

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة سعد دحلب البليدة 1
Université Saad Dahleb Blida 1



كلية العلوم
Faculté des Sciences
دائرة الفيزياء
Département de Physique

Mémoire de Fin d'Etude
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : Nano Physique

Thème :

Etude ab-initio du dopage de CuO par
des éléments non métalliques

Présenté par :

Raya Mahdi

Chaim Noureddine

Soutenu le 14/10/2020 devant le jury composé de :

Dr. W.Laslouni	MCB	USDB	Présidente
Dr. R. Belkada	Dir. de recherche	CRTSE	Encadreur
Dr. S.Lafane	MRB	CDTA	Examineur

Blida 1-2019/2020



Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné la force pour réaliser ce travail. Que nous souhaitons qu'il atteigne nos aspirations, si Dieu le veut.

Le travail présenté dans ce rapport a été réalisé au sein de la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs (DDCS) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E) à Alger.

Monsieur RACHID BELKADA, Directeur de Recherche au CRTSE, qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements tout au long de ce travail ; ses multiples et précieux conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Mes sincères remerciements à M. Messaoud Boumaour et à Mme Samira Sali pour leur suivi, leurs conseils et leur intérêt pour le succès de cette mémoire.

Mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de participer au jury et de juger mon travail.

Merci pour toutes vos remarques et discussions.

Je remercie également tous les membres de l'équipe nano physique de la faculté de physique, USDB.



*GRACE AU dieu le tout PUISSANT, qui m'A donné LA volonté, et
qui m'A eclaire vers le bon chemin, que nul ne peut se FAIRE SANS son
désir.*

Je dédie ce TRAVAIL :

À Mes très chers PARENTS ;

*MA mère qui n'A JAMAIS cessé de m'orienter, de m'encourager et
de me guider vers le bon chemin et CELA PAR ces précieux
conseils.*

*Mon père pour l'intérêt qu'il n'A JAMAIS cessé de porter A mes
études et pour les sacrifices qu'il A FAIT pour me voir un jour
réussir.*

À ces A qui je porte tout mon AMOUR et mon respect.

*À mes très chers frères. À MA très chère sœurs. À mon
ENCADREUR.*

Raya mahdi



DJEU merci,

***Je dédie ce modeste travail à mon cher père
et ma chère Mère pour leur aide et leur soutien
tout au long de mes études.***

A mes frères Ahmed et mohemed

***A tous mes amis (es) avec lesquelles
j'ai partagé mes meilleurs moments***

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

Noureddine.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو وضع أدوات توصيف نظرية قوية تعتمد على حسابات *ab-initio* من أجل فهم التفاعلات المتأصلة في بنية أشباه الموصلات CuO في وجود شوائب ذات الطبيعة غير المعدنية. أكسيد النحاس هي أشباه موصلات من النوع p تُستخدم في الأغشية الرقيقة لتصنيع الخلايا الكهروضوئية (PV). يعد فهم آليات الإشابة بواسطة العناصر غير المعدنية على المستوى الذري أمرًا مهمًا في فهم قياسات الموصلية. تم التخطيط للحسابات القائمة على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) لـ CuO معزول و CuO + X (X = عنصر مشوب غير معدني). ترتبط الإشابة ارتباطًا وثيقًا بالتوصيل الكهربائي. هدفنا هو تعميم هذا النوع من الدراسة لفهم تأثير تركيز الشوائب المختلفة على أسطح CuO من النوع p. تم التخطيط للعمل التجريبي والتوصيفات لأغشية CuO الرقيقة لتوحيد الجزء النظري.

كلمات مفتاحية: *ab-initio* ، أشباه الموصلات ، CuO ، الكهروضوئية (PV) ، الأغشية الرقيقة ، DFT

Summary

The objective of this work is to put in place a powerful theoretical characterization tools based on *ab-initio* calculations in order to understand the interactions inherent in the structure of the CuO semiconductor in the presence of dopants of a non-metallic nature. Copper oxide is a p-type semiconductor used in thin films for the manufacture of photovoltaic (PV) cells. Understanding the mechanisms of doping by non-metallic elements at the atomic scale is important in understanding conductivity measurements. It is envisaged to perform calculations based on the functional density theory (DFT) for isolated CuO and CuO + X (X = non-metallic dopant element). Doping is closely related to electrical conductivity. Our goal is to generalize this type of study to understanding the effect of the concentration of different dopants on p-type CuO surfaces. In the first step of our study, we have carried out experimental work and specifics characterization of CuO thin films deposited on Si and glass substrates. DFT calculations are undertaken and expected to consolidate the results obtained by EDX.

Keywords: *ab-initio*, semiconductor, CuO, photovoltaic (PV), thin films, DFT

Résumé

L'objectif de ce travail est de mettre en place des outils de caractérisation théorique performante basée sur les calculs *ab-initio* afin de comprendre les interactions inhérents à la structure du semi-conducteur CuO en présence des dopants de nature non-métalliques. L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur de type p utilisé dans les couches minces pour la

fabrication des cellules photovoltaïques (PV). La compréhension des mécanismes du dopage par des éléments non-métalliques à l'échelle atomique est importante dans la compréhension des mesures de conductivité. Il est envisagé d'effectuer des calculs basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour le CuO isolé et CuO+X (X= élément dopant non métallique). Le dopage est étroitement lié à la conductivité électrique. Notre objectif est de généraliser ce type d'étude à la compréhension de l'effet de la concentration des différents dopants sur les surfaces de CuO de type p. En premier nous avons effectué des travaux expérimentaux et de caractérisation des films minces de CuO déposé sur des substrats de Si et de verre. Les calculs DFT sont entrepris envisagés pour consolider les résultats obtenus par EDX.

Les mots clés : ab-initio, semi-conducteur, CuO, photovoltaïques (PV), films minces, DFT

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace	iii
Résumé	v
Sommaire	vii
Liste des abréviations	x
Liste des figures	Xi
Liste des tableaux	xii
Introduction	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	04
I.2. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés.....	04
I.2.1. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre.....	05
I.2.2. Les propriétés structurales	06
I.2.3. Les propriétés optiques.....	07
I.2.4. Les propriétés électriques.....	08
I.2.5. Les propriétés électroniques et de transport.....	08
I.2.6. Les applications de films minces d'oxyde de cuivre.....	09
I.3. Dopage.....	09
I.3.1. Dopage de type p.....	09
I.3.2. Dopage de type n.....	09
I.4. Elaboration de couches minces d'oxyde de cuivre.....	09
I.4.a. Méthodes chimiques.....	10
I.4.b Méthode physique.....	10
I.5. Propriétés optiques et électriques de l'oxyde de cuivre.....	10
I.6. La technique Spin-coating.....	13
I.6.a. Dépôts statiques.....	13
I.6.b Dépôts dynamiques.....	13
I.7. Traitement thermique par recuit.....	14
I.7.a Recuit rapide.....	14
I.7.b Recuit classique.....	14
I.8. Cellule solaire à base d'oxyde de cuivre.....	15
I.8.a. Oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	15
I.8.b Oxyde cuivrique (CuO).....	16

Chapitre II : méthode de calcul

II.1. La mécanique quantique.....	18
II.1.1. Les origines de la mécanique quantique.....	18
II.1.2. Les postulats de la mécanique quantique.....	18
II .1.2. a. La fonction d'onde.....	18
II .1.2. b. Les opérateurs.....	19
II.1.2.c. L'équation de Schrödinger.....	20
II.1.2.d. Les valeurs moyennes.....	20
II .1.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	20
II .1.4. Le principe d'exclusion de Pauli.....	21
II.1.5. Approximation orbitalaire.....	21
II.1.6. Le déterminant de Slater.....	21
II.1 .7. Approximation LCAO.....	22
II.1.8. Le principe variationnel.....	22
II .2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II .2.1 Définition de la densité électronique.....	22
II .2.2. L'approche de Kohn-Sham.....	23
II .2.2. a. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	23
II .2.2. b Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn: Principe variationnel.....	24
II .2.3 L'énergie de Kohn-Sham.....	24
II .2.4 Les fonctionnelles de l'énergie d'échange et de corrélation.....	26
II .2.5 Pseudo potentiels.....	27
II .2.5. a. Construction des pseudo potentiels.....	27
II .2.5. b. Méthode de la non conservation de la norme.....	28
II .2.6 Code VASP.....	28
II .2.6. a. Fichiers d'entrées.....	29
II .2.6. b. Fichiers de sortie.....	29
II .2.7 Conclusion.....	30
Chapitre III : Procédures expérimental	
III.1 Introduction	31
III.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de cuivre.....	32
III.2.1. Choix du précurseur.....	32
III.2.2 Procédure de nettoyage des substrats.....	32
III.2.3 Préparation de la solution mère.....	33
III.2.4 Dépôt de l'oxyde de cuivre par centrifugation.....	33

III.3 Traitement thermique.....	34
III.4 Méthodes de caractérisation.....	35
III.4.1. Caractérisations structurales.....	35
III .4.2. Caractérisation optique.....	37
III .4.3. Caractérisation électrique.....	37
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1 Influence de la température de séchage et recuit	40
IV.1.1. Propriétés optiques.....	40
IV.1.2. Propriétés structurales.....	45
IV.1.3. Microscope électronique à balayage.....	47
IV.2 Simulation numérique par le code VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package").....	49
Conclusion et perspectives.....	54
Référence.....	55

Liste des abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

TCO	Transparents conducteurs oxydes
BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
BZ	Zone de Brillouin
Eg	Energie de Gap
Cu ₂ O	Oxyde cuivreux
CuO	Oxyde cuivrique
O	Oxygène
eV	Electron Volt
EF	Energie de Fermi.
FF	Facteur de Forme
IBS	Ions Beam Sputtering
ZnO	L'oxyde de zinc
Al	L'aluminium
N	Azote
CVD	Chemical Vapor Deposition
LDA	Approximation de la densité locale.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
LSDA	<i>Local Spin-Density Approximation</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
DOS	Densité d'états.
DRX	La diffraction des rayons X
EDX	L'analyse dispersive des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	La microscopie électronique à balayage

Liste des figures

I.1	Structure cristalline d'oxyde de cuivre [10]: (a): CuO (monoclinique), et (b): Cu ₂ O (cubique).	06
II.1	Principe de travail VASP	29
III.1	Solution à base d'acétate de cuivre.	33
III.2	Four de recuit tubulaire.	34
III .3	Loi de Bragg (haut) et diffractomètre de rayons X en configuration Bragg-Brentano ou θ - 2θ (bas).	36
III.4	Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR.	37
III.5	Dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes.	38
IV.1	Spectres de transmission et de réflexion des échantillons soumis à différentes Températures de séchage	39
IV.2	Spectres de transmission des échantillons soumis à différentes températures de séchage	40
IV.3	Spectres de transmission et de réflexion des échantillons soumis Différentes Températures de recuit et séchage.	41
IV .4	Coefficient d'absorption des échantillons soumis à différentes Température de recuit et séchage	42
IV .5	Tracé de Tauc des échantillons T D2 et T C2.	43
IV .6	Tracé de Tauc des échantillons T° D2 et T° C2.	44
IV.7	Spectres de diffraction rayons X des échantillons soumis à différentes température de séchage.	45
IV.8	Images MEB Montre une coupe d'un dépôt d'oxyde de cuivre.	47
IV.9	Les éléments représentent l'existant dans CuO	48
IV.10	Structure cristalline monoclinique de CuO et cubique de Cu ₂ O	49
IV.11	Densité des états calculée à l'aide de la méthode GGA pour CuO.	51
IV.12	Densité des états calculée à l'aide de la méthode GGA pour CuO.	52

Liste des tableaux

I.1	Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu ₂ O).	05
I.2	Propriétés cristallographiques de CuO et Cu ₂ O	07
I.3.	Quelques propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu ₂ O) [5,6,9,19,16].	07
I.4.	Regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre [7,8,9,16]..	08
I.5	Propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre selon différentes techniques de dépôt	11
I.6	Propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre par spin-coating	12
I.7	Présent ci-dessous résume les performances des cellules solaires à base de Cu ₂ O	16
I.8	Représente les paramètres photovoltaïques des cellules solaire à base de CuO	16
III.1	Représente les Paramètres de séchage et recuit.	35
IV.1	Représente les paln et taille des cristallites.	46
IV.2	EDX de CuO.	48
IV.3	Paramètres structuraux calculés pour l'unité de maille de CuO et leurs	50

Introduction générale

Introduction

De nos jours, les besoins en énergie sont de plus en plus croissant entraîné par une industrialisation globale qui ne cesse de réaliser des produits technologiques énergivores.

D'après de récentes prévisions, il y aurait près de 9,3 milliards d'individus sur la planète en 2050 [1]. Cette croissance démographique importante va certainement s'accompagner d'une augmentation de la consommation énergétique principalement celles d'origine fossile telle que le pétrole, le gaz et le charbon qui constituent actuellement les ressources dominantes dans la production d'énergie, notamment l'énergie électrique [2]. Néanmoins, les réserves fossiles sont limitées et vont s'épuiser en quelques dizaines d'années. De plus, la consommation des combustibles fossiles induit une pollution atmosphérique et la production de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures halogénés qui sont à l'origine des problèmes de l'environnement. Cette situation alarmante a incité les chercheurs à développer des alternatives aux énergies fossiles afin de pallier aux besoins humains en énergie à long terme tout en réduisant la production des gaz à effet de serre.

L'énergie solaire présente un haut potentiel pour venir se substituer aux énergies non-renouvelable et peut accomplir un rôle important dans le futur. Toutefois, le coût des cellules dans la fabrication des panneaux solaires actuelles reste assez élevé du fait que la majorité des cellules (90 % des part de marché) sont faites à base de silicium qui malgré son abondance, reste un matériau coûteux à exploiter et à purifier. Il devient nécessaire de concevoir de nouveaux matériaux capables de répondre à cette problématique, et c'est dans ce contexte que l'oxyde de cuivre se place comme étant un candidat prometteur pour jouer ce rôle. En effet, le matériau absorbant de la lumière constitue l'élément clé du système capable de transformer l'énergie du soleil en énergie propre. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est un matériau attrayant pour les applications d'énergie solaire et présente l'avantage d'être non toxique et moins onéreux par rapport aux matériaux utilisés dans la gamme de la production des PV de seconde générations tel-que (Indium, germanium etc...). De plus, il a la particularité d'avoir des propriétés optiques et électriques remarquables, utiles pour une application photovoltaïque. Selon K. Terence et al. [3], le meilleur rendement en 2015 d'une cellule solaire sous forme d'hétérojonction à base d'oxyde de cuivre avait atteint 6 % alors qu'en 2006 il n'était que de

2 %. Ce qui veut dire que le rendement a été multiplié par trois en 9 années de recherches. Néanmoins, théoriquement parlant, le rendement peut atteindre 20 % [3].

Cu₂O est un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite de 2,17 eV et ayant une caractéristique de sa photoconductivité limitée à cause de la recombinaison des porteurs minoritaires causée par la présence de défauts natifs provoquant des états de piège. Les défauts intrinsèques dans le Cu₂O créent des états de piège qui inhibent la diffusion des porteurs minoritaires, ce qui se traduit par un photo-courant d'une efficacité limitée [4]. Les lacunes dans le matériau Cu sont des défauts intrinsèques qui se produisent naturellement dans le Cu₂O de type p avec une plage de concentration de lacunes allant de 1×10^{-18} à 1×10^{-19} cm⁻³, et qui varient avec la pression d'oxygène. Il y a des récentes recherches axées sur le développement de techniques nouvelles pour faire face à la formation d'état de piège et améliorera ainsi la photoconductivité du Cu₂O et ses performances pour les applications dans le domaine de la production de l'énergie solaire. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de mieux comprendre la structure électronique des défauts intrinsèques dans le matériau Cu₂O et leurs effets sur le mécanisme de conduction. Ce qui montre le potentiel de l'oxyde de cuivre et conforte la nécessité de continuer les études sur ce dernier.

L'objectif de ce travail est de mettre en place des outils de caractérisation combinés expérimental et théorique performante basée sur les calculs ab-initio afin de comprendre les interactions inhérentes à la structure du semi-conducteur Cu₂O et CuO. Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Le Chapitre I est consacré à une étude bibliographique où sont présentées les deux phases d'oxyde de cuivre et leurs propriétés physiques (électriques, optiques, structurale). Les méthodes d'obtention des couches mince d'oxyde de cuivre y sont également décrites. Egalement un descriptif des différentes études menées sur le traitement thermique et les hétérojonctions à base d'oxyde de cuivre.
- Dans le Chapitre II est consacré à la méthode de calcul numérique basé sur les calculs ab-initio. Nous y décrirons la méthode théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).
- Dans le Chapitre III est présenté la procédure expérimentale pour effectuer nos dépôts de couche minces avec une présentation du four tubulaire

employé pour le traitement thermique. Suivi d'un rapide descriptif des techniques de caractérisation employées.

- Le Quatrième et dernier Chapitre est dédié à l'analyse des résultats obtenus par méthode expérimentale et les calculs basés sur la méthode ab-initio. Dans cette dernière partie l'interprétation de certains résultats expérimentaux sont consolidé par un calcul de la structure électronique par la méthode DFT. Nous terminerons par dresser une conclusion générale du mémoire et proposer des perspectives au travail réalisé.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre a pour but de faire un aperçu sur l'oxyde de cuivre et ses propriétés structurales, optiques et électriques. Nous verrons aussi dans ce chapitre, les différentes études menées sur le traitement thermique par recuit de l'oxyde de cuivre, ainsi qu'un bref résumé sur l'évolution des hétérojonctions à base de cet oxyde.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

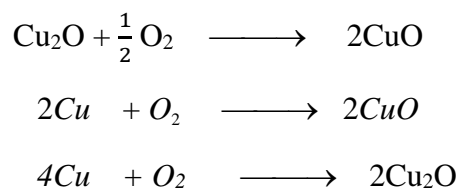
Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, ont la capacité de devenir conducteurs une fois ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau d'atomes périphérique l'excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un effet de dopage approprié. Ces oxydes sont nommés des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces derniers possèdent un gap élevé et sont à base de semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe très proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. En plus, de leurs le gap élevé de l'ordre de (~ 3 à 4 eV) ce qui constitue une barrière et empêche l'absorption de photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et nous citons quelques applications tels que : Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours,...), Miroirs et fenêtres électro chromiques, Ecrans de contrôle tactile, et Cellules solaires [5].

I.2. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés

Le cuivre a deux états d'oxydation $+1e$ et $+2e$, et dans des circonstances spéciales certains composés trivalents sont également signalés. Il a été montré que le cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables de l'oxyde de cuivre [8].

Cependant, seule les couches minces d'oxyde de cuivre (CuO et Cu_2O) sont considérés comme des semi-conducteurs de type p, et présentent un certain nombre de propriétés intéressantes ce qui a attiré une attention particulière spécialement par rapport à certaines propriétés à savoir : non toxique, non polluants, peu cher et abondante dans la nature [6,8].

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu facilement en chauffant l'oxyde cuivreux (Cu₂O) ou le cuivre sous atmosphère ambiante entre 1000-1100 °C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde cuivrique comme suit :



Les couches minces d'oxyde de cuivre sont étudiées depuis longtemps. La première période de croissance notable ayant un intérêt dans la recherche d'oxyde de cuivre s'est produite au milieu des années 1980 avec une série de travaux de recherche fortement cités. Les études sur les couches minces de cuivre sont de plus en plus dédiées à leur utilisation comme couche absorbante de type p dans des cellules solaires [7-9].

I.2.1. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde de cuivre

Nous avons regroupé quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) dans le tableau suivant :

<i>Propriétés</i>	<i>Oxyde cuprique (CuO)</i>	<i>Oxyde cuivreux (Cu₂O)</i>
Noms chimique	Oxyde de cuivre(II) Oxyde cuprique	Oxyde de cuivre(I) Oxyde cuivreux
La formule moléculaire	CuO	Cu ₂ O
La forme minérale	Ténorite	Cuprite
L'apparence	Poudre noire	Poudre Rouge brun
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble
La masse moléculaire (g/mol)	79.55	143.092
Densité ρ (g/cm ³)	6.32	6.10
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	12	7.5
Point de fusion (°C)	1134	1235
Point d'ébullition (°C)	2000	1800

Tableau I.1. Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) [7-10]

I.2.2. Les propriétés structurales

L'oxyde cuivrique (CuO) a deux phases monoclinique et tétragonale. Dans les plupart des cas CuO se stabilise naturellement sous forme de phase monoclinique (ténorite) [7-9]. Les coordinations d'atome sont que chaque atome a quatre voisins plus prochains de l'autre type (Figure I.1), chacun atome de Cu (les grosses sphères de turquoise) est lié à quatre atomes d'oxygène plus prochains au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. Tandis que, chaque atome d'oxygène (les sphères petites rouges) est coordonné à quatre atomes de Cu sous forme d'un tétraèdre de désordre (Figure I.1.a) [8].

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est une phase stable du système binaire cuivre-oxygène cristallisant sous une structure cubique. Sa cellule unitaire est composée de six atomes. Quatre atomes de cuivre situés dans un réseau cubique à face centré (cfc) occupant les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, et deux atomes d'oxygène sont positionnés aux sites tétraédriques dont les coordonnées sont sur les sites $(3/4, 3/4, 3/4)$, comme il est montré dans la Figure I.1 Les atomes de cuivre sont coordonnés avec deux atomes d'oxygène en tant que voisins les plus proches, et les atomes d'oxygène sont quadruple coordonnés avec des atomes de cuivre, par conséquent les distances interatomiques Cu-O, O-O et Cu-Cu sont uniques [9].

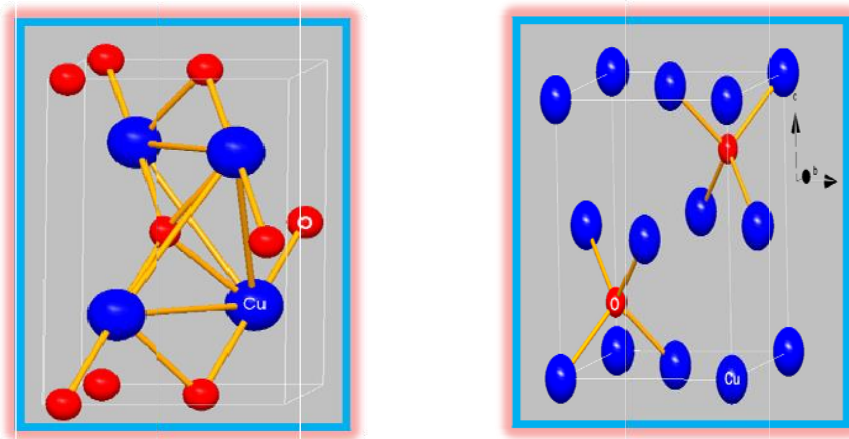


Figure I.1. Structure cristalline d'oxyde de cuivre [10]:

(a): CuO (monoclinique), et (b): Cu_2O (cubique).

<i>Propriétés</i>	<i>CuO</i>	<i>Cu₂O</i>
La structure cristalline	Monoclinique	Cubique
Le groupe d'espace	C2/c	Pn 3m
Les paramètres de la maille Elémentaire	a = 4.6837 Å b = 3.4226 Å c = 5.1288 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.548^\circ$	a = 4.2696 Å
Le volume la maille (Å ³)	81.08	77.83
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1.96	1.85
Longueur de la liaison Cu-Cu (Å)	2.62	3.02
Longueur de la liaison O-O (Å)	2.90	3.68

Tableau I.2 Propriétés cristallographiques de CuO et Cu₂O [7-10].

I.2.3. Les propriétés optiques

Les oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) sont des matériaux absorbants dans le domaine de visible et proche infrarouge (Figure I.19), ils ont d'une bande optique qu'elle peut varier dans une large plage, avec une absorption élevée [15].

<i>Propriétés</i>	<i>CuO</i>	<i>Cu₂O</i>
Transmittance dans le visible (%)	25 à 30	40
Indice de réfraction	1.5	2.24
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	(1.72 à 3.52).10 ⁴	(1.256).10 ³
Gap optique (eV)	1.2	2.1

Tableau I.3. Quelques propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO et Cu₂O) [5,6,9,19,16].

I.2.4. Les propriétés électriques

L'oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) est intrinsèquement un semi-conducteur de type p, en raison de la présence des trous en cuivre comme accepteurs responsables de la conduction, avec des bonnes propriétés électriques qui intrinsèques dominants (trous) [9,23] sont principalement déterminées par les défauts.

Le *Tableau I.4.* regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de cuivre [7,8,9,16].

<i>Propriétés</i>	<i>CuO</i>	<i>Cu₂O</i>
Nature de la bande interdite	Directe	Directe
Constante diélectrique relative ϵ_r	12	7.5
Masse effective de l'électron	0.16-0.46 m_e	0.98 m_e
Masse effective du trou	0.54-3.7 m_e	0.58 m_e
Mobilité des trous à 300 K pour une conductivité de type p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	10 à 100	62 à 100
Type de conductivité	P	P
Conductivité électrique ($(\Omega.\text{cm})^{-1}$)	10^{-4} à 10^{-3}	10^{-3} à 10^{-2}
Concentration de porteurs intrinsèques (cm^{-3})	10 ¹⁰ à 10 ¹⁶	10 ¹³ -10 ¹⁸

I.2.5. Les propriétés électroniques et de transport

Les structures électroniques de l'oxygène et de cuivre sont:

Cu₂₉: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

Cu₂₉: $[\text{Ar}]_{18} 3d^{10} 4s^1$.

O₈: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de cuivre constituent la zone de conduction du semi-conducteur de l'oxyde de cuivre.

I.2.6. Les applications de films minces d'oxyde de cuivre

Les oxydes de cuivre sont des matériaux prometteurs et deviennent des candidats sérieux pour plusieurs applications, à savoir: les supraconducteurs à haute température [17,18], les cellules solaires [6,28], les capteurs de gaz [26,27], les varistances [19], la catalyse [24,25], l'activité antimicrobienne [20], la cellule photo électrochimique [21] et batteries au Lithium [22].

I.3. Dopage

A fin d'améliorer les propriétés électriques telles que le nombre de porteurs de charges et la conductivité électrique qui sont modifiés par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Le dopage induira le type de conduction (n ou p) qui dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs [14]. Il existe deux types de dopage:

I.3.1. Dopage de type p

Les semi-conducteurs de type p sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type p est de créer un excès de trous [12]. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes métalliques conducteurs [11,13].

I.3.2. Dopage de type n

Les semi-conducteurs de type n sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage de type n est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur [12,13]. Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur [11,12]

I.4. Elaboration de couches minces d'oxyde de cuivre

Plusieurs techniques de dépôts sont utilisées pour concevoir des couches minces d'oxydes de cuivre, qui se divisent en deux catégories, chimique et physique, présentant chacune ses avantages et ses inconvénients.

I.4.a. Méthodes chimiques

• Dépôt par électrodéposition

Cette technique repose sur l'utilisation de trois électrodes ; électrode de travail, contre électrode, et électrode de référence. Toutes les trois sont reliées à un potentiostat et plongées dans une solution contenant un précurseur d'ions métalliques et d'hydroxydes OH. Le dépôt est effectué avec l'application d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence, qui va mener à la réduction des hydroxydes OH en ions OH⁻. Ces derniers vont faire précipiter les ions métalliques par élévation du potentiel hydrogène pour former des hydroxydes métalliques, qui à leur tour vont s'oxyder par élévation de la température et former l'oxyde souhaité [29].

I.4.b Méthode physique

• Pulvérisation cathodique (sputtering)

Classé dans la catégorie « Physique », la pulvérisation cathodique repose sur le bombardement d'une cible solide par des ions. Ces derniers font parties d'un plasma froid créés en appliquant une différence de potentiel entre la cible et la paroi de la chambre dans une atmosphère raréfiée de gaz d'argon. Les ions d'argon (positifs) viennent percuter la cible soumise à un potentiel négatif, sous l'effet de ces collisions, des particules neutres de la cible se détachent et se condensent sur le substrat formant ainsi une couche. Il existe d'autres variantes de cette technique tel que la pulvérisation cathodique magnétron [32].

I.5. Propriétés optiques et électriques de l'oxyde de cuivre

Les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de cuivre sont fortement dépendantes de la technique de dépôt utilisée et des paramètres qui sont variés au sein de ces techniques. On peut illustrer cette dépendance par différentes études publiées et résumées dans le Tableau I.3 qui regroupe plusieurs techniques de dépôt :

Auteurs Méthode Phase Paramètre Propriétés électriques Propriétés optiques

V.Dhana- sekaran et al. [29]	Electrodéposition	CuO	pH 09 10 11 12	ρ (Ω .cm). 10^3 49.2 22.8 17 24.8	Eg = [1.51-1.45] eV Indice de réfraction entre 2 et 3.5 dans la région visible et proche infrarouge
K. U. Isah et al. [30]	Oxydation thermique	CuO/ Cu ₂ O	T (°C) 250 350 450	ρ (Ω .cm). 10^2 1077 128 205	Eg (eV) 2.20 1.78 1.8 Réflectance < 40 % pour la région UV et visible
Goel et al. [31]	CVD	Cu ₂ O	T (°C) 195	ρ (Ω .cm). 10^2 183	Eg = 2.3 eV Transmittance égale à 40% dans la région visible
K. S. Wanjala et al. [32]	Pulvérisation cathodique	CuO	P (W) 200 300 350 400	ρ (Ω .cm) 110.6 84.6 59.2 37.8	Réflectance sous 40% [250- 2500nm]. Forte absorption pour la région UV

Tableau I.5 Propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre selon différentes techniques de dépôt

Le Tableau suivant concerne seulement les couches minces d'oxyde de cuivre déposées par spin-coating :

Auteurs	Phase	Paramètres	Propriétés Electriques	Propriétés optiques
<i>H. Hashim et al. [33]</i>	Cu _x O	Vitesse (rpm) 1000 1500 2000 2500 3000	ρ (Ω .cm).10 ³ 2.79 7.54 11.9 43.86 114.57	Eg (eV) 3.80 3.67 3.65 3.50 3.30 Absorbance élevée dans la région UV
<i>M. Dahrul et al. [34]</i>	CuO	T de recuit (°C) 350 450 550	/	Eg (eV) 2.05 2.01 1.98 Absorbance élevée dans la région du visible
<i>A. Eskandari, et al. [35]</i>	Cu ₂ O	Nombre de couche 1 5 10	/	Eg (eV) 2.17 2.2 2.27 Transmittance élevée dans la région du visible

Tableau I.6 Propriétés des couches minces d'oxyde de cuivre par spin-coating

En résumé, la résistivité des couches minces d'oxyde de cuivre peut varier grandement de 10 à 106 Ω .cm. De même pour les propriétés optiques telles que le gap optique, qui varie entre 1 eV à 3 eV pour le CuO et de 1.7 eV à 4 eV pour le Cu₂O. Cependant, les méthodes dites physiques en l'occurrence la pulvérisation cathodique qui est la plus fréquente, procure des meilleurs résultats par rapport aux méthodes chimiques. Néanmoins, l'utilisation des méthodes chimiques sont plus courante du fait de leur faible coût par rapport à celui des méthodes physiques. C'est dans cette optique qu'on a opté pour la méthode spin-coating qui permet de réaliser des couches minces d'oxyde de cuivre à faible coût essentiel pour le photovoltaïque. C'est une technique qui ne nécessite pas l'application du vide contrairement à la pulvérisation cathodique et qui permet d'effectuer des dépôts uniformes sur un large choix de substrats. À l'opposé de l'électrodéposition qui est limitée à des substrats conducteurs.

I.6. La technique Spin-coating

Le dépôt par centrifugation ou spin-on est une méthode de dépôt utilisée préférentiellement pour concevoir des couches minces de quelques nano mètres à quelques microns d'épaisseur.

Pour effectuer le dépôt par cette technique, le matériau à déposer doit être sous forme de solution. Il existe plusieurs types de précurseurs utilisés dans le but de préparer cette dernière, tels que l'acétate [36], le chlorure [37], le nitrate [38] et le sulfate [39] de cuivre. La solution est obtenue en associant divers autres produits chimiques, qui se présentent comme étant des agents complexant et des additifs polymériques permettant entre autres d'augmenter l'absorbance optique et l'épaisseur des couches dans le cas de l'oxyde de cuivre [40].

La solution préparée, quelques gouttes de cette dernière seront déposées sur le substrat préalablement mis sur la tournette. Cependant l'épaisseur de la couche dépendra de plusieurs paramètres propres à la solution et au substrat (viscosité, tension de surface etc...) et aussi des paramètres du dépôt telle que la vitesse de rotation et l'accélération.

Il existe deux manières différentes d'effectuer le dépôt :

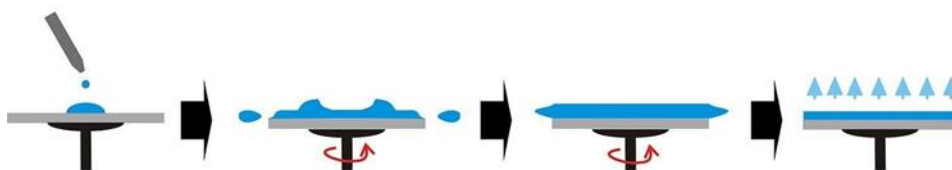
I.6.a. Dépôts statiques

Le substrat ici est immobile. On dépose quelques gouttes de solution sur ce dernier et on effectue le dépôt avec une vitesse de rotation autour des 600 rpm pour étaler la solution et former une couche sur le substrat.

I.6.b Dépôts dynamiques

On peut aussi déposer la solution sur le substrat qui est déjà en rotation avec une vitesse de 500 rotation par minute. Cette manière de faire est plus pratique, économiquement parlant, et plus utile pour des solutions avec une viscosité élevée.

L'étape du dépôt est suivie par une accélération à des vitesses élevées (1500-4000 rpm) dans le but de contrôler l'épaisseur du dépôt (cfr. schéma ci-dessous).



Après chaque dépôt, l'échantillon subit une étape dite de séchage (à environ 200°C) afin d'évaporer les solvants. Selon la vitesse d'accélération et la viscosité de la solution, l'épaisseur d'un dépôt peut varier entre 20 et 130 nm [41] et pour obtenir une couche finale de quelques centaines de nm, il faudra plusieurs cycles successifs de dépôt/séchage.

I.7. Traitement thermique par recuit

Le recuit s'effectue à l'issue du dernier dépôt/séchage des couches à des températures supérieures à 300°C. Il permet d'assurer le retrait complet du solvant, d'éliminer les résidus organiques et aussi dans le but d'améliorer les propriétés physiques et électriques des couches. Il existe deux types de recuit :

I.7.a Recuit rapide

Le principe du recuit rapide est d'effectuer une montée rapide à la température voulue qui peut atteindre 1200 °C ou plus, suivie par une descente à la température ambiante en un temps très court [42].

I.7.b Recuit classique

Ce type de recuit se fait durant une période de temps plus longue (pouvant aller jusqu'à quelques heures), avec des températures entre 300 et 900°C et avec comme résultat une modification des propriétés des couches. Dans un four de recuit classique l'échantillon est placé dans une enceinte (en verre pyrex ou en quartz) entourée d'une résistance chauffante avec la possibilité de faire circuler un flux de gaz à l'intérieur du four. Trois paramètres définissent le recuit : l'atmosphère (air, argon, azote, H₂, vide...), la température et la durée du recuit.

En plus des avantages cités dans le début du paragraphe, le traitement thermique par recuit accroît grandement la cristallinité des dépôts et cela grâce à l'énergie thermique procurée permettant un effet de coalescence des petits grains, observé dans plusieurs études [43] [44] [34]. Dans l'article d'Akagul et al. [43], l'auteur soumet ses dépôts à un recuit sous air à différentes températures allant de 200 à 600 °C et observe que la taille des grains augmente avec la température. Elle évolue de 8.96 nm pour 200 °C à 30.16 pour 600 °C. Ce même constat est fait, quel que soit la phase présente (CuO, Cu₂O) [35], ou l'atmosphère utilisée [45] [46]. Le recuit sous air donne généralement formation à la phase CuO [44] [47], et faire varié les paramètres telles que la température de recuit ou bien la durée du recuit n'a aucune influence sur la phase résultante, la phase dominante sera toujours du CuO.

Le recuit sous atmosphère azote reste quant à lui sensible à la durée et la température du recuit. D'après Armaleo et al. [48] la phase obtenue durant un recuit sous azote pendant 1 heure est le CuO. Cependant, pour un recuit sous la même atmosphère et prolongé à 5 heures la phase résultante devient le Cu₂O. Le même bilan est fait par Eskandari et al. [35]. qui a effectué un recuit sous azote pendant 2 heures avec différentes températures (250, 275, 300, 500) °C, l'auteur a observé une réduction de la phase obtenue, allant du CuO à 275 °C au Cu₂O de 275 °C à 300 °C et au finale du cuivre à 500 °C. Le mécanisme responsable de ce résultat reste tout de même inexpliqué par les auteurs.

De son coté, Halin et al. [46] préconise l'utilisation d'une atmosphère de forming gaz (5%H₂+95N₂) afin d'obtenir une seule phase de Cu₂O. Dans [46] elle adopte cette atmosphère pour trois températures de recuit 350, 450 et 550 °C pendant 1 heure. Le résultat de la diffraction par rayons X montre la formation d'une seule phase de Cu₂O pour les trois températures. Il explique le rôle de l'atmosphère composée dans [40], par le fait que l'hydrogène diminue le taux d'oxygène dans le four, favorisant la formation du Cu₂O plutôt que le CuO.

I.8. Cellule solaire à base d'oxyde de cuivre

I.8.a. Oxyde cuivreux (Cu₂O)

Dans la majorité des études faites dans ce domaine, le Cu₂O est utilisé comme substrat et absorbeur. Cette utilisation est justifiée par le gap direct du Cu₂O doté d'un coefficient d'absorption élevé (105 cm⁻¹). Le premier article faisant état d'une hétérojonction à base de Cu₂O est fait par Herion et al. [49] en 1980. Il dépose de l'oxyde de zinc (ZnO) de type n sur du Cu₂O par pulvérisation cathodique. Le rendement de cette structure arrivait à 0.14 %. Depuis cette période aucune étude n'avait réussi à atteindre les 2 % de rendement, ce n'est qu'en 2011 où Mittiga et al. [36] arrivent à cela avec une structure Cu₂O/ZnO. Le Cu₂O en question a été obtenu par oxydation thermique, et le ZnO par IBS (Ions Beam Sputtering), le tout incluant une couche antireflet de fluorure de magnésium MgF₂.

Minami et al. [51] établit le meilleur rendement d'une hétérojonction Cu₂O en 2015. Il arrive à cela en faisant d'abord diminuer la résistivité du Cu₂O en le dopant avec du Sodium, obtenant une résistivité très basse de 15 Ω.cm. Il dépose ensuite sur ce dernier par PLD du Al_xGa_{1-x}O (x = 0.025). En optimisant la concentration de l'aluminium, et l'ajout d'une couche de Al_xGa_{1-x}O MgF₂ agissant comme couche antireflet, il atteint un rendement record de 6.1%.

Le **Tableau I.7.** Présent ci-dessous résume les performances des cellules solaires à base de Cu_2O

Structure	Tension de circuit ouvert Voc (mV)	Courant de court-circuit Jsc (mA/cm ²)	Facteur de forme FF (%)	η (%)	Année
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	342	2.29	30	0.14	1980 [49]
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	595	6.78	50	2	2006 [50]
$\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Al}_x$ $\text{Ga}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}:\text{Al}$	840	10.95	66	6.1	2015 [51]

I.8.b Oxyde cuivrique (CuO)

Tout comme le Cu_2O , le CuO est souvent utilisé comme absorbeur dû à ses caractéristiques optiques remarquables, se traduisant par un gap autour de 1.4 eV correspondant au spectre solaire. Permettant une absorption élevée dans la région visible. Les hétérojonctions à base de CuO sont généralement conçues à partir de couches de CuO déposées sur des substrats de Silicium.

Dans l'article de Gao et al. [52] paru en 2012, une hétérojonction p-CuO/n-Si est conçue en déposant une couche mince de CuO par pulvérisation RF. Le gap optique de cette dernière était de 1.07 eV et le rendement du dispositif arrivait à 0.41%. L'auteur explique que ce faible rendement est imputable aux défauts se trouvant à l'interface p-CuO/n-Si et la haute résistance série du CuO

C'est en essayant de résoudre ces problèmes que Masuday-Panah et al. [53] a réussi à accroître le rendement à 1 % de l'hétérojonction p-CuO/n-Si, et cela en faisant améliorer la cristallinité du CuO par recuit sous azote pendant 1 min et faire diminuer la résistance série en introduisant une couche de CuO dopée entre l'électrode et l'hétérointerface p-CuO/n-Si.

Le **Tableau I.8** représente les paramètres photovoltaïques des cellules solaire à base de CuO :

Structure	Tension de circuit ouvert Voc (mV)	Courant de court-circuit Jsc (mA/cm ²)	Facteur de Forme FF (%)	η %	Année
n-Si/p-CuO	330	6.27	20	0.41	2012 [52]
n-Si/p-CuO	494	6.4	32	1	2015 [53]

Chapitre II

Méthode de calcul

II.1. La mécanique quantique

II.1.1. Les origines de la mécanique quantique

A la fin du 19^{ème} siècle sont apparus des phénomènes physiques non expliqués par les lois de la mécanique classique Newtonienne. Ainsi, la mécanique quantique a connu un grand essor dès l'an 1900 où des phénomènes tels que le spectre continu de l'atome d'hydrogène, le corps noir et l'effet photoélectrique ont suscité des interrogations qui ont abouti aux travaux de Planck et Einstein.

L'interprétation de ces trois expériences est liée à la nature de la lumière qui est ondulatoire comme l'a si bien montrée l'expérience de Thomas Young et Maxwell. Ces derniers ont conclu que la lumière est une onde électromagnétique qui se déplace dans le vide avec une célérité de 300000 Km.s⁻¹.

La théorie ondulatoire de la lumière ne permettait pas de comprendre tous les phénomènes physiques existants à cette époque. Albert Einstein, évoqua l'hypothèse que la lumière est constituée de particules transportant chacune une énergie " $E=h\nu$ " et les appela quanta de lumière lesquels seront baptisés plus tard "photons" comme l'a si bien démontré l'effet photoélectrique. Ainsi, la combinaison onde-corpusculaire pouvait mieux expliquer ces phénomènes incompris avec l'équation suivante:

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} = mc^2(1)$$

Ceci a permis la naissance d'une nouvelle vision et filière de la physique qui est la mécanique quantique ou ondulatoire.

II.1.2. Les postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique peut être formulée en termes de quatre postulats confirmés par des expériences.

II.1.2. a. La fonction d'onde

L'état d'une particule en mécanique quantique est complètement spécifié par une fonction d'onde $\Psi(x,t)$. La probabilité que la particule soit trouvée au temps t_0 dans un espace d'intervalle dx centré sur x_0 est donnée par $\Psi^*(x_0, t_0)\Psi(x_0, t_0)dx$. Si l'on suppose un système stationnaire, on aura une fonction d'onde indépendante du temps. L'association de la

fonction d'onde avec la probabilité place une exigence appelée normalisation dont la condition est donnée par la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = 1 \quad (2)$$

La probabilité que la particule se trouve dans un intervalle de largeur centré à la position x doit être comprise entre zéro et un [54].

II .1.2. b. Les opérateurs

Pour chaque propriété mesurable d'un système, telles que la position et l'énergie, il existe un opérateur correspondant en mécanique quantique. Tous les opérateurs de mécanique quantique appartiennent à un ensemble mathématique appelé opérateur hermitien auquel sont attribuées des valeurs propres. Pour un opérateur hermitien [54], nous avons la relation suivante.

$$\int \Psi^*(x) [\hat{A}\Psi(x)] dx = \int \Psi(x) [\hat{A}\Psi(x)]^* dx \quad (3)$$

Ex : L'opérateur Hamiltonien pour un système à trois dimensions prend alors la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \quad (4)$$

L'Hamiltonien est un opérateur Hermitien associant des valeurs propres réelles à l'énergie. Si l'on considère un système à N noyaux de masse M_a , de charge $+Z_a$ et de position R_a , et ayant N électrons de masse m_e , de charge $-e$ et de position r_i , la séparation de l'Hamiltonien en ses composantes cinétique et potentiel s'exprimera comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_M + \hat{V}_{MM} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Me} \quad (5)$$

où chaque terme est développé dans le système d'unités atomiques, comme suit:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (6)$$

II.1.2.c. L'équation de Schrödinger

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique et chimie quantique. Malheureusement, cette équation ne possède une solution exacte que pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comportent un seul électron (mono électroniques). Pour ce fait, dans la majorité des cas, l'équation est trop compliquée à résoudre en raison des termes bioélectroniques. Pour admettre une solution analytique, c'est-à-dire pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, elle admet une solution approchée. L'évolution du système en mécanique quantique est donc régie par l'équation suivante [54] :

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \text{ avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (7)$$

II.1.2.d. Les valeurs moyennes

Si un système est décrit par la fonction d'onde $\Psi(x,t)$, et cette dernière n'est pas une fonction propre de l'opérateur \hat{A} , alors la grandeur physique n'est pas exactement mesurable. On calculera sa valeur moyenne notée \bar{a} [54].

$$\bar{a} = \frac{\int \Psi^* [\hat{A}\Psi] dt}{\int \Psi^* \Psi dt} \quad (8)$$

L'équation de Schrödinger peut être résolue de manière rigoureuse dans les cas des systèmes mono-électroniques comme les boîtes de potentiel, l'atome H, les hydrogénoïdes, les ions moléculaires comme H_2^+ , le rotateur rigide et l'oscillateur harmonique. Hormis ces cas, nous avons les systèmes moléculaires (poly-atomiques) où la résolution de l'équation est impossible à cause des termes de répulsions électroniques. De ce fait, plusieurs approximations rentrent en jeu pour approximer la résolution de ces systèmes.

II .1.3. Approximation de Born Oppenheimer

Etant donné que le rapport entre les masses d'un électron et d'un noyau est au plus de 1/3000, il est raisonnable de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. L'Hamiltonien devient alors :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (9)$$

On aura une équation de Schrödinger électronique d'expression:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (10)$$

II.1.4. Le principe d'exclusion de Pauli

La fonction d'onde dépend des coordonnées spatiales mais aussi du spin. Pour un système à N électrons, la fonction d'onde doit respecter une condition particulière du principe de Pauli spécifiant que "deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position", c'est à dire que si les nombres quantiques n, l, et m sont les mêmes, le spin doit être différent. Ainsi, les électrons étant des particules identiques, l'échange de deux électrons ne doit pas changer l'état du système. La densité de probabilité exprimée par la norme de la fonction au carré, reste donc la même.

De plus, hormis les propriétés des électrons, la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons et l'on peut écrire:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) \quad (11)$$

II.1.5. Approximation orbitélaire

Elle consiste à passer d'un système poly-électronique à un système mono-électronique, en écrivant :

$$\Psi_{elec} = \prod_{i=1}^n \Phi_i(r_i) \quad (12)$$

Ainsi, chaque électron se déplace dans un potentiel moyen des électrons et on aura :

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (13)$$

II.1.6. Le déterminant de Slater

Les électrons doivent être permutable et leur permutation entraine un changement du signe de la fonction d'onde. Pour deux électrons par exemple, il est possible d'avoir:

$$\Phi_1(x_1, x_2) = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) \text{ et } \Phi_2(x_1, x_2) = -\Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1) \quad (14)$$

Donc Φ_1 et Φ_2 doivent respecter le principe d'antisymétrie. Pour cette contrainte, on peut combiner les spins orbitaux en une structure mathématique sous forme de déterminant de Slater comme suit (système à N électrons) :

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_n) & \dots & \Psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (15)$$

II.1 .7. Approximation LCAO

C'est la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) pour former des orbitales moléculaires (OM). Par définition, une OM est une infinité d'OA de même symétrie et d'énergies voisines. Cette combinaison se formule par la relation:

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i \quad (16)$$

II.1.8. Le principe variationnel

La question d'obtenir à la fois, la fonction d'onde et l'énergie, se résout en déclarant que l'énergie de notre système dans son état fondamental est l'énergie la plus basse possible, en fonction des orbitales. Soit Φ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental et E_0 son énergie associée. Le principe variationnel nous dit que pour n'importe quelle fonction d'onde Φ satisfaisant $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ différente de Φ_0 on a:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E \geq E_0 \quad (17)$$

II .2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité -DFT- est une méthode de calcul quantique basée sur la densité électronique $\rho(x,y,z)$, qui s'appuie sur l'approche de Kohn-Sham.

L'avantage principal de l'utilisation de la DFT réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir, dans approximativement le même temps requis pour un calcul HF, des résultats de qualité comparable à ceux obtenus par un calcul MP2 [55].

II .2.1 Définition de la densité électronique

La densité électronique est une probabilité par unité de volume. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons dans le volume $d(\vec{r}_1)$, avec un spin arbitraire.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (18)$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction non négative qui s'annule à l'infini et s'intègre au nombre total d'électrons N.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \text{infini}) = 0 \quad (19)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (20)$$

La densité électronique est une grandeur mesurable par diffraction aux rayons-X, la taille du système n'a pas d'influence sur le nombre de variables étudiées, puisqu'elle demeure une fonction à trois variables, peu importe le nombre d'électrons considérés

La matrice de densité réduite pour deux électrons

La matrice de densité réduite pour deux électrons $\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2)$ est une généralisation de $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ qui représente la densité paire, elle est donnée par :

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) & \quad (23) \\ & = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \end{aligned}$$

II .2.2. L'approche de Kohn-Sham

Les calculs de DFT sont basés sur l'approche de Kohn-Sham, qui est représentée par les deux théorèmes suivants :

II .2.2. a. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn

« La densité électronique détermine le potentiel externe » [56].

Ce théorème implique que la densité électronique détermine l'opérateur Hamiltonien, qui dépend du potentiel externe et du nombre total d'électrons N du système [55]. De plus, il exprime que toute propriété d'une molécule est fonctionnelle de la densité de l'état fondamental électronique [56]. Pour l'énergie de l'état fondamental, on obtient :

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle (25)$$

E_0 :Energie de l'état fondamental.

$T[\rho_0]$:Energie cinétique des électrons.

$E_{ee}[\rho_0]$:Energie potentielle de répulsion électrons-électrons.

$E_{Ne}[\rho_0]$: Energie potentielle d'attraction noyau-électrons.

$\langle T[\rho_0] \rangle$:Valeur moyenne de l'énergie cinétique des électrons.

$\langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle$:Valeur moyenne de l'énergie potentielle d'attraction noyau-électrons.

$\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$:Valeur moyenne de l'énergie potentielle de répulsion électrons-électrons.

En séparant l'énergie d'après ce qui dépend du système étudié et l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau [3], nous avons :

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho_0(\vec{r})V_{Ne}d\vec{r}}_{\text{dependentdusystème}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universelle}} (27)$$

II .2.2. b Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn: Principe variationnel

« Toute fonction d'essai de la densité électronique donnera une énergie plus importante que l'énergie de l'état fondamental » [55].

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = \langle T[\tilde{\rho}] \rangle + \langle V_{Ne}[\tilde{\rho}] \rangle + \langle V_{ee}[\tilde{\rho}] \rangle (28)$$

La densité électronique d'essai $\tilde{\rho}$ doit satisfaire les mêmes conditions que la densité électronique exacte citée précédemment, soit par sa normalisation au nombre total d'électrons N du système, ainsi que le fait d'être toujours positive.

II .2.3 L'énergie de Kohn-Sham

La stratégie de Kohn-Sham considère l'énergie de la molécule comme un écart à l'énergie idéale, la différence entre ces deux énergies représente la fonctionnelle que l'on essaie d'approximer [55,57].

L'énergie idéale est celle d'un système de référence fictif, dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux et où la densité électronique ρ_r est exactement la même que dans l'état fondamental de notre système réel, ainsi $\rho_r = \rho_0$

En ce qui concerne la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron, en reliant le potentiel externe et la densité électronique réelle, nous obtenons :

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle (33)$$

$\int \rho_0(r) v(r) dr$: Intégrale de la densité multipliée par le potentiel externe.

N'ayant pas les fonctionnelles de $\langle T[\rho_0] \rangle$ et $\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ et afin d'utiliser l'équation p $\Delta \langle T[\rho_0] \rangle$ et $\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ sont définis comme étant la différence de l'énergie cinétique et de répulsion électron-électron respectivement de l'énergie de référence, ainsi on a :

$$\Delta \langle T[\rho_0] \rangle = \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T_r[\rho_0] \rangle (34)$$

$$\Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 (35)$$

$$E_{XC}[\rho_0] \equiv \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle (36)$$

récente, Kohn et Sham ont introduit le système idéal précédemment cité.

$\langle T_r[\rho_0] \rangle$: Energie cinétique des électrons du système de référence.

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$: Energie de répulsion électronique.

E_{XC} : Energie d'échange et de corrélation.

On obtient :

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \langle T_r[\rho_0] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] (37)$$

$$\int \rho_0(r) v(r) dr = - \sum_{\text{noyau } A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 (38)$$

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = \langle \Psi_r | \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \Delta_i | \Psi_r \rangle (39)$$

On considère des électrons qui n'interagissent pas entre eux, ce qui fait que Ψ_r peut être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. Après simplification, on obtient :

$$\langle T_r[\rho_0] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \Delta_i | \psi_i^{KS}(1) \rangle (40)$$

On obtient:

$$E_0 = - \sum_{\text{noyau}A} Z_A \int \frac{\rho_0(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \Delta_i | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (41)$$

Toute la question à présent est de trouver $E_{XC}[\rho_0]$, le potentiel d'échange et de corrélation est défini comme suit :

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (42)$$

II .2.4 Les fonctionnelles de l'énergie d'échange et de corrélation

- **L'approximation LDA (*Local Density Approximation*)**

La LDA s'applique au gaz uniforme d'électrons, pour lequel la densité électronique varie lentement avec la position. En utilisant cette approximation E_{XC}^{LDA} et v_{XC}^{LDA} peuvent être calculés précisément.

- **L'approximation LSDA (*Local Spin-Density Approximation*)**

La LSDA est une élaboration de la LDA pour laquelle le spin de l'électron dans le système du gaz uniforme est pris en considération. Le principal avantage de cette approximation est qu'elle permet le traitement des systèmes à couches ouvertes (open-shell) ayant un ou deux électrons appariés, comme les radicaux libres.

- **Les fonctionnelles de gradients corrigées**

Les fonctionnelles de gradients corrigées prennent en compte la variation de la densité électronique par rapport à la position (r). Comme exemple, on peut citer la GGA (Generalized Gradient Approximation).

Les fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation peuvent être écrites comme la somme des deux termes, qui sont tous les deux négatifs.

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (43)$$

- **Les fonctionnelles hybrides**

Les fonctionnelles hybrides combinent une fonctionnelle d'échange et de corrélation avec un terme de la théorie de Hartree-Fock, de sorte qu'elles augmentent l'énergie d'échange et de corrélation de la DFT. On considère l'intégrale d'échange de HF suivante :

$$E_X = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n K_{ij} \quad (45)$$

En utilisant les orbitales de KS dans l'énergie d'échange de HF, on obtient :

$$E_X^{HF} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i^{KS}(1) \psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i^{KS}(2) \psi_j^{KS}(1) \right\rangle \quad (46)$$

Ainsi la fonctionnelle hybride est une fonctionnelle HF/DFT, une des plus connues est la fonctionnelle B3LYP.

II .2.5 Pseudopotentiels

Les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, par exemple dans les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d.

Le platine qui nous intéresse dans notre étude possède 78 électrons. On sait que se sont les électrons de valence, dans la majorité des cas, qui contribuent seuls aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur sont presque inertes aux changements environnementaux et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'ion isolé : c'est l'approximation du cœur gelé. Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui sont basés sur le fait que les propriétés chimiques des atomes sont déterminées par leurs électrons de valence.

II .2.5. a. Construction des pseudopotentiels

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions [58, 59] :

— les méthodes avec conservation de la norme, — les méthodes sans conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence ;
- Il doit être transférable, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel ;
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

Nous verrons dans ce qui suit la méthode sans conservation de la norme car cette dernière est implémentée dans le code VASP.

II .2.5. b. Méthode de la non conservation de la norme

Ces pseudopotentiels sont dits « ultra-mous » (ultrasoft potentials) développés par Vanderbilt [60] ne respectent pas la conservation de la norme. les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante, d'où l'implémentation de la méthode PAW (Projected Augmented Wave) [61] dont le concept important est celui de l'augmentation additive. Sur la grille d'ondes planes, le Hamiltonien est représenté de manière pseudopotentielle, avec la seule complication que les fonctions pseudo-ondes ne soient pas correctement normalisées. Pour corriger l'erreur résultante, des charges de compensation locales sont ajoutées au voisinage de chaque atome de telle sorte que la répartition finale de la densité de charge ait, autour de chaque atome, exactement les mêmes moments et multipoles que la charge exacte d'électron (all-electron(AE)) densité. Le potentiel électrostatique déterminé à partir de cette distribution de charge est essentiellement exact dans la région interstitielle, mais l'énergie cinétique et les potentiels ne sont pas représentés avec précision dans les sphères atomiques. Pour compenser l'erreur, les fonctions pseudo-ondes et les fonctions d'ondes AE (all electron) sont reconstruits dans les sphères PAW, et les termes énergétiques résultants sont soustraits et ajoutés à partir de l'énergie.

II .2.6 Code VASP

VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package") [62] est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions 3D-périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (Plane Augmented Waves).

VASP nécessite plusieurs fichiers d'entrée avec un nom et un format imposés. Ils doivent se trouver dans le dossier d'exécution du code. Plusieurs fichiers de sortie sont créés durant l'exécution du code et se trouvent également dans le dossier d'exécution. Certains fichiers ne sont présents que dans certaines conditions. Voici un schéma général des entrées/sorties avec les principaux fichiers :

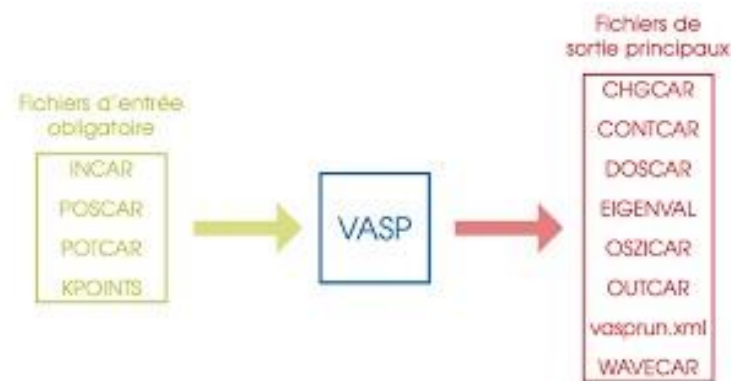


Figure II 1 : Principe de travail VASP

II .2.6. a. Fichiers d'entrées

— INCAR : Type de calcul et paramètres du calcul, contient les paramètres du calcul et définit donc le type de simulation.

— POSCAR : Positions initiales des atomes, contient la structure initiale. Il contient le réseau de bravais et les positions atomiques.

— KPOINTS : Grille de points k utilisée, contient la grille de point k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. C'est la principale différence entre un code périodique comme VASP et un code moléculaire (en dehors de la base). La grille de points k doit paver la première zone de Brillouin. La taille de la grille est un compromis entre précision et temps de calcul.

— POTCAR : Contient les pseudopotentiels utilisés, Les fichiers POTCAR sont fournis par VASP et disponibles dans une base de données. Pour un élément donné, plusieurs

pseudopotentiels peuvent être disponibles suivant la fonctionnelle de la densité utilisée pour le construire et le nombre d'électrons de valence traités par le pseudopotentiel.

II .2.6. b. Fichiers de sortie

- OUTCAR : Listing du calcul, différentes propriétés électroniques, ...
- OSZICAR : Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul.
- WAVECAR : fichier binaire contenant la fonction d'onde finale.
- CHGCAR : densité électronique finale discrétisée sur une grille.
- CONTCAR : structure finale.
- DOSCAR : Densité d'états.
- EIGENVAL : Valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque bande et pour chaque point k.
- vasprun.xml : Ce fichier contient toutes les informations précédentes, sauf la densité électronique et la fonction d'onde, mais au format xml. Il est utilisé par certains outils de post-traitement, le langage xml rendant sa lecture plus facile que celle du fichier OUTCAR. [63]

II .2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les aspects théoriques qui gouvernent la DFT, les différentes approximations effectuées pour résoudre les équations de Kohn et Sham dans le but d'extraire de l'information du système, les avantages du code VASP qui repose sur les ondes planes avec des pseudopotentiels PAW qui sont efficaces pour l'étude des métaux de transition.

Chapitre III :

Procédures

expérimental

III.1 introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter la procédure expérimentale utilisée pour élaborer des couches minces d'oxyde de cuivre par spin-coating et également les techniques ayant permis la caractérisation de ces dernières. Ainsi seront décrits successivement la préparation de la solution précurseur, le spin coater, le four tubulaire utilisé pour le recuit thermique et enfin les méthodes de caractérisations.

III.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de cuivre

III.2.1. Choix du précurseur

Parmi les innombrables précurseurs utilisés afin de concevoir des solutions d'oxyde de cuivre, le choix s'est porté sur l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ qui présente l'avantage d'être peu coûteux ; de plus l'hydrolyse des groupes 'acétate' donne des produits solubles dans le milieu solvant et se décompose facilement en composés volatils sous séchage. On peut ajouter que les solutions issues de ce précurseur ont une faible sensibilité à l'humidité et peuvent être conservées durant plusieurs mois.

III.2.2 Procédure de nettoyage des substrats

Les substrats utilisés sont des substrats de verre et de silicium de type n, de marque SIL'TRONIX et d'orientation cristalline (100). Les substrats de verre et de silicium doivent subir un cycle de nettoyage classique avant de les introduire dans les différents réacteurs. La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher la croissance ou influencer l'adhérence des couches pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifier ou détériorer ses propriétés. C'est pourquoi nous effectuons avant chaque dépôt la procédure décrite ci-dessous :

Dégraissage :

- Un bain de trichloréthylène chaud 3 min (dégraissage)
- Acétone pendant 10 min.
- Éthanol pendant 10 min, rinçage à l'eau désionisée.
- Rinçage à l'eau désionisée et séchage au jet d'azote.

Désoxydation :

- HF 10% pendant 1min.
- Rinçage à l'eau désionisée et séchage au jet d'azote

III.2.3 Préparation de la solution mère

La préparation de la solution débute par la dissolution de l'acétate de cuivre dans de l'isopropanol qui fait office de solvant, avec l'ajout de polyéthylène glycol qui est un additif polymérique et d'un agent complexant, en l'occurrence du mono-éthanolamine qui participe à réduire le risque d'apparition d'un précipité dans la solution.

Le tout est mélangé et remué pendant 48 heures afin d'obtenir une solution claire sans aucune suspension avec une molarité de 0.25 M et de couleur bleu sombre (Figure III.1)



Figure III.1. Solution à base d'acétate de cuivre.

III.2.4 Dépôt de l'oxyde de cuivre par centrifugation

Une fois les substrats traités, on procède au dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre par le spin coater de marque SCS.

Avant d'entamer la procédure de dépôt, on nettoie d'abord l'enceinte et la tournette du spin coater à l'aide d'éthanol afin de prévenir tout risque de contamination issue de précédents dépôts. De plus à l'aide d'un pistolet à azote, on enlève les éventuelles poussières présentes sur le substrat. On dépose ce dernier sur la tournette et le procédé est lancé. Une pompe à vide maintient fermement le substrat sur la tournette. Le spin coater nous permet de programmer plusieurs paramètres.

III.3 Traitement thermique

Le traitement thermique est réalisé dans un four tubulaire monté au sein du CRTSE. Il est capable d'effectuer des recuits allant jusqu'à une température de 700 °C. Dans notre cas, les températures utilisées ne dépassent pas les 600°C. Le four est constitué:

- d'un tube en pyrex relié à une bouteille de gaz, afin de contrôler l'atmosphère de recuit,
- d'un four constitué de deux plaques de céramique et de plâtre,
- d'un générateur de tension de marque ALTERNOSTAT pour chauffer le four par effet joule avec des résistances,
- d'un thermocouple,
- d'un régulateur de marque EUTOTHERM qui permet de visualiser et de contrôler la température du four,
- d'une fiole remplie d'huile pour détecter et maîtriser le débit du gaz entrant dans le tube de pyrex.

Le Figure III.2 représente le four de recuit tubulaire



Figure III.2 Four de recuit tubulaire.

Afin de réaliser nos recuits, le four est d'abord réglé à une température intermédiaire. Arrivé à cette dernière, on introduit les échantillons grâce à des nacelles de type bateau et on s'assure bien qu'ils sont dans la zone chaude où le gradient de température est le plus faible a cette étape.

on ouvre la vanne de la bouteille de gaz afin d'introduire l'ambiance atmosphérique désirée et on augmente la température du four à la température cible (palier).

La première série de dépôt (C1, D2) c'est la température de séchage qui a été variée de 200 °C et 250 °C successivement pendant 5 minutes. Quant à la température de recuit, elle a été fixée à 475°C pour un temps de recuit égale à 30 minutes.

Arrivé à cette dernière, on mesure la durée du recuit grâce à un chronomètre. A l'achèvement du temps de recuit, on éteint le four et on laisse les échantillons refroidir naturellement. Les échantillons ne sont retirés que lorsque la température descend en dessous des 90°C. Différents paramètres peuvent être changés au cours du recuit (température, temps de recuit).

Durant la deuxième série de dépôt (D1, C2) c'est la température de séchage qui a été variée de 200 °C à 250 °C avec un pas de 50 °C. Suivi d'un recuit dans les mêmes conditions, à savoir, pendant 30 minutes avec une température de 550 °C.

Tableau III.1 représente les Paramètres de séchage et recuit.

Echantillon	Température de recuit(°C)	Température de séchage
C1	475	200
C2	550	250
D1	550	200
D2	475	250

III.4 Méthodes de caractérisation

On aura recours à plusieurs instruments afin de mesurer les caractéristiques physiques des couches minces élaborées. Selon l'information visée, elles sont présentées comme suit :

III.4.1. Caractérisations structurelles

. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse couramment utilisée pour caractériser les échantillons cristallins . Elle est basée sur l'interaction entre réseau cristallin

et rayons X, rendue possible par le fait que la longueur d'onde des rayons X est voisine des distances interatomiques. Il existe plusieurs manières de positionner l'émetteur et le détecteur de rayons X. La configuration utilisée dans le cadre de ces travaux, est la configuration de Bragg-Brentano, aussi appelée configuration θ - 2θ , décrite en Figure III .1 . L'appareil utilisé est un D8 Advance de Bruker, en produisant des rayons X à l'aide de la raie $K\alpha_1$ du cuivre.

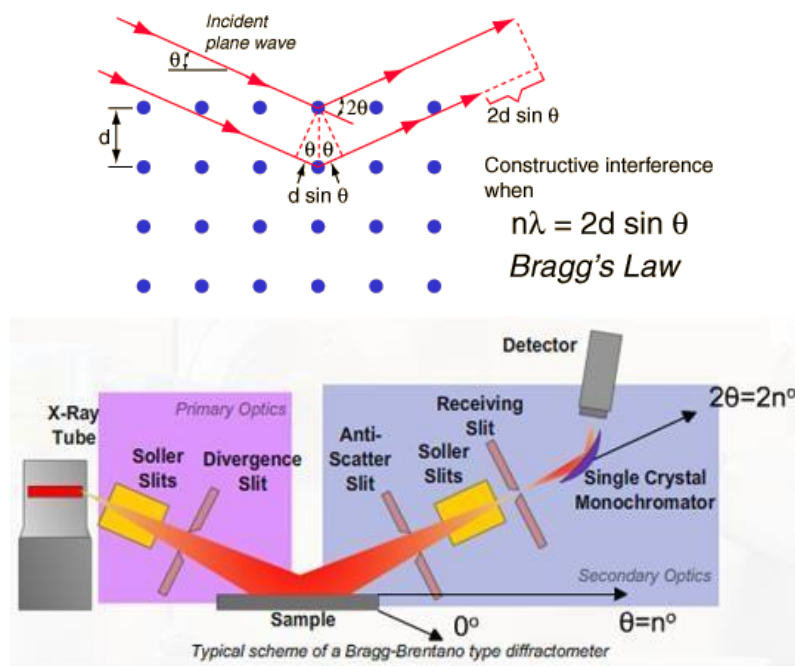


Figure III .3 : Loi de Bragg (haut) et diffractomètre de rayons X en configuration Bragg-Brentano ou θ - 2θ (bas). Source :

<http://www.ammr.org.au/myscope/xrd/background/machine>.

Dans la configuration θ - 2θ , un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon avec un angle θ . Le détecteur est placé à un angle θ par rapport à l'échantillon, et 2θ par rapport au faisceau incident. L'angle θ est varié au cours de la mesure. L'échantillon tourne autour de son axe central.

Ce type de mesure permet d'obtenir un diffractogramme présentant l'intensité détectée en fonction de l'angle 2θ . Typiquement, pour un échantillon cristallin, un (échantillon monocristallin) ou plusieurs (échantillons polycristallins) pics sont observés dans le diffractogramme. L'analyse des positions et intensités relatives de chaque pic, et leur comparaison avec des tables, permet, d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. La connaissance du groupe d'espace du réseau couplée à la loi de Bragg permet de savoir à quel plan (hkl) correspond chaque pic.

III .4.2. Caractérisation optique

Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche.

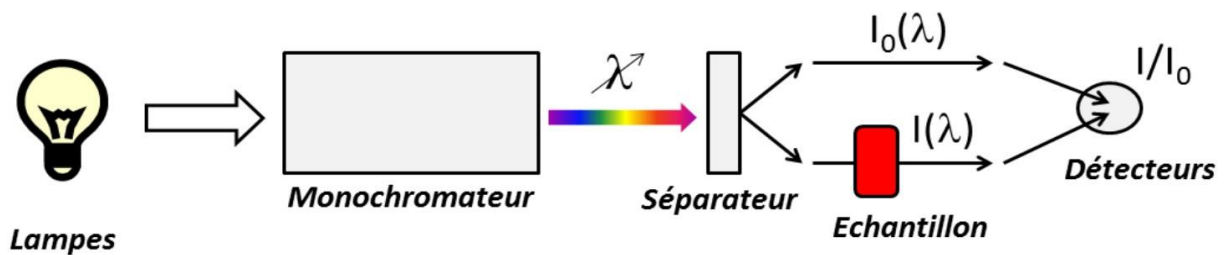


Figure III.4 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR.

III .3.3. Caractérisation électrique

• Mesures de résistivité 4 pointes

Les mesures de résistivité 4 pointes permettent d'obtenir la résistance carrée des couches minces. Elles consistent à utiliser 4 électrodes pour mesurer la résistance d'une faible partie de la couche et à la convertir en résistance carrée. L'équipement utilisé est une sonde Pro-4 de Lucas Lab reliée à un multimètre KEITHLEY, lui-même relié à un ordinateur qui collecte les résultats. Les 4 pointes, aiguisées, sont colinéaires, toujours positionnées de la même façon les unes par rapport aux autres (il est impossible de les déplacer séparément) et régulièrement espacées de 1,016 mm. Aussi cette méthode possède une bonne reproductibilité et rend bien compte de la résistance locale du dépôt.



Figure III.5: dispositif de mesure de la conductivité de quatre pointes.

Chapitre VI :

Résultats et

discussions

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations des couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) par les techniques d'analyses déjà mentionnées dans le troisième chapitre.

IV.2 Influence de la température de séchage et recuit

IV.2.1. Propriétés optiques

- **Spectrophotométrie UV-Visible-Proche infrarouge**

La **Figure IV.1.** Montre les spectres de transmittance et de réflectance dans la gamme de mesure spectrale de 300 nm à 2500 nm et température de recuit égale 475 °.

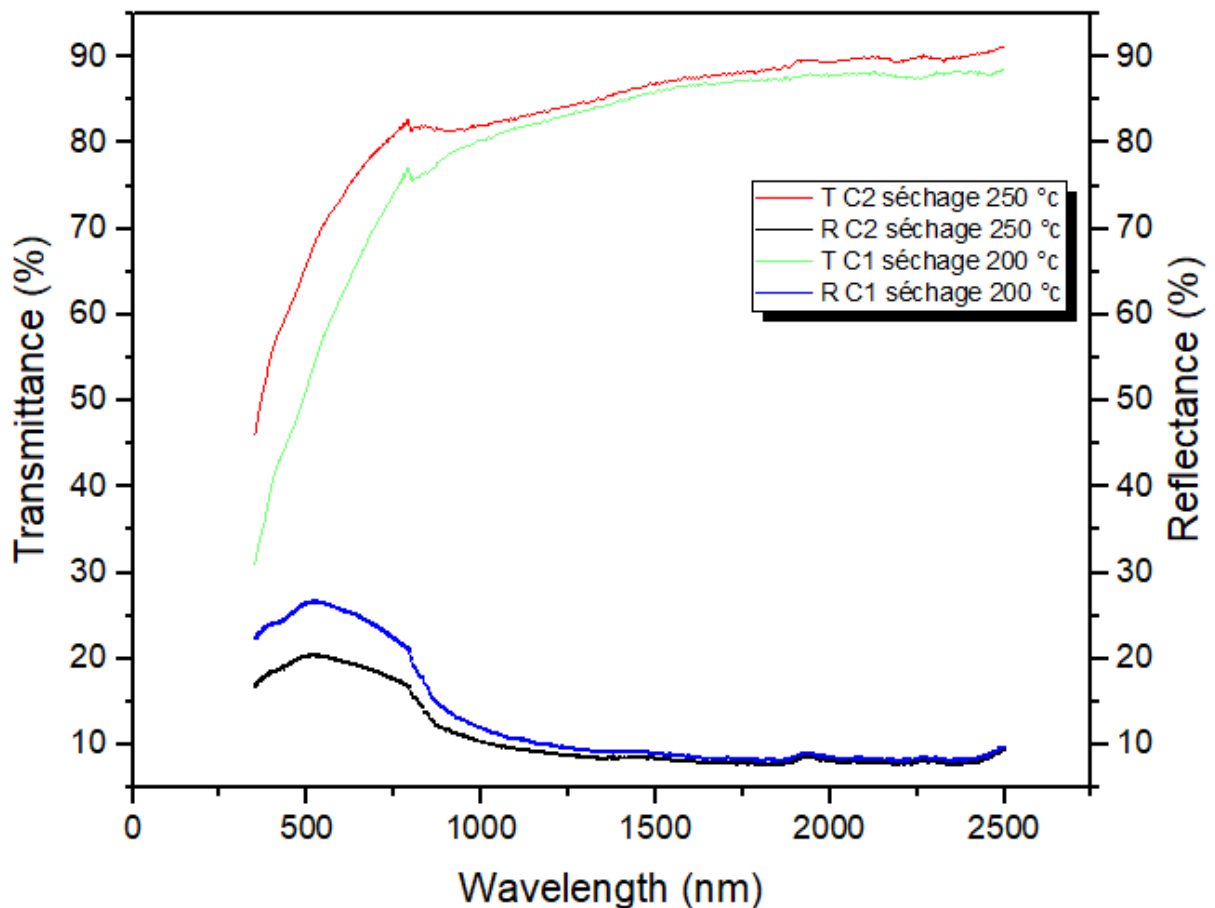


Figure IV.1. Spectres de transmission et de réflexion des échantillons soumis à différentes températures de séchage.

On remarque que l'échantillon séché à 250 °C est le plus transparent et atteint les 75% à partir d'une longueur d'onde de 650 nm. La réflectance quant à elle se situe entre 5% et 27%

pour tous les échantillons. On voit nettement que dans la gamme de 300 nm à 500 nm elle est égale entre 17 % et 27 %.

La **Figure IV.2** montre les spectres de transmittance et de réflectance dans la gamme de mesure spectrale de 300 nm à 2500 nm et température de recuit égale 550.

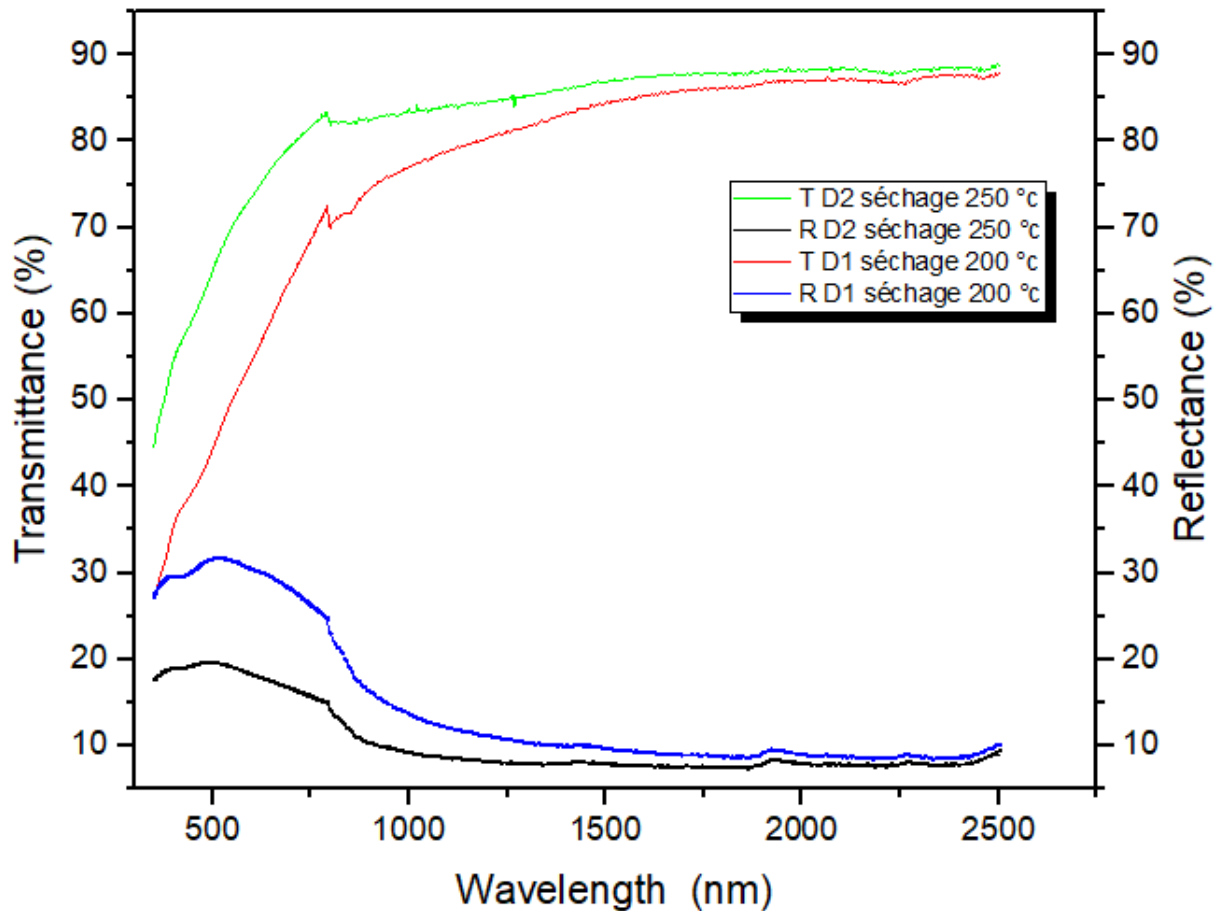


Figure IV.2 Spectres de transmission des échantillons soumis à différentes températures de séchage.

On remarque que l'échantillon séché à 250 °C est le plus transparent et atteint les 80 % à partir d'une longueur d'onde de 650 nm.

La réflectance quant à elle se situe entre 5% et 33 % pour tous les échantillons. On voit nettement que dans la gamme de 300 nm à 500 nm elle est égale entre 17 % et 33 %.

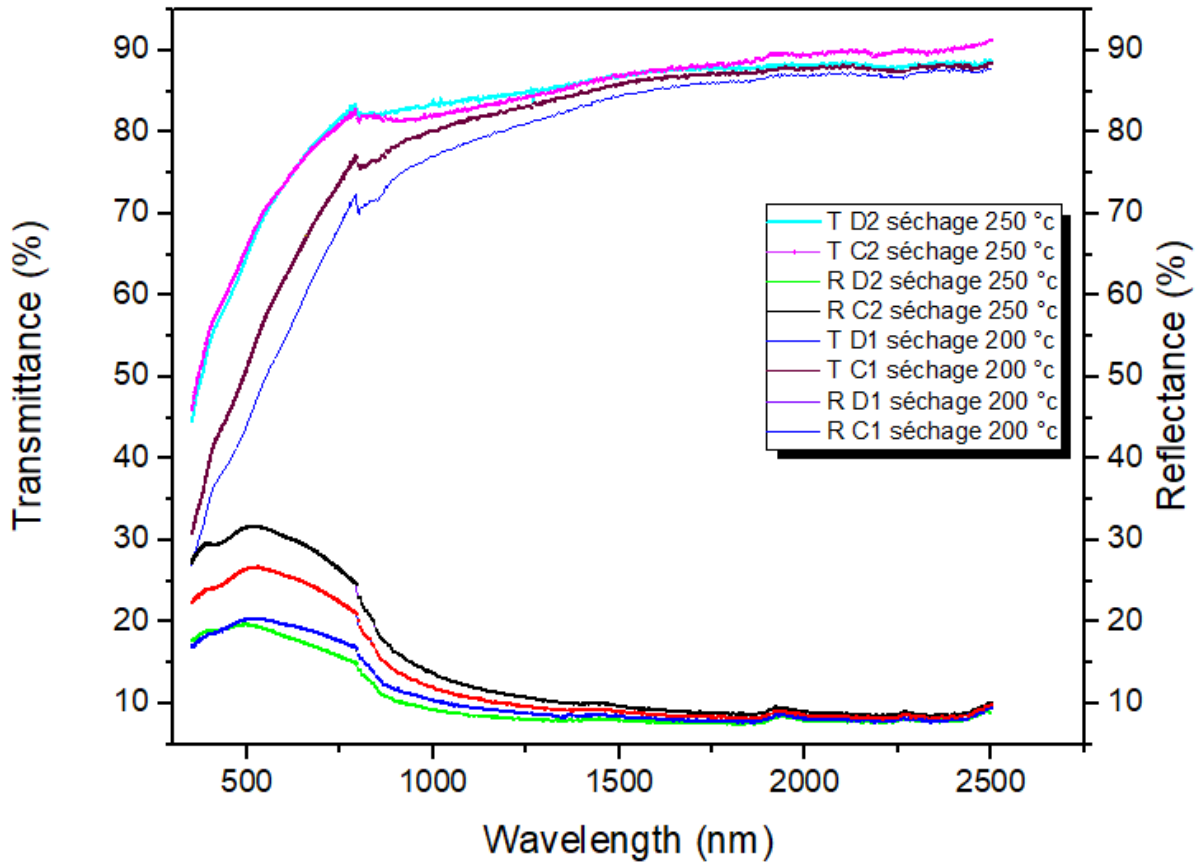


Figure IV.3. Spectres de transmission et de réflexion des échantillons soumis différentes températures de recuit et séchage.

On remarque que le séchage 250 °c et la température 550 °c (T D2) est le plus transparent entend 80 %.

Le réflectance soyez plus quand le séchage 250 °c et la température de recuit 475 °c (R C2) entend 33 %.

Le coefficient d'absorption a été calculé suivant la relation ci-dessous :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{(1 - R)}{T} \quad (\text{III. 2})$$

Avec R qui représente la réflectivité et T la transmittance et e l'épaisseur de la couche. Les coefficients d'absorption obtenus sont représentés dans la **Figure VI .4** ci-dessous :

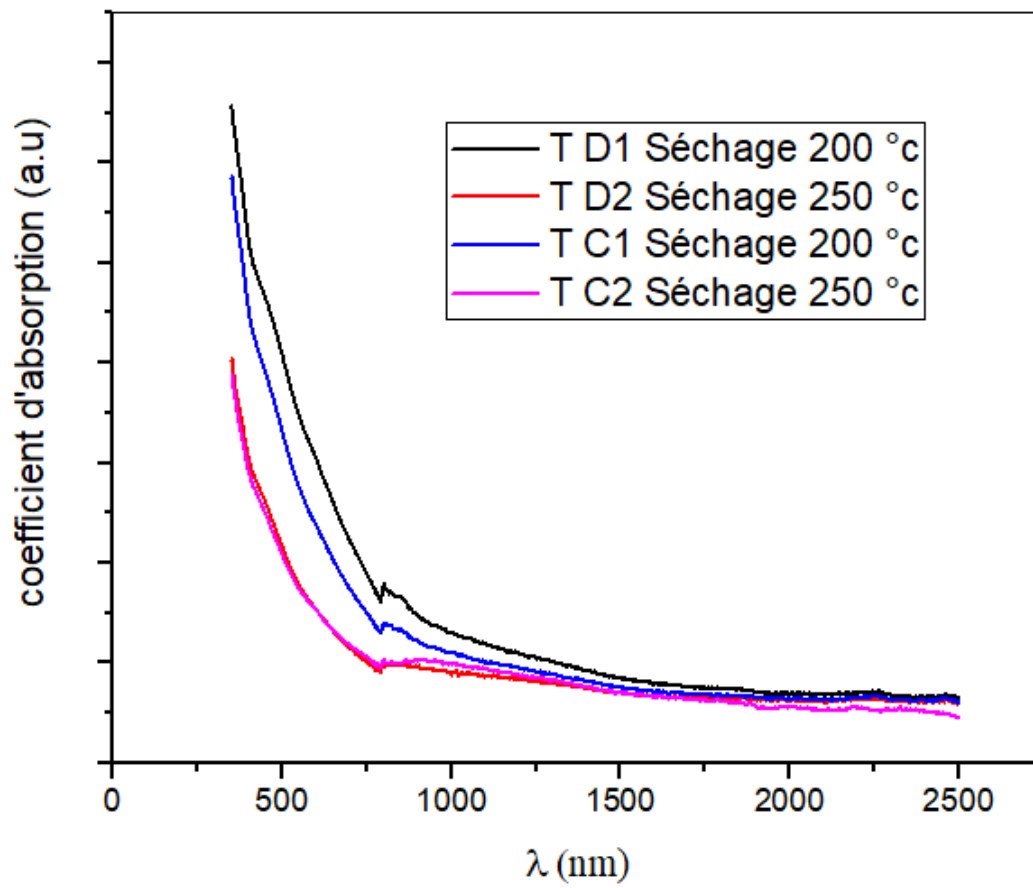


Figure IV .4 Coefficient d'absorption des échantillons soumis à différentes Température de recuit et séchage.

Tous les échantillons présentent un fort coefficient d'absorption dans les longueurs d'onde inférieures à 350 nm et tend à diminuer avec les longueurs d'ondes plus grandes. Dans la gamme située entre 350 nm et 500 nm, on constate que le coefficient d'absorption de l'échantillon T D1 est le plus élevé, Suivi de celui de T C1. Tandis que l'échantillon T D1 et TC2 sont relativement similaires et préseex le coefficient le plus bas.

Les coefficients d'absorption des échantillons sont utilisés pour calculer le gap optique en utilisant la relation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = A(h\nu - E_g) \quad \text{(III. 3)}$$

La constante γ prend la valeur $\frac{1}{2}$ pour une transition électronique directe et 2 pour une transition indirecte. En traçant cette courbe, on peut déduire la valeur du gap optique en extrapolant la courbe pour $(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = 0$.

Pour $\gamma = \frac{1}{2}$, on obtient la **Figure IV .5** appartenant aux échantillons T D2 et T C2 de phase CuO caractérisée par un gap direct. Le gap optique de ces derniers est respectivement 2.65 eV et 2.75 eV. Ces valeurs sont conformes à ceux de la littérature citée dans le chapitre I.

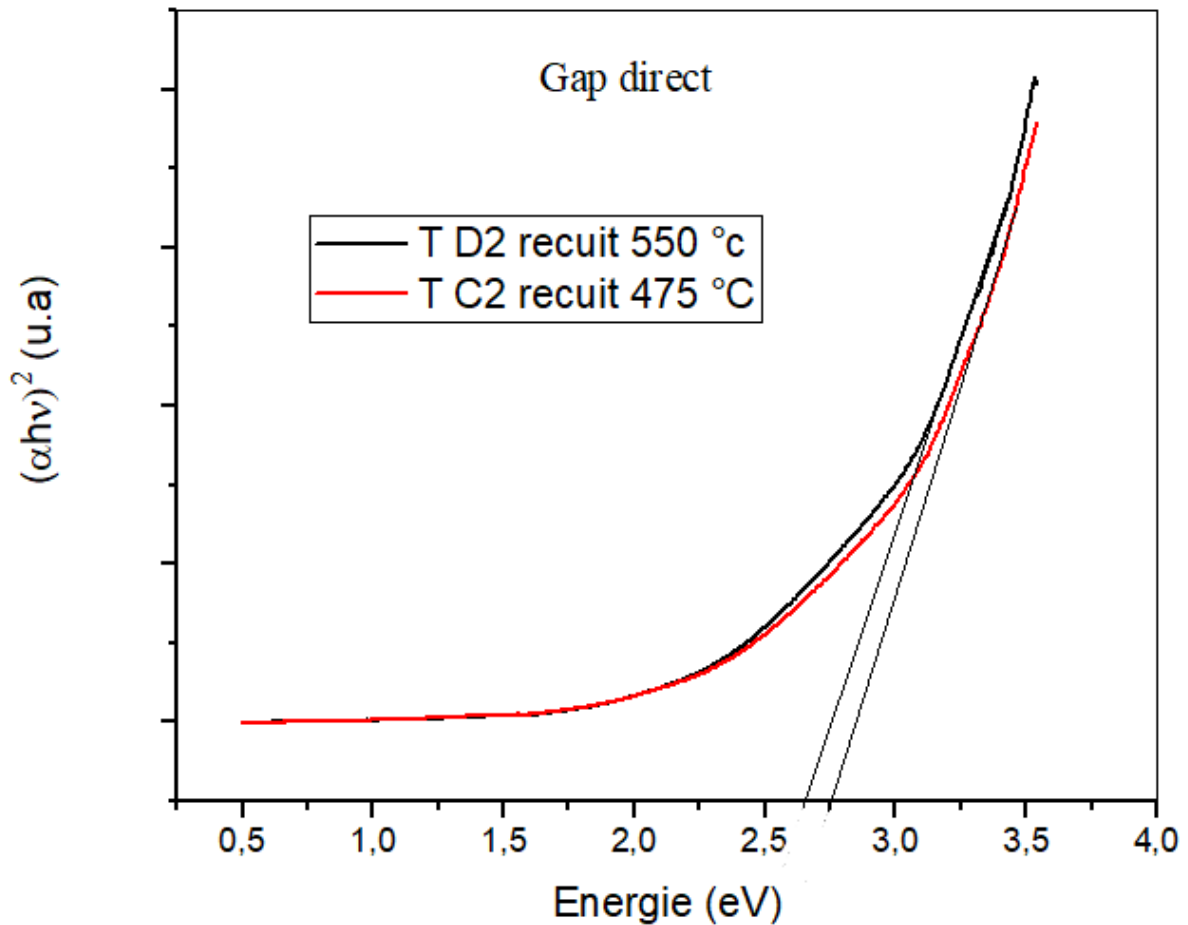


Figure IV .5 Tracé de Tauc des échantillons T D2 et T C2.

La phase dominante dans les échantillons T D2 et T C2 est le CuO caractérisée par un gap indirect. Donc pour $\gamma = 2$, on obtient le tracé de Tauc représenté dans la **Figure VI .6**

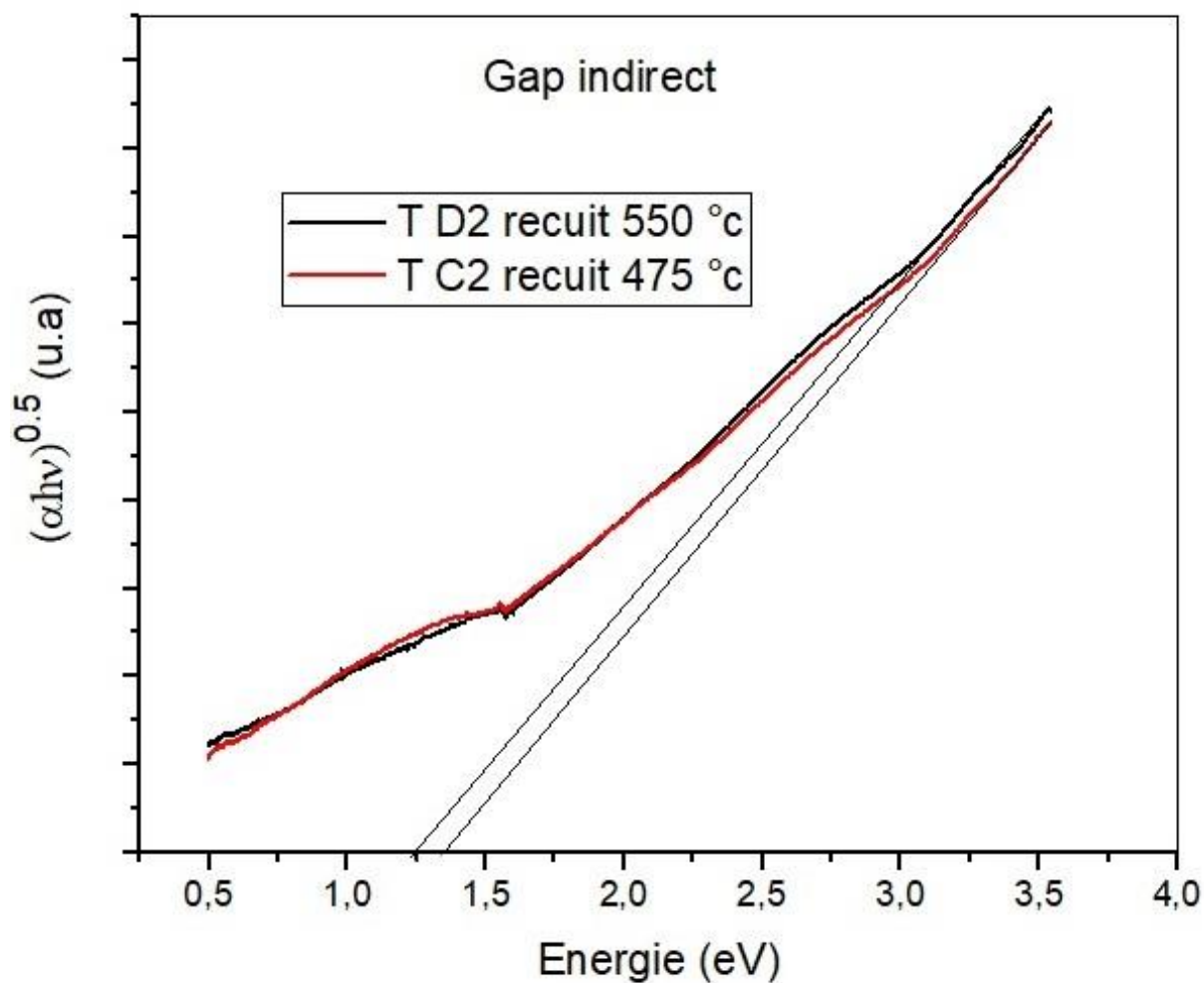


Figure IV .6 Tracé de Tauc des échantillons T• D2 et T• C2.

On extrait la valeur du gap optique qui est égale à 1.25 eV pour T D2 et 1.35 eV pour T C2 semblables à ceux de la littérature.

IV.2.2. Propriétés structurales

- **Diffraction des rayons X**

Les spectres DRX des dépôts soumis à différentes température de séchage sont représentés dans la Figure I.1 :

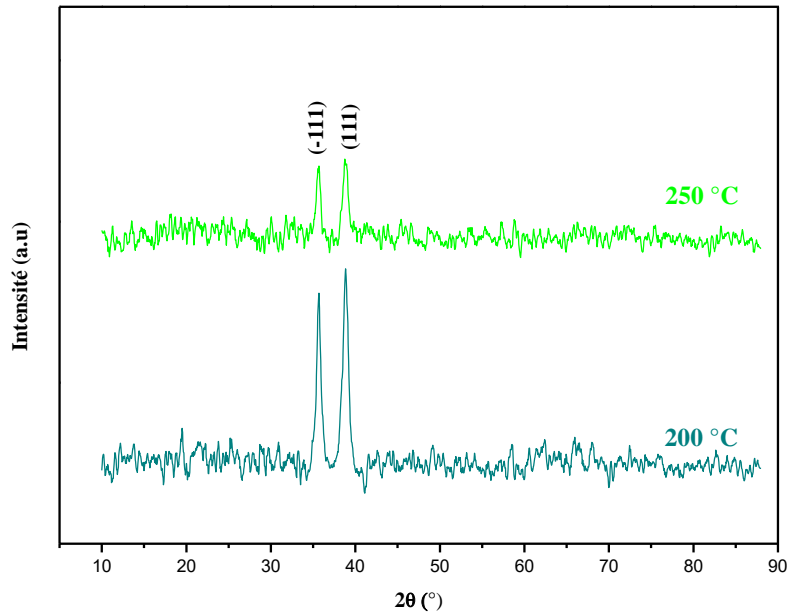


Figure IV.7 Spectres de diffraction rayons X des échantillons soumis à différentes températures de séchage.

Selon les spectres DRX, la phase dominante dans ces dépôts se présente comme étant le CuO.

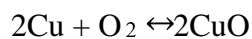
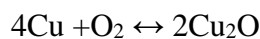
Deux pics intenses correspondant au CuO sont observés à $2\theta = 35.6^\circ$ et $2\theta = 38.8^\circ$ attribués respectivement au plan (-111) et (111) (JCPDS 065-2309).

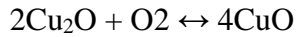
Tableau IV.1 représente les plans et taille des cristallites.

Température de séchage (°C)	Position (°)	Plan	Taille des cristallites (nm)
E1 200	35.63	(-111)	15.5
	38.81	(111)	15.9
E2 250	35.68	(-111)	13
	38.88	(111)	11.6

On remarque que la taille des cristallites évolue dans les deux plans en fonction de la température de séchage. Avec les données obtenues dans le **Tableau IV.1**.

Le cuivre et l'oxyde cuivreux Cu_2O résultant s'oxydent à leur tour en CuO conformément aux relations suivantes :





L'explication de la diminution de la taille des cristallites se trouve durant l'étape de la décomposition du sol en produits solides. En effet lorsque la température de séchage est trop élevée, la décomposition du solvant et des résidus organiques se fait trop rapidement. Il en résulte la génération aléatoire de plusieurs cristallites qui rendent l'effet de coalescence du traitement thermique post-séchage moins efficace, se traduisant par des tailles de cristallite beaucoup plus réduites [64].

IV.2.3. Microscope électronique à balayage

La Figure IV. 9. Montre une coupe d'un dépôt d'oxyde de cuivre

L'étude de la morphologie de nos dépôts et de l'analyse EDX ont été effectuées par un microscope électronique à balayage.

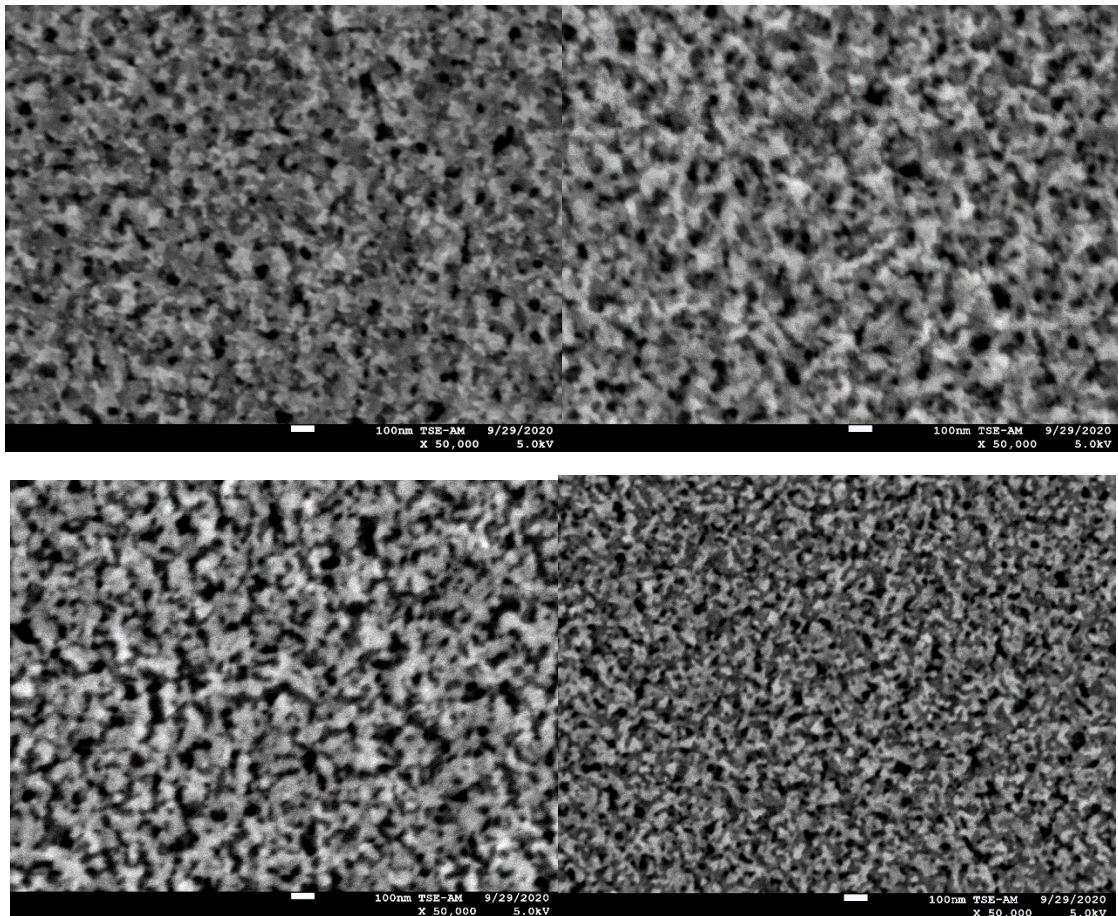


Figure IV.8. Images MEB Montre une coupe d'un dépôt d'oxyde de cuivre

D'après les images MEB, nous remarquons un dépôt uniforme pour les deux cas sans un effet remarquable de la température. A fort grossissement il apparait que la structure semble poreuse avec une morphologie régulière des grains. Les spectres EDX montrent coexistence des deux composés CuO et Cu₂O, qui reste à identifier la stœchiométrie. Cette partie est explorée par le biais des calculs DFT.

Nous avons remarqué que l'effet de la T° du séchage et la T° du recuit n'a pas d'effet pour les cas étudiés. Tenant compte de ce résultat, nous avons effectué une seule analyse EDX sur un échantillon et les autres échantillons sont considérés similaires.

Afin de détecter des éléments présents dans le matériau CuO on a réalisé l'analyse EDX (analyses des énergies dispersives par rayons X) représentée sur la figure VI.2, qui indique la présence de cuivre [Cu], de l'oxygène [O] et le Azote [N] et Carbone [C]. Nous avons constaté qu'il est fort probable que le composé CuO est présent dans la structure est nécessite un calcul DFT pour avoir une confirmation. Ainsi la formation de CuO a été confirmée à partir de l'EDX.

L'analyse par EDX révèle une stœchiométrie de rapport presque 1/1 voir le **Figure IV.10** et le **Tableau IV.2**.

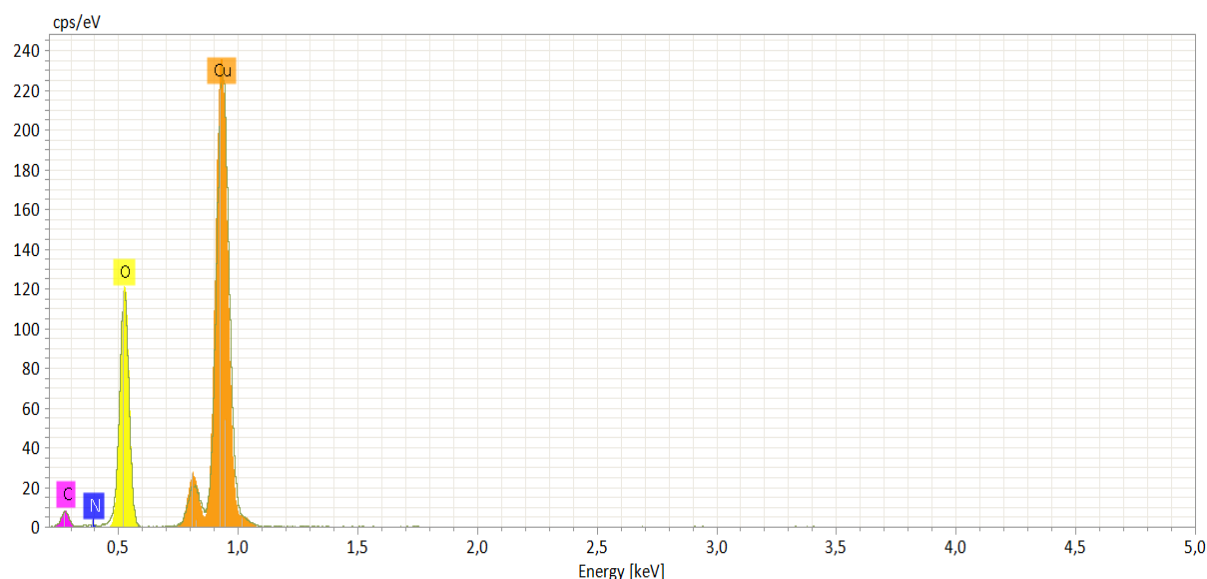


Figure IV.9 Les éléments représentés existant dans CuO

Elément	A	Raie	Net	Mass.norm. [%]	Atom. [%]	Erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
Cuivre	29	L-Serie	411012	80,81	50,90	8,61	10,65
Oxygène	8	K-Serie	145098	17,87	44,71	2,00	11,19

Carbone	6	K-Serie	7884	1,26	4,20	0,21	16,49
Azote	7	K-Serie	347	0,06	0,19	0,05	70,02
Totale				100	100		

Tableau IV.2 EDX de CuO.

En remarque la présence des éléments Cu (50.90%), O (44.71%), C (4.20%), N (0.19%) donc EDX révèle une stœchiométrie de rapport (1/1) ce qui montre d'une manière très probable l'obtention de CuO et la présence des impuretés résiduelle tel que l'azote en petite proportion provenant des composants initiaux du Cu₂O. Les éléments C et N, présents dans la poudre avec un faible pourcentage atomique, sont des éléments qui entrent dans la synthèse, ces éléments s'évaporent partiellement avec le traitement thermique.

IV.3 Simulation numérique par le code VASP ("Vienna Ab initio Simulation Package")

• Calcul de la structure atomique de CuO

En raison de sa structure monoclinique complexe du composé CuO (Fig VI.10), l'unité de maille et les vecteurs de réseau et les coordonnées atomiques ont été optimisés simultanément selon une série de volumes fixes dont les énergies totales ont été calculées pour chaque volume fixe. Les paramètres structuraux optimisés correspondant à l'énergie la plus basse sont énumérés dans le Tableau VI.3, ainsi que les valeurs expérimentales et les pourcentages de différences entre eux. À partir du tableau VI.3, nous pouvons voir que les accords entre les valeurs expérimentales et nos valeurs calculées sont excellents, démontrant que les potentiels PAW et la méthode GGA en utilisant que nous avons adoptée conviennent pour le calcul de la structure électronique du CuO.

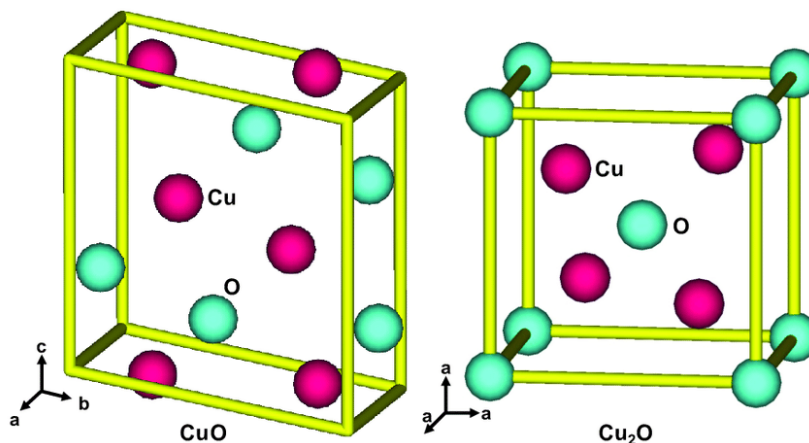


Figure IV.10 Structure cristalline monoclinique de CuO et cubique de Cu₂O

Tableau VI.3. Paramètres structuraux calculés pour l'unité de maille de CuO et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux. β est l'angle entre les vecteurs de réseau a et c de la structure monoclinique et u est le paramètre décrivant les positions relatives des atomes O le long du vecteur de réseau b .

	Nos calculs	Expérimentale	Différence
Paramètre de mail	(Å°)	(Å°)	(%)
<i>A</i>	4.5904	4.6530	6.26
<i>B</i>	3.4314	3.4100	2.14
<i>C</i>	5.1892	5.1080	8.12
β	99.532°	99.483°	4.9
<i>U</i>	-0.584	-0.581	0.3

Tableau IV.3. Paramètres structuraux calculés pour l'unité de maille de CuO et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux.

La densité d'états (*Density of States, DOS*) de CuO optimisé est obtenue à partir de des calculs basés sur les méthodes GGA est présentée sur la Figures VI.11. La densité « DOS » est présente un caractère métallique en ce que les états de densités de spin sont traversés par le niveau de Fermi. Ceci est en contradiction avec de nombreuses expériences, où CuO s'avère être un matériau semi-conducteur. Il est important d'utilise l'approche GGA+U conduit pour éliminer cet artéfact qui montre des état de densité traversant la surface de Fermi et ainsi obtenir l'écart d'énergie d'environ 1,0 eV.

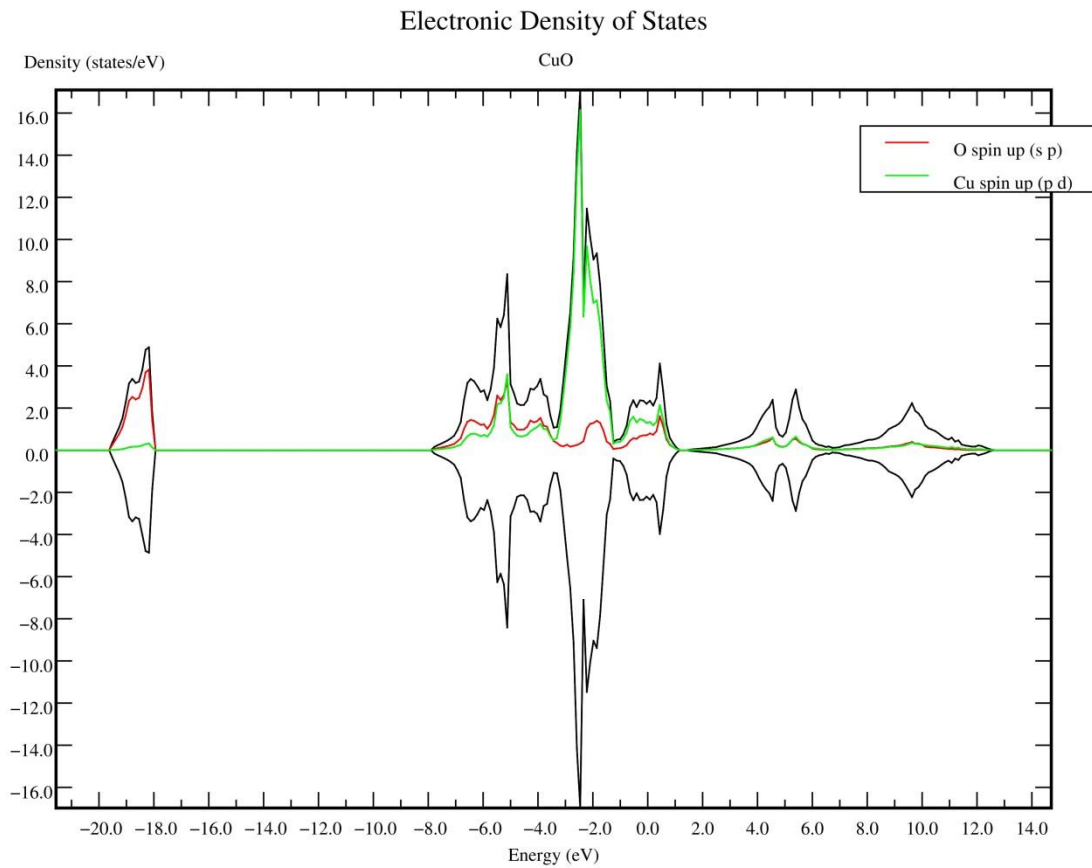


Figure IV.11. Densité des états calculée à l'aide de la méthode GGA pour CuO.

Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. La majorité est tracée à la hausse ; la minorité est tracée à la baisse. Le remplissage symétrique des électrons majoritaires et minoritaires indique un état fondamental antiferromagnétique. Les densités d'états pour chaque élément sont indiquées en couleurs différentes respectivement en rouge et vert pour les orbitales des atomes d'oxygène (*s* et *p*) et pour les atomes de Cu (*p* et *d*).

Calcul de la structure atomique de Cu₂O

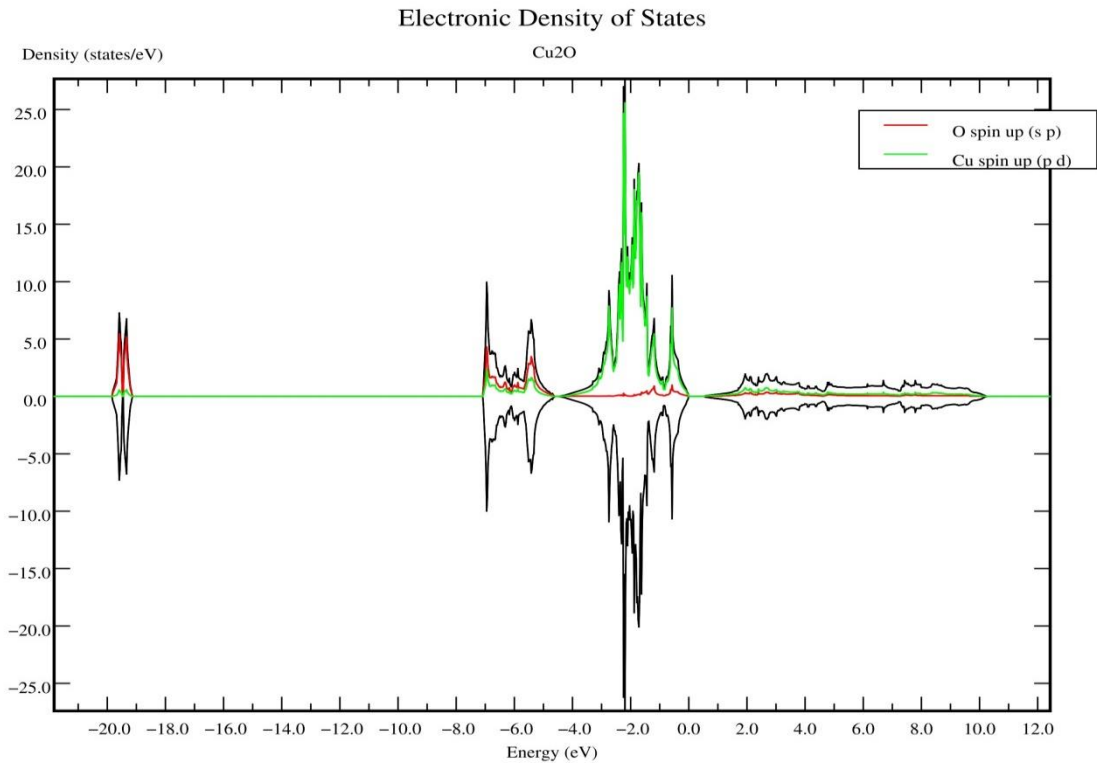


Figure IV.12. Densité des états calculée à l'aide de la méthode GGA pour CuO.

Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. La majorité est tracée à la hausse ; la minorité est tracée à la baisse. Le remplissage symétrique des électrons majoritaires et minoritaires indique un état fondamental antiferromagnétique. Les densités d'états pour chaque élément sont indiquées en couleurs différentes respectivement en rouge et vert pour les orbitales des atomes d'oxygène (*s* et *p*) et pour les atomes de Cu (*p* et *d*).

Dans cette mémoire, nous avons réalisé l'étude par DFT sur deux oxydes cuivriques à savoir le CuO et Cu₂O qui sont fortement corrélés. La méthode DFT-GGA implémentée avec les potentiels PAW a été utilisée dans nos calculs. Les paramètres structuraux optimisés obtenus concordent très bien avec les valeurs expérimentales, suggérant la validité de la méthode FT-GGA et les potentiels PAW que nous avons utilisés. En utilisant les paramètres structuraux optimisés, nous avons étudié les propriétés électroniques des deux structures CuO et Cu₂O. Il est important de noter que la valeur du Gap n'est pas correcte pour le cas du CuO due à la non correction due à l'effet de la corrélation électronique généralement corrigée par une méthode plus appropriée telle que GGA+U pour le cas du composé Cu₂O la valeur du Gap est acceptable qui est de 1.7 eV comparable à la valeur expérimentale de l'ordre de 2.3 eV.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'étude mener dans le cadre d'un projet de fin d'étude consiste en deux partie complémentaires, expérimentale et théorique et porte sur le dépôt en couche mince d'un compose utilisé dans les cellules photovoltaïques. Cette étude a pour but de caractériser des jonctions CuO/Si et CuO/verre. La partie théorique, basé sur la DFT est utilisé afin d'apporter un support de caractérisation par calculs fondamentale du composé susceptible de se former sur les deux substrats. Dans cette étude les couches minces d'oxyde de cuivre sont obtenues par la méthode spin-coating, dont le but d'optimiser les propriétés physiques de l'interface des des jonctions CuO/Si et CuO/verre. Nous avons été en mesure et grâce au recours à diverses techniques de caractérisation d'arriver à cet objectif en faisant varier le recuit et les températures de séchage des échantillons.

Les résultats obtenus démontrent qu'un séchage 250 °c et la température 550 °c est le plus transparent entend 80 % par rapport notre échantillon.

Le réflectance soyez plus quand le séchage 250 °c et la température de recuit 475 °c entend 33 %.

Par ailleurs, les couches obtenues sont caractérisées par une forte transmittance ouvrant la voie à une éventuelle utilisation en tant qu'émetteur dans une cellule solaire plutôt qu'absorbeur. Ce qui nous a conduit à effectuer quelques simulations numériques où l'oxyde de cuivre est utilisé en tant que tel. Il en ressort que le Cu₂O donne un meilleur résultat par rapport au CuO dans une hétérojonction CuO/Si.

Dans cette étude, nous avons réalisé l'étude par DFT sur deux oxydes cuivriques à savoir le CuO et Cu₂O qui sont fortement corrélé. La méthode DFT-GGA implémentée avec les potentiels PAW a été utilisée dans nos calculs. Les paramètres structurels optimisés obtenus concordent très bien avec les valeurs expérimentales, suggérant les validités de la méthode FT-GGA toute et les potentiels PAW que nous avons utilisés. En utilisant les paramètres structurels optimisés, nous avons étudié les propriétés électroniques des deux structures CuO et Cu₂O. Il est important de note que la valeur du Gap n'est pas correct pour le cas du CuO due à la non correction due à l'effet de la corrélation électronique généralement corrige par une méthode plus approprié tel que GGA+U pour le cas du compose Cu₂O la valeur du Gap est acceptable qui est de 1.7 eV comparable à la valeur expérimentale de l'ordre de 2.3 eV. La partie simulation reste importante sur l'aspect fondamental pour nous éclairé sur le choix du type d'oxyde et les propriétés électroniques et structurales des deux

oxydes. Cette technique peut nous donner axer à de nouvelles voies pour plus d'investigations que ce soit au sujet des contacts métalliques, ou d'autres conceptions impliquant l'oxyde de cuivre avec d'autres matériaux.

Référence

- [1] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin-films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 236 (1993) 27–31.
- [2] H.L. Chen, Y.M. Lu, W.S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138–142.
- [3] T.K.S. Wong, S. Zhuk, S.M.Panah, *Materials*, doi: 10.3390/ma9040271, (2016).
- [4] Papadimitriou, L.; Dimitriadis, C. A.; Dozsa, L. *Solid-State Electron.* 1988, 31, 1477.
- [5] Mémoire magistère « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborés par spray ultrasonique ».
- [6] M. Dahrul, H. Alatas, Irzaman, Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite, *Procedia Environmental Sciences* 33 (2016) 661–667
- [7] . Bacha, La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation Sol-Gel, en utilisant le précurseur CuCl₂, et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine (2015).
- [8] M. Lamri Zeggar, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, Thèse de doctorat, Université de Frères Mentouri-Constantine (2016).
- [9] Y. Wang, Controllable growth, microstructure and electronic structure of copper oxide thin films, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2015).
- [10] S. Mehadjebi, La synthèse des nanopoudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2015).
- [11] K. Lagha-Menouer, Étude et réalisation d'une cellule solaire multi couches du type Si- SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi- Ouzou (2011).
- [12] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [13] A. Belaoura, Étude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2016).
- [14] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO), Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [15] E. Barrera-Calva, J.Méndez-Vivar, M. Ortega-López, L. Huerta-Arcos, J. Morales-Corona, R. Olayo-González, Silica-copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping Sol-Gel, *Research Letters in Materials Science* (2008) ID 190920 (5pp).

- [16] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 351–358.
- [17] H. Yamauchi, M. Karppinen, Application of high-pressure techniques: stabilization and oxidation-state control of novel superconductive and related multi-layered copper oxides, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) R33–R52.
- [18] J.B. Goodenough, Bond-length fluctuations in the copper oxide superconductors, *J.Phys: Condens. Matter* 15 (2003) R257–R326.
- [19] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 398–401.
- [20] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Use of low- temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells, *Thin Solid Films* 474 (2005)133-140.
- [21] L. Chen, S. Shet, H. Tang, H. Wang, T. Deutsch, Y. Yan, J. Turner, M. Al-Jassim, Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical applications, *J. Mater. Chem*, 20 (2010) 6962–6967.
- [22] D. Poinot, Étude de couches minces de CuO pour électrode positive a forte capacité surfacique: Application aux microbatteries au lithium, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1-France (2013).
- [23] Y. Caglar, D.D. Oral, M. Caglar, S. Ilican, M.A. Thomas, K. Wu, Z. Sun, J. Cui, Synthesis and characterization of $(\text{CuO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$ composite thin films with tunable optical and electrical properties, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6642–6647.
- [24] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang, Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion, *Solid State Sciences* 11 (2008) 129-138.
- [25] C. Hu, J. Nian, H. Teng, Electrodeposited p-type Cu₂O as photocatalyst for H₂ evolution from water reduction in the presence of WO₃, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1071–1076.
- [26] P. Samarasekara, N.T.R.N. Kumara, N.U.S. Yapa, Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor Devices, *J. Phys: Condens. Matter* 18 (2006) 2417–2420.
- [27] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmin, C. Ravidhas, Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity, *Ceramics International* 39 (2013) 7685–7691.
- [28] F.K. Mugwang, P.K. Karimi, W.K. Njoroge, O. Omayio, S.M. Waita, Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering for solar cell applications, *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2 (1) (2013) 15-24.
- [29] V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol 13, pp 250-259, (2013).

- [30] K.U. Isah, M. Bakeko, U. Ahmadu, U.E. Uno, M.I. Kimpa, J.A. Yabagi, *J. Appl. Phys.*, Vol 3, pp 61-66, (2013).
- [31] P. Goel, G. Duragasi, J.P. Singh, H.A.M. *J. Mater. Sci.*, Vol 48, pp 4876-4882, (2013).
- [32] K.S. Wanjala, W.K. Njoroge, N.E. Makori, J.M. Ngaruiya, *AJCMP*, Vol 6, pp 1-6, (2016).
- [33] H. Hashim, S.S. Shariffudin, P.S.M. Saad, H.A.M. Ridah, *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. R.* (2015).
- [34] M. Dahrul, H. Alatas, Irzaman, *Procedia Env. Sci.* 33, 661 – 667, (2016).
- [35] A. Eskandari, P. Sangapour, M.R. Vaezi, *Mater. Chem. Phys.* 105 12049 – 1209, (2014).
- [36] S.S. Roy, A.H. Bhuiyan, J. Podder, *Sensors & Transducers*, Vol. 191, Issue 8, pp. 21-27, (2015).
- [37] F.Z. Chafi, A. Hadri, C. Nassiri, B. Fares, L. Laanab, N. Hassanain, A. Mzerd, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1), 170-175, (2016).
- [38] K.R. Nemade, S.A. Waghuley, *Int. J. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 2, No. 1, (2014).
- [39] P.B. Ahirrao, S.R. Gosavi, D.R. Patil, M.S. Shinde, R.S. Patil, *Arch. Appl. Sci. Res.* 3 (2), 288-291, (2011).
- [40] D.S.C. Halin, I.A. Talib, A.R. Daud, M.A.A. Hamid, *Int. J. Photoenergy*, ID 352156, 6 pages, (2014).
- [41] D.S.C. Halin, K.R. Ahmad, K. Hussin, I.A. Talib, A.R. Daud, M.A.A. Hamid, A.V. Sandu, *Appl. Mech. Mater. Vols. 754-755*, pp 1141-1145, (2015).
- [42] B.D. Rezgui, Thèse de doctorat, Matériaux, Université de Lyon, (2010).
- [43] F.A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. Unalan, R. Turan, *Mater. Chem. Phys.*, 987-995 (2014).
- [44] D.S.C. Halin, I.A. Talib, A.R. Daud, M.A.A. Hamid, *Mater. Sci. Forum.*, Vols 819 pp 189-192 (2015).
- [45] J. Yu, G. Liu, A. Liu, Y. Meng, B. Shin, F. Shan, *J. Mater. Chem.*, DOI :10.1039/C5TC02384J, (2015).
- [46] D. S.C. Halin, I.A. Talib, M.A.A. Hamid, A.R. Daud, *J. Solid State Sci. Technol.*, Vol. 16, No 1, 232-237, (2008).
- [47] P. Samarasekara, N.G.K.V.M. Premasiri, *Research & Reviews: Journal of Physics*, (2016).
- [48] L. Armelao, D. Barreca, M. Bertapelle, G. Bottaro, C.Sada, E.Tondello, *Thin Solid Films* 442, 48-52 (2008).
- [49] J. Herion, E.A Niekish, G. Scharl, *Sol. Energy. Mater.*, Vols 4 pp 101-112 (1980).
- [50] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.*, (2006).
- [51] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, *Appl. Phys. Exp.*, (2015).
- [52] E. Gao, X.J. Lieu, J.S. Zhang, M.Z. Song, N. Li, *J. Appl. Phys.*, (2012).

- [53] S. Masuday-Panah, G.K. Dalapati, K. Radhakrishnan, A. Kumar, H.R. Tan, E.N Kumar C. Vijila, C.C. Tan, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, Vol. 140, pp 266-274, (2015).
- [54] Engel T, Hehre WJ, Reid P., Quantum Chemistry & Spectroscopy, 2005
- [55] Lewars EG. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Springer Science & Business Media; 2007.
- [56] Catlow R. Computational Materials Science. IOS Press; 2003.
- [57] Koch W, Holthausen MC. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley; 2015.
- [58] William C Topp and John J Hopfield. Chemically motivated pseudopotential for sodium. Physical Review B, 7(4) :1295, 1973.
- [59] Th Starkloff and JD Joannopoulos. Local pseudopotential theory for transition metals. Physical Review B, 16(12) :5212, 1977.
- [60] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical Review B, 41(11) :7892, 1990.
- [61] Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. Physical Review B, 59(3) :1758, 1999.
- [62] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set. Physical review B, 54(16) :11169, 1996.
- [63] Germain Salvato Vallverdu. Travaux pratiques - Structure électronique de l'état solide.
https://gvallverdu.gitbooks.io/tp-etat-solide/content/base_kpts/.
- [64] Q. Ji, Y. Wang, X. Gao, H. Gao, Y. Zhai, Acta. Phys. Pol. A, Vol. 129, pp. 1191–1196, (2016).