

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Ferhat Abbas- Sétif 1**

Institut : Optique et Mécanique de Précision

Département : Optique et mécanique de précision

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Optique et Mécanique de Précision

Spécialité : Optique et Photonique appliquée

Mémoire de master

Etude des propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre

Étudié par : Hammaci Cylia

Dirigé Par : Dr.Lameche Nor El Houda

Devant le jury :

(Président) :Pr. Bouafia. M

(Examineur) :Pr. Belkhir.A

(Encadreur) : Dr.Lameche.N

Soutenu le : 28/06/2022

Remerciements

*Je remercie **Allah** qui a éclairé notre chemin et qui nous a donné la santé et le courage pour réaliser ce travail*

*Je tiens tout d'abord à remercier madame **HAMICI MELIA**, professeur à l'Université de Sétif, responsable du laboratoire dépôt des couches minces faculté des sciences, qui m'a donné l'opportunité de réaliser mon travail au sein du laboratoire et qui ne m'a pas lésiné le long de ce travail avec ces conseils et ces remarques.*

*Mes remerciements vont également à ma promotrice **Dr. LAMECHE NOR EL HOUDA** pour sa disponibilité durant la période de la préparation de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également aux membres de jury, le professeur **BOUAFIA. M** et **BELKHIR. A**, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre étude en acceptant d'examiner et évaluer le travail pour l'enrichir.*

*Je remercie l'opérateur **DJERMANE ALI** à l'Université Larbi Ben Mhidi d'OUM EL BOUAGHI pour sa gentillesse et son aide pour me faciliter à faire des mesures de diffractions des rayons X (DRX).*

Enfin, Merci à tous les enseignants de l'institut d'Optique et Mécanique de Précision avec lesquels on a eu le plaisir de côtoyer durant tout notre cycle universitaire et ma meilleure amie Hamdi Nor El Houda qui été toujours à mes cotes.

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

*Je tiens à dédier ce modeste travail à la mémoire de mon très cher beau-père **Merad Mustapha**, qui nous a quittés il y a quelques mois « qu'Allah l'accueille dans son vaste paradis ».*

*A mes très chères parents **Hammaci Mouloud** et **Ould Saada Tassadit** qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont donné la chance d'être ici et se sont sacrifiés pour m'offrir un climat de travail agréable.*

*A mon cher mari **Merad Ramdane**.*

A mes chers frères et sœurs.

A ma belle-sœur et beaux-frères.

*A Toute la famille **Hammaci** et ma belle-famille **Merad**.
À tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation
de ce mémoire.*

A Moi-même.

Remercîment

Dédicaces

Introduction générale 1

Chapitre I : généralités sur les oxydes de cuivre et leurs applications

I.1. Introduction 3

I.2. Les oxydes de cuivre 3

I.3. L'élément de cuivre 3

I.4. L'oxyde de cuivre (I) Cu_2O 4

I.5. La structure cristallographique de Cu_2O 4

I.6 Propriétés physiques 5

I.7 Propriétés électriques 6

I.8 Propriétés optiques 6

I.9 Applications d'oxyde cuivreux 6

I.9.1 Cellule photovoltaïque Cu_2O 7

I.9.2. capteur biologique..... 8

I.9.3. Applications électrochimiques 8

I.9.4 Capteur à gaz..... 8

I.9.5 Applications photo-catalytiques..... 8

I.10 Oxyde cuivrique CuO 9

I.11 Propriétés cristallographiques d'oxyde cuivrique (CuO) 9

I.12 Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO) 10

I.13 Propriétés électroniques 11

I.14 Propriétés optiques 11

I.15 Applications du CuO 12

I.15.1 Cellule photovoltaïque 12

I.15.2 Capteur à gaz..... 13

I.15.3 Capteur biologique..... 14

I.16. Dopage du semi-conducteur 14

Chapitre II : Les couches minces et techniques de caractérisation

II.1 Introduction 16

II.2 Définition d'une couche mince 16

II.3 Structures des couches minces 16

II.4 Intérêt des couches minces 17

II.5 Bref historique sur l'application des couches minces 17

II.6 Application des couches minces	18
II.6.1 Optiq	18
II.7 Méthodes de dépôt de couches minces	18
II.8 Le procédé solution-gélification (sol-gel)	21
II.8.1 Principe de la technique sol-gel	21
II.8.2 Les avantages du procédé Sol-Gel	24
II.8.3 Les limites du procédé sol gel	24
II.9 Le procédé Dip-Coater	25
II.10 Techniques de Caractérisation	25
II.11 Caractérisation structurale	25
II.11.1 La diffraction des rayons X (DRX)	26
II.11.2 Le principe de fonctionnement	27
II.12 La microscopie électronique à balayage (MEB)	28
II.12.1 Le principe de fonctionnement	28
II.13 La caractérisation optique	29
II.13.1 La Spectroscopie UV-Visible	30

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

III.1. Préface	32
III.2. Préparation et nettoyage des substrats	32
III.3. Procédure chimique d'élaboration de couches minces	33
III.4. Préparation des solution	36
III.5. Dépôt des couches minces	37
III.6. Caractérisation structurale	38
III.6.1. CuO pur	38
III.6.2. CuO dopé	40
III.6.3. Détermination de la taille des grains	41
III.6.4. Détermination des distances inter-réticulaires et paramètres de maille	42
III.6.5. Caractérisation optique	43
III.7. UV- Visible	44
III.7.1. Coefficient d'absorption	47
III.8. Caractérisation morphologique	48
Conclusion générale	51
Bibliographiques	52
Résumé	

Liste des figures

Chapitre I: généralités sur les oxydes de cuivre et leurs applications

Figure I.1 :différence structurale cristallographiques du cuo et Cu₂O 3

Figure I.2 : les poudres des deux éléments d'oxyde de cuivre pure 4

Figure I.3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu₂O) 5

Figure I.4 : Structure d'une cellule solaire Au/Cu₂O/ZnO/ITO. 7

Figure I.5 : Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) Homojonction. 8

Figure I.6 : Structure cristalline de CuO. 10

Figure I.7: Les bandes d'oxydes métalliques. 11

Figure I.8 : Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO). .. 12

Figure I.9: représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p. 15

Chapitre II : Les couches minces et techniques de caractérisation

Figure II.1 : Structure des couches minces : a) théorique b) réelle. 16

Figure II.2 : Principales méthodes de dépôt de couches minces 19

Figure II.3 : Exemples du procédé PVD. 20

Figure II.4 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD. 20

Figure II.5: l'état du Sol. 21

Figure II.6 : l'état du Gel. 22

Figure II.7 : le four tubulaire 21100. 23

Figure II.8 : four a moufle Nabertherm. 23

Figure II.9 : Schéma représentant le principe de préparation de film mince.a) centrifugation (ou "spin coating") .b) trempage (ou "dip-coating"). 24

Figure II.10 : Dip-coater type PLT-MM02.25

Figure 2.11 : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructrices26

Figure 2.12 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. 27

Figure II.13: DRX de type EQUINOX 100 28

Figure II.14: Schémas de principe du Microscope électronique à balayage. 29

Figure II.15 : microscope électronique à balayage JSMè7001F. 29

Figure II.16 : Présentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. 30

Figure II.17 : le spectromètre UV-visible (Shimadzu 1800) Univ-Setif 1 département électronique. 31

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Figure III.1: les produits utilisés pour le nettoyage du substrat..... 33

Figure III.2: nettoyage des substrats dans le bain ultrason 33

Figure III.3. Bêchers utilisés dans la préparation. 34

Figure III.4 : a) une éprouvette graduée et b) une spatule. 34

Figure III.5.une balance électronique 35

Figure III.6 : un agitateur magnétique 35

Figure III.7 : plaque chauffante pour séchage. 36

Figure III.8. a) Acétate de cuivre, b) Solution préparée. 37

Figure III.9. Solution prête à utiliser 38

Figure III.10. Dip-coater pour le dépôt des couches minces. 39

Figure III.11. Spectres DRX du CuO dopé à 4%, 8%, 12% de Zn 40

Figure III.12. Spectres de transmittance des échantillons obtenue selon Sol-1 et Sol-2 .. 44

Figure III.13. Spectres de transmittance du CuO pur (Sol-1) et ceux dopés à 4%,8%, et 12% de Zn. 45

Figure III.14. Gap optique des échantillons purs. 46

Figure III.15. Gaps optiques des échantillons dopés 4%,8%, et 12%. 47

Figure III.16. Coefficients d'absorption des échantillons purs. 48

Figure III.17. Images MEB du CuO pur préparé selon Sol 1 et b Sol-2 49

Figure III.18. Les images MEB des échantillons dopés a) 4%, b) 8% et c) 12%. 49

Liste des tableaux

Chapitre I : généralités sur les oxydes de cuivre et leurs applications

Tableau I.1 : paramètre cristallographiques d'oxyde de cuivre. 5
Tableau I.2 Propriétés physiques de Cu₂O 6
Tableau I.4 : propriétés physiques de CuO 10

Chapitre III: Résultats expérimentaux et discussions

Tableau III.1. Les étapes de nettoyage des substrats. 33
Tableau III.2. Etapes principales d'élaboration des couches minces de l'oxyde de cuivre 36
Tableau III.3. Tailles des grains des échantillons purs. 42
Tableau III.4 : Tailles des grains des échantillons purs. 42
Tableau III .5. Paramètres de maille pour les échantillons purs. 43
Tableau III.6. Paramètres de maille pour les échantillons dopés. 43
Tableau III.7 : Évolution des paramètres optiques de CuO en fonction des différents pourcentages de dopage. 47

Introduction Générale

Ces dernières années, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications différentes telles que les cellules photovoltaïques, les capteurs à gaz, anticorrosion, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie, capteur biologique, pile à combustible, etc.

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre avec ces deux formes stables à savoir: la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO), ont suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés uniques. Ces oxydes présentent des caractéristiques uniques telles que la non toxicité, l'abondance sur terre, faible coût, grande stabilité, disponibilité et son absorption optique importante dans le domaine du visible et de l'ultraviolet. De nos jours, plusieurs techniques de dépôt des couches minces sont développées [3] qui peuvent être divisées en deux groupes, techniques physiques ou chimique on peut citer : les procédés chimiques comme (CVD : Chemical Vapor Deposition) et les procédés physiques comme (PVD :(Physical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et très cher, ce qui nous a poussé à aborder une technique plus simple et moins couteuse. Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire « dosage analyse et caractérisation en haute résolution, DAC -HR, de la faculté des sciences de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1.

Ce travail est organisé de la façon suivante:

Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle on présente des généralités sur les deux types d'oxyde de cuivre, suivi de quelques de ses propriétés ainsi que leurs principaux domaines d'applications. Enfin un aperçu sur le dopage des semi-conducteurs en général et le choix du dopage d'oxyde de cuivre par le zinc en particulier. Le deuxième chapitre trois parties principales ont été développées : la première ; des généralisées sur les couches minces (définition, structure, intérêt, historique et enfin quelques applications essentielles de ces dernières).la deuxième partie un aperçu sur les méthodes de dépôts avec l'explication du procédé d'élaboration adoptée le Sol-Gel (principe, avantages et limites). A la fin on a défini les moyens de caractérisation comme la DRX pour l'étude structural, le Microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique et enfin la spectroscopie UV-Visible pour l'étude optiques.

Le troisième chapitre de ce mémoire présente la discussion des résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre obtenu. Le manuscrit est couronné par une conclusion générale qui résume le travail.