

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -

FACULTÉ DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUÉES



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER**

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Physique

**Spécialité :** Physique des Matériaux

**Thème**

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES  
MINCES D'OXYDES DE CUIVRE DOPEES AVEC LES ATOMES  
DE PLOMB**

**Réalisé par :**

**KHADRAOUI Naziha**

**Membres de jury**

Président :	Dr. BOUHDJER Lazher	MCA Université de Bouira.
Rapporteur :	Dr. TOUKA Nassim	MCA Université de Bouira.
Examineur :	Dr. ZERIRGUI Djamel	MCB Université de Bouira.

Année Universitaire : 2020/2021

## REMERCIEMENT

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce modeste travail et en me faisant entourer des merveilleuses personnes dont je tiens à remercier. Je remercie :

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie, du département de chimie, je remercie donc tous les techniciens de ce laboratoire pour l'aimable accueil.

Mon Directeur de mémoire, Dr. TOUKA Nassim pour son encadrement sans faille, son soutien moral, sa rigueur au travail, ses multiples conseils, ses orientations. Sans sa perspicacité et son appui, il aurait été impossible de mener à bien ce travail ;

Monsieur Lazher BOUHDJER, Docteur à l'Université de BOUIRA, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Monsieur Djamel ZERIRGUI; Docteur à l'université de BOUIRA pour avoir accepté de juger mon travail.

Les personnes qui m'ont aidé de caractériser mes échantillons dans le Centre de Recherche Nucléaire de Birine et dans le Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique.

Tous mes camarades et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier Mm Dalila TABLI pour son aide précieuse.

Ma dernière pensée va à mes enseignants ayant contribué à ma formation, durant le cycle universitaire, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés de grand hommes qui n'hésitaient pas à offrir leur savoir. Ainsi que mes amis pour leurs soutien et les moments agréables qu'on a partagé ensemble, durant notre cursus.



## Dédicaces

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère, à qui je dois une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi. Mon grand regret est que vous soyez parti très tôt avant d'avoir bénéficié des fruits de vos efforts investis en nous, mais, elle reste toujours la plus présente.

A vous cher Papa pour les efforts que vous ne cessez de ménager pour votre souci de nous avoir formés, pour tant des privations, d'amour et des sacrifices ; Ainsi que ma belle-mère qui était toujours auprès de moi et mes frères.

A MA TRES CHERE SŒUR Nour el houda et son mari et ma chère Tulipe Je te remercie pour ton soutien continu. Je suis chanceuse de t'avoir à mes côtés. Puisses-tu trouver dans ce travail le témoin de mon amour et de mon affection ;

A mes frères : Zakaria et Abed Raouf et Nour el dine, vous avez rempli mes moments de joie et de bonheur. Je vous souhaite tout ce qu'il y a de meilleur ;

A tout ma famille, surtout mon cher oncle Saleh et ma chère tante Fatima ;

A mes amis, surtout Nour el houda Houda, Hanadi et Houda Mokhtari, merci d'être dans ma vie ;

A mes camarades de classe et chers à mon cœur, Chahrazad, Lisa et Khadija, je remercie Dieu pour votre présence dans ma vie et votre compagnie ;

A mon amie qui m'a beaucoup soutenu, surtout dans ce travail, Sheriff Lisa, je t'aime et je demande à Dieu de t'accorder santé et longue vie.

Merci à tous ceux qui m'ont accompagné et m'ont encouragé et ont été avec moi dans les situations les plus difficiles, à la personne que j'ai tout mon amour et mon respect.

## *Sommaire*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les couches minces d'oxyde de cuivre.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Les couches minces des oxydes métalliques.....</b>	<b>3</b>
I. 2. 1 Définition.....	3
I. 2. 2 Mécanisme de croissance des couches minces.....	4
- La phase de nucléation .....	4
- La phase de coalescence .....	5
I. 2. 3 Applications des couches minces.....	6
I. 2. 4 Les couches minces des oxydes métalliques.....	6
<b>I. 3 L'oxyde de cuivre : propriétés et applications.....</b>	<b>7</b>
I. 3. 1 Formation des oxydes à base de cuivre.....	7
I. 3. 2 Propriétés structurales.....	8
I. 3. 3 Propriétés électriques de CuO.....	9
I. 3. 4 Propriétés optiques de CuO.....	10
<b>I. 4 Technique d'élaboration des couches minces de CuO.....</b>	<b>10</b>
I. 4. 1 Les techniques de dépôt en phase vapeur.....	11
I. 4. 1. 1 Méthodes PVD.....	12
I. 4. 1. 1. 1 Evaporation thermique.....	12
I. 4. 1. 1. 2 Ablations laser.....	13
I. 4. 1. 2 Méthodes CVD.....	14
I. 4. 1. 2. 1 CVD Thermique.....	14
I. 4. 1. 2. 2 L-CVD.....	15
I. 4. 2 Procédés chimiques en milieu liquide.....	16
I. 4. 2. 1 La Technique sol-gel.....	16
I. 4. 2. 1. 1 Technique sol gel dip-coating (SGDC).....	18
I. 4. 2. 1. 2 Technique sol gel spin-coating (SGSC).....	19

<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces de CuO.....</b>	<b>21</b>
<b>II. 1 Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>II. 2 Elaboration des couches minces de CuO.....</b>	<b>21</b>
II. 2. 1 Dépôt par la méthode sol-gel spin-coating (SGSC).....	21
II. 2. 2 Choix et le nettoyage de substrat.....	22
II. 2. 3 Choix de dopant.....	23
II. 2. 4 Procédé expérimental.....	24
II. 2. 4. 1 Préparation de la solution CuO pure et dopée Pb : CuO.....	24
II. 2. 4. 2 Dépôt des couches minces CuO pure et dopées avec les atomes de Pb .....	25
<b>II. 3 Techniques de caractérisations.....</b>	<b>26</b>
II. 3. 1 Diffraction des rayons X (DRX).....	26
II. 3. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	28
II. 3. 3 Spectrophotométrie UV-visible.....	29
II. 3. 4 Spectroscopie $\mu$ -Raman.....	30
II. 3. 5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	32
<b>II. 4 Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions.....</b>	<b>34</b>
<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>34</b>
III. 1 Analyse structurales.....	34
III. 2 Analyse par la spectroscopie Raman.....	40
III. 3 Analyse par la spectroscopie FTIR.....	40
III. 4 Analyse optique.....	41
<b>III. 5 Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>45</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>46</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>50</b>

## *Liste des figures*

<b>Figure (I.1)</b> : Exemple d'un matériau en 2D et 3D.....	3
<b>Figure (I.2)</b> : Schéma de la nucléation des couches minces.....	5
<b>Figure (I.3)</b> : Schéma qui représente la coalescence.....	5
<b>Figure (I.4)</b> : la croissance des couches minces.....	6
<b>Figure (I.5)</b> : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre.....	8
<b>Figure (I.6)</b> : Structure cristallographique de Cuivre Cu <sub>2</sub> O et CuO.....	9
<b>Figure (I.7)</b> : Structure de bande électronique et la densité des états de CuO.....	10
<b>Figure (I.8)</b> : Méthodes de dépôts des couches minces.....	11
<b>Figure (I.9)</b> : Schéma des principes de la PVD.....	11
<b>Figure (I.10)</b> : Bâti de dépôt par évaporation thermique.....	12
<b>Figure (I.11)</b> : Schéma de principe d'ablation laser.....	13
<b>Figure (I.12)</b> : Schéma de la méthode CVD thermique.....	15
<b>Figure (I.13)</b> : Schéma de la chambre de la technique L-CVD.....	16
<b>Figure (I.14)</b> : Plusieurs types de ponts OH peuvent être formés par un processus de condensation par olation.....	17
<b>Figure (I.15)</b> : Formation de liaisons oxo entre deux centres métalliques.....	18
<b>Figure (I.16)</b> : les cinq étapes de dépôt des couches minces par la méthode SGDC.....	19
<b>Figure (I.17)</b> : Les 4 étapes de dépôt par la méthode SGSC.....	20
<b>Figure (II.1)</b> : Photographie du montage expérimentale de la tournette réalisée au niveau de laboratoire.....	22
<b>Figure (II.2)</b> : substrats en verre utilisées.....	22
<b>Figure (II.3)</b> : Étapes de nettoyage du substrat.....	23
<b>Figure (II.4)</b> : Solution de CuO pure après 24 heures.....	24
<b>Figure (II.5)</b> : Étapes de dépôt des couches minces du CuO.....	26
<b>Figure (II.6)</b> : Principe de la diffraction des rayons X.....	27
<b>Figure (II.7)</b> : Photographie du diffractomètre X'PERT Pro MPD PANALYTICAL.....	28
<b>Figure (II.8)</b> : Photographie du microscope électronique à balayage de CRTSE.....	29
<b>Figure (II.9)</b> : Photographie du Spectrophotomètre UV-Visible.....	30
<b>Figure (II.10)</b> : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.....	31

<b>Figure (II.11) :</b> Photographie du Spectroscopie $\mu$ -Raman.....	32
<b>Figure (II.12) :</b> Photographie du Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	33
<b>Figure (III.1) :</b> Diagramme de DRX : CuO pure et Pb : CuO (5% et 7%). ....	35
<b>Figure (III.2) :</b> Fiche JCPDS de CuO numéro 00-045-0937.....	38
<b>Figure (III.3) :</b> Images MEB de : (a) CuO pure, (b) CuO dopé Pb 5% et (c) CuO dopé Pb 7%.....	39
<b>Figure (III.4) :</b> Spectres Raman des couches de CuO pures et Pb : CuO (5% et 7%) .....	40
<b>Figure (III.5) :</b> Spectres FTIR de CuO pure et Pb : CuO (5% et 7%) .....	41
<b>Figure (III.6) :</b> Spectres d'absorption optique pour les couches minces de CuO pure et Pb : CuO .....	42
<b>Figure (III.7) :</b> Bande interdite pour les couches minces de CuO non dopés et Pb : CuO .....	43

### *Liste des tableaux*

<b>Tableau (I.1) :</b> Certains oxydes métalliques, leur position dans le tableau périodique, la bande interdite et la nature conductrice.....	7
<b>Tableau (I.2) :</b> Les principales caractéristiques cristallographiques de Cu <sub>2</sub> O et CuO.....	9
<b>Tableau (III.1):</b> Paramètres structurales de CuO pure et de composites Pb :CuO.....	37

# *Introduction Général*

Les travaux de préparation de couches minces ont commencé dans la seconde moitié du XVIIIe siècle [1]. L'étude et l'élaboration de matériaux préparés sous forme de couches minces présente un intérêt majeur en raison de ses applications larges et variées, et c'est l'un des moyens appropriés pour connaître de nombreuses propriétés chimiques et physiques qui sont, à l'origine, difficiles à obtenir naturellement [2].

Ces dernières années, les propriétés physiques des semi-conducteurs, conducteurs et transparents ont été largement étudiées, en raison de leurs propriétés semi-conductrices, électriques et optiques. Parmi eux l'oxyde de cuivre, qui sous forme de couches minces, est souvent utilisé comme couche active dans les applications de cellules solaires[3]. C'est un semi-conducteur de type (P) avec deux phases possibles: oxyde cuivrique ou oxyde de ténorite (CuO) et oxyde cuivreux ou cuprite (Cu<sub>2</sub>O) de structures monocliniques et cubiques avec des valeurs de bande interdite de 1,3-2,1 eV et de 2,0-2,6 eV respectivement [4]. L'oxyde de cuivre a fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de son non toxicité, de son faible coût et de sa forte absorbance solaire ; ces propriétés en font un dispositif nanomatériau économique et prometteur pour des applications telles que les batteries, les capteurs de gaz, les cellules photovoltaïques.

Pour le dépôt de couches minces, de nombreuses techniques se sont considérablement développées au cours des dernières décennies, ce qui a conduit à l'émergence de méthodes de préparation adaptées aux propriétés des films et à leurs domaines d'application, Parmi ces techniques nous citons la méthode sol-gel. Cette méthode se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre. L'utilisation de la chimie douce (température relativement basse), peut produire une couche épaisse pour assurer une protection contre la corrosion, faire des produits de haute pureté, produire des films minces avec une excellente adhérence (entre le substrat et la couche), en plus de tout cela, sa capacité à contrôler le taux de dopage [5].

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) pur et dopé avec les atomes de plomb (Pb) par voie Sol-Gel Spin-Coating, sur des substrats en verre et l'étude de leurs caractéristiques structurels et optique en utilisant les techniques comme Sol-gel Spin-coating.

Le mémoire présenté dans le cadre de cette étude se compose, en plus de trois chapitres, d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre comprend quelques notions sur les couches minces et leurs principaux domaines d'applications, ainsi qu'un aperçu sur les techniques utilisées dans leurs

## ***Introduction générale***

---

élaborations. IL contient aussi les propriétés structurales, électriques et optiques de l'oxyde de cuivre (CuO) à la ligne. Le deuxième chapitre est consacré à présenter :

- la technique utilisée pour le dépôt,
- préparation des couches minces d'oxyde de cuivre purs et dopés,
- les techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

***Chapitre I :***  
***Généralités sur les couches minces***  
***d'oxyde de cuivre***

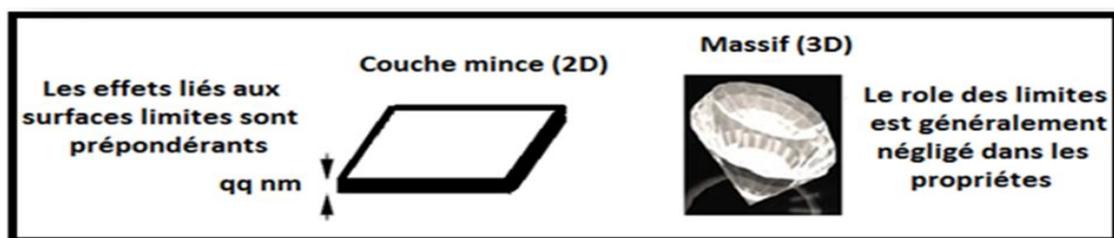
## **I. 1 Introduction**

Les couches minces d'oxydes métalliques offrent des possibilités d'applications très vastes dans le domaine optoélectronique. Elles disposent de propriétés particulièrement intéressantes, l'origine de ces propriétés exceptionnelles est résidé dans la nature quantique du comportement des atomes constituant ces films. Deux effets apparaissent : le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface relativement à ceux de volume, le second effet est dû au confinement des particules élémentaires (électrons, photons...) sur des distances comparables à leur longueur d'onde, effet quantique qui induit des propriétés nouvelles liées aux changements de la structure électronique du matériau. L'objectif principal de ce chapitre bibliographique est de présenter le matériau que nous avons étudié (l'oxyde de cuivre), de décrire leurs propriétés physiques, notamment sous forme de nanostructures, et d'exposer les méthodes permettant leur synthèse.

## **I. 2 Les couches minces des oxydes métalliques**

### **I. 2. 1 définition**

Une couche mince d'un matériau est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un substrat. L'effet 2D est devient plus intéressant dans le cas de la diminution de l'épaisseur, et dans le cas inverse lorsque l'épaisseur de couche mince dépassera un certain seuil le matériau retrouvera ses propriétés massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes [6].



*Figure I.1 : Exemple d'un matériau en 2D et 3D [7].*

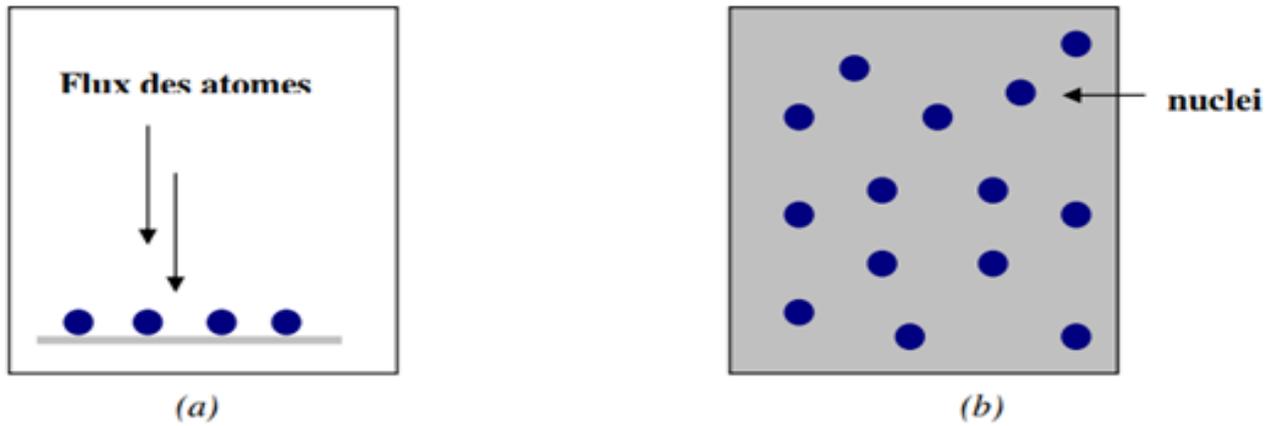
Les couches minces sont nécessairement fixées sur un support (le substrat) sur lequel elles sont toujours déposées. Le substrat a fortement affecté les propriétés structurales de la couche déposée et il est nécessaire d'en tenir compte. Différentes propriétés physiques peuvent être trouvées pour une couche mince du même matériau avec la même épaisseur en fonction du substrat sur lequel il est déposé (un substrat monocristallin de silicium ou sur un substrat isolant amorphe tel que du verre). Ces différentes propriétés des couches minces sont source d'applications dans plusieurs domaines. Les films minces peuvent avoir une structure amorphe, polycristallin ou monocristalline, et ils peuvent être isolants, métalliques ou semi-conducteurs [8][5].

### **I. 2. 2 Mécanisme de croissance des couches minces**

L'élaboration d'une couche mince passe en générale par les trois étapes suivantes :

- Production de substances (ions, molécules, atomes).
- Transférer ces substances vers le substrat
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat soit directement, soit par réaction chimique afin de former des dépôts solides. Ce dernier procédé passe par les étapes suivantes [9][10] : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

• **La phase de nucléation** : c'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière, et qui consiste en l'apparition d'une nouvelle structure physique ou chimique. Les substances se transforment à la surface du substrat et perdent leurs composants normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces substances ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles entrent en interaction entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés aussi nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est passée [10]. Cette étape de la nucléation est indiquée sur la (figure I.2)

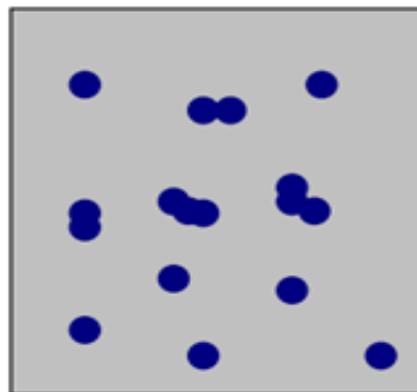


(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

*Figure I.2 : Schéma de la nucléation des couches minces [10].*

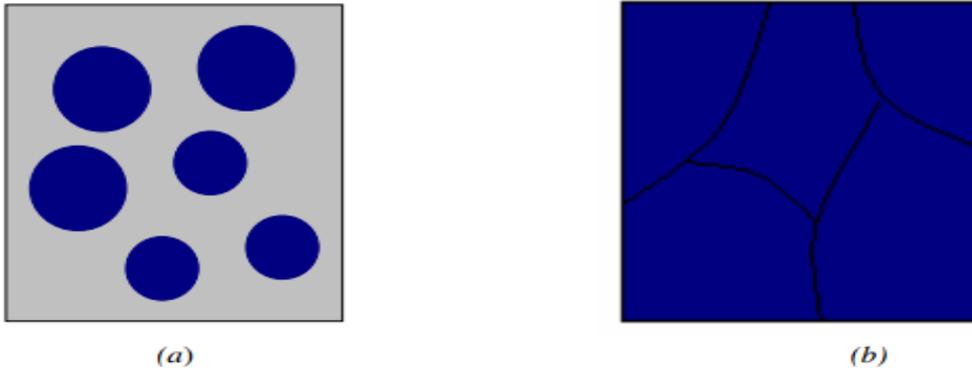
• **Dans la phase de coalescence :** les clusters croissent en taille et aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci appelés les îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces, le taux de dépôt, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats [10][9]. La (figure I.3) indique la phase de la coalescence.



*Figure I.3 : schéma qui représente la coalescence [10].*

La dernière phase dans le procédé de d'élaboration de la couche est la phase de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se rassembler. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [10][11].



(a) : étape après coalescence.

(b) : la croissance

*Figure I.4: la croissance des couches minces [10].*

### **I. 2. 3 Applications des couches minces**

Les couches minces sont utilisées dans plusieurs domaines tel que l'optique, la mécanique, l'électronique. Le développement de l'électronique au milieu de 20<sup>ème</sup> siècle donna aux couches minces de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la miniaturisation des dispositifs électronique.

### **I. 2. 4 Les couches minces des oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux : tant du point de vue scientifique que technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques. Les films minces d'oxyde métallique sont connus depuis de nombreuses années en raison de leurs propriétés uniques. Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxydes métalliques sont étroitement liées aux procédés et conditions de préparation. En effet, il est possible d'obtenir des couches minces ayant une structure amorphe ou cristalline. Par la suite, les propriétés structurales, électriques et optiques des films peuvent être adaptées en faisant varier les conditions et le processus de dépôt. Le contrôle des propriétés du film est donc un paramètre clé de la préparation des films d'oxyde métallique pour l'utilisation dans les applications telles que : la fabrication de circuits microélectroniques, de capteurs, de dispositifs piézoélectriques, piles à combustible, revêtements contre la corrosion

et comme catalyseurs. Certains oxydes métalliques, leur bande interdite électronique et leur nature conductrice sont répertoriés dans le tableau I.1[12].

Nom	La position du métal dans le tableau périodique	La bande interdite /eV	classement
CoO	Groupe 9 (IV)	2.4	Semi-conducteur type P
NiO	Groupe 10 (IV)	3.6-4.2	Semi-conducteur type P
CuO	Groupe 11 (IV)	1.2-1.8	Semi-conducteur type P
Cu <sub>2</sub> O	Groupe 11 (IV)	2.1-2.2	Semi-conducteur type P
ZnO	Groupe 12 (IV)	3.3-3.4	Semi-conducteur type N
CdO	Groupe 12 (V)	2.2-2.9	Semi-conducteur type N
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Groupe 13 (IV)	4.7-4.9	Semi-conducteur type N

**Tableau I.1** : Certains oxydes métalliques, leur position dans le tableau périodique, la bande interdite et la nature conductrice.

Les recherches précédentes ont été consacrées aux oxydes métalliques massifs avant de s'intéresser à leur aspect de couches minces. Ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>), l'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O) et l'oxyde de cadmium (CdO). Récemment, plusieurs couches minces d'oxyde métallique sont apparues telles que l'oxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de molybdène (MoO<sub>2</sub>) et l'oxyde cuivrique (CuO). Parmi ces oxydes, les films minces d'oxyde cuivrique (CuO) présentent des propriétés physiques intéressantes, notamment : optique, semi-conductrice, magnétique, électronique et optoélectronique. Les couches minces de CuO trouvent de nombreuses applications dans les dispositifs électroniques tels que : les capteurs de gaz, les cellules solaires, les catalyseurs et les batteries Lithium.

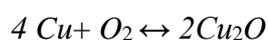
## **I. 3 L'oxyde de cuivre : propriétés et applications**

### **I. 3. 1 Formation des oxydes à base de cuivre**

Le cuivre (Cu) s'oxyde sous deux phases binaires stables :

- l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu<sub>2</sub>O).
- l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO).

Selon les réactions chimiques suivantes :

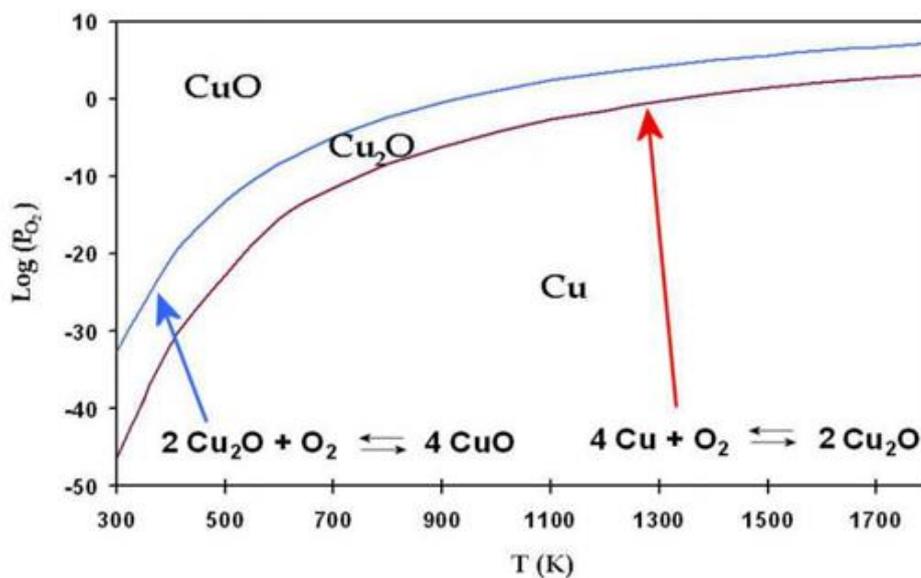


*Eq I. 1*



Donc on constate à partir de ces équations que le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou se forme à partir de Cu<sub>2</sub>O lors d'un changement de phase, ce changement de phase dépend de plusieurs paramètres tel que : la température et la durée d'oxydation [13].

La Figure I. 5 indique le diagramme de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle(DFT) d'état à l'équilibre [14].

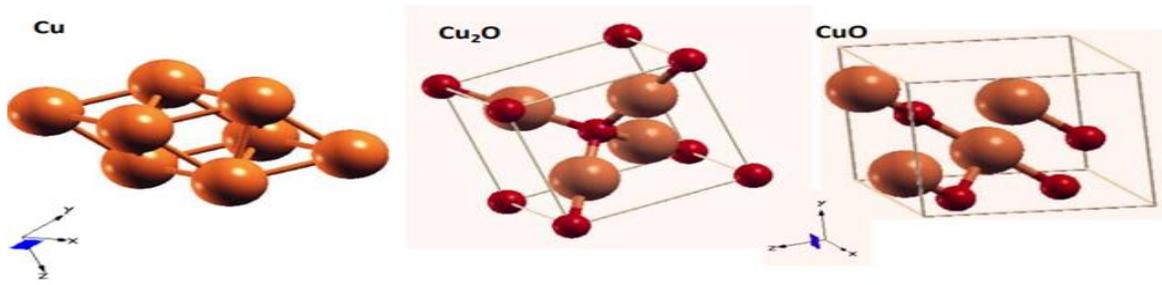


**Figure I.5 :** Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [14].

### **I. 3. 2 Propriétés structurales**

La structure cristallographique de (Cu) est cubique à face centrée (CFC), de groupe spatial est (Fm-3m). Pour sa part, la cuprite (Cu<sub>2</sub>O) cristallise aussi dans une structure cristallographique cubique, son groupe spatial est (Pn3m), sa maille élémentaire contient six atomes, les quatre atomes de cuivre sont disposés dans le centre du réseau cubique (boules dorés), les deux atomes d'oxygène sont sur des sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique centré (boules rouges). En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins. Concernant la ténorite (CuO) présente une structure cristallographique monoclinique, de groupe spatial est (C2/c), chaque atome de cuivre est coordonné d'ordre quatre avec l'oxygène. La

Figure I. 6 représente les structures cristallographiques de Cuivre, la cuprite et de la ténorite [15].



**Figure I.6 :** Structure cristallographique de Cuivre,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ .

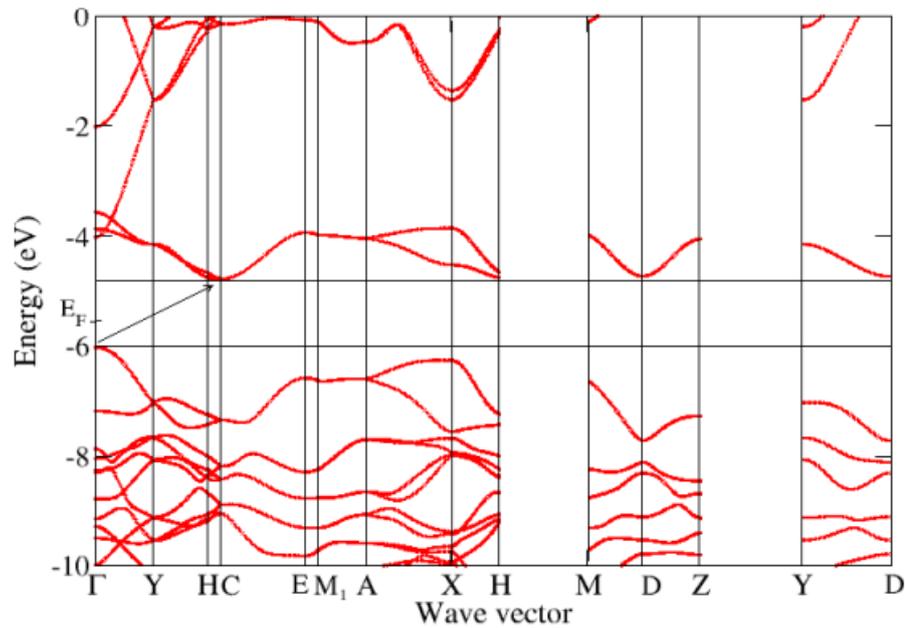
Les principales caractéristiques cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont résumées dans le tableau suivant (Table I-1)

Matériaux	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$
Structure	Cubique	monoclinique
Groupe spatial	$\text{Pn-3m}$	$\text{C2/c}$
Paramètres de maille ( $^\circ\text{A}$ )	$a = b = c = 4,26^\circ\text{A}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 4,69^\circ\text{A}$ $b = 3,42^\circ\text{A}$ $c = 5,13^\circ\text{A}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,57^\circ$
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	6,09	6,51
Volume d'une cellule ( $10^6\text{pm}^3$ )	77,31	81,12
Z	2	4
longueur de la liaison Cu-O ( $^\circ\text{A}$ )	1.849	1.96
séparation O-O ( $^\circ\text{A}$ )	3.68	2.62
séparation Cu-Cu ( $^\circ\text{A}$ )	3.012	2.90

**Tableau I. 1 :** Les principales caractéristiques cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  [15]

### I. 3. 3 Propriétés électriques de $\text{CuO}$

L'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  est un semi-conducteur de type « p ». Il présente une bande interdite qui peut varier suivant la méthode d'élaboration entre 1.3 – 3.7 eV [16] . La Figure I. 7 représente la structure de bande électronique et la densité des états d'oxyde de cuivre. A partir de calcul faite par la DFT ont trouvé que le  $\text{CuO}$  possède un gap indirect entre les points  $\Gamma$  (0 0 0) et C ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) (Figure I. 7).



*Figure I. 7 : Structure de bande électronique et la densité des états de CuO [15].*

### **I. 3. 4 Propriétés optiques de CuO**

Les propriétés optiques sont l'un des paramètres critiques des films minces destinés aux dispositifs optoélectroniques. L'application la plus importante des propriétés optiques de CuO est son utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite la réalisation d'une absorption élevée dans le domaine visible du spectre solaire. Étant donné que la technique de dépôt et les paramètres expérimentaux affectent les propriétés structurales, la morphologie de la surface du film, les propriétés optiques sont également modifiées par les conditions de préparation.

L'indice de réfraction du CuO massif est égal à 2,63. Pour les couches minces de CuO, l'indice de réfraction varie de 1,5 à 3,5 selon les conditions de dépôt [15].

### **I. 4 Technique d'élaboration des couches minces de CuO**

Afin d'obtenir des films minces de bonne qualité, il existe deux voies de dépôt communes : les dépôts physiques et chimiques. Ils peuvent être résumés comme indiqué dans l'organigramme suivant :

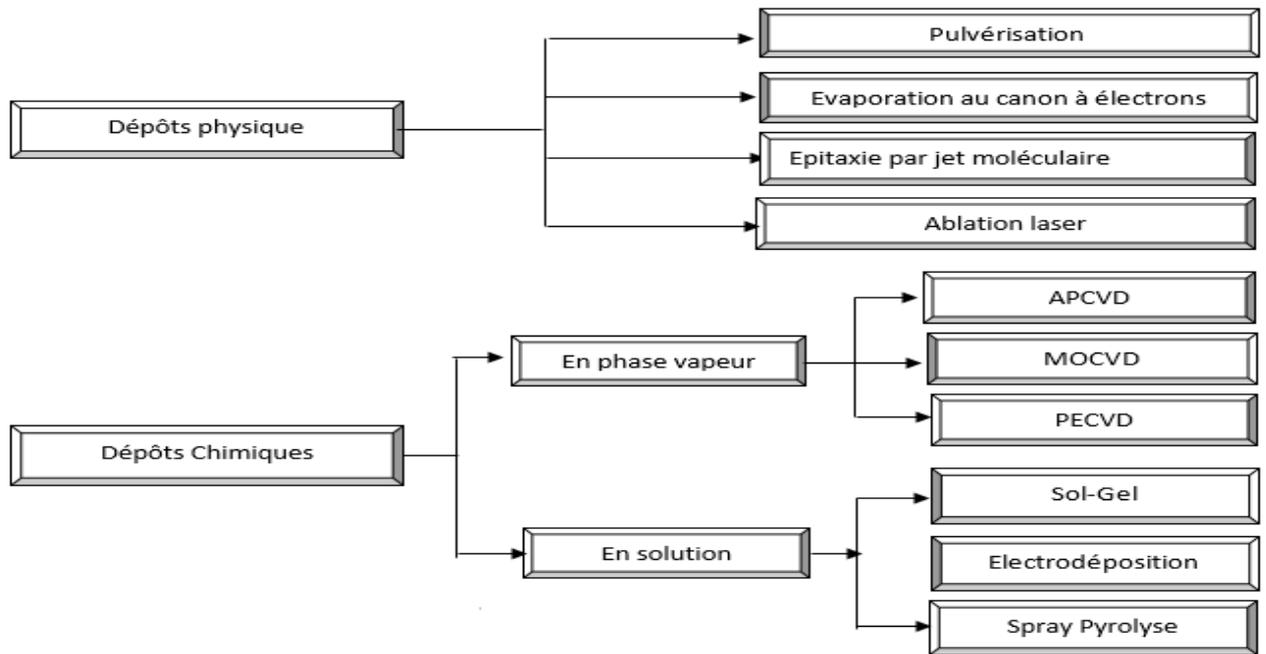


Figure I.8 : Méthodes de dépôts des couches minces [17].

#### I. 4. 1 les techniques de dépôt en phase vapeur

Les méthodes utilisées pour déposer des films minces sont généralement divisées en deux catégories : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en fonction des principes de base à l'origine du dépôt de film. Le procédé PVD évapore ou pulvérise un matériau, produisant un panache ou un faisceau gazeux qui dépose un film sur le substrat. La méthode CVD utilise des composés volatils réactifs qui se décomposent sur un substrat chauffé. Les deux méthodes se subdivisent en une variété de techniques avec des mécanismes auxiliaires pour atteindre l'objectif [18][19].

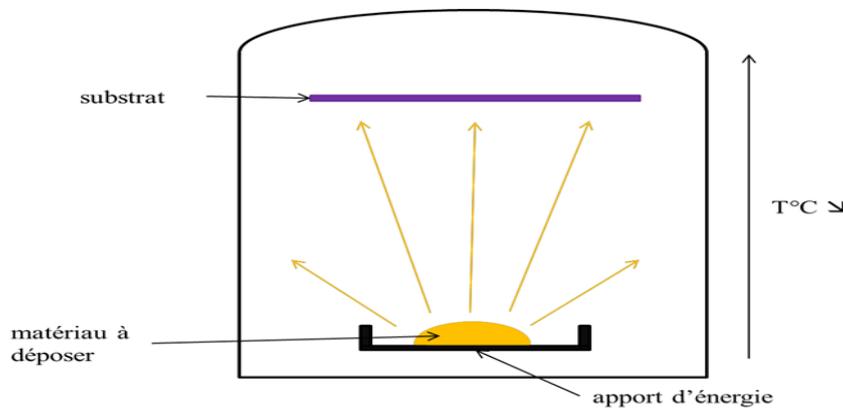


Figure I.9 : Schéma de principe de la PVD [20].

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

1. une source : C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré.

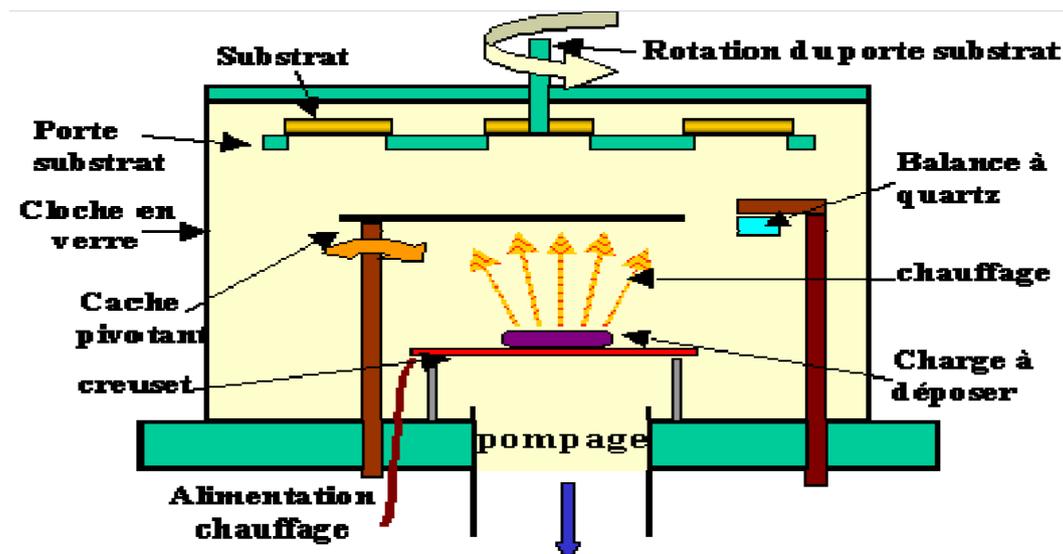
2. un substrat : C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

3. un milieu : C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs) [21].

### **I. 4. 1. 1 Méthodes PVD**

#### **I. 4. 1. 1. 1 Evaporation thermique**

L'évaporation thermique d'un précurseur solide du matériau en couche mince a lieu en chauffant la source au-dessus du point de fusion, où la vaporisation de la masse fondue augmente avec l'augmentation de la température de manière exponentielle et un faisceau de vapeur se propage dans la chambre à vide ayant une faible pression résiduelle. Les sources d'évaporation les plus simples sont les sources chauffées par résistance. Les composants de base d'un système de dépôt avec une source d'évaporation thermique sont illustrés à la Figure(I.10) [22][10].



*Figure I.10 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [22].*

- Les avantages de cette méthode sont :

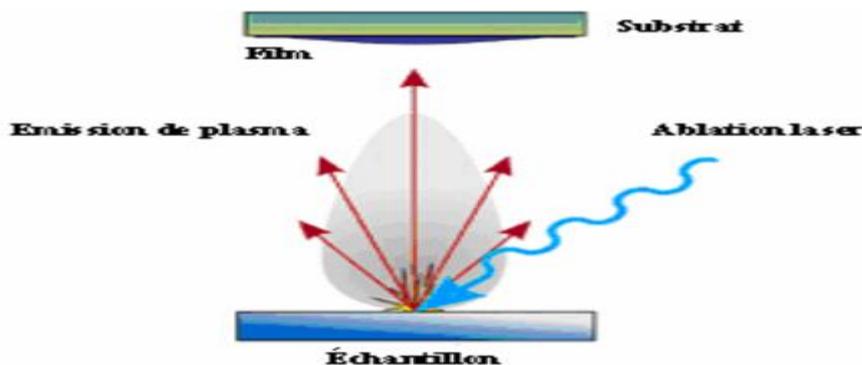
- Facile à utiliser
- Vitesse de dépôt élevée
- Industriellement la technique d'évaporation est très utilisée en optique, en décoration pour revêtement de substrats.

- Les inconvénients sont suivants :

- Couches minces poreuses
- Manque d'adhérence des films.

#### **I. 4. 1. 1. 2 Ablations laser**

Le dépôt par ablation laser pulsée ou en anglais pulsed laser deposition (PLD) est une technique physique de dépôt de films minces. Le principe de la technique est d'envoyer un faisceau laser impulsif (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie sur le matériau à déposer que l'on appelle « cible ». Une élimination de matière est engendrée à l'impact du faisceau. Il se forme alors un plasma appelé "plume". Ce plasma va porter les espèces provenant de la cible vers un substrat placé en vis-à-vis de cette dernière. La cible et le substrat sont placés dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous vide poussé ou bien sous une pression de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte).réactif ou inerte.



*Figure I.11 : Schéma de principe d'ablation laser [10].*

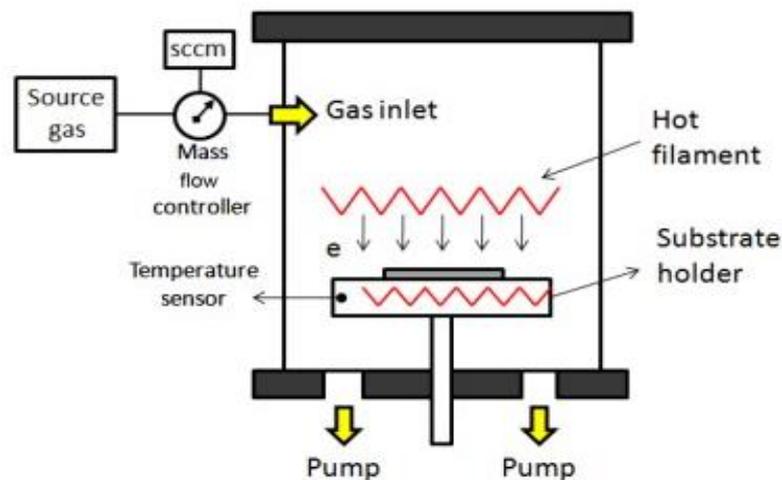
Les avantages de la technique PLD sont : la réduction des risques de contamination des échantillons et confinement de l'ablation sur une très faible surface. Les inconvénients de cette technique sont : enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles, variation de la quantité de masse ablatée d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre [23].

#### **I. 4. 1. 2 Méthodes CVD**

Qu'est-ce que la méthode CVD ? Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus dans lequel le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils, qui réagissent et / ou se décomposent sur la surface du substrat pour produire le dépôt de film mince souhaité.

#### **I. 4. 1. 2. 1 CVD Thermique**

Le CVD thermique utilise des températures plus élevées pour fournir l'énergie nécessaire à une réaction chimique qui entraîne la formation d'un film mince sur le substrat. Dans les procédés CVD thermiques à pression atmosphérique, les réactifs gazeux sont transportés par un gaz inerte tel que l'azote dans la chambre du réacteur. Le dépôt chimique en phase vapeur est généralement effectué à des températures élevées pour une vitesse de dépôt améliorée, une cristallinité améliorée, une plus grande densité et la promotion de réactions autrement impossibles. Il est à noter que certaines propriétés du film sont difficiles à obtenir lorsque le film est déposé à basses températures suivi d'un post-recuit à des températures élevées. Les inconvénients majeurs du dépôt à haute température sont la formation de contraintes, des vitesses de diffusion plus élevées des éléments du substrat dans le film et la dégradation possible du substrat. Le CVD basse température à pression atmosphérique est généralement utilisé pour la métallisation avec de l'or, de l'aluminium, etc. Le CVD thermique atmosphérique est basé sur une réaction chimique de composés volatils (précurseurs) dans des conditions de pression atmosphérique. Ces composés sont transportés par un gaz porteur dans le réacteur où l'énergie thermique permet à la réaction de former des films minces sur le substrat. En utilisant tous les matériaux de départ sous forme de gaz dans un simple réacteur à paroi chaude avec une seule zone de température, des films uniformes et adhérents à basse température peuvent être obtenus. La productivité élevée rend cette technique très faisable économiquement. La basse température évite l'incorporation d'impuretés des parois du réacteur et l'élimination de l'autodopage. Le principal inconvénient du CVD atmosphérique thermique est le manque de précurseurs hautement volatils et non toxiques. La figure I-12 représente le schéma de cette méthode [24].



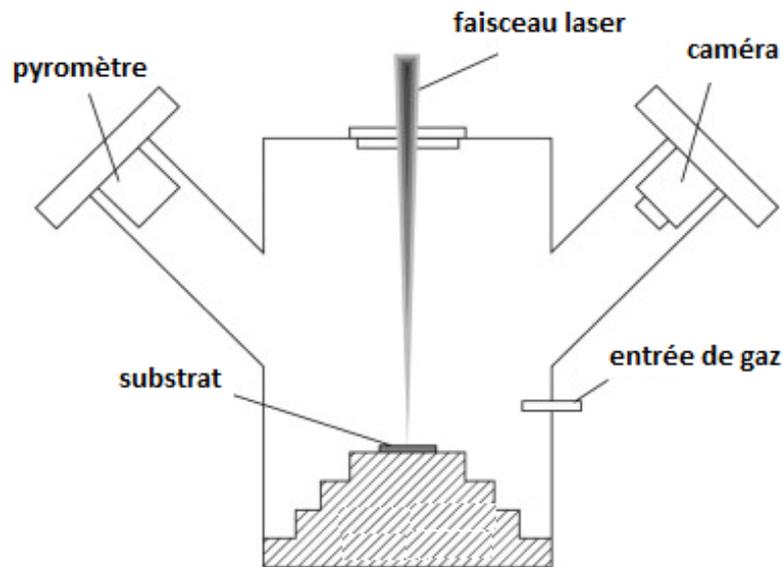
*Figure I.12 : Schéma de la méthode CVD thermique.*

#### **I. 4. 1. 2. 2 L-CVD**

Le L-CVD est un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de couches minces. Le système L-CVD se compose d'une chambre avec des entrées pour les gaz réactifs. Dans le L-CVD, les gaz réactifs sont décomposés par la chaleur générée par un faisceau laser focalisé pour former des dépôts métalliques et céramiques sur un substrat. Le chauffage laser est effectué localement. La figure I-13 montre la vue schématique d'une chambre L-CVD. Le L-CVD est classé en deux types : photolytique et pyrolytique. Dans le L-CVD photolytique, l'énergie du faisceau laser focalisé est absorbée par les gaz réactifs. Cela provoque la décomposition des molécules de gaz et la création d'atomes / molécules solides déposés sur le substrat. Étant donné que dans le L-CVD photolytique, l'énergie est absorbée par les molécules de gaz, les longueurs d'onde du laser dépendent du matériau. Les lasers typiques utilisés pour le L-CVD photolytique sont les lasers UV tels que :  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{ArF}$  et  $\text{KrF}$ .

Dans le L-CVD pyrolytique, le faisceau laser irradie les endroits sur le substrat où les matériaux devraient être déposés. Par l'irradiation laser, la température locale sur le substrat augmente, et lorsqu'elle atteint le seuil de la décomposition gazeuse, une couche solide se forme sur le substrat. Les lasers typiques utilisés pour ce processus sont les lasers infrarouges à ondes continues tels que le  $\text{CO}_2$  et le Nd: YAG.

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des couches dans des endroits très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût [25][26].



*Figure I.13 : Schéma de la chambre de la technique L-CVD [25].*

## **I. 4. 2 Procédés chimiques en milieu liquide**

### **I. 4. 2. 1 la Technique sol-gel**

La technique sol-gel est largement utilisée pour la synthèse de matériaux oxydes. Le procédé sol-gel est l'une des méthodes chimiques en solution les plus connues. Il fonctionne sous traitement à basse température et donne une meilleure homogénéité pour plusieurs matériaux. Le mot «sol» signifie la formation d'une suspension colloïdale et le terme «gel» signifie la conversion de «sol» en gels visqueux ou en matériaux solides. Deux voies sont utilisées pour préparer les oxydes de métaux de transition (TMOs) comme suit :

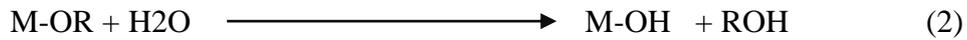
1. Préparation de précurseurs inorganiques via des sels inorganiques en solution aqueuse.
2. Préparation de précurseurs d'alcoxyde métallique via des alcoxydes métalliques dans des solvants non aqueux.

La technique sol-gel est basée sur la polycondensation d'alcoxydes métalliques  $M(OR)_z$  dans lesquels R représente un groupe alkyle ( $R = CH_3, C_2H_5, \dots$ ) et z est l'état d'oxydation de l'atome métallique. Il peut être synthétisé via la réaction d'un sel métallique (chlorure, acétate, nitrate, etc.) avec de l'alcool comme suit :



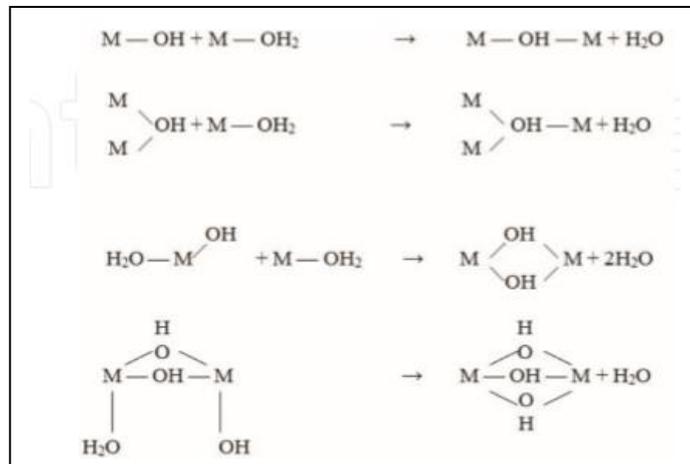
Après ce processus, deux étapes importantes doivent être impliquées :

1. Hydrolyse : cette étape vise à former des groupes réactifs M-OH :



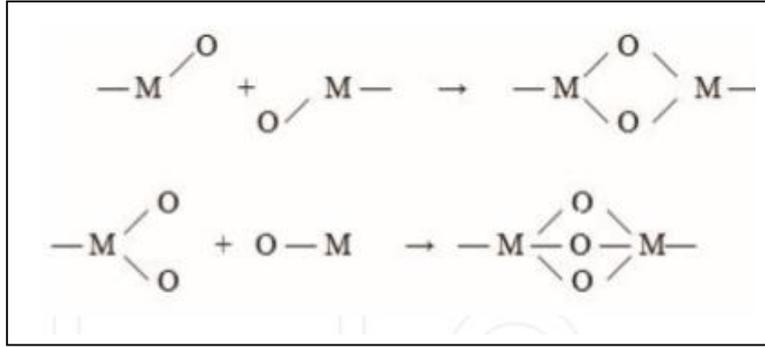
2. Condensation : la condensation est la deuxième étape après l'hydrolyse conduisant au départ d'une molécule d'eau. Le processus de condensation peut être soit un processus d'olation, soit un processus d'oxolation :

- Olation : un pont hydroxyle (pont «OH») est formé entre deux centres métalliques comme le montre la figure 14.



**Figure I.14 :** Plusieurs types de ponts OH peuvent être formés par un processus de condensation par olation [27].

- **Oxolation** : l'oxolation est une réaction dans laquelle un pont oxo (-O-) est créé entre deux centres métalliques comme le montre la figure I-15.



*Figure I.15 : Formation de liaisons oxo entre deux centres métalliques [27].*

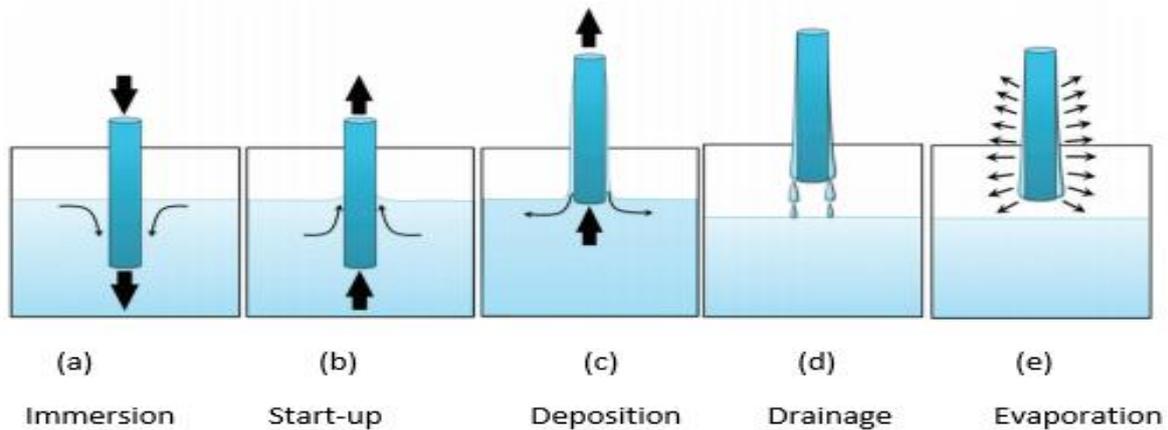
La description précédente fournit la préparation de la solution de précurseur. Afin de fabriquer un film mince à partir de la solution de précurseur, il existe deux procédés de production des films, à savoir les techniques de dépôt par trempage-tirage (dip-coating) et de dépôt par centrifugation (spin-coating).

#### **I. 4. 2. 1. 3 Technique sol gel dip-coating (SGDC)**

La technique d'élaboration des films par dip coating est presque utilisée pour fabriquer des couches transparentes d'oxydes sur un substrat transparent avec un degré élevé de planéité et de qualité de surface. D'autres substrats sont également possibles à utiliser. Des épaisseurs de film de jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  peuvent être déposées. Plusieurs couches d'additifs peuvent être superposées. Le procédé SGDC 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. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le procédé de revêtement par immersion peut être séparé en cinq étapes :

- Immersion : Le substrat est plongé dans la solution à une vitesse constante.
- Start-up : Le substrat est resté à l'intérieur de la solution pendant un certain temps et commence à être tiré vers le haut.
- Le dépôt : Les dépôts en couches minces sur le substrat lui-même alors qu'il est tiré vers le haut. Le retrait est effectué à une vitesse constante afin d'éviter toute agitation. La vitesse détermine l'épaisseur du revêtement (retrait plus rapide donne un matériau de revêtement plus épaisse).

- Drainage : Le liquide en excès se videra de la surface.
- Évaporation : le solvant évaporé à partir du liquide, en formant la couche mince. Pour volatils des solvants tels que les alcools, l'évaporation commence déjà pendant les étapes de dépôt et de drainage. Comme le montre la figure I-16.



**Figure I.16** : les cinq étapes de dépôt des couches minces par la méthode SGDC [28].

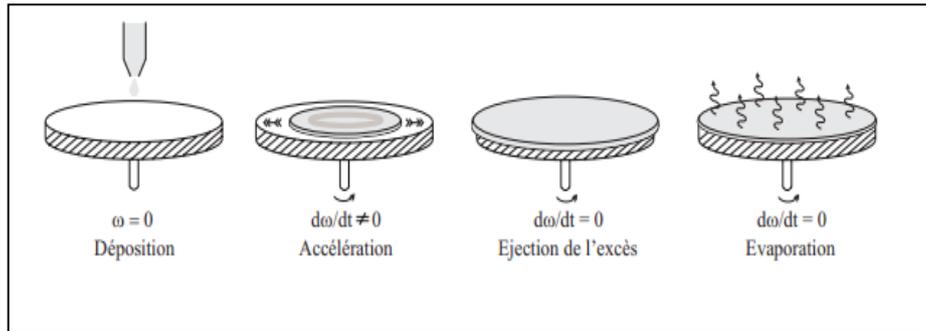
#### **I. 4. 2. 1. 4 Technique sol gel spin-coating (SGSC)**

La méthode sol-gel spin-coating ou centrifugation (figure I-17) est une procédure utilisée pour déposer des films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à verser la solution 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.

La préparation d'une couche mince passe donc par quatre étapes essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Ces quatre phases de dépôt d'un film mince sont schématisées sur la figure I-17.



**Figure I.17 :** Les 4 étapes de dépôt par la méthode SGSC [29].

Suite à l'étude des références bibliographiques, les avantages et les inconvénients de ce procédé sol gel sont présentés dans le tableau suivant :

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
- produire des films mince avec une excellente adhérence (entre le substrat et la couche) ;	- long temps de traitement ;
- peut produire un revêtement épais pour fournir une protection contre la corrosion ;	- utilisation de solutions organiques qui peuvent être toxiques ;
- Il utilise des températures relativement basses ;	- Le coût des matières premières (les produits chimiques) est élevé ;
- Méthode simple, économique et efficace ;	- Il y a souvent un grand retrait et des fissures de volume pendant le séchage (il faut éliminer les «organiques») ;
- Il peut élaborer des poudres très fines.	
- synthétise des produits de haute pureté.	

***Chapitre II :***  
***Elaboration des couches minces de CuO***

## **II. 1 Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de CuO pures et dopées par les atomes de Plomb. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode sol-gel. Alors que la technique de dépôt est le spin coating. Nous avons utilisé le verre ordinaire comme un substrat. Afin d'obtenir un maximum d'information sur nos échantillons plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Structuralement par DRX, Raman, FTIR et le MEB. Alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible. Le principe de fonctionnement de chaque technique sera évoqué et discuté dans ce deuxième chapitre.

## **II. 2 Elaboration des couches minces de CuO**

La synthèse d'un film mince est une étape très délicate. La méthode utilisée dans notre cas impose la préparation d'une solution par un précurseur, puis la déposer par une technique de spin coating sur un substrat de verre préalablement nettoyé. Enfin en traitant ces films thermiquement pour former le CuO.

### **II. 2. 1 Dépôt par la méthode sol-gel spin-coating (SGSC)**

La SGSC est une méthode d'élaboration des couches minces. Son nom est composé de trois termes :

- Sol : qui signifie la solution
- Gel : qui signifie la gélification
- Spin-coating qui est un nom anglais signifie le dépôt à la tournette.

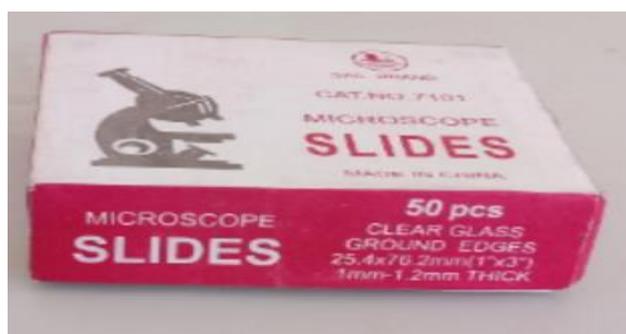
Dans cette méthode, on met des gouttes de la solution préparé sur le substrat et avec la grande vitesse de rotation, les gouttes vont s'étaler de façon uniforme sur toute la surface du substrat. Le dispositif utilisé dans notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire par notre encadrant (N. TOUKA) (Fig. II- 1). L'avantage major de cette technique c'est la possibilité d'obtenir des films d'épaisseur contrôlé par le nombre des couches déposés à chaque [fois après] séchage.



*Figure II.1 : Photographie du montage expérimental de la tournette réalisée au niveau de laboratoire*

## **II. 2. 2 Choix et nettoyage de substrat**

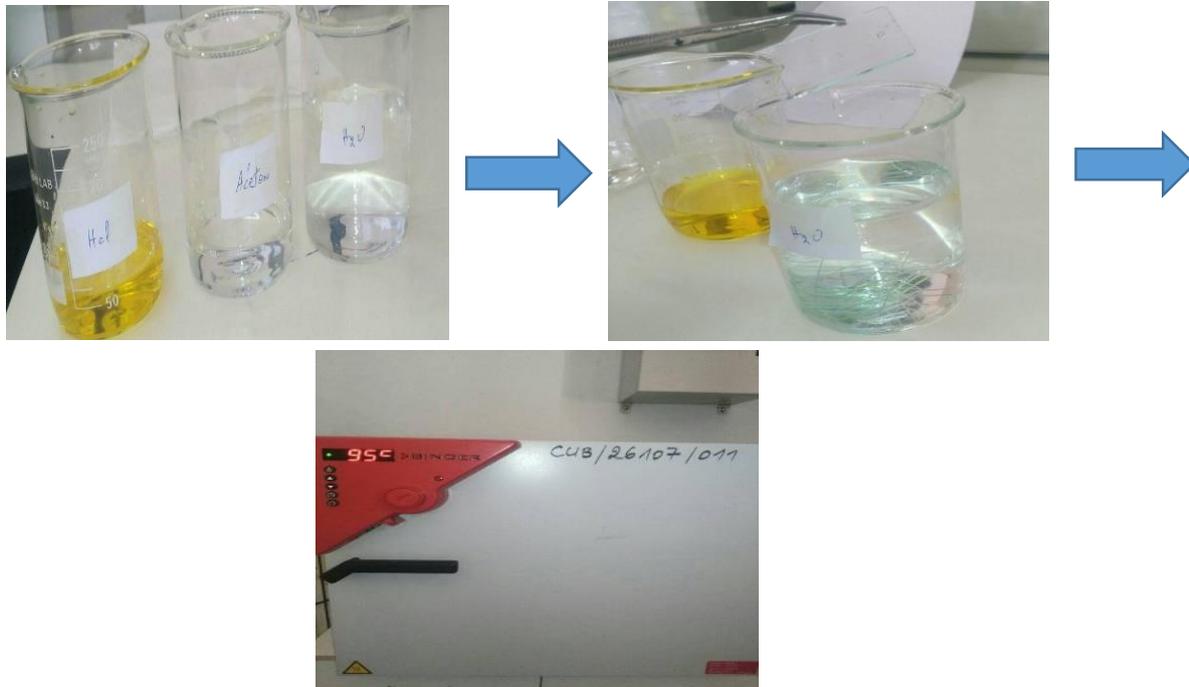
La sélection de la qualité du substrat est une étape très sensible, car elle fait partie des facteurs qui contribuent au succès du processus de dépôt. Une lame de verre (Glass solide Microscopique REF 217102), avec des dimensions (25,4 \* 76,2) mm<sup>3</sup>, a été utilisée dans ce travail (figure II.2). Le choix de ce type de substrats est dû à son faible coût, son caractère amorphe, son état de surface et sa grande transparence dans le domaine visible.



*Figure II. 2 : substrats en verre utilisés.*

Le nettoyage de ces substrats est une étape plus importante. La surface du substrat doit être soigneusement vérifiée après le nettoyage pour s'assurer qu'il n'y a pas de défauts ou de rayures, car ces derniers affectent négativement la qualité des couches préparées. Par la suite, les substrats sont soumis au protocole de nettoyage délicat, où ils sont nettoyés successivement par HCl, ensuite par l'acétone et en fin on les nettoie par l'eau distillée. L'étape suivante consiste à sécher les substrats à l'aide d'un appareil de séchage à et ne pas toucher directement

pour éviter toute contamination, les couches obtenues sont stockées à l'abri de la poussière. Toutes ces étapes sont illustrées dans la figure II.3 :



*Figure II.3 : Étapes de nettoyage du substrat.*

### **II. 2. 3 Choix de dopant**

Le choix du dopant est dicté par le type d'application recherchée. En général, le dopage a pour but d'améliorer les propriétés physiques de la matrice dopée. L'oxyde de cuivre a été dopé avec plusieurs dopants, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques et d'autre a pour but d'améliorer les propriétés magnétiques. Dans ce travail nous choisirons le plomb comme dopant, que nous avons trouvé disponible au niveau du laboratoire. Le procédé de dopage consiste à introduire un élément supplémentaire dans la couche pure de CuO avec une faible concentration visée à remplacer l'atome de cuivre par l'atome de plomb. L'importance de cette étude réside dans l'amélioration des propriétés structurales et optiques des films purs.

## **II. 2. 4 Procédé expérimental**

### **II. 2. 4. 1 Préparation de la solution de CuO pure et dopée Pb : CuO**

Nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces de CuO pures et dopées par les atomes de Plomb. Les couches minces de CuO purs et dopés sont déposées sur les substrats de verre, de bonne qualité en utilisant la méthode Sol-Gel Spin-Coating.

Les deux solutions non dopée et dopée par les atomes de Pb ont été préparées par la méthode sol-gel en utilisant les précurseurs du chlorure de cuivre (II) anhydre ( $\text{CuCl}_2$ ) (98 %, Biochem) et de l'acétate de plomb (II) anhydre [ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ ] (98 %, Sigma Aldrich) comme matières premières.

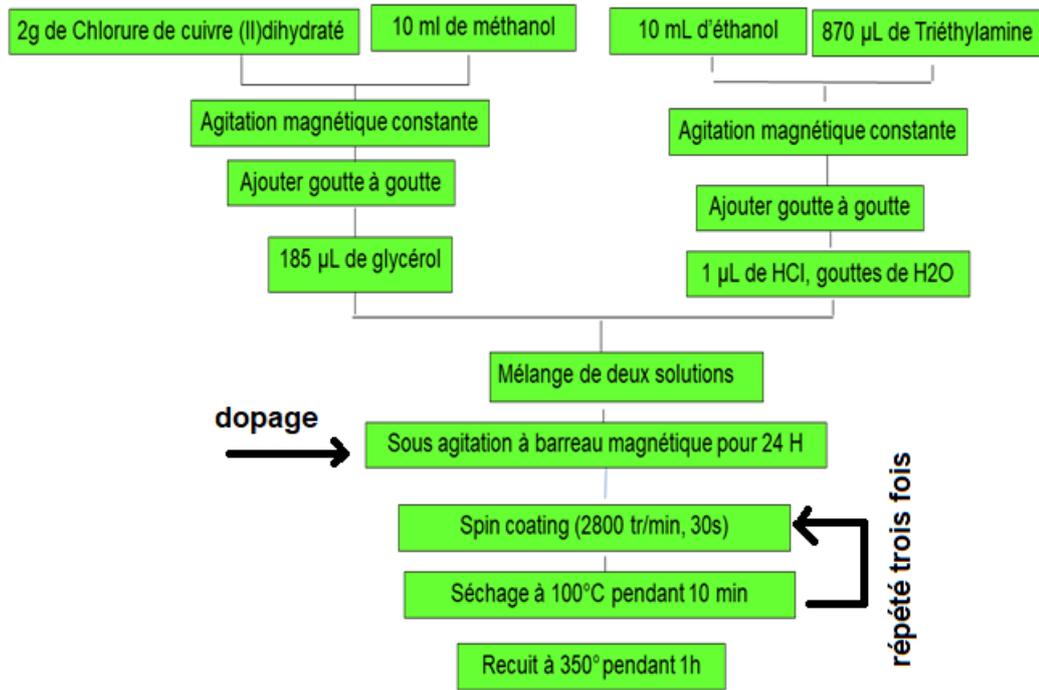
Pour la préparation de la solution non dopée, deux solutions primaires ont été préparées ; la première solution par la dissolution de 2g de chlorure de cuivre (II) anhydre dans 15 ml de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), sous agitation magnétique constante. Lorsqu'une solution transparente est obtenue, 185  $\mu\text{l}$  de glycérol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) y sont ajoutés. La seconde solution est obtenue par dissolution de 870  $\mu\text{l}$  de triméthylamine ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ) dans 15 ml de méthanol ; puis 1  $\mu\text{l}$  d'HCl est ajouté, suivi de quelques gouttes d'eau distillée. Le stockage du mélange des deux solutions précédentes pendant 24 heures à température ambiante donne une solution résultante complètement jaune-vert (fig. II.4).

La solution de dopage par les atomes de Pb a été préparée en dissolvant de l'acétate de plomb (II) anhydre dans une solution non dopée. Pour obtenir un taux de dopage massique de 5% et 7% en dissolvant successivement 0,2 g et 0,3 g dans 15 mL de la solution pure. La solution devient homogène après agitation à 60°C pendant 10 min.



**Figure II.4 :** Solution de CuO pure après 24 heures.

On peut résumer les étapes de préparation dans l'organigramme suivant :



#### **II. 2. 4. 2 Dépôt des couches minces de CuO purs et dopées avec les atomes de Pb**

Le dépôt des couches minces a été fait par spin coating. Comme la vitesse de rotation maximale du moteur utilisé est de 2800 tr/min. En effet, plusieurs essais de dépôts ont été effectués afin de déterminer les conditions optimales. Les meilleures conditions obtenues sont : - une vitesse de rotation de 2800 tr/min pour un temps de rotation de 30 s.

Une fois déposées, les couches sont séchées à 100°C pendant 10 min suivit d'un recuit à 350° pendant 1h. Ce processus de dépôt-traitement thermique a été répété trois fois sur un même échantillon afin d'augmenter l'épaisseur de la couche finale. Les étapes essentielles de dépôt sont illustrées sur les figures ci-dessous (fig. II.5) :



a. fixation de substrat sur le  
Support



b. déposer les gouttes de la  
solution sur le substrat



c. Mettre la couche dans le four



d. Sortir l'échantillon du four

*Figure II.5 : Les étapes de dépôt des couches minces du CuO.*

## **II. 3 Techniques de caractérisations**

Nous présenterons dans cette partie les principes de fonctionnement des techniques utilisées pour caractériser nos échantillons.

### **II. 3. 1 Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique non destructive forte pour caractériser les matériaux inorganiques cristallins tels que les métaux, les alliages, les céramiques (en poudres, monocristallines ou polycristallines). Elle fournit des informations sur la structure cristalline, la phase, l'orientation cristalline préférée. Elle donne aussi des

informations sur d'autres paramètres structurels, comme la taille des grains, la qualité de cristallinité, la déformation et les défauts cristallins[30][5][31].

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre est le suivant : un faisceau de Rayons X produits par le tube est envoyé sur l'échantillon dans lequel il est dévié par les atomes comme illustré sur la figure II.6. Ce faisceau diffracté interfère entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [32].

La loi de Bragg est décrite par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

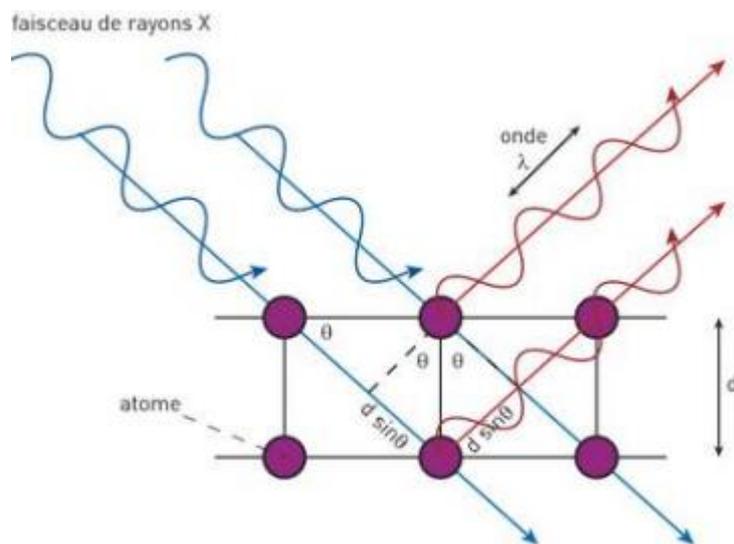
Où :

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire,

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure II.6 :** Principe de la diffraction des rayons X [5].

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'PERT Pro MPD PANALYTICAL (Fig. II. 7) qui se trouve au niveau de centre de recherche nucléaire d'Ain Wssara, La source des rayons X utilisée dans ce diffractomètre est un tube constitué d'une anode de cuivre refroidi par circulation d'eau, et d'un filament de tungstène, ce filament émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode, sous l'effet d'une haute tension. L'interaction entre les électrons et l'anode produit un spectre continu de rayons X et des raies caractéristiques du Cuivre. Ce faisceau incident de rayons X est ensuite filtré par un film en nickel qui ne laisse passer que deux raies prépondérantes du cuivre  $K\alpha_1$  (1,5406 Å) et  $K\alpha_2$  (1,5443 Å).



*Figure II. 7: Photographie du diffractomètre X'PERT Pro MPD PANALYTICAL*

### **II. 3. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive, utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux. Cette méthode de caractérisation nous permet de caractériser la surface et de connaître la composition chimique de matériau étudié. Donc le MEB est une technique d'imagerie utilisée pour déterminer la morphologie, la topologie de surface et la composition chimique [19].

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons par un canon à électrons, ensuite ce faisceau est focalisé par des lentilles électromagnétiques sur l'échantillon. L'interaction entre le matériau étudié et les électrons provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est effectué en chaque point de matériau étudié par un balayage du microscope. Les signaux collectés permettent la retraceur de l'imagerie de l'échantillon et de fournir une typographie de matériau étudié [17].

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JSM-7610 Plus de CRTSE d'Alger (Figure II. 8), de caractéristiques suivantes : il accepte des échantillons jusqu'à 200 mm de diamètre. Ainsi, il peut atteindre l'ultra haute résolution avec une large gamme de courant de faisceau (1pA à plus de 400 nA), couvrant tous types d'applications. Le JSM-7610F plus a un grandissement réel de  $\times 1.000.000$  avec une résolution de 0,8 nm et une stabilité incomparable, permettant l'observation de morphologies d'extrême surface [33].



*Figure II.8 : Photographie du microscope électronique à balayage de CRTSE.*

### **II. 3. 3 Spectrophotométrie UV-visible**

La spectroscopie UV-VIS est une technique d'analyse forte permettant d'accéder aux propriétés optiques du matériau étudié tel que la transmittance et l'absorbance [26].

Le mode de fonctionnement de cette technique est basé sur l'interaction de la lumière émise avec le matériau a étudié. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes,

ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm[34].

Nos échantillons ont été analysés par le spectrophotomètre UV-3101 PC type Shimadzu de l'unité de recherche de l'université de Constantine 1, dont sa photo est présentée sur la Figure II.9. Il dispose d'un monochromateur à double faisceaux et possède une énergie suffisante pour faire plusieurs types de mesures dans le domaine UV-visible et dans le proche infrarouge. Le spectrophotomètre UV-Visible est constitué de trois parties principales : la source du rayonnement, le porte échantillon et la référence. A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur rend le faisceau monochromatique. Le faisceau émergent du monochromateur est divisé en deux faisceaux. Un faisceau traverse le substrat de référence et un faisceau traverse l'échantillon. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur[35].

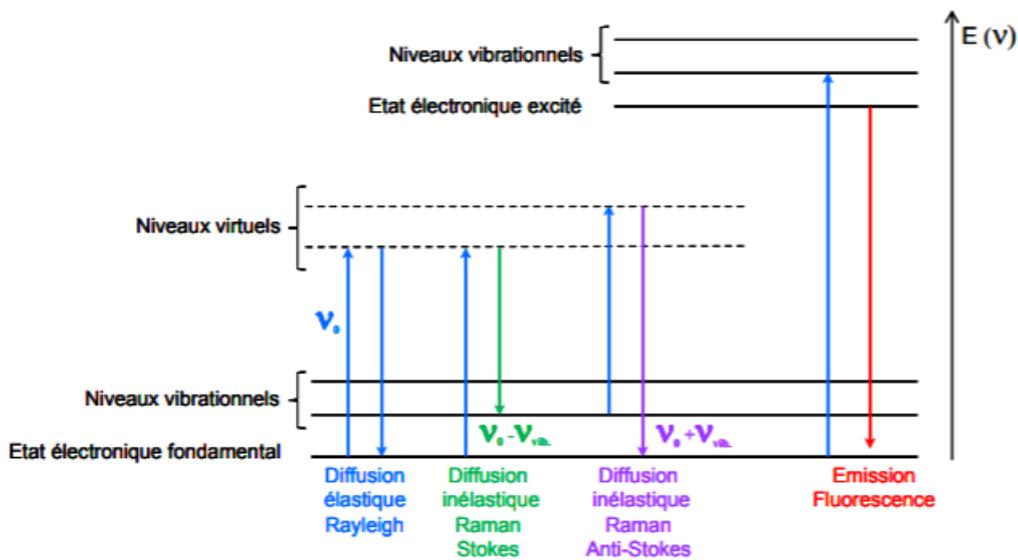


*Figure II.9: Photographie du Spectrophotomètre UV-Visible.*

### **II. 3. 4 Spectroscopie $\mu$ -Raman**

La technique de caractérisation spectroscopie  $\mu$ -Raman est une technique non destructive permet de connaître les états transitoires de vibrations et de rotations d'une molécule excitée par une source lumineuse monochromatique du type laser. Cette technique fournit aussi des caractérisations sur la composition chimique du matériau étudié. C'est une technique complémentaire à la Spectroscopie Infrarouge [36].

La spectroscopie  $\mu$ -Raman est fondée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si  $\nu$  (diff) <  $\nu_0$  on a une diffusion Raman Stokes, si  $\nu$  (diff) >  $\nu_0$  on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible[37]. La figure II.10 présente les différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.



**Figure II.10 :** Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman [37].

La spectroscopie Raman utilisé pour caractériser nos échantillons est un LabRAM HR Evolution (HORIBA – Jobin Yvon) de centre de recherche CDTA, dont une photo est montrée sur la figure II.11. L'analyse dispersive se fait par un réseau, des filtres « Edge » servent à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier récolte le signal. La longueur d'onde d'excitation utilisée est 632,8 nm de laser He-Ne.



*Figure II.11 : Photographie du Spectroscopie  $\mu$ -Raman.*

### **II. 3. 5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).**

La FT-IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à étudier. Ce matériau peut être à l'état solide, liquide ou gazeux. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le mode de fonctionnement du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations le long de l'axe de la liaison, et les déformations occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques[38].

La FT-IR utilisé dans ce travail est de type FT/IR-4200 (JASCO) du laboratoire de Chimie de l'Université de Bouira (Figure II.12).



*Figure II.12 : Photographie du Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).*

## **II. 4 Conclusion**

Nous avons présent dans ce chapitre les etapes d'élaboration de nos échantillons de CuO pure et dopés par les NP's de Pb. Les films ont été déposés sur les substrats de verre par la méthode sol gel spin coating. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Structuralement par DRX,  $\mu$ -Raman, FT-IR et le MEB. Alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible, nous avons aussi abordé le principe de fonctionnement de chaque technique de caractérisation.

***Chapitre III :***  
***Résultats expérimentaux et discussions***

### **III. 1 Introduction**

Après la synthèse des films minces de CuO purs et dopés avec les atomes de Pb par la méthode SGSC déposées sur les substrats de verre, nous présentons dans ce chapitre les résultats de leur caractérisations structurales et optiques.

### **III. 2 Analyse structurale**

Les propriétés structurales des films minces de composite Pb : CuO ont été étudiées pour deux valeurs de concentration en Pb 5 et 7 %. La figure III. 1 représente les diagrammes de DRX de CuO pure et dopé, et la figure montre aussi l'effet de dopage sur les propriétés structurales de CuO pure. Les pics identifiés qui ont été observés à  $2\theta = 31,82^\circ$ ,  $35,55^\circ$  et  $38,75^\circ$  ont été attribués aux plans cristallographiques (-110), (002) et (111) respectivement pour les films non dopés, tandis que dans les films Pb : CuO nous observons la disparition de pic situé à  $2\theta = 31,82^\circ$ , et on constate l'apparition d'un nouveau pic situé à  $2\theta = 49,0^\circ$  affecté au plan cristallographique (-202).

Les spectres XRD obtenus ont révélé que tous les échantillons appartiennent au groupe spatial C2/c de la structure CuO monoclinique avec des paramètres de réseau,  $a = 4,6853$ ,  $b = 3,4257$ ,  $c = 5,1303 \text{ \AA}$  et  $\beta = 99,5490^\circ$  selon la carte JCPDS No 00-045-0937 (figure III. 2).

Nous notons également que les intensités et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics changent avec le changement de concentration de dopage, ça peut s'expliquer par l'ion  $\text{Pb}^{+2}$  semble substituer  $\text{Cu}^{+2}$  dans la matrice CuO sans changer la structure monoclinique du film.

On note aussi sur les diagrammes de DRX que n'importe pic appartenant au Pb métallique et à ses formes d'oxydation est retrouvé dans les échantillons.

Il est connu que le rayon ionique du dopant  $\text{Pb}^{+2}$  ( $1,2 \text{ \AA}$ ) est supérieur à celui du  $\text{Cu}^{+2}$  ( $0,73 \text{ \AA}$ ), et la différence entre les rayons ioniques de l'hôte et de l'atome de dopant entraîne des modifications des paramètres de maille du système lorsque la concentration de dopant augmente.

Le décalage des pics observés dans les diagrammes de DRX vers les angles inférieurs est due au la présence d'ions Pb dans la matrice CuO[39].

On note aussi les plans (002) et (111) apparaissent dans les films Pb : CuO avec une forte augmentation d'intensité. Cette augmentation indique une amélioration de la cristallinité du film composite.

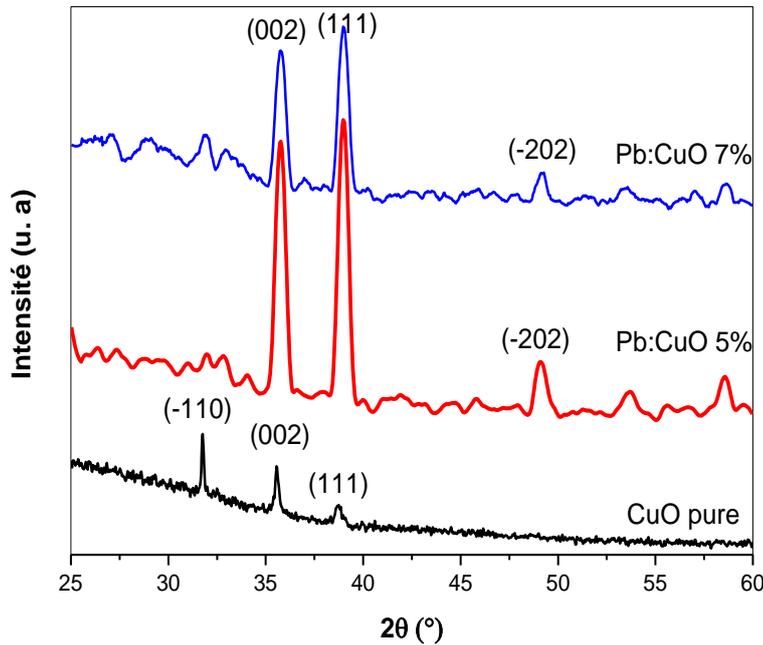


Figure III. 1 : Diagramme de DRX : CuO pure et Pb : CuO (5% et 7%).

Les paramètres structurales, tels que la taille des grains ( $D$ ), largeur à mi-hauteur (FWHM ( $\beta$ )), la déformation ( $\epsilon$ ), la distance interréticulaire ( $d$ ) et la densité de dislocation ( $\delta$ ) pour les films Pb: CuO ont été estimés à partir des diagrammes de XRD.

La valeur moyenne de la taille des grains a été estimée à partir des pics XRD, selon la formule de Debye Scherrer[40]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Où

$D$  : la taille des cristallites

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

$\theta$  : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

Les valeurs de déformation ont été calculées à partir de la relation suivante[41]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (2)$$

### Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Les valeurs de la distance interréticulaire ( $d$ ) pour tous les films ont été calculées à l'aide de l'équation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Où

$n$  est l'ordre de diffraction,

$\lambda$  est la longueur d'onde de rayons X et

$\theta$  est l'angle de diffraction des rayons X.

La densité de dislocation ( $\delta$ ), qui indique la densité de défauts dans les films de CuO, a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

Où

$D$  est la taille des cristallites.

Les paramètres du réseau ont été calculés en utilisant l'équation suivante pour la structure monoclinique de CuO :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{(\sin \beta)^2} \left[ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 (\sin \beta)^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad (5)$$

Où,

$d$  est la distance interréticulaire et

$h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller pour la réflexion de Bragg particulière.

Le plan (002) a été utilisé comme référence pour comparer les paramètres structuraux des films minces de CuO pure et dopés (tableau 1).

**Tableau 1 : Paramètres structurales pour CuO pure et Pb: CuO.**

Échantillons	2 $\theta$ (°)	$\beta$ (°) FWHM	D(nm)	d (Å)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm <sup>-2</sup> )	$\epsilon \times 10^{-3}$ (line <sup>-2</sup> .m <sup>-4</sup> )	Paramètres du réseau (Å)		
							a	b	c
Pure CuO	31.77	0.13744	62.82	2.8165	2.5340	2.1078	4.8540	3.3825	5.1283
	35.60	0.23714	36.78	2.5218	7.3922	3.2217			
	38.75	0.38305	22.98	2.3237	18.9365	4.7497			
Pb:CuO 5%	35.18	0.38445	22.70	2.5074	19.4065	5.1939	4.5979	3.4360	5.0958
	38.44	0.43184	20.40	2.3077	24.0292	5.3216			
	49.08	0.43271	21.10	1.8561	22.4613	4.1430			
Pb:CuO 7%	35.18	0.43075	20.26	2.5074	24.3624	5.8193	4.6370	3.4320	5.1006
	38.45	0.40437	21.79	2.3077	21.0613	4.9821			
	49.15	0.40698	22.44	1.8536	19.8588	3.8966			

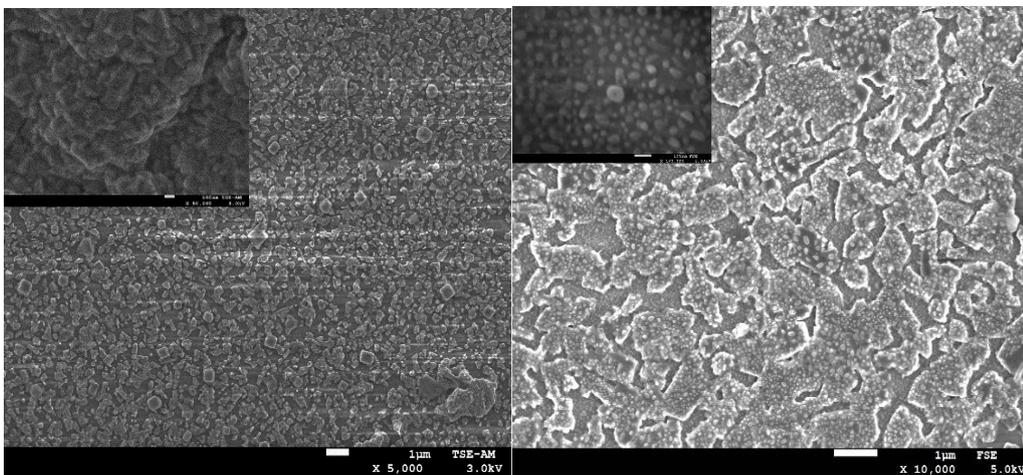
Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus peuvent être expliqués comme suit : La taille des cristallites diminuait et la FWHM augmentait avec l'augmentation de dopage en Pb. La densité de dislocation dans la structure cristalline a augmenté de  $7,3922 \times 10^{-4}$  à  $24,3624 \times 10^{-4}$  avec l'augmentation de la concentration de Pb. La distance interréticulaire (d) a légèrement diminué avec l'insertion des atomes de Pb et inchangé avec la variation de concentration de dopage, cette légère diminution peut être attribuée à la déformation des films de CuO dopés au Pb. Il y a aussi une augmentation de la déformation dans les films dopés. Par conséquent, on peut dire qu'une diminution de la taille des cristallites est liée à une augmentation de la déformation. Les valeurs estimées des paramètres de réseau sont illustrées dans le tableau 1, les valeurs calculées a, b et c sont en accord avec la carte JPCDS no. 00-045-0937.

<b>Name and formula</b>							
Reference code:	00-045-0937						
Mineral name:	Tenorite, syn						
Compound name:	Copper Oxide						
PDF index name:	Copper Oxide						
Empirical formula:	CuO						
Chemical formula:	CuO						
<b>Crystallographic parameters</b>							
Crystal system:	Monoclinic						
Space group:	C2/c						
Space group number:	15						
a (Å):	4.6853						
b (Å):	3.4257						
c (Å):	5.1303						
Alpha (°):	90.0000						
Beta (°):	99.5490						
Gamma (°):	90.0000						
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.51						
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.45						
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	81.20						
Z:	4.00						
RIR:	2.50						
<b>Peak list</b>							
No.	H	K	L	d [Å]	2θ [°]	I [%]	
1	-1	1	0	2.75300	32.497	8.0	
2	-1	1	1	2.52700	35.496	100.0	
3	0	0	2	2.52700	35.496	100.0	
4	1	1	1	2.32300	38.731	91.0	
5	2	0	0	2.31000	38.958	28.0	
6	-1	1	2	1.96140	46.249	2.0	
7	-2	0	2	1.86730	48.726	20.0	
8	1	1	2	1.77690	51.381	1.0	
9	0	2	0	1.71280	53.453	6.0	
10	2	0	2	1.58050	58.337	9.0	
11	-1	1	3	1.50580	61.535	15.0	
12	0	2	2	1.41840	65.787	8.0	
13	-3	1	1	1.40960	66.250	11.0	
14	1	1	3	1.37850	67.945	9.0	
15	-2	2	0	1.37590	68.091	11.0	
16	3	1	1	1.30380	72.429	5.0	
117	0	0	4	1.26490	75.032	5.0	
18	-2	2	2	1.26210	75.227	6.0	
19	-2	0	4	1.19610	80.183	2.0	
20	-3	1	3	1.16970	82.378	3.0	
21	2	2	2	1.16130	83.105	2.0	
22	4	0	0	1.15510	83.652	2.0	
23	-4	0	2	1.12350	86.569	1.0	
24	-1	3	1	1.09200	89.724	2.0	
25	1	3	1	1.07400	91.652	1.0	
26	2	0	4	1.03920	95.675	1.0	
27	0	2	4	1.01750	98.410	1.0	
28	3	1	3	1.00690	99.818	2.0	
29	-1	1	5	0.98160	103.393	2.0	
30	-2	2	4	0.98070	103.526	2.0	
31	-4	2	0	0.95770	107.090	1.0	
32	-1	3	3	0.94370	109.423	1.0	
33	-4	2	2	0.93940	110.168	2.0	
34	-4	0	4	0.93350	111.212	1.0	
35	1	1	5	0.92070	113.575	2.0	
36	-3	3	1	0.91860	113.976	2.0	
37	1	3	3	0.90990	115.682	1.0	
38	-5	1	1	0.90370	116.944	1.0	

Figure III.2 : Fiche JCPDS de CuO numéro 00-045-0937

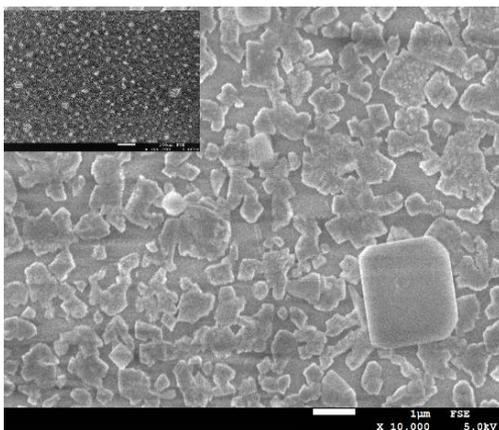
### ***Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions***

La figure III. 3 représente les morphologies de surface de nos échantillons CuO pure et Pb : CuO (5% et 7%) obtenues par dépôt successif de trois couches. De manière générale, on peut conclure que la morphologie des films est largement influencée par l'introduction du dopant, en particulier pour la taille des grains qui a diminué par rapport au film de CuO pure. Les films montrent la présence de grains (indiquant une nature polycristalline) et présentent une structure de surface relativement dense composée de cristallites ayant des formes sphériques et cubiques de différentes tailles, qui sont dispersées de manière cohérente sur le substrat de verre. Cependant, nous avons observé la présence d'îlots enveloppant des grains de taille nanométrique, ces îlots deviennent plus intenses dans le cas du taux de dopage de 7% ; par conséquent, les particules deviennent moins denses pour former des agglomérations de grains.



(a)

(b)



(c)

**Figure III. 3:** Images MEB de : (a) CuO pure, (b) CuO dopé Pb 5% et (c) CuO dopé Pb 7%.

### III. 3 Analyse par la spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est un outil important pour analyser la phase du matériau préparé. CuO a 12 branches de phonons car il y a quatre atomes dans la cellule primitive, trois modes acoustiques ( $A_u + 2B_u$ ), six modes actifs infrarouges ( $3A_u + 3B_u$ ) et trois modes actifs Raman ( $A_g + 2B_g$ ) [19]. Il est bien connu que les nanoparticules de CuO pures possèdent des bandes  $A_g$  à ( $296 \text{ cm}^{-1}$ ),  $B_g(1)$  à ( $346 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $B_g(2)$  à ( $631 \text{ cm}^{-1}$ )[42]. La figure III. 4 montre les spectres Raman à température ambiante de films minces CuO purs et de composites Pb : CuO. Le spectre Raman des couches minces de CuO montre des pics à  $294,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $342,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $637 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement à  $A_g$  et à deux  $B_g$ , les modes actifs de Raman. On peut voir que les spectres Raman des films Pb : CuO présentent des décalages et des élargissements dus à l'effet de confinement des phonons[43]. Ce comportement peut être attribué à la diminution de la taille des cristallites de Pb : CuO avec une augmentation de la concentration de Pb, cette remarque est en accord avec les résultats XRD.

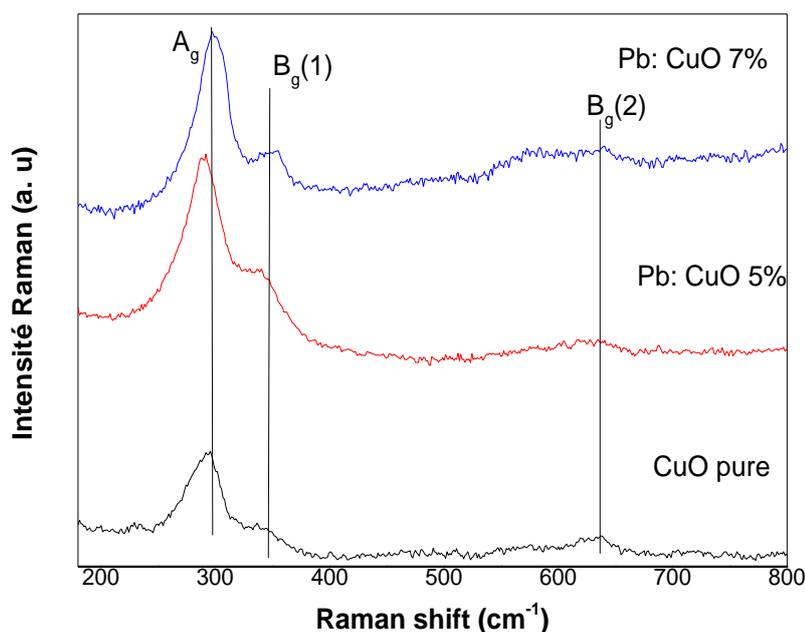
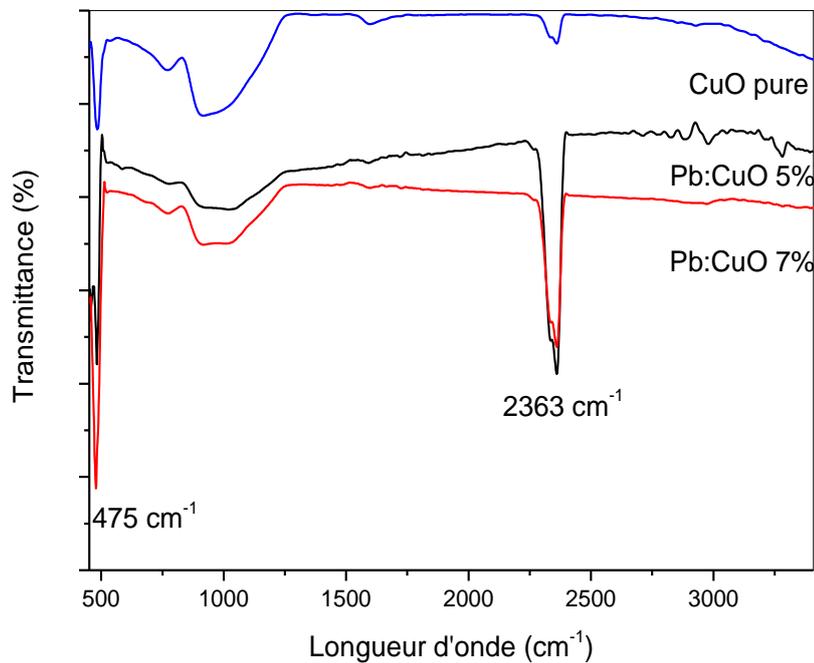


Figure III. 4: Spectres Raman des couches de CuO pures et Pb : CuO(5% et 7%).

### III. 4 Analyse par la spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR pour les couches minces de CuO pures et de composites Pb: CuO sont illustrés à la figure III. 5. Une large bande de transmittance de la liaison métal-oxygène a été trouvée autour de  $475 \text{ cm}^{-1}$ [44] qui a été attribuée à la vibration du bandes Cu(II)-O,

déterminant ainsi la présence de CuO dans le système. On note également la présence d'un pic autour de  $2363\text{ cm}^{-1}$  est due à la bande vibrationnelle O=C=O du CO<sub>2</sub>[45].



*Figure III. 5: Spectres FTIR de CuO pure et Pb:CuO(5% et 7%).*

### **III. 5 Analyse optique**

Les spectres d'absorption UV-Vis des échantillons sont illustrés à la figure III.6 . L'intensité d'absorption du film mince CuO:Pb est supérieure à celle du film mince de CuO pur dans la région visible. Cela signifie que les film dopé ont été améliorés, ce qui était dû à l'augmentation des sites de défauts.

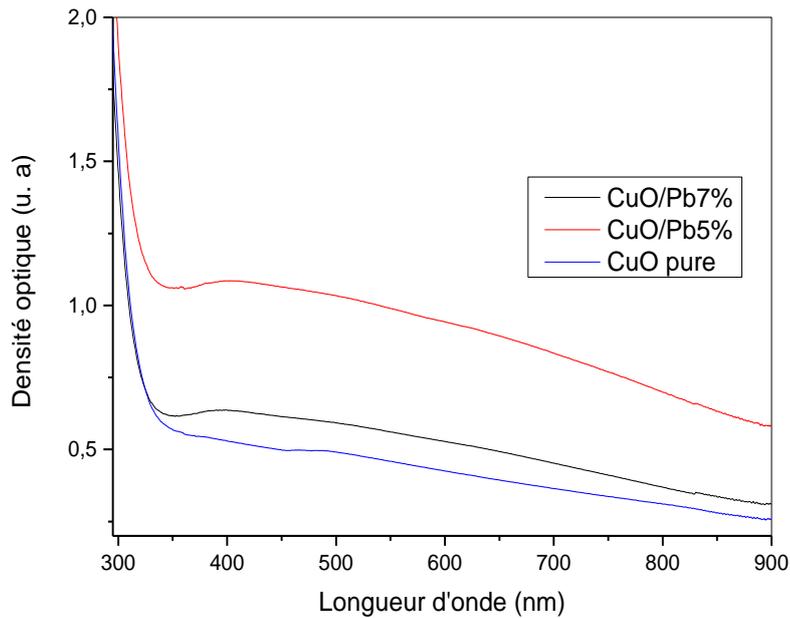


Figure III.6 : Spectres d'absorption optique pour les couches minces de CuO pure et Pb:CuO.

Pour déterminer la bande interdite énergétique  $E_g$  de nos échantillons, nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , en employant la formule de Tauc[46] :

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

où

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption optique,

$h\nu$  :est l'énergie photonique,

$E_g$  :est la bande interdite optique et

$C$  : est la constante pour une transition directe.

Les énergies de bande interdite des films ont été déterminées par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes vers l'axe de l'énergie  $(h\nu)$ , comme le montre la figure 7.

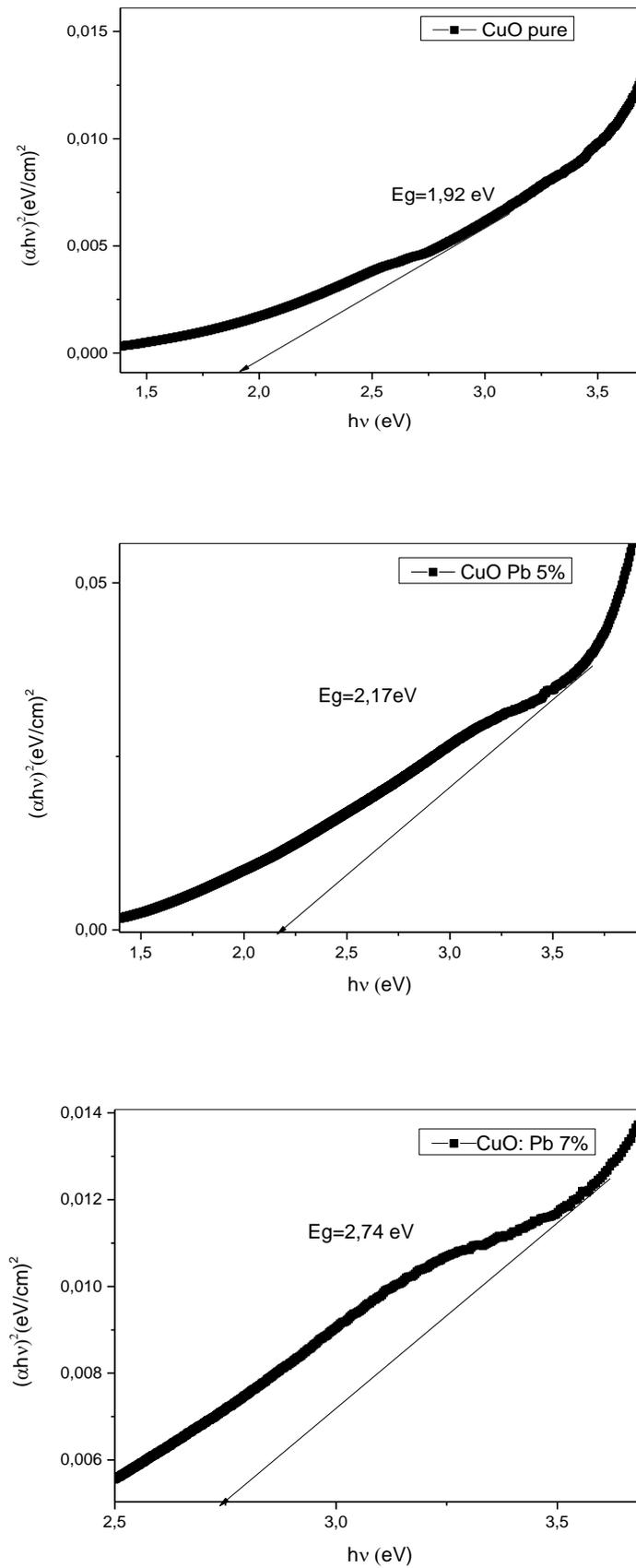


Figure III .7 : Bande interdite pour les couches minces de CuO non dopés et Pb:CuO.

A travers les spectres ci-dessus, les bandes interdite optique des films minces de CuO pures et de composites Pb: CuO (5% et 7%) respectivement ont été estimées à 1,92, 2,17 et 2,74 eV (Fig.7), et on constate que  $E_g$  augmente avec l'augmentation de concentration en Pb. Comme la taille des cristallites est réduite selon les résultats de la XRD, la bande interdite optique augmente avec la diminution de la taille des particules.

### **III. 6 Conclusion**

Nous avons pu élaborer des couches minces de CuO dopées par les atomes de Pb avec des taux de dopage de 5% et 7%. L'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques du CuO a été étudié. L'analyse structurale a révélé la nature polycristalline des films élaborés avec une structure monoclinique, la taille des cristallites a diminué de 36,78 nm à environ 21,5 nm. Les images MEB des films minces de CuO ont montré que la concentration de dopage Pb affecte la morphologie de surface. L'absorbance des films composites Pb : CuO est supérieure à celle des films non dopés. Les bandes interdites optiques des couches minces de CuO pure et dopés 5% et 7% ont été estimées à 1,92, 2,17 et 2,74 eV respectivement, et on a trouvé que  $E_g$  augmente avec l'augmentation de concentration de Pb. Ce décalage vers le bleu est dû au confinement quantique induit par la réduction de la taille des cristallites.

## *Conclusion Générale*

Dans le travail nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de CuO pures et dopées avec les atomes de Pb (à 5% et 7%) par voie sol-gel sur des substrats de verre par la technique spin-coating. Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés physique du CuO. Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX,  $\mu$ -Raman, FTIR et MEB, alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible.

La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation de couches de CuO de structure monoclinique et la tailles des cristallites sont nanométriques et diminuait avec l'augmentation de dopage en Pb. La densité de dislocation dans la structure cristalline a augmenté de  $7,3922 \times 10^{-4}$  à  $24,3624 \times 10^{-4}$  avec l'augmentation de la concentration de Pb. La distance interréticulaire (d) a légèrement diminué avec l'insertion des atomes de Pb et inchangé avec la variation de concentration de dopage, cette légère diminution attribuée à la déformation des films de CuO dopés. Il y a aussi une augmentation de la déformation dans les films dopés. Par conséquent, on peut dire qu'une diminution de la taille des cristallites est liée à une augmentation de la déformation. Les valeurs estimées des paramètres a, b et c sont en accord avec la carte JPCDS.

L'analyse par  $\mu$ -Raman a montré l'apparition des modes de vibration qui correspondent aux molécules de CuO. Des mesures de densités optiques réalisées par UV-Visible ont permis d'estimer le gap optique des couches, ce dernier est augmenté de 1.92 à 2.74 eV avec l'augmentation de la concentration de dopage. Par rapport à la valeur de gap optique pour le matériau massif qui est 1,3–2,1 eV, l'augmentation de la bande interdite (blueshift) est attribuée à l'effet de confinement quantique.

A partir de ces résultats, on conclut que dans ce travail, des couches minces d'oxyde de cuivre ont été synthétisées avec succès à différents taux de dopage avec les atomes de Pb, susceptible d'être utilisées dans plusieurs domaines d'optoélectroniques.

## Références bibliographiques

- [1] A. Moustaghfir, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat,” Université Blaise Pascal, Clermont-France, 2004.
- [2] I. Mecheter, “Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect, Mémoire de Master,” Mohamed Boudiaf University - M’sila, 2019.
- [3] S. Karthibk Kumar et la, “Sciverse Science Direct Solarenergy,” vol. 94, pp. 299–304, 2013.
- [4] E. M. Alkoy et la, “The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets,” vol. 79, pp. 221–230, 2005.
- [5] M. Abdelhafid, “Etude des couches minces d’Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, thèse de doctorat,” Université Freres Mentouri-Constantine, 2015.
- [6] H. SLIMI, “Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, thèse de doctorat,” Université du Littoral Côte d’Opale, 2019.
- [7] B. Salah, “Élaboration Et Caractérisation D’Un Dépôt De Couches Minces D’Oxyde De Zinc Par Spray Pyrolyse. Mémoire de magister,” Université de Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [8] N. Bouhssira, “Elaboration et Caractérisations des Couches Minces d’Oxyde de Zinc par Evaporation, Mémoire de magister,” Université Mentouri-Constantine, 2005.
- [9] “W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).”
- [10] D. Ouarda, “Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, mémoire de magister,” UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2011.
- [11] “[www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).”
- [12] A. S. Grove, “*Physics and Technology of Semiconductor Devices*” Wiley, New york (1967). .
- [13] A. BEJAOU, “Capteurs à base des couches minces d’oxyde de cuivre (II) (CuO):

## Références bibliographiques

Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, thèse de doctorat,” l’Université Aix Marseille et de l’Université de Carthage Spécialité, 2013.

[14] “<http://www.icdd.com/>.” .

[15] A. BEJAOUI, “Capteurs à base des couches minces d’oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, thèse de doctorat,” l’Université Aix Marseille et de l’Université de Carthage, 2013.

[16] H. OUALI, “Simulations numériques ab initio de l’adsorption de l’ozone O<sub>3</sub> par des couches d’oxydes de cuivre Cu<sub>x</sub>O pour une application capteurs de, thèse de doctorat,” Université d’Aix-Marseille, 2015.

[17] H. Labidi, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques Dédicace. Thèse de doctorat,” Université Lari Ben M’hidi -Oum El Bouaghi, 2016.

[18] N. Dufour, “Conception et réalisation d’un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l’air habitacle, thèse de doctorat,” Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2013.

[19] B. Khireddine, “Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>, mémoire de magister,” UNIVERSITE D’ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE (Mohamed Boudiaf, 2015.

[20] T. Prieur, “Sélection d’un précurseur pour l’élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l’intégration 3D, thèse de doctorat,” Université de Grenoble, 2012.

[21] M. MOKHTARI, “Produits de pulvérisation cathodique magnétron d’alliages légers à base d’aluminium -Caractérisations microstructurales et physico-chimiques-, thèse de doctorat,” Eniversité Badji Mokhtar-Annaba, 2015.

[22] F. HADDA, “Etude de l’influence de l’orientation du silicium et des recuits thermiques sur la formation de Siliciures de nickel, mémoire de magister,” UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.

[23] L. CHIBANE-BOUDJELLAL, “Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d’application photovoltaïque, thèse de doctorat,” Université Mouloud Mammeri TIZI-OUZOU, 2017.

[24] V. SANTUCCI, “Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD

## Références bibliographiques

et photo-CVD pour des applications optiques originales, thèse doctorat,” UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2009.

[25] “<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/laser-chemical-vapour-deposition>,2021.” .

[26] K. Kamli, “Elaboration et caractérisations physico- chimique des couches minces de sulfure d’étain par spray ultrasonique : Effet des sources d’étain. Mémoire de Magister,” Université Mohamed Khider-Biskra Faculté, 2013.

[27] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, “Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating,” *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, 2017, doi: 10.5772/65702.

[28] Guozhao Ji and Ming Zhao, *Membrane Separation Technology in Carbon Capture*. 2017.

[29] F. Choueikani, “Étude Des Potentialités De Couches Minces Sol-Gel Dopées Par Des Nanoparticules Magnétiques Pour La Réalisation De Composants Magnéto-Optiques Intégrés, thèse de doctorat,” UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE, 2008.

[30] K. Chahra, “Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel, Mémoire de master,” Université Mohamed Boudiaf - M’sila, 2019.

[31] F. Kermiche, “Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Thèse de Doctorat,” Université Frères Mentouri Constantine, 2015.

[32] “Fiche Diffraction rayons X | Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux.” <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x> (accessed Jul. 12, 2021).

[33] “Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus – CRTSE.” .

[34] H. Benelmadjat, “Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ouamorphes pures et dopés, thèse de doctorat,” Université Mentouri-Constantine, 2011.

[35] A. MHIRI, “Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques  $R_2SnBr_6$  avec  $R=N(CH_3)_4$  et  $R=N(CH_3-CH_2)_4$ , thèse de doctorat,” Université de Sfax (Tunisie), 2020.

[36] “[https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_Raman](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman).” .

## Références bibliographiques

- [37] C. DAHER, “Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d’objets du patrimoine : méthodologies et applications , thèse de doctorat,” Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [38] M. Gueye, “Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), thèse de doctorat,” L’Université de Lorraine, 2016.
- [39] L.V. Devi et al, “Effect of La doping on the lattice defects and photoluminescence properties of CuO,” *J. Alloys Compd.*, vol. 709, pp. 496–504, 2017.
- [40] H .Benelmadjat et al, “Study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 32, pp. 764–767, 2010.
- [41] S. Baturaya et al, “Ocak, n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 477, pp. 91–95, 2017.
- [42] N. Touka et al, “Effect of annealing temperature on structural and optical properties of copper oxide thin films deposited by sol-gel spin coating method,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 698–701, 2019.
- [43] J. F. Xu et al, “Raman spectra of CuO nanocrystals,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, pp. 413–415, 1999.
- [44] Y. Chang, “Fourier transform infrared (FTIR) analysis of copper oxide thin films prepared by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD),” *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 293, pp. 443–448, 1992.
- [45] John. D. Rodney et al, “Photo-Fenton degradation of nano-structured La doped CuO nanoparticles synthesized by combustion technique,” *Optik (Stuttg)*., vol. 161, pp. 204–216, 2018.
- [46] J. Tauc, “Amorphous & Liquid Semi-conductors Plenum Press,” New York, NY, 1974.

### **Résumé**

Des couches minces de CuO et de Pb : CuO ont été déposées par la technique sol-gel spin coating. Le plomb à deux concentrations différentes (5 et 7%) a été introduit dans la matrice de CuO en 3 couches. La caractérisation structurale par XRD révèle que les films préparés étaient en phase ténorite et ont un niveau élevé de pureté et de cristallinité. La taille des cristallites des films a été affectée par la concentration de Pb et s'est avérée diminuer avec l'augmentation de la concentration en Pb. Les mesures Raman et FTIR des films CuO pur et Pb : CuO ont confirmé la formation d'oxyde de cuivre en phase ténorite. Les études de MEB ont révélé la surface nano-texturée des films et que le dopage affecte la surface. Une relation claire entre l'élargissement de la bande interdite optique avec l'augmentation de la concentration de dopage Pb a été observée.

Mots clés : Couches minces, CuO, atome de Pb, Les propriétés structurales et morphologiques

## ملخص

تم ترسيب الأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس وأكسيد النحاس المطعم بذرات الرصاص بواسطة تقنية طلاء محلول-جال وتمت عملية الترسيب بواسطة الآلة الدوارة. تم إدخال ذرات الرصاص بتركيزين مختلفين (5 و 7%) في ثلاث طبقات. يكشف التوصيف الهيكلي بواسطة أشعة اكس أن الأفلام المحضرة كانت في طور تينوريت ولها مستوى عالٍ من النقاء والتبلور. تأثر الحجم البلوري لأغشية أكسيد النحاس بتركيز الرصاص ووجد أنه يتناقص مع زيادة محتوى الرصاص. أكدت قياسات مطيافية رامان ومحول فوري للأشعة تحت الحمراء ان الأفلام النقية والمطعمة ذات بنية أكسيد النحاس طور تينوريت. كشفت دراسات الماسح الضوئي الإلكتروني عن السطح النانوي للأفلام وتأثر السطح بتغير تركيز الرصاص. لوحظ وجود علاقة واضحة بين اتساع فجوة النطاق الضوئي مع زيادة تركيز المنشطات بالرصاص.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، أكسيد النحاس، ذرات الرصاص، الخصائص الهيكلية والمرفولوجية والبصري

## **Abstract**

CuO and Pb: CuO thin films have been deposited by the sol-gel and spin coating technique. Lead at two different concentrations was introduced into 3-layered. The structural characterization by XRD reveals that the prepared films were tenorite phase and have a high level of purity and crystallinity. The crystallite size of the CuO films was affected by Pb concentration and was found to be decreased with the increase of Pb content. Raman and FTIR measurements of CuO pure and Pb: CuO films confirmed the structure of CuO. SEM studies revealed the cubic and spherical nano-textured surface as the Pb concentration changed. A clear correlation between the broadening of the optical band gap with increasing Pb doping concentration was observed.

Keywords: thin films, CuO, atoms of Pb, structural, morphological and optical properties.







