



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université Kasdi Merbah - OUARGLA

Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables, des Sciences de la Terre et de
l'Univers

Département des énergie renouvelables

Thèse

Présentée pour obtenir le Diplôme de
master en énergie renouvelable
Spécialité: énergie renouvelable
en mécanique

Présenté par :

Dif Boutheyna, Hacini Boutheyna

Synthèse de hétérojonction de cellules
solaires en couches minces à base de
ZnO et CuO

Soutenu le : 13 /06/2023

Mm. Chahinaz Zoubeidi	MCB	Président	Univ. Ouargla
Mr. Abdellatif Mamanou	MCB	Examineur	Univ. Ouargla
Mr.GHARBI Brahim	MCB	Encadreur	Univ. Ouargla
Mr.TAABOUCHE Adel	MCA	Co-Encadreur	Univ. Ouargla

Année universitaire: 2022/2023

Remerciement

Ce fut pour nous deux un grand honneur d'avoir la chance de réaliser cette mémoire au sein du Laboratoire LRPPS (Laboratoire de Rayonnement, Plasmas et Physique des Surfaces).

En premier lieu, nous remercions notre Dieu pour sa bonté et sa compassion, qui nous ont accordé la force, le courage, la volonté et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de **L'université Kasdi Merbah Ouargla**.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre encadreur de mémoire Mr **GHERBI.BRAHIM** pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous désirons aussi remercier notre Co encadreur **Mr TAABOUCHE Adel**, aussi **Dr. BRELLA Marwa** et **Dr. BESRA Safa** pour avoir eu la patience de répondre à nos innombrables questions.

Nous tenons à remercier le Centre de Recherche en Technologie des semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont apporté leur contribution directe ou indirecte, à la réalisation de ce mémoire. Leur soutien et leur collaboration ont joué un rôle crucial dans la réussite de ce travail de recherche.

DEDICACES



Je dédie cette mémoire

A mes chers parents pour leur soutien

A mes frères et ma sœur

A ma famille

A mes amis

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

En fin je remercie mon binôme Boutheyne qui a

contribué à la réalisation de ce modeste travail.

DIF BOUTHEYNA

DEDICACES



Je dédie cette mémoire

A mes chers parents pour leur soutien

A mes trois frères

A ma famille

*A mon binôme Boutheyne qui a contribué à la
réalisation de ce modeste travail.*

A mes amis

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

HACINI BOUTHEYNA

Table des matières

List des Figures.....	I
List des Tableaux.....	.. IV
Introduction Générale.....	01
Chapitre I : Généralités sur les couches minces et les matériaux de TCO (ZnO,CuO)..	03
I.1. Introduction.....	04
I.2. Les différents matériaux dans le monde.....	04
I.3. Jonction PN.....	05
I.4. Les couches minces.....	05
I.4.1. Définition des couches minces.....	05
I.5. Généralités sur les oxydes transparents conducteurs TCO.....	05
I.5.1. Définition de TCO.....	05
I.5.2. Les applications de TCO.....	06
I.6. Généralité sur l'oxyde de zinc ZnO.....	06
I.6.1. L'oxyde de zinc (ZnO).....	06
I.6.2. Les Propriétés structurales et cristallographiques.....	07
I.6.3. Propriétés électriques.....	09
I.6.4. Les Propriétés optiques.....	10
I.7. Généralité sur L'oxyde de cuivre CuO.....	11

II.4.3. la photoluminescence.....	23
-----------------------------------	----

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	27
---------------------------------	-----------

III. 2. Préparation des couches minces.....	27
--	-----------

II I.2.1. Préparation des substrats.....	27
--	----

II I.2.2. Préparation des solutions.....	27
--	----

II I.2.3. L'acétate de cuivre.....	29
------------------------------------	----

II I.2.4. L'acétate de zinc.....	29
----------------------------------	----

III.3. Caractérisation optique des couches minces.....	30
---	-----------

III.3.1. Analyse par Spectroscopie l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	30
--	----

III.3.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	36
--	----

III.3.2.1. La transmittance T.....	30
------------------------------------	----

III.3.2.2. La réflexion R.....	32
--------------------------------	----

III.3.2.3. L'énergie de gap.....	34
----------------------------------	----

III.3.3. Analyse par la photoluminescence.....	38
--	----

Conclusion Générale.....	39
---------------------------------	-----------

Les Références	40
-----------------------------	-----------

Résume.....	44
--------------------	-----------

Liste des figures

Chapitre I

N	Titre	Page
Figure I.1	Les trois types des matériaux	04
Figure I.2	L'oxyde de Zinc ZnO	07
Figure I.3	Les trois phases de structure de ZnO	08
Figure I.4	La structure cristallographique du ZnO (Wurzite)	09
Figure I.5	Digramme de bande énergétique du ZnO de structure en Wurzite	10
Figure I.6	L'oxyde de cuivre CuO	11
Figure I.7	Structure cristalline de l'oxyde de cuivre	12
Figure I.8	Digramme de bande énergétique du CuO	13

Chapitre II

Figure II.1	Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces	15
Figure II.2	Les méthodes de dépôt des couches mince	16
Figure II.3	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	17
Figure II.4	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	18
Figure II.5	Méthode sol gel Sping-coating	19
Figure II.6	Méthode sol gel Dip-coating	19
Figure II.7	Schéma de spray pyrolyse	21
Figure II.8	Principe de la diffraction des rayons X	22
Figure II.9	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	23
Figure II.10	Schéma du principe de l'effet Hall	24

Chapitre III

Figure III.1	Dépôt de couches minces (monocouche et bicouche)	27
Figure III.2	Une agitation magnétique	28
Figure III.3	l'acétate de cuivre	28
Figure III.4	l'acétate de zinc.	29
Figure III.5	FTIR de CuO, CuO ZnO déposée à 450°C et 300°C.	29
Figure III.6	Spectres de transmittance de différents films minces de ZnO pur et CuO pur.	30
Figure III.7	Spectres de transmittance de différents films minces de bicouche	31
Figure III.8	Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde de CuO	32
Figure III.9	Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde des bicouches	33
Figure III.10	Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde de ZnO.	33
Figure III.11	L'énergie de gap de CuO pure.	34
Figure III.12	L'énergie de gap de bicouches	35
Figure III.13	L'énergie de gap de ZnO (450°C) pure	35
Figure III.14	Spectre de la photoluminescence PL du CuO	36
Figure III.15	Spectre de la photoluminescence PL du ZnO/CuO.	37

List des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Différent matériaux de TCO avec leur type.	06
Tableau I.2	Propriétés générale de ZnO	07
Tableau I.3	Les propriétés de structure Wurzite	08
Tableau I.4	Les propriétés électriques de ZnO	10
Tableau I.5	Propriété physique de CuO	12

Chapitre III

Tableau III.1	Valeur du transmittance des échenillions ZnO, CuO, ZnO/CuO	30
Tableau III.2	Valeur du gap optique des échenillions ZnO, CuO, /	32
Tableau III.3	Identification de bande de vibration infrarouge observé sur les spectres des couches élaboré à partir de ZnO à 450°	36

Introduction Générale

L'énergie renouvelable est aujourd'hui au cœur des préoccupations environnementales mondiales en raison de la demande croissante d'énergie et de la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Dans ce contexte, l'énergie solaire est devenue l'une des sources d'énergie renouvelable les plus importantes dans le monde, en raison de sa durabilité, de sa propreté et de sa disponibilité inépuisable.

Les cellules photovoltaïques sont l'élément de base des systèmes solaires photovoltaïques. Elles sont composées de matériaux semi-conducteurs qui sont capables de convertir la lumière en électricité à l'aide de l'effet photovoltaïque. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est basé sur l'absorption de la lumière par les matériaux semi-conducteurs, ce qui génère des électrons et des trous. Ces charges électriques sont ensuite séparées par une jonction p-n, créant ainsi un courant électrique[1].

Les cellules photovoltaïques sont classées en différentes générations, selon les matériaux utilisés dans leur fabrication et les technologies de production employées. Les cellules de première génération sont principalement constituées de silicium cristallin. Les cellules de deuxième génération sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs tels que les oxydes transparents conducteurs (TCO), le tellure de cadmium (CdTe) et le sulfure de cuivre indium gallium (CIGS). Les cellules de troisième génération comprennent des technologies émergentes telles que les cellules organiques, les cellules à pérovskite et les cellules à nano fils[2].

Dans notre mémoire, nous allons nous concentrer sur la deuxième génération des cellules photovoltaïques basée sur la technologie des couches minces. La génération des couches minces est une méthode de fabrication de cellules photovoltaïques à faible coût, à haute efficacité. Cette technologie consiste à déposer des couches très minces de matériaux semi-conducteurs sur un substrat à l'aide de différentes techniques de dépôt. Nous allons déposer l'acétate de zinc et l'acétate de cuivre pour obtenir une transparence optique élevée et une conductivité électrique satisfaisante contribuant ainsi à l'efficacité globale de la cellule solaire.

Notre mémoire est divisée par trois chapitres, dans le premier chapitre nous allons consacrer sur l'étude bibliographique de couches minces, la généralité des matériaux de TCO (ZnO, CuO), ses applications et leurs propriétés physiques, électrique et optique.

Le deuxième chapitre regroupe le principe de dépôt de couches minces et les différentes méthodes d'élaboration disponibles. Parmi ces méthodes, on retrouve les procédés physiques tels que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique. De plus, les méthodes chimiques telles que la méthode sol-gel et la méthode spray pyrolyse.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode de spray pyrolyse dans notre mémoire en raison de ses avantages spécifiques à notre application. Enfin, ce chapitre couvre également les techniques de caractérisation des couches minces.

Le troisième chapitre représente l'interprétation des différents résultats de caractérisation des couches minces élaborées par spray pyrolyse.

CHAPITRE I

Généralités sur les couches minces et les matériaux de TCO (ZnO, CuO)

I.1. Introduction

Tout d’abord avant d’entamer notre étude, nous examinons l’étude bibliographique générale sur les matériaux de TCO et leurs principaux domaines d’application et différentes propriétés (optique, physique, électrique) de ZnO et CuO.

I.2. Les différents matériaux dans le monde

Il existe trois types de matériaux qui sont classés à partir de la bande d’énergie [3] (figure. I.1) :

- ❖ Matériaux conducteur : sa bande d’énergie est très faible et ce qui va permettre le chevauchement entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) toute en facilitant le déplacement des électrons.
- ❖ Matériaux Semi-conducteur : La (BC) et la (BV) sont séparées par l’énergie de gap et qui va empêcher la circulation des électrons, sauf si ses derniers reçoivent une quantité d’énergie égale ou supérieure à l’énergie de gap.
- ❖ Matériaux isolant : dans ce cas l’énergie de gap est très élevée (plus que 5 eV), ainsi les électrons ne peuvent pas circuler.

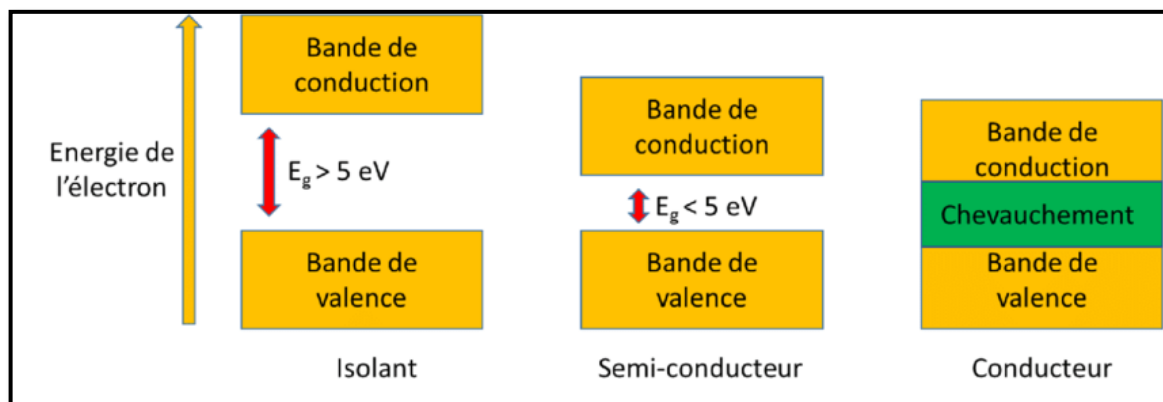


Figure I.1 : Les trois types des matériaux.

- Dans notre étude, nous allons nous consacrer seulement aux matériaux semi-conducteurs.

I.3. Jonction P N

Une jonction PN est un composant électronique constitué de deux régions de semi-conducteurs, une de type P (trous) et une de type N (électrons). La jonction crée une zone de déplétion qui empêche le mouvement des porteurs de charge. Lorsque polarisée, la jonction PN permet ou bloque le passage du courant électrique en fonction de la direction de la tension appliquée[1].

I.4. Les couches minces

I.4.1. Définition des couches minces

Une couche mince c'est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". Où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm ". Typiquement ce sont des couches entre 10 nm et 1 μm d'épaisseur. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[4].

I.5 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs TCO

I.5.1. Définition des TCO :

C'est l'abréviation de Oxydes Transparents Conducteurs, les TCO sont les plus importants matériaux semi-conducteurs, ils sont formés d'un métal combiné à l'oxygène. Ces matériaux sont caractérisés par une conductivité électrique élevée et une forte transmission optique dans les longueurs d'onde visibles. On a deux type de TCO [5]:

- Type n : C'est parmi les oxydes qu'ils ont la majorité des porteurs de charge des électrons.
- Type p : Celons les oxydes qu'ils ont la plupart de charge des trous électrique.

❖ Parmi les TCO, nous citons les plus étudiés avec leurs types .

Tableau(I.1): Différent matériaux de TCO avec leur type.

Type n	Type p
ZnO	CuO
ItO	NiO
CdO	PdO

I.5.2. Les applications de TCO

Les matériaux de TCO sont appliqués dans nombreux domaines[6] :

- Les cellules solaires.
- Ecran plats.
- Fenêtres réfléchissant la chaleur.
- Les détecteurs de gaz.
- Les guides d'onde optiques.
- Fenêtre antigél.

I.6. Généralité sur l'oxyde de zinc ZnO

I.6.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc, est un matériau semi-conducteur qu'est utilisé depuis de nombreuses années dans les industries chimiques et pharmaceutiques. C'est un élément potentiel dans différentes applications optoélectroniques commerciales telles que les cellules solaires, les écrans plats...etc. et ce grâce à sa transparence et sa conductivité électrique [7].



Figure I.2: L'oxyde de Zinc[8].

I.6.2. Les Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc existe dans l'environnement sous forme de poudre ou de Cristalle massif. Il se présente sous forme de minérale [9].

Tableau(I.2): Propriétés générale de ZnO[9].

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mol)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016

- Le ZnO a trois phases de structures différentes :
 1. La structure Wurzite (c).
 2. La structure cubique (b).
 3. La structure Rock-Salt (a).

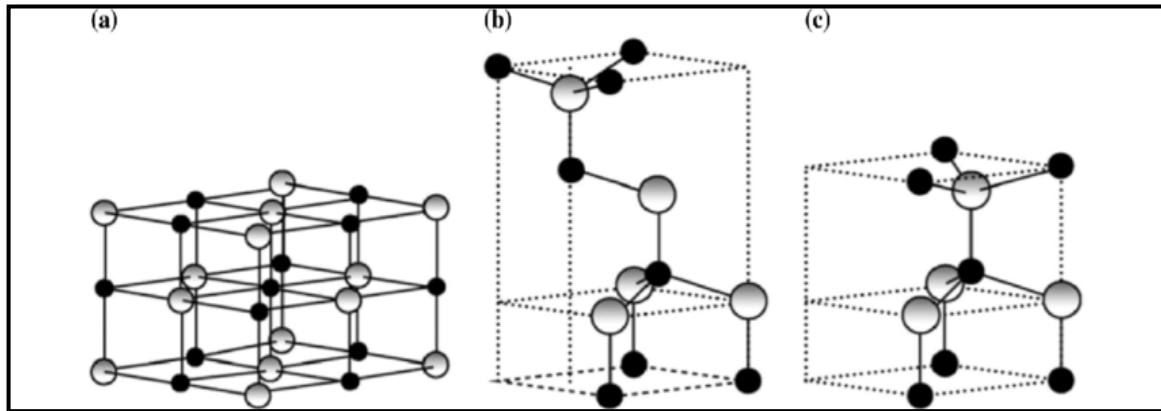


Figure I.3 : Les trois phases de structure de ZnO [10].

❖ Dans notre étude nous concentrons juste sur la structure Wurzite.

Tableau(I.3):Les propriétés de structure Wurzite [10].

Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20
Coordination (Z)	2
Densité (g/cm ³)	5.6
Group spatial	P63mc
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique

➤ le ZnO cristallise est stable juste dans la structure Wurzite; on peut expliquer cela par la disposition des ions d'Oxygène, cette dernier sont ordonnés en un réseau hexagonal compact[11].

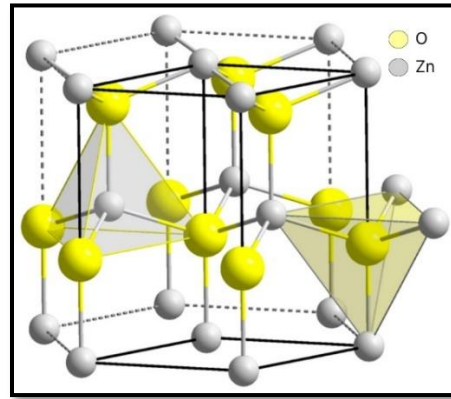
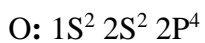
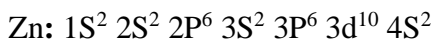


Figure I.4 : La structure cristallographique du ZnO (Wurzite) [1].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène, situés aux sommets d'un tétraèdre. Ce tétraèdre est orienté dans une direction parallèle à l'axe c, ce qui fait que les atomes d'oxygène restent quelque peu indépendants les uns des autres. [9].

I.6.3. Propriétés électriques

La structure électronique de ZnO de bande de l'oxygène et du zinc est définie comme ceci :



Les états 4S de zinc forment la zone de conduction, et les états 2P de l'oxygène représente la bande de valence [9].

L'oxyde de zinc est un matériaux semi-conducteur de type n qu'il a une énergie de gap entre 3.2 et 3.7eV (énergie de gap directe), cette valeur signifie qu'il a besoin de photons à haute énergie pour exciter ses électrons, Elle peut varier selon la méthode de préparation et le taux [12].

La résistivité électrique de ZnO dépend un certain nombre des électrons libres et de leur mobilité. on peut obtenir différentes mobilités Selon le mode de préparation, aussi il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage [13].

D'après[14], la résistancede ZnO diminuée jusqu'à $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température de dépôt est élevée à $440 \text{ }^\circ\text{C}$; ça veut dire que la conductivité de ZnO est plus élevée à haute température.

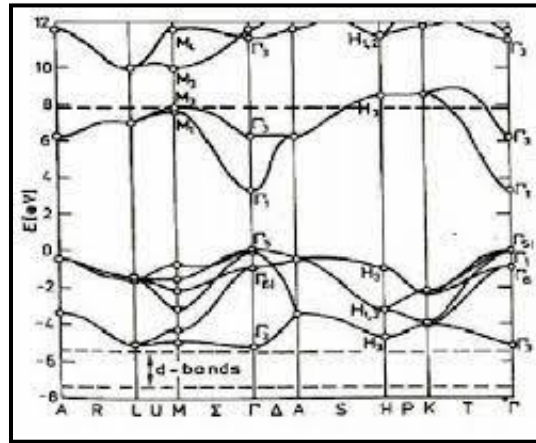


Figure I.5 : Digramme de bande énergétique du ZnO de structure en Wurzite[15].

La figure I.5 représente le point Γ ou le minimum de la bande de conduction est proche de le maximum de la bande de valence.

Tableau(I.4): Les propriétés électrique de ZnO[12].

Nature de la bande interdite	Directe
Langueur de la bande interdite à $300 \text{ }^\circ\text{k}$	3.4 ± 0.02
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m^\circ$
Masse effective des trous	$0.6 m^\circ$
Densité d'états dans BC	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$106 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimal	$10 - 1 \Omega \cdot \text{cm}$

I.6.4. Les Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO),

Pour étudier les propriétés optiques de ZnO, il faut étudier la réaction de ce matériau sous une excitation extérieure ; la réaction peut concerner l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, le gap optique. Après l'excitation, on observe que le ZnO a une

transmittance trop forte dans les longueurs d'onde visible entre 370nm et 380nm[13], en plus, on noté que la meilleure qualité de ce dernier passer la lumière visible jusqu'à 90%.L'indice de réfraction de ZnO de forme massive est égale 02[9].

En générale, les propriétés optiques dépendent des conditions de préparations, l'épaisseur de couche mince, la méthode de dépôt, le type de substrat...etc.

I.7. Généralité sur L'oxyde de cuivre CuO

I.7.1. L'oxyde de cuivre CuO

Le cuivre est un élément chimique de symbole « Cu ». Il est insoluble dans l'eau, de plus il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde de cuivre ou la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde de cuivre ou la ténorite (CuO)[16].

Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation...etc[17].



Figure I.6: L'oxyde de cuivre CuO [18].

I.7.2. Les propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de cuivre forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué, La maille monoclinique contient quatre molécules CUO. CES constantes de réseau sont :

$a = 0.47 \text{ nm}$, $b = 0,34\text{nm}$, $c = 0,51\text{nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$ [19].

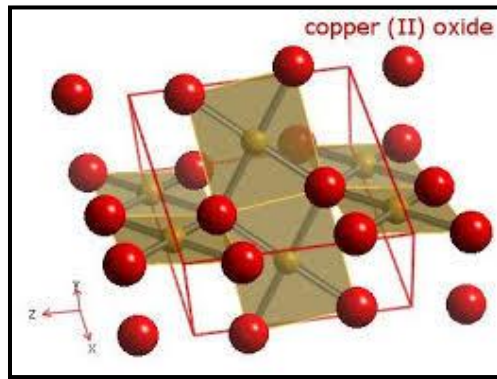


Figure I.7 : Structure cristalline de l'oxyde de cuivre [21].

Chaque atome de cuivre a quatre proches voisins d'oxygène. Les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé [20].

- ❖ D'autre part les propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau(I.5): Propriété physique de CuO [19].

Propriété	Valeur
Paramètre de maille	$a= 4.68 \text{ \AA}$, $b= 3.42 \text{ \AA}$, $c=5.13$
Distance interatomique Cu-O	1.95 \AA
Distance interatomique O-O	2.62 \AA
Distance interatomique Cu-Cu	2.90 \AA
Masse molaire	79.55 g/mol
Densité volumique	6.4 g/cm^3
Température de fusion	1330°C
Largeur de bande interdite	1.2eV
Apparence solide	Noir

I.7.3. Les propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre (1ev à 2ev). De grande variation dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour

les verres semi-conducteurs ou bien encore les captures de gaz à base de semi-conducteur[21].

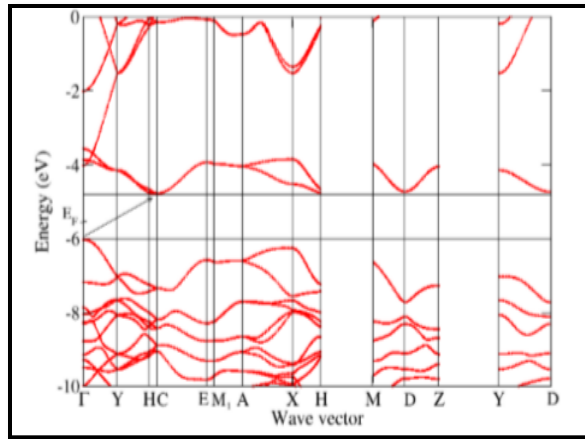


Figure I.8: Digramme de bande énergétique du CuO [21].

I.7.4. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques sont des paramètres très importants pour les couches minces destinés aux dispositifs optoélectroniques. La couche absorbante dans les cellules solaires nécessite l'obtention d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire[17]. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,90 et 3 selon la méthode de dépôt .il a coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration.

CHAPITRE II

Les techniques de dépôt et les caractérisations des couches minces

Dans ce chapitre nous donnerons une description quelques méthodes de dépôt des couches minces (PVD, CVD) et spécialement la technique choisie pour notre étude, en plus les techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches minces.

II.2. Principe dépôt des couches minces

Dans la réalisation d'une couche quelque soit le procédé de déposition, on peut distinguer les trois étapes suivantes [22] :

- ❖ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- ❖ Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- ❖ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces.

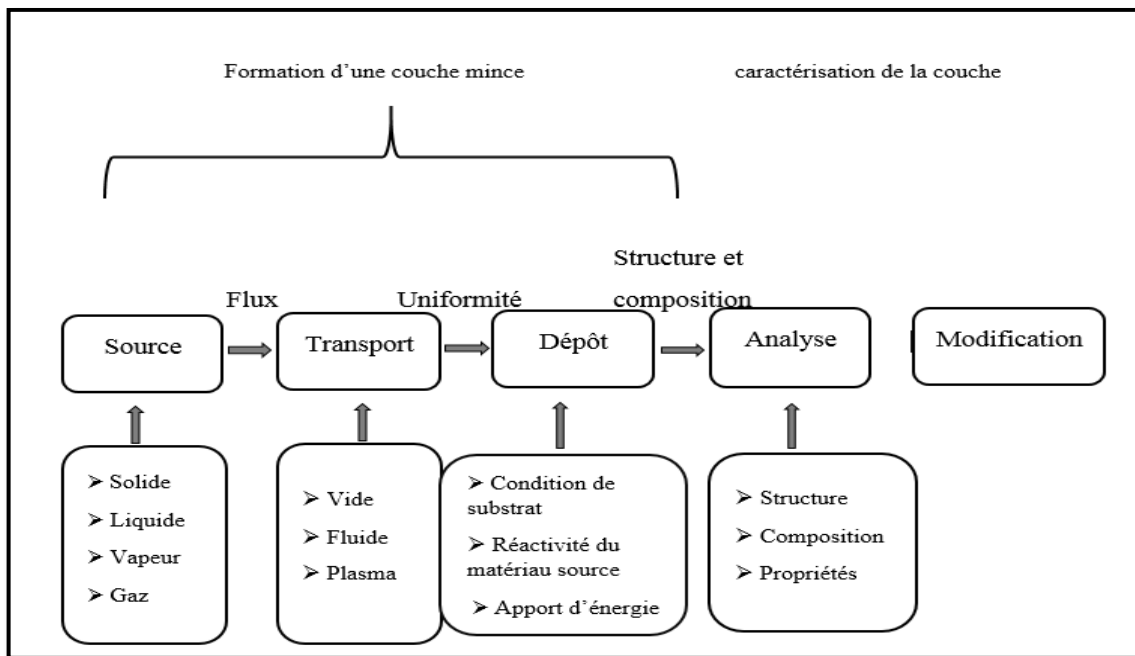


Figure II.1: Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces[23].

II.3. Méthodes d'élaborations des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant :

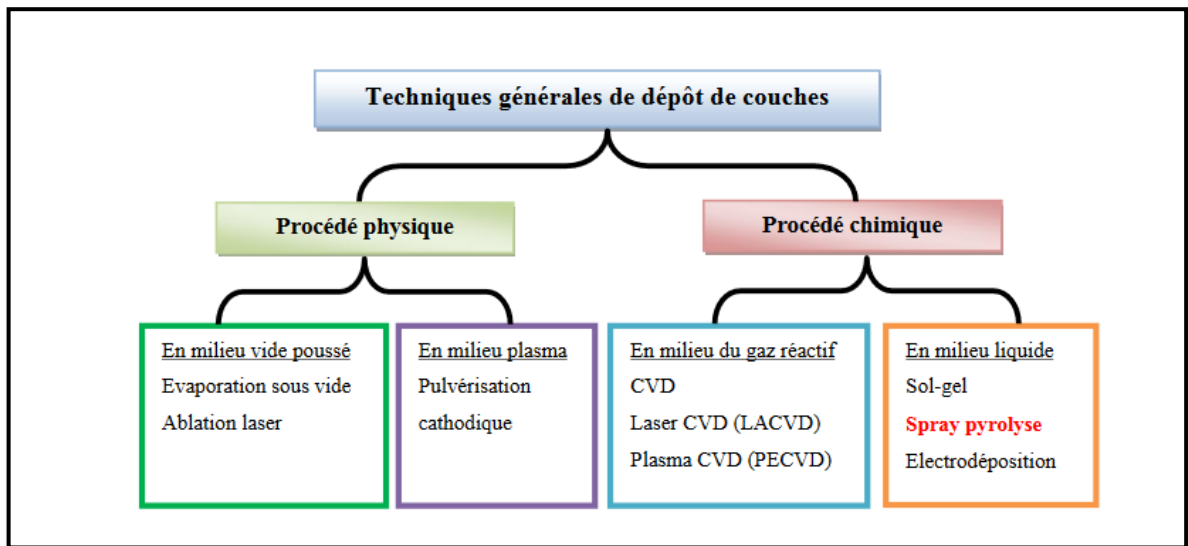


Figure II.2: Les méthodes de dépôt des couches mince.

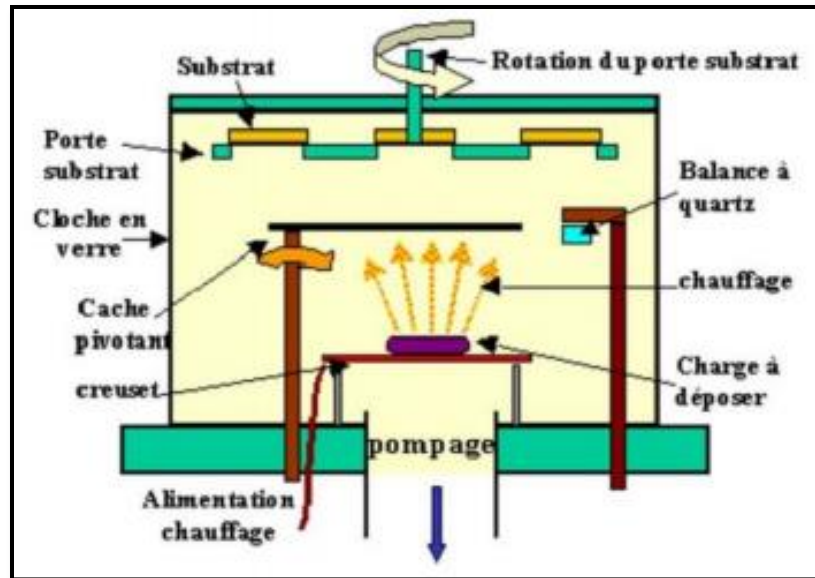
II.3.1. Les méthodes physiques

Elles incluent le dépôt physique en phase vapeur :PVD (Physical Vapor Deposition), l'évaporation thermique, l'ablation laser, et la pulvérisation cathodique.

II.3.1.1. Evaporation sous vide

Ce procédé consiste à sublimer ou évaporer un matériau sous vide. Il en résulte la formation d'une vapeur qui est transportée hors du creuset contenant le matériau pour le dépôt sur un substrat.

La vapeur se condense sur le substrat et forme une couche mince[24].



FigureII.3: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique[25].

II.3.1.2. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Cette méthode repose sur un principe simple l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés, une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat[26]. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide contenant la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent de l'argon mélangé à un autre gaz réactif qui est introduit dans la chambre à vide.

L'application d'une tension variant entre 500 et 5000 volts sur l'électrode cible crée une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques puis déclenche la formation d'un plasma nécessaire à la prochaine maintenance [27].

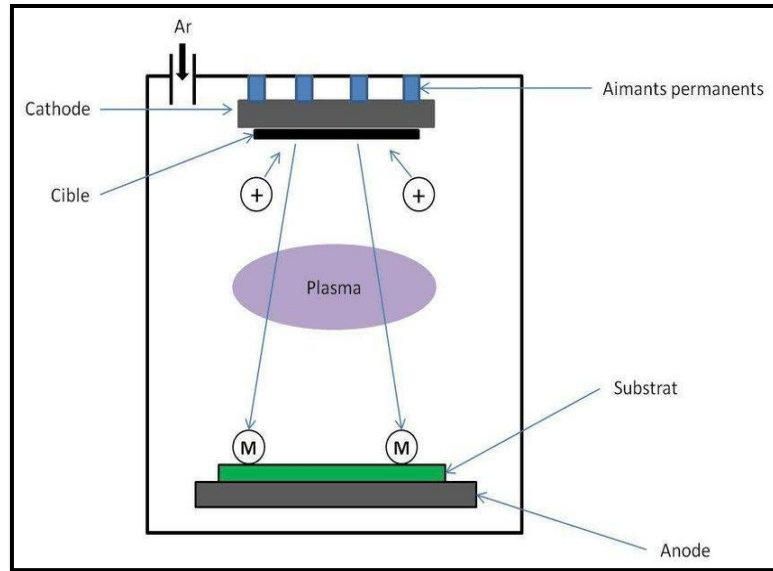


Figure II.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique[28].

II.3.2. Les méthodes chimiques

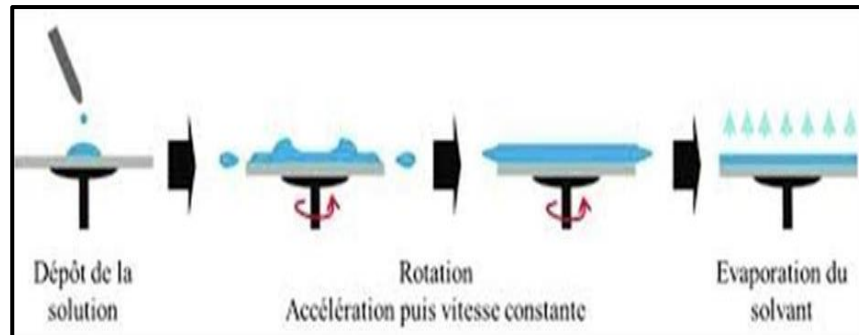
Le dépôt chimique en phase vapeur est un processus qui crée un film sur un substrat en combinant différents produits chimiques et en les chauffant. Ce processus nécessite beaucoup de chaleur, qui est généralement fournie par le substrat lui-même[29].

Elles incluent le dépôt chimique à phase vapeur : CVD (Chemical Vapor Deposition), spray pyrolyse, sol-gel.

II.3.2.1. Méthode sol gel

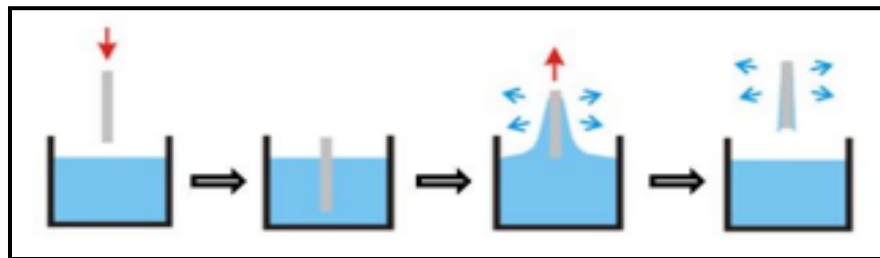
Le procédé sol-gel fonctionne comme ceci : Tout d'abord, une solution organique à base de précurseurs est mélangée à une solution d'al oxyde métallique sous forme liquide. Ce mélange se transforme en un solide constitué d'un film fin et transparent. Le film est développé en trois étapes : Tout d'abord, la solution d'al oxyde métallique est créée. Ensuite, la solution est déposée sur un substrat. Enfin, le film est chauffé afin que les composés organiques se dissolvent et que le film devienne plus dense [7].

- Le spin-coating : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette[30].



FigureII.5: Méthode sol gel Sping-coating[31].

- Le dip-coating : consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.



FigureII.6: Méthode sol gel Dip-coating[32].

II.3.2.2. Spray pyrolyse

Est un processus technique de traitement qui est utilisée dans la recherche pour déposer des couches minces de matériaux sur un substrat. Elle est couramment utilisée dans les domaines de la nanotechnologie, de la science des matériaux et de la fabrication de dispositifs électroniques[33].

❖ Cette technique présente de nombreux avantages :

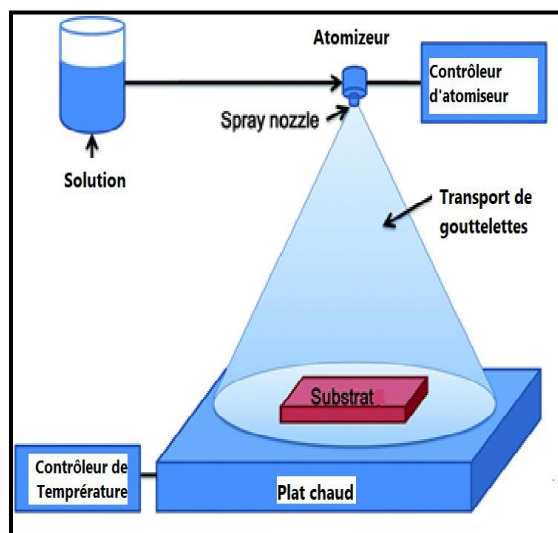
- 1- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage[33] .
- 2- Il est possible de déposer une grande variété de matériaux[34].

- 3- La méthode de spray pyrolyse est capable de produire des couches minces avec une grande efficacité de conversion.
- 4- La méthode de spray pyrolyse est relativement peu coûteuse.

II.3.2.2.1 Le principe de procédé spray pyrolyse

Le processus de spray pyrolyse consiste à provoquer des réactions entre deux produits chimiques pour former un dépôt solide sur un substrat. Le procédé de spray pyrolyse implique généralement les étapes suivantes[33]:

- ❖ **Préparation de la solution** : Un précurseur chimique est dissous dans un solvant approprié pour former une solution. Le précurseur chimique contient les éléments nécessaires à la formation du matériau souhaité.
- ❖ **Pulvérisation** : La solution est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface de substrat. Cela peut être réalisé à l'aide d'un dispositif de pulvérisation tel qu'une buse ou un nébuliseur.
- ❖ **Pyrolyse** : Le substrat revêtu de solution est chauffé à une température élevée entre 200°C et 500°C dans un four ou un réacteur. Le chauffage provoque la décomposition thermique du précurseur chimique, entraînant la libération des éléments constitutifs du matériau.
- ❖ **Dépôt de la couche mince** : Les éléments libérés lors de la pyrolyse se recombinent et se condensent sur la surface du substrat, formant ainsi une couche mince du matériau désiré. La composition, l'épaisseur et les propriétés de la couche mince peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres du processus, tels que la concentration de la solution, la vitesse de pulvérisation et la température de pyrolyse.



FigureII.7: Schéma de spray pyrolyse[34].

II.4. Techniques des caractérisations

Nous avons caractérisé les couches minces dans notre étude par des méthodes variées : la spectroscopie UV-visible, FTIR et Photoluminescence pour étudier les propriétés optiques.

II.4.1. Caractérisation optique

II.4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse spectroscopique utilisée pour identifier et caractériser les molécules présentes dans un échantillon[39].

Elle repose sur le principe selon lequel les molécules absorbent la lumière infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui permet de déterminer leur composition chimique. L'échantillon est exposé à un faisceau de lumière infrarouge, puis la lumière transmise est analysée par un interféromètre qui mesure les différentes longueurs d'onde absorbées. L'analyse FTIR fournit ainsi un spectre infrarouge unique qui permet d'identifier les liaisons moléculaires et les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon[16].

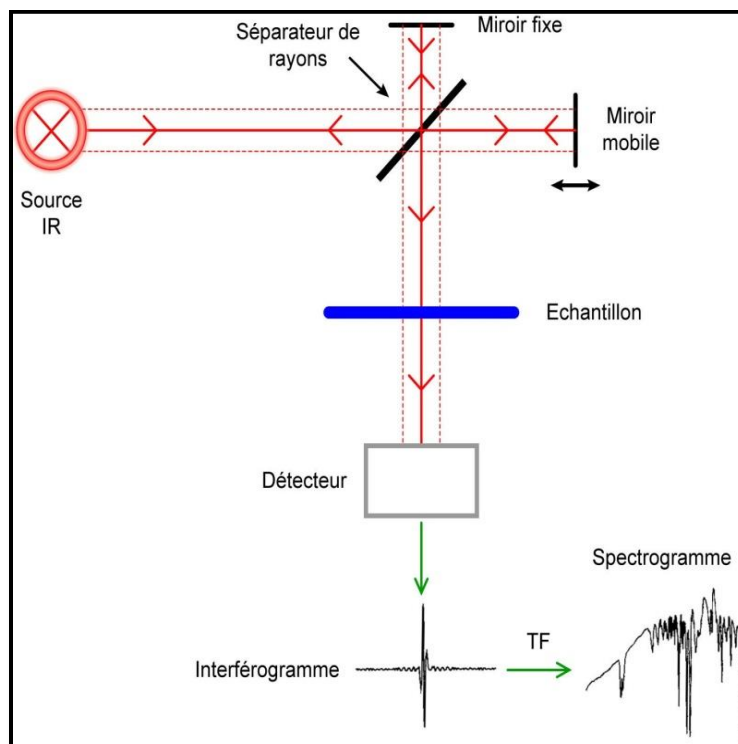


Figure II.10 : Schéma descriptif du FTIR [40].

II.4.1.2. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV - Visible.

Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale [35].

Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0). Le rapport I/I_0 est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (% T) [36].

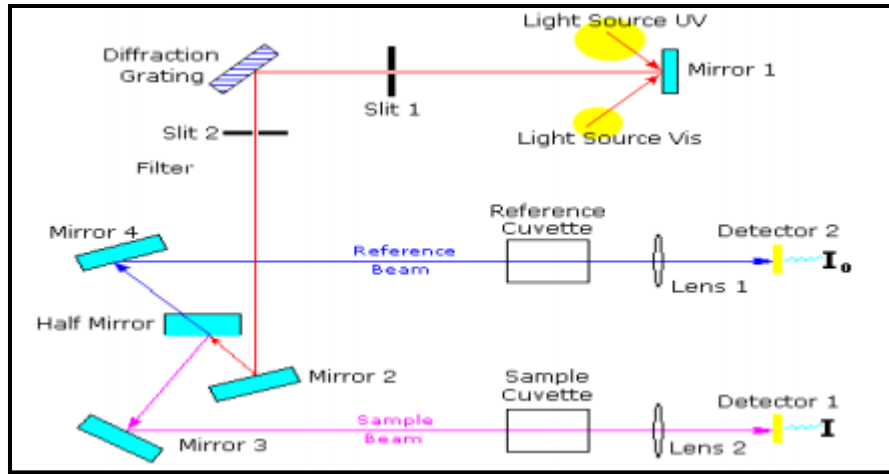


Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [12].

II.4.1.2.1. Détermination des coefficients d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant les deux relations suivantes[36]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.1)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T\%)} \dots\dots\dots (II.2)$$

d (nm): épaisseur de couche mince.

T (%): transmission mesurée.

II.4.1.2.2. Détermination de la valeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante[37]

$$\alpha (hv) = A (hv - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.3)$$

A : constante

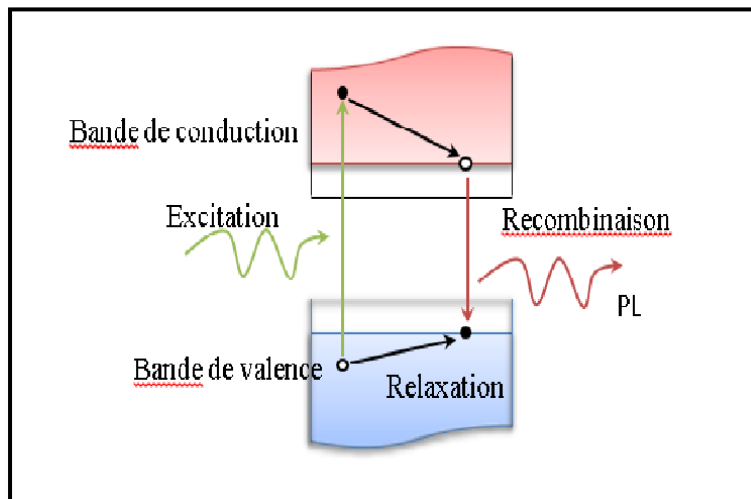
Eg [eV] : gap optique

hv[eV] : l'énergie d'un photon.

II.4.1.3. la photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle est un outil servant à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés[26].

Le principe de la photoluminescence (PL) est basé sur l'excitation d'électrons dans un matériau à l'aide de photons d'énergie supérieure. Lorsque ces électrons absorbent l'énergie du photon, ils passent de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. Après cette excitation, les électrons peuvent revenir à leur état d'origine dans la bande de valence en émettant un photon. Ce processus de recombinaison électron-trou est responsable de l'émission de lumière dans la photoluminescence[38].



FigureII.9: Le principe de la photoluminescence [26].

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1.Introduction

Ce chapitre présente les résultats de notre travail pratique dans sur les monocouches et les bicouches de ZnO et CuO déposés sur des substrats en verre par la méthode de spray pyrolyse à des températures de 300 à 450 °C. Les matériaux étudiés ont été caractérisés expérimentalement à l'aide de différentes méthodes notamment la spectroscopie de l'infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-Visible et la photoluminescence. Ces techniques nous ont permis d'analyser les propriétés optiques.

III.2.Préparation des couches minces

III.2.1.Préparation des substrats

Nous avons choisi des substrats en verre pour déposer nos couches minces, il est crucial de procéder au nettoyage des échantillons juste avant l'étape de dépôt afin d'éliminer toute présence de contaminants tels que les poussières ou la graisse. Cette étape est essentielle pour garantir la qualité des couches minces, notamment en assurant une bonne adhérence sur le substrat et une uniformité d'épaisseur optimale

Pour nettoyer les lames de verre, les étapes suivantes sont nécessaires :

- Les lames sont immergées dans la solution de l'eau distillé en 15 minutes.
- Ensuite, elles sont séchées à l'aide d'un papier optique.
- Puis, elles sont rincées à l'acétone.
- Enfin, elles sont séchées aussi avec un papier optique.

III.2.2.Préparation des solutions

L'étude est basée sur les quatre variables suivants :

Le volume de solution, la température, l'oxyde de zinc pure et l'oxyde de cuivre pure.

Pour la réparation de la solution, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) comme précurseur fournissant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré, et

mélangé l'acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$) avec de l'eau distillée en tant que solvant (fournissant les atomes d'oxygène nécessaires [41]). Nous avons ensuite procédé au dépôt en monocouche de zinc pur à 450°C et de cuivre pur à 300°C et 450°C . Par la suite, l'acétate de zinc a été déposé au-dessus de l'acétate de cuivre dans les deux cas (Figure III.2).

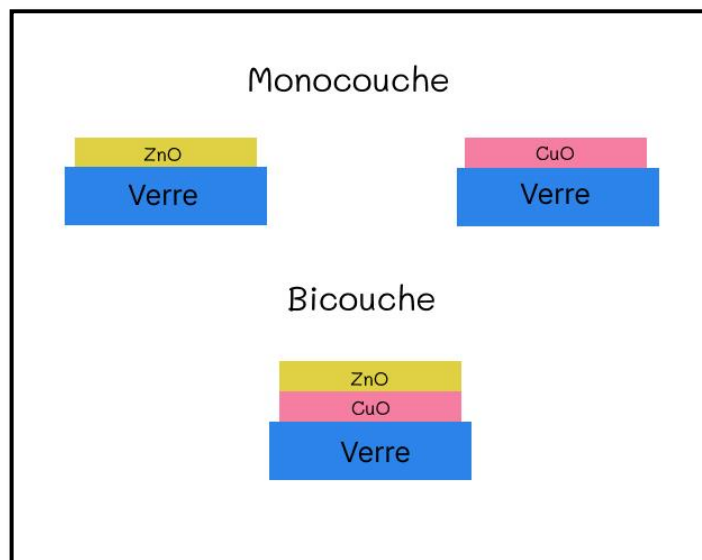


Figure III.1 : Dépôt de couches minces (monocouche et bicouche).

L'équation suivante a été utilisée pour déterminer la masse nécessaire des acétates de zinc et de cuivre afin d'obtenir le volume requis.:

$$\text{A partir de : } C \times V = \frac{m}{M} \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

$$m = MCV \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

C : La molarité de matériaux (mol/l).

V : Le volume requis (ml).

M : La masse molaire de source (g/mol).

m : La masse nécessaire pour obtenir le volume requis(g).

Pour garantir une dissolution complète de la masse de soluté et obtenir une solution

homogène, il est nécessaire de réaliser une agitation magnétique à une température de 50 °C.

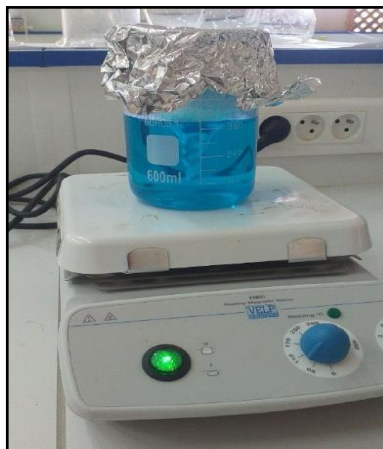


Figure III.2 : Une agitation magnétique.

III.2.3.L'acétate de cuivre

- ❖ La masse molaire : 199.65g/mol.
- ❖ La molarité de CuO : 0.05mol/ml.
- ❖ Volume de solution : 120ml
- ❖ Le point de fusion : 237°C
- ❖ Solubilité : 72 g/l

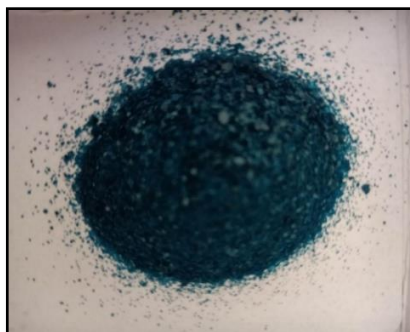


Figure III.3 : L'acétate de cuivre.

III.2.4.L'acétate de zinc

- ❖ La masse molaire : 219.49g/mol.
- ❖ La molarité de ZnO : 0.1mol/ml.
- ❖ Volume de solution : 60ml.

- ❖ Le point de fusion : 237°C
- ❖ Solubilité : 430 g/l



Figure. III.4 : l'acétate de zinc.

III.3. Caractérisation optique des couches minces

III.3.1. Analyse par Spectroscopie l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre de FTIR présenté dans la Figure (III.8) révèle des caractéristiques

intéressantes :

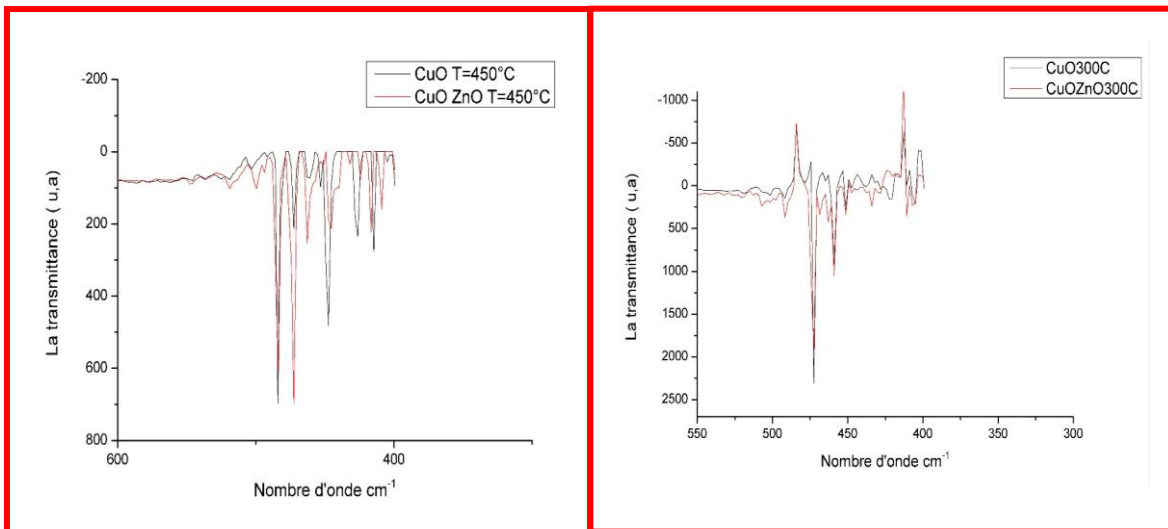


Figure. III.5 : FTIR de CuO, CuO/ZnO déposée à 450°C et 300°C.

- À une température de 450 °C :
Pour le ZnO/CuO : les pics observés sont 485 cm⁻¹ (ZnO) et 472 cm⁻¹ (CuO).
Pour le CuO : les pics de FTIR sont 484 cm⁻¹ et 446cm⁻¹.

- À une température de 300 °C
Les pics obtenu Pour le ZnO/CuO et le CuO pur sont les mêmes de 472 cm⁻¹ et 458 cm⁻¹.
- ✓ Ces données sont pratiquement similaires avec la littérature[43][44](Tableau III.2).
- ✓ Ces résultats sont confirmé les compositions de notre couche étudiée.

Tableau III.2 : Identification de bande de vibration infrarouge observé sur les spectres des couches élaboré à partir de ZnO à 450°C.

La liaison	La température de dépôt (°C)	La fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Zn/O	450	482- 783[43]
Cu/O	450	488[44]

III.3.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les couches minces déposées ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible afin d'extraire les propriétés optiques.

III.3.2.1. La transmittance T

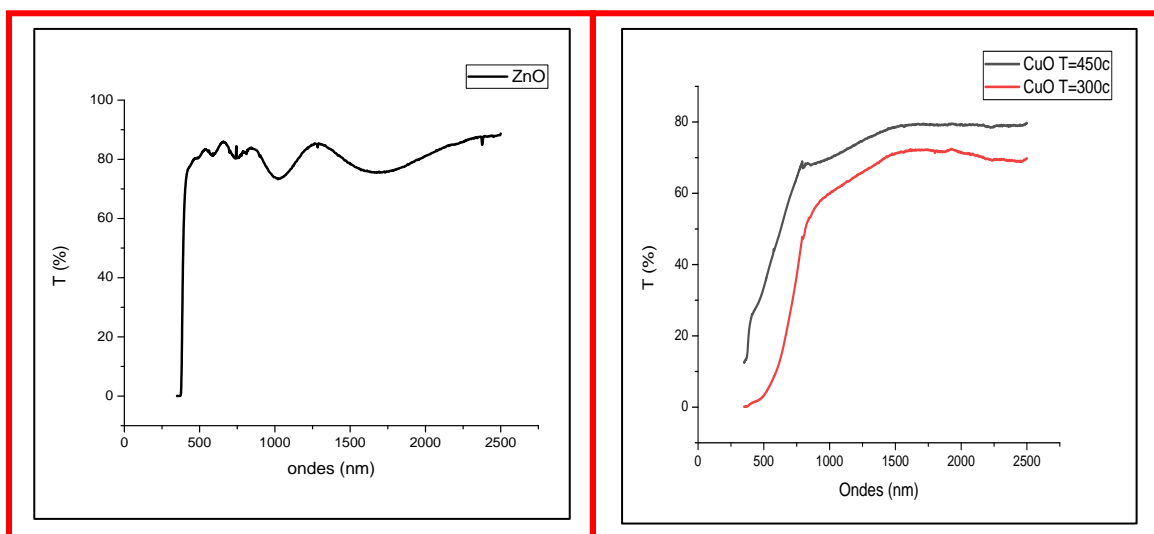


Figure. III.6 Spectres de transmittance de différents films minces de ZnO pur et CuO pur.

✓ Les monocouches

- Région visible [400-800 nm] : dans L'oxyde de cuivre à 300°C,450°C, elle se caractérise par les valeurs de transmittance (T) les plus élevées variant entre 50-70%, avec une valeur maximale mesurée 85 % dans le film ZnO dans la température 450°C.

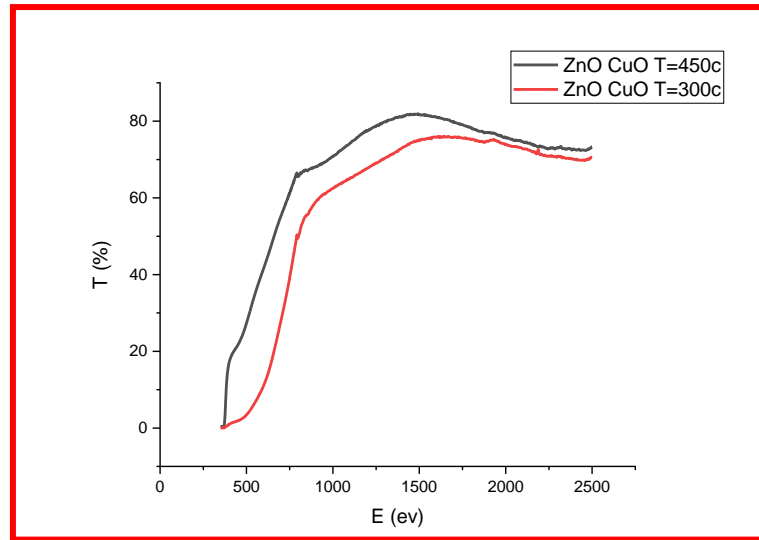


Figure. III.7 :Spectres de transmittance de différents films minces de bicouche.

✓ Les bicouches

Région visible [400-800 nm] :On a enregistré une bonne gamme de transmittance qui se trouve entre 60-70%. En plus, on observe la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges apparaissent généralement si la surface des films est rugueuse.

Région $\lambda < 400$ nm : C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction[12].

- ❖ Le film mince de ZnO montre une transmittance élevée dans la gamme visible, mais les films minces de CuO et ZnO/CuO présente une faible transmission dans le visible. Cela est dû à la grande capacité d'adsorption de CuO[42].

Tableau. III.1 : Valeur du transmittance des échenillions ZnO, CuO, ZnOCuO.

Film	T (%)	Température de dépôt (°C)
ZnO	85	450
CuO	50	300
	70	450
ZnO/CuO	60	300
	70	450

III.3.2.2. La réflexion R

Les graphes dans la figure (III.6) montrent la variation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde.

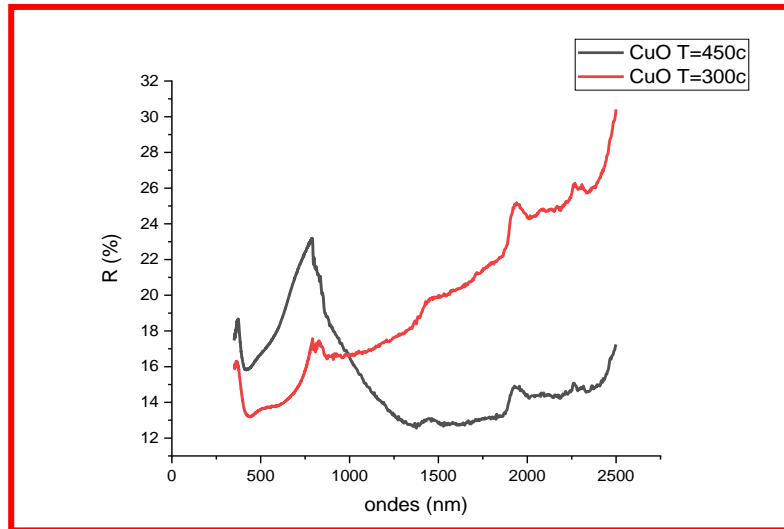


Figure. III.8 : Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde de CuO.

- Région visible [400-800 nm] : On observe des valeurs de réflexion variant entre R=13% et R=17% pour les couches minces déposées à une température de 300°C, et pour la température 450°C on observe des valeurs de réflexion variant entre R=16% et R=23%.

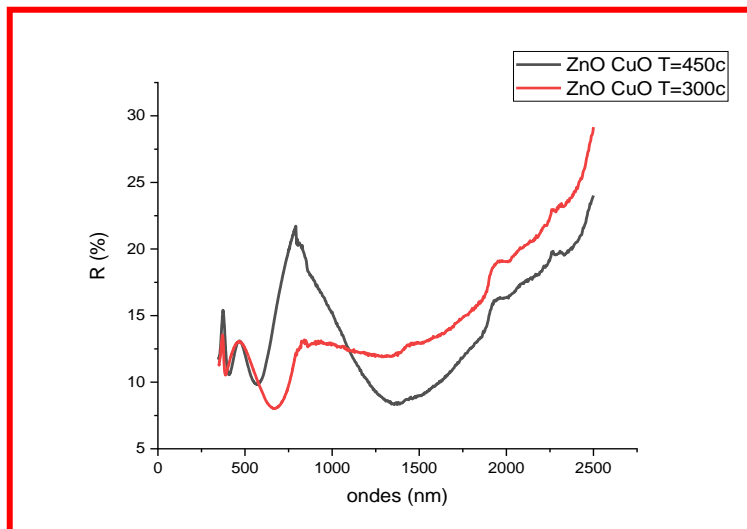


Figure. III.9 : Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde des bicouches.

- Région visible [400-800 nm] : On remarque que ZnO/CuO à une température de 300°C les valeurs obtenues variant entre R=7% et R=13%, et pour le température 450°C les valeurs obtenues variant entre R=10 et R=22%.

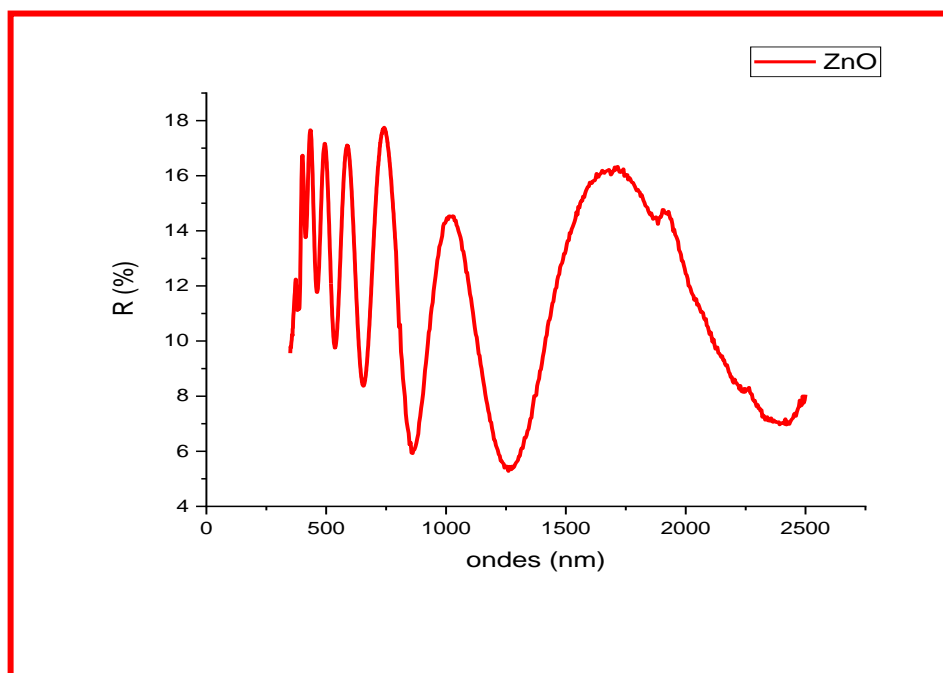


Figure. III.10 : Diagramme de réflexion en fonction de la longueur d'onde de ZnO.

- Région visible [400-800 nm] : La représentation graphique illustre le spectre de réflexion du ZnO. Selon les résultats, on constate qu'une valeur plus élevée est 18% a été atteinte.
- Lorsque les surfaces des substrats sont rugueuses, qu'elles présentent des aspérités dont la taille est supérieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, la réflexion est diffuse. La raison de la fluctuation de la réflexion est également due à la réflexion produite par le substrat de verre.

III.3.2.3. L'énergie de gap

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g dans nos couches suivants la méthode de Tauc.

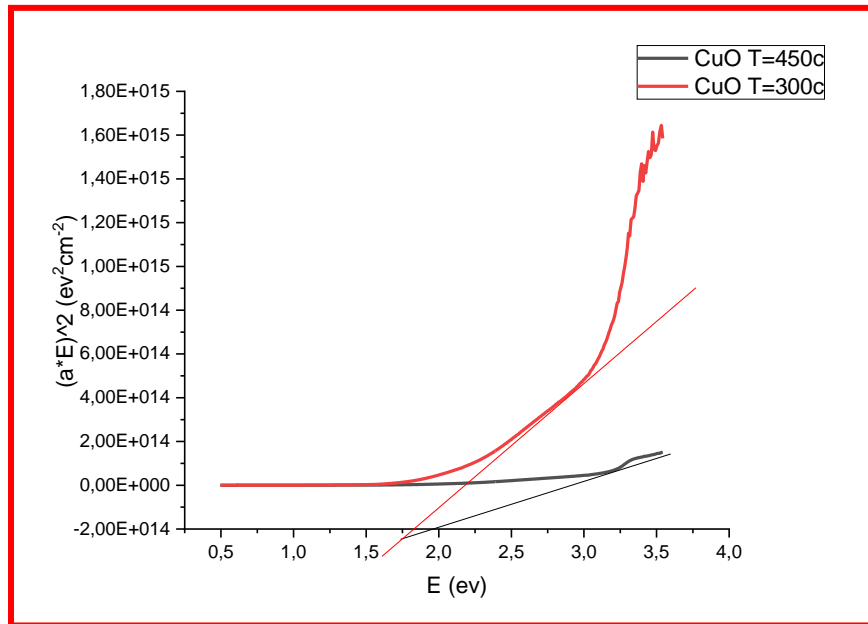


Figure. III.11 : L'énergie de gap de CuO pure.

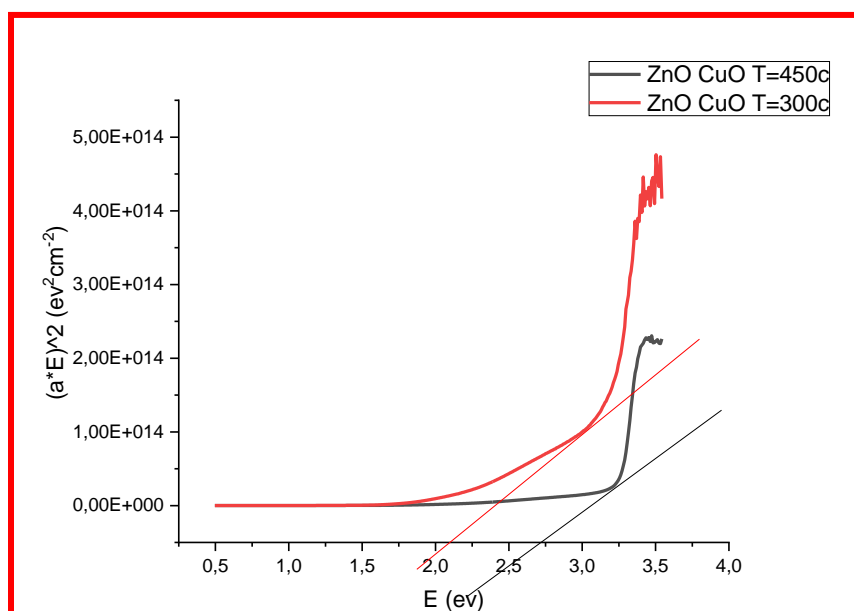


Figure. III.12 : L'énergie de gap de bicouches.

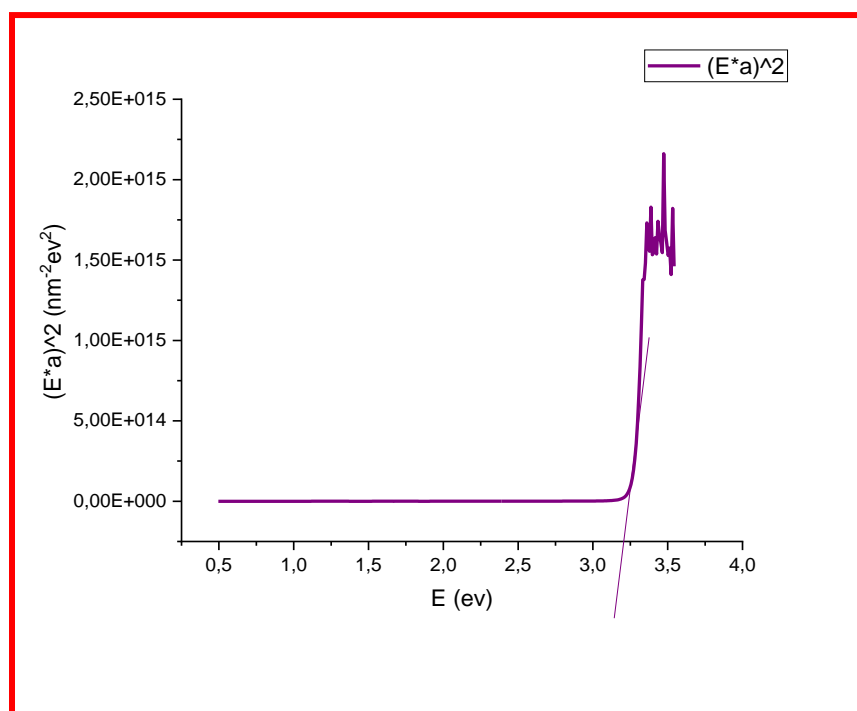


Figure. III.13 : L'énergie de gap de ZnO (450°C) pure.

- Les valeurs du gap optique déduites à partir les courbes précédents pour les films ZnO, CuO et ZnO/CuO étudié sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau. III.1 : Valeur du gap optique des échenillions ZnO, CuO, ZnO CuO.

Film	Eg (eV)	Température de dépôt (°C)
ZnO	3.2	450
CuO	1.8	300
	1.9	450
ZnO/CuO	2.1	300
	2.7	450

Nous remarquons que la valeur d'énergies interdite variant est (3,2 eV) pour ZnO à une température 450 °C, et entre 1.8 et 1,9 eV pour CuO a la température 300 et 450 °C et variant entre 2,1 et 2,7 eV à une température 300 et 450°C respectivement pour ZnO/CuO, ces données sont en générale en bon accord avec la littérature[42]

Pour la couche mince ZnO/CuO, les valeurs des énergies interdites sont inférieures à la valeur de gap de ZnO et supérieures à la valeur de gap de CuO cela est dû à la transition des électrons dans la zone d'intersection entre la bande de valence et la band de conduction.

III.3.2. Analyse par la photoluminescence

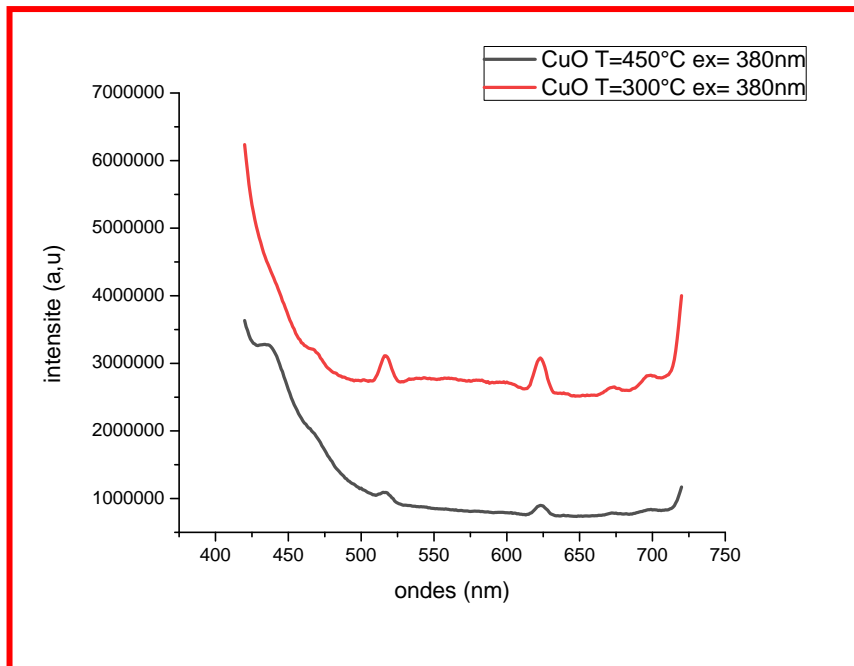


Figure III.14 : Spectre de la photoluminescence PL du CuO.

- Un spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré pour un film mince de CuO sur un substrat en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 380 nm. La figure montre la présence de pics d'émission à 516 et 622 nm, correspondant à l'émission de la bande interdite due aux excitons libres [43]. De plus, le film de CuO présente différents défauts correspondant à différents défauts d'émission apparus à 430, 675 et 700 nm [42]

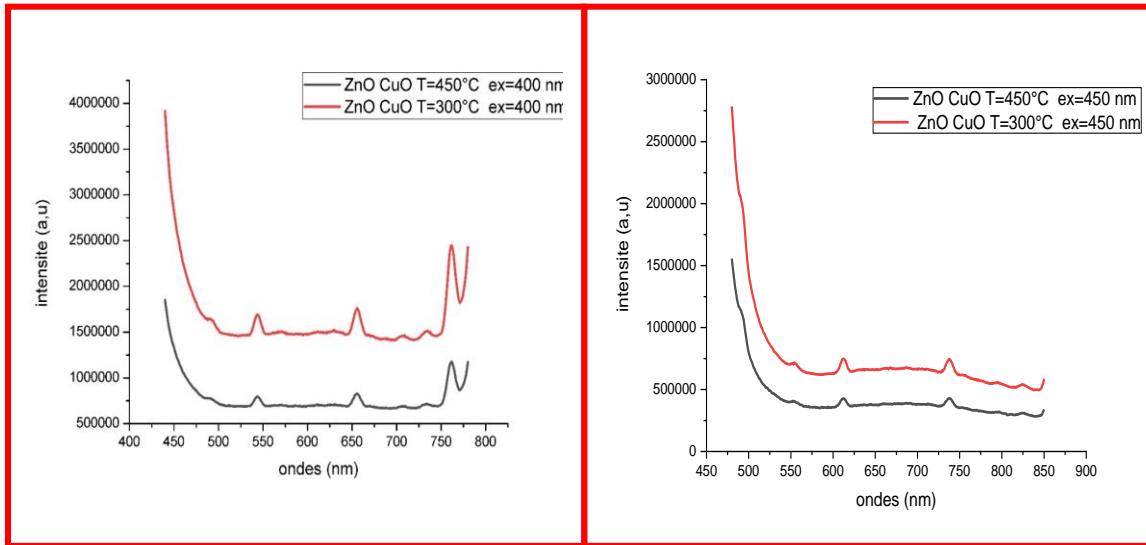


Figure III.15 : Spectre de la photoluminescence PL du ZnO/CuO.

- Un spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré pour un film mince de ZnO/CuO sur un substrat en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 400 nm, dans les deux températures (300°C, 450°C), nous observons que les pics de photoluminescence obtenus sont de 545 nm, 660 nm et 760 nm. Et pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm les pics de photoluminescence obtenus sont de 610 nm, 740 nm dans les mêmes précédentes températures. Les pics observés 490 nm et 825 nm. Elle est due à des transitions vers des défauts piégés dans la bande de valence.

Conclusion générale

Dans ce travail, on a élaboré des monocouches et des bicouches d'oxydes de zinc et de cuivre à l'aide de la méthode chimique spray pyrolyse opérant à la température 300 et 450°C. Les méthodes de caractérisation utilisées sont Spectroscopie l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Visible et photoluminescence (PL).

- ❖ Les résultats d'analyse par Spectroscopie l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montrent que les couches minces CuO et ZnO/CuO déposées par spray sur des substrats de verre, chauffés à 300 et 450°C, Confirmer la nature des matériaux utilisés.
- ❖ Le film ZnO sont caractérisés par une transmittance optique de 85 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite 3.2 eV.

Le film CuO sont caractérisés par une transmittance optique de variante entre 50-70 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite 1.8 et 1.9eV à la température 300 et 450 °C

Le film ZnO/CuO sont caractérisés par une transmittance optique variante 60-70 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite 2.1 et 2.7 eV à la température 300 et 450 °C.

- ❖ Le film mince de ZnO montre une transmittance élevée dans la gamme visible, mais les films minces de CuO et ZnO/CuO présente une faible transmission dans le visible. Cela est dû à la grande capacité d'adsorption de CuO.
- ❖ Les spectres de photoluminescence (PL) des films CuO et ZnO/CuO ont été réalisés en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 380, 400 et 450 nm. Le film CuO et ZnO/CuO présente une émission PL attribuée à l'émission proche du bord de la bande. De plus, le film CuO et ZnO/CuO présente différents émission PL correspondant à différents défauts.

Les références

1. Menad, T. and M. Hamid (2017). Etude de fonctionnement d'une cellule solaire GRATZEL, Université Mouloud Mammeri.
2. Verrier, C. (2017). Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO, Université Grenoble Alpes.
3. Bensekhria, A. A. (2020). Élaboration de couches minces de ZnO: V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques, Maîtrise en sciences de l'énergie et des matériaux.
4. Guerbi, B, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO),2022.
5. Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers Paris Tech.
6. BAATOUT, C. (2016). "Les propriétés générales des TCO et leurs applications dans les cellules solaires."
7. Charles, J., N. Lawrence, and S. Thiruvankadam, Structural and Optical Properties of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis and Ethanol Sensing. Physics Procedia, 2013. 49: p. 92-99.
8. Guerfi A, Benali A, Noghag A, "Synthèse des nanoparticules à base d'oxyde de zinc pour des applications photo catalytiques." (2022)
9. Hafdallah, A. and N. Attaf, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. 2017.
10. Taabouche, A. and A. Bouabellou, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films de ZnO obtenus par ablation laser. 2017.
11. Saci, L. and S. Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse. 2017.
12. Refice, S., Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques, 2018, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

13. Yang, L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. 2012. Littoral.
14. Xu, X., et al., Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2001. 4(6): p. 617-620.
15. Vogel, D., P. Krüger, et al. (1995). "Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials." *Physical Review B* 52(20): R14316.
16. Bejaoui, A. (2013). Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO): Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Aix-Marseille.
17. HACHEMI KOUCIA MOBARKA, H. N. "L'influence du temps de dépôts sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique."
18. <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/dictionnaire/tout-savoir-sur-compose-cuivre-oxygene.html>
19. Kerour, A. and S. Boudjadar (2018). Synthèse écologique des oxydes de cuivre et application photocatalytique, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
20. Yacoubi, K. (2018). Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application: Dégradation de bleu de méthylène), UMMTO.
21. Hamani, B. (2020). Etude des propriétés structurales des couches minces purs et dopées avec nanoparticules de Lanthane, université aklimohand oulhadj-bouira.
22. Bensalem, F., B. Belache, et al. (2021). Synthèse par CBD et caractérisation de films d'oxydes de cuivre, Université Abderhmane Mira Béjaia.
23. Attaf, N. (2003). Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si: H, thèse de doctorat d'état, université Constantine
24. Slimi, H. (2019). Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. Faculté des sciences.
25. Daranféd, O. and M. Aida (2017). "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique."
26. Amara, S. (2018). Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques.

27. Kirdous, A. and A. Bouchekhchoukh, *Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre: application electrocatalytique sur l'acide ascorbique*. Mémoire de Master, Université A. MIRA–Bejaïa, 2012.
28. <https://images.app.goo.gl/yN1vBaW9qGxwkgK89>.
29. Benelmadjat, H., *Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs*. Mémoire De Magister, Université Constantine, 2007.
30. Bouabellou, A. and S. Menakh (2017). "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO."
31. Khemies, C. (2019). *Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructurées de ZnO/CuO par la technique sol-gel*, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
32. Toupin, J. (2016). *Photoélectrolyse de l'eau: étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂*, Paris 6.
33. Barir, R. (2018). *Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray*, Université KasdiMerbah Ouargla.
34. SEMMARI, S. (2012). *L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique*, Université Mohamed Khider-Biskra.
35. <https://images.app.goo.gl/tN7vcmbbcS4Uv7rQ7>.
36. Khechba, M. and A. Bouabellou (2018). *Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain*, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
37. Bouaichi, F. (2010). *Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique*, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA.
38. Baghriche, L. and M. Aida (2017). "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique."
39. Kittel, C. and P. McEuen (2018). *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons.
40. Gueye, Magamou. "DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE." (2016).
41. Jagadish, C. and S. J. Pearton (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*, Elsevier.

42. Parui, S. S., N. Kumar, et al. (2021). "Zinc oxide and cupric oxide based thin films for solar cell applications." *Materials Today: Proceedings* 41: 233-236.
43. Gueham Karima, élaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de Zinc déposée par la technique APCVD, 2020.
44. Mehadjebi, S. and A. Chaieb (2015). "La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques."
45. Mathieu, H. J., E. Bergmann, et al. (2003). *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*, PPUR presses polytechniques.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons préparé des films minces monocouches ZnO, CuO et bicouches ZnO/Cuo élaborés par la méthode chimique de pyrolyse par pulvérisation sur des substrats de verre à une température de 300 et 450°C. Les échantillons préparés ont été analysés au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de la spectrophotométrie UV-visible et de la photoluminescence (PL).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) détermine la composition chimique des matériaux étudiés.

Les films obtenus ont une transmission optique 85% pour les films ZnO, variant entre 50 et 70% pour les films CuO et variant entre 60 et 70% pour les films ZnO/Cuo dans le domaine visible du spectre. Les énergies des bandes optiques interdites, déduites de la transmittance, sont de 3,2 eV pour le ZnO et variant entre 1,8 et 1,9 eV pour CuO et variant entre 2,1 et 2,7 eV pour ZnO/Cuo à la température 300 et 450 °C.

Mots Clés: ZnO, CuO , bicouches, films minces, spray pyrolyse, guidage optique, énergie de gap.

الخلاصة:

في هذا العمل، قمنا بإعداد أغشية رقيقة من ZnO و CuO و طبقات ثنائية ZnO/Cuo، تم ترسيبها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 300 و 450 درجة مئوية، تم تحليل العينات المعدة عن طريق مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والقياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية و الاستشعاع الضوئي (PL)، يحدد مطياف فورييه الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التركيب الكيميائي للمواد المدروسة.

تحتوي الأفلام التي تم الحصول عليها على شفافية بصرية بنسبة 85% للأفلام ZnO، تتراوح بين 50 و 70% للأفلام CuO و ما بين 60 و 70% للأفلام ZnO/Cuo في المنطقة المرئية من الطيف. فجوة الطاقة المحرمة المستخلصة من النفاذية كانت 3,2 eV ل ZnO وتتراوح بين 1,8 و 1,9 eV ل CuO وما بين 2,1 و 2,7 eV ل ZnO/Cuo عند درجة حرارة 300 و 450 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: ZnO، CuO، الطبقات الثنائية، الأغشية الرقيقة، الانحلال الحراري بالرش، التوجيه البصري، فجوة الطاقة.

Abstract:

In this work, we have prepared ZnO, CuO monolayers, and bilayers ZnO/Cuo thin films elaborated by the chemical method of spray pyrolysis on glass substrates at a temperature of 300 and 450°C. The prepared samples have been analyzed by means of the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the UV-visible spectrophotometer and photoluminescence (PL).

The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) determines the chemical composition of the studied materials.

The films obtained have an optical transmission 85% for the ZnO films, varying between 50 and 70% for the CuO films and varying between 60 and 70% for the ZnO/Cuo films in the visible region of the spectrum. The forbidden optical band energies, deduced from the transmittance, are 3.2eV for the ZnO and varying between 1.8 and 1.9 eV for CuO and varying between 2.1 and 2.7 eV for ZnO/CuO at the temperature 300 and 450 °C.

Keywords: ZnO, CuO, bilayers, thin films, spray pyrolysis, optical guidance, gap energy.