



**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Kasdi Merbbah – Ouargla**

**Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables, des Sciences de la Terre et de**

**l'Univers**

**Département des énergies renouvelables**

**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Filière : Génie mécanique**

**Spécialité : Energies renouvelables en mécanique**

## **Thème**

**Elaboration et caractérisation des couches minces pour les applications photovoltaïques**

**Présenté par :**

**Afaf MERIEM**

**Devant le jury 13/06/2023 :**

AB. HADJADJ	MAB	Président	UKM Ouargla
AL.MAMANOU	MCB	Examineur	UKM Ouargla
O.BENTOUILA	MCA	Examineur	UKM Ouargla
A.TAABOUCHE	MCA	Encadreur	UFM Constantine
B.GHARBI	MCB	Co-encadreur	UKM Ouargla

**Année universitaire 2022 / 2023**

# Dédicace

Je dédie ce travail à ma mère, ma source de force inépuisable, qui a été mon plus grand soutien tout au long de ce parcours. Un immense merci à mon père pour sa confiance indéfectible et son amour profond. Je suis également reconnaissante envers ma sœur et mon frère pour leur encouragement constant et leur confiance sans faille, qui ont été les fondements de ma réussite. Je tiens à exprimer une reconnaissance infinie à mes amis pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements constants et leurs précieux conseils.

# Remerciement

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS) du département de physique de l'Université Kasdi Merbah Ouargla.

Tout d'abord, j'exprime ma gratitude profonde et mes sincères remerciements à Allah le Tout-Puissant, qui m'a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés rencontrées tout au long de mes études.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur, le Dr. TAABOUCH Adel, dont l'expertise dans le domaine a été une source d'inspiration constante et qui m'a motivé à poursuivre une carrière dans ce domaine passionnant.

J'aimerais également exprimer mes plus sincères remerciements au Dr. GHARBI Ibrahim, au Dr. BRELLA Marwa et au Dr. BESRA Safa. Leur aide, leur patience et leur dévouement ont été d'une valeur inestimable.

Je tiens également à remercier chaleureusement le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), en particulier le Dr. BOUCHEHAM Abdelghani, le Dr. CHRAGA Houssin et le Dr. Chahrazad, pour leur contribution précieuse.

Je suis profondément reconnaissante envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire. Leur soutien et leur collaboration ont été essentiels pour la réussite de ce travail de recherche.

Dr. HAGJADJ président de jury, Dr. BENTOUILA et Dr. MAMANOU, Je tiens à vous exprimer ma plus profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance et d'avoir consacré votre temps et vos compétences à évaluer mon travail de recherche. Votre rôle en tant que membres du jury a été essentiel pour mon parcours académique, et votre expertise et vos commentaires constructifs ont grandement contribué à l'enrichissement de mon travail. Je suis reconnaissante de la manière dont vous avez examiné et évalué mes idées, ma méthodologie, mes résultats et mes conclusions.

# Sommaire

Dédicace .....	II
Remerciement.....	III
Liste des figures .....	IV
Liste des tableaux .....	V
Liste des symboles et des unités.....	VI
Introduction générale.....	VII
Introduction .....	1
I .1.1. Jonction p-n .....	2
I .2. Générations des cellules solaires .....	3
I .2.1. Cellule solaire de première génération.....	3
I .2.2. Cellules solaires de deuxième génération .....	3
I .2.3. Cellules solaires de troisième génération .....	3
I .2. Définition d'une couche mince .....	4
I .2.1 Mécanisme de formation d'une couche mince .....	4
I .2.2 Etapes de formation d'une couche mince .....	5
I .1.3. Applications des couches minces .....	5
I .3. Historique des oxydes transparents conducteurs.....	6
I .3.1. Définition des oxydes transparents et conducteurs .....	7
I .3.2. Dopage de type N et de type P .....	8
I .3.3. Propriétés des oxydes transparents et conducteurs .....	8
I .3.3.1. Propriétés optiques.....	8
I.3.3.2. Propriétés électriques.....	9
I.3.4. Applications des oxydes transparents conducteurs .....	9
I .3.4.1 Cellule photovoltaïque.....	9
I .3.4.2. Systèmes optoélectroniques.....	10
I .3.4.3. Capteurs à gaz.....	10
I .4. Oxyde de zinc .....	10
I .4.1. Le choix du ZnO .....	11
I .4.2. Propriétés générales de ZnO .....	11
I .4.2.1 Propriétés structurales.....	12
I .4.3. Applications de l'oxyde de Zinc[67-69] .....	16
I .5. Oxyde de cuivre .....	17

I .5.1. L'oxyde de cuivre (La cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$ ) .....	17
I .5.1.1. Structure cristallographique .....	17
I .5.1.2. Propriétés électriques .....	19
I .5.2. La ténorite $\text{CuO}$ .....	19
I .5.2.1. Structure cristallographique .....	19
I .5.2.2. Propriétés physiques .....	21
I .5.2.3. Propriétés électriques .....	21
I .5.3. Applications d'oxyde de cuivre .....	21
Conclusion .....	22
Introduction .....	24
II .1. Procédure de dépôt des couches minces .....	24
II .2. Choix du procédé de dépôt de couches minces .....	25
II .3. Techniques de dépôt des couches mince .....	25
II .3.1. Dépôt physique en phase vapeur .....	26
II .3.2. Dépôt chimique en phase vapeur .....	27
II .4. Technique de caractérisation de couches minces .....	30
II .4.1. Caractérisation optique .....	30
II .4.1.1. Spectroscopie UV-Visible .....	30
II.4.1.2. Spectroscopie de Photoluminescence .....	31
II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	32
Conclusion .....	33
Introduction .....	35
III.1. Préparation des substrats .....	35
III. 2. Conditions expérimentales .....	35
III.3. Analyses .....	37
III.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	37
III.3.2. Spectroscopie UV-visible .....	39
III.3.3. Spectroscopie de photoluminescence .....	44
Conclusion .....	45
Conclusion générale .....	46

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I. 1.</b> Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	2
<b>Figure I. 2.</b> Représentation schématique d'une jonction p-n.....	2
<b>Figure I. 3.</b> Couche mince déposée sur un substrat.....	4
<b>Figure I. 4.</b> Les trois principaux modes de croissance des couches minces.....	5
<b>Figure I. 5.</b> Schéma qui montre les applications des couches minces.....	5
<b>Figure I. 6.</b> Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> depuis 1970 à 2008. .....	6
<b>Figure I. 7.</b> (a) l'oxyde de zinc sous forme de poudre, (b) l'oxyde de zinc dans la nature.....	11
<b>Figure I. 8.</b> Représentations des différentes structures cristallographiques de l'oxyde zinc (a) la phase rocksalt, (b) la phase blende et (c) la phase würtzite.....	13
<b>Figure I. 9.</b> Structure würtzite du ZnO.....	14
<b>Figure I. 10.</b> Représentation schématique de la maille élémentaire de Cu <sub>2</sub> O.....	18
<b>Figure I. 11.</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO.....	20

## Chapitre II

<b>Figure II. 1.</b> Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.....	25
<b>Figure II. 2.</b> des différentes techniques des dépôts ( dépôt physique et dépôt chimique.....	26
<b>Figure II. 3.</b> Illustration des diverses étapes du procédé CVD.....	27
<b>Figure II. 6.</b> Principe de la technique du dépôt par réactive " spray pyrolyse ".....	28
<b>Figure II. 7.</b> Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.....	30
<b>Figure II. 8.</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	31
<b>Figure II. 9.</b> principe Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	32

## Chapitre III

<b>Figure III. 1.</b> (a) Acétate de cuivre (b) Acétate de Zinc.....	36
<b>Figure III. 2.</b> Les films minces déposées par le technique spray.....	37
<b>Figure III. 3.</b> Spectres FTIR de couches minces de CuO et CZO déposées à 300 et 450 °C.....	38
<b>Figure III. 4.</b> Spectres FTIR de couches minces de CuO et CZO déposées à 300 et 450 °C.....	40
<b>Figure III. 5.</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour les films ZnO, CuO et ZnO/CuO.....	41
<b>Figure III. 6.</b> Diagramme de bande d'énergie d'hétérojonction p-CuO/n-ZnO sous éclairage lumineux. .....	42
<b>Figure III. 7.</b> Bandes d'énergie schématiques et voie de transport des porteurs à faible polarisation vers l'avant (a) dans l'obscurité et (b) sous un éclairage clair.....	43
<b>Figure III. 8.</b> Profil des spectres de photoluminescence des couches minces de CuO et CZO.....	44

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.</b>	<b>1.</b> Exemples de quelques oxydes transparents conducteurs .....	7
<b>Tableau I.</b>	<b>2.</b> Largeurs des bandes interdites de quelques TCO. ....	9
<b>Tableau I.</b>	<b>3.</b> Propriétés générales de ZnO. ....	12
<b>Tableau I.</b>	<b>4.</b> les principales caractéristiques de l'oxyde de Zinc.....	14
<b>Tableau I.</b>	<b>5.</b> Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO. ....	15
<b>Tableau I.</b>	<b>6.</b> Quelques propriétés optiques de ZnO.....	15
<b>Tableau I.</b>	<b>7.</b> Quelques propriétés électriques de ZnO .....	16
<b>Tableau I.</b>	<b>8.</b> Données cristallographiques de la cuprite. ....	18
<b>Tableau I.</b>	<b>9.</b> Propriétés physiques de Cu <sub>2</sub> O.....	19
<b>Tableau I.</b>	<b>10.</b> Données cristallographiques de la ténorite .....	20
<b>Tableau I.</b>	<b>11.</b> Propriétés physiques de CuO .....	21

## Chapitre III

<b>Tableau III.</b>	<b>1.</b> Les températures des couches de ZnO et CuO .....	37
<b>Tableau III.</b>	<b>2.</b> Valeurs du gap optique des échantillons.....	42

### Liste des symboles et des unités

<b>M</b>	Masse molaire	g/mol
<b><math>\sigma</math></b>	Conductivité électrique	$(\Omega.cm)^{-1}$
<b>m</b>	Masse	g
<b>C</b>	Concentration	mol/l
<b>V</b>	Volume	l
<b>h<math>\nu</math></b>	Énergie photonique	eV
<b>I</b>	Le courant	A
<b>V</b>	Effort	V
<b>d<sub>hkl</sub></b>	La distance entre les plans cristallins	Å
<b><math>\epsilon</math></b>	Permittivité électrique	--
<b>h</b>	Constant de planck	J.s
<b><math>\nu</math></b>	Fréquence des ondes	Hz
<b>c</b>	La vitesse de la lumière dans le vide	m/s
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde	nm
<b>N<sub>v</sub></b>	Densité des porteurs de charge	cm
<b>E<sub>g</sub></b>	L'énergie de gap	eV
<b><math>\rho</math></b>	Résistivité	$\Omega.cm$
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficient d'absorption	cm <sup>-1</sup>
<b>N<sub>H</sub></b>	Densité des porteurs de charge	cm <sup>-3</sup>
<b>N<sub>e</sub></b>	Concentration de porteurs de charge	--
<b><math>\mu</math></b>	Électrocinétique de mobilité	cm <sup>2</sup> /V.s



## **Introduction générale**

Les couches minces de TCO (oxydes conducteurs transparents) jouent un rôle crucial dans les applications photovoltaïques en tant qu'électrodes transparentes. Ils sont utilisés dans les cellules solaires à couches minces pour collecter les charges électriques générées par la lumière du soleil. Les TCO permettent à la lumière de traverser la cellule solaire tout en offrant une conductivité élevée pour faciliter le transport des charges électriques vers les électrodes. Dans l'effet, les oxydes métalliques tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, ITO, CuO se caractérisent par de bonnes propriétés optiques, magnétiques, diélectriques et chimiques, qui leur confèrent un rôle crucial en photonique, microélectronique, optique, catalyse et autres domaines. L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau prometteur en tant que TCO dans les cellules solaires à couches minces de type p et présente une bande interdite directe de 1,4 à 2,6 eV à température ambiante. Il a une conductivité élevée et une absorption visible limitée, ce qui le rend potentiellement utile pour collecter des charges électriques et minimiser les pertes d'absorption de la lumière solaire. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à bande indirecte de type n d'une largeur de 3,2 et 3,3 eV, qui, en raison de ses propriétés spécifiques, présente un grand potentiel pour les applications de la technologie des couches minces, en particulier pour les applications photovoltaïques. Par exemple, puisqu'il s'agit d'un semi-conducteur transparent à large bande interdite qui présente une transparence élevée dans le domaine visible et une conductivité électronique élevée[1].

Les couches minces d'oxydes métalliques peuvent être déposées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques produisent généralement des films de haute qualité mais nécessitent un équipement relativement lourd et coûteux. En revanche, les techniques chimiques sont plus simples, plus légères et moins chères, et se sont activement développées ces dernières années en raison de leurs performances. Parmi ces techniques actuellement les plus répandues, la méthode de spray pyrolyse est bien adaptée. Le dispositif de pulvérisation par pyrolyse a été récemment développé pour produire divers types de films minces avec des surfaces remarquablement grandes. Le procédé de spray pyrolyse est l'un des procédés chimiques les plus simples et les plus efficaces en termes de qualité de revêtement et de coût[1].

L'objectif de cette recherche est d'étudier les propriétés de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc en couches multiples et leur efficacité dans les applications photovoltaïques.

Le premier chapitre présente une généralités et étude bibliographique du TCO des couches minces.

Le deuxième chapitre présente les techniques et méthodes de dépôt de couches minces et méthodes d'analyse

Dans le dernier chapitre, Étudier et discuter des résultats obtenus

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (ZnO et CuO)**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons des différentes connaissances sur les cellules photovoltaïques et leurs différentes générations. En particulier, nous nous intéressons aux couches minces utilisées dans les cellules photovoltaïques et en particulier les couches conductrices transparents (TCO), plus précisément les propriétés générales des matériaux ZnO et CuO utilisés dans notre étude. Nous examinerons les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux ainsi que leurs avantages et inconvénients par rapport à l'efficacité de la cellule solaire pour comprendre comment ces paramètres affectent la production et la qualité des cellules photovoltaïques.

### I.1. Définition d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, lorsqu'il est exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique (volts) (cet effet est appelé l'effet photovoltaïque)[2].

La technologie photovoltaïque est basée sur le principe de génération de trous d'électrons dans chaque cellule, qui se compose de deux couches différentes (matériaux de type p et de type n) d'un matériau semi-conducteur. Avec cet agencement de la structure, lorsqu'un photon d'énergie suffisante frappe la jonction de type p et de type n, un électron est éjecté, gagnant de l'énergie du photon frappant et se déplaçant d'une couche à l'autre. Cela crée un électron et un trou dans le processus, et de l'énergie électrique est générée par ce processus[3].

Les anciennes cellules solaires photovoltaïques sont des cellules au silicium qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique, et avec la recherche sur le développement, nous trouvons autres types d'énergie solaire exemples de cellules en couches minces[4].

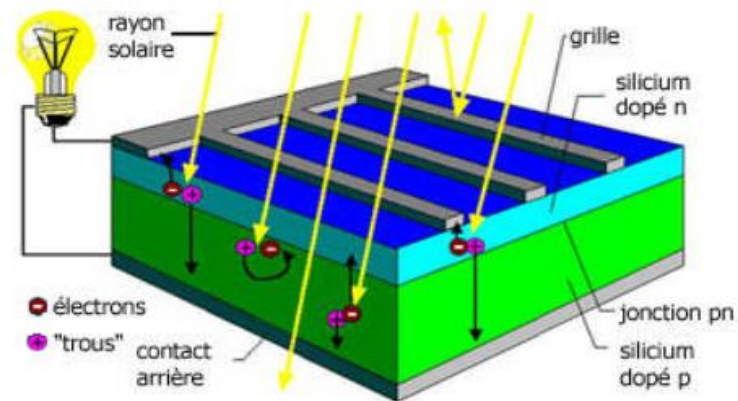


Figure I. 2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque[5].

### I.1.1. Jonction p-n

Les dispositifs électroniques conventionnels utilisent des variations de la concentration d'impuretés dans les matériaux semi-conducteurs pour affecter la conduction électrique. Les niveaux de Fermi sont équilibrés entre les deux oxydes, ce qui entraîne un transfert de charge électronique et la formation d'une zone de charge d'espace sans charge libre. Lorsque la jonction p-n est sollicitée, une zone de déplétion apparaît, entraînant des effets capacitifs ou résistifs, selon la tension, la fréquence et les propriétés intrinsèques des semi-conducteurs de la jonction. Ces effets sont liés à la barrière de potentiel de la jonction[6].

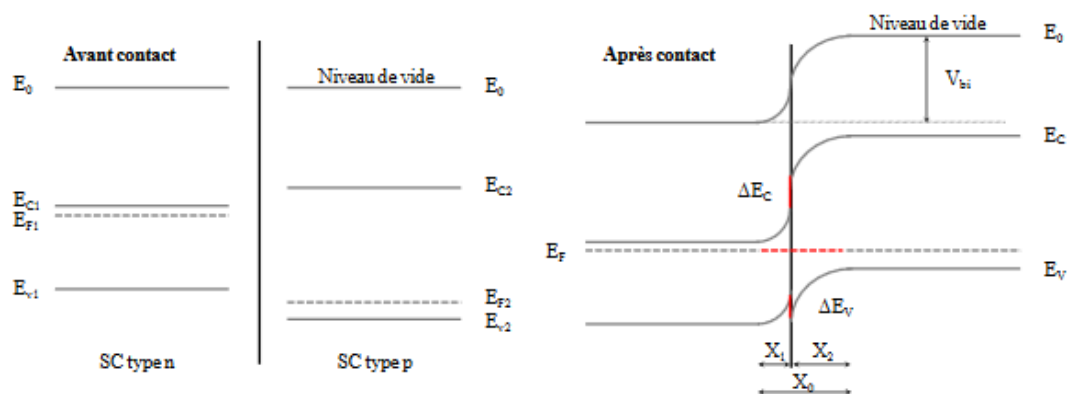


Figure I. 2. Représentation schématique d'une jonction p-n[6].

## I.2. Générations des cellules solaires

### I.2.1. Cellule solaire de première génération

Les cellules solaires de première génération sont fabriquées sur des plaquettes de silicium. C'est la technologie la plus ancienne et donc populaire pour haute efficacité énergétique. La technologie à base de plaquettes de silicium est divisée en deux sous-groupes nommés[7] :

- Cellule solaire en silicium monocristallin/monocristallin
- Cellule solaire en silicium poly/multi cristallin.

### I.2.2. Cellules solaires de deuxième génération

La plupart des cellules solaires à couche mince et a-Si sont des cellules solaires de deuxième génération et moins chères que les cellules solaires sur plaquette de silicium de première génération. Silicium les cellules de plaquette ont des couches absorbant la lumière jusqu'à 350  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, tandis que les cellules solaires à couches minces ont des couches absorbant la lumière très mince, généralement d'environ 1  $\mu\text{m}$  Épaisseur. Les cellules solaires à feuille mince sont classées comme[8] :

- a-Si
- CdTe.
- CIGS

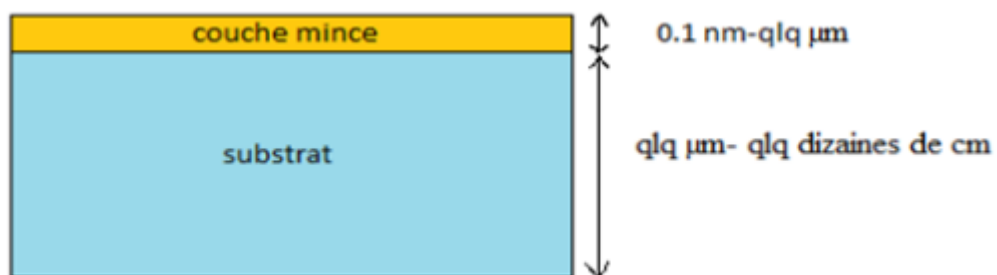
### I.2.3. Cellules solaires de troisième génération

Les cellules de troisième génération sont de nouvelles technologies prometteuses mais n'ont pas fait l'objet d'études commerciales détaillées. La plupart des types de troisième génération Les cellules solaires développées sont[9] :

- Cellules solaires à base de nano cristaux.
- Cellules solaires à base de polymère.
- Cellules solaires sensibilisées aux colorants.
- Cellules solaires concentrées.
- Cellules solaires à base de pérovskites

## I. 2. Définition d'une couche mince

Couche mince est un film fine d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé "substrat"[10, 11]. De plus c'est un matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur a été fortement réduite de sorte que dans certains cas elle peut varier de l'ordre de nanomètres, (Généralement ce sont des couches d'une épaisseur de 10...100 nanomètres) **Figure I.3** de sorte qu'elles peuvent être considérées comme bidimensionnelles, ce qui est une perturbation importante de ces propriétés physiques en général et par rapport à celles qui entraînent elles-mêmes des phénomènes de transport [12].



**Figure I. 3.** Couche mince déposée sur un substrat [13].

En fait, la principale différence entre le matériau à l'état massif et l'état en couche mince est liée au fait qu'à l'état massif, le rôle des limites de propriété est généralement négligé, tandis qu'à l'état en couche mince, elles sont plutôt négligées. Les effets liés à l'interface peuvent prédominer [12, 14].

### I .2.1 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince se produit par une combinaison de processus d'énucléation et de croissance. On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant qu'il s'agit d'une succession statistique de nucléation, puis de croissance par diffusion en surface et de formation d'îlots, puis d'une formation de plus grosses îles et enfin la formation d'une couche continue remplissant les espaces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance des îlots peuvent être décrites comme [15]:

- ✓ Du type îles (appelé Volmer-Weber)
- ✓ Du type couche (appelé Frank-van der Merwe)

✓ Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov)

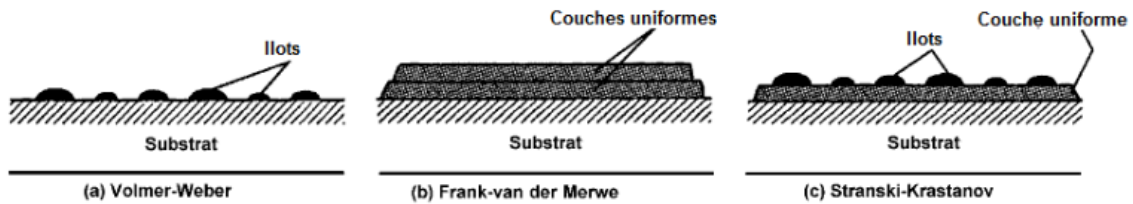


Figure I. 4. Les trois principaux modes de croissance des couches minces[16]

### I.2.2 Étapes de formation d'une couche mince

Ces étapes sont les suivantes [17] :

1. La source qui représente le matériau de base du film mince à produire.
2. Transport de ces espèces de l'origine au substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.
4. Analyse du film obtenu.

### I.1.3. Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication des couches minces a conduit à de nombreuses applications dans une grande variété des domaines [18]:

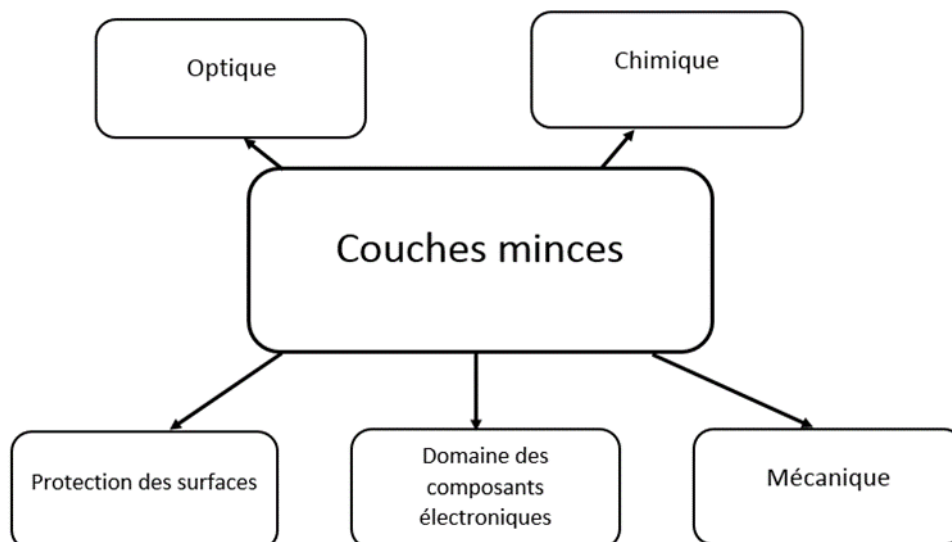


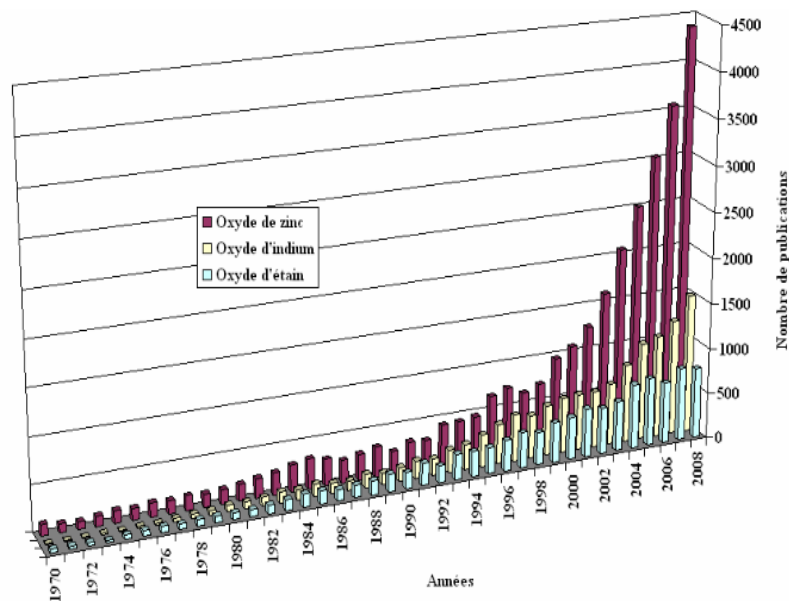
Figure I. 5. Schéma qui montre les applications des couches minces.



### I.3. Historique des oxydes transparents conducteurs

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle c'est en 1907, quand Bädeker ont découvert que des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées dans une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes[19]. De ce premier constat a émergé un nouveau sujet de recherche qui est toujours d'actualité un siècle plus tard. Puis de nombreux matériaux TCO sont apparus, notamment :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, qui représentent un bon compromis entre transparence pour la lumière visible et bonne conductivité électrique, représente un défi industriel majeur [20, 21].

Les oxydes conducteurs et transparents (TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte de la double propriété de conductivité électrique et de transparence dans le domaine visible au début du siècle [22], les recherches se sont intensifiées depuis les années 1980, avec l'avènement des nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires contribuant à cette émergence. L'un des facteurs qui illustrent l'activité liée à une recherche donnée est le nombre d'articles publiés par an sur ces matériaux. **Figure I.6** montre l'évolution des publications sur l'oxydes de zinc, d'indium et d'étain des années 1970 à 2008 [23-25].



**Figure I. 6.** Evolution du nombre de publications traitant de ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  depuis 1970 à 2008 [23].

### I.3.1. Définition des oxydes transparents et conducteurs

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux spéciaux car ils présentent à la fois une transparence dans la gamme de longueurs d'onde visible ( $\lambda = 400\text{--}800\text{ nm}$ ) et une conductivité électrique. Cette combinaison pose un grand défi industriel, la première propriété détermine une propriété des isolants et la seconde représente un caractère typique des métaux [16].

Les oxydes de Cd, Ga, In, Sn et Zn forment une importante famille de TCO. Les oxydes transparents conducteurs les plus répandus actuellement sont les oxydes binaires  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$ . La plupart des TCO fonctionnels sont des semi-conducteurs qui présentent une conductivité de type n. Des efforts de recherche importants sont actuellement déployés pour obtenir des TCO de type p fonctionnels, cependant, ces derniers ont jusqu'à présent été moins efficaces que leurs analogues de type n. Ces matériaux sont utilisés comme contacts électriques transparents pour les cellules solaires, mais aussi pour les écrans plats, les diodes électroluminescentes ou les dispositifs électrochimiques. Ils sont également utilisés pour réaliser des vitrages à faibles déperditions thermiques, des protections électromagnétiques ou encore le dégivrage des vitres[26].

On peut classer les TCO selon leur nature de la conduction électrique (type-n) ou des trous (type-p)[27]

- Le premier groupe est constitué d'oxydes de type-n (conductions par des électrons), ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.
- Le deuxième groupe concerne d'oxydes de type-p (conductions par des trous). Ils sont connus pour être relativement instables en raison de leur tendance à échanger facilement de l'oxygène de leur réseau avec l'air.

**Tableau I. 1.** Exemples de quelques oxydes transparents conducteurs

TCO de type-n	TCO de type-p
<b>ZnO</b>	CuO
<b>ITO</b>	NiO
<b>TiO<sub>2</sub></b>	AgO <sub>2</sub>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	PdO

### I.3.2. Dopage de type N et de type P

Il existe deux types de dopage

- Le dopage de type N

Les semi-conducteurs de type N sont appelés semi-conducteurs extrinsèques, les électrons sont des porteurs majoritaires, et le courant résultant à ses déplacements est alors négatif, aussi, ces porteurs sont créés un niveau sous BC, par exemple dans le cas du silicium (Si). Les atomes de (Si) ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence, (par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre[28].

- Le dopage de type P

C'est l'état inverse de type n, le but de ce dopage est de créer un excès de trous porteurs majoritaires et d'électrons porteurs minoritaires. De plus, les trous ont généré un courant positif, les atomes donneurs sont remplacés par des atomes accepteurs tels que des atomes de bore (B), eux aussi remplacés par des atomes de silicium[28].

### I.3.3. Propriétés des oxydes transparents et conducteurs

#### I.3.3.1. Propriétés optiques

Les TCO se caractérisent par l'existence d'une fenêtre optique qui couvre tout le domaine visible. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau en question. Le spectre d'absorption est dérivé des spectres de transmission et de réflexion[29].

### I.3.3.2. Propriétés électriques

Tableau I. 2. Largeurs des bandes interdites de quelques TCO[30].

TCO	Bande Gap (eV)
SnO <sub>2</sub>	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
CuO	(1.2-1.4)
TiO <sub>2</sub>	(3-3.2)

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  exprimée en  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_v$  en  $\text{cm}^{-3}$  de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire  $q$  (formule I.1). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$ [31].

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.1}$$

### I.3.4. Applications des oxydes transparents conducteurs

Il existe des nombreuses applications des TCO on cite quelques exemples :

#### I.3.4.1 Cellule photovoltaïque

Les TCO dans les cellules solaires sont utilisés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement présenter une transmission optique élevée pour permettre un transport efficace des photons vers la couche active, ainsi qu'une bonne conductivité électrique, nécessaire pour obtenir la plus faible perte de transport des charges lumineuses générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration en  $n_v$  : la transmittance est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle à. Par exemple, une concentration élevée augmente la conductivité électrique, mais diminue également la transmission dans le visible et le proche

infrarouge. Cela est dû à l'absorption et à la réflexion des charges gratuites. La valeur optimale de  $n_v$  dépend de l'efficacité quantique de la couche active[23, 30].

La résistance du matériau est également un élément clé pour une cellule performante. Par exemple, dans le cas des cellules en silicium amorphe, le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut brunir dans ces conditions et perdre sa transparence contrairement à une fine couche de ZnO qui reste stable[32].

### I.3.4.2. Systèmes optoélectroniques

Les diodes électroluminescentes sont fabriquées avec des couches des TCO, entre autres. Par exemple, les LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [33].

Grâce à l'avènement des TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN entièrement constituées de TCO ont vu le jour. Ils n'en sont qu'au stade expérimental, mais la porte est ouverte à l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été fabriquées à l'aide de TCO courants de type n, tels que B. la transition p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO pour construire une LED [34]. L'oxyde de zinc peut être un semi-conducteur de type p, de nombreuses recherches sont menées sur le p-ZnO pour des applications telles que les LED [35].

### I.3.4.3. Capteurs à gaz

Les TCO ont montré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Par conséquent, les capteurs d'éthanol et d'humidité peuvent être fabriqués avec des couches minces de SnO<sub>2</sub> et de ZnO [36]. Leur sensibilité est augmentée par dopage au lanthane. Les capteurs de NO<sub>2</sub> sont également en ZnO dopé à l'étain. Montrent que le dopage à l'étain a la sensibilité la plus élevée par rapport au dopage à l'Al, au Cu au Pd [37].

Les capteurs de gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Il existe plusieurs solutions telles que, l'augmentation de la porosité du SnO<sub>2</sub> [38] ou l'utilisation de nanostructures comme les nanofils de ZnO [39].

## I.4. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique de transition très important et l'un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui, il est désigné par le nom de "zincite" avec une structure de réseau HCP hexagonale. Il se présente solidement sous forme de cristal orange ou sous forme de poudre inodore blanc cassé à jaune pâle. et floconneuse qui

jaunit lorsqu'elle est chauffée[40, 41] , le ZnO est un semi-conducteur qui présente une conductivité électrique élevée (3,37 v à 300K ) ainsi qu'une transparence optique dans le visible et dans proche infrarouge [42].



(a)

(b)

**Figure I. 7.** (a) l'oxyde de zinc sous forme de poudre, (b) l'oxyde de zinc dans la nature [43]

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc ont été la chimie et les domaines de l'industrie pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles directions de recherche en optoélectronique suscitent un grand intérêt pour ce matériau en raison de ses diverses propriétés : conductivité thermique élevée, capacité calorifique élevée, constante diélectrique moyenne, résistivité élevée, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme de pigment, il diffuse et absorbe fortement le rayonnement ultraviolet [44].

#### I.4.1. Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO) et sont très abondants sur terre. C'est un avantage indéniable car cela réduit les coûts de production. De plus, exposé à un plasma d'hydrogène, ZnO est beaucoup plus stable que  $\text{SnO}_2$  et ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma[45, 46].

#### I.4.2. Propriétés générales de ZnO

Après avoir découvert la diffraction des rayons X, Bragg a pu déterminer la structure wurtzite de l'oxyde de zinc en 1920. Les premiers travaux de recherche sur les propriétés structurales du ZnO remontent aux années 1930[41, 47, 48].

Tableau I. 3. Propriétés générales de ZnO[41].

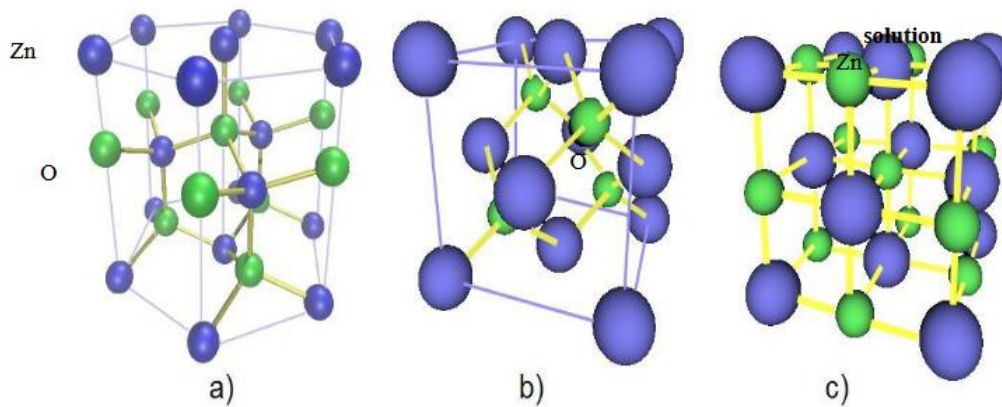
Propriétés	Valeur
Densité	5.61 kg/dm <sup>3</sup>
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	83.17 k cal/mole
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29 °C	0.00016 g/100 ml
Masse molaire (g/mol)	81.37
Conductivité thermique (Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.54
Résistivité maximale	106 Ω.cm

#### I.4.2.1 Propriétés structurales

##### I.4.2.1.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc solide est un semi-conducteur de la famille II-VI qui cristallise généralement en trois phases cristallographiques différentes : la phase B4 (Würzit) et deux structures cubiques : la phase B3 (zinc blende) et la phase B1 (rocksalt)[49], La structure wurtzite de ZnO(B4) est thermodynamiquement stable à température et pression ambiantes. Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable, autour de 10 GPa et à température ambiante[50].

L'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : la phase rocksalt, la phase blende et la phase würtzite **Figure I.8.**



**Figure I. 8.** Représentations des différentes structures cristallographiques de l'oxyde zinc (a) la phase rocksalt, (b) la phase blende et (c) la phase würtzite [43].

#### I.4.2.1.2. Structure würtzite

La structure würtzite est une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace P63mc, représentée dans la **Figure.I.9**, avec numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais et des paramètres de maille suivants[51, 52] :

$$a = 3,25 \text{ \AA} \quad , \quad c = 5,12 \text{ \AA}$$

Zn : (0, 0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2).

O : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2) avec u = 0,375

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux coins d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre, mais s'est déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Par conséquent, les molécules d'oxyde conservent dans une certaine mesure leur individualité, contrairement à ce que l'on pourrait attendre d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à la séquence nulle des liaisons Zn-O[44, 53].



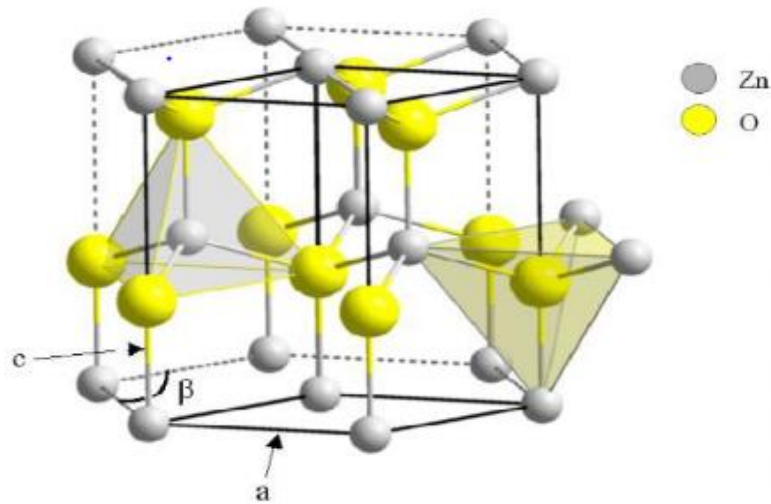


Figure I. 9. Structure wurtzite du ZnO[54].

Tableau I. 4. les principales caractéristiques de l'oxyde de Zinc[48].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3.249\text{Å}$ $b=c=5.2060\text{Å}$ $\implies$ $c/a = 1,6019$
Distance entre $\text{O}^{2-}$ et $\text{Zn}^{2+}$ , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe $c$ $d=1,96\text{Å}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{Å}$
Rayon ionique pour une Liaison covalente Coordination Liaison ionique tétraédrique	Zn neutre $=1.31 \text{Å}$ , O neutre $=0,66 \text{Å}$ $\text{Zn}^{2+}=0.60\text{Å}$ , $\text{O}^{2-} = 1.38 \text{Å}$ (Shannon) $\text{Zn}^{2+}=0.78\text{Å}$ , $\text{O}^{2-} = 1.24 \text{Å}$ (Goldsmith) $\text{Zn}^{2+}=0.70\text{Å}$ , $\text{O}^{2-} = 1.32 \text{Å}$ (Pauling)
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	$\text{Zn}^{2+}=0.74\text{Å}$ $\text{O}^{2-}=1.24\text{Å}$

- Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO

*Tableau I. 5.* Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO[52].

	Structure würtzite	Structure rocksalt
Maille élémentaire	Hexagonale	Cubique
Paramètre de réseau (Å)	a = 3.24 c = 5.20	a = 4.28
Coordinance (Z)	2	4
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	5.6	6.9
Groupe d'espace	P63mc	Fm-3m
Condition d'apparition	Pression atmosphérique	Pression ≥ 100 kbar

#### I.4.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du ZnO sont très sensibles aux impuretés. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction dans la masse est de 2[55].

L'oxyde de zinc émet des photons sous l'effet d'un faisceau lumineux de haute énergie (E = 3,4 eV) ou d'un bombardement électronique, ce phénomène correspond à la luminescence[42].

Les couches minces à base de ZnO, leur indice de réfraction et leur coefficient d'absorption varient en fonction des conditions de production. Selon la littérature, l'indice de réfraction a une valeur comprise entre 1,90 et 2,20[56, 57]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO entraîne une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite[58, 59].

*Tableau I. 6.* Quelques propriétés optiques de ZnO[60].

<b>Coefficient d'absorption</b>	<b>104 cm<sup>-1</sup></b>
<b>Indice de réfraction à 560 nm</b>	1.8-1.9
<b>Indice de réfraction à 590 nm</b>	2.013-2.029
<b>Largeur de la bande excitonique</b>	60 meV
<b>Transmittance (visible)</b>	80% -90%

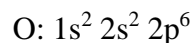
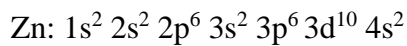
#### I.4.2.4. Propriétés électriques

Électriquement, en raison d'un excès d'électrons des groupes II-VI, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur intrinsèque de type n qui a une bande interdite (différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de conduction de valence) d'environ 3,30 eV[61]. En effet, la structure de ZnO se révèle avoir des lacunes d'oxygène ou un excès de zinc placé aux sites interstitiels de Zn, créant des centres donneurs d'électrons[62].

Les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc, telles que la résistivité, la concentration en porteurs et la mobilité, sont généralement déterminées par des mesures de l'effet Hall[52].

Ses propriétés électriques peuvent être fortement modifiées par traitement thermique à l'hydrogène[63] ou par dopage approprié, notamment par substitution cationique[64, 65].

La structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes :



**Tableau I. 7.** Quelques propriétés électriques de ZnO[66].

Nature de la bande interdite	<b>Directe</b>
Largeur de la bande interdite à 300 K	$3.4 \pm 0.02 \text{ Ev}$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$106 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

#### I.4.3. Applications de l'oxyde de Zinc[67-69]

Les applications de l'oxyde de Zinc sont nombreuses, nous donnons quelques exemples :

- Cellules photovoltaïques
- Capteurs à gaz conducteurs

- Diodes électroluminescentes
- Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires
- Sondes de gaz
- L'industrie pharmaceutique
- Dispositifs à onde acoustique de surface
- L'alimentation du bétail
- Diodes lasers UV
- La fabrication de la peinture

### I.5. Oxyde de cuivre

Les oxydes de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et de ténorite ( $\text{CuO}$ ) ténorite sont les deux composés stœchiométriques les plus importants du système cuivre-oxygène ( $\text{Cu-O}$ )[70].

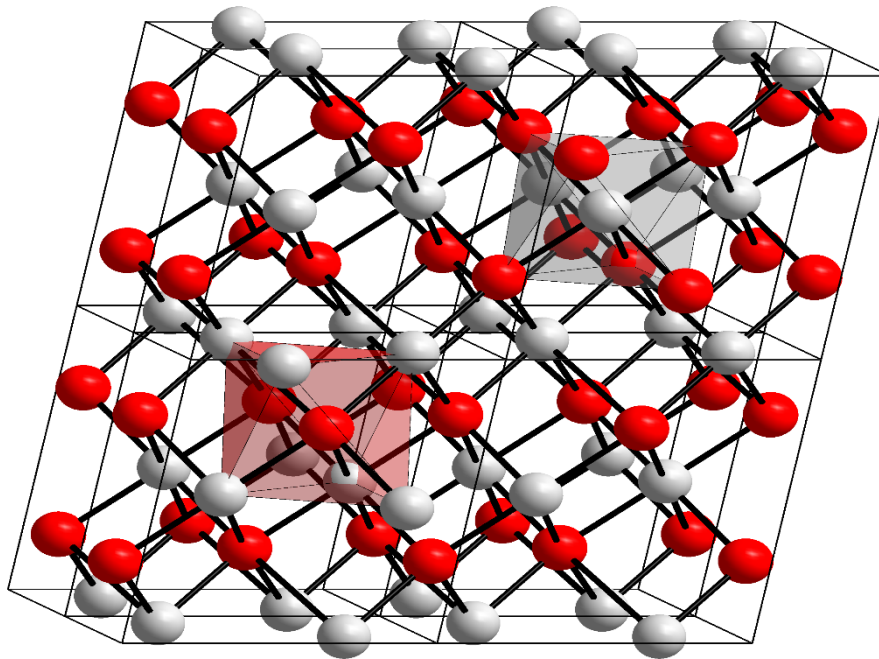
Les deux matériaux sont des semi-conducteurs à bande interdite de type p (2,1 eV pour  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 1,2 eV pour  $\text{CuO}$ )[71-73] possèdent un certain nombre de propriétés intéressantes qui peuvent être pleinement exploitées dans différents domaines. Des applications ont été envisagées dans les cellules solaires, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétique, les détecteurs de gaz, les systèmes photothermiques et les photoconducteurs[70].

#### I.5.1. L'oxyde de cuivre (La cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$ )

Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans l'air entre 170 et 200 °C[74, 75]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène[76]. Lors de l'oxydation du cuivre en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la structure change, l'incorporation d'oxygène et le réarrangement des atomes de cuivre entraînent une expansion du volume molaire de +65%. Ce changement de volume peut créer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux[77]

##### I.5.1.1. Structure cristallographique

La structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comporte six atomes par cellule unitaire, les atomes d'oxygène formant un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont disposés aux coins d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène (**Figure I.10**). Le réseau FCC classique en position (1/4, 1/4, 1/4) et les ions  $\text{O}_2$  situés dans le réseau CC en position (3/4, 3/4, 3/4). Il appartient au groupe d'espace  $\text{Pn}3\text{m}$ [78, 79].



**Figure I. 10.** Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [70].

L'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur naturel à bande interdite directe de type p avec une bande interdite de 2,17 eV et une énergie de liaison d'exciton élevée (140 eV). Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec un rendement théorique maximal possible de 13 % [80].

**Tableau I. 8.** Données cristallographiques de la cuprite [81].

	$\text{Cu}_2\text{O}$
<b>Groupe d'espace</b>	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
<b>Paramètre de maille (<math>\text{\AA}</math>)</b>	$a = 4.2696$
<b>Volume (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	77.83
<b>Volume molaire (<math>\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}</math>)</b>	23.44
<b>Masse volumique (<math>\text{g.cm}^{-1}</math>)</b>	6.106

## I.4.1.2 Propriétés physiques

Tableau I. 9. Propriétés physiques de Cu<sub>2</sub>O [70].

Densité	6.10 g/cm <sup>3</sup>
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Constante de la maille à la température ambiante	4.27 Å
Point de fusion	1235 °C
Constante diélectrique relative	7.5
Masse d'électron de la bande de conduction	0.98 $m_e$
Masse du trou de la bande de valence	0.58 $m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Largueur de la Bande interdite à la température ambiante ( $E_g$ )	2.09 eV
Capacité de chaleur spécifique ( $C_p$ )	70 J/ (K mol)
Conductivité thermique (k)	4.5 W/ (Km)
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	0.015 cm <sup>2</sup> /s

## I.5.1.2. Propriétés électriques

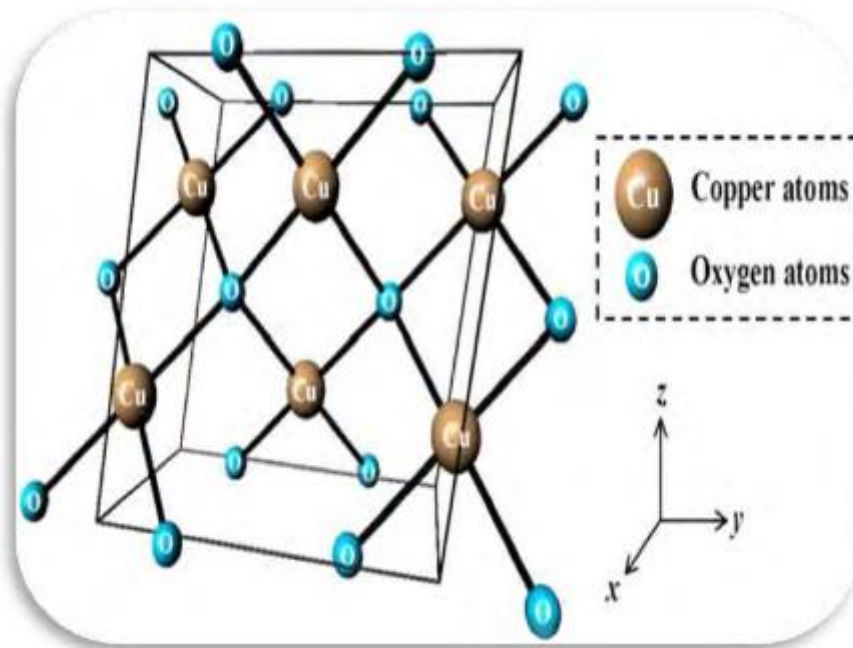
Les propriétés de la cuprite, et en particulier ses propriétés électriques, ont été largement étudiées. Cet oxyde massif ou couche mince est un semi-conducteur de type p[82, 83] avec une bande interdite  $E_g$  de l'ordre de 2 eV[84]. Ce mode de conduction a été attribué à la présence de lacunes de cuivre à température ambiante[85].

## I.5.2. La ténorite CuO

## I.5.2.1. Structure cristallographique

L'oxyde ou ténorite CuO diffère des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. C'est un solide ionique noir avec des températures de fusion et de vaporisation de 1064 et 1100 °C, respectivement. Dans cette structure, le cuivre est au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (**Figure I.11**). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c avec des paramètres de réseau [86]. Chaque atome de cuivre (ou alternativement

d'oxygène) a quatre voisins proches d'oxygène (ou alternativement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un cuivre déformé de manière tétraédrique (**Tableau I.9**) [87].



**Figure I. 11.** Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO[88].

**Tableau I. 10.** Données cristallographiques de la ténorite[89].

	<b>CuO</b>
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	a = 4.6883 b = 3.4226 $\beta = 99.51^\circ$ c = 5.1319
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	81.22
<b>Volume molaire (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	12.21
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-1</sup>)</b>	6.505

## I .5.2.2. Propriétés physiques

Tableau I. 11. Propriétés physiques de CuO [90].

Densité	6.4g/cm <sup>3</sup>
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	a = 4.69Å, b = 3.42 Å, c = 5.13 Å, β=99.54°
point de fusion	1134°C
permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 m <sub>e</sub>
Masse de la bande de Valence	0.54-3.7 m <sub>e</sub>
longueur de la liaison Cu-O	1.95Å
longueur de la liaison O-O	2.62 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E <sub>g</sub> )	1.2 eV

## I .5.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec une bande interdite, par exemple comprise entre 1,2 et 1,4 eV[91-93]. CuO présente généralement une faible conductivité. De grandes variations des valeurs de résistance ont été rapportées, ainsi qu'une forte dépendance à la résistivité de 10<sup>4</sup> à 10<sup>7</sup> Ω.cm. [94]selon le procédé de fabrication, L'évolution de la conductivité avec la température montre un comportement original qui peut être utilisé comme composant clé pour des verres semi-conducteurs [95]ou encore des capteurs de gaz à faible teneur en semi-conducteur[96, 97]. Les raisons possibles de ce comportement sont : la faible quantité d'impuretés dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène[98].

## I .5.3. Applications d'oxyde de cuivre

Les propriétés physicochimiques spectaculaires de la nano poudre d'oxyde de cuivre ouvrent des perspectives pour son application dans plusieurs domaines fondamentaux, nombreux et liés à différents domaines technologiques ; notamment dans la microélectronique, l'industrie photovoltaïque, les capteurs de gaz, la protection contre la corrosion, la peinture, la



biotechnologie, la photo catalyse, la nanotechnologie, les biocapteurs, les piles à combustible[90].

Son large potentiel d'application en fait un matériau attractif, ce qui a conduit au développement de méthodes pour fabriquer cet oxyde en petites tailles et avec différentes morphologies. C'est donc un matériau clé pour le développement technologique[78].

### **Conclusion**

En résumé, dans ce chapitre nous avons découvert les principes de base de l'utilisation de matériaux conducteurs transparents (TCO) dans les cellules photovoltaïques et les couches minces pour améliorer leur efficacité. Nous avons étudié également les propriétés générales de deux matériaux que nous utilisons dans nos recherches, à savoir ZnO et CuO. ZnO est un matériau TCO de type n largement utilisé en raison de sa transparence et de sa conductivité élevée, tandis que CuO est un matériau à couche mince de type p prometteur en raison de sa capacité à absorber efficacement la lumière. Et avec ces informations et ces recherches, nous sommes mieux équipés pour comprendre les développements futurs dans ce domaine passionnant de l'énergie solaire.

# **Chapitre II**

## **Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

## Introduction

Les méthodes de dépôt chimique et physique sont largement utilisées pour déposer des couches minces de manière précise et contrôlée, notamment pour l'élaboration de cellules photovoltaïques. Dans ce chapitre, nous nous concentrons en particulier sur le procédé de dépôt par pyrolyse pyrolyses, qui permet une production rapide et à grande échelle de couches minces de haute qualité. Nous aborderons également les techniques de caractérisation couramment utilisées pour étudier les propriétés des couches minces telles que : Spectroscopie FTIR , spectroscopie UV-Vis , spectroscopie de photoluminescence. En comprenant ces techniques de dépôt et de caractérisation, nous serons en mesure de mieux comprendre les défis et les opportunités associés à la fabrication de couches minces pour une variété d'applications.

### II .1. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les processus de dépôt de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes consécutives. La source constituant le matériau de base de la couche mince à réaliser peut-être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Si le matériau est solide, il est transporté vers le substrat par évaporation. Ceci peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou « pulvérisation » d'ions positifs. Tous ces procédés sont classés dépôt physique en phase vapeur, i.e. PVD " physical vapor deposition". La source solide est parfois convertie en vapeur par des moyens chimiques. Dans d'autres cas, le matériau de base se présente sous la forme d'un gaz ou d'un liquide avec une pression de vapeur suffisante pour être transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent des gaz, des liquides vaporisés ou des solides vaporisés chimiquement comme matière de départ sont appelés dépôt chimique en phase vapeur, c'est-à-dire CVD "Chemical vapor deposition"[99, 100].

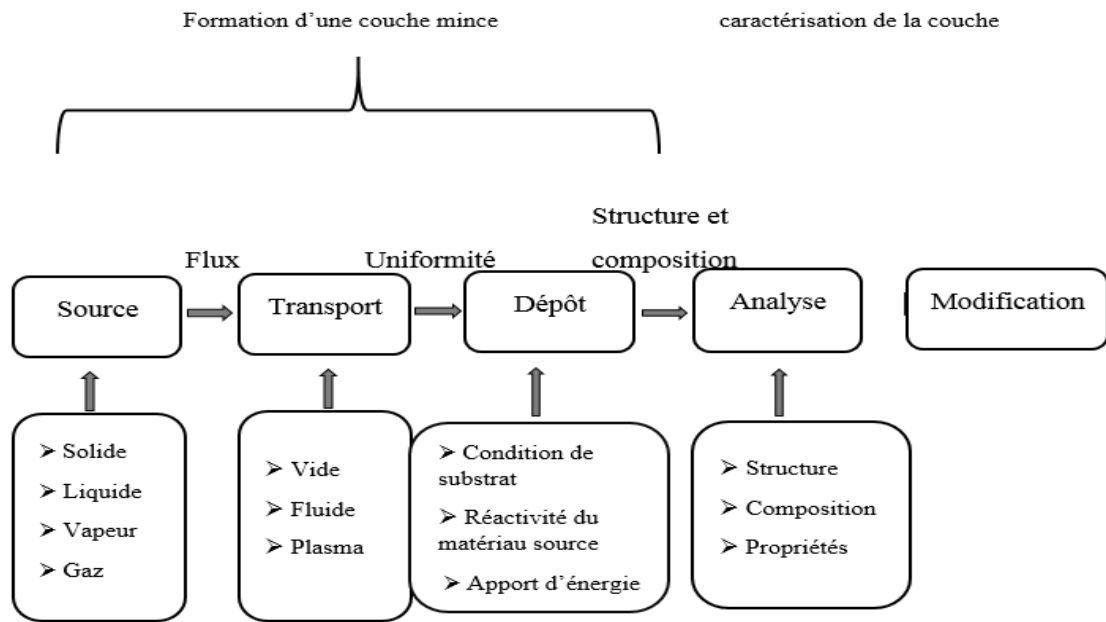


Figure II. 1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces[101].

## II .2. Choix du procédé de dépôt de couches minces

Les propriétés des films produits sont influencées par les paramètres suivants, quelles que soient les techniques de production de couches minces [102]:

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide,...).
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration,...).
- ✓ Le substrat (nature, température,...).

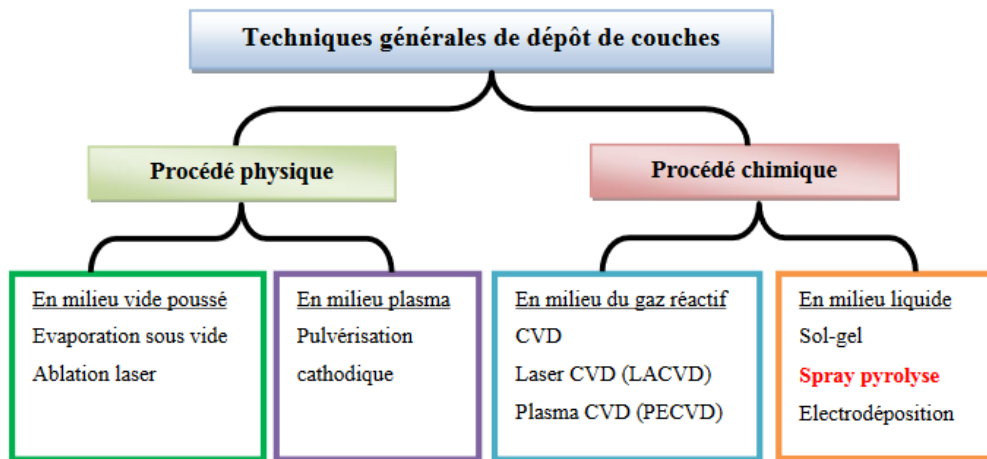
## II .3. Techniques de dépôt des couches mince

Les nombreuses applications dans le domaine des couches minces ont incité les chercheurs à développer diverses méthodes pour produire ces films, et à la suite du développement scientifique, ces méthodes ont été développées et sont devenues très précises pour déterminer l'épaisseur et l'homogénéité des films.

L'utilisation d'une méthode unique dépend de plusieurs facteurs : le type de matériau utilisé, le domaine d'application et le coût de fabrication. Certaines méthodes conviennent à certains matériaux et d'autres non, elles sont faciles à utiliser et certaines sont complexes[103].

En général, les procédés de préparation de couches minces peuvent être divisés en deux types [103]:

- ✓ Procédés physiques
- ✓ Procédés chimiques



**Figure II. 3.** des différentes techniques des dépôts ( dépôt physique et dépôt chimique [104])

Dans cette étude, nous avons choisi une méthode chimique, le spray pyrolyse. Le choix de cette méthode de production est basé sur les raisons suivantes[104] :

- Méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- Technique simple et peu coûteuse.
- Méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.

### II .3.1. Dépôt physique en phase vapeur

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer. Ce dernier est placé dans un creuset sous vide et chauffé à haute température avec un filament, ou avec un faisceau d'électrons intense et de haute énergie, ou avec un laser. Après évaporation, le

matériau est déposé par condensation sur le substrat pour former le film mince souhaité. Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur regroupent différentes méthodes (évaporation, ablation laser et pulvérisation cathodique sous toutes ses formes)[105].

### II .3.2. Dépôt chimique en phase vapeur

La technologie CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode largement utilisée pour produire des couches minces. Le procédé consiste à faire réagir, à pression atmosphérique, des réactifs gazeux (précurseurs) transportés en phase vapeur sur ou à proximité d'un substrat énergétiquement activé selon la réaction chimique suivante[106] :

Réactants gazeux  $\rightleftharpoons$  matériau solide + produits gazeux

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui de la pyrolyse par pulvérisation de produits similaires. Le dépôt se produit en par une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide. La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques souhaitées aient lieu, le substrat doit être chauffé à une température allant de 140°C à 500C, selon le matériau à déposer[107].

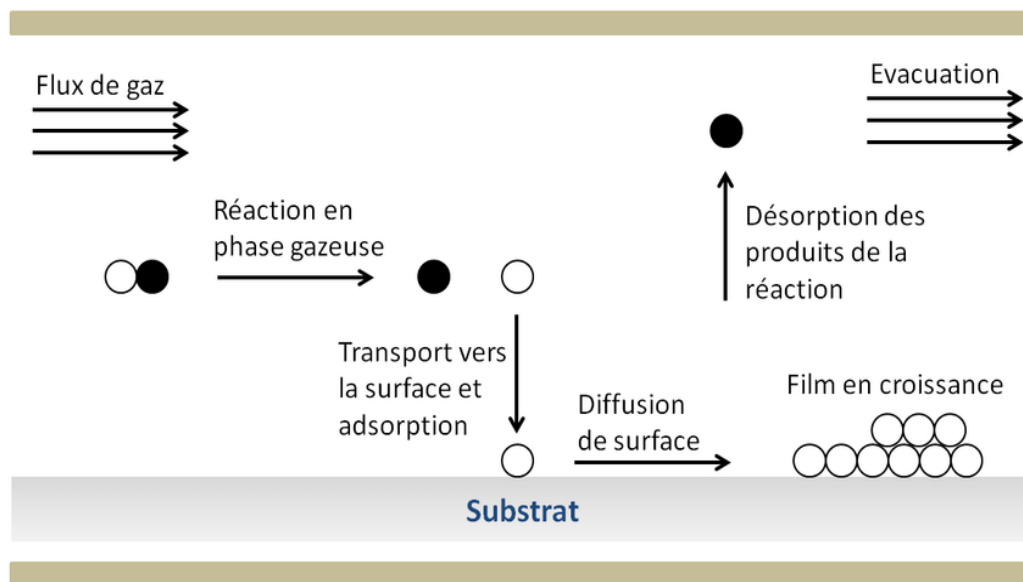
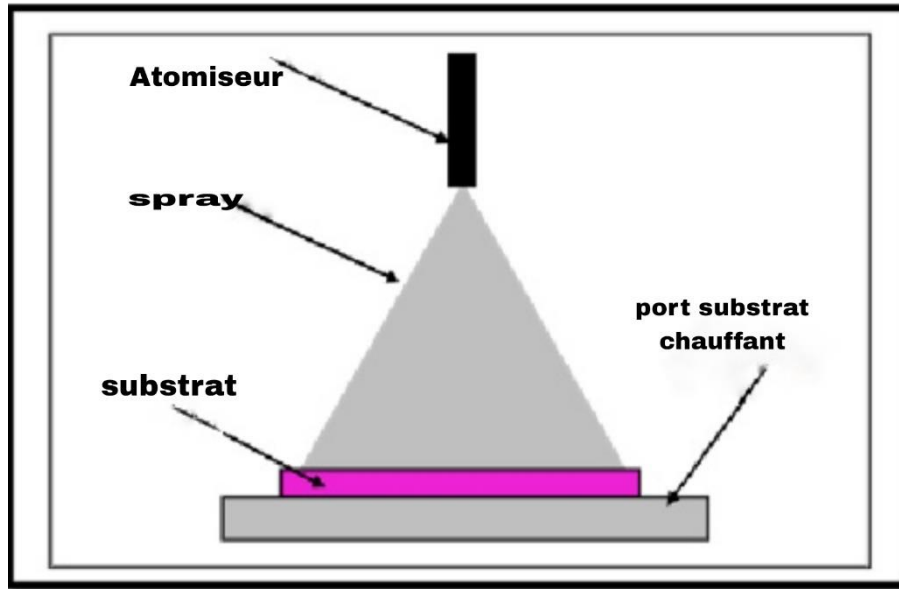


Figure II. 4. Illustration des diverses étapes du procédé CVD[102].

Cette technique consiste à verser une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat de jet chauffant. , le tout sous atmosphère contrôlée. Le processus de dépôt par

pulvérisation peut être décomposé en trois étapes principales : atomisation de la solution de précurseur, transport de l'aérosol résultant et décomposition du précurseur sur le substrat[108].



*Figure II. 5.* Principe de la technique du dépôt par réactive " spray pyrolyse "[109].

### II .3.2.2.1. Principe général du procédé spray

Le principe général de cette technique repose sur l'évaporation et la pulvérisation d'une solution de différents composés réactifs sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et elle peut être préparée dans une enceinte (ou dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torr[108, 110, 111].

Cette méthode, basée sur le transfert de chaleur et de masse, génère le mouvement des gouttes vers le substrat dans des conditions instables. Ces phénomènes entraînent des changements dans la taille et la composition des gouttelettes qui représentent la réaction précurseur[112, 113].

Les changements que subissent les gouttes après leur formation peuvent être résumés comme suit [114]:

1. Les changements de température, en raison du gradient de température entre la buse (atomiseur) et la surface du substrat.
2. Changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
3. Changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces conversions (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, du type de gaz vecteur et de son débit, de la solution et enfin du profil de

température entre la buse et le substrat. La description de la formation de film par le procédé de pyrolyse par pulvérisation peut être résumée comme suit [113]:

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

### **Spray**

Pour spray la solution contenant la matière première, deux méthodes sont généralement utilisées [113]:

Spray pneumatique : le brouillard est généré par un gaz comprimé qui aspire et disperse le liquide.

Spray ultrasons : L'aérosol est localisé dans la solution et sur la surface libre du liquide par des vibrations à haute fréquence générées. Lorsqu'un faisceau ultrasonique est dirigé vers une interface liquide-gaz, un geyser se forme, dont la hauteur dépend de l'intensité acoustique.

### **La pyrolyse**

Spitz et Viguié ont proposé différentes manières de décomposer les gouttelettes d'aérosol en fonction de la température du substrat [115]:

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose ensuite en un état solide.

Schéma B : Le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir, et le précipité frappe le substrat lorsqu'il se décompose en phase solide,

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et s'évapore (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et génération d'une réaction en phase hétérogène lors du contact.

Schéma D : à des températures plus élevées, la réaction chimique ne se déroule plus en phase hétérogène, mais en phase homogène (gaz) avec formation de fines particules de poussière qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues en utilisant le schéma C, qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une large distribution de la taille des gouttelettes conduit à un processus de mélange.



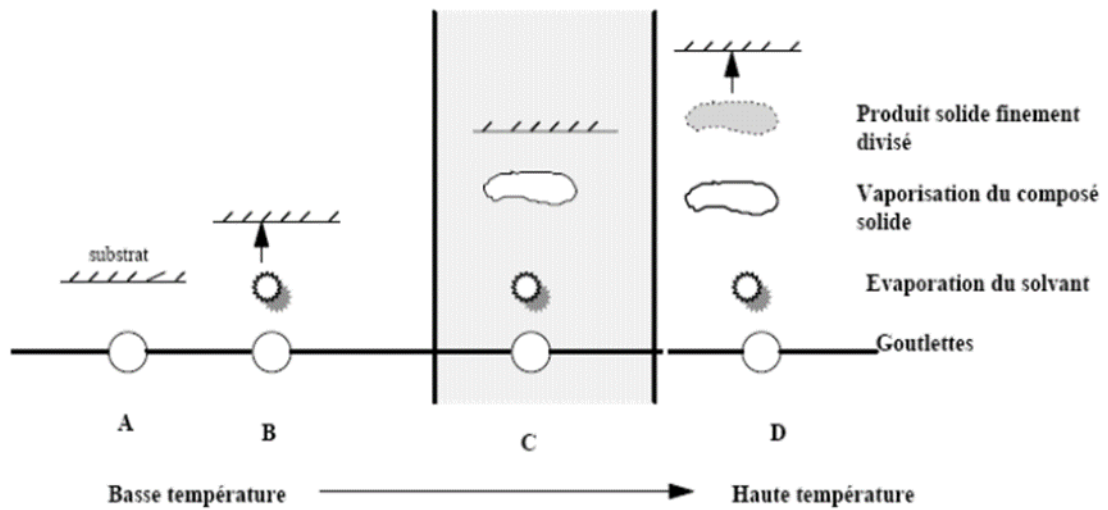


Figure II. 6. Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température[113].

#### II .3.2.2.2. Avantages de la méthode spray pyrolyse

Les avantages de cette méthode incluent[116, 117]:

- ✓ Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
- ✓ Vitesse de dépôt importante.
- ✓ Équipement très simple, peu coûteux et rentable.
- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✓ Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

### II .4. Technique de caractérisation de couches minces

#### II .4.1. Caractérisation optique

##### II .4.1.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis est une méthode d'analyse optique non destructive impliquant des photons dont les longueurs d'onde sont dans l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), le visible (400 nm - 750 nm) ou le proche infrarouge (750 nm - 2500 nm). Lorsque des molécules, des ions ou des

complexes sont exposés à des rayonnements dans cette gamme de longueurs d'onde, ils sont susceptibles de subir des transformations électroniques basée sur la transition d'un électron dans un atome ou une molécule d'un état fondamental à un état excité par excitation d'une onde électromagnétique[118].

Le principe du spectrophotomètre est une source composée de deux lampes qui permettent une émission continue dans toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis. Un monochromateur mobile permet de sélectionner une seule longueur d'onde pour balayer la gamme spectrale. Le faisceau de photons avec la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise à l'intensité d'émission[119].

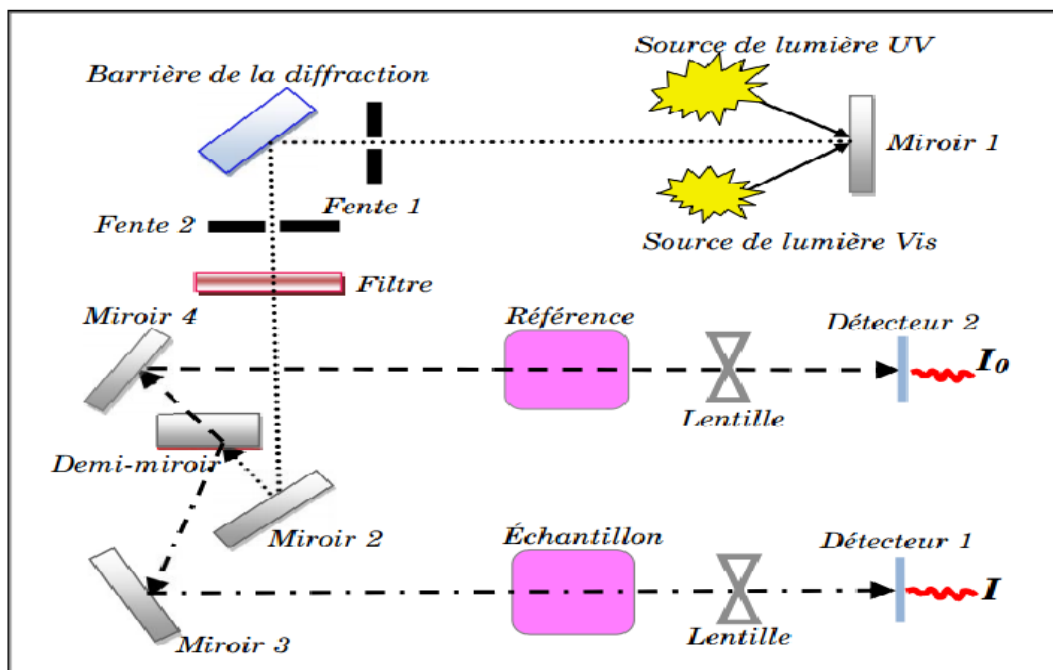


Figure II. 7. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux[120].

#### II.4.1.2. Spectroscopie de Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence permet d'étudier la structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau en analysant la lumière qu'il émet. Cette technique permet de recueillir et d'analyser la lumière émise en termes de spectre, de localisation spatiale et de variation temporelle. Elle est particulièrement utile pour l'étude de la spectroscopie des ions .

La photoluminescence implique l'irradiation du matériau avec des photons, suivie de la collecte de sa réponse lumineuse. Ce processus se divise généralement en deux phases : l'excitation du système électronique du matériau et sa désexcitation, qui conduit à l'émission de lumière. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui permet de distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence se produit lorsque l'émission lumineuse cesse presque immédiatement après l'arrêt de l'excitation, tandis que la phosphorescence se manifeste par une émission retardée persistante même après l'extinction de la source d'excitation lumineuse[121, 122].

#### II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Il permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau en reconnaissant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La gamme infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond à la gamme d'énergie vibratoire des molécules[123].

Le principe des dispositifs ATR est de soumettre le faisceau optique à de multiples réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal cubique transparent dans l'IR mais d'indice de réfraction (diamant) le plus souvent supérieur à celui de l'échantillon est. Le rayon IR initial d'intensité  $I$  (source) pénètre dans le cristal et est entièrement réfléchi à l'interface cristal-échantillon, puis dirigé vers le détecteur[124].

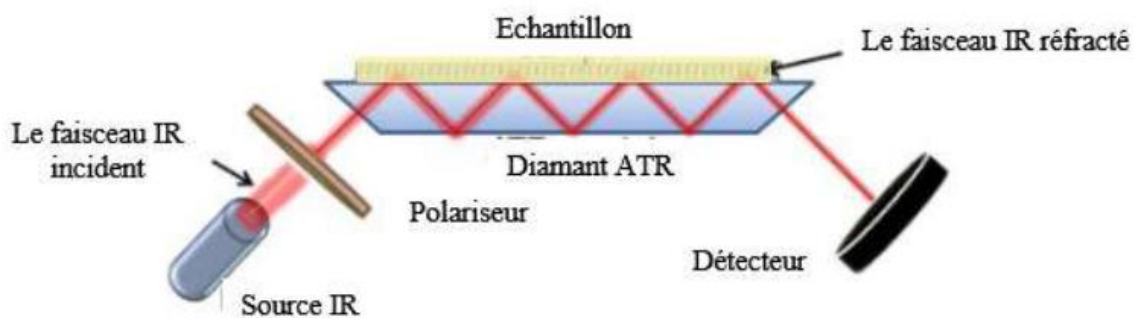


Figure II. 8.principe Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)[124].

**Conclusion**

En résumé, dans ce chapitre, nous avons discuté de la technique de spray pyrolysis couramment utilisée pour la fabrication de couches minces. Nous avons vu comment cette méthode permet une fabrication rapide et à grande échelle de couches minces avec un contrôle précis de la composition et des propriétés, ce qui les rend particulièrement utiles pour de nombreuses applications optiques et électriques. Nous avons étudié également différentes techniques de caractérisation pour évaluer les propriétés des couches minces, telles que la spectroscopie d'absorption, qui sont des outils essentiels pour comprendre la structure et les propriétés des matériaux. En comprenant ces techniques de dépôt et de caractérisation, nous sommes mieux équipés pour relever les défis de la fabrication de couches minces pour les applications futures et améliorer les performances des dispositifs existants.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

## Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec des couches minces de ZnO et CuO préparées par spray pyrolyse. Nous discuterons des différentes techniques de caractérisation utilisées telles que et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), la spectroscopie **UV-Vis**, la spectroscopie de photoluminescence(**PL**)et expliquerons comment ces techniques peuvent fournir des informations précieuses sur la structure, la morphologie et la composition des films métalliques minces oxydes.

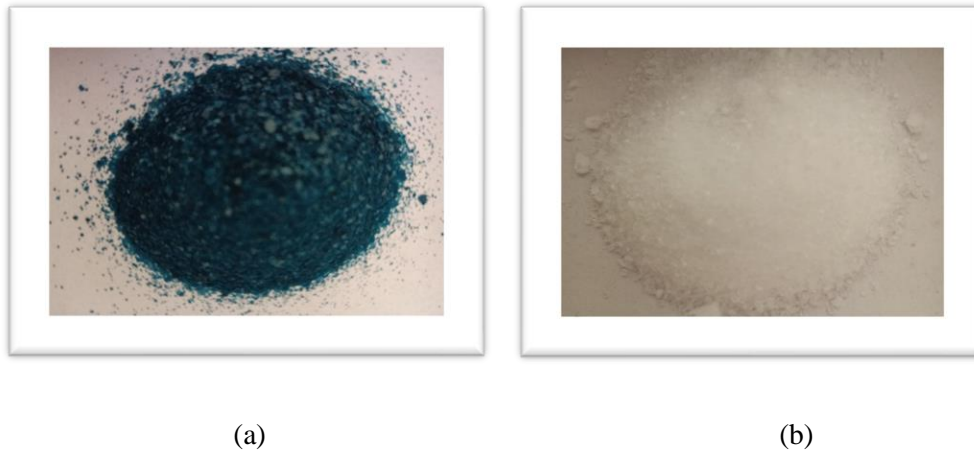
### III.1. Préparation des substrats

Nous avons opté pour des lames de verre ordinaires du commerce comme substrats pour déposer nos films. Étant donné que la qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat, il est crucial de procéder à un nettoyage minutieux avant le dépôt. L'objectif de cette étape est d'éliminer toute trace de graisse et de poussière, tout en veillant à ce que la surface ne présente aucune rayure ni autre défaut. Dans le cadre de cette étude, nous avons suivi le protocole suivant pour nettoyer les substrats :

- Rinçage à l'eau distillée.
- Nettoyage avec Méthanol ou Acétone
- Séchage avec du papier optique.

### III. 2. Conditions expérimentales

Pour le dépôt de couches minces de ZnO-CuO, nous utilisons deux sources précurseurs. Nous utilisons d'abord l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ) avec une masse molaire de 219,49 g/mol. De plus, le précurseur d'acétate de cuivre ( $(CH_3.COO)_2Cu.H_2O$ ) avec une masse molaire de 199,65 g/mol a été utilisé.



**Figure III. 1.** (a) Acétate de cuivre (b) Acétate de Zinc

Pour la préparation des solutions utilisées dans le dépôt de couches minces de composés ZnO-CuO, nous avons préparé séparément une solution de ZnO dans du méthanol et une solution de CuO dans de l'eau distillée. La concentration molaire utilisée était de 0,1 mol/l pour l'oxyde de zinc et de 0,05 mol/l pour l'oxyde de cuivre. Nous avons agité la solution d'oxyde de cuivre pendant 2 heures et la solution d'oxyde de zinc pendant 1,30 heure, Une fois préparées, nous appliquons une couche d'oxyde de cuivre à deux températures différentes, 450°C et 300°C, dans un volume de 100 ml. Ensuite, nous déposons une couche d'oxyde de zinc à une température de 450°C, dans un volume de 60 ml, sur la couche d'oxyde de cuivre.

$$m = M C V \quad (\text{III.1})$$

**m** : La masse de source (g).

**M** : La masse molaire (g/mol).

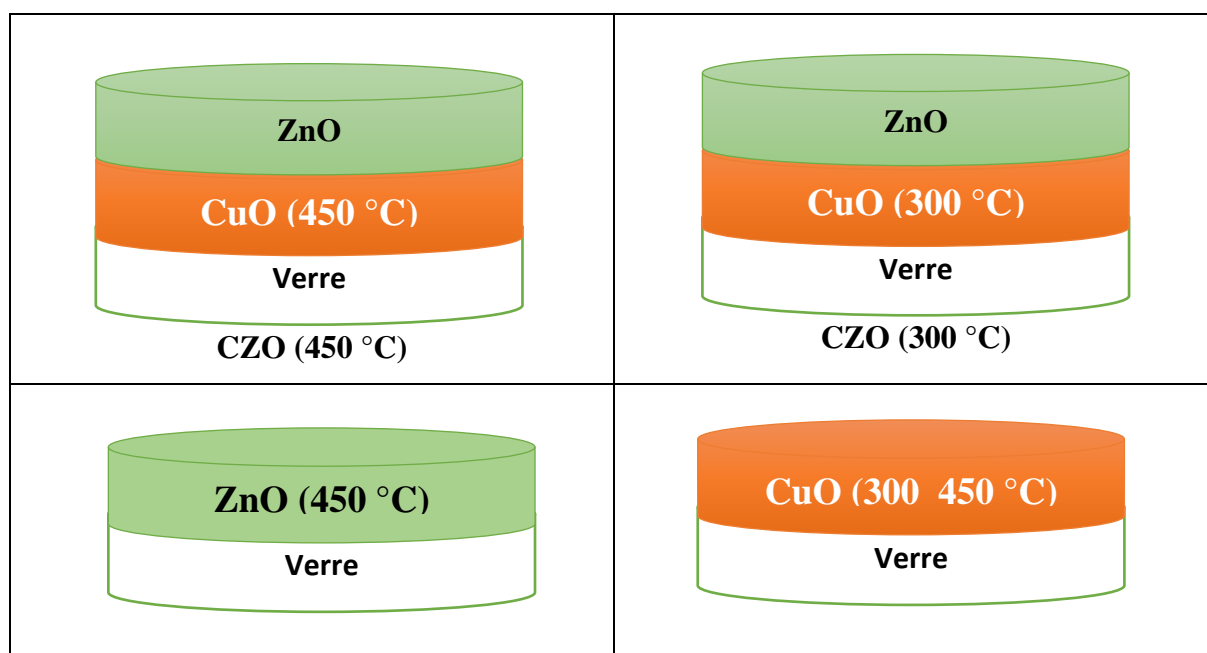
**C** : La concentration de la solution (mol/l).

**V** : Volume de solvant (ml).

**Tableau III. 1.** Les températures des couches de ZnO et CuO

CuO	ZnO
300°C	450°C
450°C	450°C

Une importante partie des travaux a été consacrée à la réalisation et à l'étude des mono et bicouche ZnO/CuO par spray pyrolyses (**Figure III. 2**).

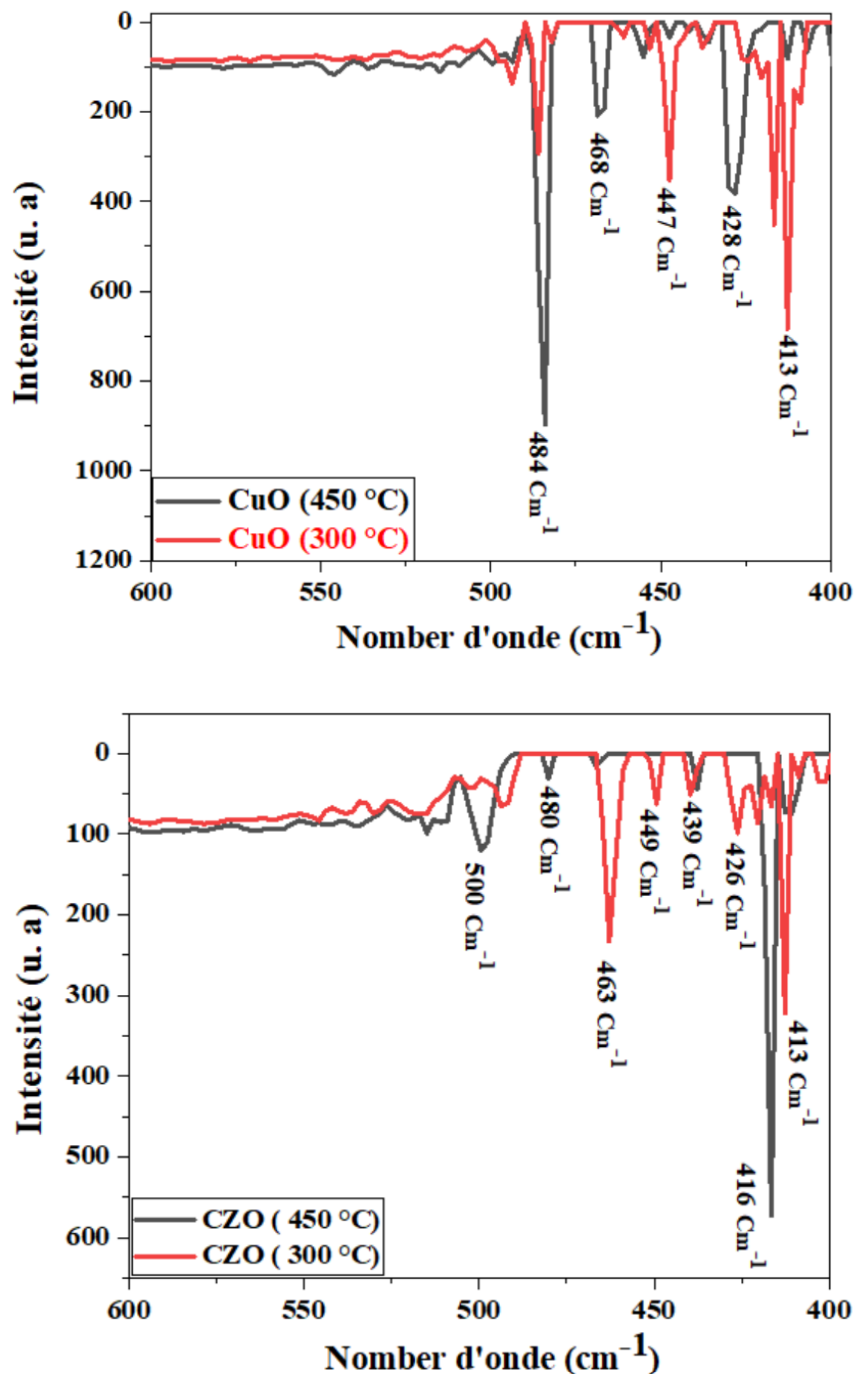
**Figure III. 2.** Les films minces déposées par le technique spray.

### III.3. Analyses

#### III.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres d'absorption par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour des films minces de CuO et CZO déposés à différentes températures ; 300 et 450 °C sont représentés dans la **Figure III. 3**.





*Figure III. 3. Spectres FTIR de couches minces de CuO et CZO déposées à 300 et 450 °C.*

Nous observons des bandes d'absorption entre 413 à 484  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux fréquences de vibration du mode Cu-O. Les pics correspondant à 413, 428, 468 et 484  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations Cu-O indiquant la présence de l'oxyde de cuivre CuO[125].

Concernant le ZnO, la courbe FTIR mis clairement en évidence son mode de vibration autour de 500  $\text{cm}^{-1}$  comme a été mentionné par d'autres travaux sur le ZnO[126].

### III.3.2. Spectroscopie UV-visible

Les résultats des spectres de transmittance sont constitués essentiellement de deux régions, sont présentés dans la **Figure III.4**.

- Ces transitions électroniques admettent grande transmittance optique variant entre 70 et 90 % dans le Visible-Infrarouge (400 – 1600 nm) pour l'ensemble des films ZnO, rapportée par plusieurs auteurs ce qui confère aux couche minces de ZnO[113] le caractère de films transparentes pouvant donc être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires.
- En ce qui concerne le CuO, Nos échantillons présentent une moyenne transmission qui varie entre 40 et 70 % dans l'infrarouge (800 - 1600 nm) et une forte absorption dans le domaine UV-Visible[127].
- Nos films ZnO ont une forte absorption dans le domaine spectral Ultraviolet (UV) pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.
- Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des échantillons.
- Pour les films CuO déposés à T=300°C présente une transmittance plus élevée, tandis qu'un échantillon CuO déposés à T=450°C présente une transmittance plus faible. Ceci s'explique par le fait que l'oxyde de cuivre agit comme une couche absorbante[128].
- On constate donc les couches ZnO /CuO élaborées sont transparentes peuvent servir comme du couche mince absorbant (p-CuO) et la couche tampon présente une forte transparence (n -ZnO), ce qui les rend très adaptées pour une application dans les cellules solaires en couches minces.
- De plus, on observe, Les bicouche CZO (300 °C) synthétisées présentent une forte transparence dans le domaine Visible et une surface plus ou moins rugueuse (L'absence des franges d'interférences),
- Cette bande d'absorption correspond au seuil d'absorption associé aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction[129].

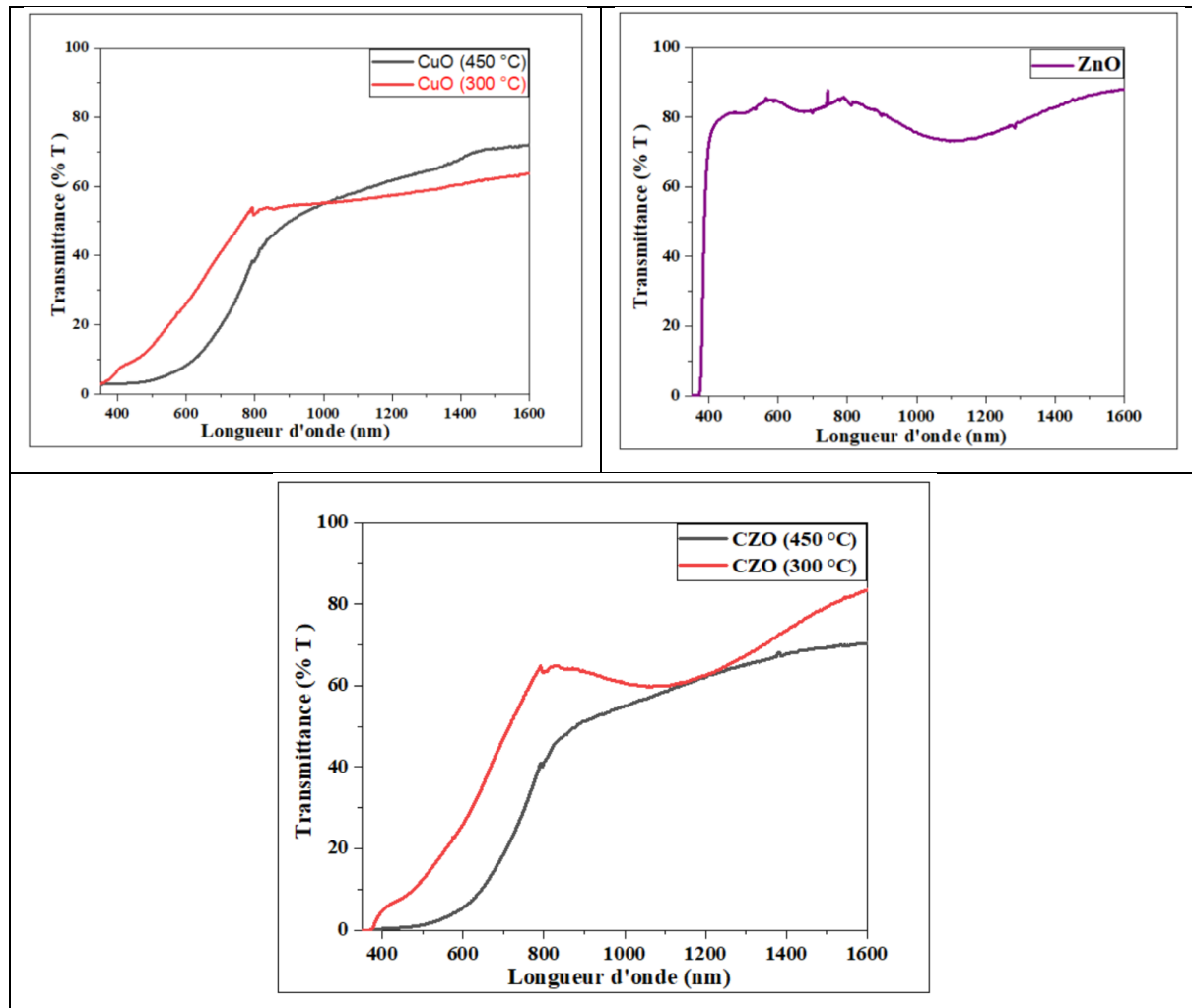


Figure III. 4. Spectres transmittance de couches minces de CuO , ZnO et CZO déposées à 300 et 450 °C.

Pour déterminer les valeurs du gap optique d'un matériau semiconducteur, selon qu'il se présente sous forme d'une film mince. Souvent, le spectre de transmission de l'échantillon est enregistré. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de longueurs d'onde inférieures à 400 nm (haute absorption)[130] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (III.2)$$

Où : A est un constant,

$E_g$  est l'énergie de gap optique

$\alpha$  le coefficient d'absorption calculé par l'équation suivante[131]:

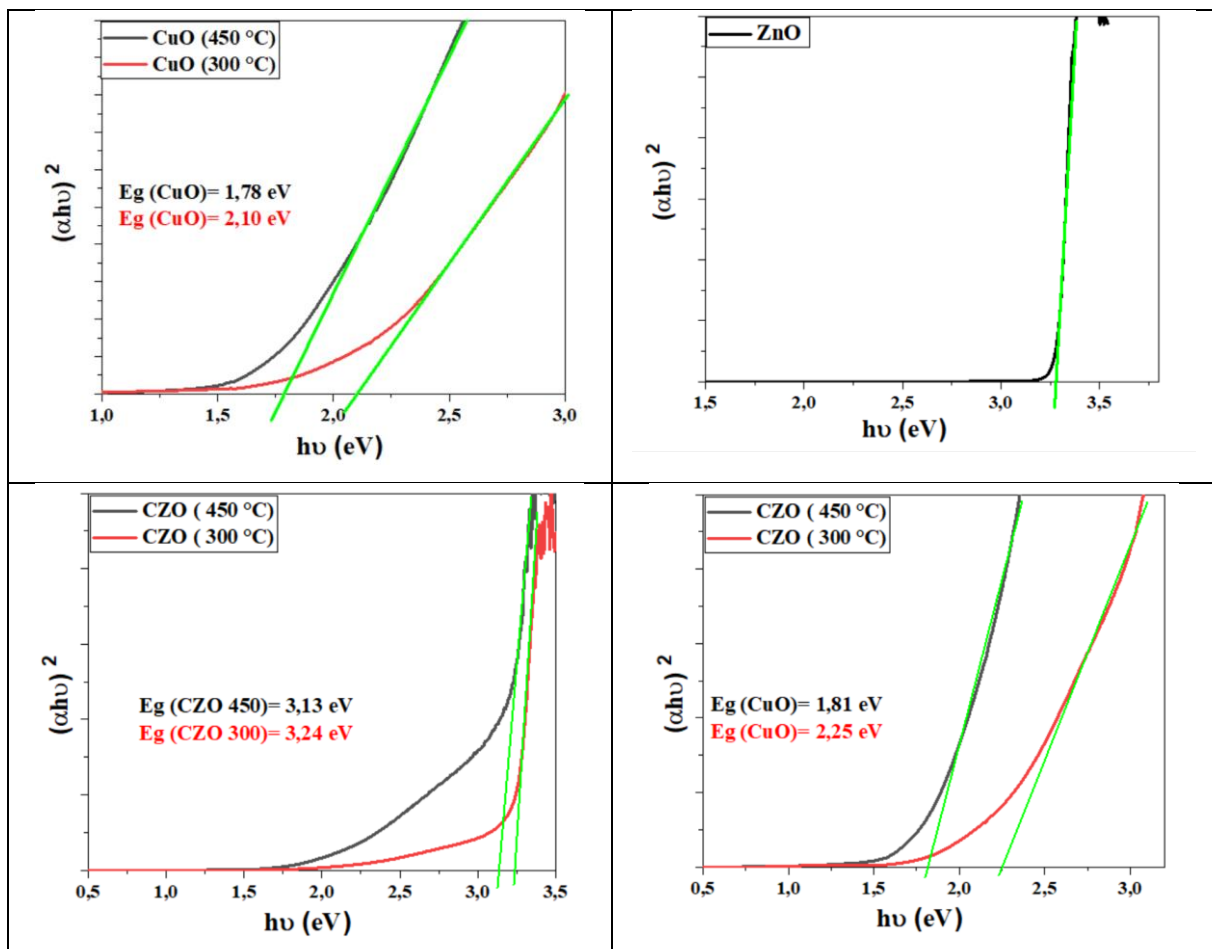
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (III.3)$$

Où :  $T$  est la transmission ;

$d$  est l'épaisseur du revêtement

À partir des spectres de transmission de nos films nous avons déduit le gap optique  $E_g$  suivant la méthode décrite au-dessus. La **figure III.5** montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour des films ZnO dopés par différentes températures (300 et 450 °C).

Les valeurs de bande interdite pour les films ZnO/CuO sont comprises entre celles du ZnO pur et du CuO. Ces résultats montrent que les propriétés d'émission du ZnO peuvent être précisément modifiées et contrôlées en incorporant des couches minces de CuO.



**Figure III. 5.** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  pour les films ZnO, CuO et ZnO/CuO.

Tableau III. 2. Valeurs du gap optique des échantillons.

	E (eV)	
ZnO	3,26	
CuO (450°C)	1,78	
CuO (300°C)	2,10	
CZO (450°C)	3,13	1,81
CZO (300°C)	3,23	2,25

Les énergies de gap optique ainsi déterminées sont estimées à 3,26, 3,23 et 3,13 eV pour les couches ZnO, CZO (300 °C) et CZO (450 °C), respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée pour ZnO pur. Nous avons remarqué que les valeurs des énergies interdites CuO variant entre 1,78 - 2,25 eV.

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, le diagramme énergétique d'une jonction PN (bicouche CZO), illustré sur la **Figure III.6**, montre le diagramme de bande d'énergie de l'hétérojonction p-CuO/n-ZnO (CZO). La bande de conduction BC et la bande de valence BV sont toutes deux au-dessus de  $E_f$  du côté p de la jonction et au-dessous de son côté n.

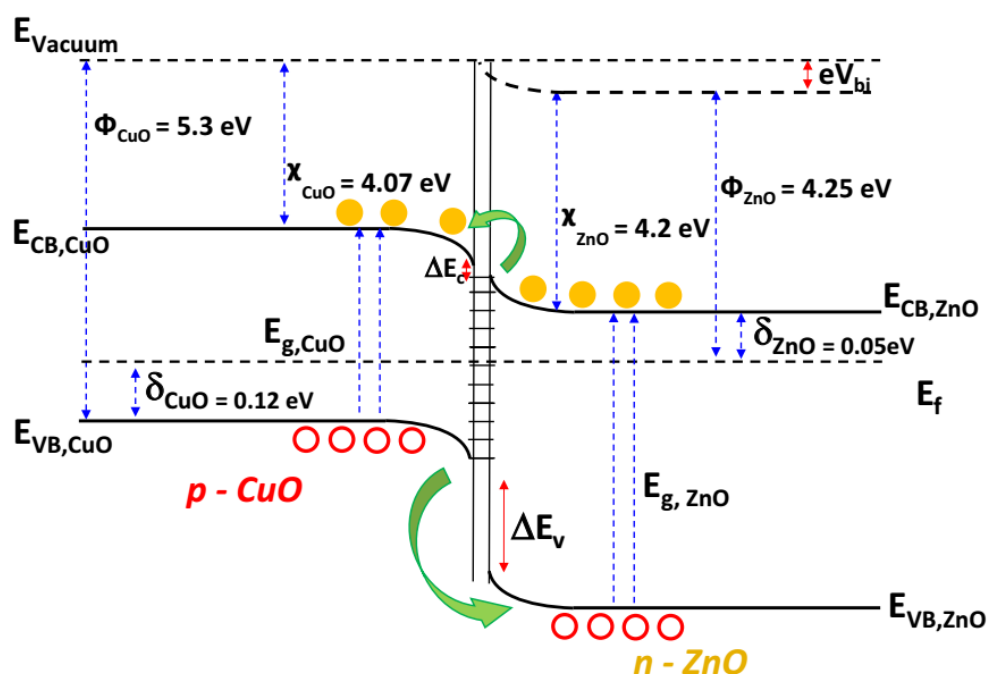


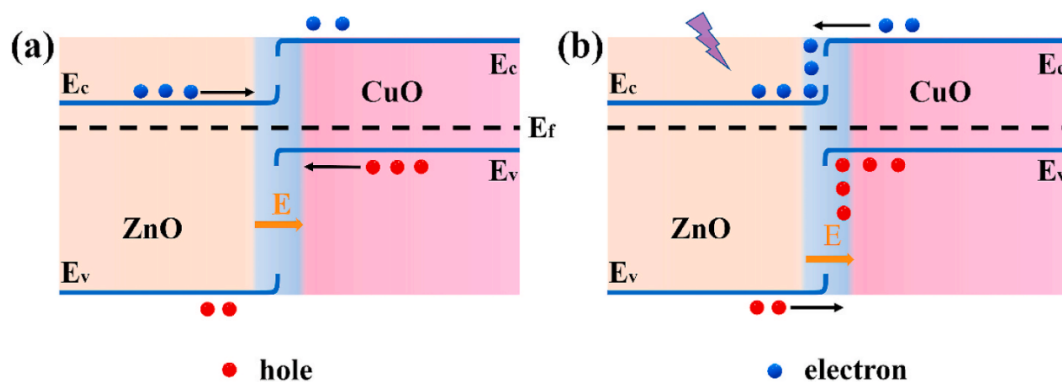
Figure III. 6. Diagramme de bande d'énergie d'hétérojonction p-CuO/n-ZnO sous éclairage lumineux[132].

L'affinité électronique ( $\chi_{\text{CuO}}$ ) et la bande interdite  $E_g$  du p-CuO sont de 4,07 eV [132] et 2,10 (300°C) et 1,78 eV (450 °C) respectivement. Le niveau d'énergie de Fermi à la distance de la bande de valence  $\delta_{\text{CuO}}$  est de 0,12 eV. D'autre part, l'affinité électronique ( $\chi_{\text{ZnO}}$ ) et la bande interdite  $E_g$  du n-ZnO telles que rapportées sont de 4,20 et 3,23 (300°C) et 3,13 eV (450 °C) eV respectivement. De plus, la différence d'énergie entre le niveau d'énergie de Fermi de ZnO et la bande de conduction  $\delta_{\text{ZnO}}$  est d'environ 0,05 eV [133, 134].

En général, le travail de sortie du semi-conducteur de type p ou n ( $\Phi_{p,n}$ ) est calculé à partir des équations [135],

$$\Phi_p = \chi_p + E_{g,p} - \delta_p \text{ et } \Phi_n = \chi_n + \delta_n.$$

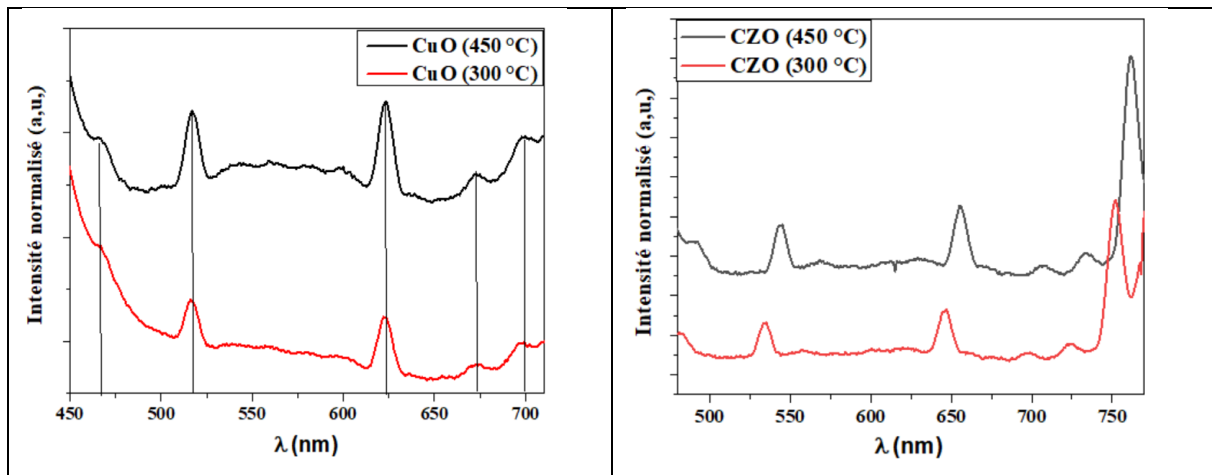
Lors de l'illumination de la lumière (lumière UV), la génération de paires électron-trou peut être réalisée à la fois dans la région p-CuO et n-ZnO. Étant donné que  $\Delta E_c$  possède une valeur inférieure à  $\Delta E_v$ , le transport des porteurs de charge à travers la bande de conduction est dominant, ce qui entraîne généralement une grande valeur de photocourant à travers ce dispositif à hétérojonction. Pour l'illumination des photons de la région visible et proche infrarouge pour lesquels ZnO est incapable de générer des excitons, l'accumulation de trous photogénérés dans le CuO se produit dans l'EVB, CuO. Cette accumulation de trous dans la bande de valence de CuO ne peut provoquer qu'un photocourant insignifiant [136] (**Figure III.7**).



**Figure III. 7.** Bandes d'énergie schématiques et voie de transport des porteurs à faible polarisation vers l'avant (a) dans l'obscurité et (b) sous un éclairage clair [137]

### III.3.3. Spectroscopie de photoluminescence

Dans notre étude, la spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour analyser les propriétés de luminescence des films minces de CuO et de ZnO/CuO, fournissant ainsi plusieurs informations. La **Figure III.8** présente les spectres d'émission de photoluminescence à une température de  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $T=300^{\circ}\text{C}$  pour le CuO, avec une longueur d'onde d'excitation de 380 nm, et à deux températures différentes,  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $T=300^{\circ}\text{C}$ , pour les bicouches ZnO/CuO, avec des longueurs d'onde d'excitation de 400 nm.



**Figure III. 8.** Profil des spectres de photoluminescence des couches minces de CuO et CZO.

Pour l'oxyde de cuivre, les longueurs d'onde d'émission étaient de 516 nm et 622 nm à une température de  $450^{\circ}\text{C}$ , et de 515 nm et 623 nm à une température de  $300^{\circ}\text{C}$ .

Concernant le ZnO/CuO, avec une excitation de 400 nm, les longueurs d'onde d'émission étaient de 544 nm, 656 nm et 762 nm à une température de  $450^{\circ}\text{C}$ , et de 533 nm, 647 nm et 752 nm à une température de  $300^{\circ}\text{C}$ .

Dans une étude réalisée [138], il a été signalé que les pic d'émission à 544 et 533 nm sont correspondants aux défauts des vacants d'oxygène ionisés ce qui entraîne une émission verte. Le pic d'émission à 533 nm - 612 nm, correspondant à une couleur jaune, est associé aux lacunes d'oxygène doublement ionisées dans le CuO [139] Cela peut être attribué à l'énergie de transition entre les niveaux des lacunes d'oxygène et la bande de valence dans le ZnO.

Quant aux couches CZO, le pic d'émission rouge à 656 nm apparaît en raison de la transition des électrons de la bande de conduction vers un niveau accepteur et de la transition des électrons d'un niveau donneur vers la bande de valence ou un niveau accepteur dans l'oxyde de cuivre [103, 140].

**Conclusion**

En conclusion, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) la spectrophotométrie **UV-Vis** et la photoluminescence (**PL**) sont des outils puissants pour l'analyse et la caractérisation des matériaux. Lorsqu'ils sont utilisés en combinaison, ils permettent de mieux comprendre les propriétés de l'échantillon étudié, pour avoir des nouvelles découvertes et applications dans le domaine de la recherche scientifique et technologique.



## Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons réalisé la fabrication de couches minces de ZnO pur avec un volume de 60 ml à une température de 450 °C, de CuO pur avec un volume de 100 ml à deux températures différentes (450 °C et 300 °C), et de ZnO/CuO à deux températures différentes (450 °C et 300 °C) en utilisant la technique de spray pyrolyse.

Les caractérisations utilisées comprennent la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Vis et la photoluminescence (PL).

Dans la spectrophotométrie UV-Vis, nous avons observé que les échantillons de ZnO présentaient une transmission optique élevée, atteignant 70 et 90 % dans la plage visible du spectre. En revanche, pour le CuO, nous avons remarqué une diminution de la transmission à certaines longueurs d'onde. Les énergies de bande interdite ont été déterminées à partir des spectres de transmission des films déposés sur verre, révélant de 3,26, 3,23 et 3,13 eV pour les couches ZnO, CZO (300 °C) et CZO (450 °C), respectivement, pour le CuO variant entre 1,78 - 2,25 eV

En ce qui concerne la photoluminescence (PL), nous avons observé deux longueurs d'onde d'excitation pour le ZnO-CuO à 400 nm, les longueurs d'onde d'émission étaient de 544 nm, 656 nm et 762 nm à une température de 450°C, et de 533 nm, 647 nm et 752 nm à une température de 300°C, et pour le CuO, les longueurs d'onde d'émission étaient de 516 nm et 622 nm à une température de 450°C, et de 515 nm et 623 nm à une température de 300°C avec une longueur excitation de 380 nm.

Enfin, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) nous a permis de détecter les modes de vibration des groupes fonctionnels Zn-O et Cu-O présents dans les échantillons.

## Références Bibliographiques :

1. Serrar, H. and A. Bouabellou, *Élaboration et caractérisation de couches minces à base d'oxydes*, 2019, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
2. Chettah, H., *Electrodéposition de TiO<sub>2</sub> sur substrats métalliques et étude de l'effet du dopage par des colorants*, 2018.
3. Srinivas, B., et al., *Review on present and advance materials for solar cells*. International Journal of Engineering Research-Online, 2015. **3**: p. 178-182.
4. Sharma, S., K.K. Jain, and A. Sharma, *Solar cells: in research and applications—a review*. Materials Sciences and Applications, 2015. **6**(12): p. 1145.
5. Hayat, M., *Etude du structure à multicouches d'oxydes transparents conducteurs pour application photovoltaïque*, 2017, Université Mouloud Mammeri.
6. El Younsi, I., *Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO<sub>2</sub>*, 2015, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
7. Fahrenbruch, A. and R. Bube, " *Foundamentals of Solar Cells*". Academic Press, New York, 1983.
8. Chopra, K., P. Paulson, and V. Dutta, *Thin-film solar cells: an overview*. Progress in Photovoltaics: Research and applications, 2004. **12**(2-3): p. 69-92.
9. Choubey, P., A. Oudhia, and R. Dewangan, *A review: Solar cell current scenario and future trends*. Recent Research in Science and Technology, 2012. **4**(8).
10. Roca i Cabarrocas, P., *Science des matériaux et techniques du reacteur dans le depot par procede plasma rf de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogene*, 1988, Paris 7.
11. Hariach, S., *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)*. 2009.
12. DAAMOUCHE, M.M., *MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE*.
13. Souad, M. and R. Amani, *Contribution à l'étude des propriétés des films minces de SnO<sub>2</sub> dopé Fe*, 2019, Universite laarbi tebessi tebessa.
14. Djebbar, K. and H. Moualkia, *Elaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (cds) et sulfure de cuivre (cuS)*. 2018.
15. Khechba, M., *Mémoire de magister*. Université Mentouri Constantine, 2008.
16. Abdellaoui, A. and S. Benkara, *Elaboration et caractérisation des couches nanostructurées des oxydes semiconducteurs*. 2020.
17. Bensalem, F., B. Belache, and C. Slimani, *Synthèse par CBD et caractérisation de films d'oxydes de cuivre*, 2021, Université Abderhmane Mira-Béjaia.
18. Ibtissem, B. and H. Wissam, *Préparation et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium Cds dopée Zn*. MEMOIRE de Master, UNIVERSITE LARBI BEN M'Hidi OUM EL BOUAGHI, 2016.
19. Meriem, B., *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel*. Mémoire de master, Université M'hamedBougara de Boumerdès, 2017.
20. Balhamri, A., et al., *Surface and optical properties of zinc oxide doped with fluor synthesized by magnetron sputtering: applications in transparent conductive oxides (TCO)*. International Journal of Thin Film Science and Technology, 2015. **4**(3): p. 8.
21. Daoudi, K., *ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAİN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux*, 2003, Université Claude Bernard-Lyon I.
22. Badeker, K., *Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds*. Ann. Phys, 1907. **22**(749): p. 22.

23. Garnier, J., *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, 2009, Arts et Métiers ParisTech.
24. Ynineb, F., *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)*. 2010.
25. MOHAMMED KRARROUBI, A., *structure oxyde/métal; oxyde destinées à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaïque*, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
26. Rey, G., *Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant*, 2012, Université de Grenoble.
27. BRELLA, M., *Elaboration et Caractérisations de Semi-conducteurs Transparents en Couches Minces Pour Applications Technologiques*, Université Kasdi Merbah Ouargla.
28. Barir, R., *Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray*, 2018, Université Kasdi Merbah Ouargla.
29. Boussoum, O., *Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium*, 2011, Université Mouloud Mammeri.
30. Taouririt, T., *L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse*, 2014.
31. Azouani, R., *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*, 2009, Université Paris-Nord-Paris XIII.
32. Aktaruzzaman, A., G. Sharma, and L. Malhotra, *Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO: Al films prepared by spray pyrolysis*. Thin solid films, 1991. **198**(1-2): p. 67-74.
33. Lee, J.Y., et al., *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*. Thin solid films, 2009. **517**(17): p. 5157-5160.
34. Ohta, H., et al., *Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(4): p. 475-477.
35. Tsukazaki, A., et al., *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. Nature materials, 2005. **4**(1): p. 42-46.
36. Stambolova, I., et al., *Lanthanum doped SnO<sub>2</sub> and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity*. Materials Chemistry and Physics, 2000. **63**(2): p. 104-108.
37. Shishiyanu, S.T., T.S. Shishiyanu, and O.I. Lupan, *Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **107**(1): p. 379-386.
38. Xu, C., et al., *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1991. **3**(2): p. 147-155.
39. Wan, Q., et al., *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(18): p. 3654-3656.
40. Vann, W., R. Wagner, and A. Castleman, *Gas-phase reactions of nickel oxide clusters with nitric oxide. 1. Formation of nitrogen dioxide on nickel oxide cluster anions*. The Journal of Physical Chemistry A, 1998. **102**(10): p. 1708-1718.
41. Chouikh, F., *optimisation des propriétés des couches minces ZnO dopées et co-dopées élaborées par voie chimique pour des applications photovoltaïques*, 2018, université mohamed esseddik ben yahia jijel.
42. Linda, L., B. Fariel, and B. Salima, *La synthèse des nanocouches de ZnO dopé et non dopé par la voie sol-gel*. 2021.
43. BOUKHENOUBA, N., *Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO*, 2017, Université de Batna 2.
44. Moustaghfir, A., *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, 2004, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
45. Caillaud, F., A. Smith, and J.-F. Baumard, *Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(6): p. 447-452.

46. BELOUADAH, W., *Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation*, 2018, Université Mohamed Boudiaf-M'sila.
47. Bunn, C., *The lattice-dimensions of zinc oxide*. Proceedings of the Physical Society (1926-1948), 1935. **47**(5): p. 835.
48. Miller Jr, P., *The electrical conductivity of zinc oxide*. Physical review, 1941. **60**(12): p. 890.
49. Martínez-Pérez, L., et al., *Nanometric structures of highly oriented zinc blende ZnO thin films*. Materials Letters, 2015. **139**: p. 63-65.
50. Catti, M., Y. Noel, and R. Dovesi, *Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations*. Journal of physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**(11): p. 2183-2190.
51. Kim, N.H. and H.W. Kim, *Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering*. Materials Letters, 2004. **58**(6): p. 938-943.
52. Chaoua, A. and K. Guergouri, *Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO pur par Sol-Gel et hydrothermale*. 2020.
53. Krumm, R.V., *Nouveau traite de chimie minerale. Volume 5, zinc, cadmium, mercure (Baud, P.; Brusset, J. Jousot-Dubien; Lamure, J.; eds.)*, 1962, ACS Publications.
54. Gueroui, S., B. Maameri, and A. Mahdjoub, *Etude des couches minces Zn (1-x) Mg<sub>x</sub>O déposées par sol-gel*. 2015.
55. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. 2004: CRC press.
56. Bachari, E., et al., *Structural and optical properties of sputtered ZnO films*. Thin solid films, 1999. **348**(1-2): p. 165-172.
57. Subramanyam, T., B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, *Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures*. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 2000. **35**(10): p. 1193-1202.
58. Rebien, M., et al., *Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(19): p. 3518-3520.
59. Major, S., A. Banerjee, and K. Chopra, *Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis*. Thin solid films, 1983. **108**(3): p. 333-340.
60. Lekiket, H., *Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS*. 2008.
61. Perera, V.á.S., *An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc*. Chemical Communications, 1999(1): p. 15-16.
62. Hadouchi, W., *Etude de l'utilisation du ZnO comme contact de type n dans des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite hybride*, 2017, Université Paris-Saclay (ComUE).
63. Fahrenbruch, A. and R. Bube, *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion* 2012: Elsevier.
64. Major, S., et al., *Thickness-dependent properties of indium-doped ZnO films*. Thin solid films, 1986. **143**(1): p. 19-30.
65. Hauffe, K. and A. Vierk, *Electrical conductivity of zinc oxide with foreign oxides*. Z. phys. Chem, 1950. **196**: p. 160.
66. Toubane, M., *Etude des propriétés physiques des couches Minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par la méthode sol-gel*, 2017, Université M'hamed Bougara: Faculté des sciences.
67. Elkaiem, A., *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique*. 2015.
68. Brouri, T., *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*, 2011, Université Paris-Est.
69. Mahdhi, H., et al., *Elaboration et caractérisation de couches mince de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque*.
70. Dadoo, D., *Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre*, 2010, Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie.

71. Nagase, K., et al., *Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu<sub>2</sub>O*. Journal of Catalysis, 1999. **187**(1): p. 123-130.
72. Wu, H., et al., *Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications*. Journal of Advanced Ceramics, 2012. **1**(1): p. 2-23.
73. Kidwai, M., S. Bhardwaj, and R. Poddar, *C-Arylation reactions catalyzed by CuO-nanoparticles under ligand free conditions*. Beilstein journal of organic chemistry, 2010. **6**(1): p. 35.
74. Li, J., J. Mayer, and E. Colgan, *Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films*. Journal of applied physics, 1991. **70**(5): p. 2820-2827.
75. Gong, Y., C. Lee, and C. Yang, *Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films*. Journal of applied physics, 1995. **77**(10): p. 5422-5425.
76. Rocchi, J., *Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide: cas de l'usure de contacts de géométrie conforme*, 2005, Lyon, INSA.
77. Swanson, H. and E. Tatge, *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Natl. Bur. Stand.(US) Circ. 539. volume, 1953. **1**: p. 24-26.
78. Yacoubi, K., *Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application: Dégradation de bleu de méthylène)*, 2018, UMMTO.
79. Kendouli, S., *Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres*. 2012.
80. Nowakowska, H., et al., *Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(12): p. 1422.
81. Rakhshani, A., *The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu<sub>2</sub>O films*. Journal of applied physics, 1991. **69**(4): p. 2365-2369.
82. Nair, M., et al., *Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics*. Applied Surface Science, 1999. **150**(1-4): p. 143-151.
83. Musa, A., T. Akomolafe, and M. Carter, *Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **51**(3-4): p. 305-316.
84. Porat, O. and I. Riess, *Defect chemistry of Cu<sub>2</sub>-yO at elevated temperatures. Part II: Electrical conductivity, thermoelectric power and charged point defects*. Solid State Ionics, 1995. **81**(1-2): p. 29-41.
85. Selivanov, E.N., et al. *The Effect of the Microstructure on Oxidation of Sulfide-Metal Alloys of Copper and Nickel*. in *Defect and Diffusion Forum*. 2011. Trans Tech Publ.
86. Langford, J. and D. Louer, *High-resolution powder diffraction studies of copper (II) oxide*. Journal of applied crystallography, 1991. **24**(2): p. 149-155.
87. Kerour, A. and S. Boudjadar, *Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique*, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
88. Sabbaghi, S., et al., *Effect of temperature and time on morphology of CuO nanoparticle during synthesis*. 2012.
89. Marabelli, F., G. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli, *Optical gap of CuO*. Physical Review B, 1995. **52**(3): p. 1433.
90. Merakchi, A.N.S., *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre*, 2021, Faculté des Sciences et Technologies.
91. Ghijsen, J., et al., *Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO*. Physical Review B, 1988. **38**(16): p. 11322.
92. Koffyberg, F. and F. Benko, *A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO*. Journal of applied physics, 1982. **53**(2): p. 1173-1177.
93. Holzschuh, H. and H. Suhr, *Deposition of copper oxide (Cu<sub>2</sub>O, CuO) thin films at high temperatures by plasma-enhanced CVD*. Applied Physics A, 1990. **51**(6): p. 486-490.

94. Drobny, V. and L. Pulfrey, *Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films*. Thin solid films, 1979. **61**(1): p. 89-98.
95. Liao, B., et al., *Study on CuO–BaTiO<sub>3</sub> semiconductor CO<sub>2</sub> sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **80**(3): p. 208-214.
96. Chen, J., et al., *H<sub>2</sub>S detection by vertically aligned CuO nanowire array sensors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(41): p. 16017-16021.
97. Cruccolini, A., R. Narducci, and R. Palombari, *Gas adsorption effects on surface conductivity of nonstoichiometric CuO*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **98**(2-3): p. 227-232.
98. Touabli, M., *Elaboration et caractérisation électrochimique et électrocatalytique de l'électrode composite substrat/polyrrole/IrO<sub>2</sub>*, 2017, UMMTO.
99. Hafdallah, A., *Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*. 2007.
100. Chopra, K., S. Major, and D. Pandya, *Thin Solid Films*1983, **102**, **1**. Google Scholar There is no corresponding record for this reference.
101. Attaf, N., *Etude énergétique d'une décharge luminescente utilisée dans le dépôt de couches minces de A-Si*. 2003.
102. Khelfaoui, F., *Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si: H élaborées par pulvérisation cathodique*. 2014.
103. Khemies, C., *Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel*, 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
104. Bedia, A., *Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales*. Thèses De Doctorat, Université Université, 2015.
105. Chelouche, S., *Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS*, 2018.
106. Ohring, M., *Materials science of thin films: deposition & structure*2001: Elsevier.
107. Kane, J., H. Schweizer, and W. Kern, *Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin*. Thin solid films, 1975. **29**(1): p. 155-163.
108. Hamani, N., *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique*, 2021, Université de mohamed kheider biskra.
109. Bedia, A., et al., *Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell*. Energy Procedia, 2015. **74**: p. 529-538.
110. Vaufrey, D., *Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*, 2003, Ecully, Ecole centrale de Lyon.
111. Mazon, C., et al., *CH2953-8/91/10000 1156*, 1991, IEEE.
112. Lenggoro, I.W., et al., *Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis*. Journal of Aerosol Science, 2000. **31**(1): p. 121-136.
113. Rahmane, S., *LABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON*, 2008, Université Mohamed Khider Biskra.
114. Correa-Lozano, B., C. Comninellis, and A. De Battisti, *Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique*. Journal of applied electrochemistry, 1996. **26**(1): p. 83-89.
115. Viguie, J. and J. Spitz, *Chemical vapor deposition at low temperatures*. J. electrochem. Soc, 1975. **122**(4): p. 585-588.
116. Saci, L. and S. Boulmelh, *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*. 2015.
117. FROGER, V., *l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*.
118. Gratien, A., *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques*, 2008, Paris Est.
119. Zerouti, K. and Z. Ziane, *Étude les propriétés des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées Cuivre déposées par spray pyrolyse*, 2020, Univ M'sila.

120. Daranféd, W., *Élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>*, 2013, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1.
121. Bouden, H. and I. Laidi, *Mémoire de Master*. Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019.
122. Ilham Bouaziz, M.B., *Élaboration, Caractérisation et Photoluminescence de LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>*.
123. GHORZI, W., *Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV: caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants*, 2014.
124. AZAIZIA, B., *L'huile essentielle de la plante médicinale Lythrum Salicaria*. 2021.
125. Michel, C.R., E. Camarena-Corona, and A.H. Martínez-Preciado, *An ultraviolet to near-infrared photosensor based on microstructured CuO*. *Optik*, 2022. **267**: p. 169689.
126. Raja, K., P. Ramesh, and D. Geetha, *Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **131**: p. 183-188.
127. Hussein, A.N., et al., *Study on structure and optical properties of CuO thin films prepared by chemical spray pyrolysis*. *Journal of Applied Physical Science International*, 2015. **4**(3): p. 178-184.
128. Akgul, F.A., et al., *Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films*. *Materials Chemistry and Physics*, 2014. **147**(3): p. 987-995.
129. Jayaprakash, J., et al., *Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. **136**: p. 1803-1806.
130. Chelouche, A., et al., *Na doping effects on the structural, conduction type and optical properties of sol-gel ZnO thin films*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017. **28**: p. 1546-1554.
131. Boualem, A. and G. Youcef, *Éffet de dopage et de co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO élaborées par spray pyrolyse*, 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
132. Prabhu, R.R., et al., *Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique*. *Materials Science and Engineering: B*, 2017. **220**: p. 82-90.
133. Khan, M.A., et al., *Catalyst-free fabrication of novel ZnO/CuO core-shell nanowires heterojunction: Controlled growth, structural and optoelectronic properties*. *Applied Surface Science*, 2018. **435**: p. 718-732.
134. Hsueh, H., et al., *Fabrication and characterization of coaxial p-copper oxide/n-ZnO nanowire photodiodes*. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011. **11**(1): p. 127-133.
135. Chidambaram, S., et al., *Colloidal synthesis and electrical behaviour of n-ZnGdO/p-Si heterojunction diodes*. *Journal of colloid and interface science*, 2015. **452**: p. 169-173.
136. Annathurai, S., et al., *Green synthesis and electrical properties of p-CuO/n-ZnO heterojunction diodes*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019. **29**: p. 535-540.
137. Yin, Z., et al., *Multifunctional optoelectronic device based on CuO/ZnO heterojunction structure*. *Journal of Luminescence*, 2023. **257**: p. 119762.
138. Amari, R., et al., *Structural, optical and luminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating method: effect of precursor concentration*. *Chinese Physics Letters*, 2018. **35**(1): p. 016801.
139. Saravanakkumar, D., et al., *Synthesis and characterization of ZnO-CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation*. *Journal of semiconductors*, 2018. **39**(3): p. 033001.
140. Kumar, P.S., et al., *CuO/ZnO nanorods: an affordable efficient pn heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **701**: p. 562-573.

## Résumé

Dans cette étude, nous avons réalisé la préparation de couches minces d'oxydes de ZnO et de CuO, ainsi que bicouche de ZnO-CuO, en utilisant une méthode de spray pyrolyse. Les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre chauffés à différentes températures, soit 450 °C pour le ZnO, 450 °C et 300 °C pour le CuO.

Les couches préparées ont ensuite été caractérisées en utilisant diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Vis et la photoluminescence (PL).

Les résultats obtenus ont montré que les couches de ZnO présentaient une transmission optique élevée, atteignant 90% dans la plage visible du spectre. En revanche, pour le CuO, nous avons observé une diminution de la transmission à certaines longueurs d'onde. Les énergies de bande interdite ont été déterminées à partir des spectres de transmission des films déposés sur verre, et elles se sont révélées de 3,26, 3,23 et 3,13 eV pour les couches ZnO, CZO (300 °C) et CZO (450 °C), respectivement, pour le CuO variant entre 1,78 - 2,25 eV

L'analyse FTIR a permis de détecter les modes de vibration des groupes fonctionnels Zn-O et Cu-O présents dans les échantillons. De plus, la photoluminescence a permis de mettre en évidence les transitions d'excitation et d'émission propres aux matériaux étudiés.

**Mot clé :** CuO - ZnO -couche minces - spray pyrolyse - spectrophotométrie UV-Vis – FTIR – photoluminescence



## Abstract

In this study, we carried out the preparation of thin films of ZnO and CuO oxides, as well as a ZnO-CuO bilayer, using a spray pyrolysis method. The samples were deposited on glass substrates heated to different temperatures, namely 450 °C for ZnO and 450 °C and 300 °C for CuO. The prepared layers were then characterized using various techniques, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectrophotometry, and photoluminescence (PL). The obtained results showed that the ZnO layers exhibited high optical transmission, reaching 90% in the visible range of the spectrum. In contrast, for CuO, a decrease in transmission at certain wavelengths was observed. The bandgap energies were determined from the transmission spectra of the films deposited on glass and were found to be 3.26, 3.23, and 3.13 eV for ZnO, CZO (300 °C), and CZO (450 °C), respectively, while the CuO bandgap ranged from 1.78 to 2.25 eV. FTIR analysis allowed the detection of vibration modes of the Zn-O and Cu-O functional groups present in the samples. Additionally, photoluminescence highlighted the excitation and emission transitions specific to the studied materials.

**Keyword:** CuO - ZnO - thin layers - pyrolysis spray - UV-Vis spectrophotometry - FTIR - photoluminescence

## تلخيص

في هذه الدراسة ، أجرينا تحضير طبقات رقيقة من أكاسيد ZnO و CuO ، بالإضافة إلى طبقة ثنائية من ZnO-CuO ، باستخدام طريقة الانحلال الحراري. تم ترسيب العينات على ركائز زجاجية تم تسخينها إلى درجات حرارة مختلفة ، وهي 450 درجة مئوية لـ ZnO و 450 درجة مئوية و 300 درجة مئوية لـ CuO. تم بعد ذلك توصيف الطبقات المحضرة باستخدام تقنيات مختلفة ، بما في ذلك التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، والقياس الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية والتألق الضوئي (PL). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن طبقات أكسيد الزنك أظهرت انتقال بصري عالي ، وصل إلى 90٪ في المدى المرئي من الطيف. من ناحية أخرى ، بالنسبة إلى CuO ، لاحظنا انخفاضاً في الإرسال عند أطوال موجية معينة. تم تحديد طاقات فجوة الحزمة من أطياف الإرسال للأغشية المودعة على الزجاج ، كشفت 3.26 و 3.23 و 3.13 eV لطبقات ZnO و CZO (300 درجة مئوية) و CZO (450 درجة مئوية) ، على التوالي ، لـ CuO تتراوح بين 1.78 - 2.25 فولت .

اكتشف تحليل FTIR الأوضاع الاهتزازية للمجموعات الوظيفية Zn-O و Cu-O الموجودة في العينات. بالإضافة إلى ذلك ، أتاح للمعان الضوئي إمكانية تسليط الضوء على الإثارة وانتقالات الانبعاث الخاصة بالمواد التي تمت دراستها.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد النحاس – أكسيد الزنك - التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء- القياس الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية والتألق الضوئي

