



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABBES LAGHROUR – KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE



Département du sciences de la matiere

**N° Série :**.....

**Mémoire de fin d'études**

Pour l'obtention du diplôme de Master(L.M.D)

**Filière :**Chimie

**Spécialité :**Chimie Analytique et Environnement

**Intitulé :**

**Structure cristallographique et texture des films  
minces d'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O)**

Réalisé par :-**KezizSadika**  
-**AbabsaLeyla**

Dirigé par :  
  
-**Dr. Radjehi Lamia**

Membres des Jury :  
Président : **Pr. Bomaaza**  
Encadrant : **Dr. Radjehi Lamia**  
Examinatrice : **Dr. Direm**

Promotion 2021/2022

## *Remerciements*

Je remercie tout d'abord le Bon DIEU «ALLAH » notre créateur de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à mon encadrant **Dr.RADJHI LAMIA** merci d'avoir accepté de diriger ce travail,

Merci pour votre encadrement sans faille tout au long du période de réalisation de ce travail. C'est un très grand honneur et un très grand plaisir d'avoir pu faire votre connaissance avant tout ...

Ce travail a été effectué au Laboratoire de LASMIS antenne de nojent, université de technologie de Troyes, France et LASPI2A,l'université **ABBES LAGHROUR - KHENCHELA** sous la direction de Monsieur le Professeur **DJALLOUL**.Nous le reconnaissons pour leurs entières disponibilités et surtout pour la confiance.

Nous tenons aussi à remercier les techniciens et les techniciennes du laboratoire de chimie et surtout **Saida et Sarra**. Leurs gentillesse, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs ont été des facteurs qui ont largement contribué à l'élaboration de ce mémoire.

A toute l'équipe du laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, de présider le jury de notre travail.

*Merci.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon cher père BOUTAHRA.*

*Et ma chère MèreHADRIA.*

*Pour leur aide et leur soutien Tout au long de mes études.*

*A mon frèreSAMI.*

*A ma sœur ABOURA.*

*A tous mes amis (es)HIBA, WIDADE, DJOUHAYNA,*

*IMEN, AMEL, NAWEL, avec lesquelles*

*J'ai partagé mes meilleurs moments.*

*A toute personne qui m'a soutenue de près et de loin.*

*A toute ma famille KEZIZ.*

*Sans oublier ma binôme : LEYLA et sa famille.*

*A Moi-même.*

*SADIKKA*

## *Dédicace*

« Louange à ALLAH, le seul et unique » Je tiens à dédier ce modeste Travail à : A Mes très chers parents *Djamal* A mer et *Djamila* qui m'ont toujours encouragé.

Et soutenue durant les 18 années de mes études

Et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.

A Mes très chers frères : *ABDELJALIL ET MOHAMMED SOLIMANE*.

A Mes très chers sœurs : *KHAWLA, NOUR ELHOUDA et IKRAM*.

A ma binômes : *SADIKA* et sa famille.

A Toute la famille *ABABSSA*.

A Mon cher Docteur : *MADAME RADJHI LAMIA*.

A Toutes mes amies : *IMEN, AMEL, WIDADE, ZINEB, DJOUHAINA, RANIA, SAWSAN, Kaboura*.

A tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

A Moi-même

*LEYLA*

## Liste des figures

**Figure I.1 :** Structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  : **a)** Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, **b)** Maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Figure I.2 :** La Géométrie atomique optimisée des défauts natifs dans le réseau cristallin de  $\text{Cu}_2\text{O}$  : (a) Cui (oct), (b) Cui (tet), (c)  $\text{Cu}_\text{O}$ , (d)  $\text{OCu}$ , (e)  $\text{O}_\text{i}$  (oct), (f)  $\text{O}_\text{i}$  (tet), (g)  $\text{VCu}$ , (h)  $\text{VO}$ , (i) et (k)  $\text{VCu(S)}$ . (j) montre la stœchiométrie de 48 atome de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Figure I.3 :** Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.

**Figure I.4 :** Représentation schématique des trois modes de croissance. T est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomique.

**Figure I.5 :** Diagramme de la zone de structure applicable aux dépôts énergétiques.

**Figure I.6 :** Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous illumination.

**Figure I.7 :** Schéma de la structure d'une cellule solaire : **a)** Hétérojonction et **b)** Homojonction.

**Figure II.1 :** Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide.

**Figure II.2:** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

**Figure II.3 :** illustration de la pulvérisation cathodique magnétron (Plassys MEP 450).

**Figure II.4:** Principe de la pulvérisation cathodique DC.

**Figure II.5 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

**Figure II.6 :** Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (h k l) (faisceau incident).

**Figure II.7 :** Diffractomètre D8-Discover de Bruker.

**Figure II.8 :** Référentiel lié à l'échantillon.

**Figure II. 9 :**Ensemble de cristallites appartenant à une texture de fibre d'axe (001) normal à la surface de l'échantillon.

**Figure II.10 :** **a)** Exemple de fibre complète d'axe  $\langle 110 \rangle$  ou encore fibre partielle  $\langle 110 \rangle$  ( $\omega$ ,  $\psi$ , 180). **b)** et **c)** Exemples de fibres partielles (les axes sont perpendiculaires au plan des figures).

**Figure II.11 :** Représentation géométrique d'une fibre partielle à l'aide des 3 paramètres  $\omega$ ,  $\psi$  et  $\alpha$  l'axe de fibre coïncide avec  $O\Omega$ .

**Figure II.12 :** Principe de la projection stéréographique.

**Figure II.13 :** Représentations équivalentes de la texture de Goss par des figures de pôles trois formes de suivant plans différentes.

**Figure II.14 :** Construction d'une figure de pôles {100}.

**Figure II.15 :** Construction d'une figure de pôles et {100} correspondant à une orientation cube  $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle$ .

**Figure III.1 :** Spectres de la DRX des couches minces d'oxydes de cuivre à différents débit d'oxygène.

**Figure III.2 :** Figure de pole des plans {110}, {111} et {200} de de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 10 sccm.

**Figure III.3 :** Figure de pole des plans {110}, {111} et {200} de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 12 sccm.

**Figure III.4 :** Figure de pole des plans {110}, {111} et {200} de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 20 sccm.

## Listes des tableaux

**Tableau I.1:** Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Tableau III. 1 :** Conditions d'élaboration des films d'oxyde de cuivre.

## **Les listes d'abréviation**

**Cu** : Cuivre.

**O** : Oxygène.

**Cu<sub>2</sub>O** : Oxyde de cuivre.

**ZnO** : Oxyde de zinc.

**TCO** : Les oxydes transparents et conducteurs.

**CFC** : Un réseau cubique à faces centrées.

**CC** : Un réseau cubique centré.

**OH'** : Radicaux hydroxydes.

**H<sub>2</sub>** : Hydrogène.

**Li<sup>+</sup>** : Ion de lithium.

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur.

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur.

**DC** : Diode Courant.

**DRX** : Diffraction de rayon x.

**Ar<sup>+</sup>** : Ion d'Argon.

**OT** : Direction de transverse.

**ON** : Direction normal.

**OL** : Direction laminage.

**TOL** : Plan de projection général.



## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I :Bibliographique générale</b>	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Oxyde de cuivre (Cu <sub>2</sub> O).....	4
I.2.1 Propriétés physique.....	4
I.2.2 Propriétés Structurales.....	5
I.2.3 Défauts d'origines dans le cristal de Cu <sub>2</sub> O.....	6
I.2.4 Propriétés électriques.....	8
I.3 Couches minces.....	8
I.3.1 Les étapes de formation d'une couche mince.....	9
I.3.2 Croissance des couches minces .....	10
I.3.3 Mécanismes à l'échelle microscopique :mode de croissance.....	11
I.3.4 Mécanisme à l'échelle macroscopique :diagramme de Thornton.....	13
I.4 Applications du Cu <sub>2</sub> O .....	14
I.4.1 Applications photo-catalytique.....	14
I.4.2 Cellules photovoltaïques.....	15
I.4.3 Applications électrochimiques.....	16
I.5 Conclusion.....	16
II.6 Références Bibliographies .....	17
<b>Chapitre II : Méthode expérimentale et caractérisation</b>	
II.1 Introduction .....	19
II.2 Techniques d'élaboration.....	19
II.2.1 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron.....	20
II.2.2 Principe de la pulvérisation cathodique DC.....	22
II.3 Techniques de caractérisations .....	23

II.3.1 La diffraction des rayons X(DRX).....	23
II.3.1.1 Le principe.....	23
II.3.1.2 Montage.....	25
II.3.2 Texturation et figure de pole.....	26
II.3.2.1 Notion d'orientation.....	26
II.3.2.2 Notion de texture.....	27
II.3.2.3 Notion de texture simple.....	28
II.3.2.4 Texture de fibre complète.....	28
II.3.2.5 Figure de pole.....	30
II.3.2.6 Types des figure de poles.....	32
A.Figure de pole d'une texture simple.....	32
B. Figures de poles d'une texture direct.....	33
II.4 Conclusion.....	34
II.6 Références Bibliographies.....	35

### **Chapitre III: Étude des propriétés structurales des films Cu<sub>2</sub>O**

III.1 Introduction .....	36
III.2 Cndution de travail.....	36
III.3 Etude de la structure cristalline et de la texture cristallographique par diffraction des rayons X.....	37
III.3.1 Structure cristalline.....	38
III.3.2 Texture cristallographique des films Cu <sub>2</sub> O.....	38
III.4 Conclusion.....	41
III.5 Références Bibliographies.....	42
Conclusion générale.....	43

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui, le développement des ressources énergétiques renouvelables est nécessaire dans un contexte environnemental et énergétique. En effet, les sources fossiles et nucléaires produisent 90 % de l'énergie utilisée actuellement. Ces énergies posent plusieurs problèmes vu qu'elles ne sont pas renouvelables et commencent à s'épuiser [1]. En outre, la création de gaz à effet de serre à partir de l'utilisation de combustibles fossiles et le stockage des déchets nucléaires sont parmi les problèmes débattus par la communauté scientifique. Le développement des énergies renouvelables qui ne sont utilisées que pour 10% de la production totale d'énergie sur terre est plus qu'indispensable [2]. Le soleil est l'une des plus grandes sources d'énergie inépuisable et renouvelable ce qui conduit à l'utilisation de la technologie photovoltaïque. Afin de pouvoir convertir au maximum l'énergie envoyée par notre étoile en électricité, il reste beaucoup de travail à réaliser sur les matériaux et l'étude des phénomènes physiques des cellules solaires.

Parmi, les cellules solaires étudiées, celles à base de l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO caractérisées par son faible coût de production, basses tensions de fonctionnement et faible courant d'obscurité. Pour cela, l'étude de propriétés physico-chimique des oxydes de cuivre et de zinc est nécessaire [3, 4].

L'oxyde de cuivre est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc bon marché. Outre l'effet photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres applications telles la photocatalyse, comme capteur de gaz, électro catalyse ...etc [5-7].

Le présent travail, dans ses trois chapitres traite essentiellement l'élaboration de couches minces ainsi que leurs caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX).

Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui consiste en la présentation des généralités théoriques sur l'oxyde de cuivre et les différentes applications des couches minces de l'oxyde de cuivre.

Le second chapitre présentera un rappel du fonctionnement général de pulvérisation cathodique en évoquant de manière plus particulière les mécanismes permettant l'obtention de dépôts denses et minces. Ce chapitre propose aussi une étude des caractéristiques structurales des films minces de Cu<sub>2</sub>O.

Le troisième chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces de l'oxyde de cuivre. Une étude de l'influence de débit d'oxygène sur les propriétés structurales des couches minces des oxydes de cuivre a été présentée.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus dans ce travail.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] L. Li, T. Y. Zhai, Y. Bando, D. Golberg. *Nano Energy*: 1 (2012) 91-106.
- [2] C. F. Pan, S. Niu, Y. Ding, L. Dong, R. M. Yu, Y. Liu, G. Zhu, Z. L. Wang. *Nano Letters*: 12 (2012) 3302-3307.
- [3] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi. *Applied Physics Letters*: 88 (2006) 163502(1)-163502 (2).
- [4] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto. *Appl PhysExpr*: 4 (2011) 062301(1)-062301(3).
- [5] H.A. Al-Jawhari, *Mater. Sci. Semicond. Proc* : 40 (2015) 241-252.
- [6] H. Sun, S.Ch. Chen, C.K. Wen, T.H. Chuang, M.A.P. Yazdi, F. Sanchette, A. Billard, *Ceram. Int*:43 (2017)6214-6220.
- [7] Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, S. Migot, P. Boulet, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson, *Appl. Surf. Sci*: 335 (2015)85-9.

## **Chapitre I: Bibliographique générale**

## **I.1 Introduction**

Les couches minces connaissent un intérêt grandissant dans vastes domaines technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies, en raison de leurs propriétés physico-chimiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition et de leurs caractéristiques atomiques. Notamment de nombreux recherches actuellement par la couche mince sur TCO.

Parmi ces oxydes transparents et conducteurs (TCO) reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses grâce à l'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en cellules photovoltaïques ou encore en fenêtres électro-chromiques. Ces nouvelles applications nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p.

De nombreuses recherches portent actuellement sur des oxydes semi-conducteurs transparents de type p, et notamment sur l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Cet oxyde présente une bande interdite de largeur étroite (2.1 eV) [1] et un grand coefficient d'absorption [2]. En revanche, sa transmission dans le domaine du visible est relativement faible pour des applications TCO mais peut être intéressante pour des applications photovoltaïques [3-5], en utilisant ce matériau comme absorbeur.

Ce chapitre présente une revue bibliographique dans laquelle nous décrivons brièvement les différentes propriétés des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ainsi que les étapes de formation et les mécanismes de croissance des couches minces. Il se termine par domained'application.

## **I.2 Oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )**

### **I.2.1 Propriétés physico-chimiques**

À l'état naturel, l'oxyde de cuivre constitue la cuprite avec une couleur rouge-brun. La variété jaune est peut être hydratée. Un autre avantage du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont réunies Tableau I.1.

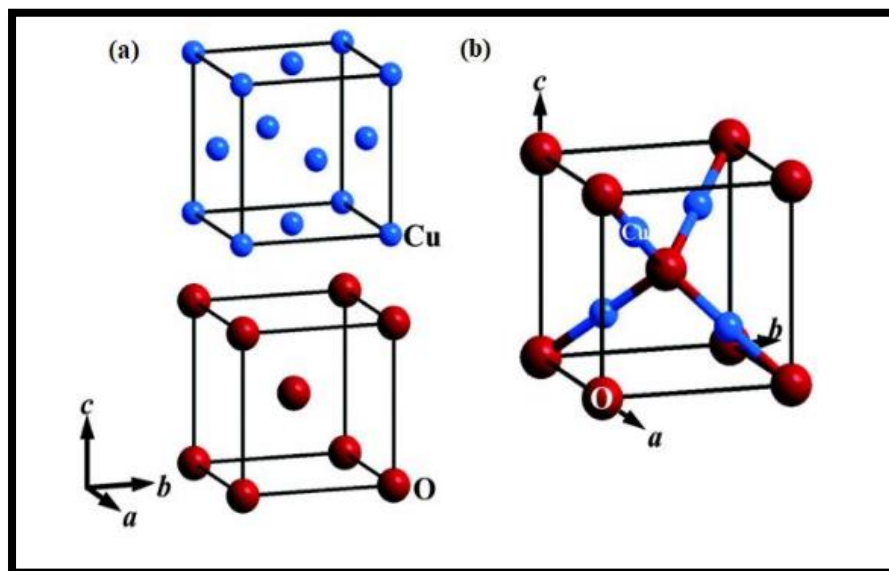


**Tableau .1:** Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Propriété	Valeur
Formule	$\text{Cu}_2\text{O}$
Groupe d'espace	$\text{Pn-3m}$
Structure cristalline	Cubique
Paramètre de maille (Å)	$a=b=c= 4.2696$
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	77.83
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.849
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	6.106

### I.2.2 Propriétés Structurales

L'oxyde de cuivre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite ou oxyde cuivreux) possède naturellement une phase stable du système binaire cuivre-oxygène qui cristallise dans une structure cubique simple avec un paramètre de maille  $a = 4,2696 \text{ \AA}$  [6], qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux (Figure I.1) : un réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations  $\text{Cu}^+$  et un réseau cubique centré (CC) formé par les anions  $\text{O}^{2-}$ . Tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre.



**Figure I.1 :** Structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [7].

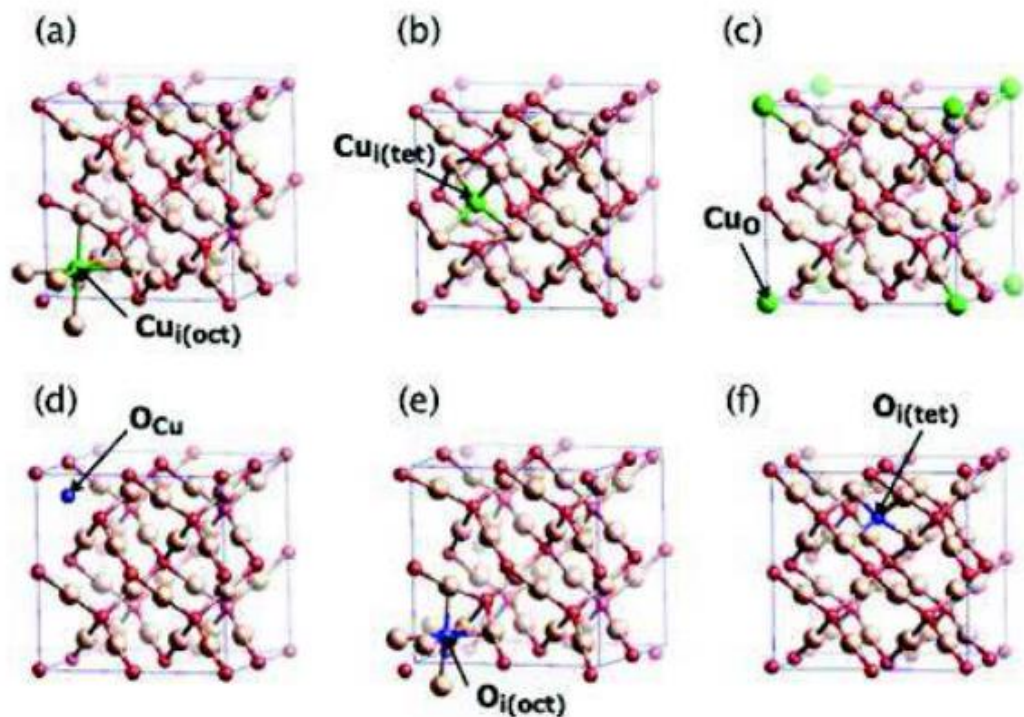
La distance entre les atomes proches voisins de Cu-O est de 1,85 Å, O-O est de 3,68 Å et Cu-Cu est de 3,02 Å. Cette structure crée un oxyde avec une densité de 6,10 g .cm<sup>-3</sup> et masse molaire de 143,09 g.mol<sup>-1</sup>.

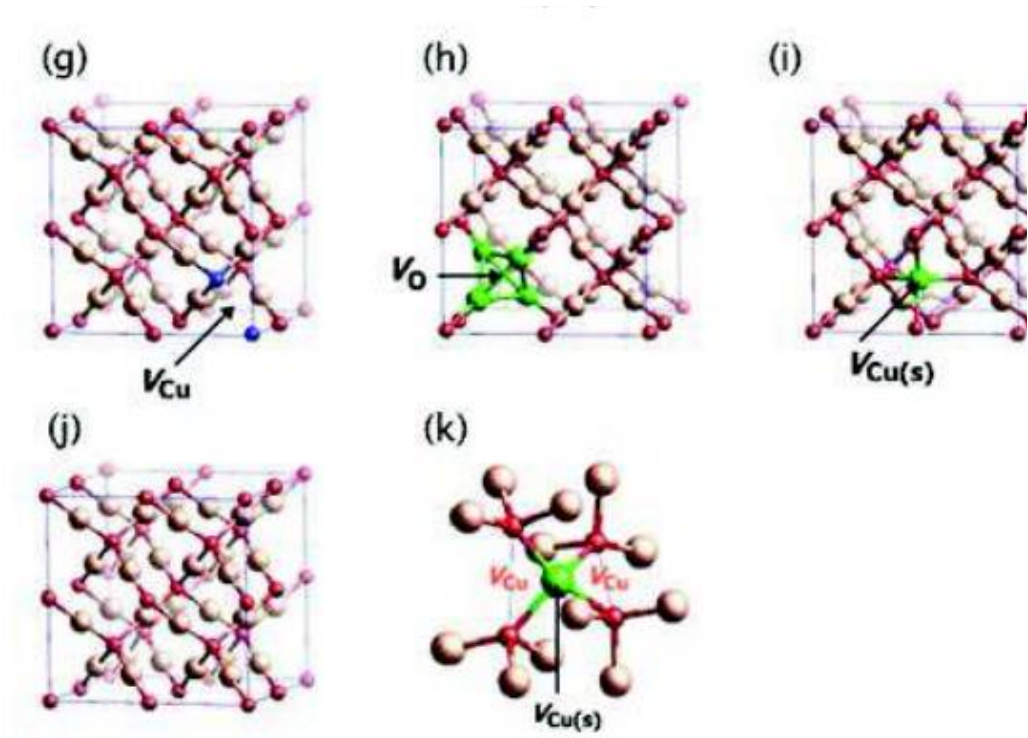
Dans les conditions de stœchiométrie, la concentration en cuivre est respectivement deux fois plus élevée que la concentration en oxygène, 5.1022cm<sup>-3</sup>et 2,5 x 1022cm<sup>-3</sup> [8].

### I.2.3 Défauts d'origines dans le cristal de Cu<sub>2</sub>O

Le type de la conduction et la densité des porteurs de charge de l'oxyde cuivre sont considérablement influés par la déviation de la stœchiométrie de Cu<sub>2</sub>-yO (présence des défauts natifs) et les conditions de la croissance de cet oxyde.

L'oxyde de cuivre possède des défauts ponctuels intrinsèques danssa structure [9] comme les lacunes simples, les défauts interstitiels et les défauts anti-sites ; la figure I.2 présente les différents défauts peut exister dans le Cu<sub>2</sub>O :





**Figure I. 2 :** La Géométrie atomique optimisée des défauts natifs dans le réseau cristallin de  $\text{Cu}_2\text{O}$  : (a)  $\text{Cu}_i$  (oct), (b)  $\text{Cu}_i$  (tet), (c)  $\text{Cu}_\text{O}$ , (d)  $\text{O}_{\text{Cu}}$ , (e)  $\text{O}_i$  (oct), (f)  $\text{O}_i$  (tet), (g)  $\text{V}_{\text{Cu}}$ , (h)  $\text{V}_\text{O}$ , (i) et (k)  $\text{V}_{\text{Cu}(\text{s})}$ . (j) montre la stœchiométrie de 48 atomes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les atomes de cuivre sont représentés par les grandes sphères (orange), et des atomes d'oxygène comme les petites sphères (rouge) [9].

- Lacune simple de cuivre  $\text{V}_{\text{Cu}}$  et d'oxygène  $\text{V}_\text{O}$  : ce défaut correspond aux sites qui deviennent inoccupés dans le cristal réel (Figure I.2 g, h).

- Les défauts anti-sites  $\text{Cu}_\text{O}$  et  $\text{O}_{\text{Cu}}$ , sont créés par un échange de deux atomes sur deux sites voisins, Cu sur le site O ou l'inverse (Figure I.2 c, d).

- Le cuivre interstitiel ( $\text{Cu}_{i(\text{oct})}$  et  $\text{Cu}_{i(\text{tet})}$ ) et l'oxygène interstitiel ( $\text{O}_{i(\text{oct})}$  et  $\text{O}_{i(\text{tet})}$ ) : sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est entouré par six atomes de Cu les plus proches, on parle d'un site interstitiel Octaédrique. Pour le site tétraédrique, il sera entouré par quatre atomes de Cu. (Figure I.2 a, b, e, f).

En outre, nous avons considéré un défaut complexe dit split-vacance de cuivre, désigné par  $\text{V}_{\text{Cu}(\text{s})}$ . Ce défaut (Figures I.2 i et I.2 k) peut être formé par l'insertion d'un atome de cuivre interstitiel  $\text{Cu}_i$  entre deux lacunes de cuivre simple  $\text{V}_{\text{Cu}}$ , et par conséquent un défaut complexe.

Selon que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de type n ou p, Wang et al. [10] ont divisé les défauts natifs précédents en deux types :

- Les défauts natifs accepteurs sont  $V_{\text{Cu}}$ ,  $O_i$  et  $O_{\text{Cu}}$ .
- Les défauts natifs donneurs sont  $V_O$ ,  $\text{Cu}_i$  et  $\text{Cu}_O$ .

#### **I.2.4 Propriétés électriques**

Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de cuivre sont les suivantes :

O :  $1S^2 2S^2 2P^4$

Cu :  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^1$

La conductivité électrique et la densité des trous des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de type-p varient avec la densité des sites vacants de cuivre, qui agit comme des accepteurs superficiels. Young et al. ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le  $\text{Cu}_2\text{O}$  [11]. Une étude similaire par Gopalakrishna et al. a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de cet oxyde après le recuit [12]. Egalement, Liao et al. ont montré que les nanotubes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont une mobilité élevée ( $> 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [13].

### **I.3 Couches minces**

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que la distance entre deux surfaces limites reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques [14].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [15].

### I.3.1 Les étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [16,17] :

✚ **La source** : la source constitue le matériau de base du film mince à élaborer qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

✚ **Le transport** : lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

✚ **Le dépôt** : le dépôt du film est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La figure I.3 illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [18,17].

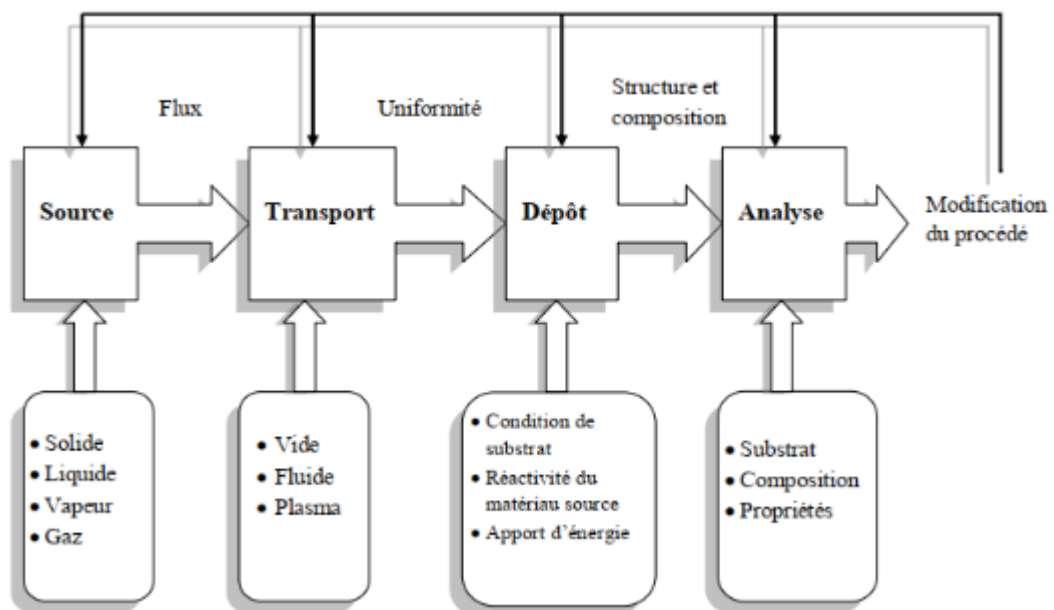


Figure I.3 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [18].

Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atome, molécules, particules solides, et particules liquides). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportés vers un substrat à travers un milieu de type :

- Passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique et atmosphère inerte...).
- Actif (plasma, gaz réactif et liquide...).

### I.3.2 Croissance des couches minces

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [19].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

- **La condensation**

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (ad atomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres ad atomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente  $E_i$  (avant le choc) et  $E_{ac}$  (après le choc). Le choc peut être élastique ( $E_i = E_{ac}$ ) ou inélastique ( $E_{ac} < E_i$ ).

Si après le choc, l'énergie  $E_{ac}$  est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

- **La nucléation**

Les îlots formés se développent par collisions avec des ad atomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres ad atomes et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

- **La coalescence**

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.



Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt poly cristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [20].

- **La croissance**

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

### I.3.3 Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance

Lorsque les germes sont assez grands, des forces de capillarité amorcent leur coalescence. On peut distinguer trois principaux modes de croissance des couches selon le bilan énergétique de la surface du système substrat-couche ( $\Delta_\gamma$ ), relation (I. 1) :

$$\Delta_\gamma = \Delta_{film} - \gamma_{substrat} + \gamma_{film-substrat} \quad (I.1)$$

Où  $\Delta_{film}$ ,  $\gamma_{substrat}$  et  $\gamma_{film-substrat}$  sont respectivement les énergies de surface de la couche, du substrat et de l'interface entre couche et substrat.

#### **La croissance bidimensionnelle (dite Franck-Van der Merwe)**









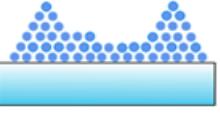
Ce mode est favorisé lorsque ( $\Delta_\gamma$ ) < 0. On assiste à une croissance 2D, les atomes favorisent la formation des liaisons avec l'interface du substrat. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface). Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur (Fig. I. 4) [21].

#### **La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)**

Pour le cas de ( $\Delta_\gamma$ ) > 0, la croissance du film se fait alors suivant un mode 3D car les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. À l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielle et inter-faciale à la forme d'îlot à l'aide de la formule de Young ou du théorème de Wulff (Fig. I. 4), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle [22]. Ce type de croissance conduit à une microstructure poreuse de type colonnaire.

 La croissance de Stranski-Krastanov

Enfin, ( $\Delta\gamma$ ) peut varier au cours de la croissance et donner lieu à un mode mixte. Cette croissance débute comme celle de Frank Van-der-Merve (croissance 2D) mais au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (Fig. I. 4). Le mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100)[22].

Recouvrement Mode de croissance	$T < 1$	$1 < T < 2$	$T > 2$
Franck-van der Merwe (deux dimensions)			
Volmer - Weber (trois dimensions)			
Stranski - Krastanov (mixte)			

**Figure I.4 :** Représentation schématique des trois modes de croissance. T est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomique [22].

Ces éléments théoriques peuvent permettre d'expliquer, dans certains cas de prédire le type de croissance, mais bien souvent la détermination des énergies de surface n'est pas claire. Cependant, Il est très complexe de mesurer l'énergie de surface d'un système revêtement-substrat. Une description plus complète des mécanismes de croissance des couches minces nécessitent de s'intéresser aux processus de croissance des films continus, bien au-delà des étapes de nucléation et de coalescence.

**I.3.4 Mécanismes à l'échelle macroscopique : diagramme de Thornton**

Différents modèles ont été développés depuis une trentaine d'années pour pouvoir expliquer l'influence des paramètres expérimentaux d'élaboration sur la morphologie et la microstructure des couches minces. Parmi ces modèles, celui de Movchan et Demchishin est le plus connu[23], il a été modifié par la suite par Thornton [24]. Ce dernier est désormais



utilisé comme un moyen classique pour la description et surtout la comparaison des morphologies des couches minces obtenues par des techniques de dépôt comme la PVD et la CVD. Récemment, Anders[25] ;a élaboré une nouvelle version du diagramme dans laquelle les zones microstructurales sont représentées en fonction de la température généralisée, de l'épaisseur du dépôt et de l'énergie normalisée des ions (Fig. I.5).

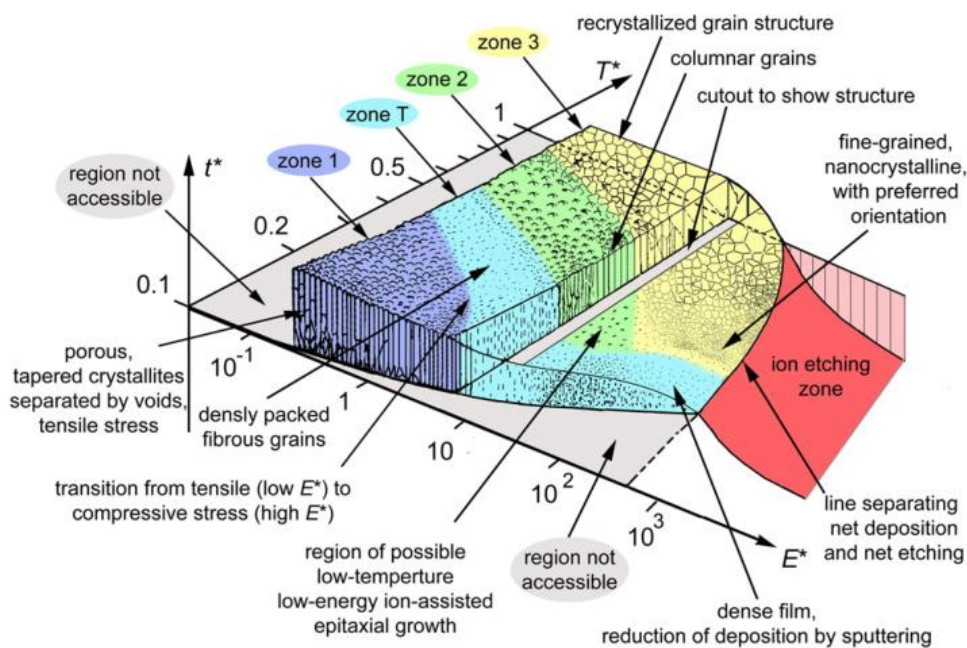


Figure I. 5 : Diagramme de la zone de structure applicable aux dépôts énergétiques [25].

Le diagramme présenté par Thornton repose sur des observations effectuées à l'origine sur des couches métalliques déposées par la pulvérisation. Ce modèle tient compte non seulement de la température mais aussi de la pression. Cependant ce modèle est également applicable pour d'autres types de matériaux et de procédés de dépôt de couches minces sous vide, moyennant quelques adaptations selon les cas envisagés. Il permet dans de nombreux cas une compréhension qualitative, en termes énergétiques, des morphologies des couches minces polycristallines obtenues. À partir des travaux de Movchan et Demchisin, Thornton a proposé une classification schématique plus complète sur un diagramme de zones microstructurales en fonction du rapport de 14 températures  $T/T_f$ , où

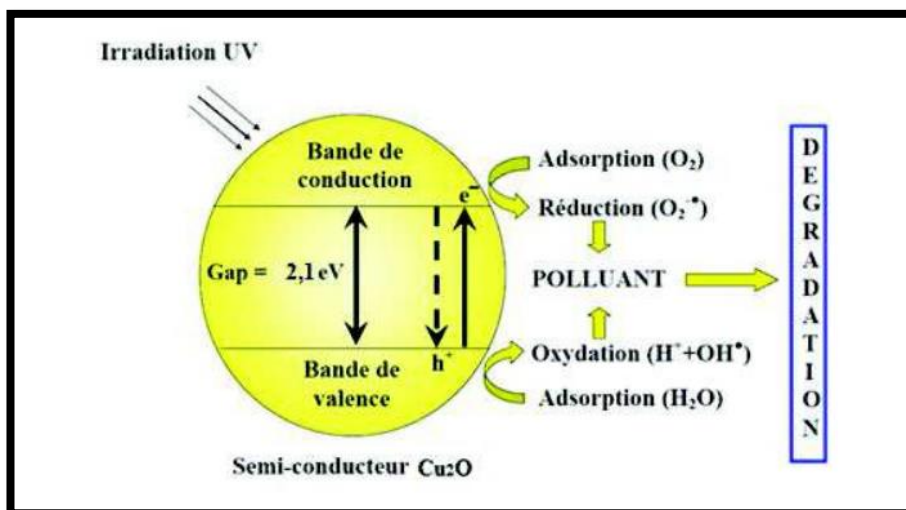
Test la température de dépôt et  $T_f$  la température de fusion du matériau déposé en couche mince ainsi que de la pression de dépôt.

## I.4 Applications du $\text{Cu}_2\text{O}$

Les champs d'applications de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont extrêmement variés. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est déjà utilisé dans certains domaines comme les applications photo-catalytiques, les applications électrochimiques ou les capteurs biologiques.

### I.4.1 Applications photo-catalytiques

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un bon photo-catalyseur qui est utilisé dans nombreux processus chimique, tels que la dégradation des polluants organique et l'hydrolyse de l'eau sous irradiation de la lumière visible grâce à son gap et son prix qui sont relativement petit. Sous illumination, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  produit des paires électrons/trous qui peuvent générer des radicaux hydroxydes ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ce radical est capable de minéraliser la plus part des molécules organiques. Pour l'hydrolyse de l'eau, la majorité des porteurs de charges pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  (trous) vont oxyder l'eau en oxygène ( $\text{O}_2$ ), alors que les porteurs de charges minoritaires photo-générés (électrons) réduisent l'eau en hydrogène ( $\text{H}_2$ ). Le principe simplifié de la photo-catalyse est schématisé dans la Figure I.6.



**Figure I.6 :** Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous illumination.

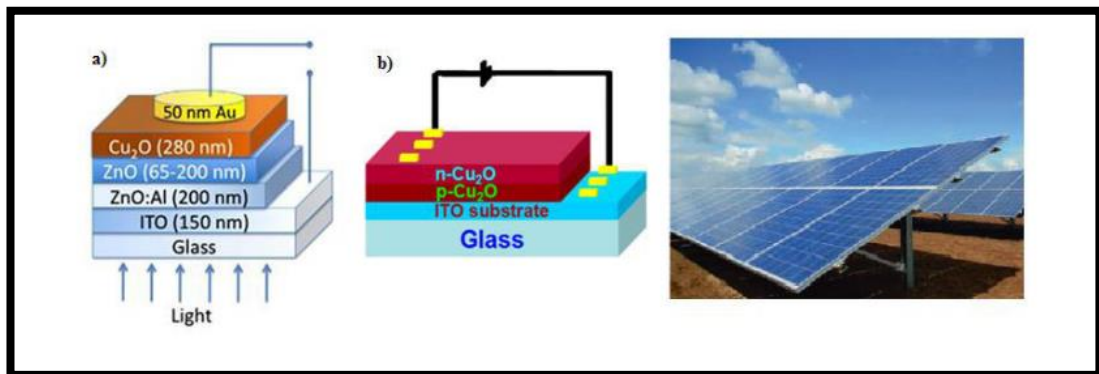
Le facteur principal qui limite l'activité photo-catalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme

d'une chaleur (recombinaisons radiatives). Pour résoudre ce problème, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est généralement couplé avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions, dont l'un des bons candidats est le  $\text{TiO}_2$ . Barreca et al ont démontré une excellente performance de  $\text{Cu}_2\text{O}$  photo-catalyseur pour la production de  $\text{H}_2$  en présence du méthanol [26], ils ont supposé que le méthanol empêche la recombinaison d'électron-trou et se comporte comme une source d'hydrogène.

#### **I.4.2 Cellules photovoltaïques**

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique.

Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I.7 a).



**Figure I. 7:** Schéma de la structure d'une cellule solaire : **a)** Hétérojonction et **b)** Homojonction.

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I.7a) [27], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I.7b) [27].

### **I.4.3 Applications électrochimiques**

L'utilisation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique ( $> 350 \text{ mA h g}^{-1}$  pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et son coût bas [28]. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de  $\text{Cu}_2\text{O}$ /graphène [28, 29].

Xu et al. ont reporté une excellente capacité réversible de  $1100 \text{ mA.h.g}^{-1}$  avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\sim 200 \text{ nm}$ ) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de  $\text{Li}^+$  [29].

### **I.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, on a montré dans un premier temps les différentes propriétés de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tel que les propriétés cristallographiques, structurales, électriques,... Dans un second temps, on a fait une présentation des couches minces d'oxyde de cuivre. Enfin, on a terminé par les applications principales qui concernent les photocatalyse.

**I.6 Références Bibliographiques**

- [1] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu and S. Yang, *Prog. Mater. Sci.*, 60 (2014) 208.
- [2] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, S. Balendhran, A.P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 21767.
- [3] T. Oku, T. Yamada, K. Fujimoto, T. Akiyama, *Coatings*, 4 (2014) 203.
- [4] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomo to, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 62301.
- [5] M. Izaki, T. Shinagawa, K.-T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 3326.
- [6] SANA KOUSSEI DAOUD, Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-Conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides,  
Thèse de Doctorat, Décembre 2016, Université Pierre et Marie Curie, France.
- [7] X. Wu, H. Bai, J. Zhang, F. Chen, and G. Shi, "Copper hydroxide Nano needle and nanotube arrays fabricated by anodization of copper," *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22836–22842.
- [8] S. Lany, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 085112.
- [9] A. Soon, X.Y. Cui, B. Delley, S.H. Wei, C. Stampfl, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 035205.
- [10] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 123717.
- [11] A.P. Young, C.M. Schwartz, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 249.
- [12] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 7685.
- [13] L. Liao, B. Yan, Y.F. Hao, G.Z. Xing, J.P. Liu, B.C. Zhao, Z.X. Shen, T. Wu, L. Wang, J.T.L. Thong, C.M. Li, W. Huang, T. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 113106.
- [14] S. Hariech, Thèse de magister, Université Constantine, 2009.
- [15] L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009.
- [16] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces d'a-Si : H, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [17] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide*, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [18] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces d'a-Si : H, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2003).

- [19].H.Hidalgo,Dépôt chimique en phase vapeurde couches minces d'alumine dans une postdécharge micro-onde ,thèse de doctorat,Université de Limoges(2003).
- [20]W.A.Bryant,J.Mater.Sci,12,1285,(1977).
- [21] S. Achache, thèse de doctorat, Université de Troyes, Nogent, France, (2015).
- [22]T. Julien, thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2008)
- [23]B. A. Demchishin, A. V. Movchan. Phys of Metals and Metallography: 28, 4 (1969) 83-90.
- [24]Thornton. Annual Review of Materials Scienc: 7 (1977) 239-260.
- [25] A. Anders. Thin Solid Films: 518 (2009) 4087–4090.
- [26] D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gaspar Otto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini, E. Tondello, ChemSusChem, 2 (2009) 230.
- [27] S. Jeong, S.H. Song, K. Nagaich, S.A. Campbell, E.S. Aydil, Thin Solid Films, 519(2011) 6613.
- [28] B. Wang, X.L. Wu, C.-Y. Shu, Y.G. Guo, C.-R. Wang, J. Mater. Chem., 20 (2010) 10661.
- [29] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, J. Solid State Chem., 182 (2009) 2486.

**Chapitre II: Méthode expérimentale et caractérisation**

### II.1. Introduction

D'une manière générale, les propriétés finales d'un matériau sont liées à sa composition, à son processus d'élaboration, à sa mise en forme et à son milieu environnant (thermique, mécanique, chimique). La qualité d'un revêtement dépend donc de la méthode de dépôt qui doit être choisie en fonction de l'application envisagée. Plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques telles que la CVD (Chemical Vapor Déposition) et PVD (Physical Vapor Déposition).

Dans ce chapitre nous avons décrit les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , avec la pulvérisation cathodique magnétron ; l'avantage de cette méthode est de produire des couches minces avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être grandes, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt élevée.

Nous pouvons aussi réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

On premier partie on présente la technique d'élaboration des dépôts et les différentes méthodes de l'analyse des couches synthétisées utilisées au cours de notre étude, la croissance des films minces a été réalisée par pulvérisation cathodique magnétron.

Dans une seconde partie, on mettra en avant les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Afin d'étudier la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisé, la structure cristalline des films a été déterminée avec la diffraction des rayons X (DRX). Enfin on se termine par la texturation des films mince.

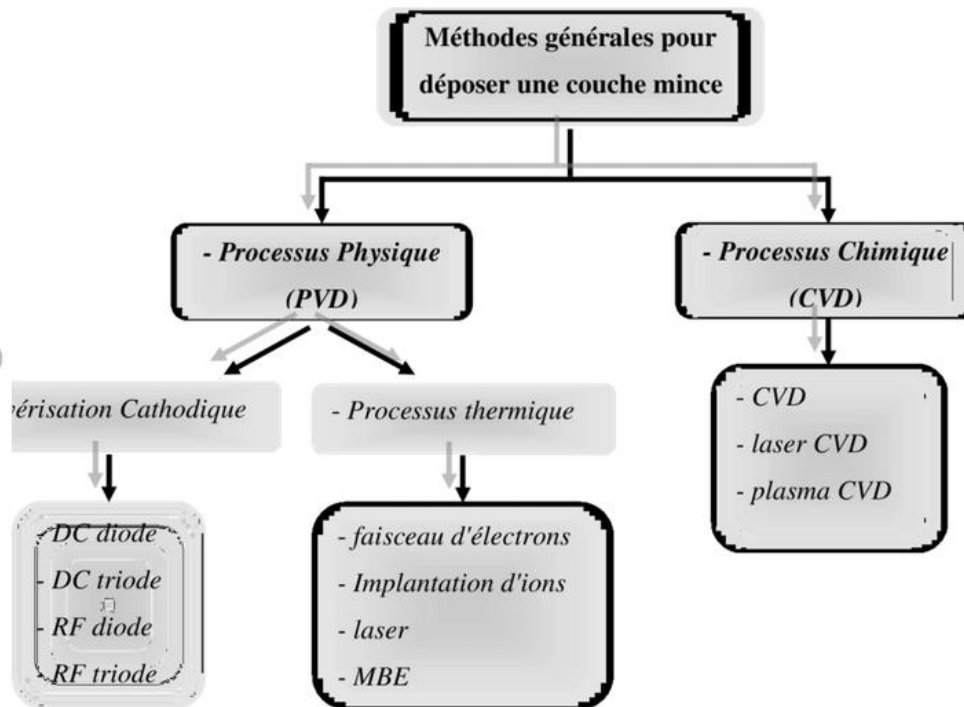
### II.2. Techniques d'élaborations

Le phénomène de la pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1852 par le physicien Grove. Aujourd'hui, le dépôt des couches minces par la pulvérisation cathodique attient une grande maturité industrielle. Les applications de cette technologie incluent la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimique et aéronautique, etc... Au cours des quarante dernières années, les avancées technologiques liées aux appareils de contrôle et aux générateurs ont pu conduire au développement industriel de la pulvérisation cathodique magnétron pour la synthèse de revêtements métalliques ou céramiques.[1]

Selon la Figure II.1, les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et



physique en phase vapeur (PVD) [2,3]. Dans notre travail on s'intéresse par la PVD, notamment la pulvérisation cathodique magnétron :



**Figure II.1** : Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide [4].

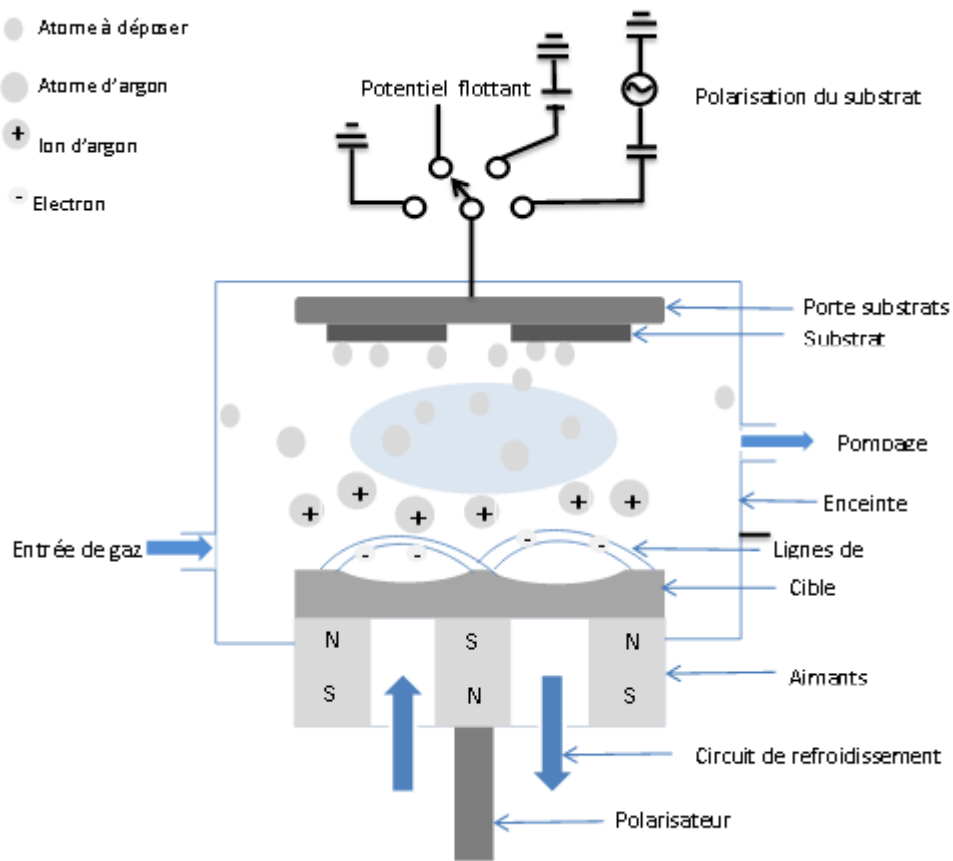
### **II.3.1 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron**

La pulvérisation 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 sur lequel croît une couche mince. Dans la technique de pulvérisation cathodique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Le gaz utilisé pour la création du plasma est appelé gaz plasmagène ou gaz de décharge. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent de l'argon pour les raisons suivantes :

- ✚ Faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma).
- ✚ Masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches).
- ✚ Très faible réactivité chimique.
- ✚ Faible prix.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. La figure II.2. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torrs. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, on a utilisé l'oxygène ( $O_2$ ) dans notre travail. Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (Conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.



**Figure II.2 :** schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Les cibles, constituées des matériaux à déposer, sont situées face au porte-substrats. La chambre est préalablement pompée jusqu'à l'obtention d'un vide limite de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa à l'aide d'un groupe de pompage (une pompe primaire et une pompe secondaire). Un gaz inerte (typiquement Ar) est introduit dans la chambre à un débit piloté par des contrôleurs de débit

massique afin de stabiliser la pression de travail. A l'aide d'un générateur, un plasma est alors généré par l'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur qui jouent le rôle d'anode. Sous l'effet du champ électrique, les ions  $Ar^+$  se trouvent attirés par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Ils libèrent leur énergie lors de l'impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion élastique de l'ion neutralisé ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge.

Les différents processus qui se produisent au cours du bombardement d'ions incidents sont représentés dans la figure II. 2[1].



**Figure II .3** :illustration de la pulvérisation cathodique magnétron (Plassys MEP 450).

### II.3.2 Principe de la pulvérisation cathodique DC

La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres (figure. II.4).

Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de  $10^{-1}$  à 1 Pa), une différence de potentiel (de 0,1 à 10 KV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible ; les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et entretiennent le plasma.

Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince.

L'appareil est relativement simple et permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs [5].

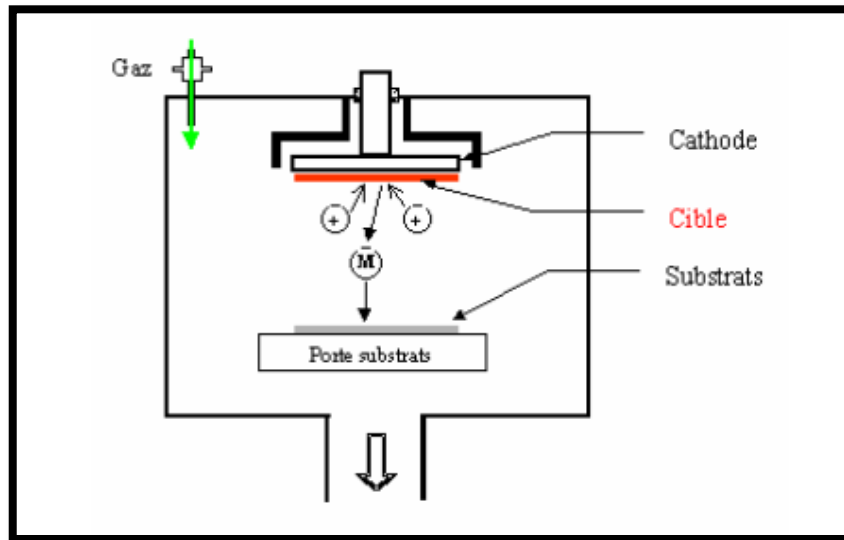


Figure II. 4: Principe de la pulvérisation cathodique DC.

### II.3 Techniques de caractérisations

#### II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique analytique polyvalente et non destructive, universellement utilisée, basé sur la double nature des rayons X onde/particule.

Dans le cas des couches minces, elle permet d'obtenir des informations sur les matériaux cristallins, tels que la structure cristallographique, l'état de contrainte et déduire les paramètres de maille, le désaccord de maille, l'orientation cristalline ou encore la taille moyenne des cristallites. On utilise une source de rayons X car la longueur d'onde de ce rayonnement est de l'ordre de grandeur des distance interatomiques (quelques Å).

##### II.3.1.1. Le principe

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X arrive sur l'échantillon sous un certain angle par rapport à la surface, les rayons diffusés génèrent des interférences constructives et destructives des ondes sphériques résultant de l'interaction de l'onde plane incidente avec les atomes (Figure II.5). La diffraction des rayons X peut être décrite par la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \cdot (\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

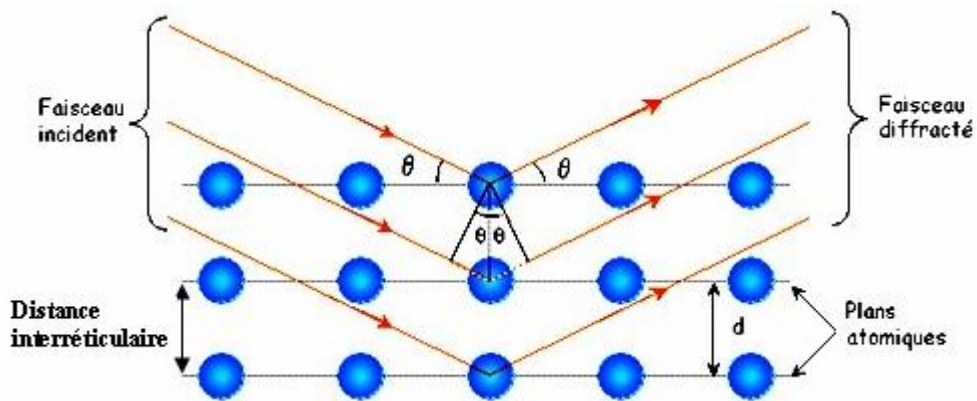
II.1

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

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

$n$  : ordre de la réflexion.

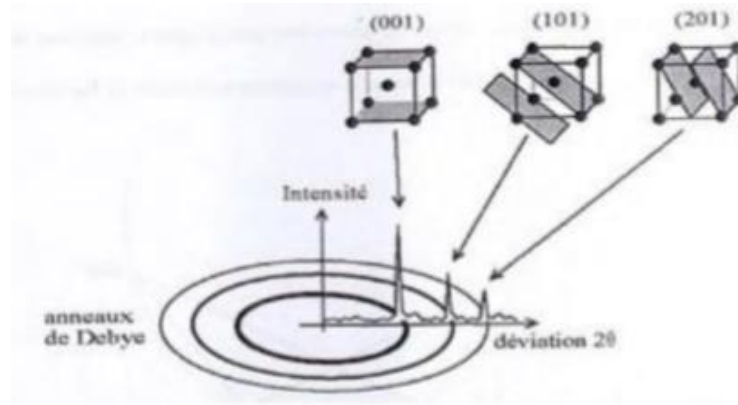
$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure.II.5** : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

Pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$ , pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction ; chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (h k l) (Figure II.6). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM– American Society for Testing Materials).



**Figure II. 6 :** Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (h k l) (faisceau incident).

### II.3.1.2. Montage

La configuration d'un balayage  $\theta$ - $2\theta$  est simple, l'échantillon est horizontal et immobile. Le diffractomètre utilisé est un modèle D8-Discover de la compagnie Bruker (Fig. II. 7). La source des rayons-X est un tube de cuivre alimenté à 40 kV et 40 mA. Ce montage permet l'obtention des rayons parallèles sur l'échantillon car il comporte un miroir Göebel (miroir à rayons-x fait de multicouches) de forme parabolique. Les raies du cuivre  $K_{\alpha 1}$  sont sélectionnés par un monochromateur de germanium, la position angulaire des pics de diffraction  $2\theta$  peut être amélioré à l'aide des fentes qui sont installées (pour nos couches on a utilisé celle de 0,2 mm).

La source et le détecteur se déplacent sur un arc de cercle car ils sont tous les deux mobiles. Le porte-échantillon peut bouger selon les trois axes de rotations ( $\theta$ ,  $\Phi$  et  $\psi$ ). Le détecteur est un compteur par scintillation. Généralement, l'alignement de l'échantillon est fait en utilisant les pics de diffraction d'un étalon (une poudre de silicium).

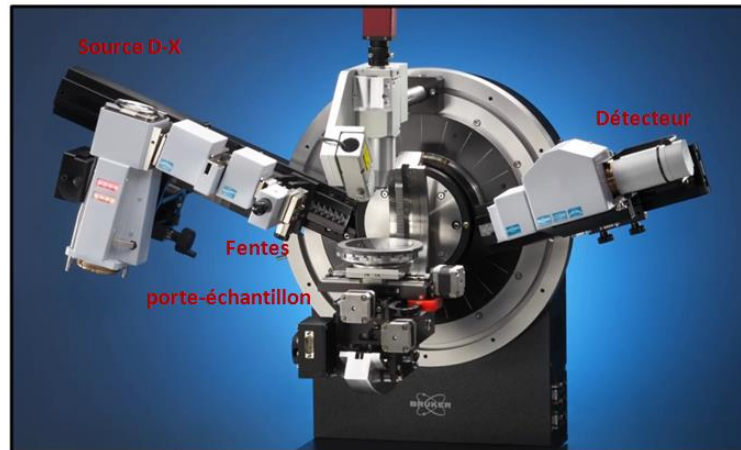


Figure II. 7 : Diffractomètre D8-Discover de Bruker [6].

### II.3.2 Texturation et figure de pôle

#### II.3.2.1. Notion d'orientation

Une cristallite étant assimilé à un monocristal, son orientation sera déterminée par la connaissance des angles que font les plans réticulaires de la cristallite avec des plans ou des directions fixes par rapport à l'échantillon étudié.

Dans tout ce qui suit, nous nous limiterons volontairement au cas des matériaux appartenant au système cubique. L'échantillon étudié sera supposé avoir la forme d'un prisme droit à base rectangulaire de sorte que le référentiel orthogonal lié à l'échantillon sera formé respectivement par les trois directions parallèles à la longueur, à la largeur et l'épaisseur de celui-ci.

Dans le cas particulier des échantillons de tôles laminées, les axes du référentiel fixe seront donc la direction de laminage OL, la direction transverse OT et la normale ON au plan de laminage (figure II.8).

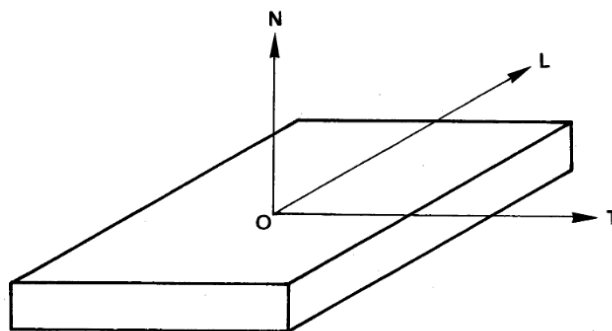
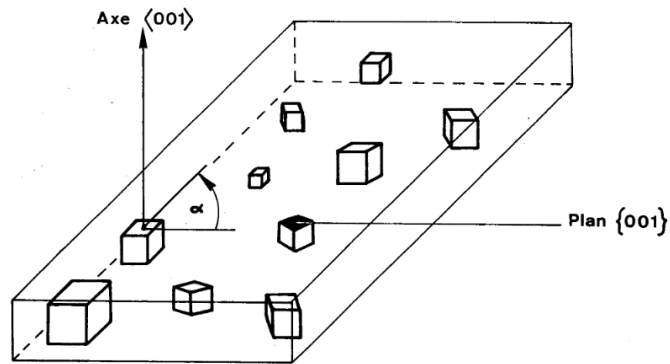


Figure II.8 : Référentiel lié à l'échantillon.



**Figure II.9 :** Ensemble de cristallites appartenant à une texture de fibre d'axe (001) normal à la surface de l'échantillon.

L'orientation d'une cristallite peut être déterminée de plusieurs façons. Nous choisirons pour le moment la convention utilisée en métallurgie. L'orientation d'une cristallite sera connue par la donnée, d'une part, du plan réticulaire parallèle au plan de l'échantillon (OL, OT) et, d'autre part, l'indication de la rangée parallèle à la direction OL.

Ainsi, l'orientation (001) [110] signifie que le plan (001) est parallèle au plan de l'échantillon et que la rangée [110] est parallèle à la direction OL.

En fait, il n'est généralement pas possible de distinguer les uns des autres les plans réticulaires ayant les mêmes indices de Miller. Pour cette raison, nous adopterons désormais

La notation plus correcte  $\{h\ k\ l\} \langle u\ v\ w \rangle$  ce qui, dans le cas précédent, donne  $\{001\} \langle 110 \rangle$  ; par exemple.

### II.3.2.2. Notion de texture

Un matériau poly cristallin est composé de plusieurs grains ayant chacun une orientation cristalline spécifique. La distribution de ces orientations peut avoir une influence significative sur les propriétés macroscopiques du matériau. Autrement dit, si les grains sont orientés de façon préférentielle, le matériau est anisotrope cristallographiquement (texturé).

Ceci peut se traduire par une anisotropie au niveau des propriétés du matériau. Dans le cas des couches minces déposées par pulvérisation cathodique, plusieurs textures peuvent se développer selon les conditions de dépôt [7]. Il est donc judicieux de déterminer la texture cristallographique de nos couches, afin de la corrélérer aux propriétés mécaniques. Pour cela, une approche expérimentale basée sur la mesure des figures de pôles par diffraction des rayons X a été adoptée.



### • Fonction de distribution des orientations (F.D.O)

La mesure expérimentale d'une FDP n'est pas toujours suffisante pour définir la texture et déterminer son effet sur les propriétés mécaniques et physiques d'un matériau une description quantitative de la texture est souvent nécessaire.

La façon la plus complète de décrire quantitativement une texture est de déterminer la fonction de distribution des orientations  $F(g)$ , positive,[8] définie par :

$$F(g).dg = dv(g)/V \quad \text{II.2}$$

#### II.3.2.3. Notion de texture simple.

Il est dans certains cas possible qu'à la suite de différents traitements mécaniques ou thermiques, une très grande proportion des cristallites prennent une même orientation. Cette, orientation est alors appelée orientation préférentielle et l'on dit alors que l'échantillon possède une texture simple.

L'un des exemples les plus connus est celui de la texture de Goss des tôles d'acier dites "à grains orientés" utilisées notamment pour la confection des circuits magnétiques de transformateurs. La texture de Goss est caractérisée par l'existence d'une seule orientation préférentielle, l'orientation  $\{110\} \langle 001 \rangle$ .

Lorsqu'aucune orientation préférentielle n'est présente, il y a absence de texture et l'échantillon présente des propriétés physiques isotropes.

Il apparaît donc que l'étude de la texture est liée à celle de l'anisotropie "directionnelle" des cristallites [9].

#### II.3.2.4. Texture de fibre complète

Une texture de fibre est la réunion d'un grand nombre d'orientations préférentielles admettant une direction commune fixe à la fois dans le trièdre attaché à l'échantillon et dans le cristal. Cette direction commune qui, dans le système cubique, est perpendiculaire au plan réticulaire commun, prend le nom d'axe de fibre. La figure II.10 montre la disposition de cristallites appartenant à une texture de fibre dont l'axe de fibre est normal du plan de l'échantillon. Toutes les cristallites représentées ont un même plan (001) parallèle au plan de l'échantillon de sorte que l'axe de fibre sera la rangée (001).

Une texture de fibre sera définie si l'on donne la position de l'axe de fibre par rapport à l'échantillon. Les différentes orientations préférentielles constituant la texture de fibre se déduisent les unes des autres par une rotation  $\alpha$  autour de l'axe de fibre. Lorsque  $\alpha$  prend toutes

les valeurs possibles comprises entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$  on dit qu'il s'agit d'une texture de fibre complète texture de fibre partielle.

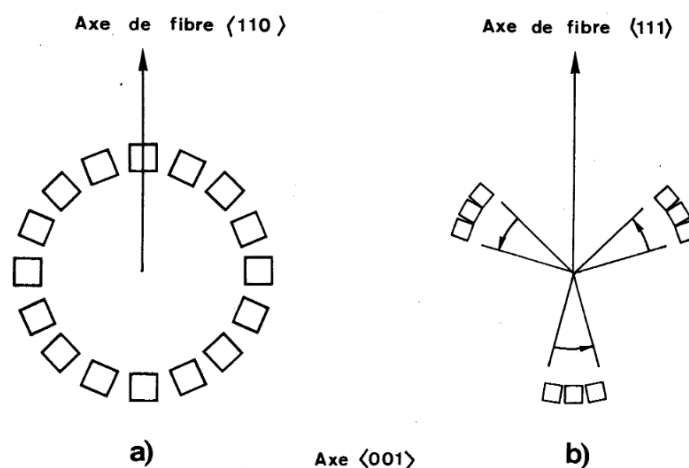
La notion de texture de fibre partielle a été introduite par GREWEN-WASSERMANN / [10]. D'après la définition de la fibre complète donnée au paragraphe précédent, une fibre partielle serait donc caractérisée par une valeur de  $\alpha$  inférieure à  $360^\circ$  pour les figures II.10a, b et c montrent qu'il n'est pas nécessaire que  $\alpha$  prenne toutes les valeurs possibles de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  pour qu'une fibre soit complète.

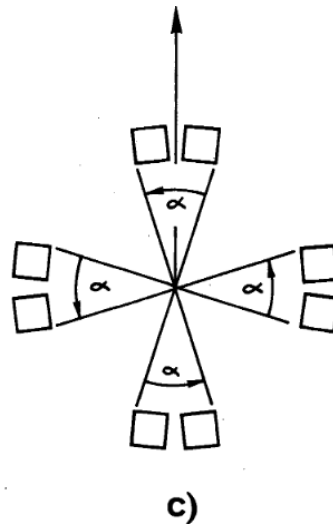
En effet si l'axe de fibre est un axe de symétrie cristallographique d'ordre 2, 3 ou 4, il suffit que  $\alpha$  prenne respectivement toutes les valeurs comprises entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $120^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . La figure II.10a qui représente symboliquement une fibre complète d'axe  $\langle 110 \rangle$  peut tout.

Aussi bien être considérée comme une fibre partielle d'axe  $\langle 110 \rangle$  pour laquelle  $\alpha$  varie de  $0^\circ$  à  $180^\circ$ . La distinction entre fibre complète et fibre partielle est donc inutile puisque, si l'on tient compte de l'ordre de symétrie de l'axe cristallographique parallèle à l'axe de la fibre toute fibre complète peut être considérée comme une fibre partielle.

Dans ces conditions, nous pouvons désigner une texture de fibre qu'elle soit complète ou partielle par une expression unique :  $\langle u \ v \ w \rangle (\omega, \psi, \alpha)$ .

Dans cette expression  $\langle u \ v \ w \rangle$  indique la nature de l'axe de fibre, les angles  $\omega$  et  $\psi$  donnant sa position  $O\Omega$ .





**Figure II.10 :** a) Exemple de fibre complète d'axe  $\langle 110 \rangle$  ou encore fibre partielle  $\langle 110 \rangle$  ( $\omega, \psi, 180$ ). b) et c) Exemples de fibres partielles (les axes sont perpendiculaires au plan des figures).

### II.3.2.5 Figures de pôles

On appelle figures de pôles le graphe qui présente la projection stéréographique de la densité des plans  $\{h, k, l\}$  de tous les grains de l'échantillon dans le repère macroscopique. En reliant les points de la projection de même densité, nous formons des lignes de niveaux. La figure résultante est appelée figure de pôles directe de type  $\{h, k, l\}$ . Le plan de projection choisi est confondu avec un plan caractéristique du matériau.

La représentation graphique d'une orientation préférentielle est identique à celle d'un monocristal ayant une certaine position spatiale. Cette représentation graphique étant nécessairement une figure plane, il est donc indispensable de représenter la position du monocristal représentant symboliquement l'orientation préférentielle par une projection de celui-ci sur un plan. Le plan de projection sera en général, le plan TOL de l'échantillon examiné (figure II.11).

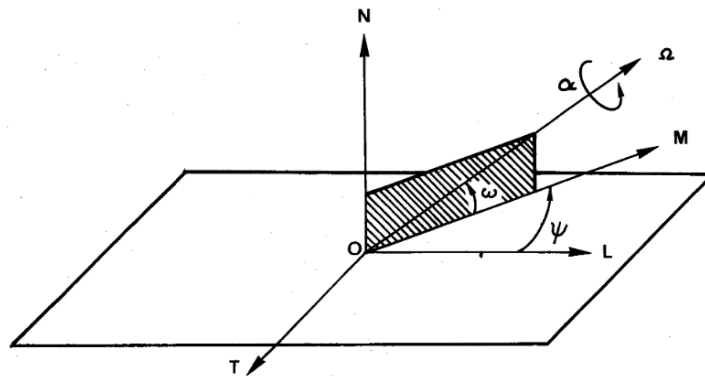
La projection généralement utilisée est la projection stéréographique qui permet d'établir une correspondance biunivoque entre tous les plans réticulaires du monocristal et les points du plan de projection tout en conservant, ce qui est essentiel, les angles formés par les plans réticulaires entre eux.

La correspondance biunivoque entre les plans réticulaires et les points du plan de projection se fait en deux étapes. Un plan réticulaire  $(h\ k\ l)$  étant supposé placé au centre  $O$  d'une sphère imaginaire  $(\Sigma)$ . La normale à ce plan coupe  $(\Sigma)$  en deux points  $P_1$  et  $P_2$  (Figure II.12).

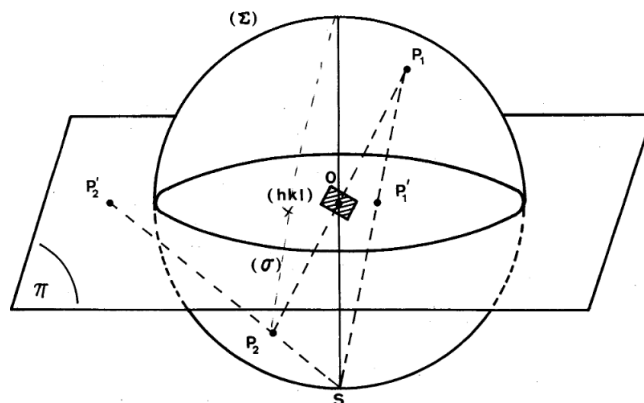
$P_1$  est désigné comme le pôle du plan (h k l) alors que  $P_2$ , est le pôle du plan (h k l) On voit qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'ensemble des plans réticulaires et les points de la sphère ( $\Sigma$ ) qui prend alors le nom de sphère des pôles. Soit S le pôle de la projection stéréographique et ( $\pi$ ) le plan de projection. Les pôles  $P_1$  et  $P_2$  se projettent respectivement en  $p'_1$ , et  $P'_2$  on voit (figure II.12) que les pôles tels que  $P_2$  situés sur la demi-sphère inférieure au plan ( $\pi$ ), se projettent en  $P'_2$ , dans la région du plan ( $\pi$ ) extérieure au cercle ( $\sigma$ ).

Dans la Pratique la projection stéréographique est généralement restreinte à la demi-sphère des pôles supérieure au plan ( $\pi$ ) (figure II.12).

La surface de projection se réduit alors au disque limité par le cercle ( $\sigma$ ) déterminé par l'intersection de sphère ( $\Sigma$ ) et du plan ( $\pi$ ). L'ensemble des points  $p'_1$  intérieurs à ( $\sigma$ ) interviennent dans la construction d'une figure de pôles.



**Figure II.11 :** Représentation géométrique d'une fibre partielle à l'aide des 3 paramètres  $\omega$ ,  $\psi$  et  $\alpha$  l'axe de fibre coïncide avec  $O\Omega$ .



**Figure II.12 :** Principe de la projection stéréographique.

La détermination de  $g$  nécessite la mesure expérimentale des orientations cristallographiques à l'aide des figures de pôles obtenues par diffraction des R.X ou des neutrons.

### II.3.2.6 Type des figures de pôles

#### A. Figures de pôles d'une texture simple

Dans l'étude de la texture, une figure de pôles ne comprend que les pôles correspondant à une même forme de plan. On conçoit donc qu'une même orientation puisse être représentée théoriquement par une infinité de figures de pôles, une par forme de plan  $\{h\ k\ l\}$ . En fait, seules certaines formes de plans d'indices de Miller faibles sont susceptibles de diffracter les rayons X de façon sensible. Dans la pratique le nombre totale de figures de pôles réalisables expérimentalement se réduit au maximum à quatre ou cinq. Dans le système cubique centré, les figures de pôles correspondant aux formes de plans  $\{200\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{222\}$ ,  $\{301\}$  et  $\{321\}$  sont réalisables. Dans le système cubique à faces centrées, les seules figures pratiquement réalisables correspondent aux ferrites de plans  $\{200\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$ .

La texture de Goss, par exemple, pourra être indifféremment représentée par l'une des figures de pôles de la figure II.13 qui sont équivalentes. L'exemple précédent montre que si, théoriquement, toutes les figures sont équivalentes, certaines sont plus simples en raison de la plus faible multiplicité du plan  $(h\ k\ l)$  considéré. La figure II.13.a ne présente que 4 pôles alors que la figure II.13c en présente 14. Le nombre de pôles correspondant à une seule orientation est au moins égale à  $\frac{n}{2}$   $n$  désignant sa multiplicité. Ce nombre augmente d'une unité lorsqu'un pôle est situé sur le cercle ( $\sigma$ ), c'est-à-dire sur la circonférence de la figure. Comme, en général, une texture est souvent composée de plusieurs orientations préférentielles, on voit qu'il faut préférer les figures de pôles d'indices les plus faibles si l'on veut espérer pouvoir les interpréter. Heureusement, ce sont les figures de pôles les plus simples qui, expérimentalement, sont obtenues avec le plus de facilité et avec la plus grande précision [9].

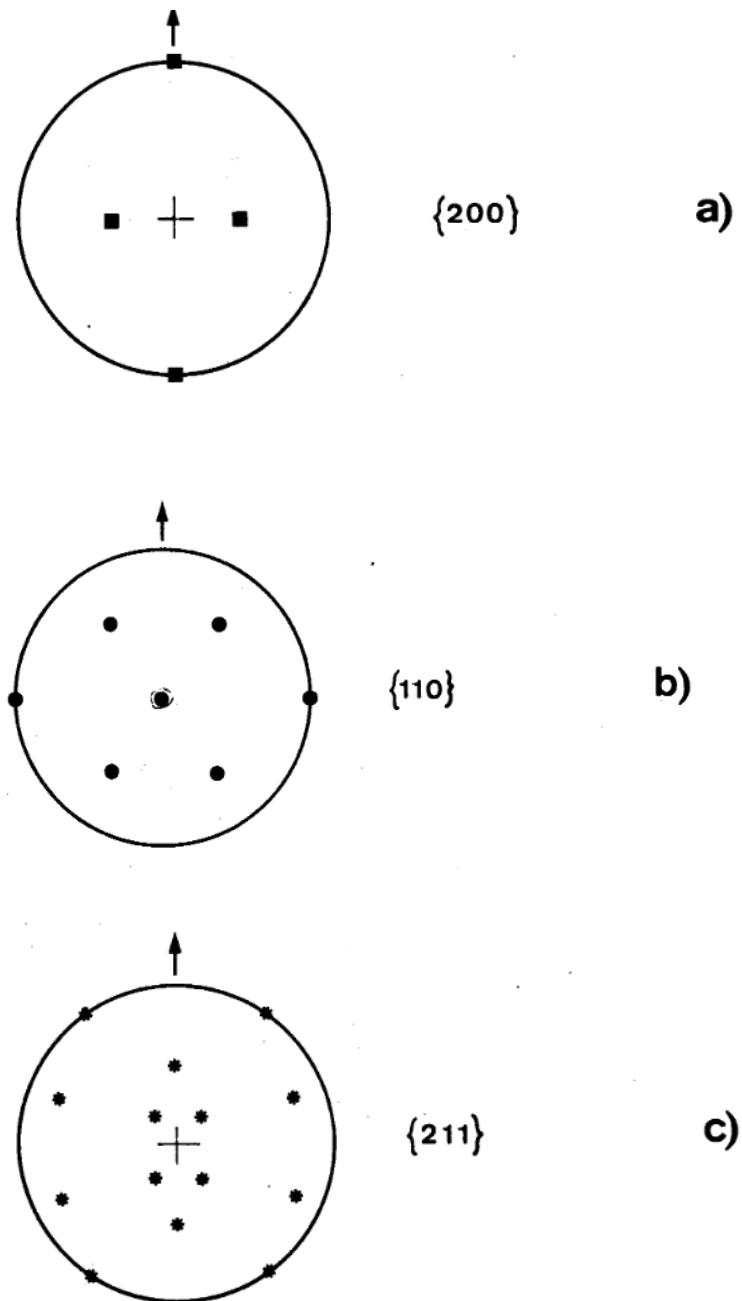
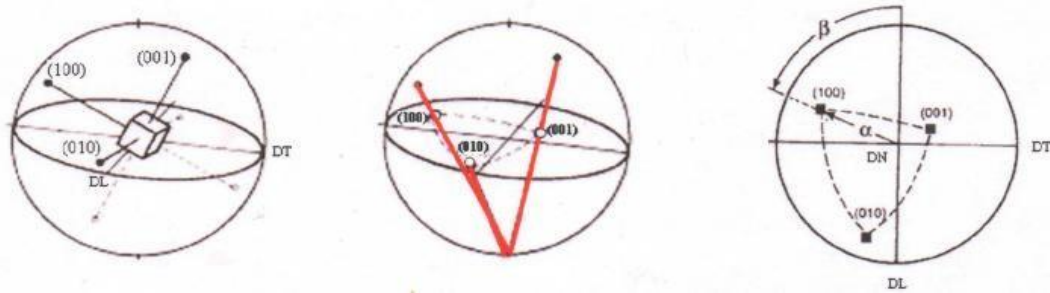


Figure II.13: Représentations équivalentes de la texture de Goss par des figures de pôles trois formes de suivant plans différentes.

### B. Figures de pôles d'une texture direct

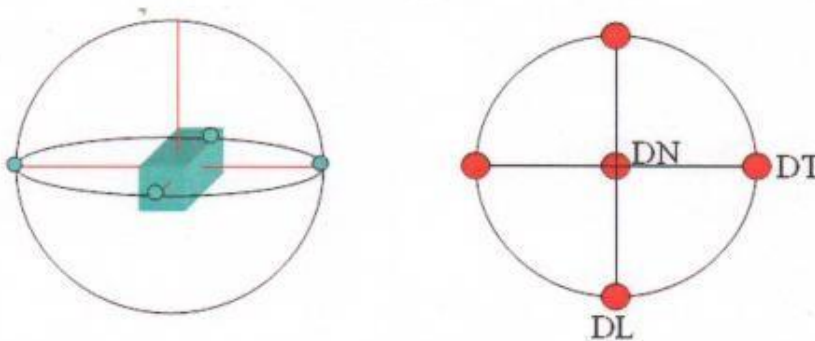
Les figures de pôles directes sont très utilisées pour décrire les orientations cristallographiques. Considérons un cristal de structure cubique possédant une orientation donnée (figure II.14). La normale aux plans  $\{001\}$  de ce cristal 'perce' la sphère des pôles en des points caractéristiques, dont la position est fonction de l'orientation du cristal dans le repère échantillon (DL, DT, DN).

On peut alors utiliser le pôle sud comme pôle de projection de ces points sur le plané équatorial. On vient ainsi de réaliser une projection stéréographique pour obtenir la figure de pôles  $\{100\}$  du cristal considéré. Une figure de pôles directe est donc la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans  $\{h k l\}$  dans toutes les directions de l'échantillon. On peut bien sûr procéder de la même manière pour les matériaux possédant une autre symétrie que la symétrie cubique.



**Figure II.14** :Construction d'une figure de pôles  $\{100\}$ .

La figure II.15 montre un exemple de construction d'une figure de pôles  $\{100\}$  correspondant à une orientation  $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle$ , c'est-à-dire  $\langle 001 \rangle // DN$  et  $\langle 100 \rangle // DL$ .



**Figure II.15** : Construction d'une figure de pôles et  $\{100\}$  correspondant à une orientation cube  $\langle 001 \rangle \langle 100 \rangle$ .

### II.3.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré dans un premier temps les techniques d'élaboration des couches minces ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) de manière plus particulière la pulvérisation cathodique magnétron. Dans un second temps, on a fait une présentation des différentes techniques expérimentales de caractérisations structurales a été déterminée avec la diffraction des rayons X (DRX). Enfin, on a terminé par les texturations.

**II.3. Références Bibliographiques**

[1] Hui SUN synthèse par Co pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtement d'oxyde conducteur transparent à base de  $\text{CuCrO}_2$  de structure délafossite.

[2] Ph. Lami et Y. Paul eau, J. Electrochem.Soc. : "Solid-State Science and Technology" 135(1988)980.

[3] B. Grolleau, «Le vide, les couches minces", (1980) 204.

[4] T. Matsushima, Thèse de doctorat, Université d'Osaka, Japon, 1991, p. 49.

[5] Géraldine Huertas, «Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micros batteries au lithium», Thèse de doctorat, Université Bordeaux I-France(2006).

[6] L. Olivier, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada : (2014).

[7] S.Mahieu, D Depla, J. Phys. D : Appl. Phys. 42 (2009) 053002 (16pp).

[8] Etude de la texture cristallographique de fils d'acier perlitiques en fonction des conditions de tréfilage : influence sur les propriétés mécaniques Abdellatif Abdellaoui (Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ043S. tel-01776851).

[9] Méthodes de réalisation et d'interprétation des figures de pôles directes Daniel Ruer Metz, 1971. Français. NNT : 1971METZ003S. tel-01775547

[10] J. GREWEN und G. WASSERMANN Acta Metall.-1955, p354 à 360.



**Chapitre III: Étude des propriétés structurales des  
films Cu<sub>2</sub>O**

### **III.1 INTRODUCTION**

Ce troisième chapitre est majoritairement consacré aux résultats de la caractérisation des films minces des oxydes de cuivre en corrélation avec les conditions de synthèse par la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives dans le but d'identifier l'effet du débit d'oxygène sur les propriétés structurales et cristallographiques.

On est intéressé tout d'abord à l'élaboration des films des oxydes de cuivre synthétisés à différents débits d'oxygène. L'influence d'augmentation progressive du débit d'oxygène sur la texture cristallographique a été également étudiée. Dans le but d'étudier les propriétés structurales, la diffraction des rayons X a été utilisée.

### **III.2 Conditions de travail**

Les films d'oxydes de cuivre ont été déposés sur des substrats en verre et en silicium par la pulvérisation cathodique magnétron réactif à courant continu à une température d'environ 68°C. Les revêtements ont été déposés dans le système Alcatel-SCM 600. Le système de pulvérisation est capable de créer un vide final de  $1 \times 10^{-5}$  Pa. Avant de commencer la pulvérisation, les substrats ont été décapés (503 V, 10 min) avec un débit d'argon de 50 sccm. La cible de cuivre pur a été actionnée pour retirer la couche de contamination sur la surface cible. La cible a été séparée par un cache pour éviter toute contamination.

Les conditions expérimentales principales utilisées pour la réalisation des films d'oxyde de cuivre sont les suivantes : un vide résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  mbar, un débit d'argon de 50 sccm, une pression de 0,5 Pa et un temps de dépôt de 40 min. Une puissance DC de 0,5 KW a été appliquée à la cible de Cu (avec une pureté : 99,9%, diamètre : 200 mm). La procédure de dépôt consiste à fixer le courant de décharge dissipé sur la cible de Cu à 1 A (pulsée à 50 kHz ( $t_{\text{off}} = 5 \mu\text{s}$ )). Dans notre travail, nous avons varié le débit d'oxygène afin d'étudier son influence sur la structure et la texture cristallographique de l'oxyde de cuivre pour voir l'évolution de la structure et les propriétés optiques et électriques des couches déposées. Les conditions de dépôt utilisées sont résumées dans le Tableau III. 1.

**Tableau III. 1** : Conditions d'élaboration des films d'oxyde de cuivre.

Paramètres de dépôt	Valeurs
Dimensions de la cible de Cuivre (mm)	(100 x 3)
Distance entre la cible et le substrat (mm)	145
Intensité du courant (A)	1
Température du substrat (°C)	68
Pression de travail (Pa)	0,5
Pression de base (mbar)	1,10 <sup>-5</sup>
Temps de déposition (min)	40
Débit d'oxygène (sccm)	10, 12, 16 et 20
Débit d'argon (sccm)	50

### III.3 Etude de la structure cristalline et de la texture cristallographique par diffraction des rayons X

L'analyse de la structure cristalline et de la texture cristallographique des différentes couches a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre délivrant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ . Le faisceau incident a été focalisé à l'aide d'un collimateur de 1 mm.

Afin de caractériser la texture cristallographique des différents films et identifier les différentes phases formées en fonction du débit d'oxygène, un protocole expérimental consistant à faire diffracter l'échantillon suivant différentes directions a été adopté. Un balayage des angles d'azimuth  $\varphi$  entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$  et d'inclinaison  $\psi$  entre  $0^\circ$  et  $60^\circ$  a été effectué. L'angle de diffraction  $2\theta$  a été scanné entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ . Les diffractogrammes obtenus ont été utilisés pour déterminer la texture cristallographique. La somme des diffractogrammes a été utilisée pour l'identification des phases.

### III.3.1 Structure cristalline

La Figure 1 montre la somme des diffractogrammes acquis par le protocole introduit précédemment pour les couches déposées avec trois différents débits d'oxygène : 10 sccm, 12 sccm et 20 sccm. Les diffractogrammes révèlent la présence de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  de structure cubique. La structure cristallographique de cette phase a été obtenue à partir de la base des données Crystallography Open Database (COD : <http://www.crystallography.net>) sous la référence 1000063.

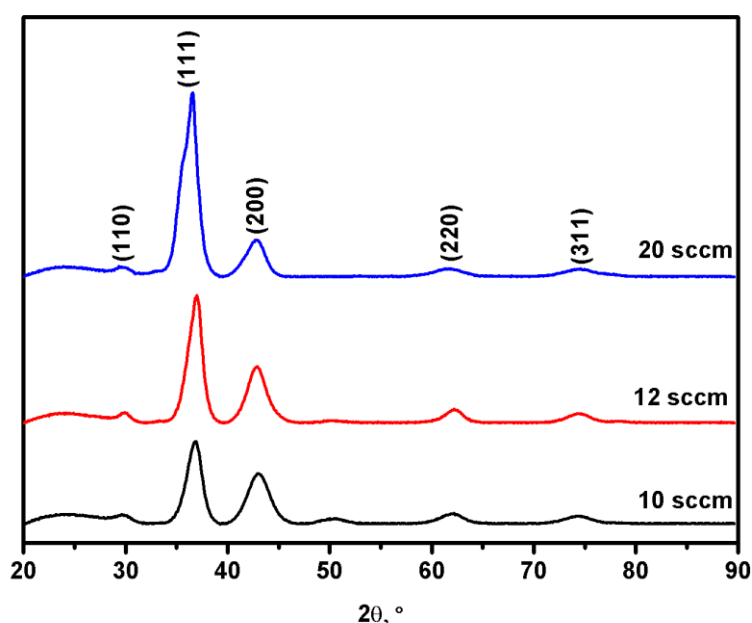
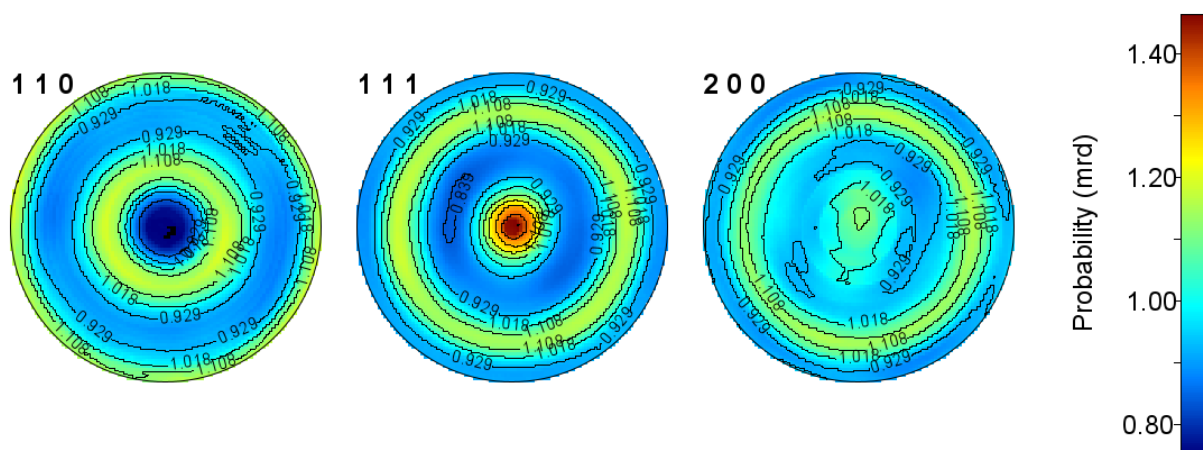


Figure 1 : Spectres de la DRX des couches minces d'oxydes de cuivre à différents débit d'oxygène.

### III.3.2 Texture cristallographique des films $\text{Cu}_2\text{O}$

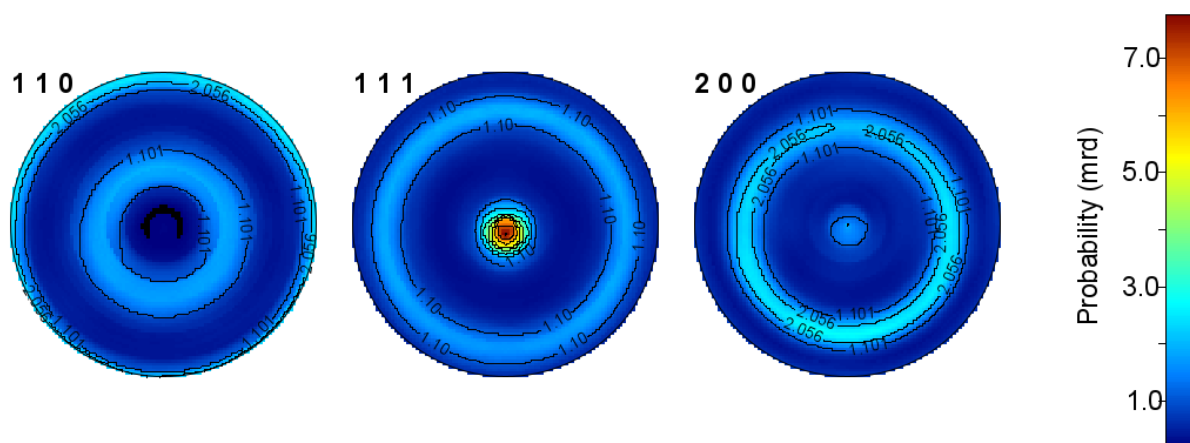
Les **Error! Reference source not found.** III.3 et III.4 montrent les figures de pôles recalculées des familles des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée à 10, 12 et 20 sccm. Les figures de pôles complètes ont été recalculées à l'aide du logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) version 2.97. Elles sont présentées en projection stéréographique.

La figure de pôle, figure III.2, de la couche déposée avec un débit d'oxygène de 10 sccm révèle la présence des deux composantes  $\{100\}$  et  $\{111\}$  étant normales à la surface de l'échantillon. Ces deux composantes sont visibles sur le diffractogramme montré sur la figX mesurée dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon correspondante aux jeux d'angles  $\varphi = 0$  et  $\psi = 0$ . La fibre  $\{111\}$  est plus marquée que la fibre  $\{100\}$ . Ceci se traduit par une plus grande intensité concentrée au centre de la figure de pôle des familles des plans  $\{111\}$ . Sur la figure de pôle de la famille des plans  $\{110\}$ , deux anneaux à intensité renforcée sont apparents à des angles d'inclinaison autour de  $35^\circ$  et  $90^\circ$  correspondant aux angles entre les familles des plans  $\{110\}$  et  $\{111\}$ . Sur la figure de la famille des plans  $\{200\}$ , un large anneau a un angle d'inclinaison s'étalant entre  $55^\circ$  et  $70^\circ$ . Néanmoins, la texture cristallographique de cette couche reste très peu marquée avec un pic d'intensité qui ne dépasse pas 1.42 mrd (multiple random orientation).



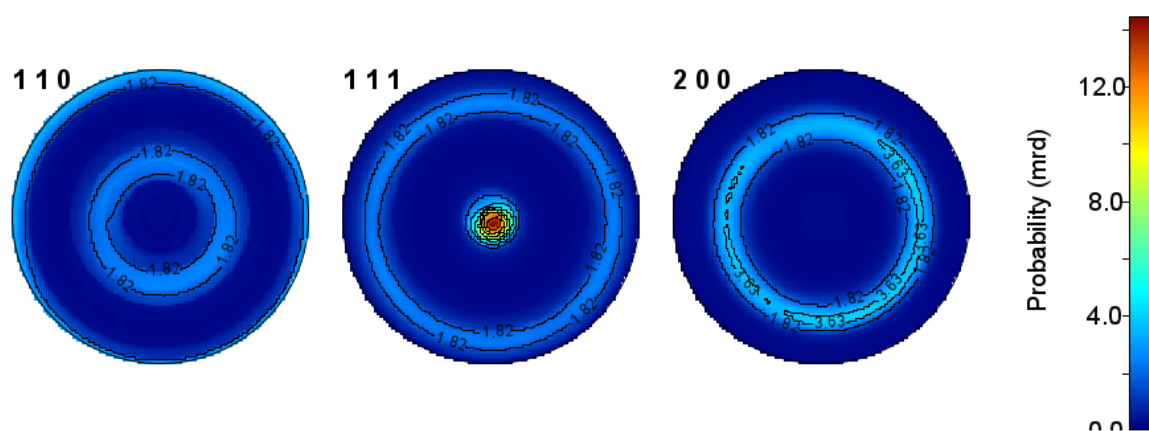
**Figure III.2 :** Figure de pôle des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 10 sccm

La figure III.3 montre les figures de pôle des familles des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée avec un débit d'oxygène de 12 sccm. Elles révèlent la présence d'une texture de fibre de composante la famille des plans  $\{111\}$ . Une légère composante  $\{200\}$  est aussi visible. La texture cristallographique de la couche déposée à 12 sccm est plus marquée que celle de la couche déposée à 10 sccm. Toutefois, elle ne présente pas une texture de fibre avec une seule et unique composante, i.e. deux composantes sont visibles  $\{111\}$  et  $\{200\}$ .



**Figure III.3 :** Figure de pole des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 12 sccm

La figure III.4 montre les figures de pôle des familles des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée avec un débit d'oxygène de 20 sccm .La couche présente une texture de fibre de composante  $\{111\}$ . Deux anneaux à angles d'inclinaison autour de  $35^\circ$  et  $90^\circ$  correspondants aux angles entre les familles des plans  $\{111\}$  et  $\{110\}$  sont visibles sur la figure de pôle  $\{110\}$ . De même la figure de pôle  $\{200\}$  présente un anneau à un angle d'inclinaison autour de  $54^\circ$  correspondant a l'angle entre les familles des plans  $\{200\}$  et  $\{111\}$ .



**Figure III.4 :** Figure de pole des plans  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 20 sccm

À 20 sccm, les distributions de densité de pôles changent de manière significative dans les chiffres de 110, 111 et 200 pôles (Fig. III.2), ont été recalculées à partir des figures expérimentales  $\{111\}$  en utilisant le logiciel MAUD.

A10 et 12 sccm, la figure du pôle  $\{111\}$  montre une très forte intensité au centre, indiquant qu'une grande partie du grains prend des orientations avec des plans  $\{111\}$  parallèles à la surface de substrat. Les maxima d'intensité  $\{111\}$  sont répartis au centre et le

long d'un anneau situé à  $\psi = 70,5^\circ$ , tandis qu'un anneau de diffraction 200 se trouve à  $\psi = 55^\circ$ , indiquant la présence d'un film polycristallin à texture fibreuse {111}. On peut voir notamment que la symétrie de révolution autour de l'axe de fibre est complète (Fig. 3 et Fig. 4).

On observe une augmentation de l'intensité de la fibre {111} avec l'augmentation de débit d'oxygène (dans le film mince élaboré à 20 sccm.), ceci traduit par l'amélioration de la structure de Cu<sub>2</sub>O. Cela indique que la texture fibre cristallographique est très marquée.

On peut voir notamment que la symétrie de révolution autour de l'axe de fibre est complète. Cela pourrait être expliqué par le fait que les grains texturés selon (111) ont l'énergie de déformation plus importante que l'énergie d'introduction de l'oxygène pendant le dépôt.

Selon Pelleg et al. [1], la texture des couches minces est le résultat d'une compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation, lorsque la mobilité des adatoms est suffisamment élevée. Ainsi, les matériaux cubiques centrés tendent à croître avec les plans {110}, ayant l'énergie de surface la plus faible, parallèles à la surface de l'échantillon lorsque l'énergie de surface est dominante. Lorsque l'énergie de déformation augmente et devient plus importante que l'énergie de surface, un changement de texture se produit. Cette fois-ci, la croissance des grains s'effectue selon la direction des plans ayant l'énergie de déformation la plus faible, i.e les plans {111} dans un système CC.

#### **III.4 Conclusion**

Les films d'oxyde de cuivre cristallisent dans une structure cubique à face centrée de type . L'ajout de quantités d'oxygène, conduit à un affinement de grains et une amélioration de la structure. Dans le but d'étudier la texture de ces films, des analyses de texture par diffraction des rayons X ont été effectuées. Une texture de fibre est observée selon le débit d'oxygène. A faible débit d'oxygène, les plans ne présentent pas une texture de fibre avec une seule et unique composante, i.e. deux composantes sont visibles {111} et {200}. L'augmentation de l'oxygène conduit à l'amélioration de la structure de Cu<sub>2</sub>O. Cela indique que la texture fibre cristallographique est très marquée.

**III.5 Bibliographie**

[1] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo. Thin solid films, 197 (1991) 117-128.



## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

Les couches minces à base des oxydes de cuivre sont largement utilisées pour des applications optiques telles que la fabrication des cellules. Pour cette raison, de nouveaux procédés de formation de ce type d'oxydes sont proposés comme alternatifs. Parmi eux, nous citerons les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui sont très performantes.

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces des oxydes de cuivre pour application photovoltaïque. La variation de débit d'oxygène nous a permis de former les différentes phases  $\text{Cu}_2\text{O}$  et d'avoir des informations sur leurs propriétés.

Ce travail est une étude profonde sur l'oxyde de cuivre, ainsi que de dégager des points importants. On a réussi à élaborer des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron. Par ailleurs, les propriétés structurales ont été étudiées via DRX. Les films  $\text{Cu}_2\text{O}$  élaborés à 20 sccm possèdent une texture de fibre {111} perpendiculaire au substrat.

## Élaboration et caractérisation des couches minces $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{ZnO}$ et Hétérojonction $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$

### RESUME

L'oxyde de cuivre est parmi les matériaux transparents et conducteurs les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque. En effet,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est trouvé dans différentes applications comme les fenêtres optiques permettant de capter plus de photons.

Le présent travail consiste à étudier le comportement structural des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposés par la pulvérisation cathodique magnétron à partir des cibles métallique de cuivre dans un mélange d'O-Ar dans le plasma. Nous avons caractérisé les films déposés par DRX. L'influence de la variation de débit d'oxygène sur la texture de films  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été étudiée.

*Mots clés : Couches minces, Pulvérisation cathodique DC,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , texture.*

### ABSTRACT

Copper oxides is one of the most promising transparent and conductive materials in the photovoltaic. Indeed,  $\text{Cu}_2\text{O}$  is attracted in different fields as an optical window in order to capture more photons.

The aim of this work is to study the structural comportment of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films deposited by magnetron cathodic sputtering from a copper targets in a mixture of O-Ar of the plasma. to understand the thin films properties, XRD have been performed. The influence of the oxygen flow rate variation on the texture of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films was studied.

*Keywords: Thin films, DC sputtering,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , texture.*