

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Génie chimique

Présenté par
ABDOUNE Cylia
BENAMARA Meriem

Thème

Dépôt potentiostatique de films fins d'oxyde de cuivre (Cu_2O) et étude de leurs propriétés photo-électrochimiques

Soutenu le : 10/09/2020

Devant le jury composé de :

Mr Moufok AZZOUG	Maitre de conférences à l'Université de Béjaïa	Président
Mr Ahcene SOUALAH	Professeur à l'Université de Béjaïa	Examineur
M ^{me} Kahina AOUDIA	Maitre de conférences à l'Université de Béjaïa	Encadreur
M ^{me} Naima BRINIS	Maitre de conférences à l'Université de Béjaïa	Co-Encadreur

Promotion 2019/2020.

Remerciements

Tous d'abord je remercie le grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance, nos sincères remerciements et notre gratitude à notre promotrice, Madame AOUDIA Kahina, Maitre de conférence à l'Université de Béjaia, pour sa disponibilité, sa patience et surtout de nous avoir orientées le long de la réalisation de ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent également aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions également tous nos professeurs qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de notre formation le long de notre cursus à l'université de Bejaia.

Enfin, un grand merci à nos chers parents qui ont cru en nous, qui nous ont toujours soutenus et encouragés dans les moments de désespoir.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à:

Mes très chers parents pour leur aide et leur soutien

continu, Les deux êtres qui illuminent ma vie

à ma chère maman pour sa patience, son

*dévouement et sa gentillesse, à vous deux aucune dédicace ne saurait exprimer ma
profonde gratitude et ma vive reconnaissance, et aucune dédicace ne pourra
compenser les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être et mon bonheur.*

.Mes très chers frères : Yasten, Anas

Ma chère sœur : Katia

Toute ma famille : ABDOUNE.

A toutes mes cousines : Siham, Kahina et Soulaf

A tous mes amis : Abdelhak, Cylia, Sana, Wissam et Dounia

A toute la promotion de Master 2 génie chimique.

Sans oublier ma binôme : Meriem et sa famille «BENAMARA».

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et ma Formation.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à:

Mes très chers parents pour leur aide et leur soutien

continu, Les deux êtres qui illuminent ma vie

à ma chère maman pour sa patience, son

dévouement et sa gentillesse, à vous deux aucune dédicace ne saurait exprimer ma profonde

gratitude et ma vive reconnaissance, et aucune dédicace ne pourra

compenser les sacrifices que vous avez consentis pour mon bien être et mon bonheur.

.Mes très chers frères : Abd-Raouf et Lyes

Toute ma famille :BENAMARA.

A mes chères cousines : Assia, Louiza, Lamia et Souad.

A toutes mes amies :Wafa et Samra

A toute la promotion de Master 2 génie chimique.

Sans oublier ma binôme : Cylia et sa famille «ABDOUNE».

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et ma Formation.

Liste des abréviations et symboles

A : ampère.	I ₀ : intensité de courant initiale.
AFM : Microscope à force atomique.	J : joule.
an : année.	kWh : kilowatt-heure
C : Colomb.	K : kelvin.
°C : Celsius.	Km : kilomètre.
CE : contre électrode	MEB : microscopie électronique à balayage.
cm : centimètre.	Mol : molaire.
Cu ₂ S : Sulfure de cuivre.	m : mètre.
CdTe : tellure de cadmium.	nm : nanomètre.
CdS : sulfures de cadmium.	pH : potentiel à hydrogène.
CuInSe ₂ : diséléniure de cuivre et d'indium.	PV : photovoltaïque.
DRX : diffraction des rayons X.	Pt : platine.
E : potentiel.	P/N : jonction p-n.
E ^o : potentiel normal.	P/G : potentiostat/galvanostat.
E ₀ : champ électrique interne (E ₀).	R : la résistance.
E _{ad} : potentiel d'abondant.	Re : la résistance de l'électrolyte.
E _{cor} : potentiel de corrosion.	T : température.
E _i : potentiel intégré.	TiO ₂ : dioxyde de titane.
E _{pc} : potentiel de pic cathodique.	t : temps de synthèse.
Eq : équation.	UV : ultraviolet.
E _{imp} : potentiel imposé.	V : volte.
ENH : électrode normale à hydrogène.	v : vitesse.
ER : électrode de référence.	V _b : vitesse de balayage.
ET : électrode de travail.	V _{bp} : potentiel de la bande plate.
ESS : électrode saturé en sulfate potassium.	W : watt.
EVA : acétate d'éthylène vinil.	Z _b : impédance électrochimique
eV : électronvolt.	ZnO : oxyde de zinc.
FTO : oxyde d'étain dopé au fluor.	
g : gramme.	
Ga : Galium.	
ITO: oxide d'indium-étain.	
I : intensité de courant.	

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique.

Figure I.1: Les inventeurs de la première cellule solaire "réelle": Chapin, Fuller et Pearson. La figure à droite montre le premier module solaire au monde (mini module de 8 cellules solaires). 5

Figure I.2: Les nouvelles installations mondiales d'énergie éolienne et solaire en gigawatts...7

Figure I.3: Photovoltaïque cumulée totale installée par pays (10 premiers) en 2018 et 2023.. 8

Figure I.4: Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie. 9

Figure I.5: Phases du programme algérien des énergies renouvelables..... 9

Figure I.6: Potentiel solaire du territoire algérien 9

Figure I.7: Position des niveaux de Fermi (EF) et distribution des porteurs majoritaires des deux semi-conducteurs p (gauche) et n (droite). 12

Figure I.8: Diffusion des trous et des électrons lors du contact des deux semi-conducteurs (a). Formation de la zone de charge d'espace (b)..... 13

Figure I.9: Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi.. 13

Figure I.10: Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène(O), de cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu₂O)..... 18

Figure I.11: Schéma d'une cellule électrolytique. 21

Chapitre II : Techniques d'étude et de caractérisation.

Figure II.1: Schéma des régimes surtension et sous-tension.....31

Figure II.2: Cellule électrochimique à double paroi..... 31

Figure II.3: Modèle de la double couche électrique de Helmholtz (a). Modèle de Gouy-Chapman de diffusion ionique de la double couche (b). Modèle de Stern de la double couche (c) 32

Figure II.4: L'interface métal/électrolyte d'après de modèle de Boris Devanathan et Muller (d). 33

Figure II.5: Les différents types de transport de matière dans l'électrolyte.....34

Figure II.6: Mécanisme de formation des couches minces de Cu₂O obtenues par voie électrochimique. 36

Figure II.7: Allure typique d'un voltamogramme cyclique lors de la formation de Cu₂O..... 37

Figure II.8: Courbe chronoampérométrique typique de Cu₂O. 38

Figure II.9: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $M(E_0, I_0)$	39
Figure II.10: Exemple d'un diagramme de Nyquist.....	40
Figure II.11: Exemple de diagrammes de Bode.	41
Figure II.12: Modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte (La résistance d'électrolyte n'étant pas représentée).....	41
Figure II.13: Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu ₂ O et n-Cu ₂ O obtenus par électrodéposition.	42
Figure II.14: Principe du système de mesure de photo-courant.	43
Figure II.15: Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Avant contact (a) et (d), Après contact (b) et (e), Sous éclairage (c) et (f).....	44
Figure II.16: Schéma de la loi de Bragg.	45
Figure II.17: Diffractomètre des rayons X.	45
Figure II.18: Représentation schématique de la diffusion des photons.	47
Figure II.19: Microscope électronique à balayage.....	48
Figure II.20: Image photographique et principe d'un microscope à force atomique (AFM).	49
Figure II.21: Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.	50
Figure II.22: Transitions principales au sein d'un semi- conducteur	51

Chapitre III :Synthèse bibliographique et position du problème.

Figure III.1 : Structure schématique des dispositifs à hétérojonctions Au /p-Cu ₂ O:Na/ n-ZnO / FTO.....	67
--	-----------

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique.

Tableau I. 1: Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie.....	10
Tableau I. 2: Cellules solaires de 1ère génération	10
Tableau I. 3: Exemples de cellules solaires de 2ème génération.....	11
Tableau I. 4: Exemples de cellules solaires de 3ème génération.....	11
Tableau I. 5: Rendement des hétérojonctions et homo-jonctions à base de Cu_2O élaborées par voie électrochimique	16
Tableau I. 6: Données cristallographiques de Cu_2O à température ambiante	18
Tableau I. 7: Propriétés physiques de Cu_2O	19

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I :

Revue bibliographique

Introduction	4
I.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques	5
I.1.1. Définition et historique	5
I.1.2. Développement du photovoltaïque dans le monde	6
I.1.2.1. Installations d'énergie solaire par pays et par région du monde	7
I.1.3. Développement du photovoltaïque en Algérie.....	8
I.1.4. Générations de cellules photovoltaïques.....	10
I.1.4.1. 1ère Génération	10
I.1.4.2. 2ème Génération	10
I.1.4.3. 3ème Génération	11
I.1.5. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	11
I.1.6. Avantages et inconvénients du photovoltaïque.....	14
I.2 Généralités sur l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	15
I.2.1. Définition et historique	15
I.2.2. Propriétés de l'oxyde de cuivre.....	17
I.2.2.1. Propriétés structurales	17
I.2.2.2. Propriétés physiques	18
I.2.2.3. Propriétés optiques et photo-activé	19
I.2.2.4. Propriétés électriques et type de conduction.....	20
I.3. Généralités sur l'électrodéposition	20
I.3.1. Définition	20
I.3.2. La méthode de déposition électrochimique	21
I.3.3. L'électrodéposition des oxydes.....	23
I.3.4. Les paramètres qui influencent sur le dépôt électrolytique.....	23
I.3.4.1. La température	23
I.3.4.2. Agitation de l'électrolyte	24
I.3.4.3. PH du bain.....	24

I.3.4.4. La densité de courant	24
I.3.5. Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition.....	24
Références bibliographiques	25

Chapitre II :

Techniques d'étude et de caractérisation.

Introduction.....	29
II.1 Généralité sur les réactions électrochimiques en solution aqueuse.....	29
II.1.1 Réaction d'oxydoréduction.....	29
II.1.2 Cellule électrochimique	31
II.1.3 Description de l'interface solide/liquide.....	32
II.1.4 Mécanisme de transports de matière dans l'électrolyte	33
II.1.5 Dépôt d'oxyde de métaux - les couches minces.....	34
II.1.5.1 Nucléation et croissance des couches minces de Cu ₂ O	35
II.2 Techniques d'élaboration électrochimique des dépôts	36
II.2.1 Voltampérométrie	36
II.2.2 Chronoampérométrie	38
II.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique :.....	38
II.3 Techniques de caractérisations	41
II.3.1 Caractérisations électrochimiques	41
II.3.1.1 Les mesures de Mott-Schottky	41
II.3.1.2 Mesures de photo-courant	42
II.3.2 Caractérisations structurales	44
II.3.2.1 Diffraction des rayons X	44
II.3.2.2 Spectroscopie Raman	46
II.3.3 Caractérisations morphologiques	47
II.3.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	47
II.3.3.2 Microscope à force atomique (AFM)	48
II.3.4 Caractérisations optiques.....	49
II.3.4.1 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR :.....	49
Références bibliographiques	52

Chapitre III :Synthèse bibliographique et position du problème.

Synthèse bibliographique et position du problème.....54

Conclusion.....67

Références bibliographiques.....69

Conclusion générale.....72

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les besoins en énergie sont de plus en plus croissants dans un monde industrialisé qui ne cesse de réaliser des progrès technologiques énergivores face à une population mondiale qui a dépassé depuis 2012 le seuil de 7 milliards d'individus contre 2,5 milliards d'individus en 1950. D'après les dernières prévisions, il y aurait 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 notamment celles d'origine fossile telle que le pétrole, le gaz et le charbon qui constituent la source principale de la production d'énergie, notamment l'énergie électrique [2]. Néanmoins, les réserves fossiles sont limitées et vont s'épuiser en quelques dizaines 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 halogènes qui sont à l'origine d'un inquiétant réchauffement climatique [3].

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 hydraulique et l'énergie nucléaire sont exploitées depuis de nombreuses années dans la production de l'électricité. D'autres énergies renouvelables ont également attiré l'attention des chercheurs ces dernières décennies telles que l'énergie solaire qui, malgré sa faible contribution dans la production mondiale d'électricité (0,5% en 2012), a enregistré le plus fort taux de croissance annuel moyen sur la période 2002-2012 (50,6%). L'énergie photovoltaïque, qui consiste en la conversion de l'énergie lumineuse en une énergie électrique, a donc connu un développement notable avec l'apparition de différentes générations de cellules [3].

Les principales technologies photovoltaïques sur le marché sont aujourd'hui basées sur le silicium cristallin (1^{ère} génération: silicium monocristallin, multicristallin et ruban), les couches minces (2^{ème} génération: tellurure de cadmium (CdTe), silicium amorphe (a-Si)...etc). À partir de 2009, les technologies de silicium cristallin (c-Si) représentaient 84% du marché photovoltaïque et les films minces occupaient les 16% restants du marché [4]. De nouvelles technologies à base de matériaux organiques ont été développées. Les matériaux organiques semi-conducteurs présentent en effet des facilités de fabrication et de mise en œuvre qui permettraient de diminuer fortement les coûts de production et d'obtenir également des cellules de grande surface et légères [5].

Vers la fin des années 90, le groupe Hosono (Tokyo Institute of Technology) a fabriqué une hétérojonction à base de matériaux inorganiques, précisément à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs [6–7]. Ces matériaux révèlent un nouveau domaine de recherche dans le domaine des matériaux innovants. Dans ce cadre, l'oxyde de cuivre (Cu_2O) est le premier oxyde métallique semi-conducteur de type-p découvert, il a été choisi par la communauté scientifique en tant que matériau à faible coût pour les utilisations dans les cellules solaires. Récemment, le Cu_2O a été classé parmi les semi-conducteurs inorganiques ayant un potentiel de production annuelle d'électricité supérieur à la demande mondiale et un coût d'extraction inférieur à celui du silicium cristallin.

Le Cu_2O est naturellement un semi-conducteur de type-p en raison des lacunes du cuivre créées durant le processus de déposition dans le réseau cristallin. Il présente des caractéristiques uniques telles que la non-toxicité, l'abondance sur terre, une longueur de diffusion des porteurs minoritaires assez élevée, un coefficient d'absorption élevé dans le visible et une efficacité de conversion photovoltaïque théorique d'environ 20 % [8].

L'objectif de notre étude porte sur l'utilisation des oxydes métalliques nanométriques sous forme de couches minces de type Cu_2O pour des applications aux cellules solaires préparées par électrodéposition, ces oxydes leur potentiel est très vaste, et ils présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques et remarquables à l'échelle macro, micro, et nanométrique.

Ce mémoire de master est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre aborde dans un premier temps le principe de fonctionnement physique d'une cellule solaire, ses paramètres importants et les différentes filières photovoltaïques existantes. Ensuite, on a présenté l'état de l'art sur les couches minces notamment les oxydes de cuivre et les différentes techniques d'élaboration en particulier la synthèse par la méthode électrochimique.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques d'investigations et de caractérisations (électrochimique, électrique, caractérisation structural DRX, MEB, caractérisation optique FTIR et spectrophotométrie UV-visible).

Le troisième chapitre, rapporte l'analyse des travaux bibliographiques les plus récents, publiés sur l'électrodéposition de couches minces de Cu_2O pour des applications dans des installations photovoltaïques.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats de travaux menés dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1]: S. Shafiee and E. Topal, « When will fossil fuel reserves be diminished? », *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp 181–189, 2009.
- [2]: S. Koussi Daoud, « Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [3]: S. Poignant, « Commission des affaires économiques sur l'énergie photovoltaïque », N°1846, 2009.
- [4]: A. Mekemeche, « Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes », thèse de doctorat en physique l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [5]: A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, and Y. Yano, « Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 18, 2851–2853, 1999.
- [6]: H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, « Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 4, pp 475–477, 2000.
- [7]: C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, « Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 6, pp 2072–2077, 2009.
- [8]: F. Oba, F. Ernst, Y. Yu, R. Liu, H. M. Kothari, J. Am and J. A. Switzer, « Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates », *Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 2, pp 253–270, 2005.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique**Introduction**

Le matériau absorbant de la lumière constitue l'élément clé du système capable de transformer l'énergie du soleil en énergie «utile» dans notre quotidien moderne. La Photosynthèse, réaction biochimique essentielle de la vie terrestre, utilise l'énergie solaire pour réduire le dioxyde de carbone en composés organiques, des sucres essentiellement. Lors de l'interaction avec la lumière, le pigment de chlorophylle absorbe un photon et cède un électron qui est ensuite utilisé dans d'autres réactions. La Photochimie, la Photoélectrochimie, la Photocatalyse et le Photovoltaïque sont d'importants domaines de recherche qui étudient les interactions de la lumière avec divers systèmes dans le but d'activer des réactions chimiques et/ou de produire de l'électricité.

Parmi les différentes familles de matériaux absorbant de lumière, les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multivalence du cation métallique constituant. De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, chimiquement inertes et sans effets néfastes pour l'Environnement [1].

Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite ont été largement étudiés pendant de nombreuses années en raison de leur potentiel élevé pour différentes applications dans le domaine de l'optique, de l'électronique, de la piézo-électronique, de la détection UV...etc [2]. En particulier, l'oxyde de cuivre (Cu_2O) a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs en raison de sa non-toxicité et de son abondance sur terre. Ces avantages font des nano films de Cu_2O une structure idéale pour collecter des électrons et assurer leurs transfert dans les cellules solaires nanostructurées.

Les couches minces d'oxydes absorbant de lumière peuvent être préparées par différentes manières: dépôts par évaporation, pulvérisation cathodique, sérigraphie, méthode électrochimique...etc. La plupart de ces méthodologies restent complexes et/ou onéreuses à mettre en œuvre. L'électrodéposition est une méthode de déposition des métaux, des semi-conducteurs et des couches minces d'oxydes transparents en phase liquide. Par rapport aux autres techniques de dépôt, l'électrodéposition est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre, avec une possibilité de déposer de larges surfaces et elle ne nécessite ni vide ni température élevée. Ces dernières caractéristiques, font de l'électrodéposition l'une des

méthodes les plus sollicitées pour élaborer les différentes couches constituant la cellule solaire.

I.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques

I.1.1. Définition et historique

Une cellule photovoltaïque est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque [3]. Elle a été découverte par le physicien Français Edmonde Becquerel en 1839 [4]. Il a découvert l'effet photovoltaïque par l'apparition d'un potentiel électrique entre deux électrodes lorsqu'elles sont illuminées. Le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec ; photos, qui signifie lumière (photon) et dans ; Volta, nom du physicien Italien qui découvrit la pile électrique 1800 [5].

En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs, mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène est resté encore une découverte anecdotique [6]. En 1912 : Albert Einstein explique le phénomène photoélectrique et obtient le prix Nobel en 1921 [7], et ce n'est qu'en 1954 que trois chercheurs Américains, Chapin, Pearson et Fuller aux USA, mettent au point une cellule photovoltaïque en silicium à haut rendement de 6% [8].



Figure I.1: Les inventeurs de la première cellule solaire "réelle": Chapin, Fuller et Pearson. La figure à droite montre le premier module solaire au monde (mini module de 8 cellules solaires).

Le développement des programmes spatiaux a entraîné une demande de cellules solaires à base de semi-conducteurs tels que le silicium qui sont rapidement devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. La crise économique des années 1970, la flambée des prix du pétrole en 1973 et les accidents des installations nucléaires de Three Mile Island (USA 1979) et Tchernobyl

(URSS 1986), ont renforcé l'intérêt envers les énergies renouvelables [9]. En 1973, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware [7], en 1983, la première voiture alimentée par l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie, en 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001 [6].

La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules photovoltaïques. De 8 % en 1957, et 9 % en 1958, on atteint 10 % en 1959 pour arriver à 14 % en 1960 [10]. Les années soixante voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides en ce qui concerne les cellules à base de sulfures de cadmium (CdS) ; les cellules $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ et les cellules CdTe-CdS.

Entre 1973 et 1976, on a assisté à la fabrication de couches minces à base de CuInSe_2 et à base de silicium amorphe. Elles ont rapidement concurrencé les couches minces déjà existantes à base de CdTe et Cu_2S et l'ensemble de ces quatre filières ont franchi la barrière des 10 % de rendement vers 1980 [11].

Au début des années quatre-vingt dix, les trois couches minces restantes ont évolué ensemble jusqu'aux environ de 15 %, puis le CuInSe_2 a évolué par ajout de gallium en Cu (In,Ga) Se_2 pour devenir leader avec 18.8 % de rendement obtenu en décembre 1999 [12].

Cependant, les couches minces n'ont pas rattrapé le silicium cristallin en rendement record, car celui-ci a continué son évolution pour atteindre 24 % de rendement en 1994, et 24.7 % en 1999 [10].

Les recherches dans ce domaine continuent à se développer très rapidement avec de nouvelles technologies atteignant des rendements très élevés.

I.1.2. Développement du photovoltaïque dans le monde

Grâce à ses avantages intéressants, l'énergie photovoltaïque (PV) se développe considérablement dans le monde depuis une vingtaine d'années. Le parc solaire photovoltaïque croît en moyenne de 35 % par an depuis 1998 [13].

En raison de la baisse massive des prix ces dernières années, l'énergie solaire est désormais largement reconnue comme une source d'énergie compétitive et fiable. Au fil des années, l'énergie solaire a pris un retard considérable par rapport à l'énergie éolienne en termes de puissance installée annuelle et de capacité cumulée, mais elle est en train de combler rapidement le fossé des installations annuelles.

En 2019, l'énergie solaire dépasse l'énergie éolienne en termes de nouvelle capacité installée. La révolution solaire a véritablement commencé en 2008, lorsque les nouvelles installations sont passées de 2,5 GW (gigawatts) l'année précédente à 6,7 GW. En 2011, les nouvelles installations ont encore augmenté et ont terminé l'année à 30,1 GW (70,5 GW au total).

L'année 2012 a été une année plate pour le solaire avec une baisse de 0,1 GW. En 2013, alors que le secteur de l'énergie éolienne a connu une forte baisse de ses nouvelles capacités, le solaire a pour la première fois dépassé l'éolien en termes d'installations annuelles. L'éolien a repris la tête des nouvelles installations en 2014, 2015 mais en 2016, le solaire a ouvert un large écart avec 78 GW dans les nouvelles installations ou 23 GW devant l'éolien, suivi par 99 GW installés en 2017. En 2018, les nouvelles installations photovoltaïques étaient deux fois plus importantes que l'éolien (102,4 GW contre 51,3 GW). 2019 était une année de forte croissance du photovoltaïque [14].

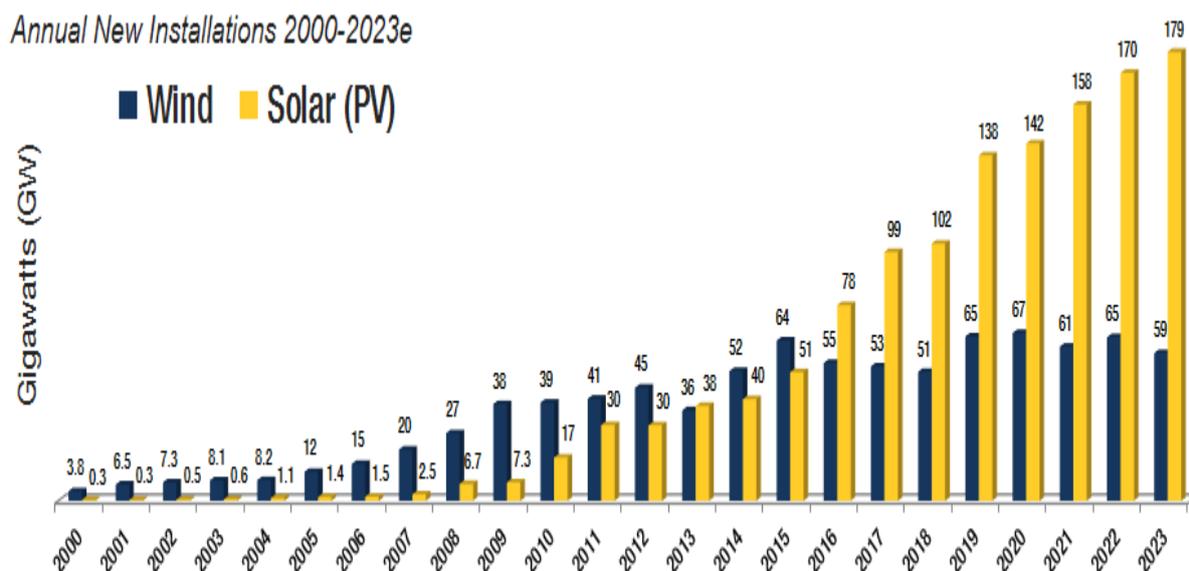


Figure I.2: Les nouvelles installations mondiales d'énergie éolienne et solaire en gigawatts.

I.1.2.1 Installations d'énergie solaire par pays et par région du monde

Le développement de grands marchés de l'énergie solaire en Asie (Chine, Inde et Japon) et aux États-Unis a démontré que le solaire n'est plus centré sur l'Europe. Loin de là. En 2016, l'Asie-Pacifique a dépassé l'Europe pour la première fois et est devenue la plus grande région solaire du monde avec 147 GW de capacité totale installée, soit une part de marché mondiale de 48 %. En 2018, la région Asie-Pacifique détenait 70 % de parts de marché des nouvelles installations. En 2015, l'Allemagne a cédé à la Chine sa position de premier pays en termes de capacité totale installée. En 2018, les Chinois ont installé 44,4 GW de nouveaux systèmes

photovoltaïques, contre un record de 52,8 GW l'année précédente. Fin 2018, le pays disposait d'une énorme capacité cumulée de 175 GW.

Au cours des dernières années, l'Inde est devenue un acteur dominant sur la scène mondiale du photovoltaïque. La capacité totale de l'Inde devrait passer de 27,3 GW en 2018 à 116 GW d'ici 2023, ce qui signifie que le pays installera près de 90 GW de 2019 à 2023, soit près de 18 GW par an en moyenne.

D'ici à 2023, de nouveaux marchés solaires importants devraient se développer au Brésil, en Égypte, au Mexique, au Pakistan, en Arabie saoudite, à Taïwan, aux Émirats arabes unis et en Ukraine. Aujourd'hui, ces pays ont une capacité installée relativement faible [14].

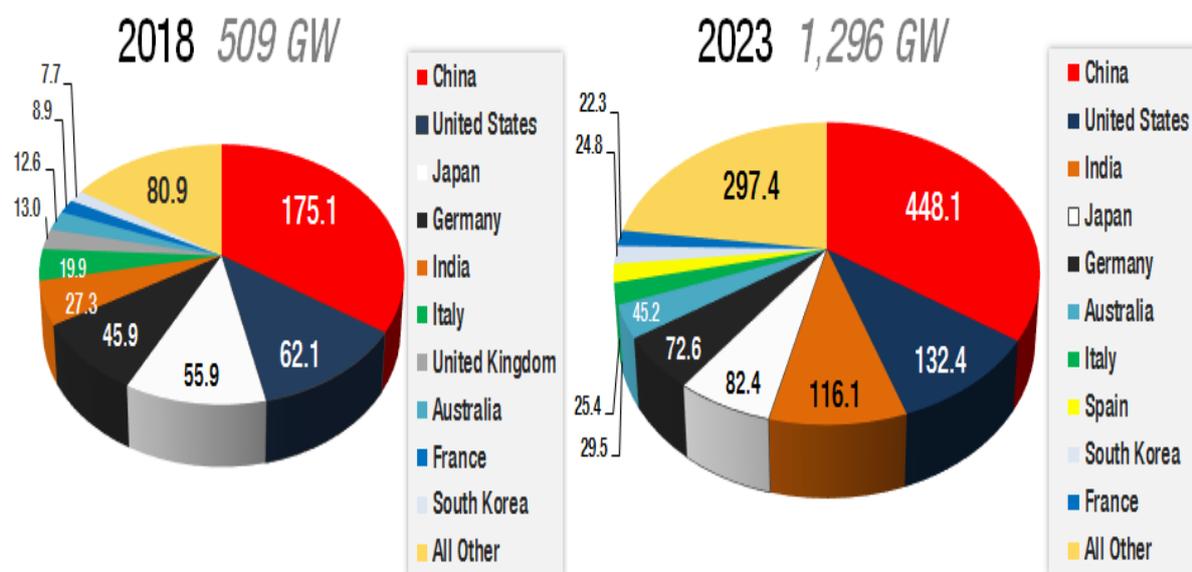


Figure I.3: Photovoltaïque cumulée totale installée par pays (10 premiers) en 2018 et 2023.

I.1.3. Développement du photovoltaïque en Algérie

L'Algérie s'engage avec une grande volonté sur la voie des énergies renouvelables afin d'apporter des solutions sérieuses et durables aux défis environnementaux et aux problématiques de préservation des ressources énergétiques d'origine fossile. Un programme très ambitieux est envisagé pour développer les énergies renouvelables durant la période 2015-2030, il consiste à installer une capacité totale de 70000 GW (Gigawatts), répartie suivant le diagramme de la Figure I.4 [13] :

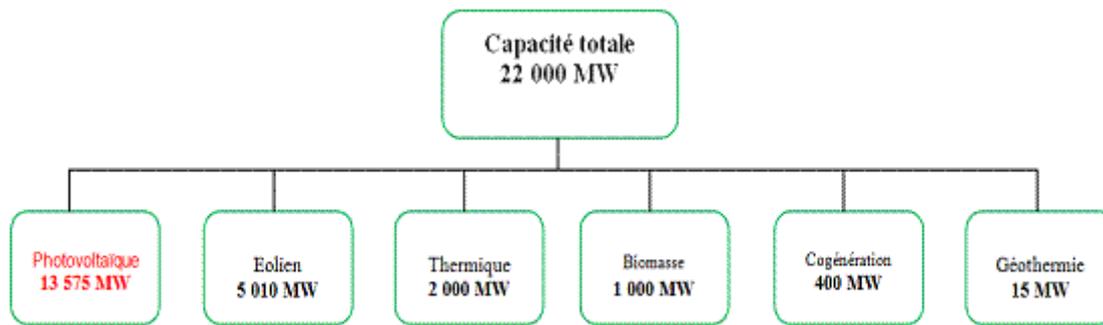


Figure I.4: Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie.

Le photovoltaïque représente 62 % du programme contre 23 % pour l'éolien et 9 % pour le thermique (Figure I.5) [13].

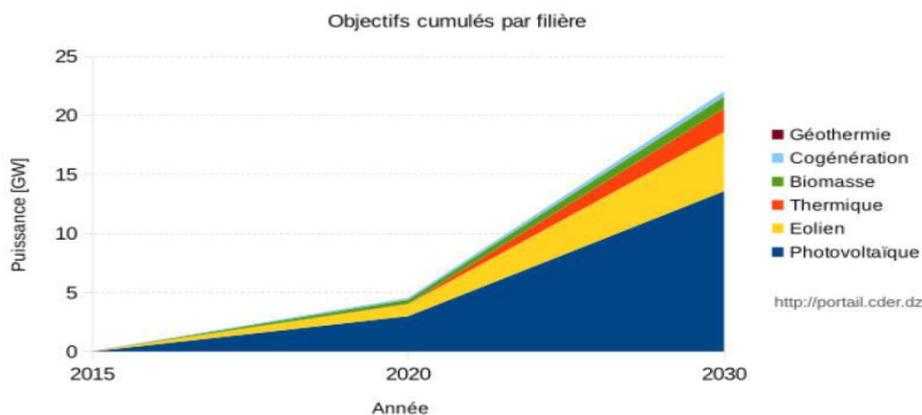


Figure I.5: Phases du programme algérien des énergies renouvelables [13].

Cette importance envers l'énergie photovoltaïque est due au potentiel solaire important à travers tout le territoire algérien (Figure I.6), principalement au sud, qui pousse les responsables algériens à penser à une stratégie énergétique qui repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire.

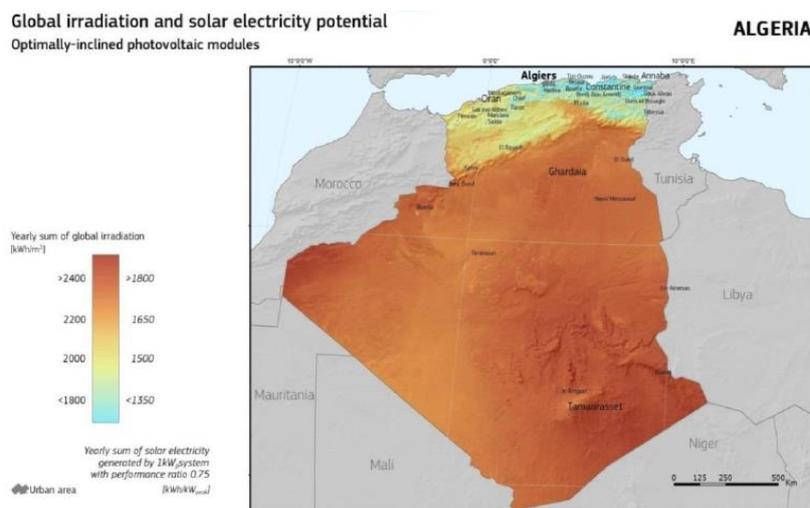


Figure I.6: Potentiel solaire du territoire algérien [13].

La radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie tirée de cette carte est résumée dans le tableau suivant (Tableau I.1). La valeur élevée de cette radiation (3000 kWh/m²/an) dans le Sahara justifie le choix de cette région pour les installations photovoltaïques.

Tableau I.1: Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie.

Région	Nord	Hauts-Plateaux	Sahara
Radiation solaire moyenne (kWh/m ² /an)	1800	2200	3000

I.1.4. Générations de cellules photovoltaïques

I.1.4.1. 1^{ère} Génération

Elle concerne les cellules solaires classiques du silicium massif (c-Si) de substrat à épaisseur supérieure à 100 µm. Pour ses deux types monocristallin et multicristallin, la technologie de cette génération est mature et bien maîtrisée. Elle présente une production mondiale d'environ 84 % du marché photovoltaïque (37% monocristallin, 2% ruban et 45% multicristallin) [13]. Son rendement se situe dans la fourchette 15-26 % (Tableau I.2).

Tableau I.2: Cellules solaires de 1^{ère} génération [15].

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Silicium monocristallin	180.43	26.3 ± 0.5	FhG-ISE (07/2016)
Silicium multicristallin	242.74	21.3 ± 0.4	FhG-ISE (11/2015)

FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energie systeme.

I.1.4.2. 2^{ème} Génération

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50 µm utilisant le silicium amorphe ou des matériaux comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) et le dioxyde de titane (TiO₂). Il est possible de réduire les coûts de production de ces types de cellules solaires par rapport à la première génération. De plus, elles sont flexibles et leur utilisation est plus variée. Cependant, Les étapes de production demandent plus d'énergie car on utilise des procédés sous vide et des traitements à haute température (Tableau I.3).

Tableau I.3: Exemples de cellules solaires de 2^{ème} génération [15].

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
GaAs	0.9927	28.8 ± 0.9	NREL (05/2012)
CIGS	0.9927	21.0 ± 0.6	FhG-ISE (04/2014)
CdTe	1.0623	21.0 ± 0.4	Newport (08/2014)
Silicium amorphe	1.001	10.2 ± 0.3	AIST (07/2014)

FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energie systeme.

NREL: National Renewable Energy Laboratory.

AIST: Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

I.1.4.3. 3^{ème} Génération

Actuellement, il y a beaucoup de recherche en cours dans le domaine du photovoltaïque pour des types de cellules qui peuvent dépasser le rendement de 20%, ce qu'on appelle les cellules solaires de 3^{ème} génération. Cette génération est basée sur la variété de nouveaux matériaux en dehors de silicium, y compris des nanotubes, les cellules à concentration, des fils de silicium, des encres solaires en utilisant des technologies de presse d'impression classiques, des colorants organiques et des polymères. À l'heure actuelle, la plupart des travaux sur les cellules solaires de 3^{ème} génération est réalisée en laboratoire, et en cours d'élaboration par les nouvelles entreprises car le coût de production reste élevé. Ces cellules ne sont pour la majorité qu'à l'état d'expérimentation (Tableau I.4) [15].

Tableau I.4: Exemples de cellules solaires de 3^{ème} génération [15].

Cellule solaire	Surface (cm ²)	Rendement (%)	Centre de test (date)
Colorante (Dye-sensitised)	1.005	11.9 ± 0.4	AIST (09/2012)
Organique	0.992	11.2 ± 0.3	AIST (10/2015)
InGaP/GaAs/InGaAs (multijonction)	1.047	37.9 ± 1.2	AIST (02/2013)
Perovskite/Si (monolithique)	0.990	23.6 ± 0.6	NREL (08/2016)
GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs (à concentration)	0.0520	46.0 ± 2.2	AIST (10/2014)

I.1.5. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est basée sur trois principes:

- L'absorption du maximum de l'énergie lumineuse (photons).

- La conversion, de cette énergie absorbée, en charges électriques libres.
- La collecte sans perte de ces charges dans un circuit électrique extérieur.

Par conséquent, une cellule solaire doit être composée d'un matériau absorbant ayant une bande interdite (gap) convenable dans la bande du spectre solaire (1-1.5 eV) afin de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique, donc de créer des charges électriques. Ces dernières doivent être séparées par un champ électrique permanent et indestructible, puis collectées au moyen d'une structure de collecte de faible résistance. Ces deux conditions sont réunies dans les jonctions à semi-conducteurs dont la plus simple est l'homojonction P-N. Considérons deux semi-conducteurs (SCs) comme montré sur la figure I.7 :

- **Un SC de type-p** : Un niveau accepteur au-dessus de la bande de valence (BV), et dont la densité des électrons libres dans la bande de conduction (BC) est beaucoup plus faible que celle des trous libres dans la bande de valence, c'est-à-dire que les trous sont les porteurs majoritaires.
- **Un SC de type-n** : Un niveau donneur au-dessous de la bande de conduction, et dont la densité des électrons libres dans la BC est plus élevée que celle des trous libres dans la BV, c'est-à-dire que les électrons sont les porteurs majoritaires [16].

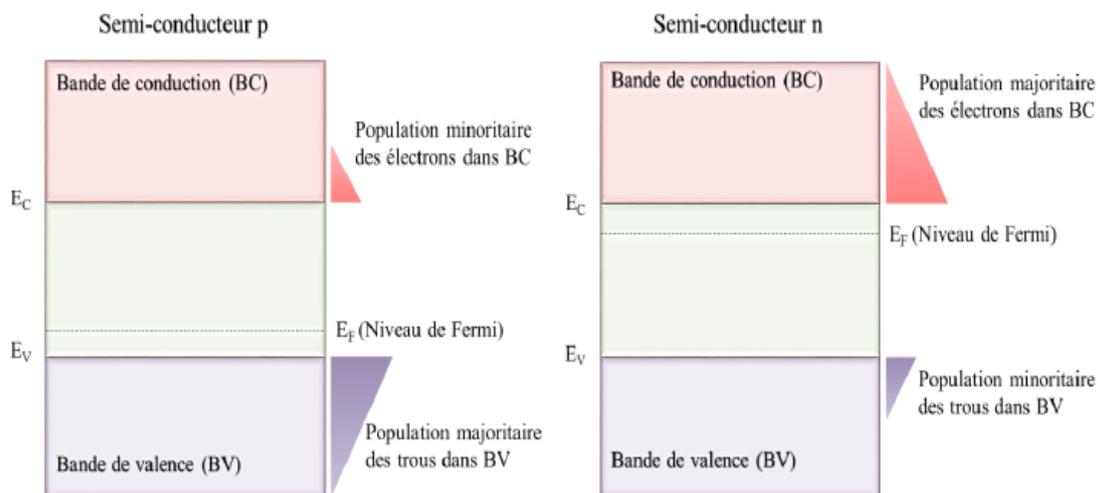


Figure I.7: Position des niveaux de Fermi (E_F) et distribution des porteurs majoritaires des deux semi-conducteurs p (gauche) et n (droite).

Lorsque les deux SCs sont mis en contact, deux phénomènes se produisent :

- **Phénomène transitoire de durée très brève (Figure I.8.a)** : Les trous de la région p proches de l'interface diffusent vers la région n et inversement, les électrons de la région n proches de l'interface vont se diffuser vers la région p.

- **Phénomène permanent (Figure I.8.b) :** Les trous qui ont envahi la région n ont laissé derrière eux des ions fixes chargés négativement, alors que les électrons qui ont envahi la région p ont laissé derrière eux des ions fixes chargés positivement.

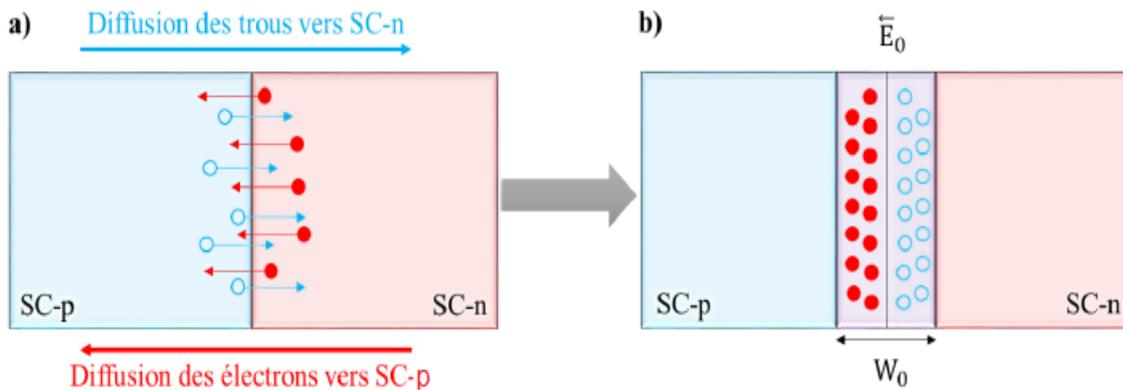


Figure I.8: Diffusion des trous et des électrons lors du contact des deux semi-conducteurs (a). Formation de la zone de charge d'espace (b).

Ces ions fixes forment de part et d'autre de la jonction une zone de charge d'espace de faible épaisseur (W_0) caractérisée par une barrière de potentiel (V_ϕ) qui provoque l'apparition d'un champ électrique interne (E_0), avec un alignement des niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs (Figure I.9).

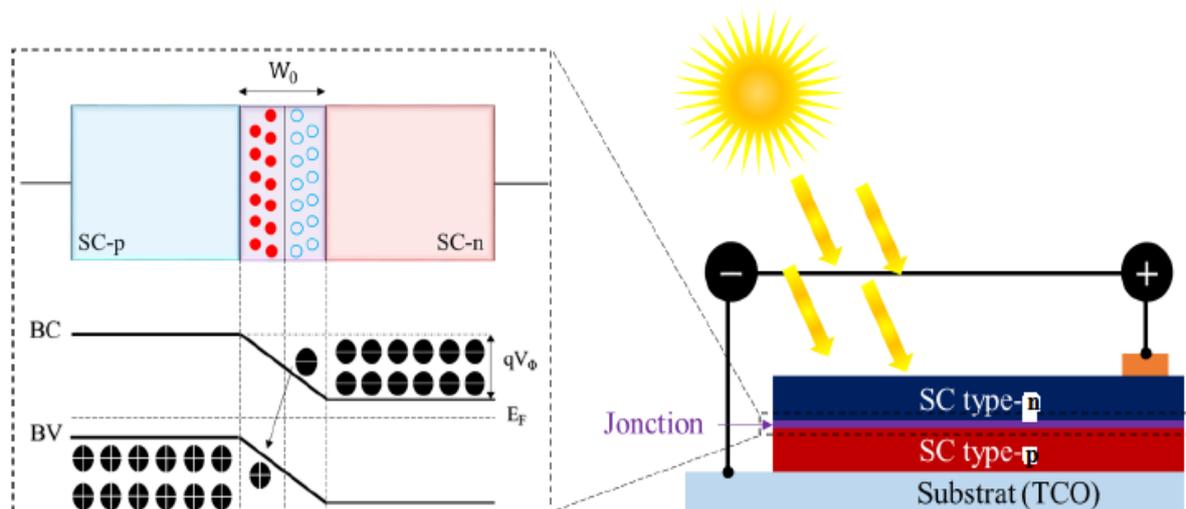


Figure I.9: Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi.

Lorsqu'il y aura une interaction lumière/jonction p-n, les photons incidents avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite exciteront les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction laissant des trous derrière eux, créant ainsi des paires électron-trou dont la durée de vie est limitée. Si les photons incidents ont une énergie inférieure à celle de la

bande interdite, l'énergie sera perdue sous forme de chaleur ou bien elle sera transmise si le semi-conducteur est transparent, et aucun courant ne peut être généré.

Si les porteurs minoritaires générés par la lumière atteignent la zone de déplétion, ils vont la traverser à l'aide du champ électrique E_0 , et donc les porteurs majoritaires vont pouvoir atteindre les bornes de contact créant une différence de tension aux côtés de la cellule photovoltaïque. L'amplitude de cette tension est appelée tension en circuit ouvert (V_{co}), elle varie avec l'intensité de la lumière incidente tout en restant constante avec le temps pour une intensité donnée. Si les bornes de la cellule solaire sont connectées ensemble, les porteurs générés par la lumière peuvent traverser le circuit externe. Plus la tension du circuit ouvert est élevée, meilleure est la qualité de la cellule photovoltaïque, et par conséquent, plus efficace sera la cellule solaire dans la conversion de la lumière en énergie électrique. Le rapport entre les porteurs générés par la cellule solaire et l'énergie des photons incidents est appelé rendement quantique.

Il existe une variété de types de cellules solaires en cours de développement. Malgré la complexité du processus de fabrication et le coût élevé, la majorité des cellules solaires fabriquées aujourd'hui sont à base de silicium (monocristallines, cristallines et amorphes) et qui dominent toujours le marché du photovoltaïque [16]. Le silicium est un matériau abondant, mais sa purification est très coûteuse, et l'exigence potentielle pour des cellules solaires optimales dépasse le processus de fabrication disponible pour les réseaux cristallins en silicium pur de haute qualité. Par conséquent, pour avoir des cellules solaires plus rentables, le silicium devrait être remplacé par d'autres matériaux performants moins coûteux. Au fil des années, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la fabrication des cellules solaires en couche mince à base d'oxyde métallique avec des procédés de déposition simples et peu coûteux. Ce qui a donné un grand intérêt aux dispositifs photovoltaïques composés de matériaux à faible coût, non toxiques, abondant et ayant une bonne absorbance de l'énergie solaire. Le choix de matériaux ayant de meilleures propriétés est un paramètre primordial pour améliorer les performances de ces structures, et parmi eux, les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que le ZnO, Cu₂O, TiO₂ ...etc. Le Cu₂O a été considéré comme un candidat potentiellement intéressant à cet égard, en plus de ces qualités citées ci-dessous, il présente des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles.

I.1.6. Avantages et inconvénients du photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque présente des avantages énormes tels que :

- Gratuité de cette ressource et énormité de son potentiel réparti sur le globe terrestre.

- Propreté durant son utilisation.
- Grande fiabilité.
- Peu d'entretien.
- Grande souplesse de production (variant de milliwatts aux mégawatts).
- Utilisation autonome et décentralisée.

Malgré ces avantages intéressants, il y a aussi des inconvénients tels que :

- Nécessite de grandes surfaces pour l'installation des équipements
- Technologie coûteuse.
- Facteur de charge faible.
- Stockage difficile.
- Difficulté à recycler les composants du système.
- Investissement élevé dépendant des décisions politiques [17].

I.2. Généralités sur l'oxyde cuivreux (Cu_2O)

I.2.1. Définition et historique

L'oxyde de cuivre (Cu_2O , oxyde cuivreux) est le premier matériau connu depuis 1917 ayant un comportement semi-conducteur de type-p grâce aux travaux de Kennard et al [18]. Historiquement, la cellule solaire à base de Cu_2O a été fabriquée à la fin des années vingt [19]. Cependant, à ce moment, et jusqu'à l'exploration de l'espace, la production d'énergie solaire par l'effet photovoltaïque n'était qu'une curiosité. Par la suite, en 1926, le Cu_2O a été utilisé par Grondahl [20] pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu.

Cependant, l'intérêt pour le Cu_2O a été relancé au milieu des années soixante-dix par la communauté scientifique photovoltaïque en tant que matériau semi-conducteur à faible coût pour les applications aux cellules solaires [21]. Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux cellules solaires à base de Cu_2O . Les différentes recherches effectuées au cours de ces années ont aidé à révéler certains mystères entourant ce matériau.

L'un des aspects intéressants de Cu_2O est la facilité du processus de son élaboration. De plus, il est très abondant sur terre et non toxique. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une

bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [22]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la fabrication des cellules solaires à faible coût.

Pour la première fois en 1986, Siripala et al [23] ont montré que le Cu_2O peut avoir une conduction de type-n par déposition électrochimique, mais ce comportement n'est pas complètement compris. Depuis ce jour, les chercheurs se sont intéressés de plus en plus à la conversion photovoltaïque à base de Cu_2O . Après plusieurs travaux et recherches, c'est en 2007 que Izaki et al, [24] ont réussi à fabriquer la première hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ par électrodéposition, avec un rendement de conversion de 1,28 %. Par la suite en 2009, Han et al [25] ont réussi à obtenir un Cu_2O de type-n par dopage en chlorure, et dans la même année, Han et al. [26] ont fabriqué la première homo-jonction p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ par électrodéposition ayant un rendement très faible et qui est égal à 0,102 %. Le tableau I.5 résume les performances de l'oxyde de cuivre dans les cellules solaires déposées par voie électrochimique.

Tableau I.5: Rendement des hétérojonctions et homo-jonctions à base de Cu_2O élaborées par voie électrochimique [27].

Type de cellule	Rendement (%)	références bibliographiques
<u>Hétérojonction</u>		
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$	1,28	Izaki et al. 2007
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanofil/ITO	0,47	Musselman et al. 2010
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanotube/ITO	0,88	Cui et al. 2010
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$	1,43	Fujimoto et al. 2013
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ nanorods/AZO	1,52	Chen et al. 2015
<u>Homo-jonction</u>		
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$	0,102	Han et al. 2009
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$	0,104	Wei et al. 2012
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$	1,06	McShane et al. 2012
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$	0,42	Hsu et al. 2015
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}:\text{Zn}/\text{ITO}$	0,42	Zhu et al. 2015
p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$	0,89	Wijesundera et al. 2016
n- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cl}/\text{p-Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Pt}$	2,05	Elfadill et al. 2016

I.2.2. Propriétés de l'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O – la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO – la ténorite à l'état naturel). Cela a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un semi-conducteur. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$. Ce dernier est métastable et donc très peu observé.

a- Oxydation du cuivre en Cu_2O

Lorsque le cuivre s'oxyde en Cu_2O , il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux. Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C. La phase cubique ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [28].

b- Oxydation du Cu_2O en CuO

L'oxyde cuivrique CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C. Il se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO [28].

I.2.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) se cristallise suivant une structure appelée cuprite dans un réseau cubique de Bravais avec la symétrie du 224^{ème} groupe d'espace (O_h^4 , $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$). À l'intérieur de sa maille élémentaire, les ions d'oxygène sont situés sur un sous-réseau cubique centré (cc), tandis que les ions du cuivre se trouvent sur un sous-réseau cubique à face centré (cfc). Les ions du cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre centré sur les sites d'oxygène, et coordonnés deux fois avec les ions d'oxygène, alors que ces derniers sont quadruplés avec ceux du cuivre. En choisissant l'origine du système de coordonnées sur un atome d'oxygène, les ions de cuivre sont dans les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 1/4)$, en unité de paramètre de maille a (Figure I.4). Cette structure est centro-symétrique.

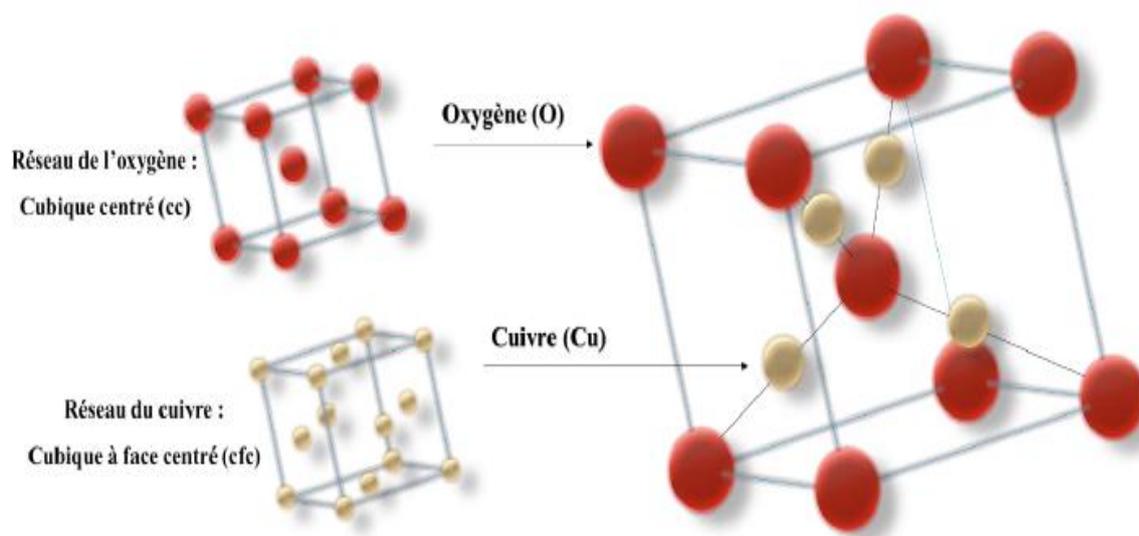


Figure I.10: Représentation schématique de la structure cristallologique de l'oxygène(O), de cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu₂O) [27].

Les caractérisations structurales de Cu₂O sont reportées dans le tableau I.6 :

Tableau I.6: Données cristallographiques de Cu₂O à température ambiante [28].

Cu ₂ O	
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	a=4.2696
Volume(Å ³)	77.83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Z	2

I.2.2.2. Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6,10 g/cm³. Il a un point de fusion de 1235 °C et ne se dissout pas dans l'eau. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, le Cu₂O est un semi-conducteur de type p [29]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9 jusqu'à 2,2 eV. Les couches minces de Cu₂O peuvent être préparées par un grand nombre de techniques telles que l'oxydation thermique, polarisation anodique, dépôt par pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur, l'oxydation chimique et par l'électrodéposition (polarisation cathodique) [30].

Tableau I.7: Propriétés physiques de Cu₂O.

Propriété	Valeur
Masse volumique	6,10 g.cm ⁻³
Masse moléculaire	143,09 g.mol ⁻¹
Pourcentage atomique (%)	Cu : 66,67 – O : 33,33
Pourcentage massique (%)	Cu : 88,82 – O : 11,18
Constante diélectrique relative	7,6
Largeur de la bande interdite (E _g)	1,9 – 2,2 eV
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,92 m ₀
Masse d'un trou de la bande de valence	0,36 m ₀
Solubilité	Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui.

I.2.2.3. Propriétés optiques et photo-activé

L'oxyde de cuivre a des propriétés optiques qui dépendent de l'interaction lumière/matière. Une partie de la lumière incidente dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$) va être absorbée par les électrons (e^-) se trouvant dans la bande de valence (BV) qui vont transiter vers la bande de conduction (BC) laissant derrière eux des trous (h^+) [31].



Les électrons libres peuvent être recueillis par un système électrique pour pouvoir calculer la photo-activité de Cu₂O, et ils peuvent être utilisés dans diverses applications telles que les cellules solaires. Alors que la lumière ayant une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite ($h\nu \leq E_g$) va partiellement être absorbée, cette absorption partielle est due aux défauts présents dans le réseau cristallin du Cu₂O.

Sachant que l'énergie de la bande interdite change avec les conditions d'élaboration, la couleur de l'oxyde de cuivre en couches minces varie elle aussi du jaune au rouge brin. Le changement de la couleur va induire un changement dans le coefficient d'absorption ainsi que l'indice de réfraction qui sont deux paramètres essentiels dépendants de l'énergie de gap du semi-conducteur [32]. Abu-Zeid et al., [33] ont montré que l'indice de réfraction varie entre 2,54 et 2,78 en fonction de la longueur d'onde, tandis que Brandt et al., [34] ont montré qu'il varie entre 2,2 et 2,71. L'amélioration de la stoechiométrie de l'oxyde de cuivre conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de gap.

I.2.2.4. Propriétés électriques et type de conduction

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur naturellement de type-p, et dont la concentration en porteurs de charge dépend de la quantité des cations (Cu^+) [35], l'oxyde cuivreux étant l'un de ces matériaux non stœchiométriques $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$. La déviation de la stœchiométrie δ est généralement attribuée à quelques imperfections. Sears et al., [36] ont rapporté qu'un excès d'oxygène (O), résultant de la stœchiométrie, donne un semi-conducteur dopé p. Sa conductivité électrique est expliquée par la présence d'un excès d'oxygène lié à la formation des lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels O_i . Ces défauts confèrent au Cu_2O une conduction électrique de type-p et un écart de bande interdite important, un niveau d'énergie accepteur de 0,4 eV au-dessus de la bande de valence [31], et une mobilité plus élevée que les autres semi-conducteurs de type-p. Meyer et al., [37] ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des couches de Cu_2O . Ils ont montré que l'augmentation de la température influence considérablement la conductivité électrique de Cu_2O en augmentant la concentration des trous. En 2013, Laidoudi et al., [38] ont étudié l'effet du potentiel appliqué sur les différentes propriétés des couches minces de Cu_2O . Ils ont montré qu'en augmentant le potentiel de déposition, la densité des porteurs de charge augmente sans changement dans le type de la conduction. Et en 2017, une autre étude menée par la même équipe sur l'effet de dopage par chlorure a montré qu'un changement de conduction du Cu_2O de type-p au Cu_2O de type-n avec une augmentation considérable de la densité des porteurs de charge s'est produit [39].

Le Cu_2O avec une conduction de type-n était rapporté pour la première fois en 1986. Il est démontré que l'origine de ce type de conduction est partiellement due aux lacunes de l'oxygène (V_{O}) et/ou le cuivre interstitiel (Cu_i), il en résulte un niveau d'énergie donneur de 0,38 eV au-dessous de la bande de conduction [16]. Si l'oxyde de cuivre ayant une conduction de type-n est obtenu par dopage, les atomes de l'élément dopant vont se substituer aux atomes de l'oxygène et occuper les sites interstitiels en formant ainsi un niveau d'énergie donneur au-dessous de la bande de conduction [40].

I.3. Généralités sur l'électrodéposition**I.3.1. Définition**

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : l'électrode à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une

cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques, figure. (I.13). L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique.

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont:

- La résistance à la corrosion ;
- L'aspect (mat, semi-brillant, brillant...);
- Les propriétés optiques ;
- La soudabilité ; conductibilité, résistance de contact ;
- La dureté ;
- La ductilité ;
- La résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

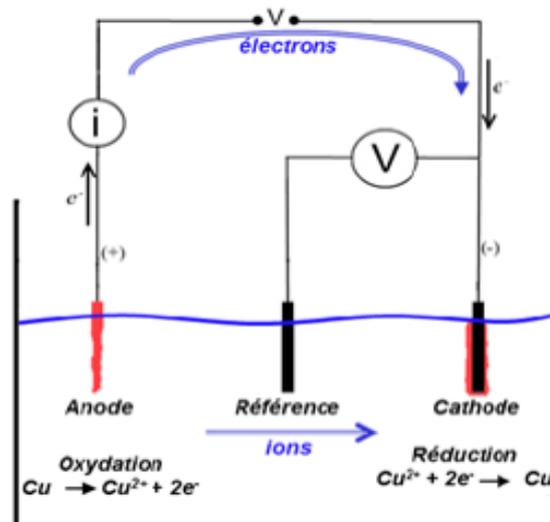


Figure I.11: Schéma d'une cellule électrolytique.

I.3.2. La méthode de dépôt électrochimique

L'électrodéposition des métaux est la réduction des ions métalliques présents en solution, en vue de l'obtention des dépôts. Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal. Pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnelle. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant

des ions métalliques Mn^{+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Par exemple:



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à un potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif qui dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration). Et quand on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = \frac{M.I.t}{nF} \quad \text{Eq.I.4}$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal.

m: la masse (g).

I : l'intensité de courant (A).

M : la masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$).

t : temps(s).

n : nombre d'oxydation.

F : constante de faraday : $96500 (C \cdot mol^{-1})$.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente, ainsi, si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme :

$$v = \frac{\varepsilon}{t} \quad \text{Eq.I.5}$$

La masse m peut être exprimée en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad \text{Or} \quad m = \frac{M.I.t}{nF} = \frac{M.i.S.t}{nF} \quad \text{Eq.I.6}$$

$$\text{De (1) et (2), on déduit} \quad v = \frac{\varepsilon}{t} = \frac{M.i}{n.F.\rho} \quad \text{Eq.I.7}$$

Où i est la densité du courant.

I.3.3. L'électrodéposition des oxydes

Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit :



Avec :

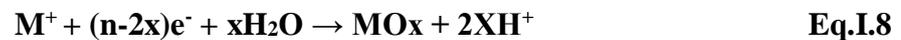
P(M) : précurseur de métal.

P(O) : précurseur de l'oxygène.

Ces dernières doivent être dissoutes dans une solution.

Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- **Dans le premier cas** : le précurseur du couple oxydoréduction est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe **LM** (**L**: ligand):



Généralement **L** est un peroxyde et **LM** est le peroxyde de l'espèce.

- **Dans le deuxième cas** : le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que, O₂, NO₃, H₂O₂ :



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode.

I.3.4. Les paramètres qui influencent sur le dépôt électrolytique

I.3.4.1. La température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes

métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux.

I.3.4.2. Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.

I.3.4.3. PH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité.

I.3.4.4. La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début. La vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [41].

I.3.5. Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode physico-chimique très utilisée, ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température et de donner des couches plus homogènes. De plus l'application d'un potentiel électrique peut faciliter la réaction de dépôt [42]. Cette méthode présente aussi autres avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. D'autre part elle peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [28].

Références bibliographiques

- [1]: Guillaume SALEK, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O », thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [2]: Jamil Elias, C.L.v.-C.m., Mikhael Bechelany, Johann Michler, Guillaume-Yangshu Wang, Zhao Wang, and Laetitia Philippe, « Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition », *Adv. Mater*, 22, pp 1607–1612, 2010.
- [3]: Bruno ESTIBALS, « Contribution à l'amélioration des chaînes de conversion photovoltaïques par l'introduction d'architectures distribuées », thèse pour obtenir habilitation à diriger les recherches, Université Paul Sabatier-Toulouse, France 2010.
- [4]: Ed. Becquerel, « on electric effects under the influence of solar radiation », *C.R. Acad. Sci.*, 9, pp 561, 1839.
- [5]: L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, « Principles of electrochemistry », 2ème édition, Edit. J. Wiley and Sons, 1993.
- [6]: Assia Bouraiou, « Elaboration et caractérisation des couches minces $CuInSe_2$ par électrodéposition », thèse pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences en physique, Université Mentouri Constantine, Algérie 2009.
- [7]: Mickaël Beaudhuin, « Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque », thèse pour obtenir le grade de docteur en science, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [8]: M.A. Green, K. Emry, D.L.King, S. Igari, W. Warta, « Progress in photovoltaics: Research and Applications », *Citation Reports*. 11, pp 347, 2003.
- [9]: Rahal Foudil, « Etude comparative des couches minces de TiO_2 predestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de magister en chimie, Université de M'sila, Algérie 2009.
- [10]: Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [11]: M. Bar, J. Reichardt, I. Sieber, A. Grimm, I. Kotschau, I. Lauermann, S. Sokoll, T. P. Niesen, M. C. Lux-Steiner and C. H. Fischer, « Prog. In Photovoltaics », *Research and Applications*, 15, pp 187-198, 2007.

- [12]: M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, « Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells », *Thin Sol. Film.*, 361, pp 353, 2000.
- [13]: A. Mekemeche, « Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes », thèse doctorat en physique, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie 2017.
- [14]: Solar Power Europe, 2019. Available at : <http://www.Powerweb.com/Renewable-Energy.html>. Global Market Outlook for Solar Power / 2019 -2023.
- [15]: M. Green, « Corrigendum to Solar cell efficiency tables », (version 49). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(4), pp 333–334, 2017.
- [16]: V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, « Semiconductor solar cells : Recent progress in terrestrial applications », *Superlattices Microstruct*, vol. 49, no. 4, 337–364, 2011.
- [17]: R. Khezzer, « comparaison entre les différents modèles électriques et détermination des paramètres de la caractéristique I-V d'un module photovoltaïque », *Revue des Energies renouvelables*, Vol 13, pp 388, 2010
- [18]: E. H. Kennard and E.O. Dieterich, « An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide » *Phys. Rev*, vol. 9, no. 1, pp 58–63, 1917.
- [19]: L. O. Grondahl and P. H. Geiger, « A new electronic rectifier », *J. AIEE*, vol. 46, no. 3, pp 215–222, 1927.
- [20]: L.O. Grondahl, « Theories of a new solid junction rectifier », *J. Sci*, vol. 64, no. 1656, pp 306–308, 1926.
- [21]: V. F. Drobny and L. Pulfrey, « Properties of reactively-sputtered copper oxide thin », *Thin Solid Films*, vol. 61, no. 1, pp 89–98, 1979.
- [22]: A.S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, and K. K. Zadeh, « Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu₂O solar cells by engineering their heterointerfaces », *J. Mater. Chem*, vol. 22, no. 40, pp 21767–21775, 2012.
- [23]: W. Siripala and J.R.P. Jayakody, « Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell », *Sol. Energy Mater*, vol. 14, no. 1, pp 23–27, 1986.
- [24]: M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, « Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device » *J. Phys. D*, vol. 40, no. 11, pp 3326–3329, 2007.

- [25]: X. Han, K. Han, and M. Tao, « n-Type Cu₂O by electrochemical doping with Cl », *Electrochem. Solid-State Lett*, vol. 12, no. 4, H89–H91, 2009.
- [26]: K. Han and M. Tao, « Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp 153–157, 2009.
- [27]: I.Y. Bouderbala, « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique », thèse de doctorat, Université de Sétif, 2019.
- [28]: F. Belaid, L. Djoud, « Application électrocatalytique des couches minces de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites », mémoire de master, Université de Béjaïa, 2016.
- [29]: M.F. Al-Kuhaili, « Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O) », *vacuum*, vol 82, pp 623-629, 2008.
- [30]: N. Ziani, « électrodéposition d'oxyde de cuivre sur un substrat d'aluminium: Influence de la nature du milieu », these de magister, université de béjaïa, 2015.
- [31]: Y. Zhang and L. Ma, « In situ fenton reagent generated from TiO₂/Cu₂O composite film: A new way to utilize TiO₂ under visible light irradiation », *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 17, pp 6264–6269, 2007.
- [32]: M. Benhaliliba, C.E. Benouis, M.S. Aida, F. Yakuphanoglu, and A.S. Juarez, « Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: Nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties » *J. Sol-Gel Sci. Technol*, vol. 55, no. 3, pp 335–342, 2010.
- [33]: M.E. Abu Zeid, A. E. Rakhshani, A. A. Al Jassar, and Y.A. Youssef, « Determination of the thickness and refractive index of Cu₂O thin film using thermal and optical interferometry », *Phys. Status Solidi*, vol. 93, no. 2, pp 613–620, 1986.
- [34]: I.S. Brandt, C. A. Martins, V.C. Zoldan, A. D. C. Viegas, J. H. Dias Da Silva, and A. A. Pasa, « Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films », *Thin Solid Films*, vol. 562, pp 144–151, 2014.
- [35]: C.Carel, M.Mouallem-Bahout, and J.Gaudé, « Re-examination of the non-stoichiometry and defect structure of copper (II) oxide or tenorite, Cu_{1±z}O or CuO_{1±e}: A short review », *Solid State Ionics*, vol. 117, no. 1–2, pp 47–55, 1999.
- [36]: W. Sears and E. Fortin, « Preparation and properties of Cu₂O/Cu photovoltaic cells », *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, vol. 10, no. 1, pp 93–103, 1984.
- [37]: B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets,

C. Müller, and C. Ronning, « Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices », *Phys. Status Solidi*, vol. 249, no. 8, pp 1487–1509, 2012.

[38]: S. Laidoudi, A.Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, and A. Dinia, « Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films », *Semicond. Sci. Technol*, vol. 28, no. 11, pp 115005, 2013.

[39]: I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, « Optical properties of Cu₂O electrodeposited on FTO substrates: Effects of Cl concentration » *J. Electron. Mater*, vol. 47, no. 3, pp 2000–2008, 2018.

[40]: Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, and M. Tao, « A first-principles study n-type doping in Cu₂O with F, Cl, and Br », *J. Appl. Phys*, vol. 111, no. 2, 023709, 2012.

[41]: N. SAIT, D. AMRANE. « Electrodeposition et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposée pour des applications photovoltaïques », mémoire de master, Université de Bejaia, 2017.

[42]: T. Imloul, « Elaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par électrodéposition : Analyse du comportement électro catalytique », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2017.

Chapitre II

Techniques d'étude et de caractérisation

Chapitre II : Techniques d'étude et de caractérisation**Introduction**

Ce chapitre se propose de présenter les méthodes d'études électrochimiques d'élaboration des dépôts électrolytiques, on donnera quelques rappels des principes fondamentaux qui s'appliquent dans le domaine de la croissance de couches minces et de l'électrochimie. Nous commençons par rappeler les différentes notions de base utilisées en électrochimie et les modèles expliquant les différents phénomènes intervenant à l'interface électrolyte/métal et électrolyte/semi-conducteur puis nous décrivons les principaux modes de croissance des couches minces. Nous allons ensuite présenter quelques techniques de caractérisations physiques à utiliser pour l'étude de la structure et à la composition chimique des dépôts qui peuvent être mesurées à l'aide d'un appareil à diffraction de rayons X. D'un autre côté, en utilisant la fluorescence X, nous pouvons déterminer la composition chimique ainsi que l'épaisseur du dépôt. L'observation morphologique peut être faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage, elle peut être complétée à l'aide d'un microscope à force atomique qui permet ainsi d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface de l'échantillon et de mesurer la rugosité.

Un descriptif du principe de fonctionnement des différents appareils est rappelé.

II.1. Généralité sur les réactions électrochimiques en solution aqueuse

L'électrochimie est définie comme la science qui analyse et décrit les transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charge électrique à l'aide d'un dispositif électrique. Ces transformations sont dites réaction d'oxydoréduction. Ces réactions sont contrôlées par un courant électrique ou par une tension appliquée entre des électrodes. Un des grands avantages de l'électrochimie par rapport à la chimie, réside dans le fait de pouvoir bien contrôler le courant et la tension, donc il existe un degré de liberté supplémentaire. En effet, dans un système électrochimique, il est possible de varier de manière continue et contrôlée l'énergie des espèces réactives et ainsi de pouvoir réaliser à température ambiante une chimie sélective avec un contrôle très précis de la vitesse et du degré d'avancement de la réaction.

II.1.1. Réaction d'oxydoréduction

Tout système électrochimique est composé d'une ou plusieurs interfaces séparant deux phases, l'électrode, un conducteur électronique, et l'électrolyte, un conducteur ionique. Pour un couple

oxydant/réducteur (symbolisé par Ox/Red), la réaction d'échange électronique dite d'oxydoréduction présentée par l'équilibre:



Où:

Ox: la forme oxydée ayant le nombre d'oxydation le plus faible, elle capte les électrons au cours de la réaction de réduction.

Red: la forme réduite ayant le nombre d'oxydation le moins faible, elle perd les électrons au cours de la réaction d'oxydation.

Le potentiel E de la solution est défini et calculable par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec:

E°: potentiel normal (thermodynamique) caractéristique du système; **F**: constante de Faraday (96500 C.mol); **n** : nombre d'électrons échangés; **R** : constante des gaz parfaits; **T** : température absolue; **a_{Ox}** et **a_{Red}** activités des espèces Ox et Red en solution. Soit à 25°C,

$$E = E^\circ + \frac{0.058}{n} \text{Ln} \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad \text{Eq.II.3}$$

Dans le cas d'un dépôt métallique qui correspond à la réduction des ions **Mⁿ⁺** selon :



$$E = E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{0.058}{n} \text{Ln}[\text{M}^{n+}] \quad \text{Eq.II.5}$$

La relation (Eq.II.2), détermine deux domaines de potentiel (Figure I.1) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion:

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est inférieur à son potentiel E, il est dit cathodique et on parle de dépôt en surtension ou Over Potential Deposit ion (OPD).

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est supérieur à son potentiel E , il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposit ion (UPD) [1].

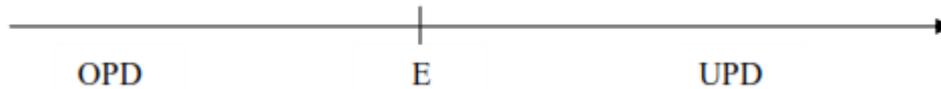


Figure II.1: Schéma des régimes surtension et sous-tension.

II.1.2. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique, la cellule utilisée pour les essais électrochimiques est généralement en verre. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Dans la cellule, trois électrodes sont introduites, à savoir, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode.

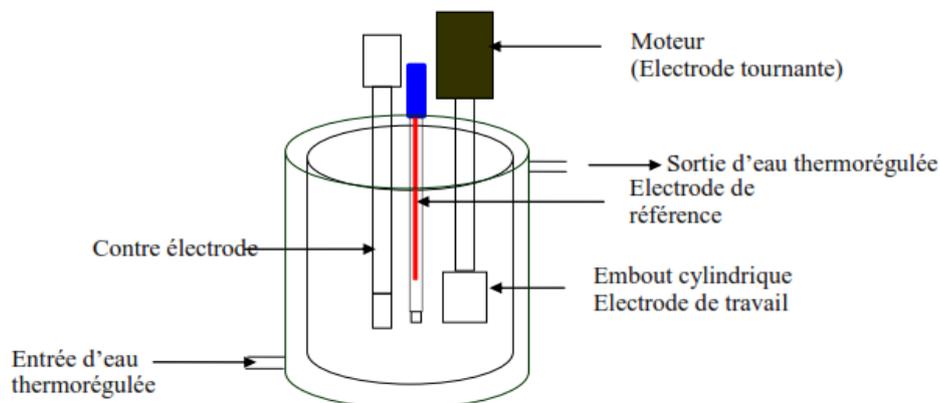
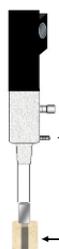


Figure II.2: Cellule électrochimique à double paroi.



- **Electrode de travail** (cathode) : c'est l'électrode fixe pour le dépôt électrochimique d'oxyde de cuivre en milieu de sulfate de cuivre. Avant chaque expérience, l'électrode est polie manuellement aux papiers abrasifs de carbure de silicium de grade croissant : 600, 1200 et 4000. Enfin, elle est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.



- **Contre électrode** (anode) : une grille de platine de grande surface supérieure à celle de l'électrode de travail. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.



- **Electrode de référence** : c'est une électrode au sulfate saturé (ESS) ou au calomel saturé (ECS) impolarisable dont le potentiel est constant reproductible quelles que soient les conditions de mesure. Tous les potentiels ont été référés par rapport à cette électrode (ESS) ou (ECS) et peuvent être transposés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) d'après cette équation :

$$E(\text{ENH}) = E(\text{ESS}) + 0.665 \text{ (en volt)} \quad \text{Eq.II.6}$$

Cette électrode est placée près des deux autres électrodes pour éviter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte [2].

II.1.3. Description de l'interface solide/liquide

La plupart des matériaux acquièrent une charge de surface quand ils sont mis en contact avec un milieu aqueux. Une surface peut se charger électriquement suivant une variété de mécanisme (ionisation de groupement de surface, dissolution différentielle d'ions en surface de cristaux partiellement solubles, adsorption spécifique d'ions...). Cette charge de surface varie en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

La présence de sites chargés à la surface d'un solide immergé au sein d'une solution électrolytique influence la distribution spatiale des espèces ioniques dans son voisinage. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée. Le potentiel électrostatique varie progressivement au sein d'une zone appelé « double couche ».

Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

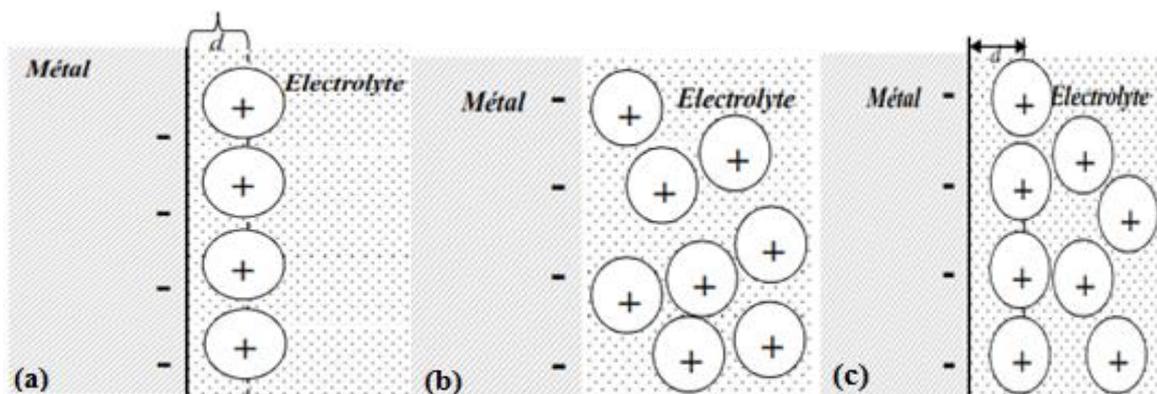


Figure II.3 : Modèle de la double couche électrique de Helmholtz (a). Modèle de Gouy-Chapman de diffusion ionique de la double couche (b). Modèle de Stern de la double couche (c).

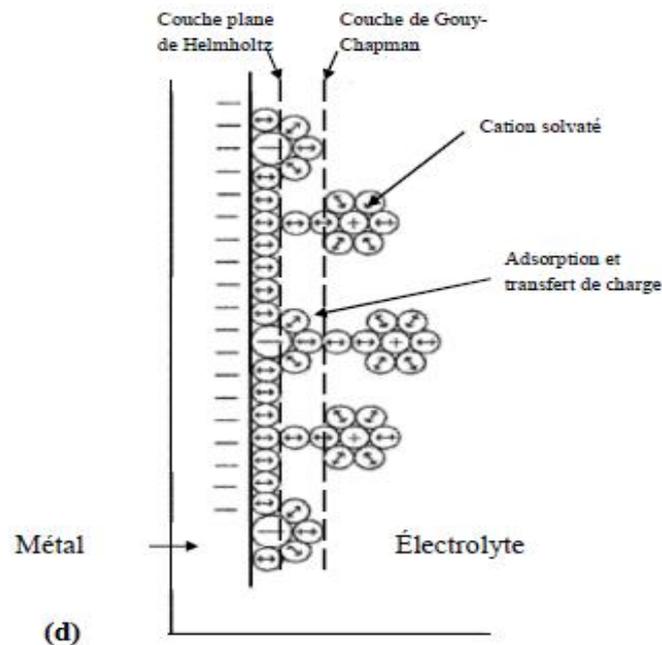


Figure II.4 : L'interface métal/électrolyte d'après de modèle de Boris Devanathan et Muller (d).

La figure (II.4) est la représentation finale de l'interface métal/électrolyte, admise de nos jours. Cette représentation de l'interface métal/électrolyte permet de comprendre les phénomènes de transfert de charges et d'électrocristalisation. Le transport de matière se fait par le déplacement des ions solvatés de l'électrolyte jusqu'à proximité de l'électrode, puis, le transfert de charge est décrit par l'adsorption des ions solvatés sur l'électrode, la désolvation de ces ions et enfin, l'incorporation de ces ions sur la surface de l'électrode [1].

II.1.4. Mécanisme de transports de matière dans l'électrolyte

Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. Les espèces électroactives, c'est-à-dire celles qui contribuent aux réactions électrochimiques, ne sont pas toujours en quantité suffisante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. On doit alors ajouter un sel de fond à la solution pour augmenter sa conductivité. Par ailleurs, les espèces électroactives, qui sont souvent des ions, doivent parvenir aux électrodes pour subir les réactions électrochimiques. Il y a trois types de transport :

- Le transport par électro-migration (ou par conduction), causé par le champ électrique. Il est caractérisé par la loi d'Ohm.
- Le transport par diffusion, causé par les différences de concentration entre les différentes parties de l'électrolyte.
- Le transport par convection, causé par les mouvements macroscopiques de fluide.

Les transports par diffusion et par convection concernent aussi bien les ions que les molécules.

La diffusion d'une espèce provient de l'agitation thermique des molécules, qui a tendance à uniformiser la concentration. Elle se traduit par un flux de l'espèce des régions de plus forte concentration vers celles de plus faible concentration. Elle intervient principalement au voisinage des électrodes, dans une couche de diffusion dont l'épaisseur (notée δ) varie de quelques micromètres (en cas d'agitation) à plusieurs centimètres. Dans les expériences de laboratoire, on établit une convection forcée en agitant la solution, avec un agitateur motorisé. La convection intervient principalement en dehors de la couche de diffusion. Dans les piles et accumulateurs commerciaux, il n'y a pas de convection. L'électro-migration intervient partout dans l'électrolyte [3].

La figure suivante montre les différents types de transport et les zones où ils interviennent :

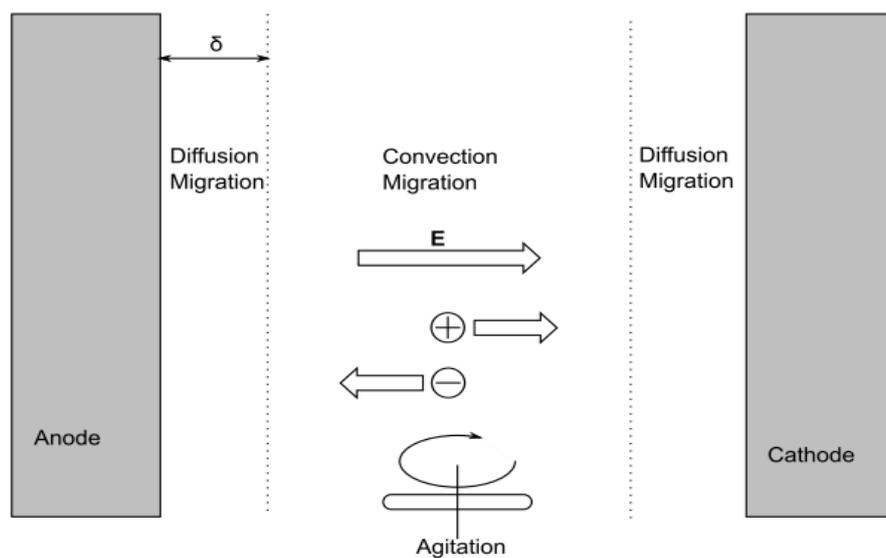


Figure II.5: Les différents types de transport de matière dans l'électrolyte.

II.1.5. Dépôt d'oxyde de métaux - les couches minces

Le dépôt électrochimique d'oxydes métalliques est une technique utilisée depuis plus d'un siècle, cependant c'est un sujet qui continue à être très étudié vu l'importance industrielle qu'il représente et les progrès qui restent encore à obtenir sur les différentes techniques dans ce domaine. Ainsi, les dépôts réalisés par des techniques électrochimiques présentent des aspects de croissance et de morphologie tels qu'ils représentent à eux seuls un très vaste champ d'investigations.

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau de revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat, une fraction des particules de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagit chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance [4].

La nucléation dépend de l'état de surface du substrat (possibilité ou non d'épitaxie, c'est à-dire de recopier le réseau cristallin du substrat de base pour les premières couches atomiques déposées) alors que la croissance des germes est régie suivant les cas, soit par le transport par diffusion des espèces réagissantes, soit par le processus de transfert électronique.

Ainsi le problème de nucléation-croissance comporte deux facettes distinctes qui doivent être considérées : la connaissance de la surface support (physique de la surface) et le mode de nucléation-croissance du dépôt métallique sur cette surface (physique de la croissance).

Pour contrôler la croissance il est nécessaire de comprendre comment le dépôt se forme à l'échelle atomique dès les premiers instants. Certains travaux ont montré la complexité du phénomène qui dépend de plusieurs facteurs à la fois comme la tension appliquée, la composition de l'électrolyte, et l'état de surface [5].

II.1.5.1. Nucléation et croissance des couches minces de Cu₂O

La morphologie et la structure des couches minces obtenues par voie électrochimique dépendent fortement de la compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline. Les différents mécanismes qui interviennent lors du processus de déposition de Cu₂O montrent que la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodéposition de Cu₂O :



Ensuite, il y aura une réaction chimique entre les ions Cu^+ et les ions OH^- présents dans l'électrolyte pour former le Cu_2O :



Eq.II.8

Après la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode (substrat), ils vont suivre une nucléation, qui est soit une nucléation progressive (les germes croissent progressivement en fonction du temps) ou une nucléation instantanée (recouvrement instantané de tous les sites actifs par les germes) selon les conditions d'élaboration. La nucléation est supposée prendre place dans les sites actifs de la surface du substrat telle que les marches ou les défauts de surface. Ensuite, les germes vont croître selon trois modes de croissance : Une croissance 2D, une croissance 3D et une croissance mixte 2D-3D.

Et enfin, le processus de diffusion devient l'étape limitante pour la formation de la couche de Cu_2O .

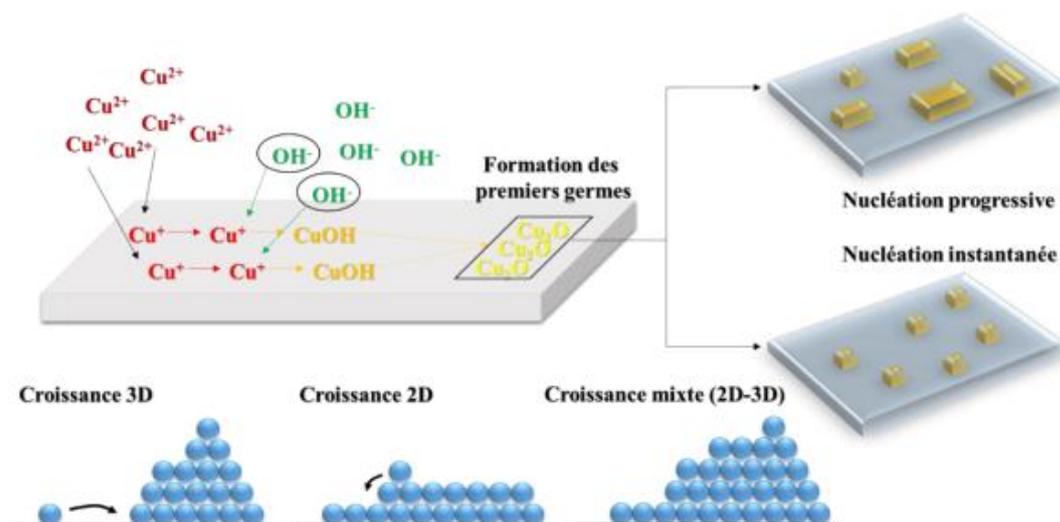


Figure II.6: Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie électrochimique [6].

II.2. Techniques d'élaboration électrochimique des dépôts

II.2.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie est une méthode électrochimique ou bien potentiodynamique ou potentiocinétique. Elle consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée.

L'objectif de la voltampérométrie est de suivre l'évolution de l'intensité I du courant (circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode disposée de façon à ce que la

densité de courant sur l'électrode de travail soit aussi uniforme que possible), en fonction du potentiel E appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode de travail varie de façon linéaire avec le temps et la variation de courant enregistrée. Ainsi une courbe $I=f(E)$ est obtenue pour chaque expérience réalisée [7]. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode.

- **Voltamétrie cyclique (VC)**

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tout en enregistrant le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant des réactions électrochimiques à l'interface électrolyte/électrode :

- Le courant $i < 0$ (courant cathodique) : Il y aura une réduction des espèces présentes dans la solution (formation d'une couche sur la surface de l'électrode de travail).
- Le courant $i > 0$ (courant anodique) : Il y aura une oxydation (dissolution des espèces réduites auparavant).

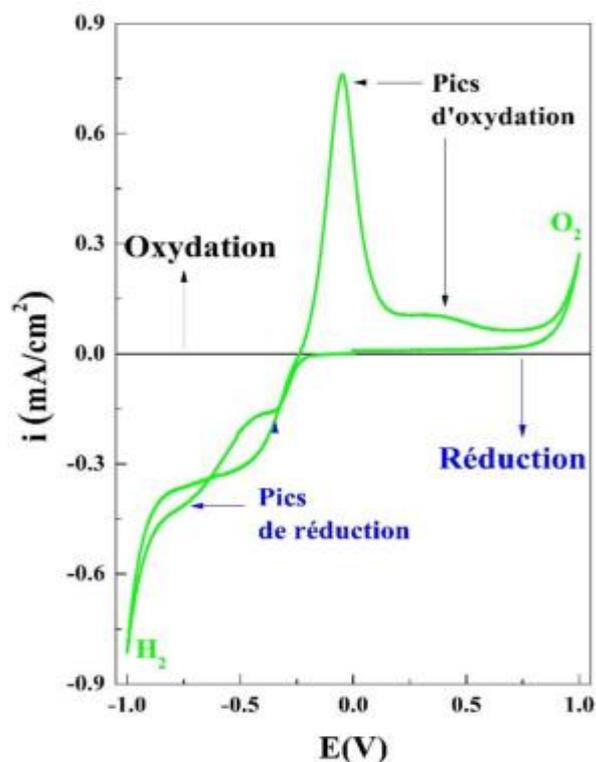


Figure II.7: Allure typique d'un voltammogramme cyclique lors de la formation de Cu_2O .

II.2.2. Chronoampérométrie

Le principe de la chronoampérométrie réside dans le suivi du courant au cours du temps d'une électrode immergée dans un électrolyte. Cette technique consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie cyclique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du temps. Le tracé de la courbe chronoampérométrique est caractérisé par trois étapes essentielles [8] (Figure II.8) :

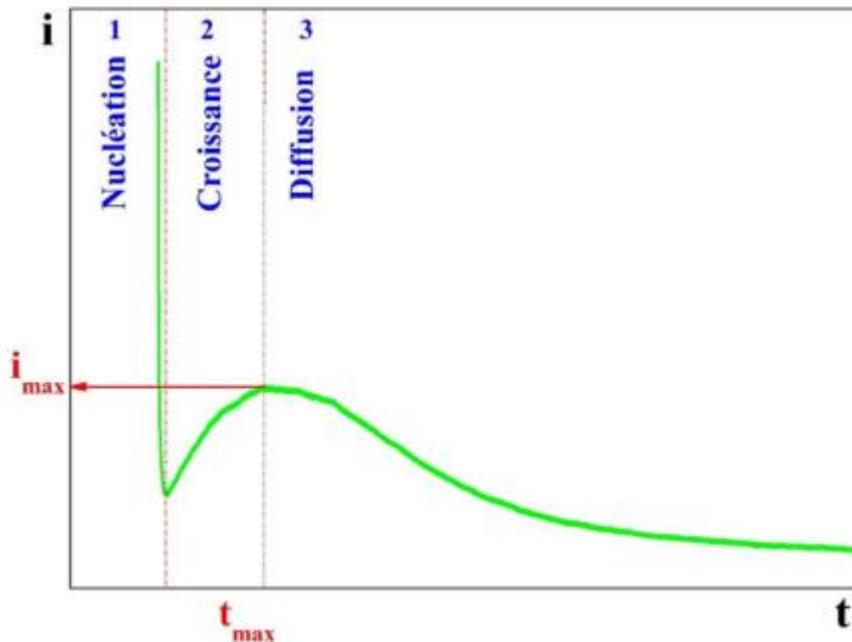


Figure II.8: Courbe chronoampérométrique typique de Cu_2O .

La figure (II.8) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt par chronoampérométrie. On peut observer trois différentes régions [8]:

- **Région (1):** correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- **Région (2):** correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, temps d'induction.
- **Région (3):** correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution.

II.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse....) d'une réaction globale lorsqu'ils ont des constantes de temps suffisamment différentes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse en courant ou en potentiel selon le type de régulation potentiostatique ou galvanostatique d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale, le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation (Figure II.9).

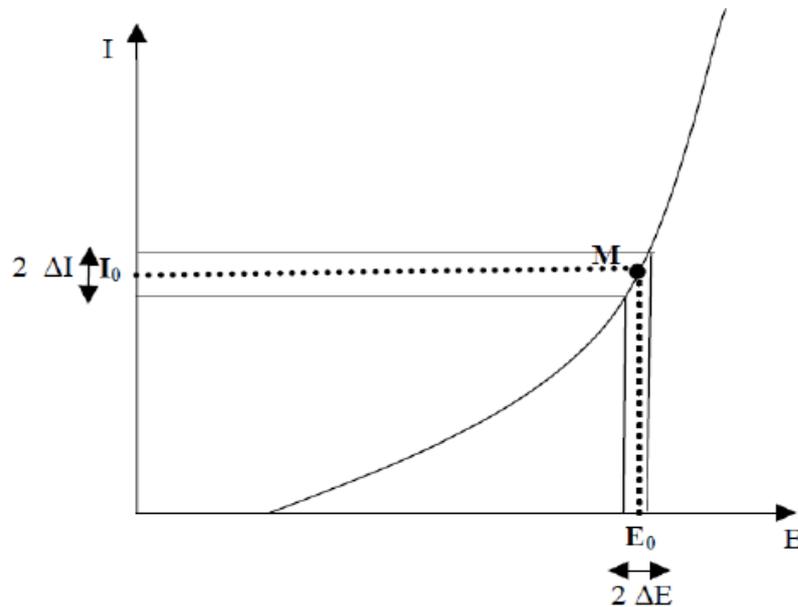


Figure II. 9: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire M (E_0, I_0).

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est le rapport de la tension sur le courant dans le domaine des fréquences de perturbation variables ($f = \omega/2\pi$). La mesure de Z tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle mécanistique [9].

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel (contrôle potentiostatique).

L'électrode de travail est polarisée en un point M (I_0, E_0) de la courbe stationnaire $I(E)$. Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel.

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t$$

Eq.II.9

ΔE , amplitude de la tension alternative et ω , pulsation en rad/s, ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence)
 Et si l'amplitude $|\Delta E|$ (indépendante de ω) reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$\mathbf{I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ où } \Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad \text{Eq.II.10}$$

$|\Delta I|$, amplitude du courant et ϕ , déphasage entre la réponse en courant $\Delta I(t)$ et la perturbation en potentiel $\Delta E(t)$. Il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de ω et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi}$$

Eq.II.11

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e. $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et ϕ l'argument de l'impédance.

Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$ peut aussi être exprimé en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \text{Im}(Z(\omega))$$

Eq.II.12

Excepté le cas d'un comportement purement résistif, Z est fonction de ω . Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique.

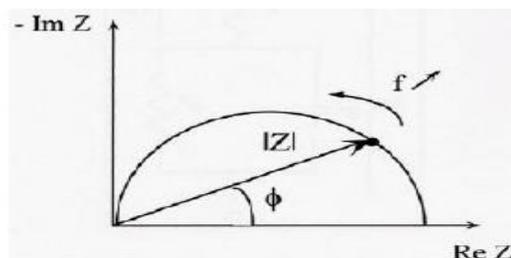


Figure II. 10: Exemple d'un diagramme de Nyquist.

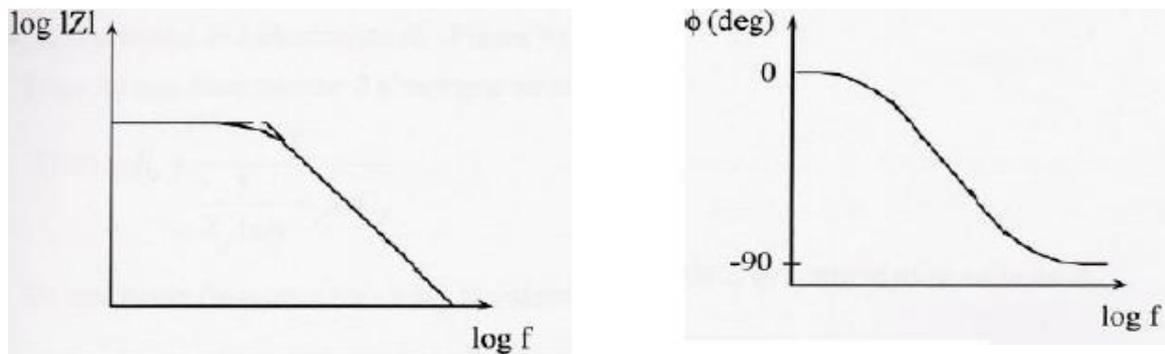


Figure II. 11: Exemple de diagrammes de Bode.

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Caractérisations électrochimiques

II.3.1.1. Les mesures de Mott-Schottky

Afin de mettre en évidence l'aspect semi-conducteur des couches formées, la variation de la capacité d'interface, peut être étudiée en fonction du potentiel d'électrode. Cette variation est représentée sous la forme C^{-2} en fonction du potentiel appliqué E . Il s'agit d'un cas particulier de mesure d'impédance, réalisée à fréquence fixe et potentiel variable. La difficulté majeure de ce type de mesure est le choix de ces deux paramètres expérimentaux. Il existe en effet dans la littérature une grande diversité de protocoles. Toutefois, pour obtenir une mesure représentative, le choix de ces paramètres peut être guidé par les conditions suivantes :

- Dans la gamme de potentiel étudiée, aucune réaction électrochimique de corrosion ne doit avoir lieu (dissolution anodique, reformation de film, réduction cathodique...). La mesure d'impédance sera donc effectuée dans l'intervalle de potentiel où les densités de courants sont faibles.
- La fréquence choisie doit être supérieure aux fréquences caractéristiques des réactions liées aux espèces redox présentes en solution. La gamme de fréquence considérée peut ainsi aller de quelques dizaines d'Hertz à plus d'un kHz. La plupart des études relevées dans la littérature utilisent une valeur de 1 kHz.

La modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte peut se représenter par un circuit électrique équivalent de la forme :

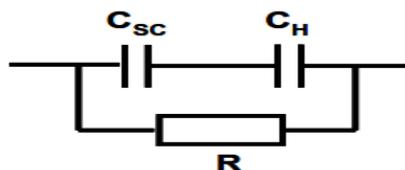


Figure II.12: Modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte (La résistance d'électrolyte n'étant pas représentée).

Où C_{sc} représente la capacité de charge d'espace développée dans le semi-conducteur, C_H la capacité de double couche développée dans la solution et R une résistance dépendant du processus de transfert d'électrons dans lequel les porteurs majoritaires sont impliqués [10].

Les diagrammes de Mott-Schottky ($1 / C^2$ vs. E) sont donc présentés afin de déterminer le type de conductivité du semi-conducteur selon les conditions d'élaboration.

$1/C^2$ peut être calculée selon l'équation de Mott-Schottky représentée comme suit:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_A} \left(E - E_{fb} + \frac{KT}{e} \right).$$

Eq.II.13

Où C_{sc} représente la capacité, ϵ (7,6) est la constante diélectrique de l'oxyde cuivreux, ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) , A est la surface de l'électrode de travail, N est la concentration des accepteurs d'électrons, E est la tension appliquée, E_{fb} est le potentiel de bande plate, K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J / K), T est la température absolue (298 K) et e la charge électronique ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

En traçant $1 / C_{sc}^2 = f(E)$, nous obtenons donc une courbe dont la pente permet d'identifier le type du semi-conducteur (Sc) (pente > 0 : SC type-n, pente < 0 : SC type-p). De plus, l'abscisse à l'origine permet de déterminer expérimentalement la densité des porteurs de charge, et par extrapolation de $1 / C_{sc}^2 = 0$ nous pouvons déterminer le potentiel de la bande plate (E_{bp}) [6].

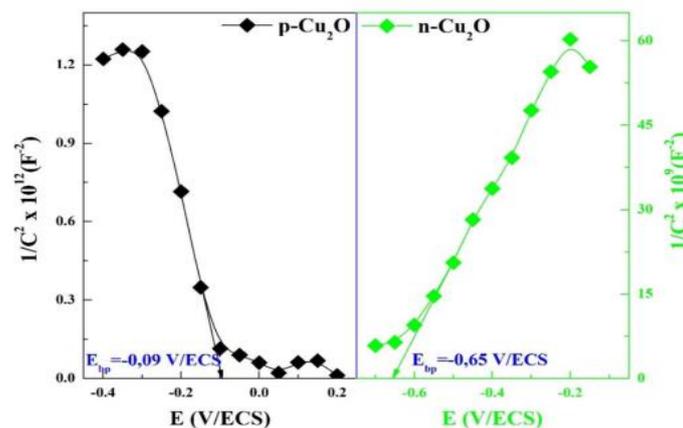


Figure II.13: Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu₂O et n-Cu₂O obtenus par électrodéposition.

II.3.1.2. Mesures de photo-courant

Cette technique permet de connaître le type du semi-conducteur ainsi que sa photo-activité. Elle ne peut être effectuée qu'à l'aide d'un système contenant une source lumineuse, un cumulateur d'éclairage (hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une

cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (pour contrôler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage) comme le montre la figure II.14. Une lampe à tungstène peut être utilisée pour fournir de la lumière, celle-ci est reliée à un interrupteur qui permet d'interrompre puis de rétablir le passage du courant à intervalle régulier.

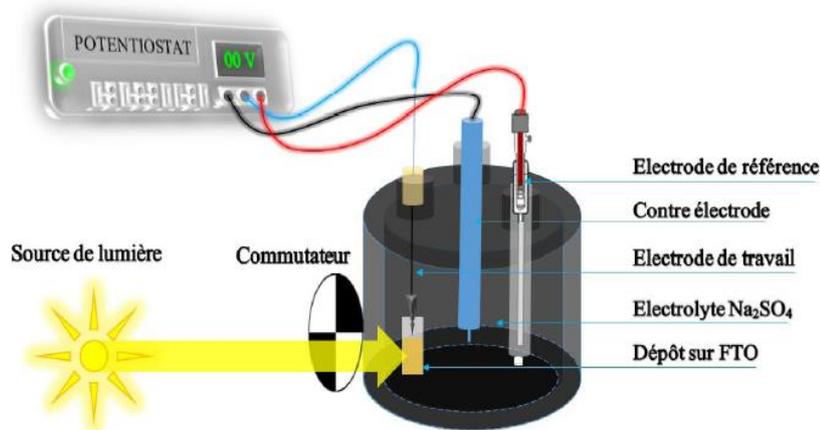


Figure II. 14: Principe du système de mesure de photo-courant [6].

Une zone de déplétion est formée à la surface de l'électrode lors du contact de la couche semi-conductrice avec l'électrolyte. Comme il y a peu de transports disponibles, le courant est très faible. Lorsque l'électrode est éclairée, des paires électron-trou sont générées et séparées dans la zone de charge d'espace, ce qui générera un photo-courant. Son amplitude dépend des propriétés, des conditions de déposition : potentiel appliqué, et composition de l'électrolyte.

Dans un semi-conducteur de type-n à circuit ouvert, le niveau de Fermi est généralement plus élevé que le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (Figure II.15.a), les électrons seront transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, une zone de déplétion positive est formée à la surface du semi-conducteur (Figure II.15.b). Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créées. Ces paires formées au-delà de la zone de déplétion se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur. Cependant, des paires électron-trou formées dans la zone de déplétion seront séparées. Les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers le semi-conducteur (Figure II.15.c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n va générer un photo-courant anodique.

Le comportement du semi-conducteur de type-p est différent du semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers l'électrolyte, ce qui générera un photo-courant cathodique (Figure II.15.d. f) [11].

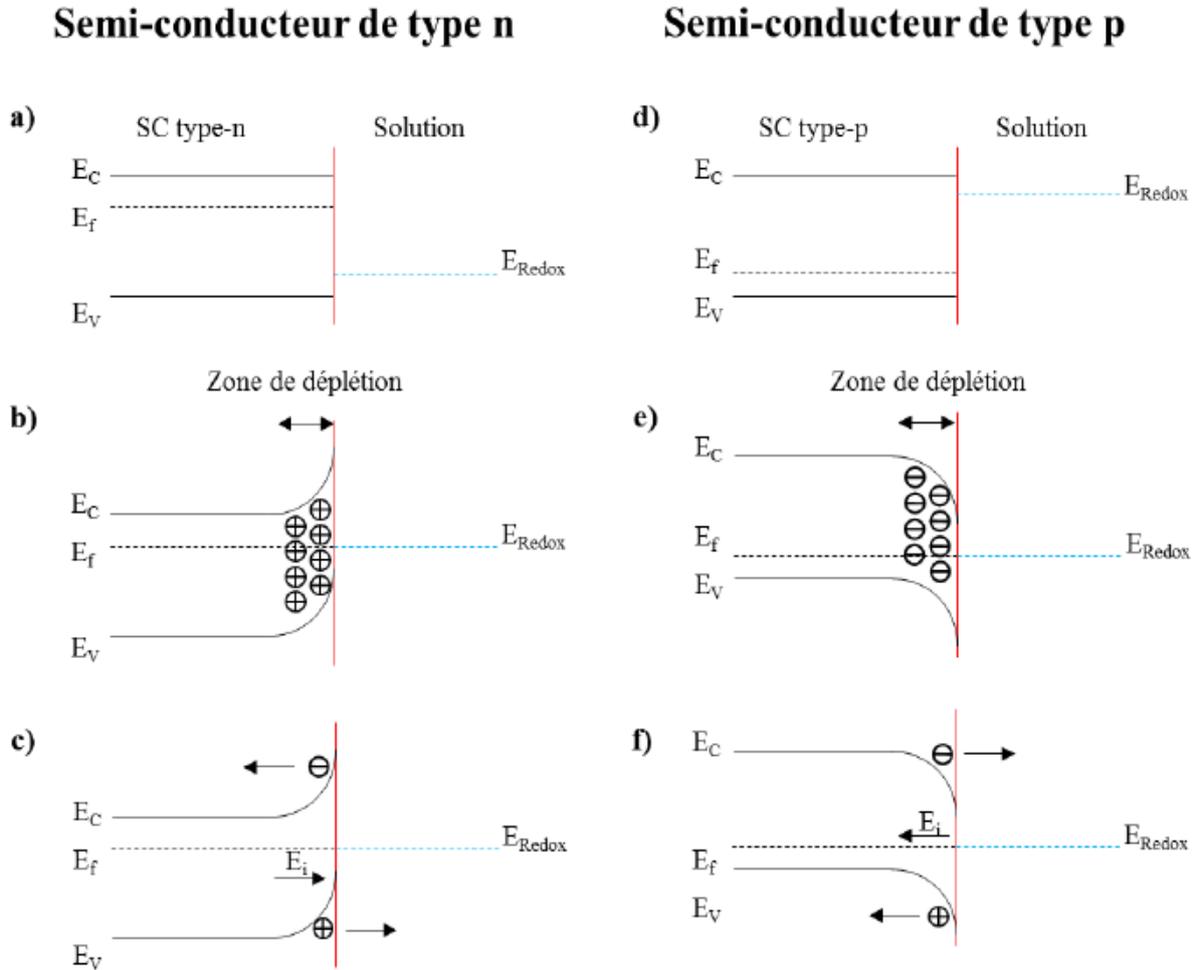


Figure II. 3: Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite).

Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage

Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage [11].

II.3.2. Caractérisations structurales

II.3.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

Cette technique permet l'identification de composition (l'analyse qualitative), la détermination des paramètres de maille du réseau, les changements de phase, etc. les paramètres de maille du réseau sont généralement obtenus en utilisant la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq.II.14}$$

Où n est l'ordre du réseau diffracté, λ la longueur d'onde du faisceau diffracté, d est la distance entre les plans atomiques et θ l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X (Figure II.16) [12] :

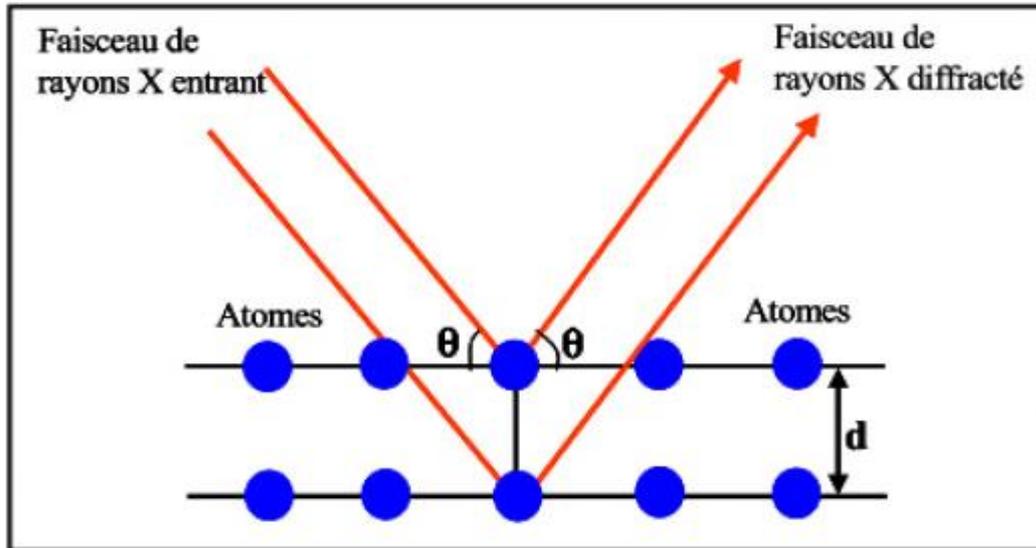


Figure II.16 : Schéma de la loi de Bragg.

Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, afin de déterminer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer [13]:

$$t = k\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Eq.II.15}$$

Où t est la dimension moyenne de la cristallite (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée (0.15406nm pour Cu $K\alpha$), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ l'angle de diffraction.



Figure II.17 : Diffractomètre des rayons X.

II.3.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimique que structurales sur l'espèce étudiée. Elle permet de caractériser de manière généralement non destructrice la composition moléculaire et la structure d'un matériau à partir de l'étude des modes de vibration des molécules qui le composent. Elle a été découverte théoriquement par Smekal en 1923 et mise en évidence expérimentalement en 1928 par Raman (McMillan 1989). Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau (Stoynov 1990).

Le principe de la spectroscopie Raman consiste en l'envoi d'une onde électromagnétique monochromatique sur un échantillon puis en la détection et l'analyse de la lumière diffusée de longueur d'onde différente de l'onde incidente.

Lors d'un phénomène de diffusion, quand l'énergie des photons est très grande devant l'écart entre deux niveaux d'énergie de la molécule, l'interaction molécule/photon donne alors lieu à des transitions de la molécule vers un état énergétique instable. Le système revient donc à l'équilibre après cette excitation.

Deux cas sont possibles lors de ce retour à l'équilibre :

- Le niveau final est le même que le niveau initial, les photons diffusés et incidents ont la même énergie, ce qui correspond à la diffusion de Rayleigh.
- Le niveau final est différent du niveau initial, les photons diffusés et incidents ont des énergies différentes, ce qui correspond alors à une diffusion Raman. Si le niveau vibrationnel final est plus élevé, la molécule gagne de l'énergie et le photon diffusé aura une fréquence inférieure à celle du photon exciteur. On parle de diffusion Raman Stokes. Dans le cas inverse où la molécule perd de l'énergie, le photon diffusé aura une fréquence supérieure à celle du photon exciteur. On parlera alors de diffusion Raman anti-stokes.

Les raies Stokes sont plus puissantes et sont généralement les plus utilisées en pratique pour l'étude de l'effet Raman.

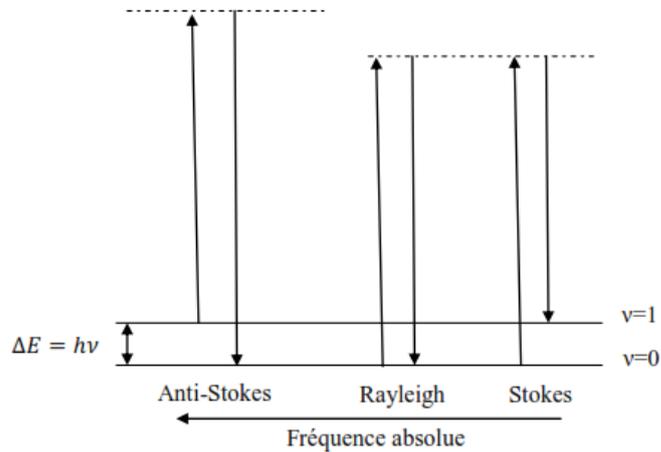


Figure II.18: Représentation schématique de la diffusion des photons.

II.3.3. Caractérisations morphologiques

II.3.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée après la déposition du substrat afin d'observer la surface de nos dépôt.

Un microscope électronique soumet l'échantillon à un flux d'électrons, produits par un canon thermo électronique. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau convergent d'électrons et l'image de chaque point ainsi balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. La taille de la sonde électronique est entre 50 et 250 Å et on peut obtenir des grossissements entre 50 et 100000. Les signaux résultants du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident sont: des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Suivant le système de détection choisi l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste de l'image sera alors associé à sa nature chimique. Les deux modes de fonctionnement du MEB, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés sont complémentaires et en général sont combinés pour une meilleure caractérisation de l'échantillon. La résolution maximale est de 50 nm en électrons secondaires [14].

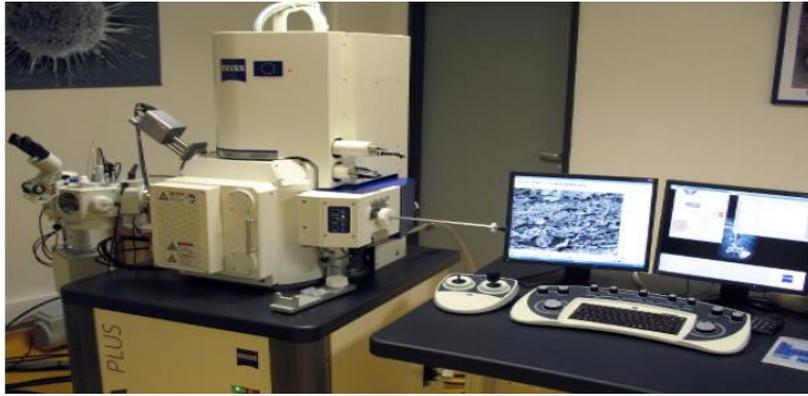


Figure II.19 : Microscope électronique à balayage.

II.3.3.2. Microscope à force atomique (AFM)

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, etc...), pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...)

En AFM, il existe 3 modes d'opération. L'AFM de contact est l'équivalent atomique du profilomètre ou de l'aiguille d'un micro-sillon. La pointe est en contact direct avec l'échantillon, et les forces répulsives en présence sont très fortes. L'AFM mode résonnant force l'ensemble pointe-levier à vibrer à une fréquence proche de sa résonance mécanique. Sous l'influence du gradient vertical des forces d'attraction de Van der Waals, la constante élastique effective de l'oscillation est modifiée et la fréquence de résonance déplacée. Ceci se traduit par une variation d'amplitude. Enfin, le « tapping mode » est un développement récent de l'AFM qui résout les problèmes de risque d'endommagement par la pointe de la surface de l'échantillon et des modifications éventuelles des propriétés de surface. La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé est un critère statistique appelé rms représentant l'écart quadratique moyen du profil.

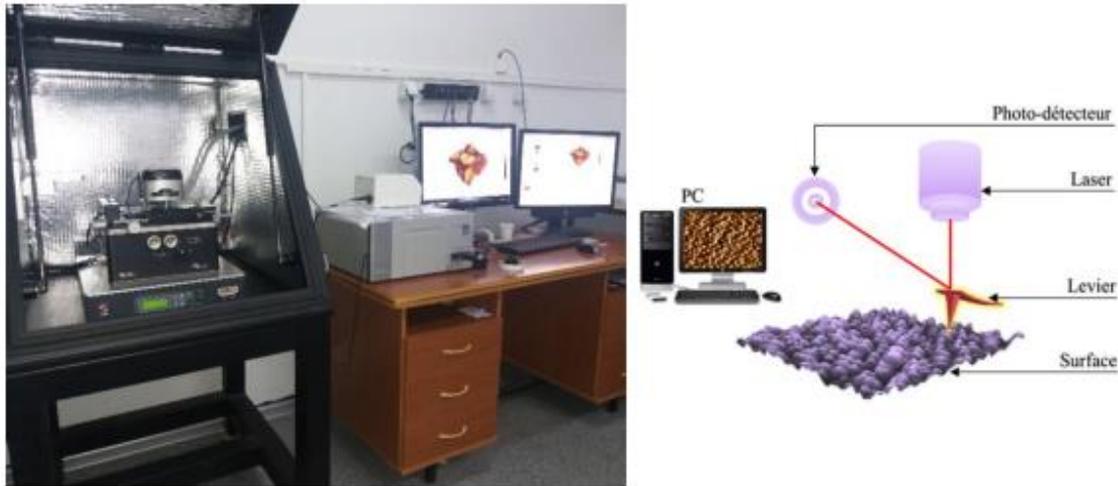


Figure II.20 : Image photographique et principe d'un microscope à force atomique (AFM).

II.3.4. Caractérisations optiques

II.3.4.1. Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

La spectroscopie UV-Visible correspond à l'interaction entre la matière et le rayonnement UV-Visible. Typiquement, à cette échelle énergétique, des transitions électroniques sont observées. L'absorption ou émission d'énergie est liée à la redistribution des électrons au sein de la molécule. En spectroscopie UV-Visible, on mesure l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ et il en résulte un spectre d'absorption. L'absorbance est liée à la capacité d'un échantillon à absorber un rayonnement. Le spectromètre va mesurer le ratio de l'intensité faisceau transmis I par rapport à l'intensité du faisceau incident I_0 , cette valeur est appelée transmittance T .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq.II.16}$$

La valeur de transmittance est directement liée à l'absorbance par la formule :

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq.II.17}$$

L'absorbance est reliée à la concentration de l'échantillon C et au coefficient d'extinction molaire ε_λ qui est spécifique à chaque molécule et à chaque longueur d'onde :

$$A = \varepsilon_\lambda Cl \quad \text{Eq.II.18}$$

Avec l le trajet optique.

Son principe est basé sur l'émission de la lumière par deux lampes couvrant la gamme UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner une seule longueur d'onde et de faire un balayage sur toute la gamme. La longueur d'onde choisie traverse une séparatrice divisant le

faisceau en deux, le premier traverse l'échantillon et le second est réfléchi par un miroir puis traverse la référence. Enfin, les courbes de transmission, de réflexion ou d'absorption de l'échantillon étudié sont déterminées à l'aide d'un photomultiplicateur enregistreur à double faisceaux.

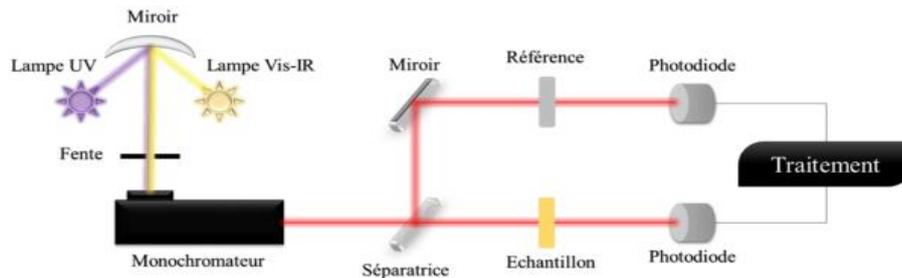


Figure II.21: Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.

➤ **Détermination du gap optique**

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [15] où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

Eq.II.19

Où A est une constante, E_g est le gap optique (eV), $h\nu$ est l'énergie d'un photon (eV), α est le coefficient d'absorption et n varie selon la nature de la transition ($n = 1/2$ et 2) pour la transition directe et indirecte, respectivement. La valeur de E_g peut être obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en extrapolant la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses.

➤ **Photoluminescence (PL)**

En général les semi-conducteurs sont des matériaux susceptibles d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont soumis à une excitation extérieure. Il existe plusieurs types de sources excitatrices: un faisceau optique (photoluminescence), un faisceau électronique (cathodoluminescence) ou encore un courant électrique (électroluminescence). Pour sonder les couches d'oxydes, la photoluminescence est une technique très commune et utilisée dans le domaine des semi-conducteurs. La spectroscopie de photoluminescence est une des techniques de caractérisation non destructives qui permet d'étudier les propriétés physiques et électroniques des matériaux semi-conducteurs, mais également de qualifier la qualité cristalline des couches étudiées.

Cette technique consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau laser dont l'énergie des photons est supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié. Les photons vont donc générer des paires électron-trou qui vont revenir après l'excitation à l'état d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une recombinaison par différents processus de transition, soit de façon radiative conduisant à l'émission d'un photon, soit de façon non radiative. Au sein d'un semi-conducteur, on identifie 3 types de transitions illustrées dans la figure (II.22) parmi lesquelles on différencie celles qui sont radiatives (transition inter-bande ou via des défauts et impuretés) et celle non-radiative (transition intra-bande) [16].

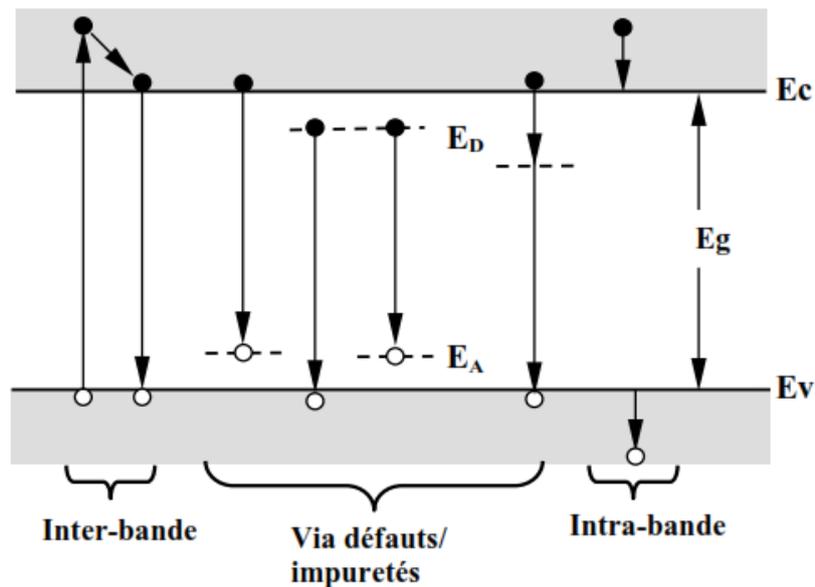


Figure II.22: Transitions principales au sein d'un semi-conducteur.

Références bibliographiques

- [1]: F. Mechehoud, « Croissance par voie électrochimique et propriétés magnétiques et topographique de couches minces de CO sur Si (111) », Ecole doctorat physique et chimie-physique, Institut de science des matériaux de Mulhouse, 2016.
- [2]: N. Sait et D. Amrane, « Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques », Mémoire master, Université de Béjaïa, 2017.
- [3]: Frédéric Legrand, « Cinétique électrochimique », Licence Creative Commons, page1-16.
- [4]: S. Abed, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse », Mémoire de magister en physique de science des matériaux, Université Mentouri Constantine, Algérie 2005.
- [5]: K.L. Rabah, « Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer », thèse doctorat en électrochimie, Université Reims, 2007.
- [6]: I.Y. Bouderbala, « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique », thèse de doctorat, Université de Sétif, 2019.
- [7]: K. Aoudia, « comportement électrochimique de la cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde performe en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », Mémoire magister, Université de Béjaïa, 2009.
- [8]: A. A. Pasa, W. Schwarzacher, « Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on silicon », *physica status solidi*, 173, pp 73-84, 1999.
- [9]: C. Gabrielli, « Use and applications of electrochemical impedance techniques », 1990.
- [10]: O. Lavigne, « Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux: Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs », thèse doctorat en génie des matériaux, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [11]: I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, « Optical properties of Cu₂O electrodeposited on FTO substrates: Effects of Cl concentration », *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 3, 2000–2008, 2018.
- [12]: N. Zaidi, « Electrodeposition d'oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium : Influence de la nature de milieu », Mémoire de magister, Université de Béjaïa, 2015.
- [13]: D.P. Tunstall, S. Patou, R.S. Liu, « Size effects in the NMR of SnO₂ powders », *Materials Research Bulletin*, 34, pp 1513-1520, 1999.

[14]: T.G. Rochow, P.A. Tucker, « Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic », Plenum Press, New York, 1994.

[15]: H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, « Effect of the thickness of the ZnO buffer layer on the properties of electrodeposited p- Cu₂O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions », RSC Adv, vol. 6, no 73, 68663–68674, 2016.

[16]: Jacobo Esteban Munguia Cervantes, « Etude par spectroscopie optique des propriétés physiques des couches nanométriques de Si contraint », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2008.

Chapitre III

Synthèse bibliographique et position du problème

Chapitre III : Synthèse bibliographique et position du problème

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est un semi-conducteur de type p, il a attiré de plus en plus l'attention ces dernières années en tant que composant actif dans les cellules solaires et les photodiodes. L'oxyde de cuivre (I) a une énergie de bande interdite de 2,0 à 2,2 eV et un coefficient d'absorption élevé sur la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire. Ses éléments constitutifs ne sont pas toxiques et sont très abondants. Ce matériau peut être synthétisé par oxydation thermique, oxydation anodique, réduction chimique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, méthode sol-gel, diverses techniques de dépôt en phase gazeuse et par électrodéposition qui est une technique polyvalente et peu coûteuse pour la préparation de couches minces d'oxyde semi-conducteur sur des substrats conducteurs.

Dans ce qui suit, nous présentons une synthèse bibliographique des travaux de la littérature réalisés sur la fabrication électrochimique de couches d'oxyde de cuivre (Cu_2O) pour des applications aux photovoltaïques. Cette synthèse nous permettra de situer notre travail, de motiver le choix du milieu et du matériau et enfin de justifier la démarche à adopter.

L'intérêt pour l'oxyde cuivreux en tant que semi-conducteur a commencé avec l'invention du redresseur au cuivre par Grondhal dans les années 1920 [1]. Un travail considérable sur la préparation et la caractérisation du Cu_2O , en particulier sur les redresseurs, a été effectué de 1930 à 1940 [2]. Après 1940, l'intérêt s'est orienté vers le sélénium et plus tard vers le germanium, le silicium et d'autres matériaux.

A partir des années 1970, l'oxyde cuivreux est redevenu populaire en raison de son application potentielle dans le domaine photovoltaïque (PV). Deux groupes de chercheurs des États-Unis ont mené des travaux approfondis sur les dispositifs PV à base d'oxyde cuivreux. L'un est de la Wayne State University (Detroit) et l'autre est le Joint Center for Graduate Study (Richland, WA). Ils ont étudié les diodes Schottky, les MIS (Metal Insulator Semiconductor) et les dispositifs PV à hétéro-jonction principalement à base d'oxyde cuivreux préparés à haute température [3-6]. D'autres groupes dans le monde ont également mené des études similaires [7-9]. Des données rapportées, aucune cellule n'a atteint une efficacité supérieure à 2%. La conclusion commune de la plupart de ces études est la suivante: la seule façon d'augmenter l'efficacité est de fabriquer une homo-jonction d'oxyde cuivreux.

Depuis les années 1980, des méthodes à basse température, telles que la pulvérisation, l'oxydation anodique et le dépôt électrochimique, ont été développées pour la préparation d'oxyde cuivreux. La méthode électrochimique présente des avantages par rapport aux autres

méthodes. Elle offre un meilleur contrôle de la qualité du film et peut être réalisé à très basse température (<100 °C). **Rakhshani et col.** [10-12] et **Zhou et col.** [13-15] ont rapporté que les films d'oxyde cuivreux électrodéposés à différentes valeurs de pH présentaient deux orientations préférées: (100) et (111). **Siripala et col.** [16-18] ont rapporté un comportement de type n de l'oxyde cuivreux préparé par électrodéposition, ce qui rend les cellules photovoltaïques à homo-jonction d'oxyde cuivreux réalisables.

Dans ce qui suit, nous nous limitons à la synthèse des travaux les plus récents sur l'électrodéposition de films fins d'oxyde cuivreux dédié pour des applications aux cellules solaires.

T. Mahalingam et col. [19] en 2005 ont développé une étude sur la structure et l'influence du potentiel, du pH et de la température sur le comportement de couches minces de Cu₂O électrodéposées sur des substrats de cuivre et de verre recouverts d'oxyde d'étain.

Les couches minces de Cu₂O ont été déposées sur des substrats de cuivre et de verre recouverts d'oxyde d'étain par électrodéposition potentiostatique à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat, dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une solution aqueuse d'acide lactique (3,25M), de sulfate cuivrique (0,45M) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Une feuille de graphite a été utilisée en tant qu'électrode auxiliaire et une électrode au calomel (SCE) comme référence.

Les films d'oxyde cuivreux ont été préparés à différents pH de solution (pH=5 à pH=11) et à différentes températures du bain (30-90°C) à un potentiel de dépôt de -0,555V/ECS à différents temps de dépôts allant de 30 min à 2 h pour obtenir des films de différentes épaisseurs. Les couches d'oxydes ainsi obtenus ont été caractérisées par différentes méthodes à savoir : la diffraction à rayons X (DRX) pour les études structurales, les tests optiques ont été réalisés avec un spectrophotomètre, la morphologie de surface et les mesures EDX ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées à l'aide de la méthode 4 pointes dans la plage de température de 27 à 330°C. Une cellule solaire photo-électrochimique (PEC) a été formée en utilisant le Cu₂O comme photocathode dans une cellule électrochimique à trois électrodes, composée d'une grille de platine et d'une ECS comme électrodes auxiliaire et de référence, respectivement, dans une solution contenant Na₂SO₄ (0,5 M).

Les mesures de la réponse spectrale ont été effectuées à l'aide d'une lampe halogène à filament de tungstène de 150 W avec monochromateur et filtres.

L'étude menée a montré que le potentiel de dépôt joue un rôle important sur la structure des films de Cu_2O électrodéposé, ainsi les diagrammes DRX des films de Cu_2O préparés à différents potentiels de dépôt (-0,355, - 0,455 et -0,555V/ECS) ont montré des pics de Cu_2O avec une orientation préférentielle [200] le long de l'axe. Cependant, les films déposés à des potentiels plus négatifs (-0,655 et -0,755V/ECS) ont indiqué la présence de pics de Cu en plus des pics de Cu_2O avec une orientation préférentielle dans la direction (311). Les tailles de grain sont estimées à 26, 31, 55, 25 et 20 nm pour les films déposés à -0,355, -0,455, -0,555, -0,655 et -0,755V/ECS, respectivement. Ce qui indique qu'un potentiel de dépôt de -0,555V/ECS est optimal pour préparer des films de Cu_2O avec une taille de grain plus importante.

L'effet du pH de la solution est également étudié en utilisant les spectres DRX des films Cu_2O préparés à un potentiel de dépôt de -0,555V/ECS à diverses valeurs de pH (7, 9 et 11) sur des substrats recouverts d'oxyde d'étain à 70°C. Les résultats montrent une bonne cristallinité à un pH = 9, ce dernier est donc considéré comme le pH optimal de la solution pour synthétiser de fines couches de Cu_2O . Une étude sur l'effet de la température a également été menée. Les résultats obtenus ont montré qu'en dessous de 50°C, les films déposés sont mal cristallisés alors qu'en augmentant la température, la cristallinité augmente. Cependant, à des températures supérieures à 90 °C, l'évaporation partielle de la solution du bain empêche une croissance uniforme des films. Il a donc été démontré que des films de Cu_2O de bonne qualité sont obtenus à une température de 70°C. Quant à la résistivité, la bande interdite et l'énergie d'activation des films de Cu_2O déposés dans les conditions décrit ci-dessus sont estimés à $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 1,99 et 0,85 eV, respectivement. Les études sur les cellules solaires PEC employant les films p- Cu_2O comme photocathodes ont montré un rendement de conversion intéressant.

L'effet du pH du bain sur la structure, la morphologie et l'orientation des grains des films d'oxyde de cuivre (I) formés par électrodéposition a été réexaminé par **L.C. Wang et col.** [20]. Les couches de Cu_2O ont été déposées par polarisation cathodique à partir d'un bain de sulfate de cuivre (0,4M) contenant 3M d'acide lactique. Le substrat utilisé est un oxyde transparent conducteur (TCO), constitué d'oxyde d'indium dopé d'étain sur verre silico-sodocalcique.

Le pH du bain a été soigneusement ajusté entre 7,5 et 12 par addition contrôlée de NaOH à 4M. Les films ont été déposés à -0,4 V/(Ag/AgCl) pendant une durée de 30 minutes. La température du bain était contrôlée entre 20°C et 60°C à l'aide d'un bain thermostaté.

La DRX et le MEB ont été utilisés pour la caractérisation des dépôts réalisés.

D'après les diagrammes DRX et les photos MEB enregistrés, ils ont constaté la présence de plusieurs orientations préférentielles des films déposés, l'orientation (100) domine entre le pH 8,2 et 9,1, l'orientation (110) entre le pH de 9,4 à 9,9 et l'orientation (111) pour un pH du bain au-dessus de 10,2. Ces mêmes auteurs ont également effectué des mesures de capacité-potentiel analysées par l'expression de Mott-Schottky dans un milieu non aqueux (acetonitrile/ 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate). Ils ont remarqué une variation des valeurs de potentiel de bande plates (~ 500 mV) des films électrodéposés à différents pH du bain.

Le potentiel et le pH du bain sont donc deux facteurs importants qui font varier l'orientation des grains des couches d'oxyde de cuivre (I) déposés.

F. Hu et col. [21] ont cherché à connaître la morphologie et la croissance de l'oxyde cuivreux électrodéposé sous différentes valeurs de densité de courant en milieu acide et alcalin. Afin de pouvoir faire l'étude dans un large domaine de courant/ potentiel un système à deux électrodes a été adopté. Le substrat utilisé est une couche fine d'oxyde d'étain (ITO) déposés sur une lame de verre, des feuilles de cuivre ont été utilisées comme anodes.

Le dépôt de films de Cu_2O a été effectué dans des électrolytes différents : des bains acides et des électrolytes alcalins. Le milieu alcalin est constitué de 3M d'acide lactique et de sulfate de cuivre à 0.4M avec addition contrôlée de NaOH jusqu'à l'obtention d'un pH de 8,8. Le bain acide est un mélange d'acétates de cuivre et d'acétate de sodium à température de 50°C et un pH de 5,7. L'électrodéposition a été réalisée à différents temps de dépôt à des densités de courant imposé entre 1mA/cm² et 5mA/cm² afin d'obtenir des films d'épaisseur 4,5µm.

L'observation de la morphologie de surface des films formés a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB), quant à l'identification de leurs compositions la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisé.

Les résultats obtenus ont montré que les films déposés à différentes densités de courant sur l'ITO étaient bien du Cu_2O . Les auteurs ont prouvé que dans la solution acide, les films de Cu_2O ont une orientation aléatoire car le taux de croissance était inhibé alors que l'orientation des films déposés en milieu alcalin était de (200). Les images MEB ont montré que la morphologie des films de Cu_2O électrodéposés en milieu acide passe d'une forme annulaire caractéristique d'une structure amorphe à une forme cubique au fur et à mesure que la densité de courant augmente. Aussi, la couleur des films minces de Cu_2O passe du rouge brique à

l'aqua (vert d'eau) avec l'augmentation de la densité de courant. Les films obtenus sont ainsi de meilleures qualités à 5mA/cm^2 . Les photos MEB obtenus en milieu alcalin ont permis de confirmer que l'orientation préférée du film déposé était dans le plan atomique (200), montrant ainsi que le pH affecte le taux de croissance des films fins de Cu_2O formé. Les résultats de cette étude ont montré que la morphologie et la structure de la surface de Cu_2O peuvent être contrôlées par la densité de courant et le pH. En 2011, **Wenyan Zhao et col.** [22] réalise également une étude sur les propriétés de films fins d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés dans une solution légèrement acide d'acétate de Cu (II) et d'acétate de sodium. Le dépôt a été effectué par polarisation cathodique à $0,2\text{ V/ECS}$ pendant 30 min à température ambiante (20°C) dans une cellule à trois électrodes, où l'électrode de travail est une lame de verre recouverte d'oxyde d'étain dopé d'indium (ITO). Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour identifier et étudier la morphologie des couches déposées, à savoir la DRX et le MEB. Une lampe à arc au xénon de 500 W a servi pour les mesures photo-courant qui ont permis d'étudier les propriétés photo-électrochimiques des films de Cu_2O préparés.

Les diagrammes DRX ont montré que les films préparés étaient composés de Cu_2O constitués d'une seule phase avec une orientation de (200). Ils ont confirmé que tous les échantillons synthétisés dans différentes conditions avaient les mêmes structures. Ils avaient obtenu une série de films de Cu_2O de différentes morphologies et tailles par la modification du temps de réaction, du potentiel de dépôt et la température de la solution.

Ils ont conclu que le Cu_2O formé est de structure dendritique avec des propriétés intéressantes. Ces films pouvaient absorber de la lumière UV et afficher des images photo-électrochimiques. En effet, Ils ont obtenu un photo-courant de $0,06\text{ mA/cm}^2$, une photo-tension en circuit ouvert de $0,38\text{V}$ et une efficacité de conversation énergétique significative de $0,01\%$, sous 100 mW/cm^2 d'illumination UV-visible sur une couche mince de Cu_2O dendritique.

La même année, une autre équipe [23], a réalisé une étude sur l'électrodéposition de films fins de Cu_2O pour la fabrication de cellules solaires à base d'hétérojonction de couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ dopées Aluminium (AZO). Ces auteurs ont examiné l'effet du potentiel appliqué sur les dépôts de Cu_2O électrodéposé notamment sur les propriétés structurales de ces films ainsi que son effet sur les propriétés des cellules solaires fabriquées à partir de ces films.

L'électrodéposition de Cu_2O a été réalisée sur un substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor SnO_2 (FTO) dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrolyte

utilisé est composé de CuSO_4 (0,2M) et d'acide lactique (3M), le pH est ajusté à 12,5 par addition contrôlée de NaOH et la température est maintenue à 60°C.

Les mesures de voltampérométrie linéaire ont montré une augmentation progressive du courant cathodique à des potentiels appliqués allant de -0,4 V à -0,65 V/AgCl. Dans ce domaine, la DRX a révélé que les pics enregistrés correspondent à la formation de Cu_2O . Les images MEB quand à elles ont montré que les films de Cu_2O ainsi que leur taille de grain changent avec le changement du potentiel. La bande interdite du Cu_2O électrodéposé a été déterminé par des mesures photo-électrochimiques, elle est d'environ 1,9 eV quel que soit le potentiel appliqué.

Une cellule solaire en verre/FTO/ Cu_2O /AZO a été fabriquée. Des mesures photoélectrochimiques de la couche de Cu_2O électrodéposée ont été réalisées dans un électrolyte de Na_2SO_4 (0,5M) (pH = 6,7) à différents potentiels. Des résultats intéressants ont été obtenus à un potentiel de -0,6V/AgCl, notamment pour l'efficacité quantique externe ou EQE qui a connu un pic à ce potentiel. Le rendement de conversion énergétique le plus élevé de 0,603 % a été obtenu avec le film Cu_2O déposé à un potentiel de -0,60 V/AgCl.

Cette étude a permis de constater que le potentiel d'électrodéposition affecte fortement les propriétés photovoltaïques des films de Cu_2O . Bien que l'hétérojonction Cu_2O /AZO soit une combinaison très prometteuse, l'obtention d'un rendement de conversion élevé est encore loin d'être atteinte.

Afin d'améliorer la qualité des films de Cu_2O électrodéposés, tels que l'uniformité, l'adhérence et la cristallinité, il est nécessaire d'ajouter un agent complexant dans le bain électrolytique. Divers agents complexant sont utilisés tels que l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide citrique et le thiosulfate de sodium, ce dernier est un agent complexant prometteur pour les dépôts Cu_2O en raison de sa non-toxicité et de son faible coût par rapport aux autres agents complexant. Dans ce contexte, **Hassiba Rahal et col.** [24] ont réalisé une étude sur l'électrodéposition et la caractérisation de couches minces de Cu_2O formées en présence du thiosulfate de sodium comme stabilisateur des ions Cu^{2+} .

Le dépôt des couches minces de Cu_2O a été effectué dans une cellule électrochimique à trois à électrode. Du verre recouvert d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) a été utilisé comme électrode de travail, un fil de platine (Pt) comme contre électrode et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) a été utilisée dans toutes les expériences comme électrode de référence. Les films d'oxyde de cuivre ont été électrodéposés dans une solution aqueuse

composée de : 0,01M de $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,1 M de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 1,2 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 60°C. Le pH des solutions a été ajusté à 6,2 par ajouts de petite quantité de CH_3COOH .

Les études de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie réalisées en utilisant un potentiostat/Galvanostat ont montré que l'ajout de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à un effet important sur le processus électrochimique, la cinétique de la réaction, la cristallinité et la morphologie des couches minces de Cu_2O . Ces couches ont été déposées à -0,58 V/ECS pendant 30 minutes pour obtenir une épaisseur de film d'environ 250 nm.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les films de Cu_2O synthétisés ont une structure cubique avec un pic d'orientation préférentielle (200). La taille des cristaux a été estimée à 23,22 nm. Les images MEB ont montré des films compacts composés de grains de formes sphériques. Les propriétés optiques des films de Cu_2O révèlent une transmission optique de 80%, un coefficient d'absorption élevé dans le domaine du visible et une bande interdite de 2,103 eV.

Des mesures photo-électrochimiques ont été également effectuées par des techniques de voltampérométrie dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Les films de Cu_2O déposés (surface active de 1 cm^2) ont été utilisés comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence. La solution électrolytique contient 0,1M de sulfate de sodium (Na_2SO_4) dissout dans l'eau distillé.

Les mesures photo-électrochimiques ont été réalisées en utilisant une lampe en tungstène/halogène de 100W pour éclairer la surface du film de Cu_2O . Les résultats obtenus ont montré que ce film génère un photo-courant anodique caractéristique d'un semi-conducteur de type n.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, le thiosulfate de sodium qui est un produit non-toxique et de faible coût peut être utilisé comme un agent complexant prometteur pour préparer des couches minces de Cu_2O ayant des propriétés appropriées pour la fabrication de cellules solaires.

Lorsque les films de Cu_2O sont préparés par électrodéposition, l'influence de plusieurs paramètres à savoir le potentiel appliqué, le pH et la température du bain sur la composition, le degré de cristallinité, la taille des grains, l'orientation et la conductivité de ces films étaient soigneusement analysés. Tous les travaux montrent que les propriétés des films de Cu_2O dépendent fortement des conditions d'électrodéposition. Malgré l'importance des études

disponibles dans la littérature sur l'électrodéposition de Cu_2O , aucune investigation n'a été réalisée reliant les modes de dépôt aux propriétés du matériau. **T. Yang et col.** [25] ont développé un procédé d'électrodéposition potentiostatique et galvanostatique en deux étapes pour préparer des films de Cu_2O pour des applications photovoltaïques. Une méthode d'électrodéposition en deux étapes potentiostatique et galvanostatique a été développée pour atténuer les inconvénients d'un mode de dépôt unique. Ensuite, cette méthode d'électrodéposition en deux étapes a été utilisée pour construire des cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Pour l'électrodéposition des films de Cu_2O une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes a été adoptée, cette dernière est équipée d'une électrode de référence Ag/AgCl , d'un fil de Pt en tant qu'électrode auxiliaire et les films de Cu_2O ont été déposés sur un substrat d'ITO. Une solution composée de sulfate de cuivre (0,1 M) et d'acide lactique (1,25 M) a été utilisée, le pH a été ajusté à 12,6 avec une solution aqueuse concentrée de NaOH et la température de dépôt a été maintenue à 60°C.

Un potentiel de -0.55V/AgCl ou une densité de courant de 1 mA/cm² ont été utilisés pour l'électrodéposition potentiostatique ou galvanostatique, respectivement. Le dépôt potentiostatique a été utilisé dans un premier temps pour éviter que des impuretés de Cu ne s'introduisent dans les films de Cu_2O au cours de la première période, puis le dépôt galvanostatique a été utilisé pour maintenir une vitesse de dépôt constante.

Les auteurs ont présenté une figure qui montre l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt en mode potentiostatique. Ils ont observé que l'épaisseur du film de Cu_2O a augmenté avec le temps de 1,25, 2,30, 3,25, 4,00 et 4,50 mm pour 10, 20, 30, 40, et 50 minutes, respectivement mais que le taux de croissance du film a diminué de 1,25 pendant les 10 premières minutes à 0,50 mm pendant les 10 min de la cinquième période. De ce fait, pour l'électrodéposition des couches d'oxydes de cuivre, le mode potentiostatique a d'abord été adopté pendant 8 min. Les résultats obtenus ont montré que la densité de courant a augmenté rapidement, tandis que le potentiel est resté constant à -0,55 V/AgCl pendant cette période. Ensuite, lorsque la densité de courant a atteint la valeur maximale (1 mA/cm²), le dépôt est passé en mode galvanostatique, la densité de courant a été maintenue à 1 mA/cm² pour maintenir une vitesse de dépôt stable. Dans cette étude, il a été montré que l'utilisation de ce procédé en deux étapes peut non seulement éviter l'introduction d'impuretés dans le dépôt, mais elle peut également éviter la réduction de la vitesse de dépôt ou l'arrêt inattendu du dépôt potentiostatique de films de Cu_2O . De plus, augmenter la vitesse de dépôt par conséquent

l'augmentation de taux de dépôt signifie également réduire le temps de préparation de l'hétérojonction des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ et ainsi améliorer la qualité de l'hétérojonction.

D'autres auteurs se sont également intéressés à l'étude des performances des cellules solaires à base de couches minces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ formé par électrodéposition. **Man Hieu Tran et col.** [26] ont réalisés une étude sur l'effet des conditions de l'électrodéposition et de l'épaisseur des couches minces de Cu_2O sur les performances des cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Pour leur étude ils ont utilisé une plaque d'or recouverte de couches de Si/SiO_2 comme électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence en Ag/AgCl . La solution électrolytique utilisée est composée de sulfate de cuivre (II) pentahydraté (16g) et de l'acide lactique (46g) dissous dans une solution de NaOH (5M) pour maintenir un pH de 12. La température de dépôt a été variée entre de 40 à 70°C.

L'influence de la charge appliqué ainsi que la température de la solution sur l'épaisseur des films électrodéposés ont été étudiées en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type Autolab. La structure et la morphologie des films de Cu_2O ont été analysées avec un diffractomètre à rayon X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), respectivement.

Les résultats obtenus ont montré que la taille des grains constituant le dépôt augmente avec la température. D'après les diagrammes DRX et les photos MEB enregistrés des films de meilleure qualité (uniformité et une cristallinité élevées) ont été obtenus à une température optimale de 60°C. Une augmentation de l'épaisseur des films de Cu_2O a également été observée en fonction de la charge appliquée (-5, -10 et -15C) à courant constant -1,5mA et 60°C sans affecter la morphologie de surface ce qui a permis d'obtenir des films de meilleure qualité.

Après l'électrodéposition des films de Cu_2O , un film de ZnO a été déposé comme une couche semi-conductrice de type n pour former l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Ils ont constaté que les performances des cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ de différentes épaisseurs de Cu_2O présentaient le meilleur rendement de conversion de puissance soit 0,52%. De leurs coté, **N.M. Rosas-Laverde et col.** [27] ont étudié l'influence de l'ajout de l'oxyde de graphène (GO) sur les propriétés de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ dans le but d'obtenir un meilleur rendement de conversion dans les cellules solaire.

Dans le présent travail, l'hétérojonction Cu₂O/ZnO a été préparée sur un substrat d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en présence de l'oxyde de graphène employé afin d'améliorer les propriétés du film de ZnO.

Pour réaliser l'hétérojonction Cu₂O/ZnO, un montage à trois électrodes a été utilisé. Une plaque de platine a servi de contre électrode, une électrode Ag/AgCl saturée au KCl comme référence et un substrat d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en tant qu'électrode de travail. Les hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/ZnO-GO ont été préparées par une méthode électrochimique. L'électrodéposition a été effectuée à un potentiel constant de -0,8V/AgCl pendant 20 min. Le film de Cu₂O a été électrodéposé sur les films ZnO et ZnO-GO, respectivement, dans une solution composée de 0,4M CuSO₄, 3M C₃H₆O₃, et 4M NaOH. La température de la solution a été maintenue à 35 °C à l'aide d'un bain d'eau thermostaté.

Les caractéristiques morphologiques, structurelles et photoélectriques des films obtenus ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et les mesures photoélectriques. Les résultats obtenus ont montré que les films déposés en présence de GO ont une porosité plus importante, une structure et une orientation variables des cristaux de Cu₂O.

Les propriétés photoélectriques ont été étudiées en utilisant un potentiostat (Autolab) équipé d'un système d'éclairage AM 1,5 G provenant d'un simulateur solaire avec une intensité d'irradiation de 100 mW/cm² à 25 °C, ces mesures ont indiqué que la performance de la cellule solaire s'améliore avec l'ajout de GO à la couche active de ZnO. L'ajout de l'oxyde de graphène aux films de ZnO semble être une approche prometteuse pour améliorer les performances des cellules solaires à hétérojonction Cu₂O/ZnO, mais des études plus approfondies sont nécessaires.

Il est également admis que la meilleure façon d'améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de Cu₂O est de faire une homo-jonction p-n de Cu₂O en améliorant ses propriétés électroniques et optiques. La plupart des travaux ont montré que le Cu₂O est un semi conducteur de type p, par conséquent l'obtention et le développement d'un semi conducteur à base de Cu₂O de type n stable pour obtenir un rendement élevé des cellules solaires à base d'homo-jonctions Cu₂O est un défi. **I.Y Bouderbala et col.** [28] ont étudié la possibilité de développer par électrodéposition des couches minces de Cu₂O de type-n dopées au chlore (Cl). L'étude de l'influence de la concentration en Cl sur les propriétés électrochimiques, morphologiques, microstructurales et optiques des films de Cu₂O, ont fait l'objet de cette étude.

Des couches minces de Cu_2O ont été déposées en mode potentiostatique, en utilisant un potentiostat/galvanostat. L'électrodéposition a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant un fil de Pt comme contre-électrode, une électrode au calomel saturé (ECS) comme référence et une plaque de verre revêtu de FTO comme électrode de travail, sa résistivité est de $6-8 \Omega/\text{cm}^2$ et la surface active est de 2 cm^2 .

La solution électrolytique est constituée de $0,1 \text{ M}$ de sulfate de cuivre (CuSO_4) et $0,15 \text{ M}$ d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), le pH de la solution a été ajusté à $7,4$ par ajout de quantités contrôlées de (NaOH). L'acide citrique joue le rôle d'agent complexant. Pour l'électrodéposition de films fins de Cu_2O , des quantités de Cl^- on été ajouté sous forme de CuCl_2 avec des concentrations allant de $0,005 \text{ M}$ à $0,03 \text{ M}$.

Afin d'optimiser le potentiel de dépôt, la voltampérométrie cyclique (CV) a été effectuée. D'après les graphes obtenus, il est clair que la présence des ions Cl^- influence l'intensité du courant. En effet, après l'ajout de CuCl_2 à la solution, l'intensité du courant augmente jusqu'à des valeurs maximales, cela peut être lié à l'augmentation de la conductivité de la solution. Pour avoir une meilleure idée sur la cinétique de l'électrodéposition, le mécanisme de nucléation et de la croissance du film de Cu_2O , des mesures de chronoampérométrie ont été effectuées sur du verre FTO aux différentes concentrations en CuCl_2 , à $-0,35 \text{ V/ECS}$ pendant 15 minutes. Les courbes courant-temps obtenus ont montré qu'avec l'augmentation de la concentration en Cl^- , la densité de courant augmente, et le processus d'électrodéposition devient rapide, ce qui confirme les résultats de la CV. Il a été constaté de ces résultats que la concentration optimale en CuCl_2 pour une meilleure croissance des films de Cu_2O type-n était de $0,01 \text{ M}$. Ce résultat a été confirmé par des mesures d'impédances électrochimiques (SIE) réalisés dans un milieu Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. Les diagrammes d'impédances enregistrés sur des films électrodéposés aux différentes concentrations étudiés ont montré que le diamètre du demi-cercle des couches minces de Cu_2O élaborées à $0,01 \text{ M}$ de CuCl_2 est beaucoup plus petit que les diamètres des demi-cercles des autres concentrations, ce qui implique que la résistance de transfert de charge de ce film présente la valeur la plus faible et donc la plus grande efficacité de transfert de charges. Une même conclusion est observée par les mesures photocourant, où la réponse la plus élevée a été obtenue avec des films Cu_2O dopé à $0,01 \text{ M}$ en Cl^- .

Les mesures DRX révèlent que la nanostructure des films de Cu_2O se cristallise en une seule phase d'orientation (111). Il a aussi été établi que la taille des cristaux augmente avec l'augmentation de la quantité de chlore. L'analyse AFM montre une augmentation de la rugosité avec l'augmentation de la concentration de Cl dans les couches de Cu_2O . Ils ont aussi

constatés des écarts dans la valeur de la bande interdite qui passe de 2,07 eV pour le film de Cu_2O non dopé à 1,61 eV pour le Cu_2O dopé au chlore à 0,01M. Le résultat obtenu dans ce travail est intéressant, les films élaborés à partir de cette méthode peuvent être très utiles pour une large gamme d'applications. En effet, le dopage électrochimique reste une approche adaptée pour la fabrication de matériaux à faible coût, sur de grande surface pour les applications aux cellules solaires. **R. Kara et col.** [29] ont développé une méthode de synthèse de films minces de Cu_2O dopées au Na pour des applications photovoltaïques. Dans ce travail, des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ ont été préparées par électrodéposition en deux étapes. L'effet de la concentration en Na sur l'électrodéposition, les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques a été étudié.

L'électrodéposition des couches de Cu_2O et de ZnO a été effectuée en utilisant un potentiostat/galvanostat piloté par un ordinateur qui enregistre les données. Une cellule électrochimique est reliée directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre, elle est constituée, d'une électrode de travail en verre rouverte d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO de 2 cm^2 , une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et un fil de platine (Pt) comme contre-électrode. La température des solutions a été maintenue constante à $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les couches minces de Cu_2O ont été déposées à partir d'une solution alcaline contenant 0,05M de sulfate de Cuivre (II) (CuSO_4) et 0,1 M d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Afin de varier la teneur en Na dans le film de Cu_2O , différents complexes d'aluminate de sodium, qui servent de précurseur au dopant (Na), étaient préparés en dissolvant lentement 50 mg d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dans 50 ml de solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentrations (1, 2, et 3 M), ces solutions ont été mélangées avec le Cu(II) dans un rapport de 10:90 en volume (10% de solution et 90% de Cu(II)). Le pH des solutions finales utilisées pour la croissance des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ont été ajustées à 12 par ajout d'une quantité suffisante de NaOH à 4M à température ambiante.

Les dépôts ont été effectués par chronocoulométrie qui implique la mesure de la charge totale (Q) perçue par l'électrode de travail en fonction du temps de dépôt après application d'un potentiel constant. L'électrodéposition d'une couche mince de n-ZnO a d'abord été réalisée en mode potentiostatique à -1,3 V/ECS directement sur le substrat de FTO préalablement nettoyé à partir d'une solution aqueuse contenant 80 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de pH initial égale 6. Le dépôt s'est poursuivi jusqu'à obtention d'une couche d'épaisseur environ 400 nm, afin d'éviter la formation de vides entre les cristaux de ZnO. Après le dépôt, les échantillons ont été immédiatement rincés à l'eau distillée et transféré dans le bain d'électrodéposition de Cu_2O .

Le dépôt de Cu_2O a été réalisé en mode potentiostatique à $-0,6 \text{ V/ECS}$ jusqu'à obtention de films d'environ 2 μm d'épaisseur. Cette valeur a été choisie pour obtenir une couche suffisamment absorbante. Les échantillons électrodéposés ont été rincés abondamment avec de l'eau distillée et séchés à l'air à température ambiante. Des hétérojonctions de films minces dopées au Na $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{ZnO}$ ont été préparées avec succès en employant une approche entièrement électrochimique.

Dans ce travail, les films électrodéposés ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : la diffraction à rayon X (DRX), La microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), La spectroscopie UV-visible, mesures photo-courant et caractérisation électrique.

L'analyse des propriétés structurales réalisée par DRX a indiqué que les films de Cu_2O non dopés et dopés au Na élaborés sont de nature polycristalline ayant une structure cristalline cubique avec une orientation préférentielle (111). Tandis que le film de ZnO est constitué de cristaux à structure wurtzite d'orientations préférentielles (002). La morphologie et la topographie des films étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) révèlent que tant la texture de la surface que la fluidité des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{ZnO}$ a été améliorée en ajustant la teneur en Na dans les films $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. Une conductivité optique élevée et une forte absorption dans le domaine du visible ont été observées pour les hétérojonctions à base de Cu_2O dopé-Na comparé à celle à base de Cu_2O non dopé.

La conductivité des films a été caractérisée à température ambiante par la méthode de Mott-Schottky (MS), Le type de conductivité du semi-conducteur peut être déduit de la pente de la droite $1/C^2$ en fonction de V . Une pente négative représente le comportement des semi-conducteurs de type p, tandis qu'une pente positive indique un comportement semi-conducteur de type n. Une conductivité de type p a été observée pour tout les films de Cu_2O dopé et non dopé, une conductivité type n est démontré pour les films de ZnO . L'effet du dopage au Na sur la performance du photo-courant (PC) des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{ZnO}$ électrodéposées ont été étudiées, le résultat indique un comportement semi-conducteur de type-p pour la couche supérieure de Cu_2O , comme affirmé précédemment.

Pour analyser l'efficacité photoélectrique des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{ZnO}$ électrodéposés, leurs caractéristiques électriques ont été évaluées en présence et en absence de la lumière. Pour cela une lampe au xénon de 500 W a été utilisée. Les courbes courant-tension enregistrés

sur les dispositifs Au/Cu₂O: Na/ ZnO/ FTO (voir schéma ci-dessous) ont montré un niveau de courant élevé sous éclairage, par rapport à celui enregistré dans d'obscurité. Ceci confirme que les dispositifs à hétérojonctions p-n électrodéposés peuvent agir comme des diodes photoélectriques.

Bien que des études plus approfondies et des améliorations supplémentaires soient nécessaires, les dopants représentent un progrès dans le développement de produits à très faible coût et à haute performance, offrant un potentiel important dans la production d'une classe assez passionnante de dispositifs photovoltaïques.

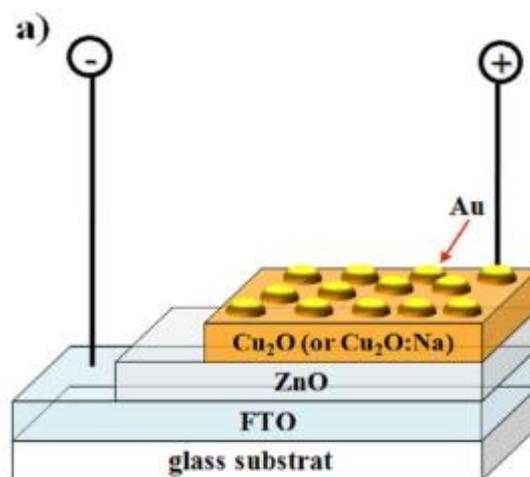


Figure III.1 : Structure schématique des dispositifs à hétérojonctions Au /p-Cu₂O:Na/ n-ZnO / FTO.

Conclusion

Les oxydes de cuivre sont des matériaux prometteurs pour des applications aux cellules solaires. Plusieurs techniques de synthèse ont été utilisées pour obtenir le Cu₂O, cependant, l'électrodéposition est très utilisée. C'est une méthode physico-chimique relativement courante, elle présente les avantages de déposer à basse température et de donner des couches plus homogènes, néanmoins cette méthode nécessite l'utilisation d'un substrat conducteur.

Tout les travaux réalisés dans ce domaine ont montré que la qualité du dépôt obtenu par électrodéposition dépend de plusieurs paramètres tels que: le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode, la température d'électrolyse, les conditions hydrodynamiques (agitation), la nature du métal à déposer, la nature du substrat et son état de surface, la nature et la composition du bain, les additifs organiques ou minéraux et la surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse. Des travaux présentés dans ce chapitre, l'effet des conditions de dépôt, en particulier le pH, la température et le potentiel de dépôt, sur

les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde cuivreux sont très largement étudiées. Il a été montré que l'oxyde cuivreux déposé à des pH supérieur à 9,0 est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe de 2,06 eV, et l'oxyde cuivreux déposé à des pH inférieur à 7,0 est un semi-conducteur de type n et la bande interdite ne change pas avec les conditions de dépôt. De même, il a été montré que le taux de croissance des dépôts de Cu_2O augmente avec l'augmentation du pH du bain.

L'effet de la température du bain sur la cristallinité du Cu_2O électrodéposé est également étudié. Il a été illustré que les échantillons déposés en dessous de 60°C présentent une morphologie de type amorphe, tandis que les échantillons déposés au-dessus de 60°C ont un aspect polycristallin. Cependant, à une température plus élevée il y a précipitation dans la solution, ce qui affecte le dépôt d'oxyde cuivreux. Par conséquent, 70°C est déterminé comme étant la limite supérieure de température pour le dépôt de Cu_2O .

Le potentiel appliqué à l'électrode de travail détermine la capacité des électrons à quitter le matériau et l'intensité du phénomène de migration. C'est le paramètre essentiel et crucial en électrodéposition. La valeur choisie dépend de plusieurs paramètres : le potentiel standard du couple rédox, le type de dépôt désiré, la concentration de l'électrolyte, le temps de dépôt, ...etc. Pour le dépôt d'oxyde cuivreux, à des pH de la solution compris entre 5 et 12,0 et la température du bain maintenue à 60°C . L'oxyde cuivreux est déposé à un potentiel constant entre -0,2 V et -0,4 V AgCl.

Enfin, plusieurs chercheurs ont montré qu'une homo-jonction où une hétérojonction p-n de l'oxyde cuivreux peuvent être obtenues par électrodéposition. L'importance de cette invention est qu'elle permet la fabrication de cellules solaires avec un rendement de conversion raisonnable ($\sim 10\%$) à un coût très bas.

Références Bibliographiques

- [1]: L. O. Grondahl, « The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell », *Rev. Mod. Phys.*, 5, 141-167, 1933.
- [2]: B. Lange, « Photoelements and Their Applications », Reinhold, New York, 1939.
- [3]: A. E. Rakhshani, « Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide », *Solid-State Electron.*, 29, 7-17, 1986.
- [4]: M. Balkanski, Y. Petroff and D. Trivich, « The optical spectra of Cu_2O at room temperature have been interpreted in terms of band structure », *Solid State Commun.*, 5, 85-88, 1967.
- [5]: J. A. Assimos and D. Trivich, « Photovoltaic properties and barrier heights of single-crystal and polycrystalline Cu_2O -Cu contacts », *J. Appl. Phys.*, 44, 1687-1693, 1973.
- [6]: L. Papadimitriou, N. A. Economou and D. Trivich, « Preparation of bulk single crystals of Cu_2O by the plastic flow method and investigation of their electrical properties » *Sol. Cells*, 3, 73-80, 1981.
- [7]: J. Herion, E. A. Niekisch and G. Scharl, « Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells », *Sol. Energy Mater.*, 4, 101-112, 1980.
- [8]: W. M. Sears and E. Fortin, « Preparation and properties of Cu_2O /Cu photovoltaic cells », *Sol. Energy Mater.*, 10, 93-103, 1984.
- [9]: B. P. Rai, « Cu_2O solar cells: A review », *Solar Cells*, 25, 265-272, 1988.
- [10]: A. E. Rakhshani, A. A. Al-Jassar, and J. Varghese, « Electrodeposition and characterization of cuprous oxide », *Thin Solid Films*, 148, 191-201, 1987.
- [11]: A. E. Rakhshani and J. Varghese, « Thermostimulated impurity conduction in characterization of electrodeposited Cu_2O film », *Thin Solid Films*, 157, 87-96, 1988.
- [12]: A. E. Rakhshani and J. Varchese, *J. Mater.*, « Surface texture in electrodeposited films of cuprous oxide », *Sci.*, 23, 3847-3853, 1988.
- [13]: Y. Zhou and J. A. Switzer, « Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films », *Scripta Mater.*, 38, 1731-1738, 1998.
- [14]: T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen and J. A. Switzer, « Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films », *Chem. Mater.*, 8, 2499-2504, 1996.
- [15]: Y. Zhou and J. A. Switzer, « Galvanostatic electrodeposition and microstructure of copper (I) oxide film », *Mat. Res. Innovat.*, 2, 22-27, 1998.

- [16]: W. Siripala, L. D. R. D. Perera, K. T. L. De Silva, J. K. D. S. Jayanetti, I. M. Dharmadasa, « Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 251-260, 1996.
- [17]: W. Siripala and J. R. P. Jayakody, « Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell », *Sol. Energy Mater.*, 14, 23-27, 1986.
- [18]: R. Garuthara and W. Siripala, *J. Lumin.*, « Photoluminescence characterization of polycrystalline n-type Cu₂O films », 121, 173-178, 2006.
- [19]: T. Mahalingama, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, S. Velumani, P.J. Sebastian, « Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu₂O thin films », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, pp 209-216, 2005.
- [20]: L.C. Wang, L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, « Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior », *Thin Solid Films*, 515, pp 3090-3095, 2007.
- [21]: F.Hu, K.C.Chan, T.M.Yue, « Morphology and growth of electrodeposited cuprous oxide under different values of direct current density », *Thin Solid Films*, 518, pp 120-125, 2009.
- [22]: Wenyan Zhao, Wuyou Fu, Haibin Yang, Chuanjin Tian, Minghui Li, Yixing Li, Lina Zhang, Yongming Sui, Xiaoming Zhou, Hui Chena and Guangtian Zoua, « Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties », *Cryst Eng Comm*, 13, pp 2871-2877, 2011.
- [23]: Wilman Septina, Shigeru Ikeda, M. Alam Khan, Takeshi Hirai, Takashi Harada, Michio Matsumura, Laurence M. Peter, « Électrodéposition potentiostatique de couches minces d'oxyde cuivreux pour les applications photovoltaïques », Université d'Osaka Japan, 2011.
- [24]: Hassiba Rahal, Rafiaa Kihal, Abed Mohamed Affoune, Samia Rahal « Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells », *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, pp 421-427, 2018.
- [25]: Tonghui Yang, Yanli Ding, Chunyang Li, Naiqiang Yin, Xiaolan Liu, Peng Li, « Potentiostatic and galvanostatic two-step electrodeposition of semiconductor Cu₂O films and its photovoltaic application », *Journal of Alloys and Compounds*, 727, pp 14-19, 2017.
- [26]: Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang, Jaeyeong Heo, « Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O », *Thin Solid Films*, 661, pp 132-136, 2018.

[27]: N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix, B. Marí, J. Cembrero, F. Salas Vicente, J. Orozco-Messana, « Improving the properties of Cu₂O/ZnO heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide », *Ceramics International*, 44, pp 23045-23051, 2018.

[28]: I.Y Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, « Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition », *Solid State Sciences*, 83, pp 161-170, 2018.

[29]: Rania Kara, Halla Lahmar, Loubna Mentar, Rachid Siab, Figen Kadirgan, Amor Azizi, « Electrochemical growth and characterization of Cu₂O:Na/ZnO heterojunctions for solar cells applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol 817, pp 152748, 2020.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif des recherches photovoltaïques consiste principalement à améliorer les performances des cellules solaires tout en diminuant leurs coûts de fabrication. Cependant les cellules solaires à base de silicium ne répondent pas à ces critères, il est donc nécessaire de trouver d'autres alternatives peu onéreuses, non toxiques et plus efficaces. L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un composé aux propriétés remarquables, et très bien placé pour répondre à ces exigences.

Les couches minces de Cu_2O peuvent être obtenues par différentes techniques telles que l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'oxydation anodique...etc. Ces techniques sont de coût de mise en œuvre très élevé pour une production à grande échelle. Le dépôt par voie électrochimique est intéressant en raison de sa simplicité, de son faible coût, de son procédé à basse température, et surtout de la possibilité d'utiliser des substrats de grande surface. L'efficacité des couches minces obtenues par cette méthode est fonction de plusieurs paramètres telles que le pH du bain, la température, le potentiel appliqué, la densité de courant...etc.

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique sur les propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) et son utilisation dans des applications photovoltaïques. Il s'agit d'explicitier l'intérêt des oxydes de cuivre connus pour être des semi-conducteur de type p et faisons un état de l'art à son sujet. On s'est particulièrement intéressé à l'oxyde cuivreux préparé par dépôt électrochimique. Nous avons fourni la synthèse des principaux résultats des recherches qui ont été préparées et rédigées lors de ces dernières années afin d'approfondir nos connaissances sur le sujet.

Au cours de ces travaux, les auteurs ont exploré la méthode d'électrodéposition pour obtenir des films de Cu_2O semi-conducteurs de type p qui peuvent jouer le rôle d'une photocathode dans les cellules solaires. Les conditions de synthèse de ces films avec une épaisseur contrôlée ont été bien définies. En effet, Il a été constaté que les propriétés et la composition des dépôts sont étroitement liées aux conditions de synthèse: potentiel appliqué, température, pH et composition de l'électrolyte. Ces couches ont été caractérisées par DRX, spectroscopie Raman, MEB, mesures optiques, électrique, etc... puis testées comme photocathodes dans les cellules solaires, les rendements de conversion photovoltaïques des dispositifs ont ensuite été déterminés.

Afin d'améliorer encore davantage les propriétés de ces couches, pour obtenir de meilleures résistivités de ce type de semi-conducteurs, il est nécessaire d'introduire des charges

supplémentaires. Nous parlons alors de dopage qui consiste à introduire des impuretés dans le matériau pour modifier ses propriétés électriques. D'après la littérature, des couches de Cu_2O dopées p existent avec les dopants suivants : azote, zinc, manganèse, nickel et chlore. Parmi les différents dopants testés, l'azote est actuellement celui qui semble donner les meilleurs résultats. Le choix de l'azote s'expliquait par l'abondance, le faible coût et la non-toxicité de cet élément.

Les travaux présentés s'articulent selon deux axes principaux : le développement et la maîtrise de procédés technologiques pour la fabrication de cellules solaires en couches minces à base de Cu_2O pour atteindre une efficacité de conversion assez élevée à un coût plus faible.

Résumé

L'objectif des recherches photovoltaïques consiste principalement à améliorer les performances des cellules solaires tout en diminuant leurs coûts de fabrication. Cependant les cellules solaires à base de silicium ne répondent pas à ces critères, il est donc nécessaire de trouver d'autres alternatives répondant à ces exigences tel que l'oxyde de cuivre (Cu_2O). Dans ce travail, une étude théorique sur les propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) et son utilisation dans des applications photovoltaïques a été réalisée. Les principaux résultats des études des dernières années ont été rapportés afin d'approfondir nos connaissances sur le sujet.

Mots clefs : oxyde de cuivre, électrodéposition, jonction p-n, cellules solaires.

Abstract

The objective of photovoltaic research is mainly to improve the performance of solar cells while reducing their manufacturing costs. However, silicon-based solar cells do not meet these criteria, so it is necessary to find other alternatives that meet these requirements such as copper oxide (Cu_2O). In this work, a theoretical study on the properties copper oxide (Cu_2O) and its use in photovoltaic applications has been realized. The main results of studies from recent years have been reported in order to deepen our knowledge on the subject.

Keywords : copper oxide, electrodeposition, junction p-n, solar cells.