absorption est situé dans l'intervalle d'énergie [6,7-11 eV].

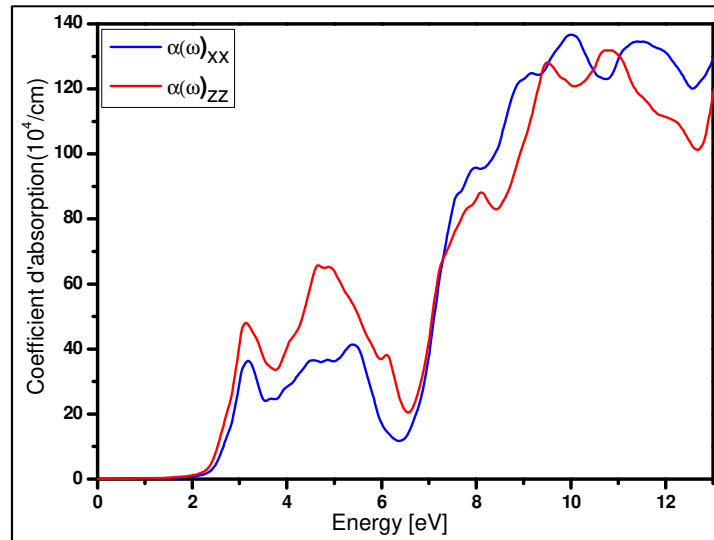


Figure III.7 : Le coefficient d'absorption.

III.2.4.3 La conductivité optique $\sigma(\omega)$:

Le terme « conduction optique » veut dire la conduction électrique en présence du champ électrique inclus dans la lumière. La partie réelle de la conductivité optique est calculée selon la relation suivante :

$$Re\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} Im \epsilon(\omega) \quad (III.7)$$

La variation de la conductivité optique est représentée sur la figure (III.8).

D'après la figure (III.8), la conduction optique commence à partir des énergies d'environ 1,81 eV et 1,90 eV pour les directions X et Z, respectivement. Ces valeurs représentent les gaps d'énergies optiques à surmonter pour que la transition commence. La conduction optique commence à augmenter à partir de ces énergies et arrive à un niveau maximum pour 3,04 eV et 3,06 eV pour $\sigma(\omega)_{zz}$ ($\omega)_{xx}$ et $\sigma(\omega)_{zz}$ respectivement. En effet, dans la région [1,32-6,65 eV], les spectres $\sigma(\omega)_{zz}$ sont plus intense que les $\sigma(\omega)_{xx}$. Elles atteignent un minimum à 6,3 eV et 6,5 eV pour x et z puis elles commencent encore à augmenter pour arriver à un autre maximum plus important que le premier à des énergies à 8,67 eV et 9,33 eV pour les directions X et Z, respectivement.

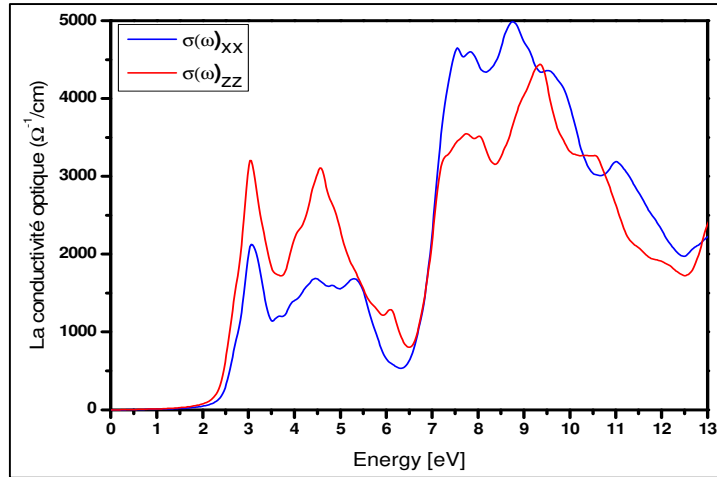


Figure III.8: La conductivité optique.

III.2.4.4 L'indice de réfraction :

Lors de la conception des dispositifs optoélectroniques, on a toujours besoin de connaître le spectre de l'indice de réfraction [252] qui peut être obtenue à partir de celui de la fonction diélectrique.

La propagation d'un faisceau lumineux à travers un milieu translucide est décrite par l'indice de réfraction n . Ce dernier est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans l'espace libre c et celle dans le milieu v suivant la relation :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{III.8})$$

L'indice de réfraction dépend de la fréquence du faisceau lumineux. Cet effet s'appelle : dispersion. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est calculé par la relation suivante :

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

L'indice de réfraction représente le comportement de dispersion du matériau. Son évolution est représentée sur la figure suivante :

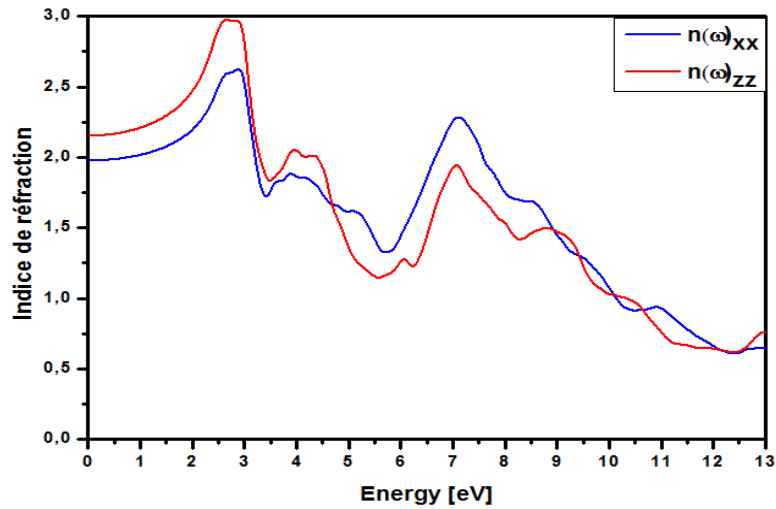


Figure III.9: Indice de réfraction.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction ainsi que la constante diélectrique sont représentées dans le tableau III.4. En effet, l'indice de réfraction pourrait être lié à la constante diélectrique statique par $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ [253]. D'après la figure (III.9), les spectres commencent à augmenter jusqu'à arriver à un maximum à 2,87 eV et 2,85 eV pour les deux directions X et Z respectivement. L'indice de réfraction commence à diminuer jusqu'à un minimum, à des énergies 5,59 eV et 5,71 eV pour $n(\omega)_{xx}$ et $n(\omega)_{zz}$, ensuite elles augmentent pour un autre maximum à 7,07 eV pour les deux directions sauf que dans ce cas l'intensité du $n(\omega)_{xx}$ est supérieure à celle de $n(\omega)_{zz}$, les spectres diminuent jusqu'à ce qu'elle traverse 1, à partir de ce minimum, la variation de l'indice de réfraction est faible et donc la dispersion est très faible. On note que le phénomène de dispersion est très important dans la région du spectre visible.

Tableau III.4 : Valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ comparées aux résultats théoriques et expérimentaux d'autres auteurs.

	$n(0)$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$ [240, 254]
xx	1,97	3,94	2,5
zz	2,16	4,65	

III.2.4.5 La réflectivité $R(\omega)$:

Le phénomène de réflexion qui se produit au niveau des surfaces avant et arrière est décrit par le coefficient de réflexion qui représente le rapport entre l'énergie réfléchie et l'énergie incidente sur la surface. Elle peut être déterminée à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, donnée par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{1-n(\omega)}{1+n(\omega)} \right|^2 \quad \text{(III.10)}$$

La figure III.10 illustre le spectre de réflectivité d'oxyde de cuivre.

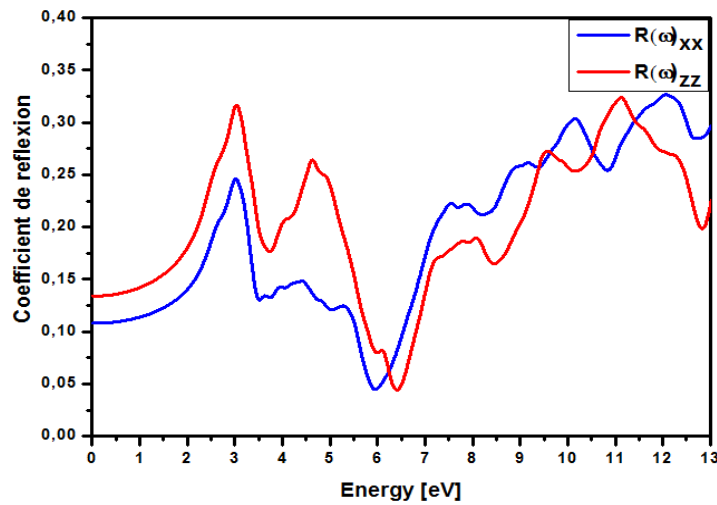


Figure III.10 : La réflectivité de CuO.

La réflectivité représente la quantité d'énergie réfléchiée par rapport à l'énergie incidente. Les valeurs statiques de la réflectivité sont 0,10 et 0,13 pour la direction xx et zz respectivement. Il commence à augmenter jusqu'à arriver à des valeurs maximales de 3,02 eV pour les deux directions. Les valeurs moyennes du coefficient de réflexion dans la région du spectre visible ainsi que dans la région de 7-13 eV montrent que le matériau est semi transparent dans cette région d'énergie. On note que la réflexion maximale se produit lorsque $\epsilon_1(\omega)$ va vers les valeurs négatives.

III.3 Etude du semi-conducteur CuO dopé par l'Argent ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$) :

III.3.1 Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et de l'orbitale locale (FP-LAPW+l₀) utilisée pour la partie précédente. Les propriétés électroniques et optiques de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ont été examinées en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [121]. Ce potentiel reproduit l'écart à l'expérience de l'énergie de gap pour une grande variété de semi-conducteurs et d'isolateurs. Les calculs du test de convergence ont montré que 500 k-points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin sont suffisants pour obtenir une bonne précision de minimisation de l'énergie totale pour CuO pure. L'énergie est calculée avec une précision de 10^{-5} eV. L'énergie de coupure pour les ondes planes étendue dans la région interstitielle est donnée par le paramètre $\text{RMT} \cdot \text{Kmax}$ fixé à 7 pour CuO et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ respectivement où RMT et Kmax sont respectivement le plus petit rayon des sphères muffin-tin et la valeur maximale du vecteur utilisés dans l'expansion des ondes planes. Les valeurs des rayons des sphères

atomiques de type muffin-tin RMT sont égales à 1,66, 1,77 et 1,34 pour les atomes Cu, Ag et O, respectivement. Nous examinons dans cette étude l'effet de différentes concentrations de Ag dans le CuO, les modèles de supercellules envisagés pour les concentrations de 3,125%, 6,25%, et 12,5% de l'Argent sont les 32 atomes avec des dimensions de (3×3×3), 16 atomes avec (2×2×2) dimensions et 8 atomes avec (1×1×2), respectivement voir figure III.11. La taille de la supercellule est assez grande pour permettre une étude détaillée de différentes configurations des dopants.

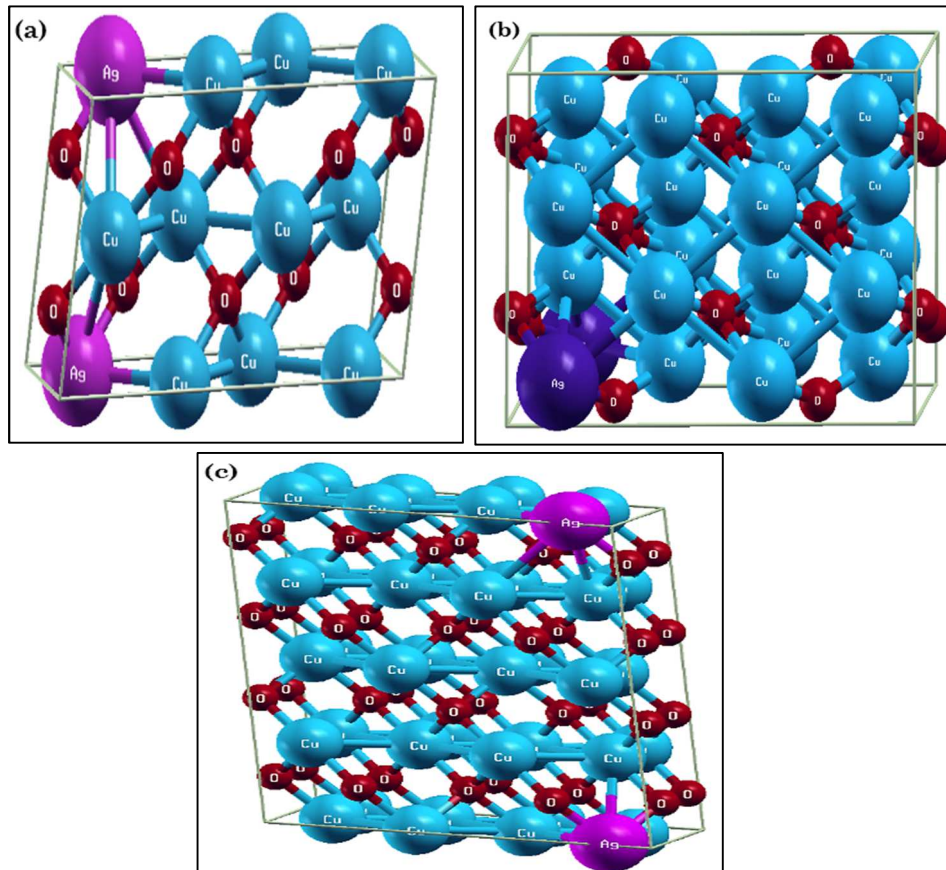


Figure III.11 : Supercellules (1×1×2), (2×2×2) et (3×3×3) contenant (a) $\text{Cu}_{0.9987}\text{Ag}_{0.125}\text{O}$, (b) $\text{Cu}_{0.9375}\text{Ag}_{0.0625}\text{O}$ et (c) $\text{Cu}_{0.9687}\text{Ag}_{0.03125}\text{O}$ respectivement.

III.3.2 Propriétés électroniques :

III.3.2.1 Structures de bandes :

La figure III.12 illustre les structures de bande calculées en utilisant le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [121] pour le CuO dopé par l'Ag avec différentes concentrations (3,125%, 6,25% et 12,5%).

Nous pouvons facilement observer à partir de la figure III.12 (a) que lorsque CuO est dopé par Ag (voir figures III.12 (b, c, d)), certains états occupés apparaissent au bas de la bande de conduction, en raison de la valence de Ag qui est plus grande que celle de Cu. Ceci provoque

le déplacement du niveau de Fermi vers le haut de la bande de valence, comme le montrent les figures III.11 (b, c, d), qui donnent la caractéristique du semi-conducteur de type p dégénéré. La valeur de l'énergie de gap optique calculée pour $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$, avec $x = 3,125\%$, $12,5\%$ et $6,25\%$, a été trouvée égale à $1,15$, $1,012$ et $0,804$ eV, respectivement. Nous avons remarqué une différence significative dans la nature de la bande interdite. En effet, la transition entre la bande de valence et la bande de conduction reste indirecte jusqu'à une concentration de $3,125\%$ par l'Ag, dont il devient direct. Les valeurs de l'énergie de gap sont inférieures à celles du CuO pur, ce qui signifie qu'après le remplacement d'un atome de Cu par un autre atome de Ag, dans des super-celles différentes, le gap optique a diminué, et la nature de gap devient direct pour $3,125\%$ de dopage par Ag.

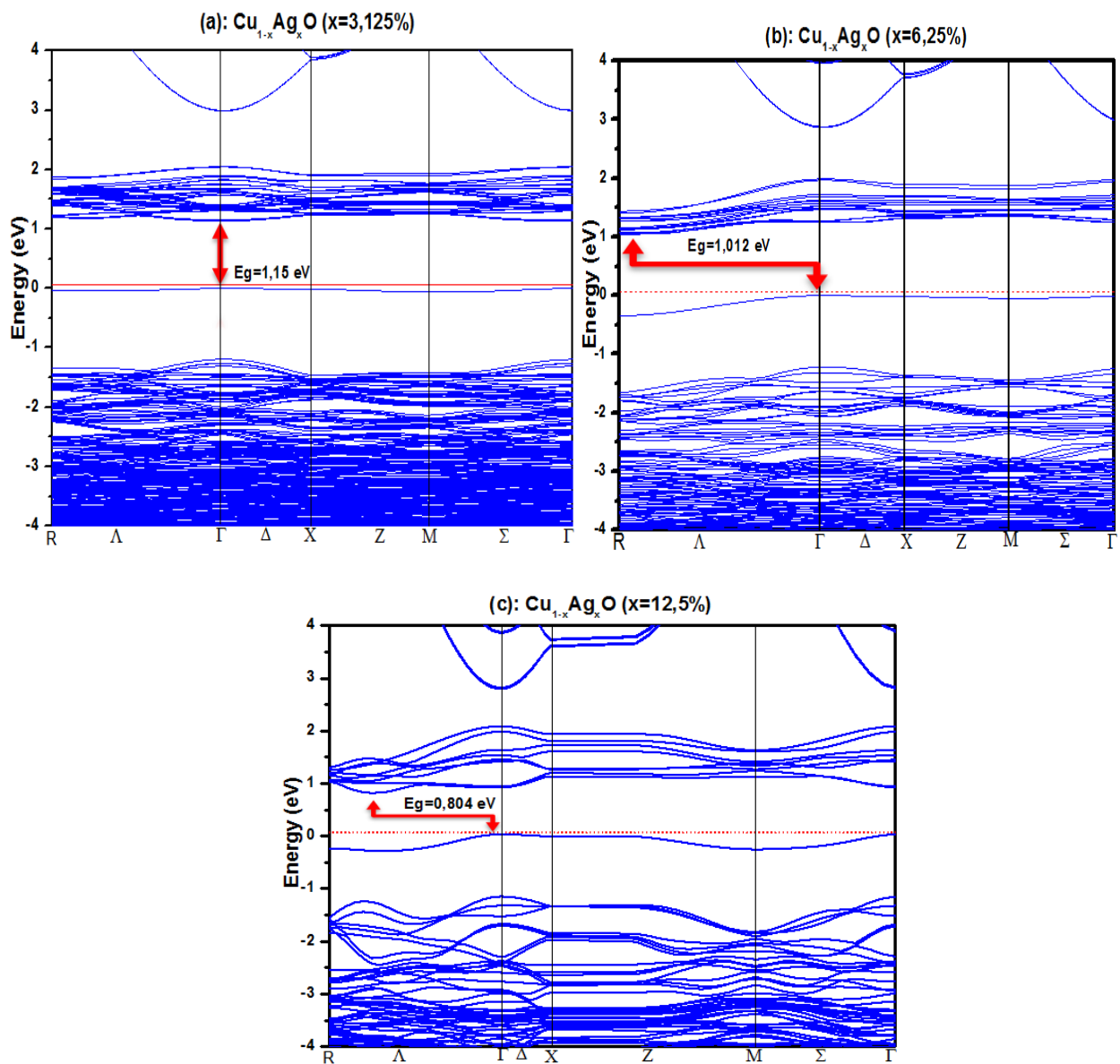


Figure III.12: Structure de bande de CuO dopé par l'Argent $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0,03125$ (a), $x=0,625$ (b) and $x=0,125$ (c).

III.3.2.2 Variation d'énergie du gap optique :

Les variations de l'énergie de la bande interdite (c-à-dire le gap) du CuO pure et dopé Ag en fonction des concentrations de Ag, calculées par les approximations GGA et TB-mBJ sont représentées sur la figure III.13. Nous pouvons observer que la méthode mBJ constitue une amélioration de l'énergie de gap par rapport aux estimations basées sur l'approximation GGA, ainsi, les valeurs de l'énergie de la bande interdite de CuO dopée en Ag diminue (décroît) avec l'augmentation des concentrations de Ag. Cependant, cette diminution du gap à été confirmée par le résultat expérimental présenté par *S. Das & T. Alford* sur les couches minces de CuO dopé par Ag [228].

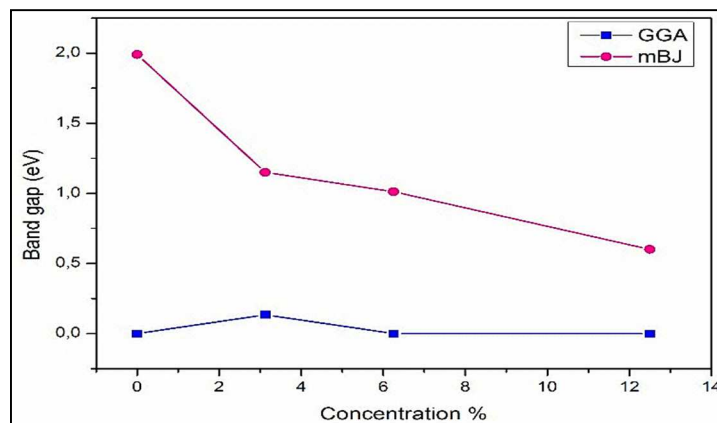


Figure III.13 : La variation de l'énergie du gap optique pour $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0,03125$, $x=0,625$ et $x=0,125$.

III.3.2.3 Les densités d'états :

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du CuO dopé Ag avec différentes concentrations sont schématisées dans la figure III.14.

On constate que :

- ◆ La bande de conduction décalées vers la basse énergie quand la concentration des atomes d'Ag augmente, attribuée aux orbitales 3d, 3d et 2p des atomes d'Ag, Cu et O respectivement.
- ◆ La partie supérieure de la bande de valence environ (-0,36, à 0 eV), est principalement formée des états spin down attribuée aux orbitales Ag-3d et O-2 p, donnant lieu au couplage p-d. En effet, à une concentration de 3,125% d'Ag, au voisinage du niveau de Fermi apparaît un état spin down contribué par l'état 3d d'Ag.
- ◆ La partie inférieure de la bande de valence située entre [-11 eV et -1,17 eV], l'orbital 3d de l'atome d'Ag et faible pour la concentration de 3,125%, il apparaisse pour les concentrations de 6,25% et 12,5%, et contribue avec les orbitales Cu-3d et O-2p à la formation de la partie inférieure de cette région.

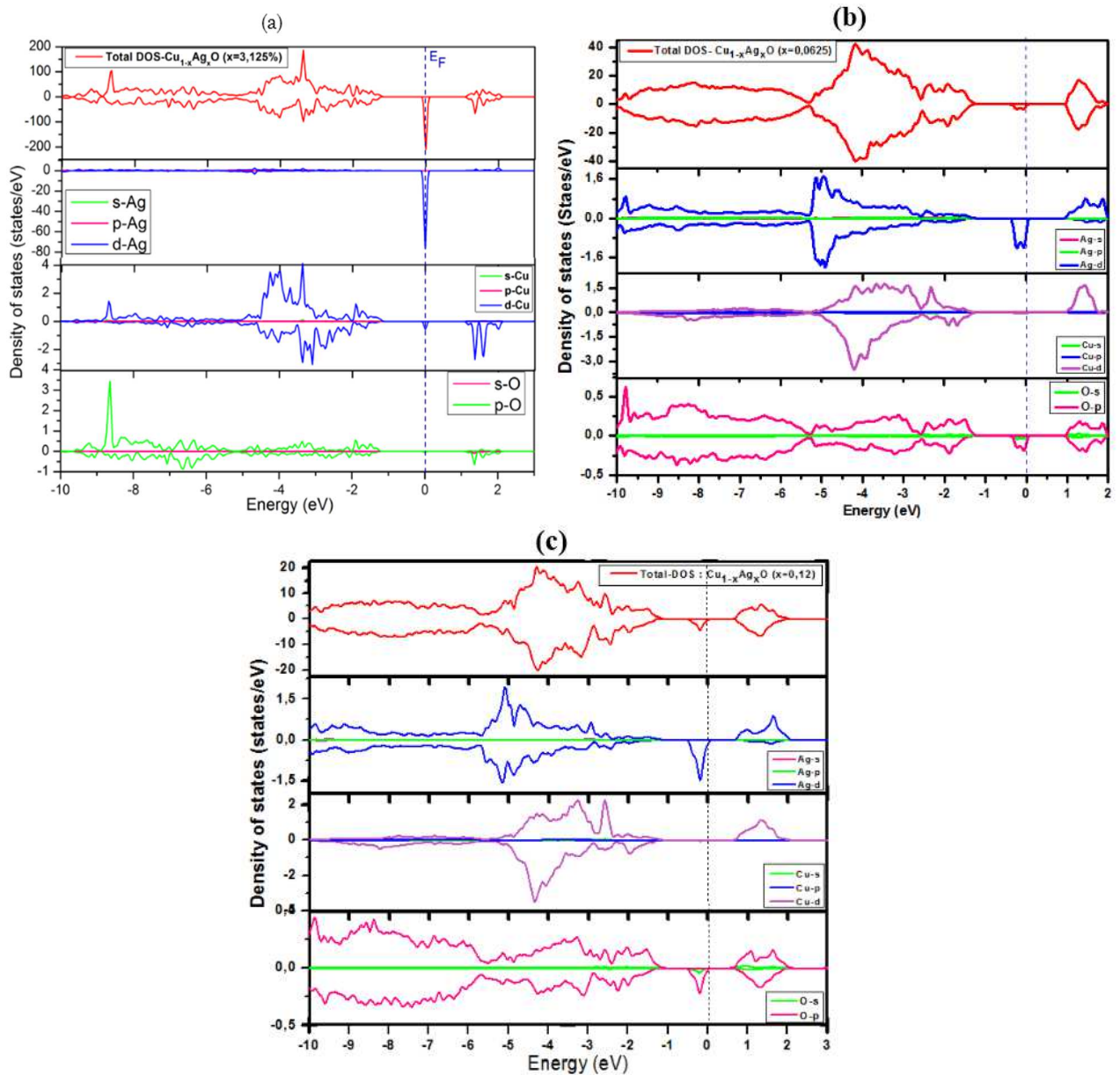


Figure III.14 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ avec $x = 0.03125$ (a), $x=0.625$ (b) et $x=0.125$ (c) calculé par la méthode mBJ.

III.3.2.4 Densité de charge :

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons du CuO pure et dopé-Ag, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (110), pour CuO pure et dopé à 3,125 % (figure III.15). Les atomes Cu sont plus larges avec le grand nombre d'électrons de valence. Les atomes de O ont plus d'électrons de cœur qui s'accumulent près du noyau, d'où une densité de charge plus élevée au voisinage du noyau. La grande différence d'électronégativité entre Cu et O résulte en un transfert de charge entre le Cuivre (cation) et

l'Oxygène (anion), ainsi que la densité des cercles autour des noyaux donne naissance à une liaison ionique. Par conséquent, en dopant le CuO par 3,125% d'atome d'Ag, La distribution entre les atomes de Ag et l'O et presque homogène, le transfert de charge entre eux révèle que les atomes O et Ag sont liés de manière covalente et les charges électroniques sont accumulées le long de la liaison Ag-O et augmente avec la diminution de la concentration des atomes Ag.

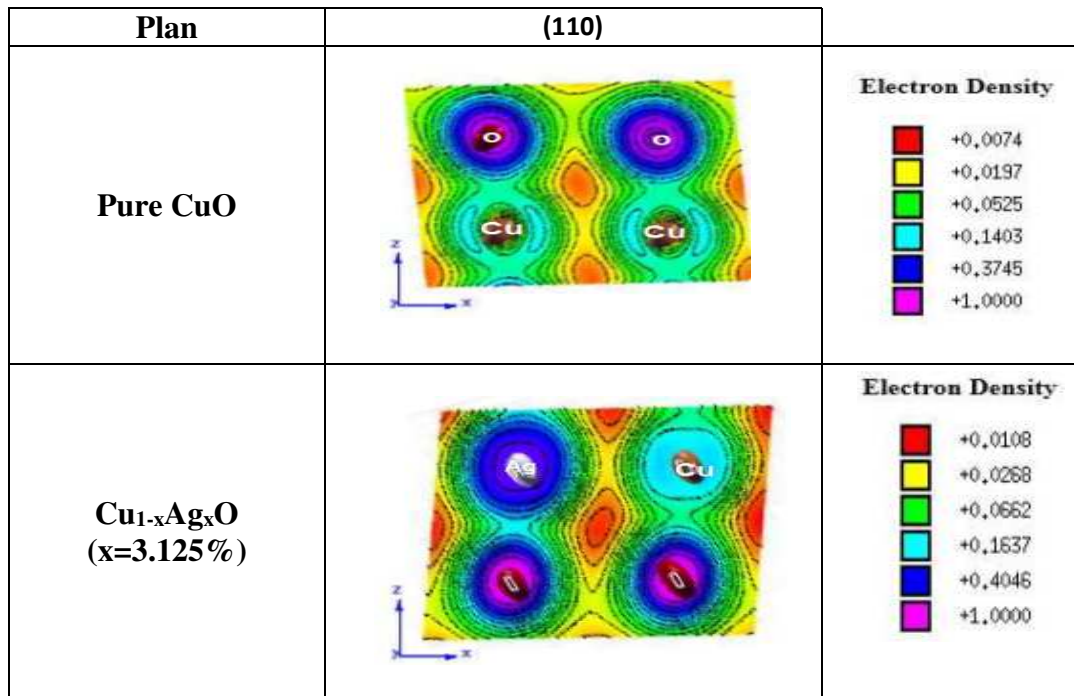


Figure III.15 : La distribution de la densité de charge sur le plan (1 0 0) le CuO pure et **III.3.3 Les propriétés optiques :** dopé par Ag à 3,125 %.

IV.1.3.4.1 La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$:

Les propriétés optiques du CuO pur et CuO dopé-Ag peuvent être décrites comme nous l'avons déjà vue dans la première partie, c.à.d. par le moyen de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, définie par la somme de leur parties réelle et imaginaire : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est directement liée à la structure de bande électronique et peut être dérivée des éléments de matrice de moment entre les états électroniques occupés et inoccupés, alors que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ peut être déterminée en utilisant la transformation de Kramers-Kronig.

La figure III.16 montrent le résultat calculé pour les parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ et réelles $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en utilisant la méthode mBJ, pour CuO pur et dopé à diverses concentrations de Ag, réalisée dans la gamme d'énergie [0,13] eV.

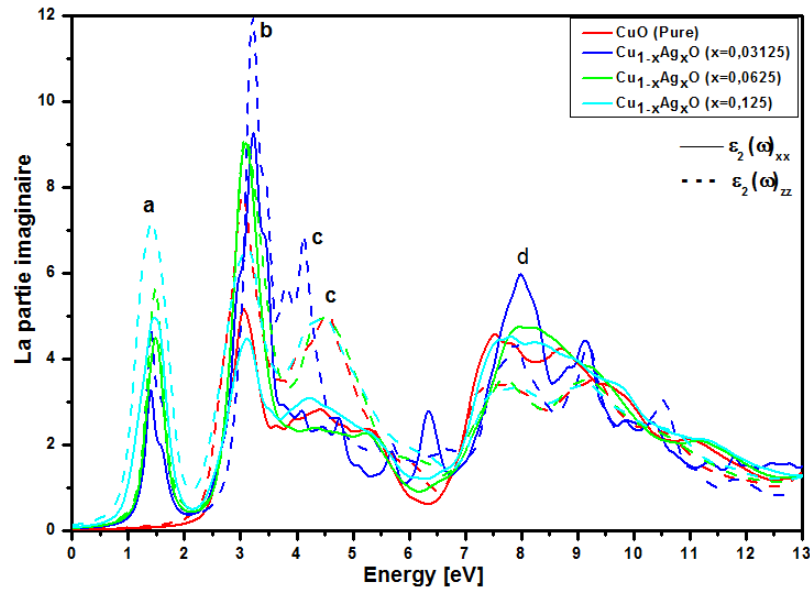


Figure III.16 : La fonction diélectrique imaginaire de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3.125\%$, 6.25% et 12.5%).

On peut constater à partir de la figure III.16 que le spectre optique montre à un caractère d'anisotropie optique prononcé pour les deux directions (xx & zz), même lors de l'incorporation des atomes de l'argent. Ainsi, l'évolution des propriétés optiques sont plus intense pour la direction zz dans le domaine visible.

Pour une partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, les pics de ϵ_2^x , ϵ_2^z correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques inter bandes (de la bande valence vers la bande de conduction). L'analyse des pics de cette partie pour $\epsilon_2(\omega)$ laisse apparaître le seuil d'absorption fondamentale (le premier point critique) de valeur 1,991 eV pour la phase pure d'oxyde de cuivre.

À l'introduction des atomes d'Ag dans CuO à différentes concentrations, des pics remarquables apparaissent dans la partie d'énergie faible de 0 à 2,0 eV, pour l'évolution de $\epsilon_2(\omega)_{zz}$, ils forment un pic "a" à 1,41, 1,47 et 1,40 eV pour des concentrations de Ag égales à 3,125, 6,25 et 12,5% respectivement. Ainsi, nous notons que ce pic augmente avec l'augmentation des concentrations de Ag. Un autre pic "b" plus intense et observé à 3.19, 3,09 et 3,11 eV et un autre "c" à 4,10, 4,44 et 4,49 eV pour 3,125, 6,25 et 12,5% respectivement, dans ce cas, ces pics augmentent avec la diminution des concentrations de Ag.

La fonction diélectrique réel $\epsilon_1(\omega)$ pour le CuO pure et dopé à différentes concentrations Ag est représentée dans la figure III.17.

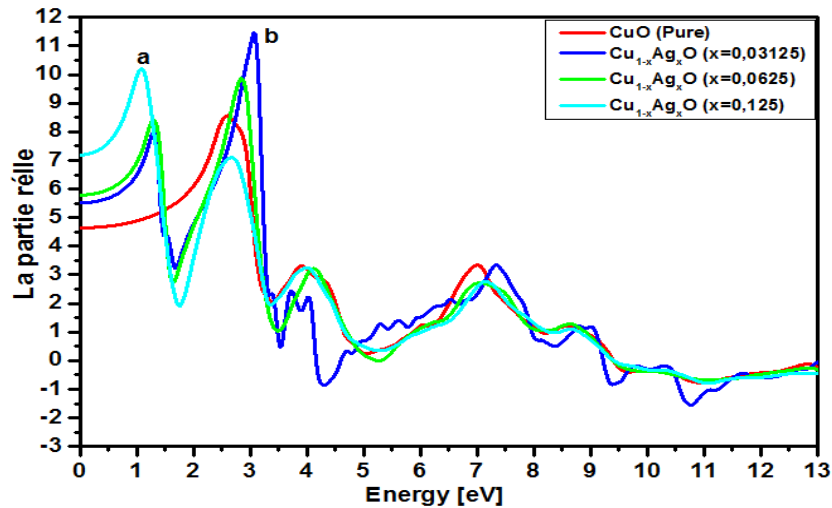


Figure III.17: La fonction diélectrique réelle de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3.125\%$, 6.25% et 12.5%).

Pour le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$, nous observons des pics 'a' remarquables autour de 1.07, 1,29 et 1,29 pour 3,125, 6,25 et 12,5% respectivement, ces pics augmentent avec la diminution des concentrations de Ag. Ainsi, le pic 'b' situé à 3,06, 2,38 et 2,67 eV pour 3,125, 6,25 et 12,5% respectivement, dans ce cas, le plus intense et celui de 3.125% de concentration. La valeur calculée de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ dans (0, 3,125, 6,25 et 12,5%) est respectivement de 4,50, 5,52, 5,82 et 7,19.

III.3.3.2 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

La figure III.18 montre le spectre d'absorption optique de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ à différentes concentrations. Le coefficient d'absorption du CuO pure est faible dans la région 0-2 eV, en effet, lorsque nous avons dopé le CuO par Ag, les pics forts apparaissent dans cette région et augmentent avec l'augmentation de la concentration (12,5% est la plus forte). Noté à partir de cette figure, que dans la région d'énergie comprise entre 3,0 eV et 4,5 eV, le spectre d'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration (3,125% est la plus forte), alors qu'entre les énergies 4,5-6,5 eV, ce spectre d'absorption diminue légèrement avec l'énergie. Au-delà de 6,5 eV, le coefficient d'absorption commence à augmenter et devient similaire avec des forts pics remarquables de 3,125% du dopant Ag, l'absorption de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ en différentes concentrations est présentée même dans les grandes énergies par rapport au CuO pure.

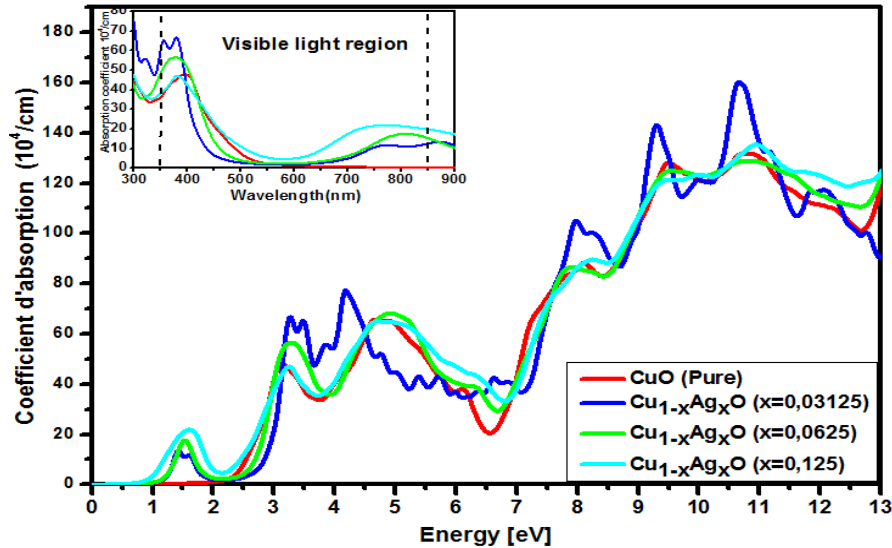


Figure III.18 : Spectre d'absorption de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3.125\%$, 6.25% et 12.5%).

III.3.3.3 La conductivité optique $\sigma(\omega)$:

La figure III.19 présentent la conductivité optique en fonction de l'énergie de CuO pure et dopé par l'Ag. Dans les régions vers IR, l'incorporation d'Ag contribue à une augmentation de la conductivité optique (12,5% est la plus forte), pour des longueurs d'onde comprises entre 388-410 nm, on observe une forte augmentation de la conductivité optique, avec la diminution de concentration de l'argent, soit une forte intensité à 3,23 eV, attribué à la concentration de 3,125% d'Ag. Elle diminue significativement vers la région UV. Cependant, la variation des spectres des concentrations telle que 6,25% et 12,5% d'Ag devient similaire à celle de la phase pure de CuO, on note aussi dans la région [7-11,4 eV], un pic important à 9,19 eV pour une concentration de 3,125% d'Ag.

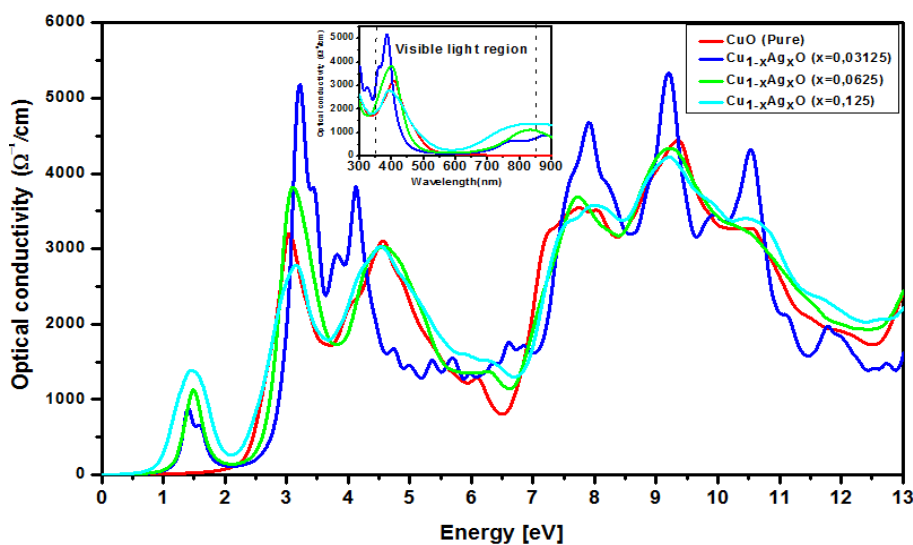


Figure III.19 : Spectre de conductivité optique de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125\%$, $6,25\%$ et $12,5\%$).

III.3.3.4 L'indice de réfraction :

La propriété optique telle que l'indice de réfraction $n(\omega)$ peuvent être déterminées à partir des parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique selon les équations déjà cités dans la première partie du chapitre III. A l'aide de ces équations, nous avons calculé l'indice de réfraction $n(\omega)$, L'indice de réfraction entre 350 nm et 450 nm à augmenter avec la diminution de la concentration d'Ag, ensuite il diminue progressivement en fonction de la longueur d'onde, au-delà de 660nm, il augmente vers la région UV. La même variation des états de transition observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ peut être observés dans l'indice de réfraction $n(\omega)$ comme le montre la figure III.20. Lorsque l'énergie est égale à zéro, l'indice de réfraction $n(0)$ est égal à 2,15, 2,34, 2,40 et 2,68 pour (0, 3,125, 6,25, 12,5%) respectivement.

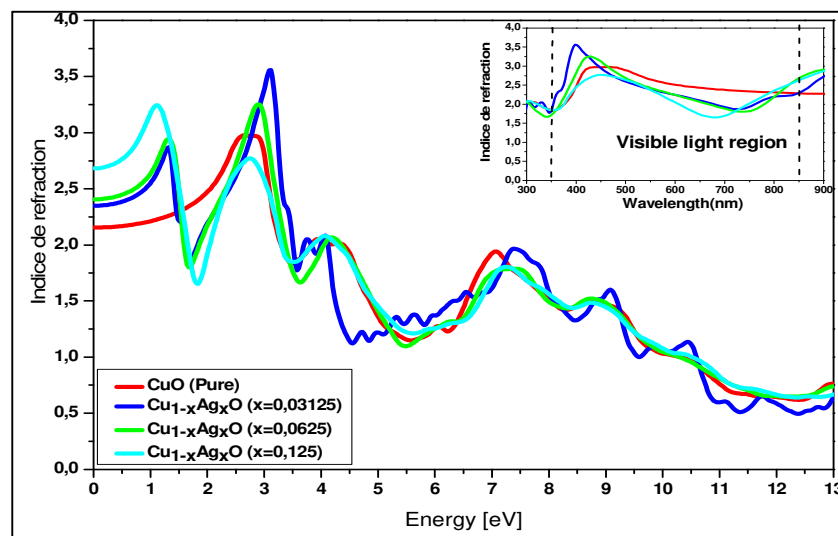


Figure III.20 : Indice de réfraction de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3,125\%$, $6,25\%$ et $12,5\%$).

III.3.3.5 La réflectivité $R(\omega)$:

La figure III.21 présente la variation de la réflectivité du $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ dans différentes concentrations en fonction de l'énergie et aussi en fonction de la longueur d'onde.

Dans les régions IR, la réflectivité significativement croît avec l'augmentation de concentration d'Ag (soit 30% pour 12,5%), au voisinage de 400 nm, elle atteint 31% et 39% pour CuO pure et 3,125% dopé Ag respectivement. L'incorporation d'Ag a diminué la réflectivité pour des longueurs d'onde comprises entre 392-698 nm, elle commence à augmenter à des longueurs d'onde supérieures à 650 nm pour le (12,5%) et supérieure de 700 nm pour (3,125, 6,25%). Lorsque l'énergie est égale à zéro, le coefficient de réflexion $R(0)$ est de 0,133, 0,162, 0,168 et 0,207 pour le CuO pure est dopé 3,125%, 6,25% et 21,5% respectivement.

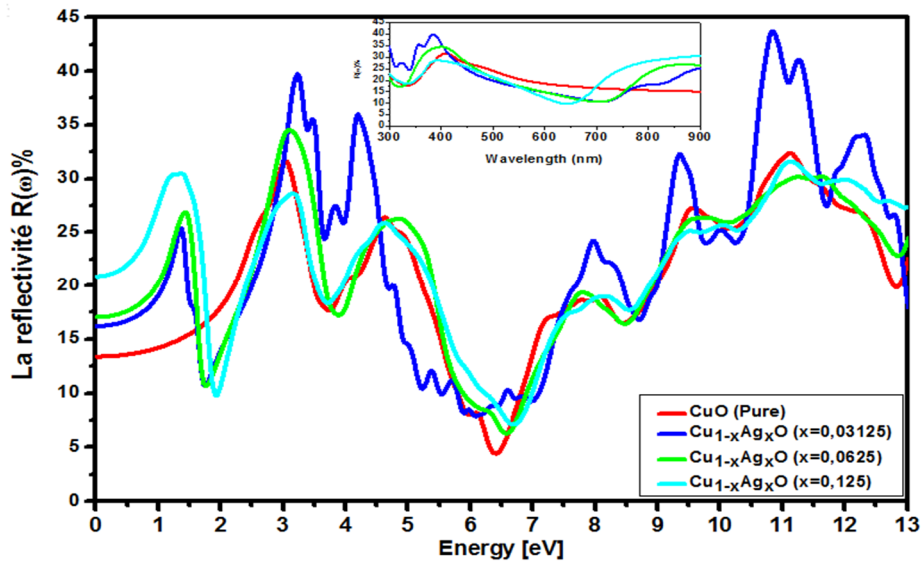


Figure III.21 : La réflectivité de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x=3.125\%$, 6.25% et 12.5%).

III.4 Effet des contraintes sur les propriétés thermoélectriques de CuO :

III.4.1 Détail du calcul :

Dans cette partie, on s'intéresse à discuter le résultat concernant l'effet des contraintes sur les propriétés thermoélectriques de CuO. En effet, le matériau CuO subit des contraintes (compression et dilatation) de 2% et -2% dans les directions telles que x , y et z , ensuite on détermine l'effet de ces contraintes sur les propriétés thermoélectriques de CuO. Pour le calcul des propriétés thermoélectriques, on a utilisé le code BoltzTraP [255], qui se base sur le modèle de Boltzmann par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux. Le calcul des propriétés thermoélectriques tel que : le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique S), la conductivité électrique σ , et le facteur de mérite ZT , a été effectué pour différentes valeurs de températures (de 100 à 800 K).

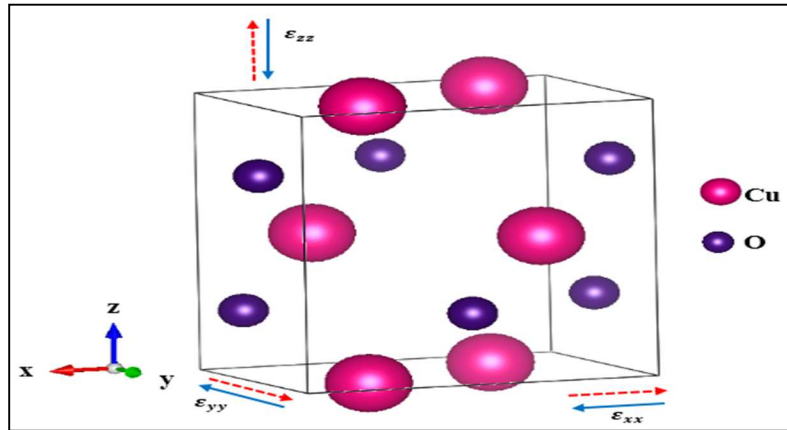


Figure III.22: Structure cristalline de CuO. Les flèches bleues indiquent une tension de pression, tandis que les flèches rouges en pointillé indiquent une contrainte de dilatation.

III.4.1 Propriétés thermoélectriques :

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charges et donc l'apparition d'un courant électrique. Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique (S/s.m ou $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K).

En effet, les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés, et par ailleurs, une conductivité thermique faible [256].

III.4.1.1 Coefficient Seebeck :

Le coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (en anglais thermopower), permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique. Il a été établi par l'expérience que les valeurs pour les matériaux usuels sont de l'ordre du μ V/K.

La figure III.23, illustre l'évolution du coefficient de Seebeck (S) pour le CuO sous l'effet des contraintes en terme de pourcentage tel que : $(\frac{S-S(a_0)}{S(a_0)}\%)$, avec $S(a_0)$ étant la référence (CuO sans contrainte) ou le coefficient de Seebeck de la phase pure d'oxyde de cuivre, calculés dans la gamme de températures de 100 à 800 K. L'évolution du coefficient de Seebeck révèle que celui-ci croît progressivement en fonction de température par rapport à la référence (CuO pure), en effet, il croît de 6,6% par rapport à la référence lorsque le matériau CuO subit une compression suivante b. Au voisinage de 375 K, elle décroît pour des contraintes de pression suivante b, et de dilatation suivante a et c. En effet, le signe positif du coefficient de Seebeck suggère une conduction du matériau faite par des trous, par conséquent ce matériau est de type

p. En revanche, une variation similaire du coefficient de Seebeck dans la région négative et constatée pour des contraintes de dilatation sur b, et une compression sur a et c, révèle que la conduction est faite par des porteurs de charges négatives (les électrons), dans ce cas, le comportement de CuO est principalement renforcé par le transfert de charge effectué par les électrons.

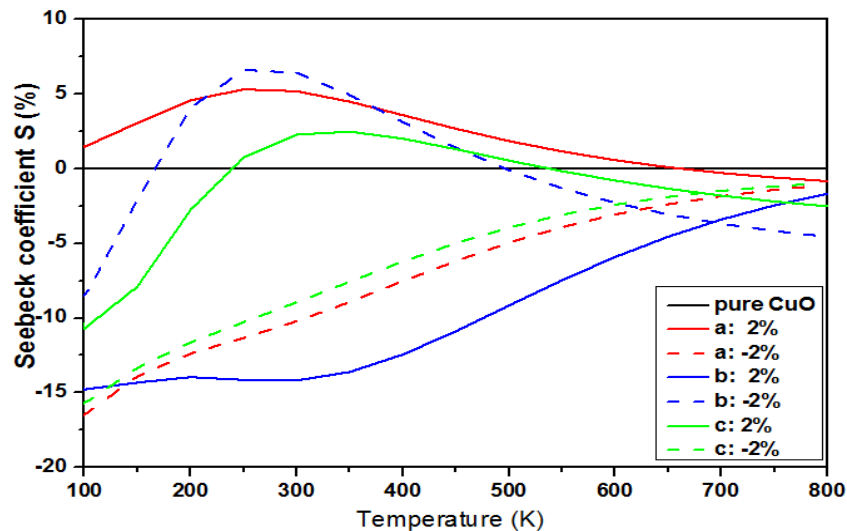


Figure III.23: L'évolution du coefficient Seebeck en pourcentage (%), en fonction de la température pour CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement.

III.4.1.2 La conductivité électrique :

Les courbes de conductivité électrique en fonction de la température, illustrées dans la figure III.24, calculée en pourcentage ($\frac{\sigma - \sigma(a_0)}{\sigma(a_0)} \%$). D'après la figure, la conductivité électrique commence à croître sous l'effet de compression sur b avec un maximum de 48 % par rapport à la référence plus que sur l'effet de dilatation sur a et c, ou elle atteint un maximum de 7% et 26% respectivement par rapport à la référence. Cette augmentation prouve que la conductivité du matériau s'améliore sous l'effet de contrainte selon ces directions marquées. Due à l'augmentation des porteurs de charges notamment lorsque le CuO subit une compression sur b. Par conséquent, elle diminue légèrement en fonction de la température sous l'effet d'une dilatation et une compression sur b, a et c respectivement, ce qui peut modifier le comportement du composé qui peut le rendre métallique.

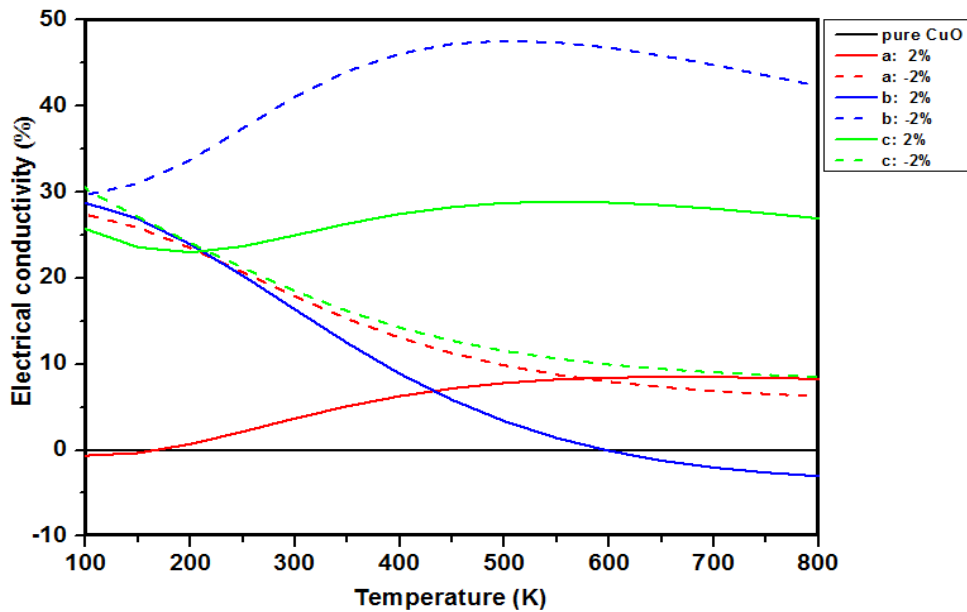


Figure III.24: L'évolution de la conductivité électrique (σ) en fonction de la température pour le CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement.

III.4.1.3 La conductivité thermique :

Les courbes de conductivité thermique en fonction de la température sont présentées dans la figure III.25. Dès 100K, on note une évolution importante de la conductivité thermique pour une contrainte de compression suivant b et d'une dilatation suivante a et c, cette évolution augmente légèrement jusqu'à ce qu'elle atteigne le seuil maximum de 53%, 31% et 10% pour l'effet de compression suivante b et d'une dilatation sur a et c respectivement par rapport à la référence (CuO sans contrainte) dans la gamme de [297 nm, 337 nm], cela est probablement causé par l'amélioration de la diffusion des phonons. Au-dessus de 340K, la conductivité thermique descend en fonction de la température mais ne dépasse pas 30% lorsque le CuO subit une compression sur b. Cependant, les courbes de la conductivité thermique diminuent pour une dilatation sur b et pour une compression suivante a et c.

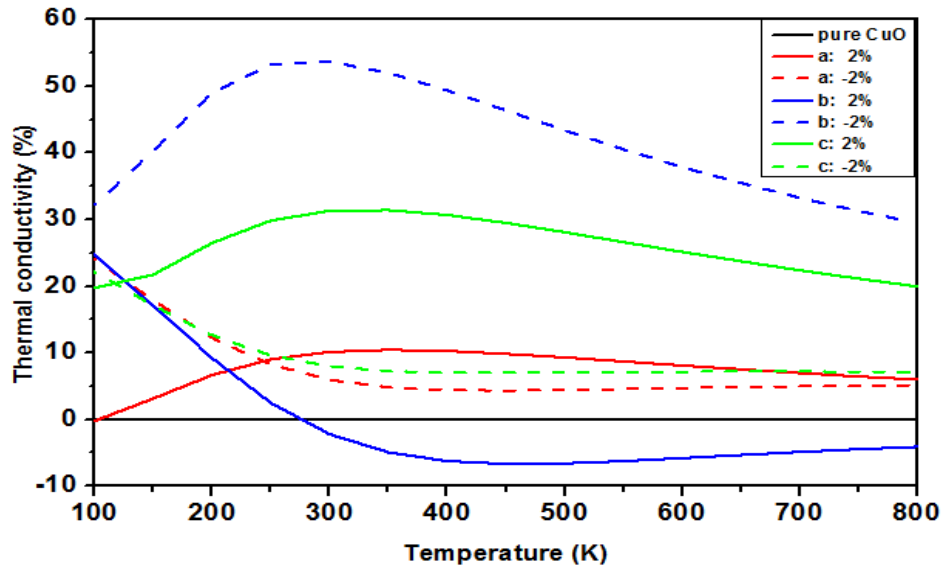


Figure III.25 : L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour le CuO pur, sous pression et dilatation selon les axes x, y et z respectivement.

Les valeurs calculées de la conductivité thermique et électrique à la température ambiante sont consignées dans le tableau III.6. D'après ces valeurs, on peut relever les points suivants :

- ◆ Une pression de -2% sur b augmente plus la conductivité électrique.
- ◆ Une dilatation de -2% sur b diminue plus la conductivité thermique.

Tableau III.6: Conductivité électrique et thermique à 300 K pour CuO à différentes valeurs de contraintes.

	La conductivité électrique ($10^{18} \text{W}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Conductivité thermique ($10^{13} \text{W}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Pure CuO	2,8530	4,46867
a: -2%	3,3625	4,73508
a: 2%	2,9586	4,92199
b: -2%	4,0255	6,86712
b: 2%	3,3190	4,36993
c: -2%	3,3804	4,82546
c: 2%	3,5656	5,86867

III.4.1.4 Figure de mérite :

Le facteur de mérite est une quantité sans dimension déterminée pour mesurer la performance thermoélectrique globale des matériaux. Il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K} \quad (\text{III.12})$$

Où T est la température, S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique et K est la conductivité thermique.

La variation de la figure de mérite en fonction de la température est présentée dans la figure III.26, calculés en pourcentage $(\frac{ZT-ZT(a_0)}{ZT(a_0)}\%)$ afin de bien montrer l'effet des contraintes sur l'évolution du facteur de mérite par rapport à la référence (CuO sans contrainte). Suivant nos résultats obtenus, l'évolution de du facteur de mérite ZT pour une contrainte de dilatation sur a et importante par rapport aux autres contraintes, elle augmente de 4.2% par rapport à la référence à 294 K, due à une faible conductivité thermique principalement. Cependant, en dessous de la température ambiante, de très faibles valeurs des figures de mérites sont mentionnées, en raison des faibles valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique. En effet, les courbes de figures de mérites croient en fonction de la température, à 344K et 415K, la valeur de figure de mérite augmente par rapport à la référence de 4.2% et de 1.5% pour une compression sur b et une dilatation sur c.

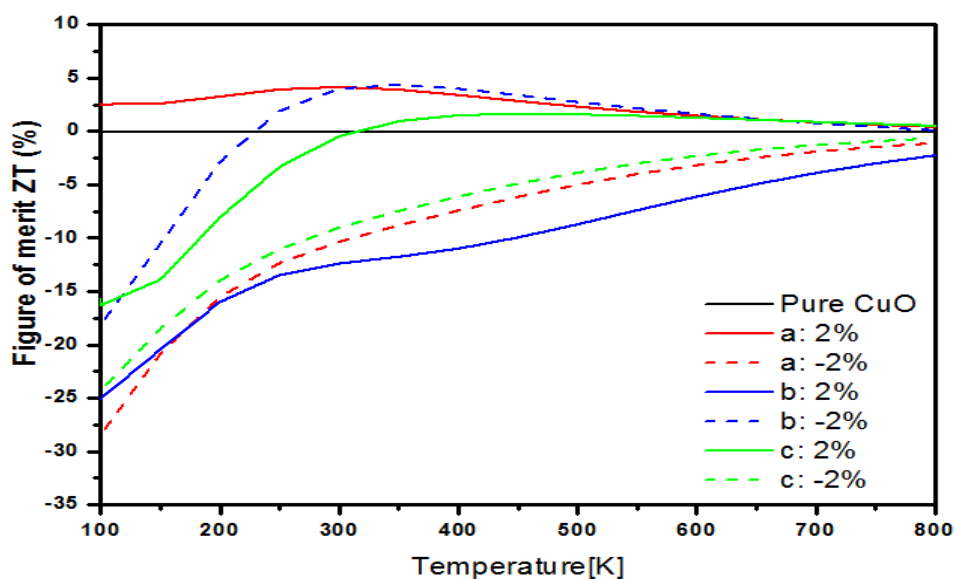


Figure III.26 : Evolution de la figure de mérite de CuO sous l'effet des contraintes en fonction de la température.

III.5 Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, dans la première partie, nous avons étudié les propriétés structurales électroniques et optiques de CuO pure en utilisant l'approximation de gradient généralisée GGA et l'approche mBJ, cette dernière à prouver la valeur de l'énergie de gap de CuO pure, ainsi, nous avons calculé la structure de la bande, la densité des états, la fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la conductivité optiques, les

résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. La deuxième partie présente et analyse les propriétés électroniques et optiques de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$, pour différentes concentrations d'Ag, en utilisant le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ). L'incorporation d'Ag dans le CuO fait diminuer l'énergie du gap optique avec l'augmentation de la concentration d'Ag. Cependant, les états Ag-3d sont créés par cette incorporation près du niveau de Fermi. La transition entre la bande de valence et la bande de conduction devient directe pour 3,125% d'Ag. En plus, d'après les propriétés optiques, l'absorption présente dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique révèle des pics observés dans la région à faible énergie et région visible, qui augmentent avec l'augmentation de la concentration d'Ag. Le coefficient d'absorption ainsi que la conductivité optique augmentent dans la région visible en fonction de la concentration de l'Ag. Par conséquent, l'indice de réfraction entre 350 nm et 450 nm à augmenter avec la diminution de la concentration d'Ag, et la réflectivité croit de 39% pour une concentration de 3,125% d'Ag. Cette contribution montre que le dopage de CuO par le Ag peut présenter une solution intéressante pour les applications photovoltaïques solaires. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'effet des contraintes sur les propriétés thermoélectriques de CuO, ces derniers ont été déterminées par le logiciel BoltzTrap. Le calcul des coefficients de transport révèle que lorsque le matériau CuO subit une compression suivante b, les valeurs de coefficients de Seebeck et les conductivités électriques atteignent un maximum de 6,6% et 48% respectivement par rapport à la référence (CuO sans contraintes), par conséquent au voisinage 334K, le facteur de mérite augmente de 43% pour une compression de -2% suivant b. Ce mécanisme des contraintes à améliorer les propriétés thermoélectriques du composé CuO, ce qui le rend un atout majeur pour les applications microélectroniques et thermoélectriques.



Chapitre IV

Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre CuO

IV.1 Introduction :

L'élaboration de matériaux semi-conducteurs en couches minces présente un intérêt majeur dans l'application photovoltaïque. L'étude présentée dans ce travail porte sur les couches absorbantes à base d'oxyde de cuivre CuO. En effet, les couches minces d'oxyde de cuivre préparés par la méthode sol-gel ont été déposées sur des substrats en verre par la technique spin coating. Cette technique est caractérisée par sa simplicité et son faible cout, continue à attirer l'attention des chercheurs travaillant dans le domaine des couches minces.

Ce chapitre est consacré à présenter la démarche expérimentale utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde de cuivre, dans le but d'étudier l'effet de la vitesse de rotation du spin coating sur les propriétés structurales, morphologiques, électroniques et optiques de CuO. Commenant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions précurseurs, ensuite nous allons présenter et discuter les résultats de notre étude. Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X, l'analyse morphologique par l'analyse microscopique électronique à balayage (MEB), et sur les propriétés optiques a été faite à partir des spectres d'absorbance et de transmittance optiques de nos couches dans la région visible. Enfin, les propriétés électriques qui ont été étudiées en mesurant la résistivité électrique ρ par la méthode des quatre pointes alignées.

IV.2 Élaboration des couches minces de CuO par *Spin coating* :

Comme cela a déjà été mentionné, le spin coating consiste en l'étalement de la solution (quelques gouttes) versée au centre du substrat par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles. Le dispositif expérimental utilisé dans notre travail est présenté dans la figure IV.1

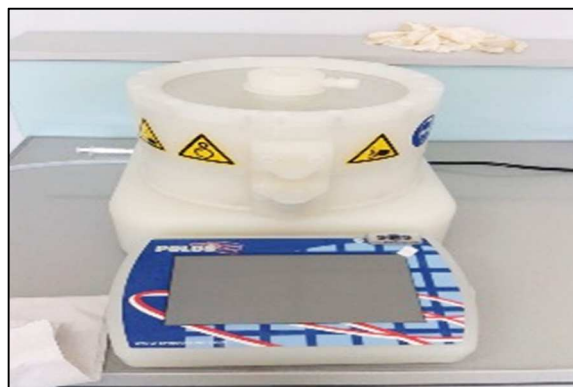


Figure IV.1 : Dispositif expérimental de spin coating.

IV.2.1 Conditions expérimentales :

Tous d'abord, nous allons présenter la procédure de préparation des substrats que nous avons utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre, ainsi que la composition chimique envisager pour l'élaboration de ces couches.

IV.2.1.1 Préparation des substrats :

Cette étape nous est apparue d'une grande importance pour l'obtention de couches présentant de bonnes propriétés structurales et morphologiques, les substrats utilisés sont en verre, la propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. Le traitement effectué consiste en premier lieu, à plonger les lames en verre dans l'acide nitrique HNO_3 , pendant 10 min pour éliminer les impuretés qui peuvent exister à la surface du substrat. Puis on rince ces substrats dans de l'eau distillée. Ensuite, ces lames sont dégraissées avec le méthanol durant 5 min dans un bain à ultrason, puis lavées une deuxième fois à l'eau distillée, ensuite plongée dans l'acétone pendant dix minutes dans un bain à ultrason. En fin ces substrats sont séchés à l'étuve à 80°C .

IV.2.1.2 Préparation des solutions :

Pour l'élaboration des couches minces de CuO , nous avons utilisé trois solutions contenant essentiellement l'acétate de cuivre $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}]$ (98%,Sigma Aldrich) comme précurseur, dissous dans un bécher contenant un volume de : 50ml du solvant : 2-méthoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) (99.8%,Sigma Aldrich), après 15 minutes de l'agitation magnétique, un volume 'goutte à goutte' de diéthanolamine $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (MEA, 99%, Merck) est ajouté, et la solution devient homogène de couleur bleu marin et légèrement visqueuse avec une concentration $C = 0,5 \text{ mol/L}$. Les étapes de préparation des couches minces de CuO par le procédé sol-gel tel que développé pour ce travail sont présentées dans le figure IV.2.

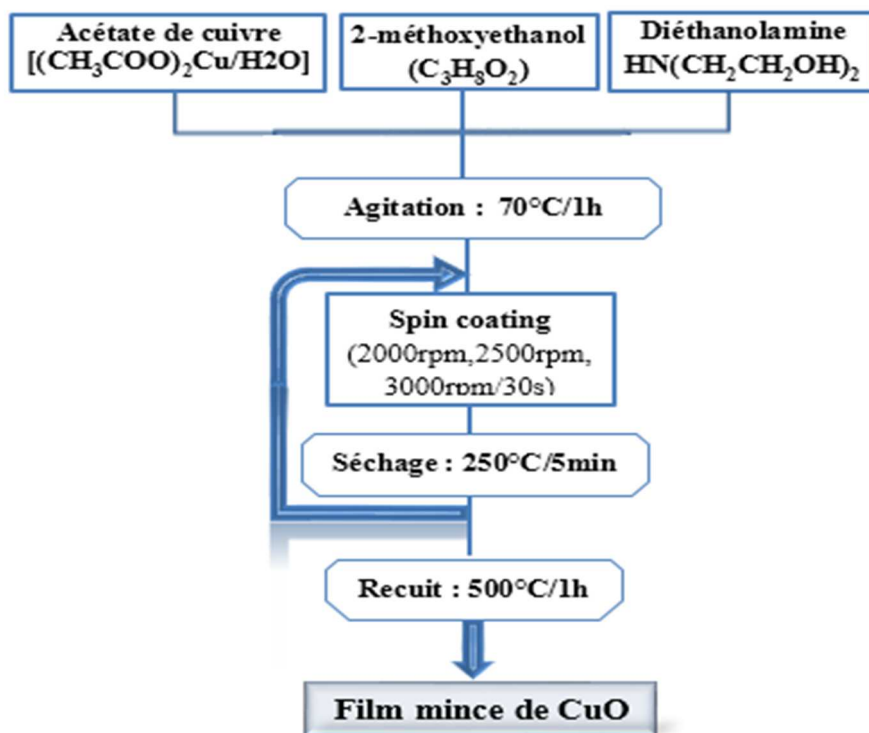


Figure IV.2 : Protocole de de préparation de la solution de dépôt de CuO.

IV.2.1.3 Dépôt des couches minces :

Les films étudiés dans ce travail ont été déposés à l'aide d'un dispositif de *spin coating* (figure IV.1). Après leur préparation, les solutions de précurseurs (sols) sont étalées radialement sur le substrat dans des conditions contrôlées grâce à un programme de contrôle dans la machine, qui permet de déposer les couches à différentes vitesses de rotation afin que le substrat soit recouvert d'une couche uniforme d'épaisseur régulière. Pour les couches de CuO, la durée de la rotation a été de 30 secondes.

Afin d'obtenir des couches minces de CuO, homogènes et bien cristallisées, nous comptons étudier l'effet de la vitesse de rotation sur les propriétés des couches CuO, nous avons préparé une solution à base d'acétate de cuivre, que nous avons déposée sur le substrat en verre à la température ambiante, et qui va ensuite s'étaler sous l'effet d'une rotation, pour chaque trois échantillons préparés on a modifié la vitesse de rotation soient : 2000rpm, 2500rpm et 3000rpm. Ci-dessous le tableau qui représente les différentes conditions expérimentales dans cette série.

Tableau IV.1 : Paramètres de dépôt de CuO par spin coating.

Paramètres	Série 1	Série 2	Série 3
Vitesse de rotation (rpm)	2000	2500	3000
Temps de rotation (sec.)	30		
Température de séchage (°C)	250		

IV.2.1.4 Séchage des couches minces :

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. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 5 minutes pour les films de CuO, après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

IV.2.1.5 Recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit permet l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Dans cette partie le recuit se fait pendant une heure à température de 500°C.

IV.3 Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre :

IV.3.1 Caractérisation structurale :

IV.3.1.1 La diffraction des DRX :

La mesure du spectre de diffraction des rayons-X permet d'avoir des informations sur la microstructure des couches minces de CuO, c'est-à-dire sur la phase cristallographique et les paramètres cristallographiques de CuO, sur la taille de cristallites ainsi que sur les directions cristallographiques préférentielles de croissance des cristallites (texture). Dans ce travail, la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires de Rabat (CNESTEN). Dans ce paragraphe, nous étudions la cristallinité des couches minces de CuO en fonction de la vitesse de dépôt de spin coating. Nous avons présenté sur la figure IV.3, les spectres de diffraction des rayons X des films CuO avec différentes vitesses de dépôt : 2000rpm, 2500rpm et 3000rpm. Dans cette figure, l'identification des pics sur les spectres de diffraction montre que nos couches minces se cristallisent selon la

phase monoclinique de groupe d'espace C2/c. Les diagrammes de diffraction DRX obtenus de tous les échantillons correspondent bien au groupe d'espace C2/c selon le JCPDS de la structure monoclinique de CuO et la phase ténorite. On observe des pics situés à $2\theta \cong 32,5^\circ, 35,5^\circ, 38,5^\circ ; 48,7^\circ, 61,5^\circ$ et $73,0^\circ$ correspondants respectivement aux plans réticulaires (110), (002), (111), (-202) (-113) et (221) qui confirme l'existence de la phase monoclinique. Tous ces spectres montrent que la structure présente un pic principal à la position $2\theta = 38.5^\circ$ associé au plan réticulaire (002). Les autres pics bien définis et identifiés sont clairement observés dans tous les spectres indiquant la structure monoclinique de CuO. Les spectres montrent que l'intensité du pic (002) décroît avec l'augmentation de la vitesse de dépôt.

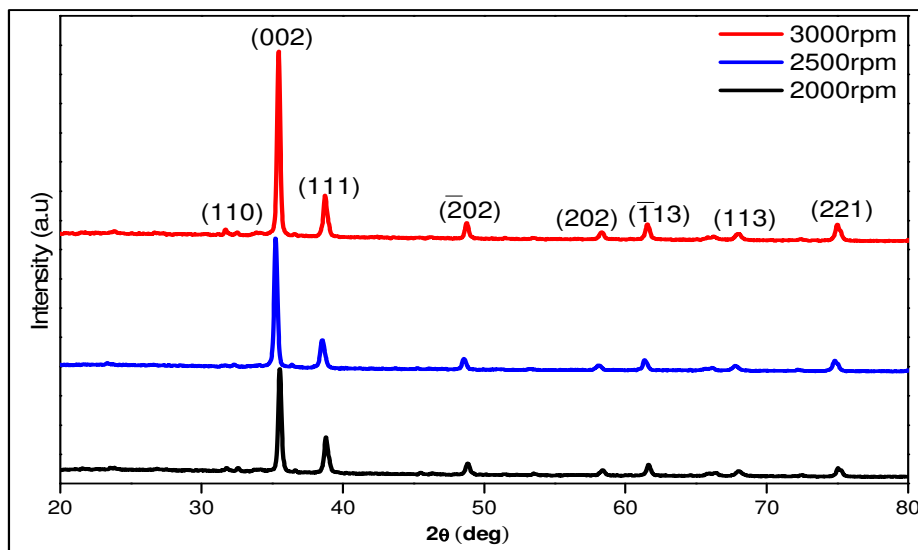


Figure IV.3 : Les spectres de diffraction des rayons X des films d'Oxyde de cuivre CuO à différentes vitesses de spin coating.

La méthode d'analyse a été utilisée pour calculer les paramètres de maille de réseau est régie par la loi de Bragg caractériser par la distance interarticulaire d_{hkl} du matériau. Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{IV.3})$$

Dans la structure monoclinique de CuO, la distance interarticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille a, b et c, ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right) \quad (\text{IV.4})$$

Le calcul des paramètres de mailles et représentés dans le tableau IV.2. Ils ont été calculés à partir des réflexions les plus intenses (002) et (111). On remarque une différence assez remarquable de paramètre de maille de l'oxyde de cuivre pour l'échantillon qui a été déposer à 2500rpm, puisque les rapports c/a et b/a entre les paramètres de la maille passe de 1,094 à 1,087 et de 0,690 à 0,800 respectivement. Par conséquent, les valeurs obtenues des paramètres

cristallographiques sont cohérentes avec ceux du fichier standard JCPDS no. 45-0937 (Joint Committee on Power Diffraction Standards).

Tableau IV.2 : Les paramètres cristallins a, b, et c

Speed (rpm)	2000	2500	3000	JCPDS
a (Å)	4,68	4,67	4,68	4,685
b (Å)	3,71	3,74	3,72	3,426
c (Å)	5,13	5,08	5,11	5,130
b/a	0,792	0,800	0,794	0,731
c/a	1,096	1,087	1,091	1,094

IV.3.1.2 La taille des gains :

La taille des cristallites des films CuO préparés à différentes vitesses de dépôt de spin coating a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [168] :

$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda_{hkl}}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{IV.5})$$

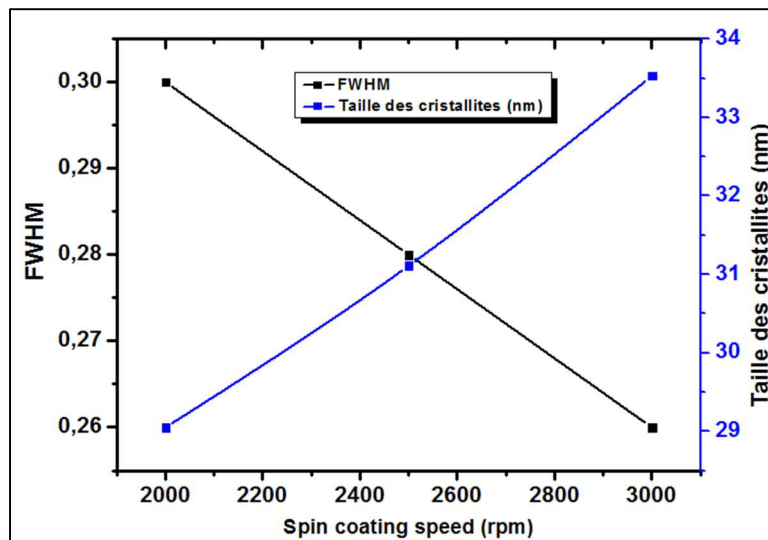


Figure IV.4 : Evolution de la taille des grains et la largeur à mi-hauteur des couches CuO en fonction de la vitesse du dépôt.

Il apparaît que la taille des cristallites augmente lorsque la vitesse de dépôt augmente. Cette croissance s'accompagne d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur (FWHM ; The Full Width at Half Maximum), cela peut être due à une à une bonne condensation des atomes de Cu dans les couches et à la diminution de l'épaisseur des films de nos échantillons. Cependant, ce résultat été en bon accord avec celui rapportés ultérieurement dans la littérature [236-239].

IV.3.2 Caractérisation morphologique :

Les surfaces de nos couches ont été révélées par microscopie électronique à balayage. L'observation des surfaces des films en MEB permet à la fois de vérifier la rugosité de surface, la morphologie des couches, l'homogénéité des films. Sur les figures (IV.5.a, IV.5.b et IV.5.c) nous avons rapportés les images MEB pour des couches minces de CuO élaborés. Les images MEB révélés des films, montrent que le film mince de CuO présente une surface avec des petits grains de CuO, qui croît avec l'augmentation de la vitesse de rotation (Figure 4).

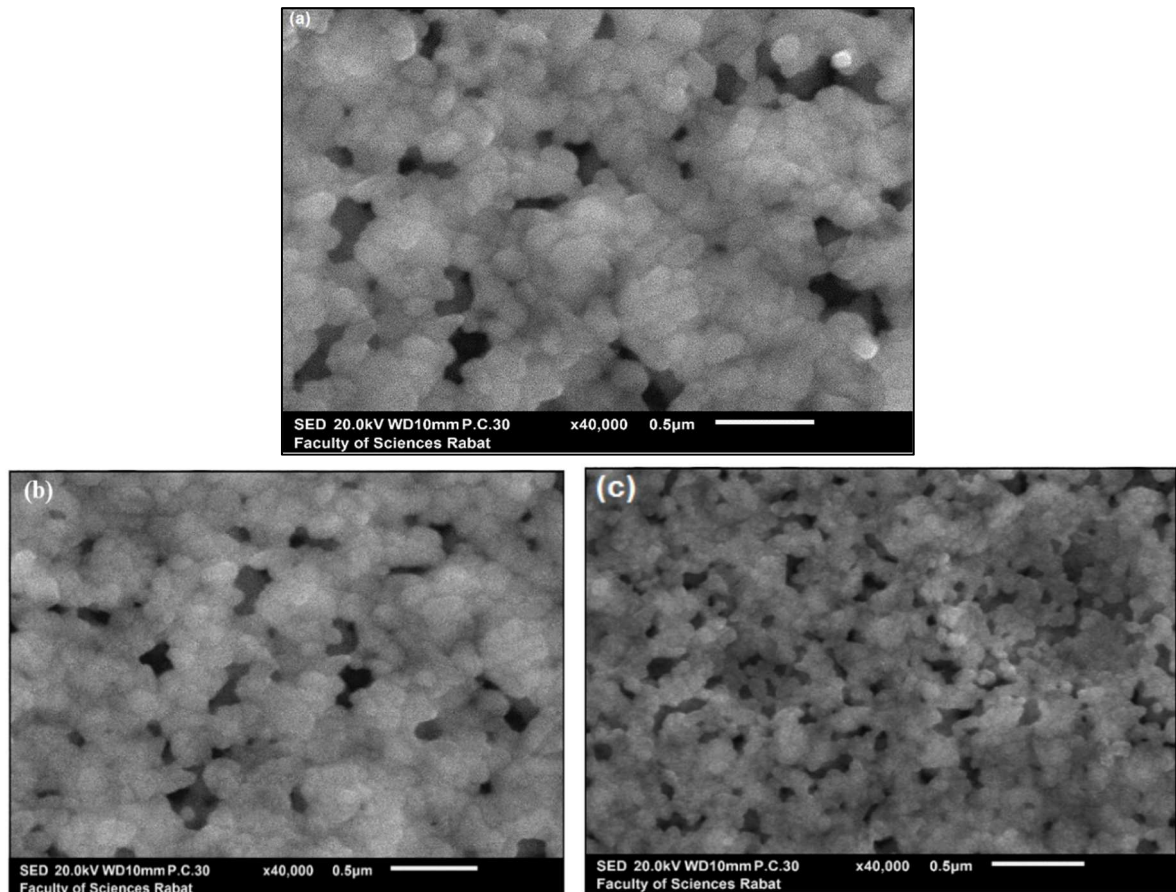


Figure IV.5 : Images MEB des couches minces de CuO déposés à 3000rpm (a), 2000rpm (b) et 2500rpm (c).

IV.3.3 Caractérisation optique :

IV.3.3.1 Le spectre d'absorbance et de transmittance

Les figures IV.6 (a) et (b) montrent les spectres de l'absorbance et de transmittance obtenus des couches minces de CuO élaborés pour différentes vitesses de dépôts en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 450 à 800 nm. Dans la figure IV.6 (a), les spectres présentent une allure de décroissance exponentielle avec l'augmentation de la longueur d'onde faisant apparaître deux domaines d'absorption :

- ◆ Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 550\text{nm}$) dans les films de CuO, qui est due à la transition électronique interbande, le CuO présente une absorption de 100%.
- ◆ Le domaine du visible et le proche ultraviolet ($\lambda > 550\text{nm}$) où les spectres de CuO diminuent progressivement et absorbent presque 20% de photons incidents, on dit que le CuO dans ce domaine est transparent.

D'une autre part, selon la figure IV.6 (b), on peut observer que les valeurs de la transmittance diminuent avec une augmentation de la vitesse de rotation. Ce résultat est dû à la diminution de l'épaisseur des films de CuO. Les couches élaborées présentent une transmittance qui varie de 23% à 40% dans le domaine du visible. Ce résultat est rapporté par plusieurs auteurs [257,240].

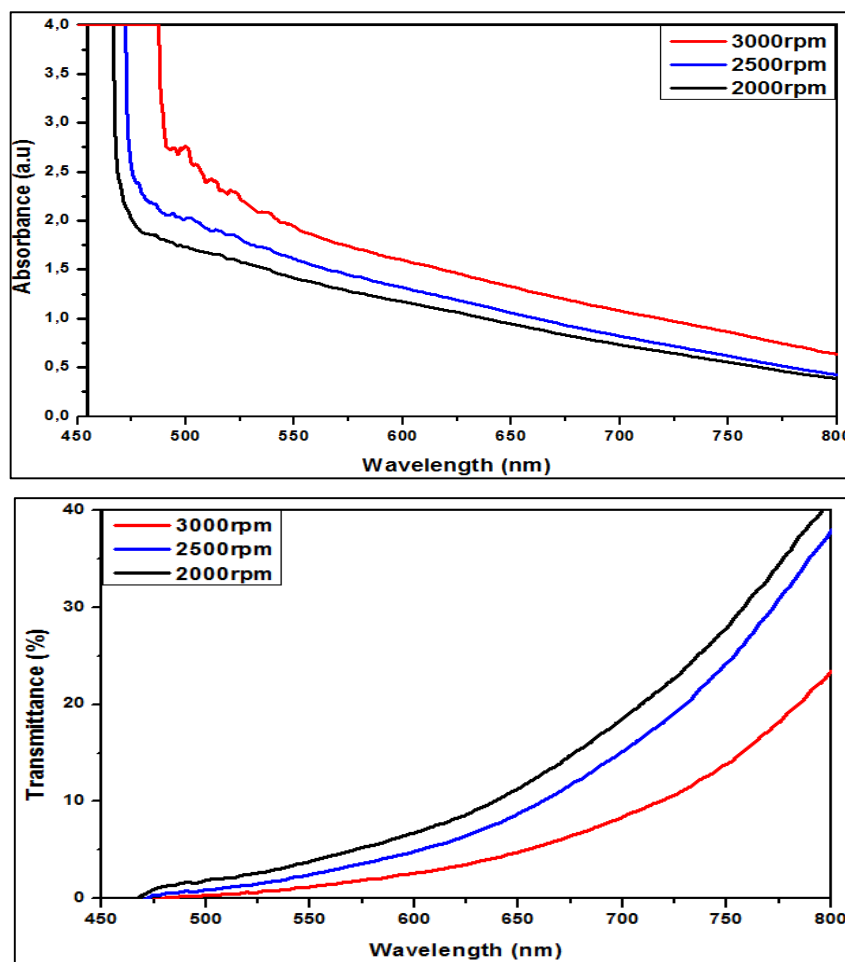


Figure IV.6 : Le spectre d'absorbance (a) et de transmittance (b) UV Vis en fonction de la longueur d'onde des échantillons déposés à différentes vitesses de dépôt.

IV.3.3.2 Le gap optique :

Afin d'évaluer la valeur de la largeur de bande interdite E_g ou le gap optique, celle-ci peut être déduite par extrapolation à partir des formules suivantes [241] :

$$\begin{cases} (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) = f(h\nu) & \text{(IV.6)} \\ \alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{1}{T}\right) & \text{(IV.7)} \end{cases}$$

- ◆ $h\nu$ est l'énergie de photons incidents.
- ◆ α le coefficient d'absorption.
- ◆ A est une constante.
- ◆ E_g est le gap optique.
- ◆ T est la transmittance.
- ◆ d est l'épaisseur du film.
- ◆ ν est la fréquence (en Hertz) de l'onde électromagnétique associé au photon considéré.

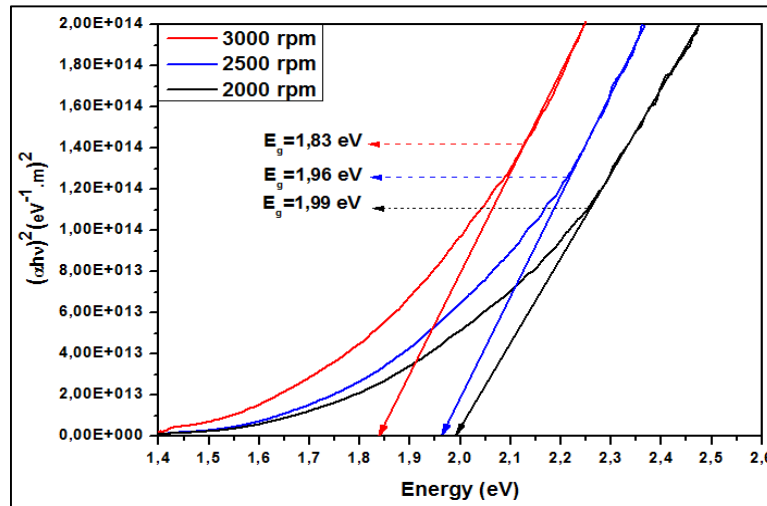


Figure IV.7 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, et la détermination du gap optique par l'extrapolation (modèle Tauc) pour des films de CuO déposés à différentes vitesses de dépôt.

Sur la figure IV.7, nous avons rapporté la variation du gap optique des films CuO élaborée en fonction de la vitesse de dépôt. Nous avons observé que le gap optique des films diminue en augmentant la vitesse de dépôt, de 1,99 eV jusqu'à 1,83 eV pour une vitesse de dépôt 2000rpm et 3000rpm respectivement. On peut conclure que : la vitesse de rotation peut influencer sur le gap, ainsi que les valeurs obtenues sont en bon accord avec le résultat reporté dans la partie théorique littérature de notre travail ainsi que les autres travaux expérimentaux [134,224,240].

IV.3.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction :

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci. Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe (\bar{n}) exprimé par l'équation suivante [242] :

$$(\bar{n}) = n - ik \quad (\text{IV.8})$$

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont donnés en utilisant l'équation suivante ci-dessous [264,265] :

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{IV.9})$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{IV.10})$$

Où R est la réflectance, α le coefficient d'absorption et λ la longueur d'onde.

En effet, la figure (IV.8) montre la variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la vitesse du dépôt. On remarque que l'indice de réfraction augmente et le coefficient d'extinction diminue lorsque la vitesse de dépôt augmente, ainsi, la valeur la plus élevée d'indice de réfraction et observées aux dépôts ayant une vitesse de rotation de la plus élevée (3000rpm), cela peut être due d'une part à la densification de nos films, en tant que matériau plus dense qui contient un grand nombre de particules, et d'une autre part à la forte absorbance qui augmente avec la vitesse de dépôt [134].

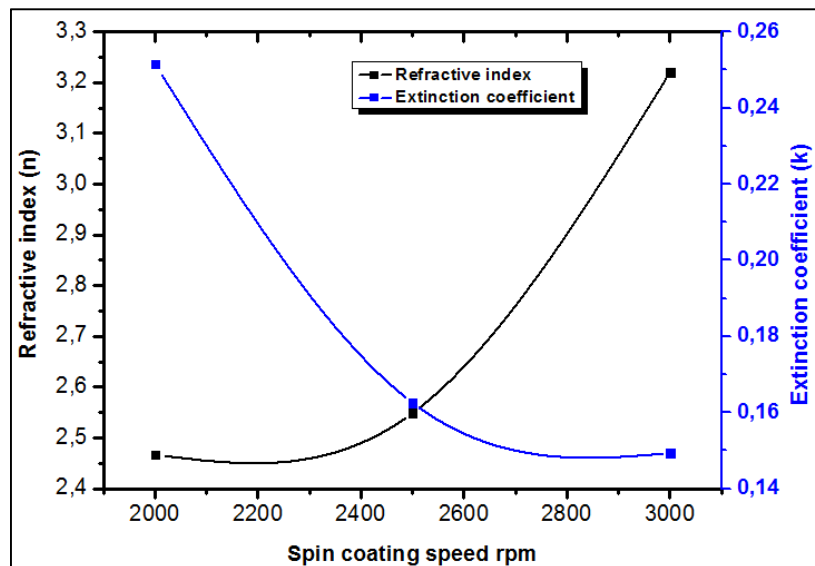


Figure IV.8: Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la vitesse de rotation.

IV.3.4 Caractérisation électriques :

Pour effectuer les mesures électriques, nous avons calculé la conductivité électrique à partir de la résistance mesurée par la méthode de quatre pointes. La figure IV.9 montre la variation de la conductivité électrique et de la résistivité des couches minces élaborées de CuO avec la vitesse de dépôt.

Tout d'abord, nous avons constaté que la résistivité diminue progressivement jusqu'à la valeur de $3.88 \cdot 10^{-3} / \Omega \cdot \text{cm}$ pour un échantillon déposé à une vitesse de rotation de 3000rpm. Par conséquent, l'augmentation de la taille des cristallites en fonction de la vitesse de dépôt peut entraîner une augmentation de la mobilité des porteurs engendrant ainsi l'augmentation de la conductivité électrique et la diminution de la résistivité de nos échantillons.

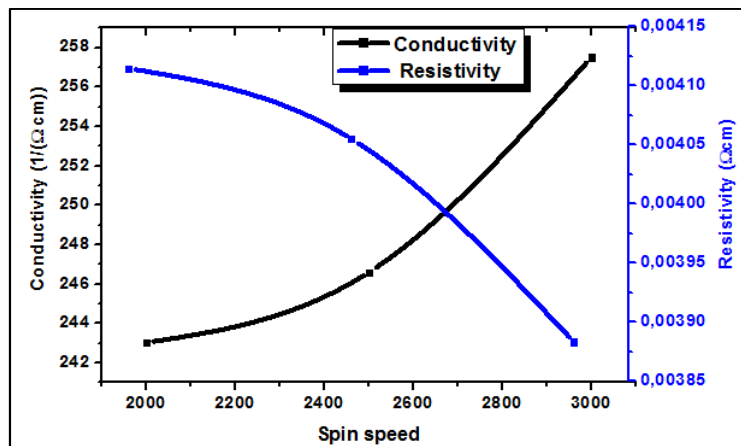


Figure IV.9 : La variation de la conductivité et de la résistivité en fonction de la vitesse du dépôt.

IV.4 Conclusion du chapitre :

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la vitesse de dépôt de spin coating sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de CuO déposé par la technique spin coating. L'analyse structurale par la diffraction des rayons X de ses différents couches élaborés a révélé que ce matériau cristallise dans une structure monoclinique avec une orientation préférentielle le long de la direction (002) est qu'une meilleure cristallinité du matériau est obtenue pour une vitesse de rotation de 3000rpm. Les analyses optiques sur une large gamme de 450 à 800nm ont montré que nos couches ont une forte absorbance qui diminue progressivement dans la région visible, le film déposé sous une vitesse de dépôt de 3000rpm présente un gap optique de 1.89 eV et une grande conductivité électrique. La vitesse optimale de pour l'élaboration des couches minces de CuO est de 3000rpm dans notre travail.

Chapitre V

Élaboration de couches minces d'oxyde de cuivre CuO par la méthode Taguchi

V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons cherché à optimiser nos expériences d'élaboration de notre matériau CuO, pour obtenir les informations les plus fiables possible en un minimum d'essais. En utilisant la méthode Taguchi, la plupart des livres sur les plans d'expériences montrent que cette méthode a connu beaucoup de succès et a prouvé sa performance dans le domaine industriel et de la recherche scientifique [175]. De nos jours, plusieurs groupes de recherche utilisent cette méthode pour analyser et déterminer les facteurs importants qui influencent significativement la qualité d'un produit en minimisant le temps de réalisation et le cout lors d'une étude.

V.2 Objectifs spécifiques de l'étude :

Nous avons choisi pour l'étude de cette partie de notre travail de recherche la méthodologie de Taguchi des plans d'expériences. Dans cette optique, nous citons les objectifs spécifiques à atteindre avec cette méthode :

- ◆ Optimiser les conditions expérimentales de synthèse de CuO par la technique spin coating.
- ◆ Analyser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches par les techniques de caractérisation telle que la DRX, MEB et la spectrophotométrie UV-Vis.
- ◆ Utiliser les techniques d'analyse statistiques basées essentiellement sur le ration S/B et l'analyse de la moyenne pour déterminer un modèle de niveaux optimums de paramètres clés qui entrent dans la synthèse de CuO.

V.3 Méthodologie :

V.3.1 Session de la réflexion et formalisme de l'objectif :

Pour construire notre plan d'étude, la première chose à faire est de discuter des aspects théoriques et pratiques et surtout du choix des paramètres ayant une importance capitale dans l'étude. La recherche de ces paramètres est basée sur les travaux antérieurs, mais, surtout sur les études préliminaires faite au laboratoire. Les discussions objectives et constructives ont donc permis de retenir un ensemble de paramètres clés susceptibles d'avoir une influence sur le résultat attendu.

V.3.2 Choix de la réponse :

La réponse est une valeur numérique mesurée à la suite d'un essai, elle mesure la caractéristique qualité de la couche élaborée. Comme les objectifs de l'étude ont été définis en fonction de la

technique utilisée, il en sera de même pour le choix de la réponse, des facteurs et de la table orthogonale.

Pour l'oxyde de cuivre (CuO), la texture cristalline préférentielle attendue est celle dont l'ensemble des cristallites présentent une direction cristallographique privilégiée suivant la direction (002). Ce paramètre a été choisi comme réponse et caractérisé par son coefficient de texture TC (002) qui est un paramètre à maximiser. Il est donné par l'expression :

$$TC(hkl) = \frac{\left(\frac{I_r(hkl)}{I_0(hkl)}\right)}{\frac{1}{n} \sum \left(\frac{I_r(hkl)}{I_0(hkl)}\right)} \quad (\text{V.1})$$

V.3.3 Choix des facteurs et leurs niveaux :

Les paramètres de dépôt ou facteurs retenus sont : la concentration en ion Cu^{2+} , la température de séchage, et la température de recuit.

Les valeurs expérimentales (niveaux) assignées à chaque facteur sont présentées dans le tableau V.1 suivant :

Tableau V.1 : Facteurs et leurs niveaux.

Symbole	Facteur	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
A	Concentration en ions Cu^{2+} (mol/l)	0,2	0,4	0,7
B	Température de séchage T_p (°C)	170	200	230
C	Température de recuit T_r (°C)	400	450	500

V.3.4 Choix de la table orthogonale de Taguchi :

Le choix de la table se fait à partir du calcul du degré de liberté (ddl) de chaque facteur du plan étudié [267,268]. Le calcul du ddl de chaque facteur à partir des équations II.73 est le suivant :

$$\diamond \text{ ddl du plan} = \text{ddl}_A + \text{ddl}_B + \text{ddl}_C$$

$$\text{Avec } \text{ddl}_A = \text{ddl}_B = \text{ddl}_C = 3 - 1 = 2$$

En faisant l'hypothèse que les interactions entre facteurs sont négligeables alors :

Le nombre minimal d'expérience à effectuer du domaine expérimental est égale à 9 correspond à la table orthogonale de Taguchi $L_9(3^3)$ Tableau V.2.

Tableau V.2 : Plan d'expérience ($L_9(3^3)$).

Essais	Facteurs			Conditions	Échantillons
	A	B	C		
1	0,2	170	400	$A_1B_1C_1$	A1
2	0,2	200	450	$A_1B_2C_2$	A2
3	0,2	230	500	$A_1B_3C_3$	A3
4	0,4	170	450	$A_2B_1C_2$	B1
5	0,4	200	500	$A_2B_2C_3$	B2
6	0,4	230	400	$A_2B_3C_1$	B3
7	0,7	170	500	$A_3B_1C_3$	C1
8	0,7	200	400	$A_3B_2C_1$	C2
9	0,7	230	450	$A_3B_3C_2$	C3

V.4 Procédure expérimentale :

Afin de faire une étude objective du plan d'expérience en espérant obtenir les résultats attendus, il est nécessaire de mener toutes les expériences avec beaucoup de rigueur et d'assiduité, les gestes et comportements adoptés durant le processus, les rigueurs et l'appareil, les conditions etc., doivent être les mêmes pour tous les essais du plan.

Pareillement, les mesures sur les échantillons élaborés doivent être réalisées avec les mêmes appareils et dans les mêmes conditions :

- ◆ Le choix et la préparation des substrats sont déjà présentés dans la partie précédente (chapitre IV).
- ◆ Les conditions d'élaboration des couches minces CuO sont développées au tableau (chapitre IV), en utilisant une solution de précurseurs contenant l'acétate de cuivre, la méthode de synthèse est réalisée selon le mode opératoire précédent (chapitre IV).
- ◆ Tous les films de CuO de différents essais ont été caractérisés dans les mêmes conditions, avec les mêmes appareils et suivant le même protocole, pour s'assurer de la validité des réponses des plans étudiés. Les techniques telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-VIS, ont été utilisées pour étudier les propriétés des couches. Ensuite, les techniques d'analyses statistiques à savoir le ration S/B et l'analyse de la moyenne a été employées pour identifier les paramètres influents dans les processus, qu'il faut optimiser par rapport aux facteurs bruits et enfin, déterminer la configuration optimale des niveaux de facteurs.

V.5 Résultats et discussions :

Dans cette partie, le plan d'expériences $L_9(3^3)$ (Tableau V.2) a été utilisée pour optimiser les conditions de dépôts des couches minces CuO par spin coating. Ainsi que, des techniques de caractérisations des couches minces comme la DRX, le MEB et la spectrophotométrie, ont été utilisé pour étudier et comprendre les propriétés des couches. Les outils statistiques tels que le ratio S/B et la moyenne (ANOM) a été utilisé pour déterminer la configuration optimale de niveaux de paramètres qui conduit aux plus bonnes propriétés de CuO et aussi pour identifier les paramètres qui ont plus d'influence dans la synthèse de CuO par spin coating.

V.5.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La figure V.1 présente les spectres de DRX des neuf échantillons élaborés. On observe que tous les films ont une structure monoclinique, avec des pics identifiés aux positions $31,89^\circ$, $34,98^\circ$, $38,70^\circ$, $48,18^\circ$, $57,91^\circ$, $60,93^\circ$, $67,48^\circ$ qui correspond respectivement aux directions cristallographiques (110), (002), (111), ($\bar{2}02$), (202) et ($\bar{1}13$) de la phase monoclinique de CuO. On remarque que le pic correspondant au plan (002) et situés à la position $34,98^\circ$ est le plus intense dans l'ensemble des films élaborés. Alors, cet axe peut être considéré comme axe d'orientation préférentielle de croissance des grains de la couche. C'est pour cette raison que nous avons choisi le taux de texturation de cet axe comme réponse pour l'analyse statistique que nous ferons plus tard.

Les positions de pic de diffraction (002), la variation de la distance interréticulaire des plans réticulaires d_{002} , les valeurs de la taille des grains et les paramètres de maille a, b et c pour les films minces de CuO calculées à partir des résultats des diagrammes de diffraction des rayons X (Figure V.1).

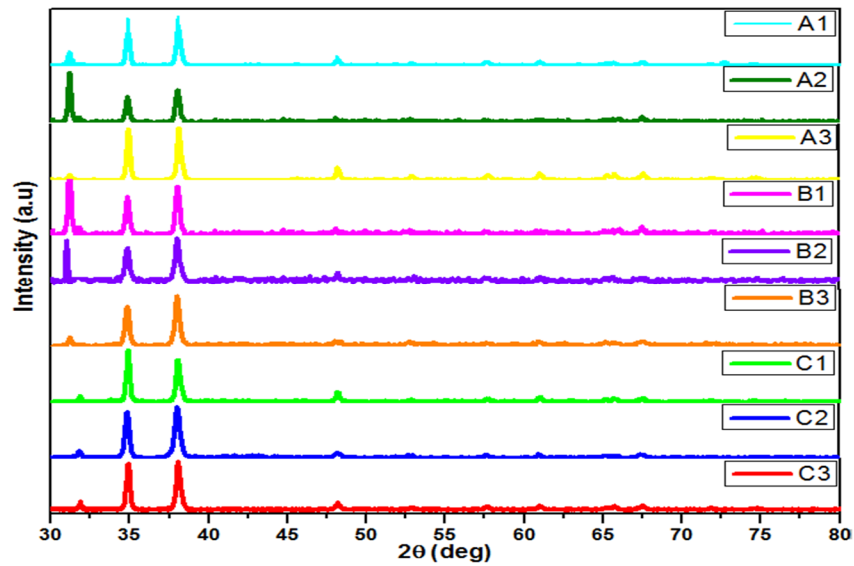


Figure V.1 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) pour les différentes expériences réalisées.

Tableau V.3 : Paramètres caractérisant la structure des films CuO.

Echantillons	$2\theta_{(002)}$ (°)	d (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D(nm)	TC (002)
A1	34,88	2,5706	4,72	3,44	5,21	33,07	1,1480
A2	34,86	2,5701	4,78	3,40	5,21	28,66	1,4297
A3	34,92	2,5673	4,76	3,46	5,19	33,07	1,5367
B1	34,88	2,5690	4,66	3,41	5,13	30,71	1,9504
B2	34,87	2,5707	4,77	3,40	5,13	26,86	1,2583
B3	34,83	2,2534	4,78	3,46	5,21	28,66	2,2940
C1	34,88	2,5699	4,74	3,42	5,19	35,83	1,7479
C2	34,86	2,5712	4,74	3,46	5,13	28,60	3,4542
C3	34,93	2,5669	4,79	3,44	5,18	33,08	3,1149

V.5.2 Analyse Morphologique :

L'image de microscopie à balayage (MEB) de l'échantillon C3 préparé à différentes conditions expérimentales et présentées sur la figure V.2. Les grains observés présentent des agglomérats de cristallites d'ordre de quelques centaines de nanomètres (Tableau V.3). L'image MEB montre que le film mince de CuO déposé à ces conditions présente une surface uniforme avec des petits grains denses de CuO de taille 33.08 nm. Afin de détecter des éléments présents dans le matériau CuO on a réalisé l'analyse EDS « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* » qui est représentés dans la figure V.3 qui indique la présence de cuivres [Cu], de l'oxygène [O].

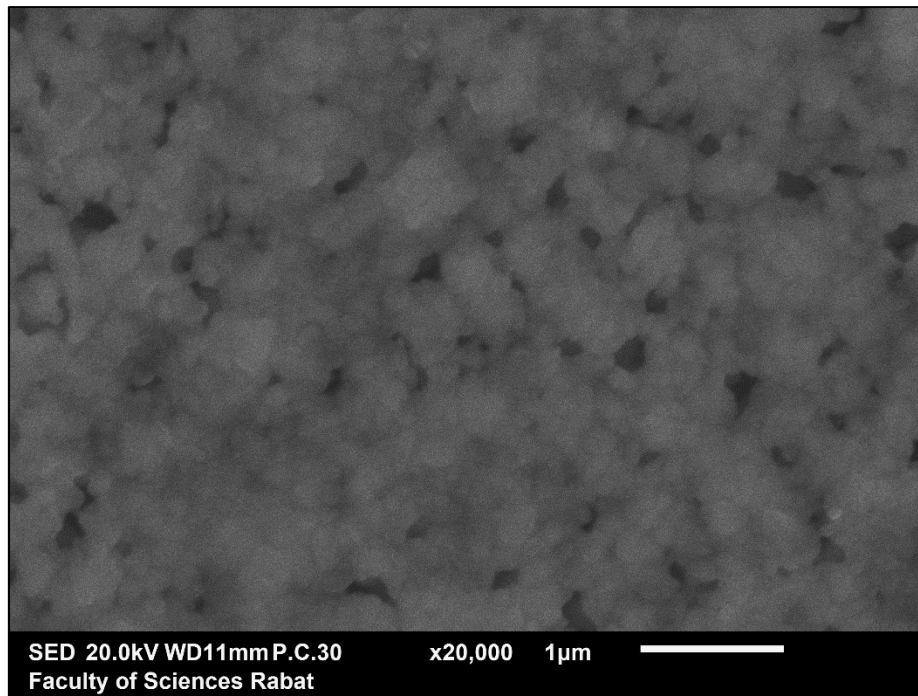


Figure V.2 : Image de MEB de la couche minces de CuO pour l'échantillon C3.

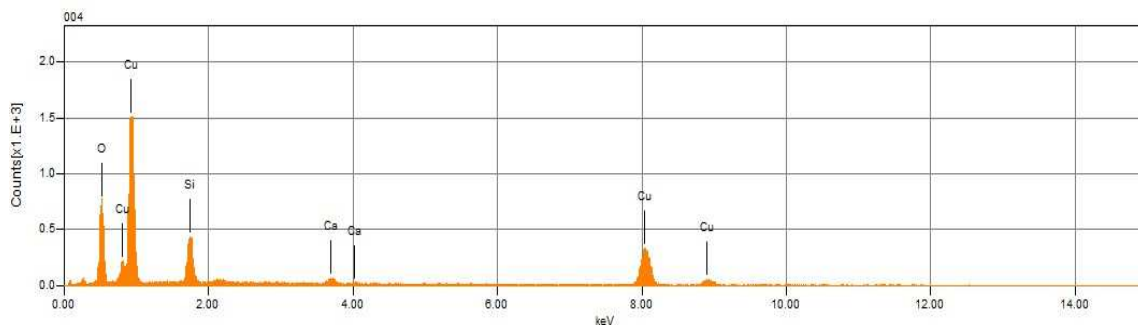


Figure V.3 : EDS de la couche mince de CuO préparée pour l'échantillon C3.

En remarque la présence des éléments Cu (57,80%), O (42,20%), ce qui montre d'une manière évidente l'obtention de CuO pur et la présence des impuretés résiduelle de Silicium en petite proportion provenant du substrat.

V.5.3 Analyse de spectre d'absorbance :

Les résultats d'absorbance de nos échantillons ont été obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis pour des longueurs d'onde du photon comprises dans l'intervalle [400-900nm]. On présente dans la figure V.4, les spectres d'absorbance pour les différentes couches minces de CuO élaborés.

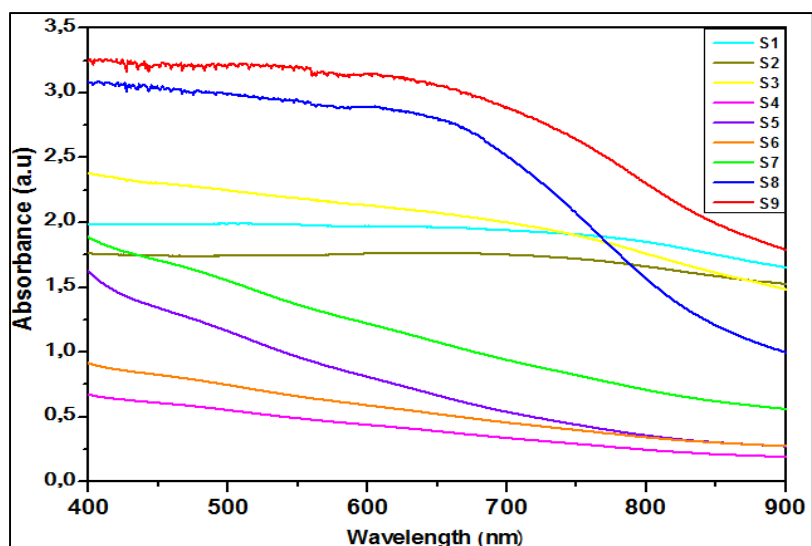


Figure V.4 : Spectres d'absorbance pour les différentes expériences réalisées.

L'échantillon C3 présente une bonne absorbance dans le domaine du visible.

V.5.3.1 Détermination de l'énergie de gap :

L'évolution du gap optique de nos films élaborés est représentée dans la figure V.5. Les valeurs du gap optique sont comprises entre 1,27 eV et 1,97 eV, ainsi les résultats obtenus à partir des films préparés sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

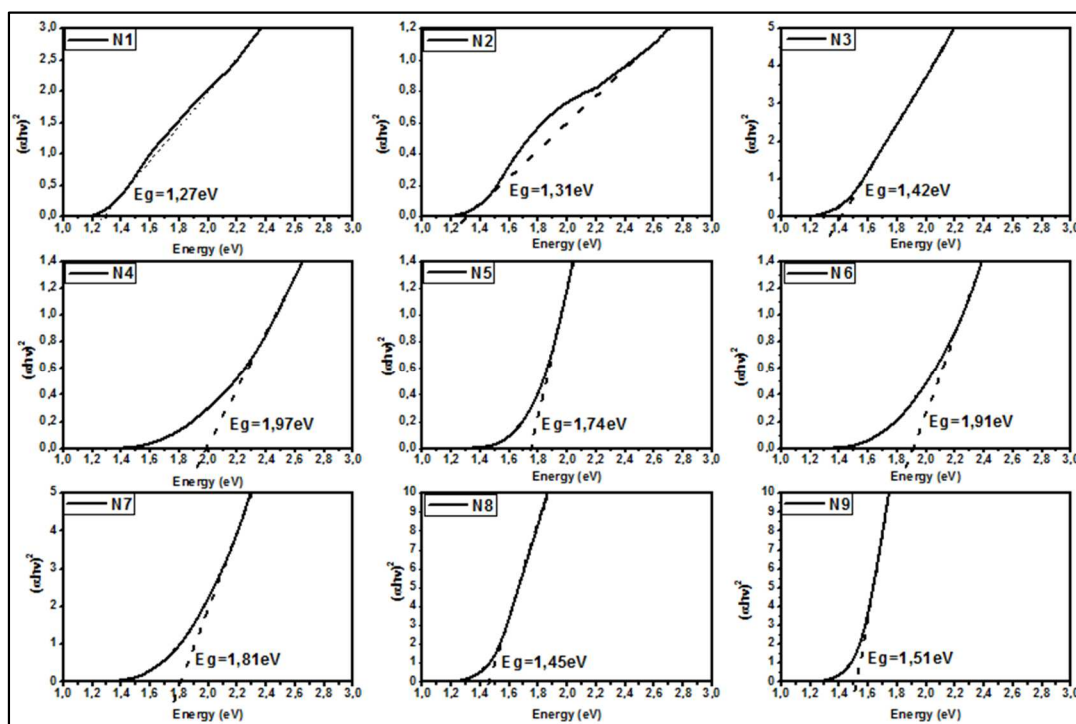


Figure V.5 : Spectres d'énergie de gap pour les différentes expériences réalisées.

V.6 Analyse statistiques :

V.6.1 Analyse par la ration signal/bruit (S/B) :

Pour chaque essai de la table orthogonale $L_9(3^3)$ (Tableau V.4), les valeurs du coefficient de texture $TC_{(002)}$ ont été calculées et correspondent à des réponses Y_i . Le ratio S/B de ces réponses à été calculé suivant le critère « *Larger-the-better* » car notre but dans cette analyse et de maximiser la réponse. En se servant de l'équation V.2 :

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (V.2)$$

Les valeurs du ratio S/B pour chaque essai ont été calculées et regroupées dans le Tableau V.4 suivants :

Tableau V.4 : Calcul du ratio S/B.

Essai	Facteurs			TC ₍₀₀₂₎	S/N
	[Cu ²⁺]	Tr	Tp		
A1	0,2	170	400	1,14811	1,9961
A2	0,2	200	450	1,42971	3,1054
A3	0,2	230	500	1,53678	3,7322
B1	0,4	170	450	1,95043	5,8026
B2	0,4	200	500	1,2583	1,1995
B3	0,4	230	400	2,2941	7,2120
C1	0,7	170	500	1,74794	4,8504
C2	0,7	200	400	3,11497	9,8691
C3	0,7	230	450	3,4543	10,7671

◆ Effets des facteurs :

L'effet d'un facteur s'obtient en calculant la différence entre la moyenne des rations S/B des deux du facteur.

Tableau V.5 : Valeurs des effets des facteurs sur le coefficient de texture.

	A	B	C
1	2,679	3,951	6,094
2	5,004	4,990	6,558
3	8,496	7,237	3,526
$\Delta_{Max-Min}$	5,817	3,286	3,032

◆ **Représentation graphique des moyennes des ratios S/B :**

La représentation graphique des moyennes des ratios S/B en fonction des facteurs et leurs valeurs est présentée dans la figure V.6. Ces graphes permettent de déterminer les effets des facteurs. Le trait horizontal en pointillés représente la moyenne globale qui est la moyenne des ratios S/B de tous les essais du tableau V.4 égale à 5,392.

A partir de la figure V.6 on peut observer que les facteurs du plan étudié montrent des effets différents sur la texture cristalline des courbes. La plus forte influence correspond au facteur relatif à la concentration des ions de cuivre [Cu²⁺]. Les autres facteurs tels que la température de séchage Tp (facteur B) et la température du recuit Tr (facteur C) montrent une influence avec des effets de 2.286 et 3.032 respectivement.

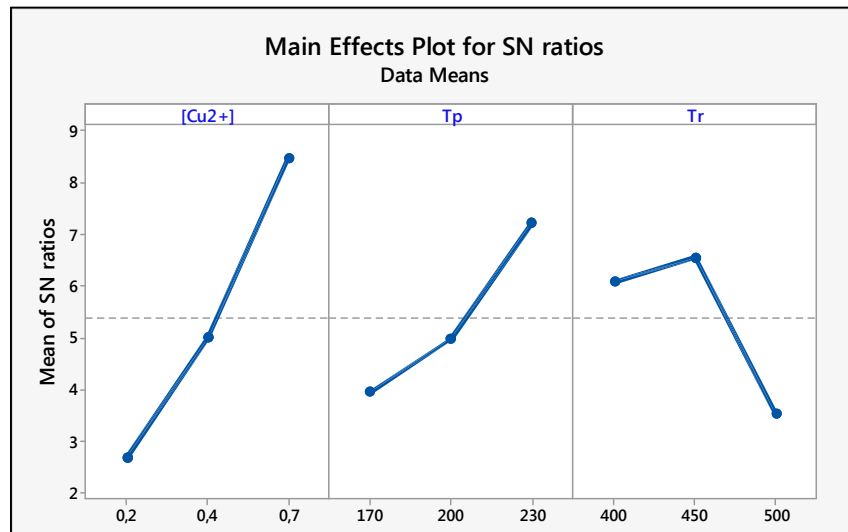


Figure V.6 : Graphes des effets des moyennes des ratios S/B des facteurs sur TC₍₀₀₂₎.

V.6.2 Analyse de la moyenne :

Les niveaux optimums des facteurs peuvent aussi être déduits à partir de l'analyse de la moyenne appelée « *Analysis of Mean ANOM* » dans la littérature anglo-saxonne (Figure V.7).

La représentation graphique des effets de la moyenne en fonction des facteurs et leurs valeurs est présentée dans la figure V.7.

A partir de la figure V.7 des effets de la moyenne présentée, on remarque que la moyenne est affectée par les paramètres de dépôt dans le même sens que le ratio signal sur bruit. En effet, les trois facteurs affectent les valeurs des effets de la moyenne dans l'ordre suivant : ABC, ce qui implique que le facteur A est le plus significatif et le facteur C est le moins significatif.

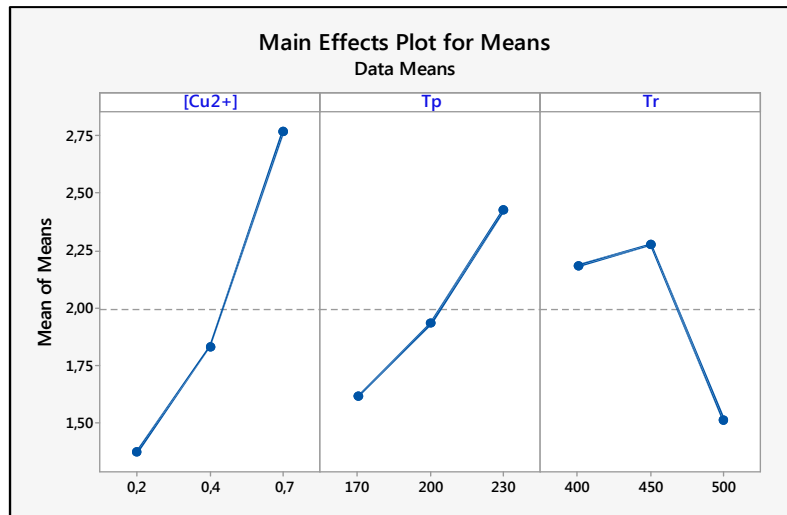


Figure V.7 : Graphes des effets de la moyenne.

V.6.3 Détermination des conditions optimale :

A partir des graphes des effets du ratio S/B et de la moyenne du coefficient de texture $TC_{(002)}$ représentée sur les figures V.6 et V.7, nous pouvons déduire les niveaux optimaux des facteurs dans la plage d'expérimentation :

Tableau V.6 : Les paramètres optimaux.

Symbole	Paramètres	Niveau optimum	Paramètre utile
A	Concentration en ions Cu^{2+} (mol/l)	3	0,7
B	Température de séchage T_p (°C)	3	230
C	Température de recuit T_r (°C)	2	450

La configuration optimale des niveaux de facteurs pour laquelle notre système possède les meilleurs propriétés structural, morphologique, optique et électrique est donc $A_3B_3C_2$. Par conséquent, cette configuration correspond à l'échantillon C3 élaboré de notre étude (Tableau V.2).

III.3.5 Conclusion du chapitre :

Les techniques d'analyse (S/N et ANOM) ont permis, non seulement de trouver que la combinaison optimale des valeurs de paramètres qui conduit aux couches CuO, avec une bonne texture cristalline élaborée par spin coating est $A_3B_3C_2$ mais aussi que le paramètre A, correspondant aux concentrations en ions de cuivre, est le facteur le plus influent afin d'obtenir les meilleures propriétés structurales, morphologique et optiques.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude théorique et expérimentale des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de CuO. Ce matériau en tant que semi-conducteur a fait l'objet de nombreuses études en science des matériaux, et présente un candidat prometteur pour l'application photovoltaïque.

L'étude théorique entreprise dans le cadre de cette thèse vise en premier lieu à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du CuO pur et dopé par l'Argent en utilisant la méthode FP LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approche correctif Becke-Johnson modifiée Tran-Blaha pour le potentiel d'échange, qui apporte une amélioration pour la correction des calculs de la bande d'énergie interdite. De plus, une étude de l'effet des contraintes sur les propriétés thermoélectriques de CuO a été réalisée par le logiciel BoltzTrap basé sur le modèle semi-classique de Boltzmann.

Nous nous sommes intéressés dans l'étude expérimentale à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CuO pure par la méthode spin coating, cette technique très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des couches minces de haute pureté, une bonne homogénéité de dépôt. Elle présente aussi l'avantage de sa simplicité, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important. Nous avons commencé l'élaboration par étudié l'effet de la vitesse de rotation de spin coating sur les propriétés structurales, morphologique, optiques et électriques des couches mince de CuO. Ensuite, pour optimiser les conditions d'élaboration, nous avons utilisé la méthode de Taguchi des plans d'expérience pour obtenir les bonnes propriétés appropriées à l'application photovoltaïque. Les couches ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, morphologique, optique et électrique.

Ce travail de thèse aboutit aux conclusions principales suivantes :

Dans le travail théorique :

- ◆ Nous avons étudié ces propriétés structurales en utilisant l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation, Les paramètres de maille à l'équilibre sont sous-estimés par rapport aux autres valeurs théoriques (sont en bon accord avec les d'autres valeurs théoriques). Ensuite, nous avons également étudié les propriétés électroniques de CuO pure en déterminant la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge. Tout cela, nous a permis de tirer comme conséquence que, grâce à ce potentiel

de Becke-Johnson modifiée (mBJ), la valeur de l'énergie du gap est améliorée de façon significative (1,99 eV), elle reste ainsi comparable aux autres valeurs expérimentales. L'étude des propriétés optiques a révélé que pour l'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver à un premier maximum à 3,1 eV.

- ◆ Les propriétés électroniques et optiques du CuO dopé par l'argent avec différentes concentrations $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ (Ag : 3,125, 6,25, 12,5%) a été effectuée et révèle que l'énergie du gap optique diminue selon les valeurs suivantes : 1,15, 1,012 et 0,804 eV pour (3.125, 6.25, 12.5%) du Ag respectivement. Ainsi, la transition entre la bande de valence et de conduction devient directe pour une concentration de 3,125%. Cependant, les états Ag-3d sont créés par cette incorporation de 3,125% d'Ag près du niveau de Fermi. Nous avons obtenu les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la conductivité optique, l'indice de réfraction, et la réflectivité, où nous avons constaté que leur évolution est améliorée par rapport à celle de CuO, l'absorption présente dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique révèle des pics observés dans la région à faible énergie et région visible, qui augmentent avec l'augmentation de la concentration d'Ag. Le coefficient d'absorption ainsi que la conductivité optique augmentent dans la région visible en fonction de la concentration de l'Ag. Par conséquent, l'indice de réfraction entre 350 nm et 450 nm à augmenter avec la diminution de la concentration d'Ag, et la réflectivité croît de 39% pour une concentration de 3,125% d'Ag. Cette contribution montre que le dopage de CuO par l'Ag peut présenter une solution intéressante pour les applications photovoltaïques solaires et optoélectroniques.
- ◆ Le calcul des coefficients de transport révèle que lorsque le matériau CuO subit une compression suivante b, les valeurs de coefficients de Seebeck et les conductivités électriques atteignent un maximum de 6,6% et 48% respectivement par rapport à la référence (CuO sans contraintes), par conséquent au voisinage 334K, le facteur de mérite augmente de 43% pour une compression de -2% suivant b. Ce mécanisme des contraintes à améliorer les propriétés thermoélectriques du composé CuO, ce qui le rend un atout majeur pour les applications microélectroniques et thermoélectriques.

Dans le travail expérimental,

- En premier temps, notre intérêt s'est porté sur l'influence de la vitesse de dépôt de spin coating. Les résultats de diffraction (DRX) montrent que les films CuO élaborés sont cristallisés dans la phase monoclinique, présentant une croissance préférentielle dans le

plan (002) et les valeurs des paramètres de maille sont en accord avec ceux observés dans la fiche ASTM de CuO. Cependant l'augmentation de la vitesse de rotation du spin engendre l'augmentation de la taille des grains qui croissent de 29,05 à 33,53 nm. De plus, la caractérisation optique a montré que nos couches ont une forte absorbance qui diminue progressivement dans la région visible, et le gap obtenu des films de CuO place ces films comme un sérieux candidat pour leur utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaires en couches minces, ainsi ces valeurs sont proches aux résultats théoriques obtenue pour CuO pure par la méthode mBJ. Les caractéristiques électriques des couches minces de CuO montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la vitesse du dépôt dû à l'augmentation de la mobilité dans le matériau l'amélioration de la qualité cristalline des couches et l'augmentation de la taille des cristallites. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le dépôt des couches mince de CuO s'effectue à 3000rpm.

- L'élaboration les couches minces de CuO par la méthode de Taguchi et basé sur un plan d'expériences en utilisant la table orthogonale $L_9(3)^3$ qui est bien adapté à notre étude, trois facteur utiles (la concentration en ions de cuivre Cu^{2+} , la température de séchage et la température du recuit) ont été utilisés et possédant chacun trois niveaux. Ensuite deux types de techniques ont été utilisées pour analyser les échantillons élaborés CuO à savoir, les techniques de caractérisations des couches minces (DRX, MEB et spectrophotométrie UV-Visible) et les techniques d'analyses statistiques (ratio signal sur bruit (S/B), et analyse de la moyenne (ANOM)). Ces techniques d'analyses statistiques ont permis, non seulement de trouver que la combinaison optimale des valeurs de paramètres qui conduit aux couches CuO avec une bonne texture cristalline élaborées par spin coating est A3B3C2, mais aussi que le paramètre A, correspondant à la concentration des ions de cuivre, est le paramètre dominant et influent sur les propriétés structurales, morphologique et optiques.

REFERENCES

- [1] Florent MOISY. Thèse de doctorat, « Etude des modifications induites dans les semiconducteurs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par irradiation aux ions lourds de haute énergie » Université de Caen Normandie (2016).
- [2] S.Ghennou Enbakhti, Mémoire de Magister «Etude des paramètres physiques des matériaux photovoltaïque a base se silicium monocristallin et polycristallin», Tlemcen (2012).
- [3] Antoine Lonjon. Thèse de doctorat, « Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques » Université de Toulous, (2010).
- [4] H. Amar, Mémoire de magister, « Propriétés électriques de cellule solaire à base de Sélénure de Cuivre Indium Galium $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) », Biskra (2014).
- [5] <https://www.energieplus-lesite.be>
- [6] A. BOURAIYOU, thèse de doctorat, Université mentouri –constantine, « élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe_2 par électrodéposition », (2009).
- [7] A. Luque, Practical Handbook of Photovoltaics, (2012).
- [8] V. Patil, D. Jundale, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, S. Patil, B. Raut and S. Sen, *Journal of Sensor Technology*, Vol. 1 No. 2, pp. 36-46. (2011).
- [9] H Wayne Richardson. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, (2002).
- [10] O Madelung. Semiconductors data handbook Berlin; New York: Springer, (2004).
- [11] [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_oxide).
- [12] K. L. Liu, S. L. Yuan, H. N. Duan, X. F. Zheng, S. Y. Yin, Z. M. Tian, C. H. Wang, and S. X. Huo . *J Appl Phys* 107, 023911 (2010).
- [13] S Manna, SK De *J Magnet Magnet Mater* 322 2749-2753 (2010).
- [14] R.N. Mariammal, K.Ramachandran, G. Kalaiseivan, S.Arumugam, B.Renganathan, D.Sastikumar, *Applied surface science* 270, 545 552 (2013).
- [15] JB Forsyth, S Hull *J Phys Condens Matter* 3:5257-5261 (1991).
- [16] B Yang, T Thurston, J Tranquada, G Shirane *Phys Rev B* 39 :4343–9 (1989).
- [17] Philippe Poizot, Chen-Jen Hung, Maxim P. Nikiforov, Eric W. Bohannan and Jay A. Switzer, *Electrochem Solid-State Lett* 6:C21–5 (2003).
- [18] S Asbrink, LJ Norrby *Acta Crystallogr Sect A: Found Crystallogr* 26:8–15 (1970).
- [19] A Azam, AS Ahmed, M Oves, MS Khan, A Memic *Int J Nanomed* 7:3527–35 (2012).
- [20] C Vidyasagar, Y Arthoba Naik, T Venkatesha, R Viswanatha. *Nano-Micro Lett* 4:73–7 (2012).
- [21] S Rehman, A Mumtaz, SK Hasanain *J Nano part Res* 13:2497–507 (2010).
- [22] A. Rahnama, M. Gharagozlou. *Optical and Quantum Electronics Issue 6-7*, pp 313-322, (2012).
- [23] M. Dahrul, H. Alatas, *Procedia Environmental Sciences* 33, 661 – 667, (2016).
- [24] Bhaumik, A., Haque, A., Karnati, P., Taufique, M. F. N., Patel, R., & Ghosh, K. (2014). *Thin Solid Films*, 572, 126–133.
- [21] Ganga, B. G., Seetharaman, S. M., Varma, P. C. R., Namboothiri, M. A. G., Santhosh, P. N., & Copper, I. (2016). *cm 2 V*, 6, 1–6.
- [25] Marabelli F, Parravicini G B and Salghetti-Drioli F , *Phys. Rev. B* 52, 1433–1436, (1995).
- [26] AH Jayatissa, K Guo, AC Jayasuriya *Appl Surf Sci* 255:9474–9 (2009).
- [27] N Banerjeea, S Kundoo, KK Chattopadhyay *Thin Solid Films* 440:5–10 (2003).
- [28] Benjamin J. Hansen, Nikolai Kouklin, Ganhua Lu, I-Kuan Lin, Junhong Chen, Xin Zhang, *J Phys Chem C* 114:2440–7 (2010).
- [29] J Ghisen *Phys Rev B* 38:11322–30 (1988)
- [30] W Ching, Y Xu, K Wong *Phys Rev B* 40:7684–95 (1989).
- [31] L Bourne, P Yu, A Zettl, M Cohen *Phys Rev B* 40:10973–6 (1989).

- [32] M Grioni, M Czyzyk, FD Groot, J Fuggle, B Watts Phys Rev B 39:4886–90 (1989).
- [33] D Wu, Q Zhang, M Tao Phys Rev B 73:235206 (2006).
- [34] VI Anisimov, J Zaanen, OK Andersen Phys Rev B 44:943–54 (1991).
- [35] V Anisimov, F Aryasetiawan, A Lichtenstein J Phys: Condens Matter 9:767–808 (1997).
- [36] J Hu, D Li, JG Lu, R Wu J Phys Chem C 114:17120–6 (2010).
- [37] D Tahir, S Tougaard J Phys: Condens Matter 24:175002 (2012).
- [38] C Benndorf, H Caus, B Egert, H Seidel, F Thieme J Electron Spectrosc Relat Phenom 19:77–90 (1980).
- [39] Zhang, Qiaobao Zhang, Kaili Xu, Daguo Yang, Guangcheng Huang, Hui Nie, Fude Liu, Chenmin Yang. progress in materials science 60:208-337 (2014).
- [40] Dangxin Wu and Qiming Zhang. PHYSICAL REVIEW B 73, 235206 (2006).
- [41] Benjamin J. Hansen, Ganhua Lu, and Junhong Chen. Journal of Nanomaterials. 830474, 7 (2008).
- [42] S Sumikaru, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, E. Suzuki, J. Photochem Photobiol A194:143 (2008).
- [43] Jun Chen, S. Z. Deng, and N. S. Xu, J Appl Phys Lett 83:746 (2003).
- [44] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P. K. Patanjali, Appl Phys Lett. 84, 1180–82 (2004).
- [45] E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K. J. Klabunde, Chem. Eur. J. 7, 2505 (2001).
- [46] GL Luque, MC Rodriguez, GA Rivas, Talanta 66 :467 (2005).
- [47] J. Tamaki, K. Shimanoe, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura, and N. Yamazoe, Sens. Actuators B 49, 121 (1998).
- [48] H. B. Wang, Q. M. Pan, J. W. Zhao, G. P. Yin, and P. J. Zuo, J. Power Sources, 167, 206 (2007)
- [49] H Zhang, M Zhang Mater Chem Phys 108:184 (2008).
- [50] JC Park, J Kim, H Kwan, H Song Adv Mater 21:803 (2009).
- [51] Ren G, Hu D, Cheng EW, Vargas-Reus MA, Reip P, Allaker RP. Int J Antimi-crob Agents 33:587 (2009).
- [52] Jianwen Xu, Ke Yu, Jin Wu, Dejian Shang, Lijun Li, Yu'e Xu and Ziqiang Zhu. J Phys D: Appl Phys 42 :075417 (2009).
- [53] IY Erdogan, OGullu J Alloy Compd 492 :378 (2010).
- [54] LC Olsen, RC Bohara, MW Urie App Phys Lett 34 47-50 (1979)
- [55] J Herion, EA Niekisch, G Schari Sol Energy Mater Sol cells 4 101-112 (1980).
- [56] Sukdev Dolai, Rajkumar Dey, Shamima Hussain, Radhaballav Bhar, Arun Kumar Pal. Materials Research Bulletin. Vol 109, Pages 1-9 (2018).
- [57] O Akhavan, E Ghaderi J Mater Chem 21:12935 (2011).
- [58] B. Urasinska-Wojcik and J. W. Gardner. IEEE Sensors Journal, vol. 18, 3502-3508, (2018).
- [59] Feng Zhang, Anwei Zhu, Yongping Luo, Yang Tian, Jinhu Yang, Yao Qin, J Phys Chem C 114:19214–9 (2010).
- [60] X Li, Y Wang, Y Lei, Z Gu RSC Adv 2:2302 (2012).
- [61] Qin, F. Zhang, Y. Chen, Y. Zhou, J. Li, A. Zhu, Y. Luo, Y. Tian, and J. Yang, The Journal of Physical Chemistry C 116, 11994–12000 (2012).
- [62] C Yang, X Su, F Xiao, J Jian, J Wang Sensor Actuat B: Chem 158:299–303 (2011)
- [63] J Chen, K Wang, L Hartman, W Zhou J Phys Chem C 112:16017–21 (2008)
- [64] Ramgir, N.S.; Kailasa Ganapathi, S.; Kaur, M.; Datta, N.; Muthe, K.P.; Aswal, D.K.; Gupta, S.K.; Yakhmi, J.V. Sensor Actuat B: Chem 151:90–6 (2010).
- [65] A Aslani, V Oroojpour Physica B 406:144–9 (2011).

- [66] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, and A. Köck. 17th Int. Conf. Solid-State Sens., Actuators, Microsyst. pp. 1095–1098, (2013).
- [67] Kang-Min Kim, Hyun-Mook Jeong, Hae-Ryong Kim, Kwon-Il Choi, Hyo-Joong Kim and Jong-Heun Lee. *Sensors* 12:8013–25 (2012).
- [68] H. T. Hsueh, S. J. Chang, F. Y. Hung, W. Y. Weng, C. L. Hsu, T. J. Hsueh, S. S. Lin, B. T. Dai, *J Electrochem Soc* 158:J106 (2011)
- [69] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuang Sri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun *Ceram Int* 35: 649–52 (2009).
- [70] M Mashock, K. Yu, S. Cui, S. Mao, G. Lu, and J. Chen. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:4192–9 (2012).
- [71] S. Jana, S. Das, N. S. Das, and K. K. Chattopadhyay, *Mater Res Bull* 45:693–8 (2010).
- [72] H. T. Hsueh, T. J. Hsueh, S. J. Chang, F. Y. Hung, T. Y. Tsai, W. Y. Weng, C. L. Hsu and B. T. Dai, *Sensor Actuat B: Chem* 156:906–11 (2011).
- [73] V. A., Li, H., Sun, Y., Chang, F., Deng, H., Xie, L., & Li, H. *RSC Adv.*, 6, 79343–79349, (2016).
- [74] K Zhou, R Wang, B Xu, Y Li *Nanotechnology* 17:3939–43 (2006).
- [75] K Zhou, Y Li *Angew Chem Int Ed (English)* 51:602–13 (2012).
- [76] M Zhou, Y Gao, B Wang, Z Rozynek, JO Fossum *Eur J Inorg Chem* 2010:729–34, (2009).
- [77] S. Gao, S. Yang, J. Shu, S. Zhang, Z. Li and K. Jiang. *J Phys Chem C* 112:19324–8 (2008).
- [78] J.Y. Xiang, J.P. Tu, L. Zhang, Y. Zhou, X.L. Wang, S.J. Shi., *J. J Power Sources* 195:313–9 (2010).
- [79] V Saravanakannan, T Radhakrishnan *Mater Res Bull* 6:306 (2014).
- [80] MK Song, S Park, FM Alamgir, J Cho, M Liu *Mater Sci Eng R Rep* 72:203–52 (2011).
- [81] X Li, C Wang *J Mater Chem A* 1:165–82 (2013).
- [82] Venkatachalam, H. Zhu, C. Masarapu, K. Hung, Z. Liu, Uenaga, B. Wei. *ACS Nano* 3:2177–84 (2009).
- [83] Zheng, S.F., Hu, J.S., and Zhong, L.S. *Chem Mater* 20 :3617–3622 (2008).
- [84] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. *Nature* 407:496–9 (2000).
- [85] S Asbrink, L J Norrby, *Acta Crystall B* 26-8 (1970).
- [86] B Balamurugan, BR Mehta *Thin solid films* 396-90 (2001).
- [87] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi, *J. Cryst. Growth*, 260-130 (2004).
- [88] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [89] E. Fermi, *Z. Phys. Rev.* 53, (1951).
- [90] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [91] R. G. PARR et W. YANG. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [92] Richard M. Martin. Cambridge University Press, p 624, (2004).
- [93] D. Born and J. Oppenheimer, *J.R. Ann. Phys. Rev.* 84, 457 (1927).
- [94] Hartree D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* P 111-132, (1928).
- [95] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, (1951)
- [96] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [97] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140 1133, (1965).
- [98] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542, (1927).
- [99] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6 : 602, (1927).
- [100] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 :376, (1930).
- [101] J. L. Bretonnet and M. Boulahbak, *Phys.Rev.* B53, 6859 (1996).
- [102] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, no 3B, (1964).
- [103] J.P. Perdew, *Physica B* 172, 1-6, (1991).
- [104] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [105] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048(1981).

- [106] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [107] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar J. A., M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671 (1992).
- [108] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77, 3865 (1996).
- [109] K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64, 19, 1951341 (2001).
- [110] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « WIEN2k-userguide », Vienna University of Technology (2001).
- [111] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 58 :3641(1998).
- [112] C.Surgers, K. Potzger , T.Strache, W. Moller, G. Fischer, N.Joshi, H.V. Lohneysen , *Applied Physics Letters* 93, 062503 (2008).
- [113] M. Marsman et G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, vol. 125, 104101, (2006).
- [114] Halima ZAARI. Thèse de doctorat, « Thèse de doctorat, « Etude des modifications induites dans les semiconducteurs Al_xGa_{1-x}N par irradiation aux ions lourds de haute énergie » Université de » Université de MOHAMMED V, (2016).
- [115] M. Stadele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling, *Phys. Rev. B* 59, 10031 (1999).
- [116] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [117] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).
- [118] F. Bechstedt, F. Fuchs, G. Kresse, *Phys. Status Solidi B* 246, 1877 (2009).
- [119] Ladieu, F., & Sanquer, M. *Ann. Phys. Fr.*, Vol. 21, N°3, pp. 267-336 (1996).
- [120] L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev B*, vol. 86. 165105, (2012).
- [121] Fabien Tran , Peter Blah, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 124 (2009)
- [122] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 196208 (2007).
- [123] Christine Frayret, Thèse de doctorat, « Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes » Université de Bordeaux I, (2004).
- [124] Souheyla MAMOUN, Thèse de doctorat, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique », Université de lorraine, 2013.
- [125] E. Betranhandy, thèse doctorat, « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [126] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3 9501031-1-2, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, (2001).
- [127] Ryan Atkins, Sabrina Disch, Zachary Jones, Ines Haeusler, Corinna Grosse, Saskia F. Fischer, Wolfgang Neumann, Paul Zschack and David C. Johnson, *Journal of Solid-State Chemistry* 202 128–133, (2013).
- [128] Ali Hussain Reshak and S. Auluck, *Physica B* 349 310–315, (2004).
- [129] J.M. Ziman, *Solids Oxford University Press, USA*, (2001).
- [130] ATTALLAH MOURAD. Memoire de Master « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », (2010).
- [131] Bellal, Y. *MATEC Web of Conferences* 253(1):03002, (2019).
- [132] Zeggar, M. L., Bourfaa, F., Adjimi, A., Boutbakh, F., Aida, M. S., & Attaf, N. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* Vol:9, No:10 (2015).
- [133] Shabu, R., Ezhil, A. M., Sanjeeviraja, C., & Ravidhas, C. *Materials Research Bulletin*, 68, 1–8, (2015).
- [134] Moumen, A., Hartiti, B., & Thevenin, P. *Optical and Quantum Electronics*, 49:70, (2017).
- [135] Shymaak Hussian. *International Journal of Advanced Research*, 4(6), 428–434, (2016).

- [136] C. Ravi Dhas, Dinu Alexander, A. Jennifer Christy, K. Jeyadheepan, A. Moses Ezhil Raj and C. Sanjeevi Raja. *Asian Journal of Applied Sciences*, 7: 671-684, (2014).
- [137] Shashidhar, R., Angadi, B., Shekar, H. D. C., & Murthy, L. C. S. (n.d.). *Advances in Applied Physical and Chemical Sciences-A Sustainable Approach*, 21–32, (2018).
- [138] Hu, X., Gao, F., Xiang, Y., Wu, H., Zheng, X., Jiang, J., ... Liu, S. *Materials Letters. Materials Letters*. P 282-284, (2016).
- [139] Yahia, I. S., Farag, A. A. M., Yakuphanoglu, F., & Al-ghamdi, A. A. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 1–5, (2015).
- [140] Nalbant, A., & Ertek, Ö. *Materials Science and Engineering B*, 178, 368–374, (2013).
- [141] Hu, X., Zhang, T., Chen, J., & Cai, W. *Ceramics International*. P 8505-8512, (2016).
- [142] Shivaraj, B. W., Murthy, H. N. N., Krishna, M., & Satyanarayana, B. S. *Procedia Materials Science*, p 292–300, (2015).
- [143] Tamgadge, Y. S., Talwatkar, S. S., Sunatkari, A. L., Paturkar, V. G., & Muley, G. G. *Thin Solid Films*. P 48-55, (2015).
- [144] Sayed, A. M. El, & Shaban, M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. p 638-646, (2015).
- [145] Sanal, K. C., Vikas, L. S., & Jayaraj, M. K. *Applied Surface Science*, 297, 153–157, (2014).
- [146] Sadeghi, K. K. H. S. Z. *J Theor Appl Phys* 8:116, (2014).
- [147] Jayakrishnan, R., Kurian, A. S., Nair, V. G., & Joseph, M. R. *Materials Chemistry and Physics*, 1–7, (2016).
- [148] Ray, S. C. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 307–312, (2001).
- [149] Niavol, S. S., & Ghodsi, F. E. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 87, No. 1, pp. 84–87, (2013).
- [150] Bera, A., Deb, K., Chattopadhyay, K. K., Thapa, R., & Saha, B. *Microelectronic Engineering*. P 23-26, (2016).
- [151] Jiatao Zhang, Junfeng Liu, Qing Peng, Xun Wang and Yadong Li, *Chem. Mater.* 18, 4, 867-871, (2006).
- [152] CHELOUCHE Salim. Mémoire Magister « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ». Université ferhat abbas setif. (2012).
- [153] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18, 259-341, (1988).
- [154] J.p. Boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. Galaup, *images de la Physique*, Presse Universitaire de France, (1998).
- [155] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. Boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blancharddesce, *optical materials*, Vol 9, p265, (1998).
- [156] D.b. Wolfe, j.c. Love, k.e. Paul, m.l. Chabinye and g.m whitesides, *appl. Phys. Let.*, p12, 80, (2002).
- [157] J. Zhang, b. Li, z. Wang, g. Cheng and s. Dong, *analytica chemica acta*, p388, 71, (1999).
- [158] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiyama, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Physpp.* L 288–L 290, (1998).
- [159] https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_solgel#/media/File:SpinDipSolGel.png.
- [160] Ouissem TRABELSI Thèse de doctorat, « Etude des matériaux hybrides organiques inorganiques élaborés par le procédé sol-gel » Université de Reims Champagne-Ardenne, (2011)
- [161] E.I. Ko, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs : G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkmap, Wiley–VCH: Weinheim (1997) 86–94.
- [162] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13 (1987) 122-130.
- [163] L.E. Scriven, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 121, 717-29, (1998).
- [164] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, 3993-97, (1978).

- [165] HEIDER DEHDOUH, Mémoire Magister « Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration. Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [166] Ammar Mosbah, Thèse de doctorat « Elaboration et caractérisation de couches minces doxyde de zinc », Université Mentouri Constantine, (2009).
- [167] Reginald William. James, The crystalline state. 2, The optical principles of the diffraction of X-rays. London (1958).
- [168] A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1964).
- [169] J. Sakaliuniene . J. Čyviene. B. Abakevičiene. J. Dudonis. Acta Physica Polonica Series a 120 (1):63-65, (2011).
- [170] Yousif, S. A., & Abass, J. M. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 18, pp. 90-102, (2013).
- [171] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [172] E. Karmazsin, Thermoconductivité du solide, Techniques de l'ingénieur, Vol P1300 (2001).
- [173] D.K. Schroeder, Semiconductor Material and Device Characterization, Wiley 1990.
- [174] G. Taguchi et al., Taguchi Methods: Designo f Experiments. Dearborn, Michigan, American Supplier Institute, (1993).
- [175] Vigier M. G. Pratique des plans d'Experiences. Methodologie Taguchi. Les editions d'Organisation, (1988).
- [176] H.-S. Chen, J.-N. Lee, J.-C. Hsiung, Jih-Yang Ko. Life Science Journal, 9(2), (2012).
- [177] P.J. Ross, Taguchi Techniques for Quality Engineering 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1996).
- [178] J. T. Huang & Y. S. Liao, International Journal of Production Research, 41:8, 1707-1720, (2003).
- [179] Su C.T. and Tong L.I., Total Quality Management, 8(6), 409-416. (1997).
- [180] M. Pillet. Les plans d'experiences par la methode Taguchi. Paris, France : Editions d'Organisation,330 p., (1997).
- [181] UMESH CHANDRA JAISWAL, SIDDHARTH SRIVASTAVA. International Journal of Engineering Science And Technology (IJEST), Vol. 3 No. 7, (2011).
- [182] M. S. Phadke. Quality engineering using robust design. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, (1989).
- [183] Y. M. Chiang, H.-H. Hsieh. Computers & Industrial Engineering 56 , 648-661, (2009).
- [184] Samira El FARRASS, », Thèse de doctorat, Université Hassan II de Casablanca, Spécialité : Sciences des matériaux et Energie Renouvelables « Optimisation de Dépôt des couches Minces de Sulfure d'indium In₂S₃ par l'Utilisation de l'expérimentation Taguchi : Application photovoltaïque (2017).
- [185] L.-I. Tong, C.-T. Su, optimizing multi-response problems in the Taguchi method by fuzzy multiple attribute decision making, Qual. Reliab. Int. 13 ,25e34 (1997).
- [186] D. C. Montgomery. Design and analysis of experiments, 3rd edition, Jhon wiley and sons, (1991).
- [187] Alarrouqi, R. A., Saleh, B., Haik, Y., & Al-sulaiti, L. A. Highlights SC. Sensors & Actuators: A. Physical, 107-112 (2018).
- [188] Nakate, U. T., Hee, G., Ahmad, R., Patil, P., Hahn, Y., Yu, Y. T., & Suh, E. International Journal of Hydrogen Energy, 1–10, (2018).
- [189] Maziarz, W. Applied Surface Science, Vol 480, p 361-370 (2019).
- [190] M. ul haq, M. Iqbal, M. A. Z. G. Sial, S. Shabbir, M. Siddiq, A. Iqbal. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 335 112-118 (2017).

- [191] N. Chena, H. Ma, Yang Li, J. Cheng, C. Zhang, D. Wu, H. Zhu. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 162 83-92 (2017).
- [192] D. Jeong, J. Lee, H. Hong, D. Choi, J.W. Cho, S.K. Kim, Y. Nam. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 169 270-279 (2017).
- [193] Hong, Y., Chen, J., Huang, C., Chiu, C., & Huang, Y. *Appl. Phys. Lett.* 106, 173103 (2015).
- [194] Motoyoshi, R., Oku, T., Kidowaki, H., Suzuki, A., Kikuchi, K., Kikuchi, S., & Jeyadevan, B. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(1383), 1021–1023 (2010).
- [195] Zhao, X., Wang, P., Gao, Y., Xu, X., Yan, Z., & Ren, N. *Materials Letters*, 132, 409–412, (2014).
- [196] Chtouki, T., Taboukhat, S., Kavak, H., Zawadzka, A., Erguig, H., Elidrissi, B., & Sahraoui, B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2018).
- [197] Moosavifard, S. E., El-kady, M. F., Rahmanifar, S., Kaner, R. B., & Mousavi, M. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 8, 4851-4860 (2015).
- [198] Zhao, T., Yang, W., Ji, X., Jin, W., Hu, J., & Li, T. *Applied Surface Science*, Vol 460, p 58-64 (2017).
- [199] Saravanakumar, B., Radhakrishnan, C., Ramasamy, M., Kaliaperumal, R., Britten, A. J., & Mkandawire, M. *Results in Physics*, 102185 (2019).
- [200] Ye, Y., Li, Z., Pan, J., Zhu, Z., Ye, R., Lin, G., ... Zeng, R. PT NU SC. *Sustainable Materials and Technologies*, e00097 (2019).
- [201] Noothongkaew, S., Thumthan, O., & An, K. UV-Photodetectors based on CuO / ZnO nanocomposites. *Materials Letters*, (2018).
- [202] Zhao, F.; Qiu, H. M.; Pan, L. Q.; Zhu, H.; Zhang, Y. P.; Guo, Z. G.; Yin, J. H.; Zhao, X. D.; Xiao, John Q. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 20, Issue 42, 5 pp, (2008).
- [203] Mandeep Kaur, Alexandr Tovstolytkin, Gurmeet Singh Lotey. *Magnetoelectric Coupling in CuO Nanoparticles for Spintronics Applications*. *Electronic Materials Letters*, 14 (3), 370-375 (2018).
- [204] Das, S., Majumdar, S., & Giri, S *Applied Surface Science*, 257(24), 10775–10779, (2011).
- [205] Paudel, S., Dandeliya, S., Chaurasiya, R., Srivastava, A., & Kaphle, G. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p 8-14, (2015).
- [206] Wang, W., Xu, L., Zhang, R., Xu, J., Xian, F., Su, J., & Yang, F. *Chemical Physics Letters*, 721, 57–61 (2019).
- [207] Chen, X., Chu, D., & Wang, L. *Hydrangea. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Vol 106, p 194-199 (2018).
- [208] Beata Bajorowicz, Kobylański Marek P. , Malankowska Anna , Mazierski Paweł , Nadolna Joanna, Aleksandra Pieczyńska, Adriana Zaleska-Medynska. *Metal Oxide-Based Photocatalysis. Application of metal oxide-based photocatalysis*. 211-340 (2018).
- [209] Kumar, K., Priya, A., Arun, A., Hait, S., & Chowdhury, A. *Materials Chemistry and Physics*, 226, 106–112, (2018).
- [210] Sahu, K., Choudhary, S., Khan, S. A., & Pandey, A. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 17, 92–102, (2019).
- [211] Salari, H., & Sadeghinia, M. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 376, 279–287, (2019).
- [212] Shah, J., Kumar, S., Ranjan, M., Sonvane, Y., Thareja, P., & Gupta, S. K. PT. *Journal of Molecular Liquids*, Vol 27, p 668-675 (2018).
- [213] Fule, P. J., Bhanvase, B. A., & Sonawane, S. H. *Advanced Powder Technology*, Vol 8, p 2288-2294 (2017).
- [214] Vishnu, B. R., & Sivapirakasam, S. P. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol 21, p 1086-1094 (2018).

- [215] Sheikholeslami, M., Ghasemi, A., Li, Z., Shafee, A., & Saleem, S. (2018). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 126, 1252–1264.
- [216] Kim, D., Lee, G., Lee, S., Kim, J., Lee, H. J., & Kim, D. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 707, p 275-280 (2016). SC.
- [217] Zhao, W., Huang, Y., & Li, Z. *Nano Energy*. Vol 59, p 229-236, (2019).
- [218] Yuan, W., Qiu, Z., Chen, Y., Zhao, B., Liu, M., & Tang, Y. *Electrochimica Acta*. Vol 267, p 150-160, (2018).
- [219] Wang, Y., Lany, S., Ghanbaja, J., Chen, Y. P., Soldera, F., Mücklich, F., Chen, Y. P. *Physical Review B* 94, 245418 (2016).
- [220] Mishra, A. K., Roldan, A., & Leeuw, N. H. De. *J. Phys. Chem. C*, 120 (4), pp 2198–2214 Study (2016).
- [222] Mayilmurugan, M., & Karthik, K.. Proceedings of National Laser Symposium (NLS-22), Manipal University, Manipal. 8-11 (2016).
- [223] Zhu, H., Zhao, F., Pan, L., Zhang, Y., Fan, C., & Xiao, J. Q. *Journal of Physics Condensed Matter* 20(42):425208, (2007),
- [224] Baturay, S., Tombak, A., Kaya, D., & Selim, Y. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 78(2), (2016).
- [225] Chafi, F. Z., Salmani, E., Bahmad, L., Hassanain, N., & Mzerd, A. *Computational Condensed Matter*, Vol 16, e00304, (2018).
- [226] Lakshmanakumar, M., Subramanian, S., & Murugan, B. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, Vol 11, No. 1 [33-42], (2018).
- [227] Li, Y., Yang, F., & Yu, Y. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(5), 767–773, (2017).
- [228] Das, S., & Alford, T. *Journal of Applied Physics*, 113(24), (2013).
- [229] P. Blaha, *Comp. Phys. Commun*, (2002).
- [230] Chand, P., & Kumar, P. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 156, 743–753, (2018).
- [231] Zheng, X. G., Xu, C. N., Tanaka, E., Tomokiyo, Y., Suzuki, M., & Otabe, E. S. *Physica C*, 360, 181–185, (2001).
- [232] Masumi, T., Imanaka, Y., Takehana, K., & Yamaguchi, H. *Physica B*, 298, 525–530, (2001).
- [233] Bello, A., Makgopa, K., Fabiane, M., & Manyala, N. *American Journal of Materials Science*, 4(2), 64–73, (2014).
- [234] Tyuterev, V.G., et Nathalie Vast. *Computational Materials Science* 38, n° 2, 350-53, (2006).
- [235] Cao, H., Zhou, Z., Yu, J., & Zhou, X. *Journal of Computational Electronics*, 1–8, (2017).
- [236] Manyasree, D., Peddi, K. M., & Ravikumar, R. *Int J App Pharm*, Vol 9, Issue 6, 2017, 71-74, (2017).
- [237] Heinemann, M., Eifert, B., & Heiliger, C. *Phys. Rev. B* 87, 115111, (2013).
- [238] Nolan, M., & Elliott, S. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 5350-5358, (2006).
- [239] C.E. Ekuma, V.I. Anisimov, J. Moreno, M. Jarrell. *Eur. Phys. J. B*, 87: 23, (2014).
- [240] F. Ahmad, M. K. Agusta, H.K. Dipojono. *J. Phys.: Conf. Ser.* 739 012040, (2016).
- [241] Maimaiti, Y., Nolan, M., & Elliott, S. D. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 3036–3046, (2014).
- [242] Lim, Y.-F., Chua, C. S., Lee, C.J.J., & Chi, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (47), 25928–25934 (2014).
- [243] Murali, D. S., Kumar, S., Choudhary, R. J., Wadikar, A. D., Jain, M. K., Murali, D. S., Choudhary, R. J. (2015) *Moum. AIP Advances* 5, 47143, 1–6, (2015).
- [244] Marabelli, F., Parravicini, G. B., & Salghetti-Drioli, F. *Physical Review B*, 52(3), 1433–1436, (1995).

- [245] Daoudi, O., Qachaou, Y., Raidou, A., & Nouneh, K. AC. Superlattices and Microstructures, (In Press) (2018).
- [246] Dhaouadi, M., Jlassi, M., Sta, I., Miled, I. Ben, Mousdis, G., Kompitsas, M., & Dimassi, W. 6(2), 43–50, (2018).
- [247] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. PHYSICAL REVIEW B83, 195134: (March), 1–10 (2011).
- [248] Obukuro, Y., Matsushima, S., Obata, K., & Arai, M. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75(3), 427–432, (2014).
- [249] Jishi, R. A. AIMS Materials Science, 3(1): 149-159. 1–15, (2016).
- [250] Fabien Tran, Peter Blaha and Karlheinz Schwarz. Journal of Physics Condensed Matter 19(19):196208, (2007).
- [251] Ahmad, F., Agusta, M. K., & Dipojono, H. K. KnE Engineering, 1–7, (2016).
- [252] M. Quillec, Materials for optoelectronics, Boston, M A Kluwer (1996).
- [253] Dirk Poelman and Philippe Frederic Smet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 1850, (2003).
- [254] Tahir, Dahlang, et Sven Tougaard.. Journal of Physics: Condensed Matter 24, n° 17, 175002, (2012).
- [255] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, Computer Physics Communications, 175, 67-71 (2006).
- [256] Djalila Boudemagh. Thèse de Doctorat en Physique, Université Joseph-Fourier – Grenoble I, « Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectriques du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ », (2010).
- [257] Ng, Z., Chan, K., Kamaruddin, S. A., & Sahdan, M. Z. Advanced Materials Research Vol. 970 pp 115-119, (2014).
- [258] Raghu, P., Srinatha, N., Mahesh, H. M., & Angadi, B. AIP Conference Proceedings, 100052, 1–5, (2018).
- [259] H Hashim, S S Shariffudin, P S M Saad and H A M Ridah, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.99 012032, (2015).
- [260] Dipika Rani Bhowmik, Aninda Nafis Ahmed, M A Gafur, Muhammed Yusuf Miah, Dipa Islam. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 438 012001, (2018).
- [261] Hashim, H., Shariffudin, S. S., Sarah, M. S. P., & Nasir, N. I. IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE), 16322021 ,(2016).
- [262] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Solids 8–10, 569, (1972).
- [263] C. G. Granqvist, A. Hultaker, Thin Solid Films 411, (2002).
- [264] Alami AH, Allagui A, Alawadhi H., J Alloy Compd 617:542–546, (2014).
- [265] A. El-Korashy, H. El-Zahed, M. Radwan. J. Phys. Chem. Solids 64, 2141–2146 (2003).
- [266] Huang J.T, Yunn-Shiuan Liao. International Journal of Production Research 41(8):1707-1720, (2003).
- [267] N. Shakti and P. S. Gupta. Thin film Applied Physics Research, Vol. , No 1, (2010).
- [268] Elfarrass, S., Hartiti, B., Ridah, A., & Thevenin, P. Molecular Crystals and Liquid Crystals 628(1):139-144, (2016).

LISTE DES PUBLICATIONS

- ✦ **H. Absike**, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, Electronic, electrical and optical properties of Ag doped CuO through modified Becke Johnson exchange potential Superlattice. *Microst.* 127, 128-138 (2017).
- ✦ **H. Absike**, M. Hajji, H. Labrim, B. Hartiti, & H. Ez-zahraouy. Strain effects on the electronic and thermoelectric properties of copper oxide. *Computational Condensed Matter*, 16, e00322 (2018).
- ✦ **H. Absike**, H. Labrim, B. Hartiti, & H. Ez-zahraouy. Ab initio Calculations on Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties of (Si, Pb) (co)-doped ZnS for Solar Cell Device Applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2019).
- ✦ **H. Absike**, H. Labrim, B. Hartiti, H. Ez-Zahraouy. Ab-Initio Calculations of Structural Electronic and Optical Properties of Si-doped BaS for Solar Sell Devices, (*en cours de Soumission*).
- ✦ **H. ABSIKE**, H. LABRIM, Z. ESSALHI, B. HARTITI, M. TAHRI, H. EZ-ZAHRAOUY. Influence of Spinning Speed on the Physical Properties of Sol-Gel Spin Coated CuO Films, (*en cours de Soumission*).
- ✦ **H. ABSIKE**, Z. ESSALHI, H. LABRIM, B. HARTITI, M. TAHRI, B. JABER, H. EZ-ZAHRAOUY. Copper Oxide Thin Films Optimization using Taguchi method for Photovoltaic Application, (*en cours de Soumission*).
- ✦ M. HAJJI, **H. ABSIKE**, H. LABRIM, H. EZ-ZAHRAOUY, M. BENAÏSSA & A. BENYOUSSEF. Strain effects on the electronic and thermoelectric properties of Bi₂Te₃: A first principles study. *Computational Condensed Matter*. 16, e00299, (2018).