

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des LECVE

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

REBAI Wissame & KACI Souad

Thème

Elaboration de couches d'oxyde de cuivre par un procédé électrochimique et examen de leurs propriétés photoélectrochimiques

Soutenu le 30/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} BRINIS Naima	MCA	Université de Bejaia	Président
M ^{me} ALIOUANE Nabila	professeur	Université de Bejaia	Examineur
M ^{me} AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
M ^{lle} BENDELLALI Thanina	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrante

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH, de nous avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté de mener à terme ce travail de recherche.

Nos parents sont la source de notre réussite et de notre fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de notre grand amour !

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'université A. Mira Bejaia, sous la direction de M^{me}

AOUDIA Kahina.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de M^{me} **Aoudia Kahina** Maitre de conférences à l'Université de Bejaïa, On la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire.*

*A notre Co-encadreur, M^{elle} **Bendellali Thanina**, Doctorante à l'Université d'A.Mira Bejaia qui a dirigé, encouragé, et accompagné durant tout le long de notre travail.*

Nous tenons à remercier également l'équipe des techniciens et des techniciennes et de du laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) et pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.

*Nos remercions également à M^{me} **Brinis Naima** Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia, qui nous a fait l'honneur de Présider notre jury de soutenance.*

*Nous adressons aussi nos remercions à M^{me} **Aliouane Nabila** professeur à l'université de Bejaia, d'avoir accepté de juger notre travail.*

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Toute ma famille et particulièrement mes chers parents,

Les deux êtres humains qui illuminent ma vie.

Ma sœur : Maroua.

Mes frères : Chérif, Ramdhan , Rayan.

Mon Cher fiancé : Sidali, ainsi que toute sa famille.

Mes amis (e)s : Célia, Kahina , Sana, Rahma, Amir et Hamza.

Mes cousins : Fayçal , Chaaban , Abdelghani , Abderahman .

Sans oublier ma binôme : Souad et sa famille « Kaci ».

Mon Co-encadreur : Thanina.

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Toute ma famille et particulièrement mes chers parents,

Les deux êtres humains qui illuminent ma vie.

Ma sœur : Sylia.

Mon frère : Sofiane.

Mes amis (e)s : Lydia, Célia, Samia.

Sans oublier ma binôme : Wissam et sa famille « Rebai ».

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

Abréviations et Symboles

Å: Angstrom.

C : Concentration.

CA : Chronoampérométrie.

C_{dc} : Capacité double couche.

CE : Contre électrode.

Cu : Cuivre.

CuO : Oxyde cuivrique.

Cu₂O : Oxyde cuivreux.

CuSO₄ : Sulfate de cuivre.

C₃H₆O₃ : Acide Lactique.

C₂H₃O₂Na : acétate de sodium

Cu(CH₃COO)₂ : acétate de cuivre

Cm : centimètre.

DRX : Diffraction des rayons X.

E : Potentiel (mV).

ECS : Electrode au calomel saturé.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

ENH : Electrode normal à l'hydrogène.

g : gramme

Ev : électron volt

i : Densité de courant (mA/cm²).

i_{\max} : Densité de courant maximum ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Inox : Acier inoxydable

J : joule

K : kelvin

KCl : Chlorure de potassium.

M^{n+} : Ion métallique.

m : masse

m : mètre

MW : méga watt

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Na_2SO_4 : Sulfate de sodium.

O : Oxygène.

OCP : potentiel circuit ouvert.

PC : Photocourant.

pH : Potentiel hydrogène.

Pt : Platine.

P(%): Pureté

PV : Photovoltaïque

PN : Jonction p-n

R_s : Résistance de l'électrolyte (kOhm).

R_{tc} : Résistance de transfert de charge (kOhm).

S/C : Semi-conducteur.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température ($^{\circ}\text{C}$).

t : temps (s).

t_{max} : temps maximum (s).

TW : tétra watt

V : Volume.

VA : Voltamétrie.

V_b : Vitesse de balayage (mv/s).

V_{cu} : lacunes de cuivre.

W : watt

Z(w) : Impédance électrochimique (ohm).

λ : longueur d'onde.

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique.

Figure I.1 : Schéma des différents types de la technologie photovoltaïque	9
Figure I.2 : Schéma de la structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p	9
Figure I .3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	10
Figure I.4:évolution de la capacité installée d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde (2006-2018).....	11
Figure I.5 : Capacité d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde en 2018, selon les pays.....	12
Figure I.6: Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie.....	12
Figure I.7 : Potentiel solaire du territoire algérien	13
Figure I.8: Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi....	15
Figure I.9 : Poudre de Cu ₂ O.....	16
Figure I.10 : Poudre de CuO.....	16
Figure I.11 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu ₂ O	17
Figure I.12 : Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) homojonction	19
Figure I.13 : schéma d'une cellule électrolyte.....	21
Figure I.14 :Diagramme d'équilibre pH-potentiel du système Cu-H ₂ O à 25°C.....	22

Chapitre II : Méthode d'élaboration et de caractérisation

Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.	28
Figure. II.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	29
Figure II.3 : Electrode de référence.	30
Figure II.4 : Contre électrode.....	30
Figure II.5 : Electrode de travail en INOX.	31

Figure II.6 : Solution électrolytique composée de 0.2 M d'acétate de sodium ($C_2H_3O_2Na$) et 0.01 M d'acétate de cuivre ($Cu(CH_3COO)_2$).....	32
Figure II.7 : Electrolyte contenant 3 M d'acide lactique ($C_3H_6O_3$) et 0.4 M de sulfate de cuivre ($Cu_2SO_4.5H_2O$).....	32
Figure II.8 : Solution de Na_2SO_4	33
Figure II-9:Exemple de l'évolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (1mM).....	34
Figure II-10 : Allure typique d'un voltamogramme linéaire lors de la formation de Cu_2O	35
Figure II.11 : Courbe de chronoampérométrie pour le dépôt de films de Cu_2O	36
Figure II.12 : Dispositif expérimental de photo-courant conçu en laboratoire.....	36
Figure II.13 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.....	38
Figure II.14 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent pour une cellule de Randles.	39
Figure II.15: schéma de diffraction de Bragg.....	40
Figure II-16 :Diffraction des Rayons X.....	41

Chapitre III :Présentation et discussion des résultats

Figure III.1 :Evolution du potentiel libre dans le milieu 0.01M $(CH_3COOH)_2Cu$ et 0.2M (CH_3COONa) pH=6.5 en fonction de temps.	44
Figure III.2 : Voltamogramme linéaire sur une électrode en inox pour une solution de $(CH_3COO)_2Cu$ à 0.01M et (CH_3COONa) à 0.2M , $T=60^\circ C$, pH=6.5, vitesses de balayage 8 ; 20 ; 50 et 100mV/s.	45
Figure III.3. Variation de courant du pic de réduction de Cu_2O en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	46
Figure III.4 : Voltamogramme linéaire sur une électrode en inox pour une solution de $(CH_3COO)_2 Cu$ à 0.01M et (CH_3COONa) à 0.2M , $V_b=8mV/s$, pH=6.5, Températures $T=40 ;45 ;50 ;55 ;60 ;70$ et $80^\circ C$	47
Figure III.5 : Courbes voltamétriques d'une électrode en inox pour 0.01M $(CH_3COO)_2 Cu$ et 0.2M (CH_3COONa) , $V_b=8 mV/s$, $T=60^\circ C$, à pH=5 ; 5.5 ;6 et 6.5.....	48

Figure III.6: Evolution du courant d'une électrode d'inox en fonction du temps dans le milieu, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.01M et $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à 0.2M, $t_d=60$ min, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.5$ et $E_{\text{imposé}}=-150\text{mV/ECS}$	48
figureIII.7 : Couche minces de Cu_2O déposées à : a) $\text{pH}=5$, b) $\text{pH}=6.5$	49
Figure III.8 : Mesure du photo courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différents pH : a) $\text{pH}=5$, b) $\text{pH}= 5.5$, $\text{pH}=6$, $\text{pH}= 6.5$	50
Figure III.9 : Mesures du photo courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différents potentiels : a) $E=-120\text{mV/ECS}$, b) $E=-150\text{mV/ECS}$, c) $E=-200\text{mV/ECS}$	51
Figure III.10 : Couches minces de Cu_2O déposées à différentes valeurs de temps.	52
Figure III.11 : Mesure photo-courant des films Cu_2O déposés à $\text{pH}=6.5$ à différents temps de dépôt à :a) $t=15\text{min}$, b) $t=30\text{min}$, c) $t=45\text{min}$ et d) $t= 60$ min.	53
Figure III.12 : Evolution de potentiel libre en fonction de temps dans une solution 3M d'acide Lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) et 0.4M de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $\text{pH}=9$, $T=70^\circ\text{C}$	53
Figure III.13: Voltampérogramme obtenues à différentes vitesses de balayage pour Cu_2O sur un substrat d'inox à $\text{pH}=9$, $T=70^\circ\text{C}$	54
Figure III.14. Voltampérogramme linéaire sur une électrode d'inox pour 0.3 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 M d'acide lactique, vitesse de balayage $8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{pH}= 9$, à différents températures $T=40 ; 45 ; 50 ; 55 ; 60 ; 70$ et 80°C	55
Figure III.15 : Voltampérogramme linéaire sur une électrode d'inox pour 0.3 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 M d'acide lactique, vitesse de balayage $8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, température $T=70$ et différente valeurs de pH.....	56
Figure III.16 : Courbe chronoampérométrie pour une électrode en inox immergée dans 0.4M ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et 3M ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), $t_{\text{depot}}=60$ min, $T=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$ et $E_{\text{imposé}}=-425\text{mV/ECS}$.57	57
Figure III.17: Images photographiques des couches minces de Cu_2O déposées à différentes valeurs de pH.....	57
Figure III.18: Effet de photo courant de films d'oxyde cuivreux déposés à différents pH : a) $\text{pH}=8$, b) $\text{pH}=9$,c) $\text{pH}=10$ et d) $\text{pH}= 11$	58
Figure III.19 : Mesures photocourant des nanostructures de Cu_2O déposées à différents potentiels :a) $E=-350\text{V/ECS}$, b) $E= -425\text{V/ECS}$, c) $E= -525\text{V/ECS}$ et d) $E= -625\text{mV/ECS}$. .59	59

Figure III.20 : Mesures du photo-courant des couches de Cu_2O à différents temps de dépôt : a) $t_{\text{dépôt}}=30\text{min}$ b) $t_{\text{dépôt}}=45\text{min}$ c) $t_{\text{dépôt}}= 60\text{min}$	61
Figure III.21 : Représentation schématique de l'homo-jonction de Cu_2O	62
Figure III.22 : Effet photo-courant des couches minces de Cu_2O :a) jonction p-n b) p- Cu_2O	62
Figure III.23 : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de circuit ouvert pour les films de Cu_2O : a) n- Cu_2O ,b) p- Cu_2O ,c) jonction p-n de Cu_2O	63
Figure III.24 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique des films de Cu_2O : a) n- Cu_2O , b) p- Cu_2O , c) jonction pn de Cu_2O	64
Figure III.25 : diffractogrammes des couches minces a)p- Cu_2O ,b)n- Cu_2O homo-jonction Cu_2O	65

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Données cristallographiques de Cu_2O à température ambiante.....17

Tableau I.2 : propriétés physiques de Cu_2O17

Tableau II.1 : les différentes produits chimiques utilisés de notre étude.....31

Tableau II.2 : Composition des bains d'électrodéposition.....33

Sommaire

Introduction générale.....1
Références bibliographique4

Chapitre I: Etude bibliographique.

Introduction6
I.1. Energies renouvelables 6
I.2. Energie solaire 7
I.2.1. Historique du photovoltaïque..... 7
I.2.2. Cellule photovoltaïque 8
I.2.2.1. Types des cellules solaires 8
I.2.3. Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 9
I.2.4. Capacité mondiale totale du photovoltaïque..... 11
I.2.5. Développement du photovoltaïque en Algérie..... 12
I.3. Les semi-conducteurs..... 13
I.3.1. Définition 13
I.3.2. Types des semi-conducteurs 14
I.3.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques 14
I.3.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques ou dopés 14
I.4. Généralités sur les oxydes de cuivre 15
I.4.1. Généralités sur le Cu₂O..... 16
I.4.2. Propriétés de l'oxyde cuivreux 16
a) Propriétés structurales 16
b) Propriétés physiques 17
c) Propriétés électriques 18
d) Propriétés optiques..... 18
I.5. Applications du Cu₂O 18

I.5.1. Cellule photovoltaïque	19
I.5.2. Capteurs	20
I.5.3. Batteries-Li	20
I.6. L'électrodéposition	20
I.6.1. Définition	20
I.6.2. Principe de l'électrodéposition	21
I.6.3.Mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux.....	21
References bibliographiques	23

Chapitre II :Méthodes d'élaboration et de caractérisation

Introduction	28
II.1.Méthodes expérimentales	28
II.1.1.Dispositif expérimental utilisé.....	28
II.1.2.Cellule électrochimique.....	29
II.1.2.1. Electrodes	29
II.1.3. Réactifs et électrolytes.....	31
II.1.3.1. Réactifs utilisés.....	31
II.1.3.2. Solutions électrolytiques.....	32
II.2.Techniques d'élaboration électrochimique.....	34
II.2.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	34
II.2.2. La voltampérométrie (ou voltammétrie).....	34
II.2.3.Chronoampérométrie (CA).....	35
II.3.Techniques de caractérisation.....	36
II.3.1. Caractérisation électrochimiques.....	36
II.3.1.1. Mesures de photo-courant (pc)	36
II.3.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	38
II.3.2. Caractérisation structurale	39

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.3.2.1.1.Principe.....	40
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III :Présentation et discussion des résultats

Introduction	44
III.1.Elaboration des dépôts d'oxyde de cuivre Cu ₂ O de type n (n-Cu ₂ O) sur une électrode en inox.....	44
III.1.1.Courbe chronopotentiométrique.....	44
III.1.2. Effet de la vitesse de balayage	45
III.1.3. Effet de la température	46
III.1.4. Effet du pH de la solution	47
III.1.4.1. Etude voltamétrique	47
III.1.4.2. Etude par chronoampérométrie	48
III.1.4.3.Mesure de photo-courant.....	49
III.1.5. Effet du potentiel	51
III.1.6. Effet du temps de dépôt.....	52
III.2. Elaboration des dépôts d'oxyde de cuivre Cu ₂ O de type p sur l'électrode d'inox.....	53
III.2.1. Courbe chronopotentiométrique.....	53
III.2.2. Effet de la vitesse de balayage	54
III.2.3. Effet de température	54
III. 2. 4. Effet du pH de la solution	55
III-2.4.1. Etude chronoampérométrique	56
III.2.4.2. Mesures du photo-courant	58
III.2.5. Effet de potentiel imposé.....	58
III.2.6. Effet de temps de dépôt	60
III.3. Fabrication de l'homo-jonction p-n de Cu ₂ O	61

Sommaire

III.3.1. Caractérisation photo courant.....	62
III.3.2. Mesures d'impédance électrochimique.....	63
III.3.3. caractérisation DRX.....	64
Conclusion.....	66
Références bibliographiques.....	68
Conclusion générale.....	70

Introduction Générale

Introduction générale

La consommation mondiale en énergie, d'après les experts en la matière, est estimée environ de 13 téra watt(TW) à l'heure actuelle (2022) et une demande de 25 TW environ est prévue vers 2030 .En effet, l'humanité devra faire face à deux défis majeurs : Les réserves de combustibles fossiles : gaz, pétrole ; charbon et uranium sont limitées et seront épuisées dans un avenir proche si l'utilisation de cette énergie primaire reste à son niveau actuel [1]. Ils sont également majoritaires (plus des deux tiers) dans la production d'électricité. Ces sources d'énergie posent de nombreux problèmes: elles contribuent massivement aux émissions de CO₂ dans l'atmosphère provoquant le réchauffement de la terre, elles présentent des risques de catastrophes (marrées noires, fuites radioactives, ...), d'une part. D'autre part, leurs réserves même si elles sont encore vaste, sont géographiquement limitées et épuisables [2].

D'autre part, il existe également des sources d'énergie renouvelables dont la nature est source permanente. Ils sont très divers, mais tous deux proviennent de deux sources Principes de la Nature : Soleil et Terre. Parmi les sources d'énergie renouvelables les plus connues Les énergies solaire, éolienne, biomasse, hydraulique et géothermique sont déjà développées. De ce fait, l'énergie renouvelable la plus puissante est l'énergie solaire en raison de sa source inépuisable, propre, gratuite et de sa disponibilité sur la planète [3]. En effet, l'énergie solaire possède plusieurs avantages que ce soit économique ou environnemental, ce qui lui vaut d'être une solution alternative et sûre aux contraintes énergétiques. Afin de récupérer l'énergie solaire, il faut avoir un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs appelé cellule solaire photovoltaïque pouvant convertir l'énergie solaire en électricité tel que le silicium (Si) qui détienne près de 94% du marché photovoltaïque, son rendement maximal (25,6% en laboratoire) est très proche de la limite théorique maximale de rendement pour une jonction simple [4].

Dans un souci d'augmenter les rendements énergétiques et de réduire les coûts dans la filière photovoltaïque, les travaux de recherche sont orientés vers l'utilisation de matériaux alternatifs permettant d'exploiter toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire. Ils se sont concentrés particulièrement sur les technologies en couches minces [2]. Dans ce cadre ces dernières années, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications différentes telles que les cellules photovoltaïque, les capteurs des gaz, capteur biologique, pile à combustible, etc [5]. L'oxyde de cuivre (Cu₂O) qui est le premier oxyde métallique semi-conducteur de type-p découvert en 1917 par Kennard et al [6].

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un matériau faisant partie de cette grande famille des TCO est naturellement un semi-conducteur de type $-p$ en raison des lacunes de cuivre (V_{Cu}) créée durant son processus de déposition dans le réseau cristallin [7]. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques: un bon coefficient d'absorption élevé dans le visible et une bonne mobilité pour les porteurs de charge, la non-toxicité, l'abondance sur terre, grande stabilité, sa disponibilité et une efficacité de conversion photovoltaïque théorique d'environ 20% selon le critères de Shockley-Queisser (SQC) [8]. Pour ces raisons, même si sa bande interdite directe est 1.9-2.2eV [9] à température ambiante, ce qui est un peu élevé pour correspondre au spectre solaire et même si le rendement de conversion maximale obtenue jusqu'à présent n'est que de 2% [10], l'oxyde cuivreux a toujours été considéré comme un matériau bien adapté à la réalisation de cellules solaires à faible coût [11].

Dans ce travail, des fines couches d'oxyde de cuivre Cu_2O ont été préparées à l'aide de techniques d'électrodéposition ou de dépôt électrochimique car elles sont peu coûteuses, faciles à manipuler et peuvent être facilement manipulées en utilisant différents paramètres de dépôt (par exemple, précurseur, vitesse de balayage, température, pH, potentiel de dépôt), temps de dépôt. Cette technique présente également l'avantage de former des dépôts de formes différentes avec une bonne homogénéité en surface.

L'enjeu principal de ce mémoire est de faire une cartographie englobant différents paramètres et conditions de déposition pour l'obtention des nanostructures de Cu_2O en utilisant l'électrodéposition. Pour cela, nous avons en premier lieu concentré notre recherche sur l'obtention des nanostructures de $n-\text{Cu}_2\text{O}$ et $p-\text{Cu}_2\text{O}$ stables par l'étude de plusieurs effets à savoir ; pH, température, potentiel de déposition, vitesse de balayage, temps, en utilisant un bain lactate de cuivre et acétate de sodium pour $n-\text{Cu}_2\text{O}$ et bain acide lactique et sulfate de cuivre pour $p-\text{Cu}_2\text{O}$. Il est à noter que les conditions d'élaboration de ces nanostructures sont différentes. En deuxième lieu, nous avons choisi à partir de ces études les couches minces donnant de bonne performance pour l'élaboration et la caractérisation de différentes homo-jonctions à base de Cu_2O .

Ce travail est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle on présente Nous les différents types de l'énergie renouvelable et cellules solaires. En suite nous présenterons le photovoltaïque et leur histoire, les semi conducteurs, généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi

de quelques propriétés des oxydes de cuivre ainsi que les principaux domaines de leurs applications. Enfin, différentes techniques de la synthèse des couches minces de l'oxyde, et généralité sur l'électrodéposition par voie électrochimique et leur mécanisme.

Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental employé, le substrat et les réactifs employés, ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées et les techniques de caractérisation pour l'élaboration de ces dépôts.

Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus pour la synthèse des couches d'oxyde de cuivre de type n et type p et l'étude des effets de la température, vitesse de balayage, pH, potentiel de dépôt, temps sur ces deux nanostructures formées.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des couches d'oxyde de cuivre de type n et p, et la fabrication des homo-jonctions p-n à base des résultats de chapitre précédent.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats.

Références bibliographiques

- [1] S.Derbale, « Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couches minces photoactives d'oxyde de cuivre(Cu₂O) », thèse de doctorat, université de UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1 ,2021.
- [2]Y. Marouf , « étude et simulation des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs III-V », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra,2019.
- [3] 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 Ferhat Abbas - Sétif 1, 2019.
- [4] W.Shockley and H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of efficiency of p-n Junction Solar Cells », J. Appl. Phys., Vol. 32, p.510, jun 1961. . (s.d.)
- [5] A.Naidji,S .Merakchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre »,Mémoire de fin de cycle, université Mohamed El Bachir Elibrahimi Bordj Bou Arreridj,2021
- [6] 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.
- [7] A.Herbadji«Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O », Thèse de doctorat, université de Ferhat Abbassetif, 2017.
- [8] F.Oba, F.Ernst,Y.Yu,R.Liu,H.M.Kothari, and J. A. Switzer, « Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates » J. Am. Ceram. Soc, vol. 88, no. 2, pp 253–270, 2005
- [9] X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, and B. Yao, « Preparation and properties of KCl-doped Cu₂O thin film by electrodeposition » Appl. Surf. Sci, vol. 270, pp 340–345, 2013.
- [10] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, « Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate », Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 16, p. 163502, Apr. 2006.

Références bibliographique

[11] 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, Mar. 2009.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Ce chapitre est destiné à constituer une base bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Dans la première partie, un bref aperçu sur les énergies renouvelable est présenté où l'accent sera mis sur la filière photovoltaïque. La deuxième partie est consacrée aux généralités sur l'oxyde de cuivre ainsi qu'à la description de ses propriétés qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Enfin, ce chapitre se termine par le mécanisme d'élaboration de Cu_2O par voie électrochimique.

I.1. Energies renouvelables

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. L'énergie étant une grandeur physique, on parlera en théorie de sources d'énergies renouvelables ou d'énergie d'origine renouvelable. Elles présentent l'avantage d'être disponibles en quantités illimitées. Leur exploitation est un moyen de réponse aux besoins en énergie tout en préservant l'environnement.

Les énergies renouvelables sont issues du rayonnement solaire, du noyau terrestre, des interactions gravitationnelles de la lune et de soleil avec les océans et les matières végétales ...etc. Les énergies renouvelables sont généralement désignées par les termes « énergies propres » ou « énergies vertes » [1].

On distingue différents types de l'énergie renouvelable :

- ✓ **Energie solaire** : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés de cellules photovoltaïques [2-3].
- ✓ **Energie éolienne** : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [4].
- ✓ **Energie hydraulique** : Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [5].
- ✓ **Energie géothermique** : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et de sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [6].
- ✓ **Energie de la biomasse** : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agriculture [7].

I.2. Energie solaire

L'énergie solaire provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique par des panneaux photovoltaïques composés de cellules solaires et considérée comme l'une des ressources énergétiques les plus durables pour les futurs approvisionnements énergétiques. Avec une capacité potentielle énorme d'environ 120 000 tétra watt (TW), soit environ 8 000 fois plus que la consommation d'énergie actuelle par an. Les capacités des autres sources d'énergie renouvelables sont limitées à moins de 1000 TW par an. Cela signifie que l'énergie que la terre reçoit du soleil en une heure est presque la même que l'énergie totale utilisée pendant une année entière [8]. Cela indique que l'énergie solaire sera le meilleur candidat pour les futurs approvisionnements énergétiques en termes de capacité potentielle.

I.2.1. Historique du photovoltaïque

Le mot photovoltaïque (PV), vient de la langue grecque «photo» qui signifie la lumière et «volta» du nom du physicien qui en 1800 découvrit la pile électrique [9, 10,11]. La liste suivante résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque [12].

1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.

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 une découverte anecdotique.

1954 : Des rendements de 6% sont obtenues : Si (Bell Lab USA) et Cu_2S (air force ; USA).

1958 : Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point, les premiers satellites alimentés pas des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université de Delaware.

1975 : Premier livre de science et technologie du photovoltaïque par Houel (USA).

1983 : La première voiture alimentée par des cellules photovoltaïques parcourt une distance de 4000 Km en Australie.

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne.

2001 : Ces programmes de toits PV sont généralisés.

2005 : Cellules à base de CIGS (Cuivre, indium, gallium et sélénium) dans le marché.

2007 : Cellules solaires organiques en structures Tandem avec un rendement de 6.5% (UCSB, USA).

2008 : Rendement homologué de 5.9% sur une surface active de 2 cm² obtenue par Helaitek , BASF et l'institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'université de Dresde (Allemagne).

2011 : Cellules en couche minces Cu (In,Ga)Se₂ atteignent un rendement de 20.3% (Baden Wuerttemberg, Allemagne).

I.2.2. Cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques, ou cellules solaires, sont des composants électroniques semi-conducteurs qui, lorsqu'ils sont éclairés par le rayonnement solaire, génèrent une force électromotrice capable de délivrer un courant électrique dans un circuit externe.

Les cellules photovoltaïques comprennent :

- Des couches minces semi-conductrices, comme le silicium, un matériau ayant une conductivité électrique relativement bonne.
- Une couche antireflet permettant de maximiser la pénétration de la lumière du soleil.
- Une maille conductrice en haut ou cathode et un métal conducteur en bas ou anode [1].

I.2.2.1. Types des cellules solaires

Il existe trois types de cellules solaires sur le marché mondial (figure 1.I) :

- ✓ **Cellules monocristallines** : Ce sont les cellules les plus performantes mais aussi se sont celles qui ont le coût le plus élevé, du fait d'une fabrication compliquée.
- ✓ **Cellules poly cristallines**: Leur conception étant plus simplifiée, leur coût de fabrication est moindre, cependant leur rendement est plus faible.
- ✓ **Cellules amorphes** : Elles ont un faible rendement, mais ne nécessitent que de très faibles épaisseurs de silicium et ont un coût peu élevé. Elles sont utilisées couramment dans de petits produits de consommation comme les calculatrices solaires ou encore les montres [13].

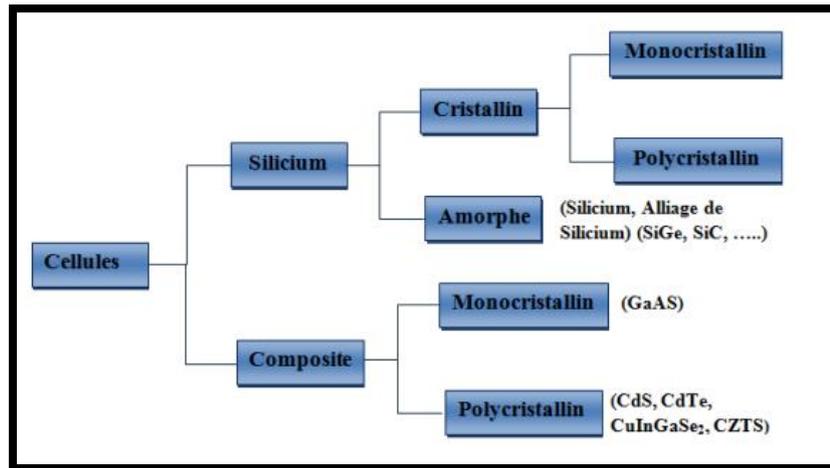


Figure I.1 : Schéma des différents types de la technologie photovoltaïque [14].

I.2.3. Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La structure la plus simple d'une cellule photovoltaïque consiste en une jonction entre deux régions différemment dopées d'un même matériau (homojonction p-n) ou une jonction entre deux matériaux différents (hétérostructure). L'épaisseur affectée par le flux lumineux est plus petite. Chaque zone est reliée à une électrode métallique par un contact ohmique de faible résistance. Le principe de fonctionnement peut être décomposé en trois parties : l'absorption des photons, la conversion de l'énergie absorbée en charges libres et la génération des porteurs de charge collectés.

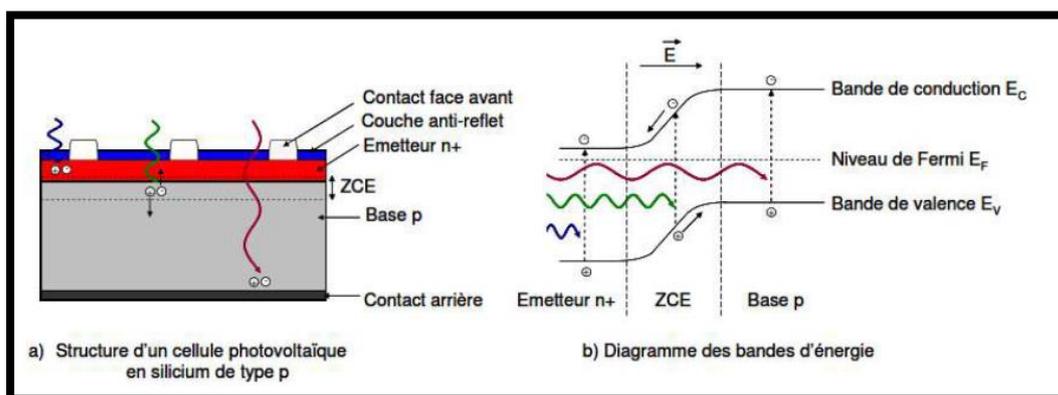


Figure I.2 : Schéma de la structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p [15].

En effet, les paires électron/trou dans un matériau sont générées par l'absorption des photons dans le spectre solaire avec une énergie supérieure ou égale au gap du matériau. Le rôle de la cellule solaire est de séparer et d'extraire le maximum de porteurs de charge libres de sa

région d'absorption (et ainsi de limiter la recombinaison électron/trou) vers le circuit extérieur. La dissociation des paires électron/trou photo-générées nécessite la présence d'un champ électrique permanent. La jonction PN est l'élément fondamental d'une cellule solaire, assurant cette tâche, comme le montre la figure (Figure I.3).

Dans les régions électriquement neutres P et N, les photo-porteurs minoritaires diffusent. Ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont poussés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ainsi, ces photo-porteurs contribuent au courant par leur diffusion, ce qui produit un photo-courant de diffusion. Dans la région de charge d'espace, les paires électron-trou générées par les photons sont dissociées par le champ électrique, les électrons sont poussés vers la région de type n et les trous sont poussés vers la région de type p. Les porteurs donnent naissance à un photo-courant de génération. La somme de ces deux contributions produit un photo-courant résultant J_{ph} , qui contribue au courant inverse de la diode [16].

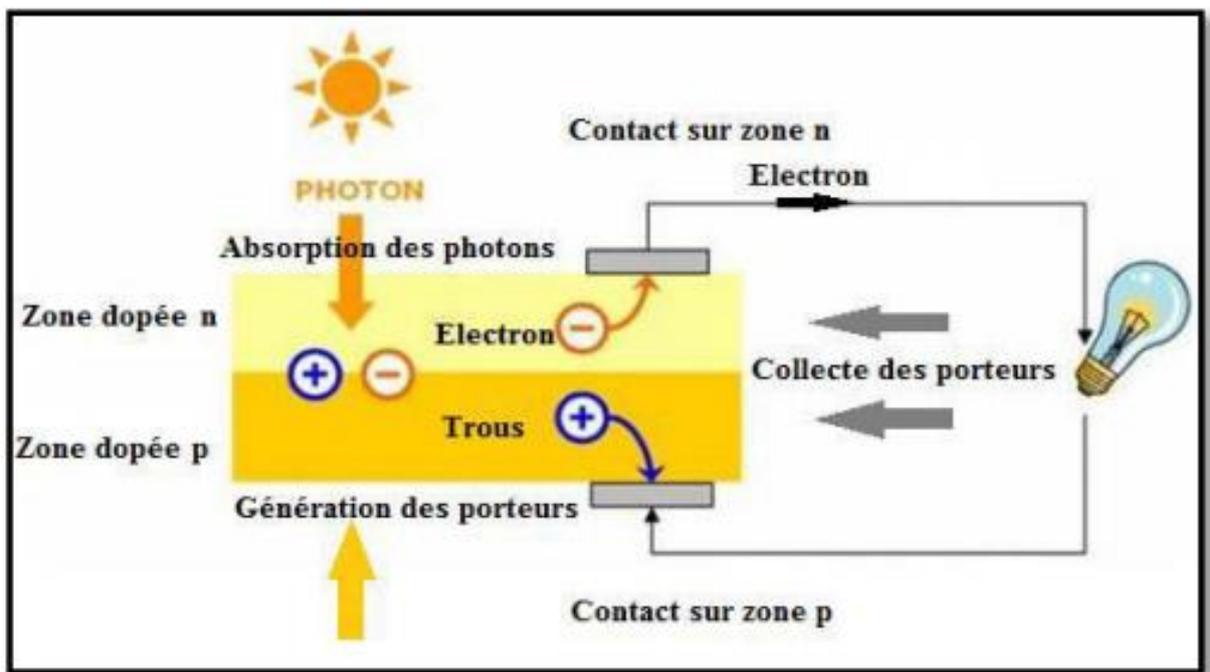


Figure I .3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [17].

I.2.4. Capacité mondiale totale du photovoltaïque

L'Allemagne est un important producteur d'énergie photovoltaïque, avec une capacité installée de 16 630 (Méga Watt) MW en 2011. L'Italie est juste derrière avec une production d'électricité de 8260MW. Le Japon occupe la troisième place avec 6 740 MW de capacité installée. On trouve aussi l'Espagne avec 3 120 mégawatts installés et les États-Unis avec 3 000 mégawatts. D'autres pays comme la Chine et la France prévoient de développer vigoureusement cette source d'énergie [18-19]. Les deux graphiques suivants montrent l'évolution de la capacité globale Photovoltaïque (2006-2018) dans le monde.

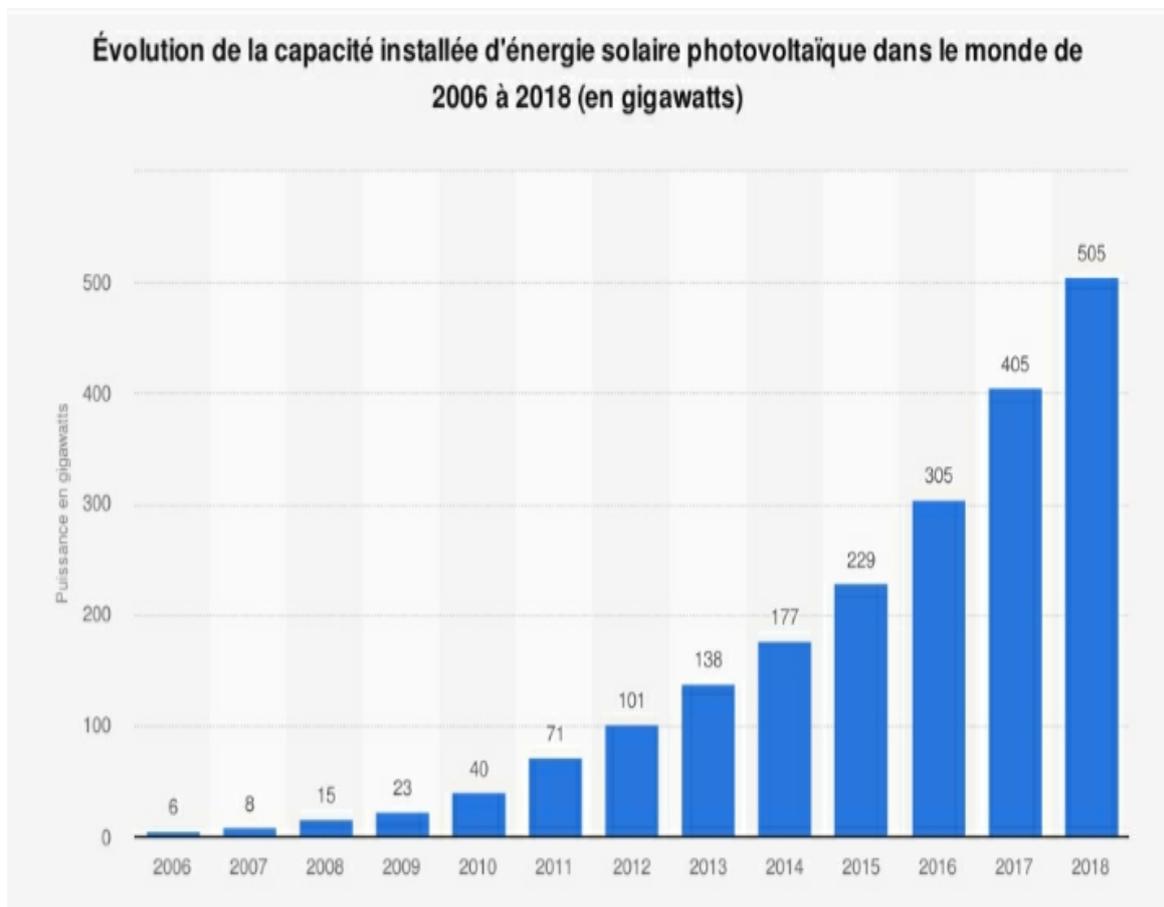


Figure I.4: évolution de la capacité installée d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde (2006-2018).

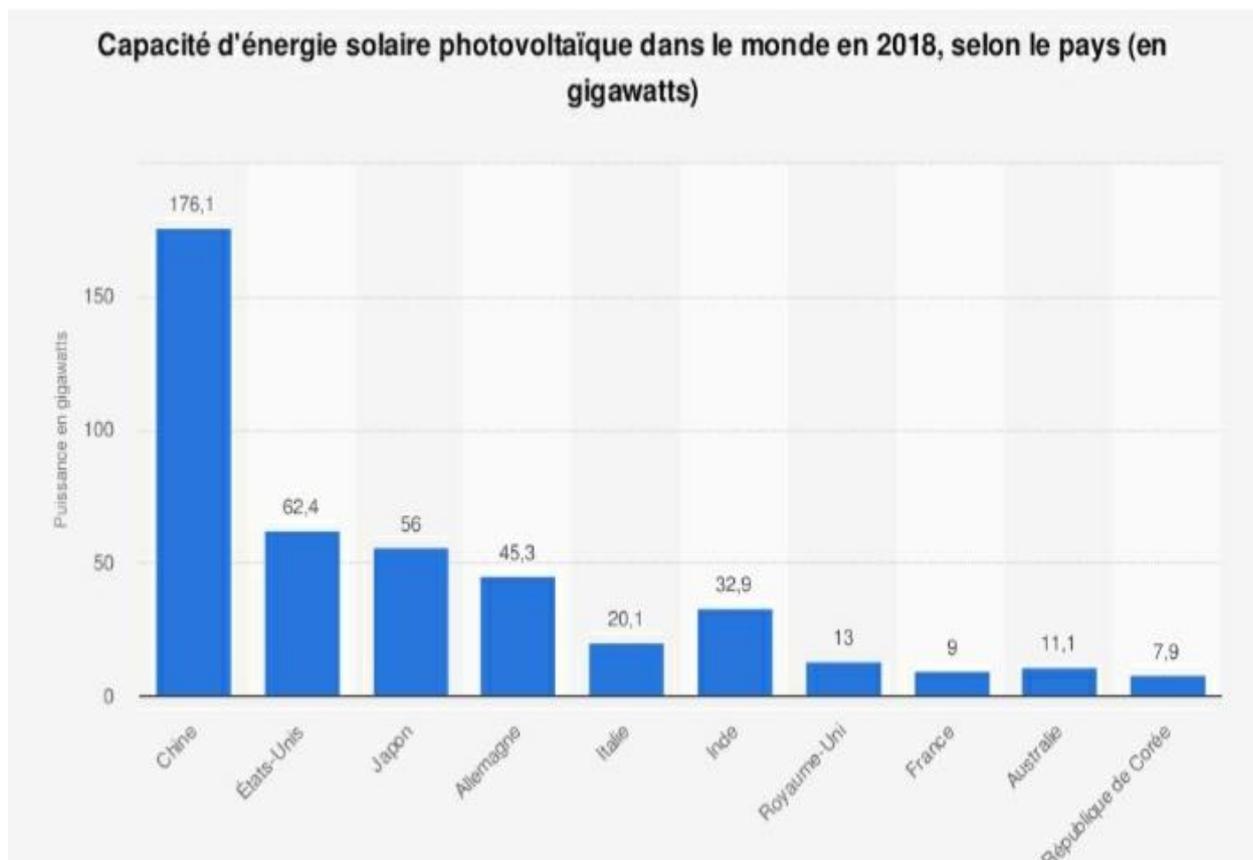


Figure I.5: Capacité d'énergie solaire photovoltaïque dans le monde en 2018, selon les pays.

I.2.5. Développement du photovoltaïque en Algérie

L'Algérie s'est engagée sur la voie des énergies renouvelables afin de trouver des solutions sérieuses et durables pour la protection des ressources énergétiques fossiles telles que le gaz naturel et le pétrole et la protection de l'environnement.

Elle a lancé un programme national de développement des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique (PNEREE), qui vise à développer et atteindre 37% de la production nationale d'électricité d'ici 2030 et à installer un total de 22 000 MW (Figure I-6) [20].

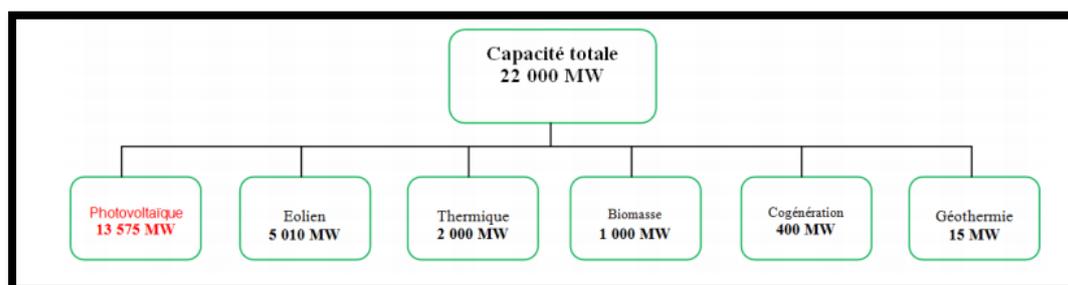


Figure I.6: Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie [21].

Cette importance pour l'énergie photovoltaïque est due au potentiel solaire important à travers tout le territoire algérien (Figure I-7), principalement au sud, qui pousse les dirigeants algériens à penser à une stratégie énergétique qui repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire.

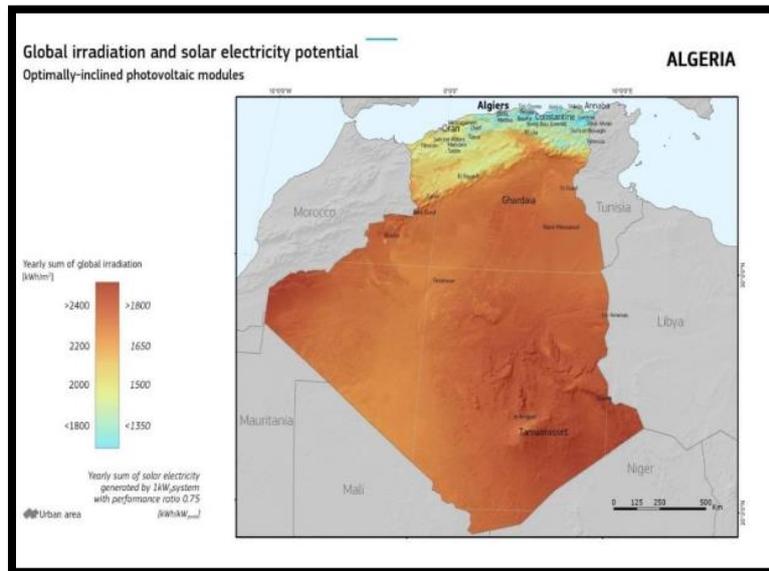


Figure I.7 : Potentiel solaire du territoire algérien [20].

I.3. Les semi-conducteurs

I.3.1. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides ou liquides qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais qui sont moins conducteurs que les métaux conducteurs. À basse température, les semi-conducteurs purs se comportent comme des isolants, et à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés, la conductivité des semi-conducteurs augmente considérablement, rivalisant même avec celle des métaux [22].

La spécificité d'un semi-conducteur par rapport aux autres matériaux réside dans les propriétés suivantes [23] :

Conductivité : Pour les métaux, la conductivité diminue avec la température. En revanche, pour les semi-conducteurs, elle s'accroît avec l'augmentation de la température. Dans les métaux, la conduction est garantie par un seul type de porteur généralement les électrons. Tandis-que pour les semi-conducteurs la conduction est assurée par les électrons et les trous.

Photoconduction : Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé sa résistivité diminue. Cette propriété est absente chez les conducteurs et les isolants.

Redressement : Dans les semi-conducteurs, le courant circule dans un seul sens. Cette propriété est largement utilisée dans la rectification du courant alternatif.

I.3.2. Types des semi-conducteurs

I.3.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau semi-conducteur pur : le matériau est parfaitement régulier et ne contient aucune impureté. Son comportement électrique ne dépend que de sa structure et de son excitation thermique : à 0 K, le matériau est isolant; plus on le chauffe, plus les électrons sont arrachés à la bande de valence, et plus le matériau devient conducteur [24].

I.3.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques ou dopés

Un semi-conducteur extrinsèque est un matériau dopé. Le dopage est une technique qui rend les semi-conducteurs beaucoup plus efficaces. Parce que ces matériaux intrinsèques ne sont pas vraiment exploitables. Pour pallier ces limitations, des « impuretés » sont introduites dans le solide lors de sa fabrication [24].

On distingue différents types de dopants, donnant au semi-conducteur des propriétés électronique différentes :

Les semi-conducteurs extrinsèques dopés N, les semi-conducteurs extrinsèques dopés p et la jonction p-n.

❖ La jonction p-n

Une jonction PN est formée par la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé type P (appelé anode) et d'un semi-conducteur dopé type N (appelé cathode) dans le même cristal semi-conducteur figure (I-8) S'ils sont du même matériau, on a une homo-jonction. S'ils sont composés de matériaux différents, on parle alors d'hétérojonction. Lorsque ces deux types de semi-conducteurs sont mis en contact, un régime électrique transitoire s'établit de part et d'autre de la jonction, suivi d'un régime permanent. Une jonction simple forme une diode.

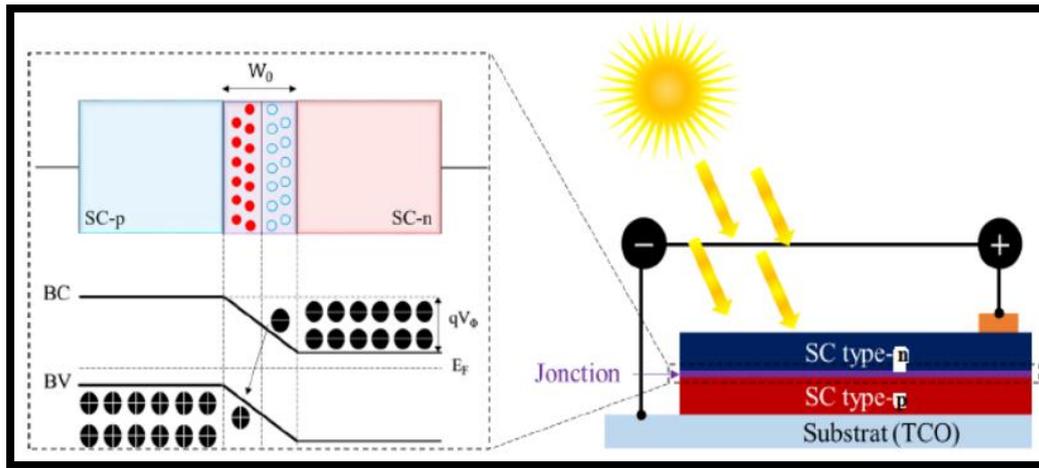


Figure I.8: Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi [25].

La diffusion et la recombinaison se produisent près de la jonction. Les porteurs passent d'une zone majoritaire à une zone minoritaire, c'est-à-dire que les électrons en excès de la région N diffusent vers la région P pour recombinaison et les trous se trouvant dans la zone P diffusent dans la région N. En les laissant les ions fixes des deux côtés (ions positifs du côté N et ions négatifs du côté P). Ces charges sont générées près de la jonction, Deux régions chargées spatialement, tandis qu'un champ électrique E_0 de La région N fait face à la région P. Ces deux derniers forment une région dépourvue de porteurs libres, qui est appelée région de charge d'espace de la jonction ou région d'appauvrissement W_0 , qui dépend principalement de la concentration et température du dopant [16].

I.4. Généralités sur les oxydes de cuivre

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont reçu plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques. L'oxyde de cuivre existe sous deux formes stables. Il correspond à l'état d'oxydation I (cuprite $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$) et à l'état d'oxydation II (ténorite ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$)[26]. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes. Il existe également un troisième oxyde de cuivre, appelé paramelaconite, qui a une valence mixte de cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ [27]. Il est thermodynamiquement métastable et donc rarement observé. Les oxydes de cuivre présentent une variété de caractéristiques intéressantes. Ils peuvent être trouvés dans plusieurs domaines tels que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques, les capteurs de gaz, catalyse, revêtements électro chromes et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [27].



Figure I.9 : poudre de Cu_2O [28]. **Figure I.10** : poudre de CuO [28].

I.4.1. Généralités sur le Cu_2O

L'oxyde cuivreux (ou cuprite) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs, de formule moléculaire Cu_2O et une couleur brun rougeâtre. Il possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis 1917, grâce aux travaux d'Earle Hesse Kernars. C'était le premier oxyde connu avec des propriétés semi-conductrices. Par la suite, en 1926, le Cu_2O a été utilisé par Grondahl pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu [29].

En particulier, l'oxyde cuivreux était connu et utilisé comme matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé à la fin des années 40. Le Cu_2O a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, jusqu'à présent ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [30].

I.4.2. Propriétés de l'oxyde cuivreux

a) Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$ (tableau I.1). Il a une structure cubique assez simple. Il peut-être décrit comme une cellule cubique avec une constante du réseau $a = 0.427 \text{ nm}$ dont les atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre (figure I.11).

Dans le réseau, chaque atome de cuivre est coordonné linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de 2:1 [31].

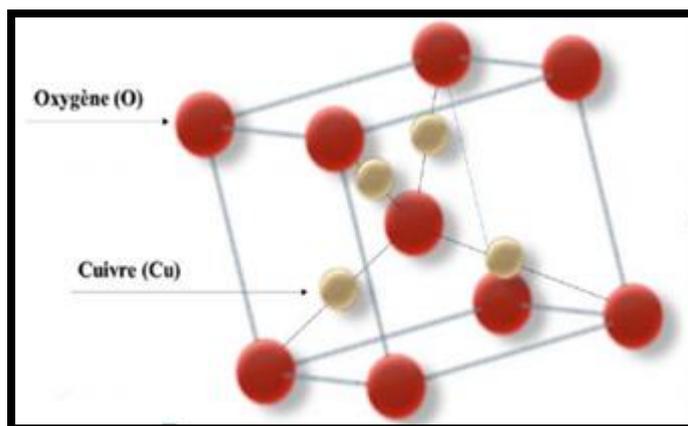


Figure I.11 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [32].

Tableau I.1 : Données cristallographiques de Cu_2O à température ambiante [33].

Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	$a=4,27$
Volume (Å ³)	77,83
Volume molaire (cm ³ /mol)	23,44
Masse volumique (g/cm ³)	6,106
Z	2

b) Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est un solide brun-rouge qu'est insoluble dans l'eau. Les propriétés physiques de la cuprite Cu_2O sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : propriétés physiques de Cu_2O [33-34].

Masse volumique	6,10 g/cm ³
Masse molaire	143,092 g/mol
Point de fusion	1235°C
Volume molaire	23,44cm ³ /mol
Permittivité relative	7,5
Masse de la bande conduction	0,98
Masse de la bande de valence	0,58
Longueur de la liaison Cu-O	1,85 Å

Longueur de la liaison O-O	3,68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02 Å
Energie de la bande interdite	2,09 Ev
Capacité thermique spécifique (Cp)	70 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
La conductivité thermique (k)	5,5 W.K ⁻¹ .m ⁻¹

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) [34].

c) Propriétés électriques

La conductivité de l'oxyde de cuivre Cu₂O est généralement expliquée par la présence d'un excès d'oxygène associé à la formation de lacunes de cuivre (V_{Cu}) ou d'oxygène interstitiel; ces défauts donnent à Cu₂O une conductivité de type p et une grande mobilité positive des porteurs à température ambiante, sous forme de couches minces. En modifiant la stoechiométrie et la cristallinité de ces films lors du dépôt, les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O peuvent être ajustées [35].

d) Propriétés optiques

Les principaux calculs théoriques prédisent que la bande interdite directe de Cu₂O est d'environ 1,97-2,1 eV, la bande interdite optique est d'environ 2,50-2,7 eV [36-37] tandis que la bande interdite optique expérimentale est d'environ 2,38-2,51 eV [38]. Cette valeur de la bande interdite (2 eV) dans le film permet à la lumière avec des longueurs d'onde supérieures à 580 nm (domaine jaune) d'être transmise, tandis que la lumière avec des longueurs d'onde inférieures à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée. Ceci est lié au fait que la bande interdite dans le film mince peut varier en fonction des conditions de dépôt.

I.5. Applications du Cu₂O

Les oxydes de cuivre ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie, capteur biologique, pile à combustible [39].

I.5.1. Cellule photovoltaïque

Une cellule solaire est un appareil électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Les facteurs clés de cet effet sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le coefficient d'absorption du matériau et le circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement répondre aux exigences de conversion de l'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion d'énergie efficace, les matériaux semi-conducteurs sous la forme de jonctions p-n sont essentiels [40]. Le Cu_2O possède plusieurs propriétés 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 plusieurs micromètres [41]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu l'un des matériaux les plus prometteurs pour la fabrication de cellules solaires à faible coût [40]. Dans les cellules photovoltaïques, une fine couche de ZnO est utilisée comme contact transparent ou couche réfléchissante, ou pour éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu_2O et la couche de contact de la cellule, comme le montre la figure suivante (Fig. I.12a). La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, appelée une couche absorbante, comme Cu_2O , qui convertit le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Ensuite, ces porteurs résultants sont collectés en formant une homojonction à la surface de la couche absorbante. Cette jonction peut être une hétérojonction (Fig. I.12a) [42], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, ou une homojonction (Fig. I.12b).

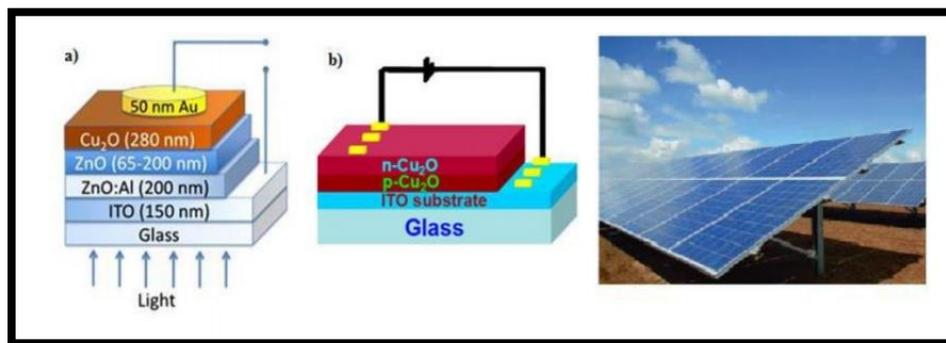


Figure I.12 : Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) homojonction[43].

I.5.2. Capteurs

L'oxyde cuivreux a également d'autres propriétés intéressantes pour applications technologiques telles que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité de produits chimiques absorbés à sa surface, il peut donc être utilisé comme capteur chimique, biologique et de gaz [44-45]. Le Cu_2O offre la possibilité de développer des capteurs de gaz basés sur des semi-conducteurs hautement sensibles. Les propriétés de piégeage de Cu_2O peuvent être optimisées en réduisant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés. En raison de l'effet inductif, les particules catalytiques telles que Pd, Au, Pt et Ag [46] fixées à la surface de Cu_2O augmentent sa sensibilité. Il a été démontré que les couches minces de Cu_2O ont une sensibilité élevée à divers gaz, notamment $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO. De plus, le Cu_2O a été utilisé comme électrode dans les biocapteurs électrochimiques, en l'occurrence les capteurs de glucose.

I.5.3. Batteries-Li

L'utilisation du Cu_2O comme électrode dans les batteries lithium-ion (LIB) a également suscité un grand intérêt scientifique. Ce matériau présente plusieurs avantages, notamment sa grande capacité théorique ($\text{Cu}_2\text{O} > 350 \text{ mAh g}^{-1}$) et son faible coût. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de Cu_2O /graphène. Xu et al, Ont reporté une excellente capacité réversible de 1100 mA.h.g^{-1} avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O ($\sim 200 \text{ nm}$) dans des feuilles du graphène. Ce dernier agit comme un réseau conducteur pour un transfert rapide d'électrons lors de l'insertion/extraction de Li^+ [43].

I.6. L'électrodéposition

I.6.1. Définition

L'électrodéposition est une technique de dépôt des couches minces en phase liquide, fondé sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste à l'électro réduction des ions métalliques en solution. Pour réaliser une électrodéposition trois électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, le substrat est placé à la cathode et sur lequel est réaliser le dépôt, une contre électrode qui a pour rôle de faire passer le courant, et une électrode de référence utilisée dans le but de contrôler le potentiel appliqué au substrat[47].

I.6.2. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de synthèse de couches minces, qui appartient à l'électrochimie. Elle permet, par application d'un courant (en utilisant la force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte) d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature du sel métallique dissous dans la cellule d'électrolyse. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et réduit pour former un dépôt métallique solide à la cathode. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. La figure I.13 montre les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Lors du dépôt, il faut s'assurer que la source d'ions métalliques à réduire est en quantité suffisante dans l'électrolyte. Ce phénomène est régi par l'équation suivante [48] :



Où M est le métal considéré.

Le dépôt des métaux peut être effectué soit à un potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration) [49].

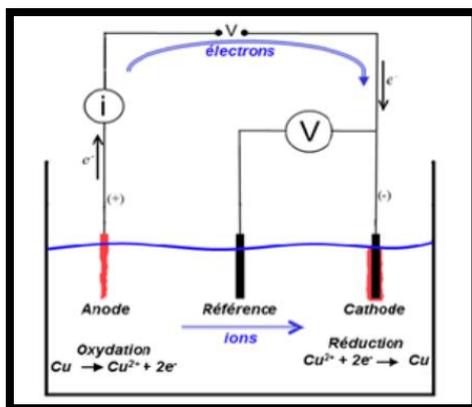


Figure I.13 : schéma d'une cellule électrolyte [50].

I.6.3. Mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux

Pour la compréhension du mécanisme de l'électrodéposition de Cu_2O , il est nécessaire de présenter le diagramme de Potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) pour le système $Cu-H_2O$ à $T=25^{\circ}C$ et à pression atmosphérique (Figure I.14). Le diagramme Potentiel-pH du Cuivre donne de précieuses informations sur les aspects thermodynamiques de cet élément, ceux-ci permettent d'identifier l'influence du potentiel et du pH sur la stabilité relative de différentes espèces oxydo-réductrices issues de cet élément, pris séparément.

Selon ce diagramme, les espèces présentes sont les suivantes :

- Espèces dissoutes : l'ion cuivreux Cu^+ , l'ion cuivrique Cu^{2+} , l'hydrogénocuprate HCuO_2^- , et l'ion cuprate CuO_2^{2-} .
- Espèces solides : le cuivre Cu , l'oxyde cuivreux (la cuprite) Cu_2O , l'oxyde cuivrique (la ténorite) CuO (ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à l'état hydraté) [51].

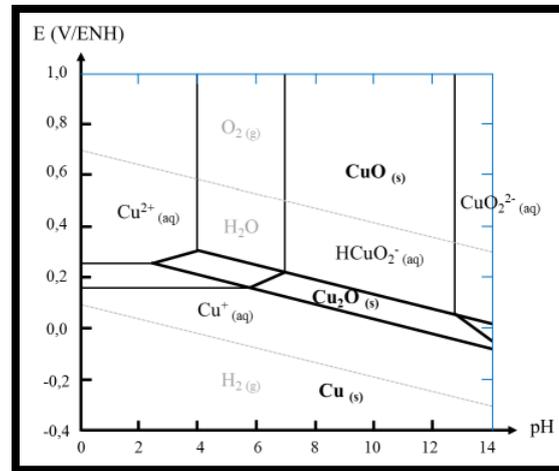


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre pH-potential du système Cu-H₂O à 25 °C [51].

D'après ce diagramme (Figure I.14), la déposition de Cu_2O est réalisée à un pH supérieur à 4 dans un domaine de potentiel très étroit. Wang et al. [52] ont montré que les nanostructures de Cu_2O de type-p et de type-n peuvent être déposées selon le pH de la solution; ceci indique que la déposition de p- Cu_2O est plus préférable pour les valeurs du pH plus basique, tandis que la formation de n- Cu_2O nécessite un milieu acide.

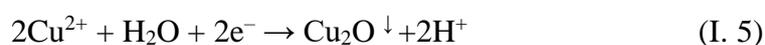
Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition de Cu_2O montrent que la réduction des ions Cu^{2+} ou Cu^+ est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodéposition de Cu_2O et en choisissant le potentiel adéquat, on aura la réduction des ions du cuivre suivante [1] :



Ensuite, une réaction chimique va se produire entre les ions cuivriques Cu^+ et les ions OH^- (NaOH ajouté pour ajuster le pH lorsque ce dernier est basique) dans la solution pour former Cu_2O :



Quand le pH du bain de déposition est acide ($\text{pH} < 7$), la formation de Cu_2O sur le substrat se déclenche directement à partir des ions Cu^{2+} comme le montre la réaction suivante :



Références bibliographiques

- [1] N.Sait, D. Amrane, « Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques », Mémoire de master, Université A.Mira Béjaia, 2017.
- [2] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, « Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies », Engineering Science Reference Pub., 2012.
- [3] J.R.S. Brownson, « Solar Energy Conversion Systems », Academic Press, 2014
- [4] T. Ohta, « Solar-Hydrogen Energy Systems », Pergamon Press, 1979.
- [5] S. A. Kalogirou, « Solar Energy Engineering. Processes and Systems », Academic Press, 2014.
- [6] H. K. Gupta, S. Roy, « Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century », Elsevier Science, 2006.
- [7] T. B. Reed, A. Das, « Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems », The Biomass Energy Foundation Press, 1988.
- [8] K. Han « Electrodeposited cuprous oxide solar cells », Thèse de doctorat, université de Texas, 2009.
- [9] C. Roger, « Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques », Thèse de Doctorat de L'Université de Grenoble, 2006.
- [10] O. Meglali, « Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces $CuXY_2$ (X: Al, In; Y: Se, Te) », Thèse de l'Université de Constantine 1, 2014.
- [11] D. Diouf, « Cellules photovoltaïques de silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière », Thèse de Doctorat de l'Université de Paris Sud 11, 2010.
- [12] N.E. Touil, S. Ghenbazi, « Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque », Mémoire de Master, université Echahid Hama Lakhder d'El-Oued, 2015.
- [13] S. Vighette, « Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : choix et dimensionnement des étages de conversion », thèse de doctorat, université de Grenoble, 2010.

- [14] S. Derbal, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Mémoire de magister, université Ferhat ABBAS sétif1, 2014.
- [15] C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2011.
- [16] Y. Marouf ; « Etude et simulation des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs III-V », Thèse de doctorat, université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [17] R. Kihal, « Préparation par électrodeposition de semi-conducteurs en couche minces à base d'étain pour des cellules photovoltaïques », Thèse de doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [18] V. Foncrose, Nanocristaux , « films et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encre », Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 2015.
- [19] M. L. Louazene, « Contribution à l'optimisation des systèmes photovoltaïques utilisés pour l'irrigation dans les zones sahariennes-application zone Ouargla », Thèse de Doctorat de l'Université el hadj Lakhdar de Batna, 2015.
- [20] 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.
- [21] C. Abdoune, M. Benamara, « Dépôt potentiostatique de films fin d'oxyde de cuivre (Cu_2O) et étude de leurs propriétés photo-électrochimiques », Mémoire de Master , université de Bejaia, 2020.
- [22] R. Foudil, « Etude comparative des couches minces de TiO_2 prédestinées a la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes » Mémoire de Magister, Université de M'sila, 2009.
- [23] F. Bezziou, « Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction ($\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$) par le logiciel TCAD-SILACO », Mémoire de Master, université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [24] I. Heraoua, « Electrodeposition d'un semi-conducteur de type oxydes métalliques en vue d'application environnementales », Mémoire de fin de cycle, Université de Blida1, 2017.

- [25] 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 Ferhat Abbas - Sétif 1, 2019.
- [26] O. Benhamouche, T. Djermoun, « Oxydation électrochimie du glucose et de l'acide ascorbique sur des couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O », mémoire de master, université A. Mira Bejaïa, 2015.
- [27] A. Kirdous, A. Bouckekhchoukh, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application électrocatalytique sur l'acide ascorbique », Mémoire de Master, université de Bejaia, 2012.
- [28] A. Kerour, « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique », Thèse de doctorat, université des frères Mentouri (constantine 1), 2018.
- [29] L. O. Grondahl, "Theories of a new solid junction rectifier," J. Sci, vol. 64, issue 1656, pp306–308, 1926.
- [30] P. A. Korzhavyi, B. Jahansson, « littérature review on the properties of copper oxide Cu_2O and the process of copper oxidation », Technical report SKBTR-11-08, Institute royale de technologie de suéde, 2011.
- [31] F. Belaid, L. Djouad, « Application électrocatalytiques des couches minces de Cu_2O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites », Mémoire fin de Master, université de Bejaia, 2016.
- [32] T. Imloul, « Elaboration de nanostructures d'oxydes de cuivre (Cu_2O) par électrodéposition : Analyse du comportement électrocatalytique », thèse doctorat, université de Bejaia, 2017.
- [33] A. A. Ogwu, E. Bouquel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, « An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering ». Acta Materialia, vol 53, pp 5151-5159, 2005.
- [34] D. D. Arhin « élaboration et caractérisation des couche mince » Thèse de Doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [35] K. Ahlem « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photo-catalytique ». Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri, 2018.

- [36] J. A. Resende « Copper-based p-type semiconducting oxides: From material to devices », Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique, 2017.
- [37] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger « Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 » *Phys. Rev.*, vol, 87, 2013.
- [38] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich « Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu_2O thin films after air annealing » *J. Applied. Physics*, vol 111, 2014.
- [39] M. Berrahal « Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Oran, 2017.
- [40] 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 Ferhat Abbas - Sétif 1, 2019.
- [41] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, K. K. J. Mater. Chem. Vol 40, pp 21767-21775, 2012.
- [42] S. Jeong, S. H. Song, K. Nagaich, S. A. Campbell, E. S. Aydil, « An analysis of temperature dependent current-voltage characteristics of $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ heterojunction solar cells » *Thin Solid Films*, Vol.519, 2011.
- [43] A. Naidji, S. Merakchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre », Mémoire de fin de cycle, université Mohamed El Bachir Elibrahimi Bordj Bou Arreridj, 2021.
- [44] S.B. Wang, C.H. Hsiao, S.J. Chang, K.T. Lam, K.H. Wen, S.C. Hung, S. J. Young, B.R. Huang « A CuO nanowire infrared photodetector », *J. Sens. Actuators, A*, Vol 171, pp207-211, 2011.
- [45] S. Manna, K. Das, S.K. De « Template-Free Synthesis of Mesoporous CuO Dandelion Structures for Optoelectronic Applications » *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp1536-1542, 2010.

[46] A. Mahdjoub, S. Belmouhoub, « Elaboration des couches d'oxyde de cuivre pour une application dans un capteur électrochimique », Mémoire de master, université de Mohamed El Bachir Eli Brahimi Bordj Bou Arreridj, 2018.

[47] S. Bentalbi, A. Ferrah, « Synthèse et étude de l'activité électro catalytique d'une électrode d'alliage Co-Ni-P électro déposées sur Cu », Mémoire de master, université Mohamed El Bachir Eli brahimi Bordj Bou Arreridj, 2021.

[48] A. Zaabar, « Electrodeposition par voltampérométrie et cémentation des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie », Thèse de doctorat, université de Bejaia, 2015.

[49] B. Chantal, « étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électro déposées », Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie, 2007.

[50] S. Abdoune, K. Abdoune, « Etude de la réaction d'oxydation du phénol sur l'acier et le cuivre modifiés et non modifiés », Mémoire Master, Université A. Mira Bejaïa, 2018.

[51] A. Herbadji « Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O », Thèse de doctorat, université de Ferhat Abbassetif, 2017.

[52] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao « pH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution » J. Applied Physics, Vol 107, 2010.

Chapitre II
Méthode d'élaboration
et de caractérisation

Chapitre II : Méthode d'élaboration et de caractérisation

Introduction

La caractérisation et l'analyse du comportement des couches minces constituent un processus essentiel dans la compréhension de leurs propriétés. Les informations récoltées lors de l'étude de l'état de l'art sur le matériau, nous permettent d'adapter les conditions de croissance aux propriétés que l'on veut faire ressortir de la couche mince élaborée afin d'aboutir à un dispositif plus performant.

Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées pour le dépôt des couches minces de Cu_2O . Les techniques électrochimiques, nous citerons la voltamétrie, la chronoampérométrie, les impédances électrochimiques et les mesures photo-courant. Les techniques d'analyse, à savoir, la diffraction des rayons X qui jouent un rôle prépondérant dans la caractérisation morphologique et structurale des films de Cu_2O .

II.1.Méthodes expérimentales

II.1.1.Dispositif expérimental utilisé

Le montage expérimental utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectées à un Potentiostat/Galvanostat (PGP 201) (figure II.1), piloté par un ordinateur qui enregistre les données par le logiciel d'acquisition voltamaster 1.



Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.

II.1.2. Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) a été effectuée dans une cellule en verre PYREX de 100ml à double parois entre les quelles, est maintenue une circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) comme montre la figure suivante (Figure II.2).

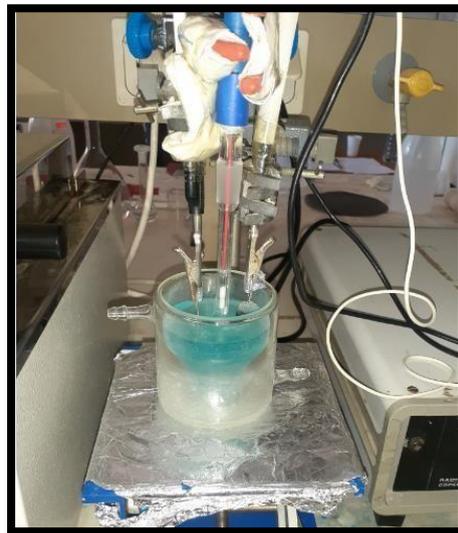


Figure. II.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.2.1. Electrodes

Pour l'étude électrochimique, nous avons utilisé un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

- **Electrode de référence** : C'est une électrode au calomel saturée (ECS) son potentiel est constant et spécifique reproductible situant à $+0.2445\text{V}$ par rapport à celle de l'électrode normal à l'hydrogène (ENH) à 25°C [1]. Ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

Cette électrode est placée très près de l'électrode de travail et de la contre électrode afin de diminuer les erreurs de mesure. La figure suivante (Figure II.3) présente cette électrode de référence.



Figure II.3 : Electrode de référence.

- **Electrode auxiliaire (ou contre électrode)** : C'est une grille en platine (pt) circulaire (Figure II.4). Le rôle de cette dernière est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique pour la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail, cette électrode est placée en parallèle avec l'électrode de travail afin d'assurer une bonne répartition des lignes de courant.



Figure II.4 : Contre électrode.

- **Electrode de travail** : C'est un substrat en acier inoxydable avec une surface de 4 cm² comme le montre la figure (II.5). Avant chaque utilisation, l'électrode en inox est polie avec du papier abrasif de carbure de silicium de grade croissant : 1200 et 2400. Enfin, elle est rincée abondamment à l'eau distillée, puis essuyée avec du papier absorbant.



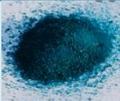
Figure II.5 : Electrode de travail en INOX.

II.1.3.Réactifs et électrolytes

II.1.3.1.Réactifs utilisés

Nous présentons, dans le tableau II.1, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation de nos échantillons.

Tableau II.1 : Les différents produits chimiques utilisés dans notre étude.

Produit		La formule chimique	La masse molaire (g/mol)	Pureté	Masse volumique (g/cm ³)
Acétate de cuivre		(CH ₃ COO) ₂ Cu,H ₂ O	199.65	99%	1.88
Acétate de sodium		(CH ₃ COONa,3H ₂ O)	136.08	100%	1.42
Acide lactique		C ₃ H ₆ O ₃	90.08	90%	1.2
Sulfate de cuivre		CuSO ₄ , 5H ₂ O	249.6	99%	2.3
Hydroxyde de sodium		NaOH	40	99%	2.1
Acide chlorhydrique		HCl	36.458	37%	1.18
Sulfate de sodium		Na ₂ SO ₄	142.04	99%	2.68

II.1.3.2. Solutions électrolytiques

Deux solutions électrolytiques différentes ont été utilisées pour les dépôts électrochimiques de Cu_2O . La composition est mentionnée dans le tableau II.2.

- ✓ Pour les dépôts de Cu_2O type n, la solution d'électrolyte est une solution composée de : 0.2 M d'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) et 0.01 M d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (figure II.6).



Figure II.6 : Solution électrolytique composée de 0.2 M d'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) et 0.01 M d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

- ✓ Pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O type p, une solution contenant: 3 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) et 0.4 M de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) est utilisée (figure II.7).

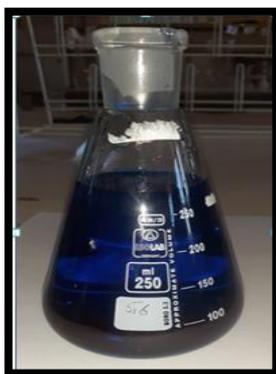


Figure II.7 : Electrolyte contenant 3 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) et 0.4 M de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

- ✓ Le pH est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl).

- ✓ Pour étudier les propriétés électrocatalytiques des films préparés, nous avons utilisé des solutions de Na_2SO_4 d'une concentration de 0.5M.

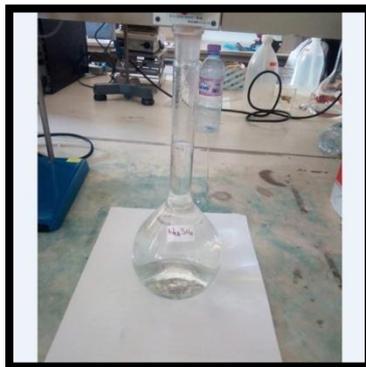


Figure II.8 : Solution de Na_2SO_4 .

Nous avons effectué plusieurs tests préliminaires afin d'optimiser la concentration des précurseurs pour la suite de notre travail. Les valeurs optimales sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 : Composition des bains d'électrodéposition.

	Cu₂O type n	Cu₂O type p
Composition du bain	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ (0.2 M) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.01 M)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (3 M) $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.4 M)
Conditions expérimentales	Température = 40, 45, 50,60, 70°C pH = 5,5.5, 6,6.5	Température = 40, 45, 50, 55, 60, 65,70 °C pH = 8, 9, 10, 11

Tous les produits utilisés pour la préparation de ces solutions sont sous forme d'une poudre sauf l'acide lactique/acide chlorhydrique qui sont liquide. Donc la masse des produits en forme poudre est calculées par la relation suivante :

$$m = C \times V \times M \times P(\%) \quad (\text{II.1})$$

Ou m : la masse utilisé

M : la masse molaire de l'élément

C : la concentration

V : le volume.

P(%) : la pureté de l'élément

Pour les liquides, le volume d'acide utilisé est calculé par la relation suivante :

$$V_{acide} = \frac{C \times V \times M}{d \times P(\%)} \quad (II.2)$$

Où d est la densité de cet acide et p (%) sa pureté.

II.2. Techniques d'élaboration électrochimique

II.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{cor}). Toutes les valeurs de E_{cor} sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

E_{cor} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique [2].

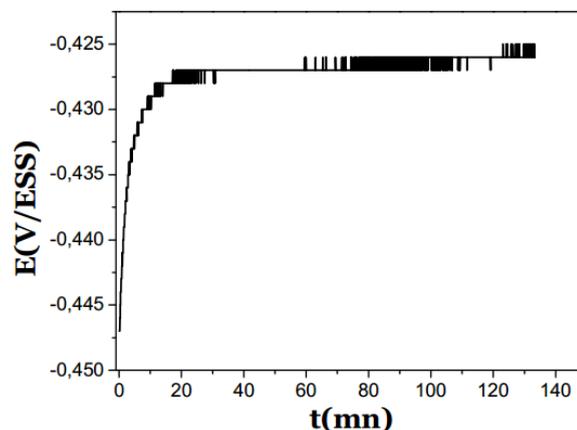


Figure II-9: Exemple de l'évolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré Na_2SO_4 (0.1M) en présence de NaCl (1mM) [4].

II.2. La voltampérométrie (ou voltammétrie)

La voltamétrie est une méthode électrochimique ou potentiodynamique. Elle inclut des analyses potentielles d'un domaine donné à une vitesse imposée [3].

Le but de la voltampérométrie est de suivre l'évolution de l'intensité du courant I (circulant entre les électrodes de travail et la contre-électrode pour que la densité de courant aux bornes de l'électrode de travail soit la plus uniforme possible) en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes de travail et de référence E .

Le potentiel de l'électrode de travail varie linéairement avec le temps et le courant enregistré change. Ainsi, pour chaque expérience réalisée, une courbe $I=f(E)$ est obtenue. Le voltammogramme résultant à un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode [4].

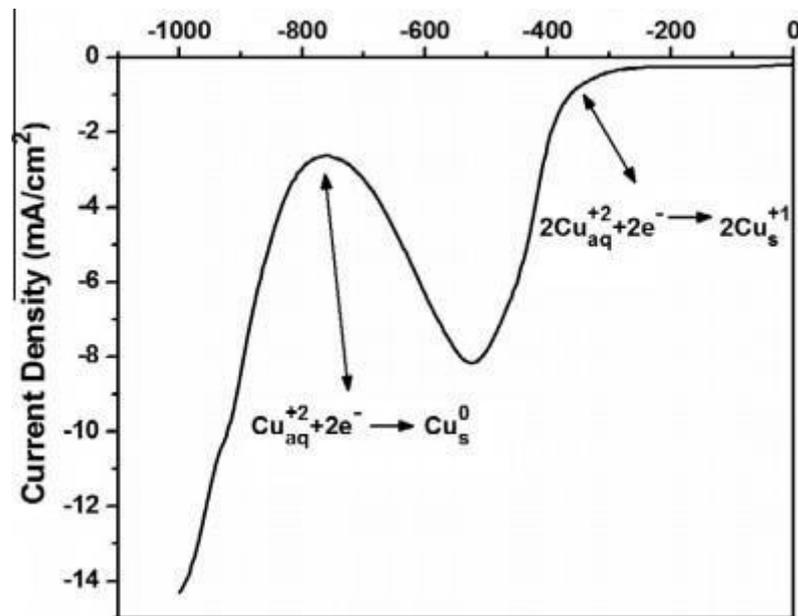


Figure II-10 : Allure typique d'un voltammogramme linéaire lors de la formation de Cu_2O [5].

II.3.Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité de courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du temps [6].

Le tracé de la courbe chronoampérométrie appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles(Figure II.11) :

- **Zone 1 :** Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- **Zone 2 :** Correspond à la croissance des germes donc l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone 3 :** Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour réaction de croissance du film déposé [7].

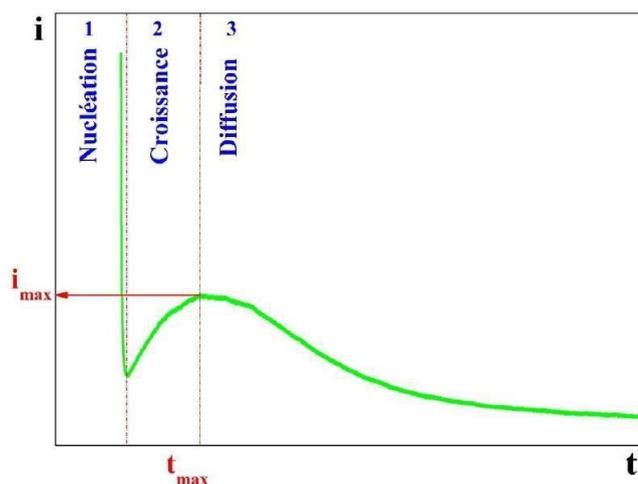


Figure II.11 : Courbe de chronoampérométrie pour le dépôt de films de Cu_2O [8].

II.3. Techniques de caractérisation

Afin de caractériser nos échantillons, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

II.3.1. Caractérisation électrochimiques

II.3.1.1. Mesures de photo-courant (pc)

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, une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (pour contrôler le potentiel appliqué) comme le montre la figure suivante :

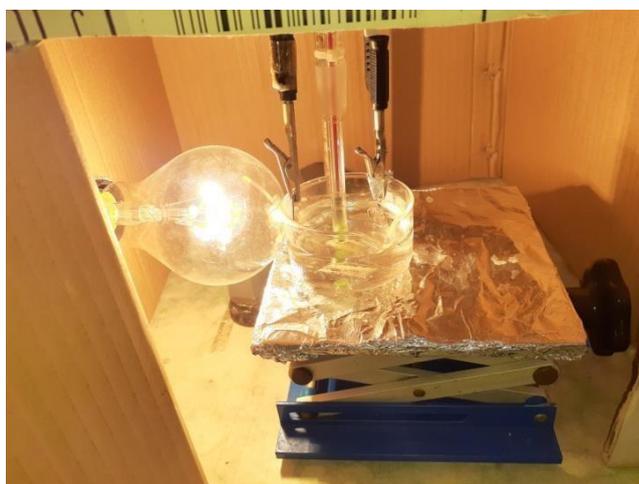


Figure II.12 : Dispositif expérimental de photo-courant conçu en laboratoire

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 génèrera un photo-courant. Son amplitude dépend des propriétés du film, 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'oxydoréduction de l'électrolyte (Figure II.12.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. 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.12). 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 génèrera un photo-courant cathodique[9].

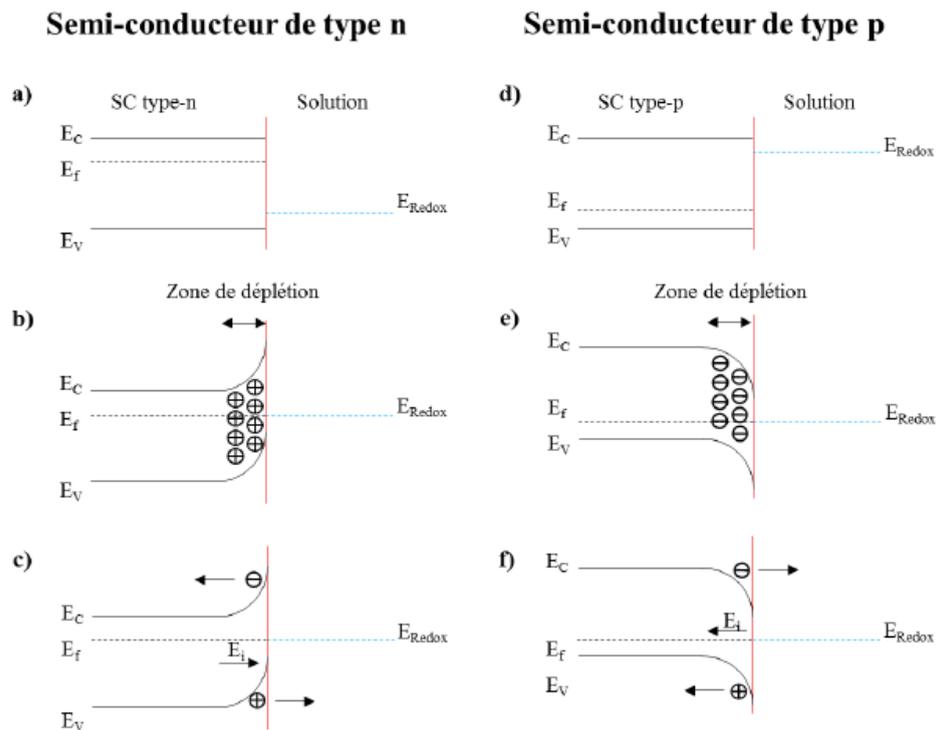


Figure II.13 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : **a)** et **d)** Avant contact, **b)** et **e)** Après contact, **c)** et **f)** Sous éclairage.

II.3.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations ayant trait à la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimiques peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités) d'un circuit électrique équivalent, afin de vérifier un mécanisme électrochimique.

D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à courant alternatif, en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω). La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposé en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimiques, on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode, constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [10,11], permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant

particulièrement aux phénomènes physico-chimiques, tels l'adsorption et la formation de films à la surface d'une électrode.

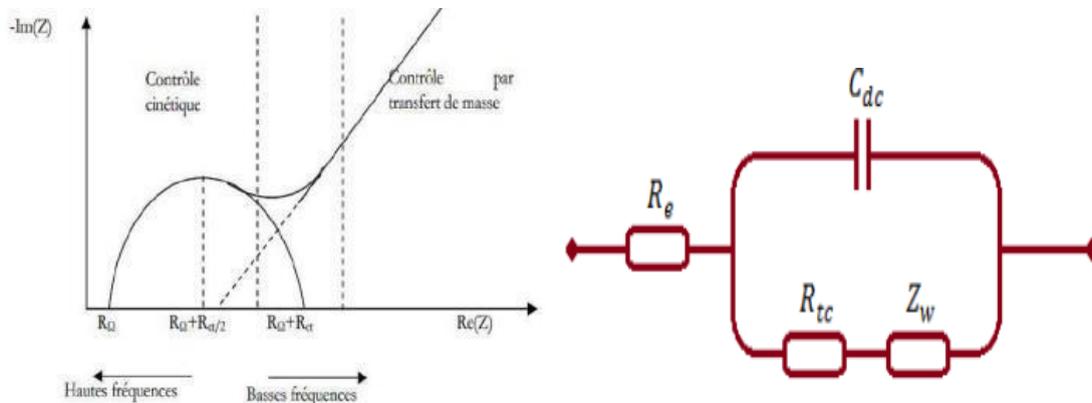


Figure II.14 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent pour une cellule de Randles.

L'équation de l'impédance électrochimique $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{[\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc}]} \quad (II.3)$$

$Z(\omega)$: L'impédance électrochimique.

R_e : Résistance de l'électrolyte.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

C_{dc} : Capacité de la double couche.

II.3.2. Caractérisation structurale

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline du dépôt, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés.

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline) des matériaux. Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg).

On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} * \sin(\theta_{hkl}) = n * \lambda \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- λ : la longueur d'onde rayonnement incident.
- θ : Angle de Bragg.
- n : ordre de la diffusion.
- D_{hkl} : Distance inter réticulaire

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomique équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidenté monochromatique de longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction comme montre dans la Figure II.15 [12].

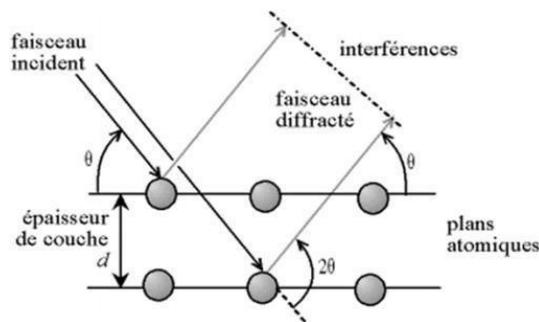


Figure II.15 : schéma de diffraction de Bragg.

Principe

Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon par les rayons X et à examiner l'intensité diffusée dans une orientation de l'échantillon dans l'espace. Les rayons X diffusés provoquant une interférence entre eux et l'intensité manifeste des maxima dans certaines directions. Un phénomène de diffraction est alors obtenu. L'intensité détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation du faisceau et le spectre résultat s'appelle un diffractogramme [13,14].

La relation de B. Bragg, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [14].



Figure II.16 : Diffraction des rayons X.

Références bibliographiques

- [1] S. Abdoune, K. Abdoune, « Etude de la réaction d'oxydation du phénol sur l'acier et le cuivre modifiés et non modifiés », Mémoire de Master, Université A. Mira Bejaïa, 2018.
- [2] Y. Bedouhene, G. Mosli « Influence de surfactants sur la réduction de frottement hydrodynamique et l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu sulfate », Mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, 2021.
- [3] C. Abdoune, M. Benamara, Dépôt « potentiostatique de films fin d'oxyde de cuivre (Cu_2O) et étude de leurs propriétés photo-électrochimiques », Mémoire de Master, université de Béjaia, 2020.
- [4] K. Aoudia, « Comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde préforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », Mémoire de magister, université de Béjaia, 2009.
- [5] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, M.A. Qaeed, M. Bououdina « The influence of Cu_2O crystal structure on the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction photovoltaic performance », superlattices and Microstructures, vol 85, pp 908-917, 2015.
- [6] A. Naidji, S. Merakchi, « Elaboration de caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre », Mémoire de Master, Université de Bordj Bou-Arréridj, Algérie, 2020.
- [7] B. Tremillion, « Electrochimie Analytique et Réaction en solution », 1^{ère} édition, Masson, Paris, France, 2004.
- [8] H. Rahal, R. Kihal, A.M. Affoune, S. Rahal, « Electrodeposition and characterization of Cu_2O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells », Chinese journal of chemical engineering, vol 26, pp 421-427, 2018.
- [9] 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 Ferhat Abbas – Sétif 1, 2019.
- [10] P. A. Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Note AC-1, 1-13.

[11] S- Rehbach, J.H.Sluytersdance:A.J.Bard (ED). *Electronalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York,1989.

[12] T. Adel Chez, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, Université les frère Mentouri Constantine, Algérie, 2010.

[13] N. Bohli, « Etude physique de la formation de films à base de polymeresconducteurs et applications en micro-électronique », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2009.

[14] A. Bourairou, « Elaboration de caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition », Thèse de Doctorat, Université Les Frères Mentouri Constantine, Algérie, 2009.

Chapitre III : Présentation et discussion des résultats

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous allons entamer la partie expérimentale, en commençant tout d'abord par l'étude de l'influence des différents paramètres de dépôt tel que : la vitesse de balayage, la température, le pH, le potentiel et le temps de dépôt sur les propriétés photoélectrochimiques des différents oxydes cuivreux électrodéposés. Par la suite, choisir la meilleure couche de chaque type en termes de propriétés pour la fabrication d'une jonction p-n de Cu_2O .

III.1.Elaboration des dépôts d'oxyde de cuivre Cu_2O de type n ($\text{n-Cu}_2\text{O}$) sur une électrode en inox

III.1.1.Courbe chronopotentiométrique

L'évolution du potentiel libre relatif à une électrode en acier inoxydable plongée dans une solution d'acétate de cuivre $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Cu}$ (0.01M) et acétate de sodium (CH_3COONa) (0.2M) est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue à $\text{pH}=6.5$ et $T=60^\circ\text{C}$ est représentée sur la figure III.1.

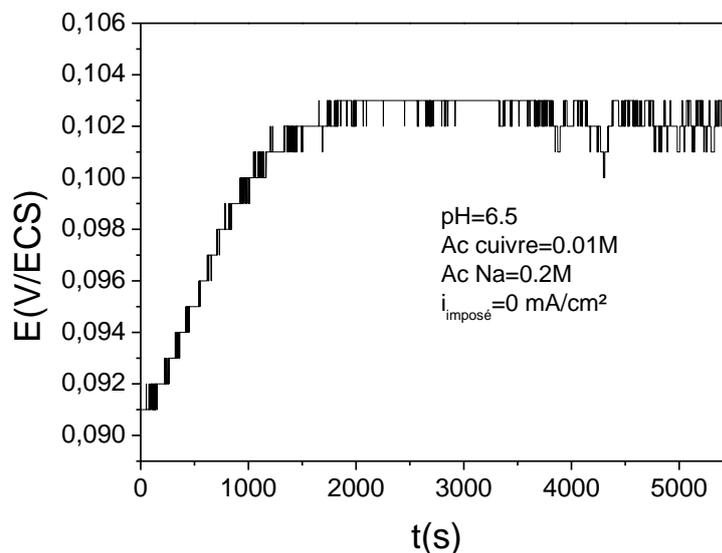


Figure III.1 : Evolution du potentiel libre d'une électrode en inox plongée dans 0.01M $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Cu}$ et 0.2M $(\text{CH}_3\text{COONa})$ $\text{pH}=6.5$ en fonction de temps.

D'après cette courbe on remarque une augmentation du potentiel libre au cours des 25 premières minutes puis une stabilisation à partir de 30 minutes à des valeurs du potentiel comprises entre 0.101 V/ECS et 0.102 V/ECS. Un temps de maintien de 30 minutes au potentiel libre avant toute mesure est alors indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel, qui est nécessaire pour le tracé ultérieur des courbes voltamétriques.

III.1.2. Effet de la vitesse de balayage

Pour étudier l'effet de la vitesse de balayage sur la réduction des ions Cuivre(II) à la surface de l'électrode de travail (inox), nous avons effectué cette étude par voltamétrie linéaire dans un milieu composé de 0.01M d'acétate de cuivre $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Cu}$ et 0.2M d'acétate de sodium $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à $\text{pH}=6.5$ et $T=60^\circ\text{C}$ à différentes vitesses de balayage à savoir : 8, 20, 50 et 100 mV/s. Les voltamogrammes résultants sont montrés sur la figure III.2.

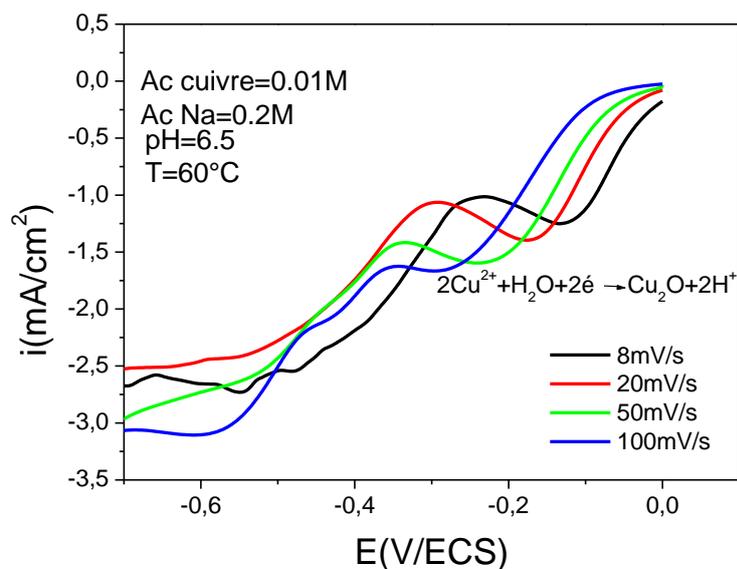


Figure III.2 : Voltamogramme linéaire d'une électrode en inox dans une solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.01M et $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à 0.2M, $T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.5$, vitesses de balayage 8, 20, 50 et 100mV/s.

D'après cette figure, on remarque que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode. De fait, les pics de réduction de Cu_2O s'élargissent et se déplacent vers des valeurs de potentiel plus cathodiques en faisant augmenter la vitesse de balayage. Le meilleur pic de réduction d'après les résultats obtenus, est le pic qui correspond à la vitesse de balayage 50mV/s d'un potentiel de -200mV/ECS et d'une densité de courant de

-1.75mA/cm².

Afin de comprendre la cinétique de la réaction présentée dans la figure précédente (fig III.2), On a étudié l'évolution du courant de pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($V_b^{1/2}$) (figure III.3). Le graph résultant est une droite de pente négative. On constate que le courant cathodique pour la formation de Cu₂O varie d'une façon linéaire avec la racine carré de la vitesse de balayage. Suggérant que la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par H. Rahal et al [1].

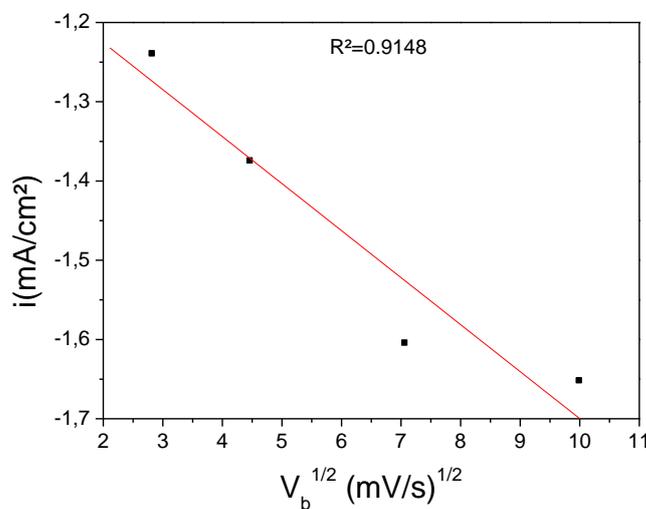


Figure III.3. Variation de courant du pic de réduction de Cu₂O en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.1.3. Effet de la température

L'étude de l'électrodéposition des oxydes métalliques et des alliages métalliques dépend de plusieurs paramètres. Parmi les paramètres qui influent sur les propriétés du processus de dépôt, la température de l'électrolyte.

Pour cela, nous avons réalisé une étude voltamétrique en milieu acétate de cuivre 0.01M et acétate de sodium 0.2M, pH=6.5 à des températures allant de T=40 à 80°C. La figure III.4 montre les voltamogrammes obtenues au cours de cette étude.

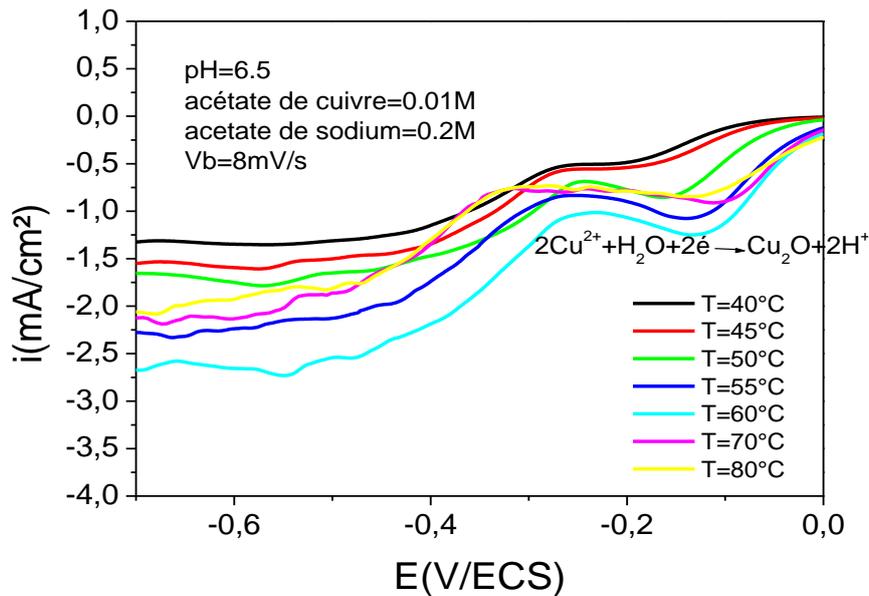


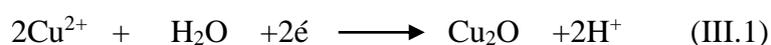
Figure III.4 : Voltammogrammes linéaires obtenus sur une électrode en inox pour une solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.01M et $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à 0.2M, $\text{pH}=6.5$, Températures $T=40,45,50,55,60,70$ et 80°C .

D'après cette figure, on voit que la densité de courant cathodique augmente et les pics de réduction de Cu_2O se décalent vers des valeurs de potentiel plus positifs avec l'augmentation de la température [2] jusqu'à atteindre un maximum pour la température 60°C avec un potentiel autour de -0.15V/ECS et une densité de courant de -1.5mA/cm^2 puis les valeurs de la densité de courant des pics rechutent pour les températures 70 et 80°C .

III.1.4. Effet du pH de la solution

III.1.4.1. Etude voltamétrique

La figure III.5 montre la dépendance des courbes voltamétriques avec la variation du pH de la solution de dépôt obtenue à partir de $0,2\text{ M}$ acétate de sodium et $0,01\text{ M}$ acétate de cuivre, avec $T = 60^\circ\text{C}$, $V_b = 8\text{ mV/s}$ à différents pH. Deux pics cathodiques sont observés aux alentours de $E = -0,1\text{V/ECS}$ et $E = -0,4\text{ V/ECS}$ pour les solutions ayant un $\text{pH} \geq 5,5$. Un décalage des pics vers des potentiels les plus négatifs est observé avec l'augmentation du pH. Les deux pics sont attribués à la réduction de Cu (II) en Cu (I) avec la formation de Cu_2O (Eq.III.1), et à la réduction de Cu (II) en Cu (0) (Eq.III.2), respectivement [3] :



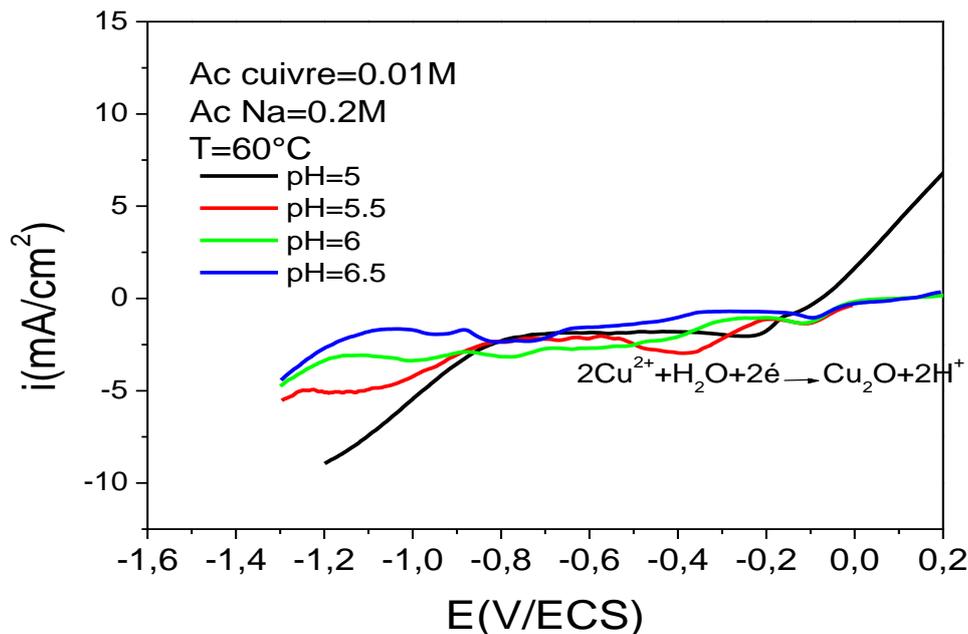


Figure III.5 : Courbes voltamétriques d'une électrode en inox pour 0.01M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ et 0.2M $(\text{CH}_3\text{COONa})$, $V_b=8$ mV/s , $T=60^\circ\text{C}$, à pH=5, 5.5,6 et 6.5.

III.1.4.2. Etude par chronoampérométrie

Les films minces d'oxyde cuivreux (Cu_2O) ont été préparés sur le substrat en inox par chronoampérométrie à partir d'un bain contenant 0,2 M acétate de sodium et 0,01 M acétate de cuivre à 60°C . Le pH du bain est ajusté de 5.0 à 6.5. Nos échantillons sont déposés à $E_{\text{imp}}=-120\text{mV/ECS}$ pendant 60 minutes à $T=60^\circ\text{C}$.

Nous présentons sur la figure III.6 l'évolution expérimentale du courant de dépôt de Cu_2O pour un pH de bain égal à 6.5.

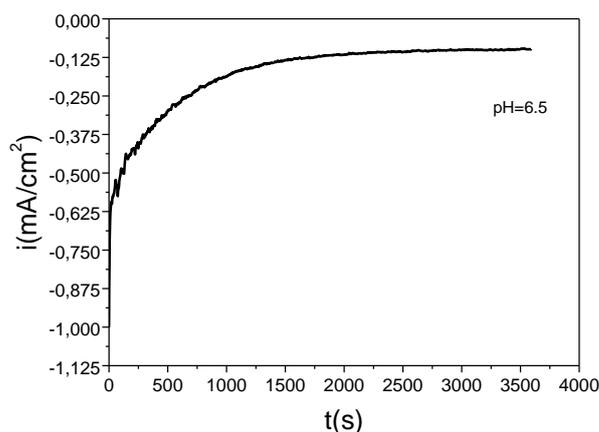


Figure III.6: Evolution du courant d'une électrode d'inox en fonction du temps dans le milieu, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.01M et $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à 0.2M, $T=60^\circ\text{C}$, pH=6.5 et

$E_{\text{imposé}}=-150\text{mV/ECS}$.

De cette figure, nous remarquons que la densité de courant cathodique augmente au début du processus de dépôt, jusqu'à atteindre un maximum i_{\max} pendant un temps t_{\max} . Ceci est dû à la croissance des germes de Cu_2O et leurs recouvrements. Et enfin, une fois que les bords de ces germes se contactent pour former un film couvrant toute la surface, l'augmentation de la densité du courant tend à être modérée [4]. A la fin de l'essai, la surface de l'électrode est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur brune (figure III.7).

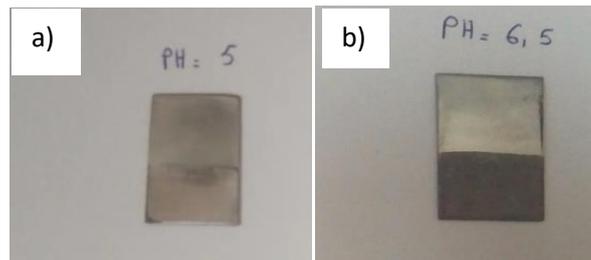


Figure III.7 : Couche minces de Cu_2O déposées à : a) $\text{pH}=5$, b) $\text{pH}=6.5$

La figure ci-dessus présente les images photographiques obtenues pour les couches minces déposées à $\text{pH}=5$ et $\text{pH}=6.5$. Nous pouvons voir que l'augmentation du pH de 5 à 6.5 conduit à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Cette augmentation est due probablement à l'augmentation des ions OH^- dans le bain de déposition qui sont responsables de la formation du Cu_2O sur la surface du substrat [5].

III.1.4.2. Mesure photo-courant

Le pH du bain affecte la conductivité des couches minces de Cu_2O pour cela, nous avons effectué une technique de caractérisation photo-courant (pc) afin de confirmer le type de semi conductivité des films formés.

Pour les mesures photo courant, une cellule à trois électrodes est utilisée, l'électrode de travail est un film d'oxyde cuivreux placé face à la source de lumière, la contre-électrode est une grille de platine et l'électrode de référence est au calomel saturé en chlorure de potassium. La solution de la cellule est du sulfate de sodium (Na_2SO_4) à 0,5 M. Une lampe de 200W en tungstène est utilisée sous un éclairage intermittent (cycles d'allumage/extinction de la lumière : 10 s) à une tension de polarisation nulle pendant 250 s. Les résultats trouvés sont présentés sur la figure III.8.

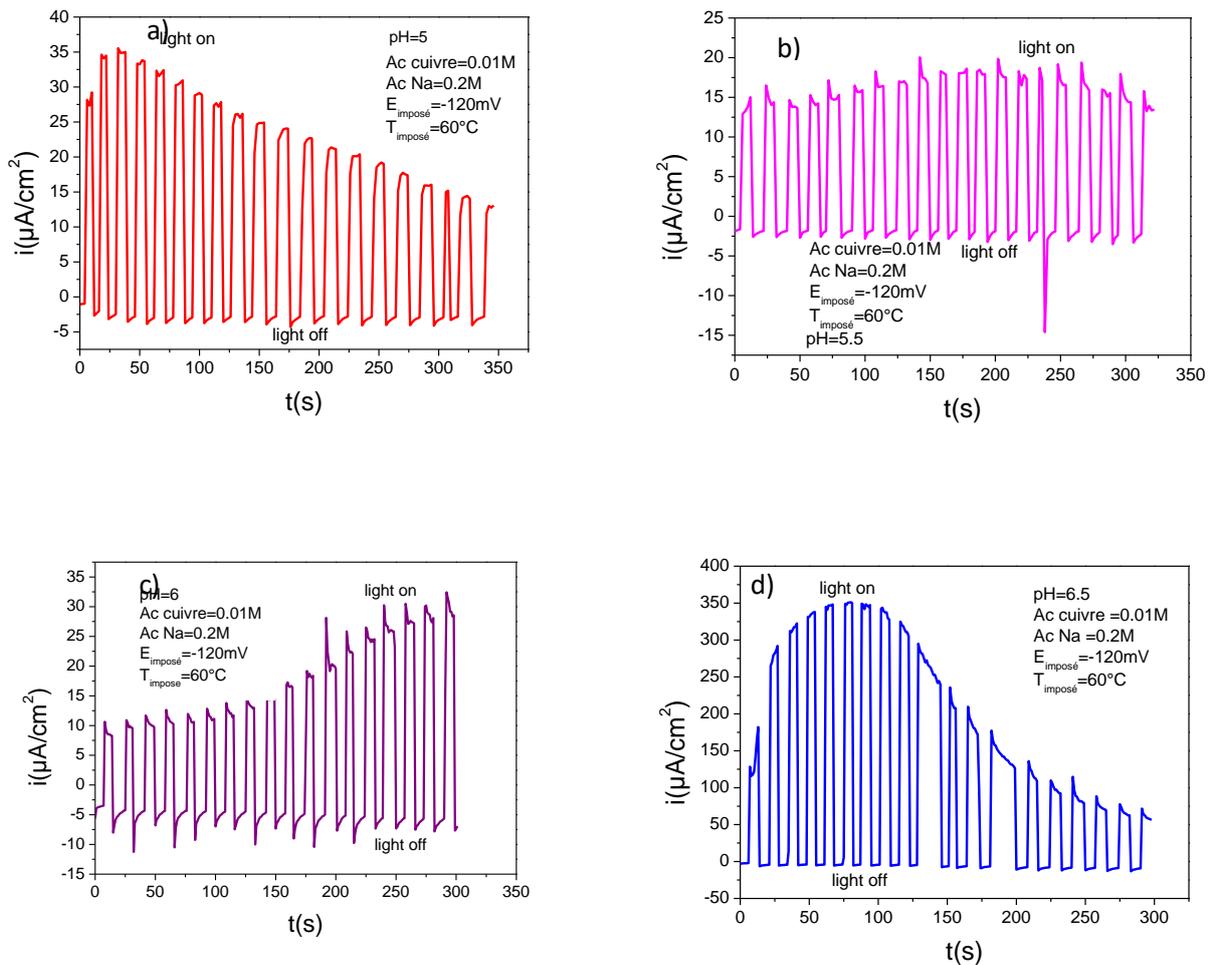


Figure III.8 : Mesure photo courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différents pH :a) pH=5, b) pH= 5.5,c) pH=6,d) pH= 6.5.

Les résultats de mesure photo-courant des oxydes cuivreux déposés à différents pH génèrent un photo-courant anodique, ce qui indique que la zone de déplétion est chargée positivement, les électrons se déplacent vers le semi-conducteur et les trous vers l'électrolyte c'est-à-dire le comportement de semi-conducteurs formé est de type n [6]. D'après ces résultats on remarque une augmentation de la photo-activité avec l'augmentation du pH. Le film de Cu_2O déposé à pH = 6,5 donne une meilleure photo-activité avec une densité de courant atteignant jusqu'à $350\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés dans la littérature [7]. C'est pour cette raison que nous avons choisi de fixer le pH du bain de dépôt à 6.5 pour la suite de ce travail.

III.1.5. Effet du potentiel

Pour étudier l'influence du potentiel appliqué sur la photo-activité des semi-conducteurs formés, nous avons tracés les réponses photo courant ($i = f(t)$) des films Cu_2O déposés à différentes valeurs du potentiel cathodique: -120, -150, et -200 mV/ECS. Les résultats de cette étude sont montrés sur la figure III.9.

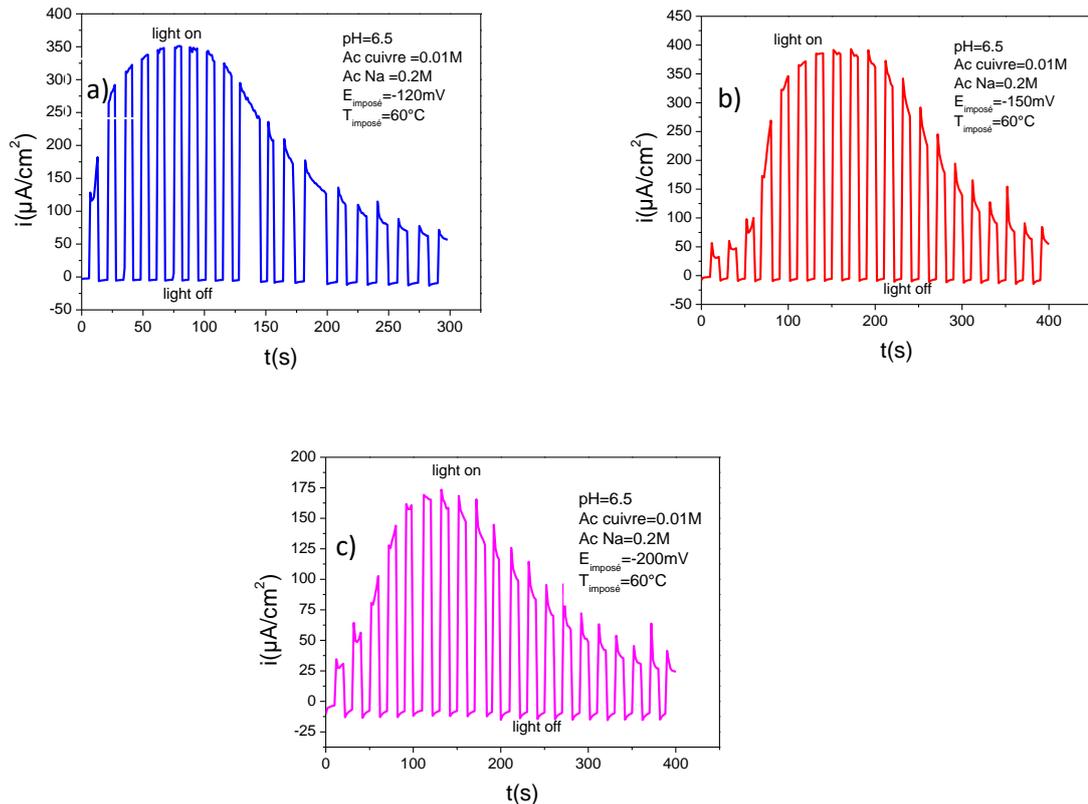


Figure III.9 : Mesures photo courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différents potentiels :a) $E=-120\text{mV}/\text{ECS}$, b) $E=-150\text{mV}/\text{ECS}$, c) $E=-200\text{mV}/\text{ECS}$.

Nous remarquons que tous les échantillons présentent des courbes ayant la même allure. Lors de l'éclairage des couches, ces dernières génèrent un courant anodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée positivement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers la couche semi-conductrice [6], ceci indique clairement que toutes ces structures ont une conductivité de type-n. Nous pouvons voir également que lorsque le potentiel de dépôt est de -150mV/ECS, la valeur de la densité de courant devient plus intense ($-380\mu\text{A}/\text{cm}^2$) par rapport aux autres couches minces élaborées à -120 et -200mV/ECS indiquant ainsi, qu'une meilleure photo-réponse pour ce dépôt est obtenue à -150mV/ECS.

III.1.6. Effet du temps de dépôt

Afin de trouver le temps optimal pour la déposition des couches minces de Cu_2O , une série de dépôts de Cu_2O a été préparé à partir d'un milieu contenant 0.01M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ et 0.2M $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à $\text{pH}=6.5$, $T=60^\circ\text{C}$ et $E=-150\text{mV/ECS}$ à différentes valeurs de temps appliquées $t=15, 30, 45$ et 60 min .

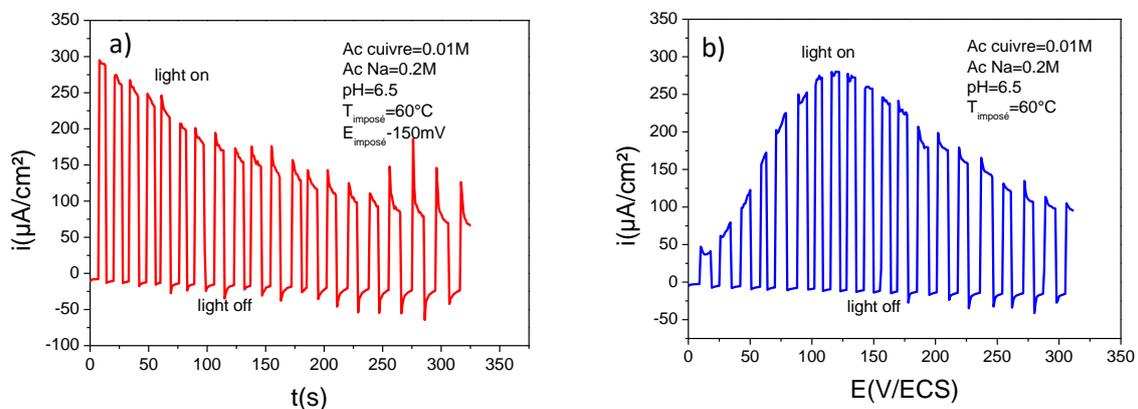
La figure III.10 présente les images photographiques obtenues pour les couches minces électrodéposées à différents temps.



Figure III.10 : Couches minces de Cu_2O déposées à différentes valeurs de temps.

Nous avons remarqué que la surface de l'électrode est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur brune. Nous avons observé également qu'il ya un changement de couleur du marron clair au marron foncé lorsque le temps de déposition passe de 15 à 60min. Ceci indique une augmentation de l'épaisseur des couches minces de Cu_2O déposées avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui peut influencer sur la qualité des films formés [8].

Afin de confirmer ces observations nous avons effectué des mesures photo-courant pour les films Cu_2O préparés à différents temps de dépôt et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.11.



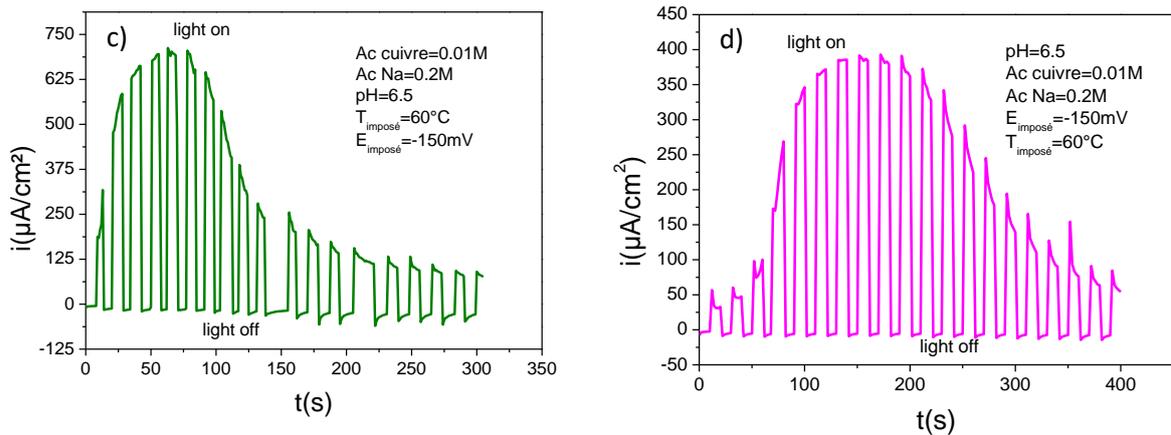


Figure III.11 : Mesure photo-courant des films Cu_2O déposés à $\text{pH}=6.5$ à différents temps de dépôt à : a) $t=15\text{min}$, b) $t=30\text{min}$, c) $t=45\text{min}$ et d) $t=60\text{min}$.

D'après ces résultats on conclut que l'augmentation du temps de dépôt engendre une augmentation de la densité de courant et on remarque que la valeur de la photo réponse obtenue pour la couche de Cu_2O déposée pendant 60min est meilleure par rapport à celles déposées pendant 15,30 et 45min. En exploitant ces résultats, nous avons fixé un temps de 60 minutes pour les dépôts d'oxydes de type n- Cu_2O ayant une bonne photo réponse.

III.2. Elaboration des dépôts d'oxyde de cuivre Cu_2O de type p sur l'électrode d'inox

III.2.1. Courbe chronopotentiométrique

La courbe chronopotentiométrique d'une électrode en inox (4cm^2) immergée dans une solution de (CuSO_4) 0.4M et $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $T=70^\circ\text{C}$ $\text{pH}=9$ pendant 30 min, est présentée sur la figure III.12.

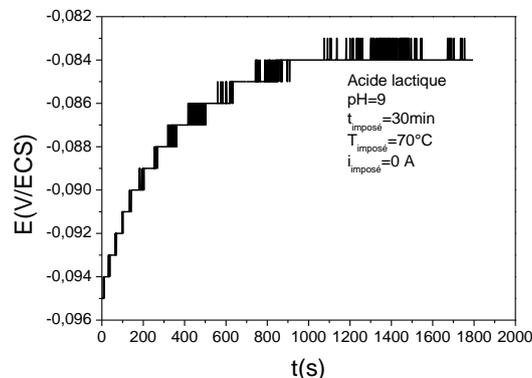


Figure III.12 : Evolution de potentiel libre en fonction de temps dans une solution 3M d'acide Lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) et 0.4M de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) $\text{pH}=9$, $T=70^\circ\text{C}$.

D'après cette courbe, on remarque une augmentation du potentiel libre au cours des 10 premières minutes puis une stabilisation à partir de 15 minutes à des valeurs comprises entre -0.085 V/ECS et -0.083 V/ECS et ce potentiel reste constant au cours de l'immersion. Donc la durée d'immersion est fixée à 15 minutes avant de lancer la manipulation.

III.2.2. Effet de la vitesse de balayage

Le suivi de l'étude cinétique de notre système est un moyen important qui nous permet de définir les étapes limitant le processus réactionnel dans notre milieu. Pour cela, nous avons réalisé une étude par voltamétrie linéaire à différentes vitesses de balayage, à savoir: 8, 20, 50, et 100mV/s; dans un milieu contenant 3M d'acide lactique et 0.4M de sulfate de cuivre, à pH=9 et T=70°C. Le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique, de 0V à -1.3V/ECS. La figure III.13 représente les courbes voltamétriques linéaires obtenues.

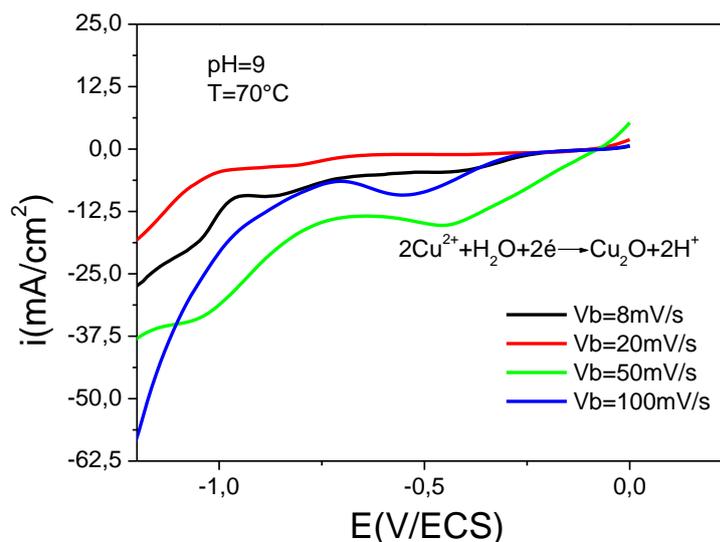


Figure III.13: Voltampérogramme obtenues à différentes vitesses de balayage pour Cu_2O sur un substrat d'inox à pH=9, T=70°C.

La figure III.13 présente les Voltampérogrammes linéaires obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de Cu_2O . D'après les courbes, il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, du fait que les pics de réduction sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives avec l'augmentation de la vitesse de balayage, un même comportement est obtenu par certains auteurs [9].

III.2.3. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'électrodéposition de Cu_2O , nous avons effectué cette étude en milieu contenant (CuSO_4) 0.4M et $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ 3M, $\text{pH}=9$, $V_b=8$ mV/s. La figure III.14 montre les voltamogrammes obtenus à des températures comprises entre 40 et 80° C.

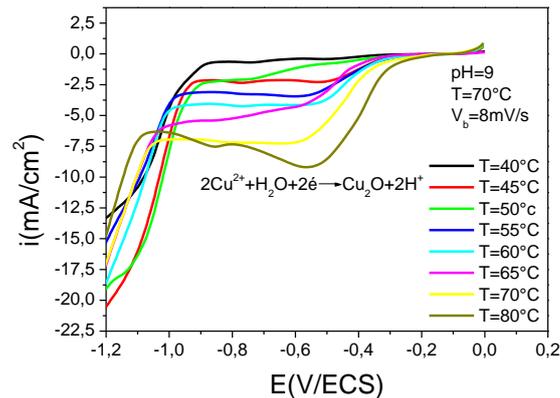


Figure III.14. Voltampérogramme linéaire sur une électrode d'inox pour 0.3 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 M d'acide lactique, vitesse de balayage $8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{pH}=9$, à différentes températures $T=40, 45, 50, 55, 60, 70$ et 80°C .

D'après la figure III.14, on remarque que le courant cathodique augmente et les pics de réduction de Cu_2O sont décalés légèrement vers le côté du potentiel négatif, lorsque la température augmente. Par conséquent, le courant d'électrodéposition augmente avec la température. Cela est principalement dû à l'amélioration de la vitesse d'électrodéposition et de la conductivité du bain avec l'augmentation de la température [10-11].

Nous avons choisi de travailler à une température de 70°C pour la suite de cette étude au lieu de 80°C car au-dessus de 70°C , nous avons remarqué la formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

III. 2. 4. Effet du pH de la solution

Avant d'entamer le processus d'électrodéposition des couches minces de Cu_2O à différents pH , nous commencerons tout d'abord avec une étude voltammétrique qui va nous permettre de choisir un meilleur potentiel de dépôt :

Cette étude a été effectuée par voltamétrie linéaire en immergeant l'électrode en inox dans la solution électrolytique de $(\text{CuSO}_4)_0.4\text{M}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_3\text{M}$ $T=70^\circ\text{C}$ et $V_b=8\text{mV/s}$, à différentes valeurs de pH.

La figure III.15 montre les courbes voltamétriques enregistrées au cours de cette étude.

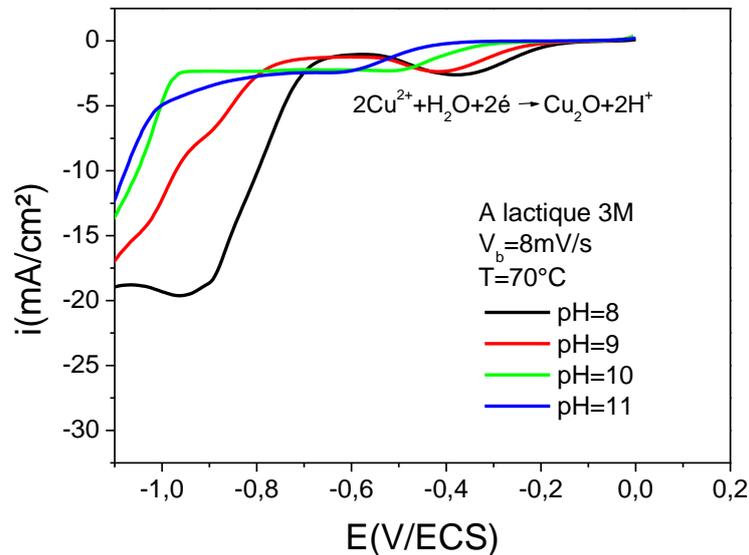
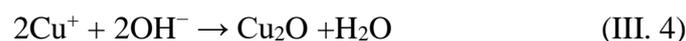


Figure III.15 : Voltampérogramme linéaire sur une électrode d'inox pour 0.3 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 M d'acide lactique, vitesse de balayage 8mVs^{-1} , température $T=,70$ et différentes valeurs de pH.

Nous remarquons pour chaque pH, la présence d'un pic cathodique aux alentours de -0.35V/ECS , -0.425V/ECS , -0.45V/ECS et -0.55V/ECS pour $\text{pH}= 8, 9, 10$ et 11 respectivement. Ces pics correspondent à la réduction des ions de Cu^{2+} en Cu^+ (Eq.III.3), les ions Cu^+ vont subir une réaction chimique avec les hydroxydes OH^- permettant ainsi le déclenchement de l'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat en inox (Eq.III.4).



III.2.4.1. Etude chronoampérométrique

Pour élaborer des couches minces de Cu_2O , une étude chronoampérométrique a été réalisée pendant 60min à partir d'un électrolyte contenant 3M d'acide lactique et 0.4M de sulfate de cuivre, $\text{pH}=9$, le potentiel de dépôt est fixé à -0.425V/ECS et la température à 70°C .

La figure III.16 présente la courbe chronoampérométrique obtenue durant l'électrodéposition de Cu_2O .

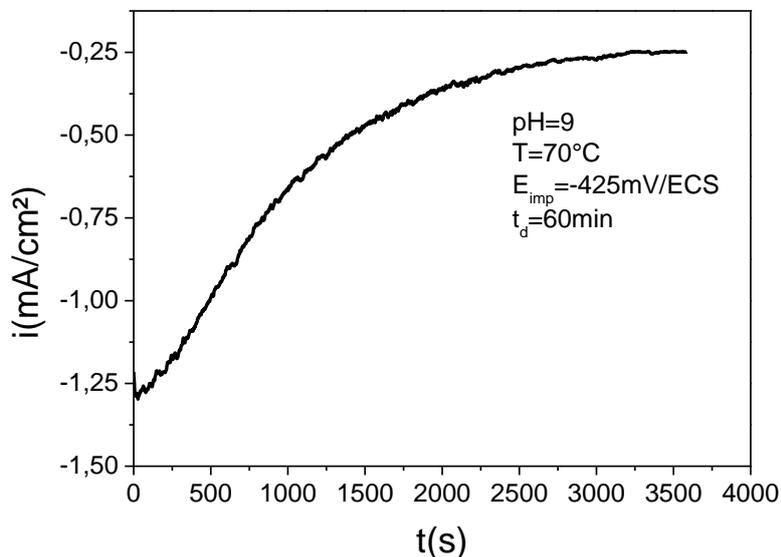


Figure III.16 : Courbe chronoampérométrie pour une électrode en inox immergée dans 0.4M ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et 3M($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), $t_{\text{depot}}=60$ min, $T=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$ et $E_{\text{imposé}}=-425\text{mV/ECS}$.

D'après la figure précédente, nous constatons une forte croissance de la densité de courant durant les premières minutes de dépôt, cette augmentation brusque de la densité de courant peut se traduire par la formation des premiers germes de nucléation sur la surface du substrat. Puis le courant croît jusqu'à une valeur maximale i_{max} pendant un temps égal à t_{max} , du fait l'augmentation du nombre des germes et la croissance de chaque germe [13]. Ce qui traduit que le substrat d'Inox a été bien recouvert par l'oxyde de cuivre (figure III.17). Cette constatation a été reproduite dans la littérature par S Laidoudi et al. Qui ont déposé des films Cu_2O sur FTO à plusieurs potentiels [14].



Figure III.17: Images photographiques des couches minces de Cu_2O déposées à différentes valeurs de pH.

III.2.4.2. Mesures photo-courant

La figure III.18 montre les réponses de photo-courant des nanostructures de Cu_2O électrodéposées à des pH différents (pH= 8,9,10 et 11) dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M, en présence et en absence de la lumière avec intervalle de 10 secondes.

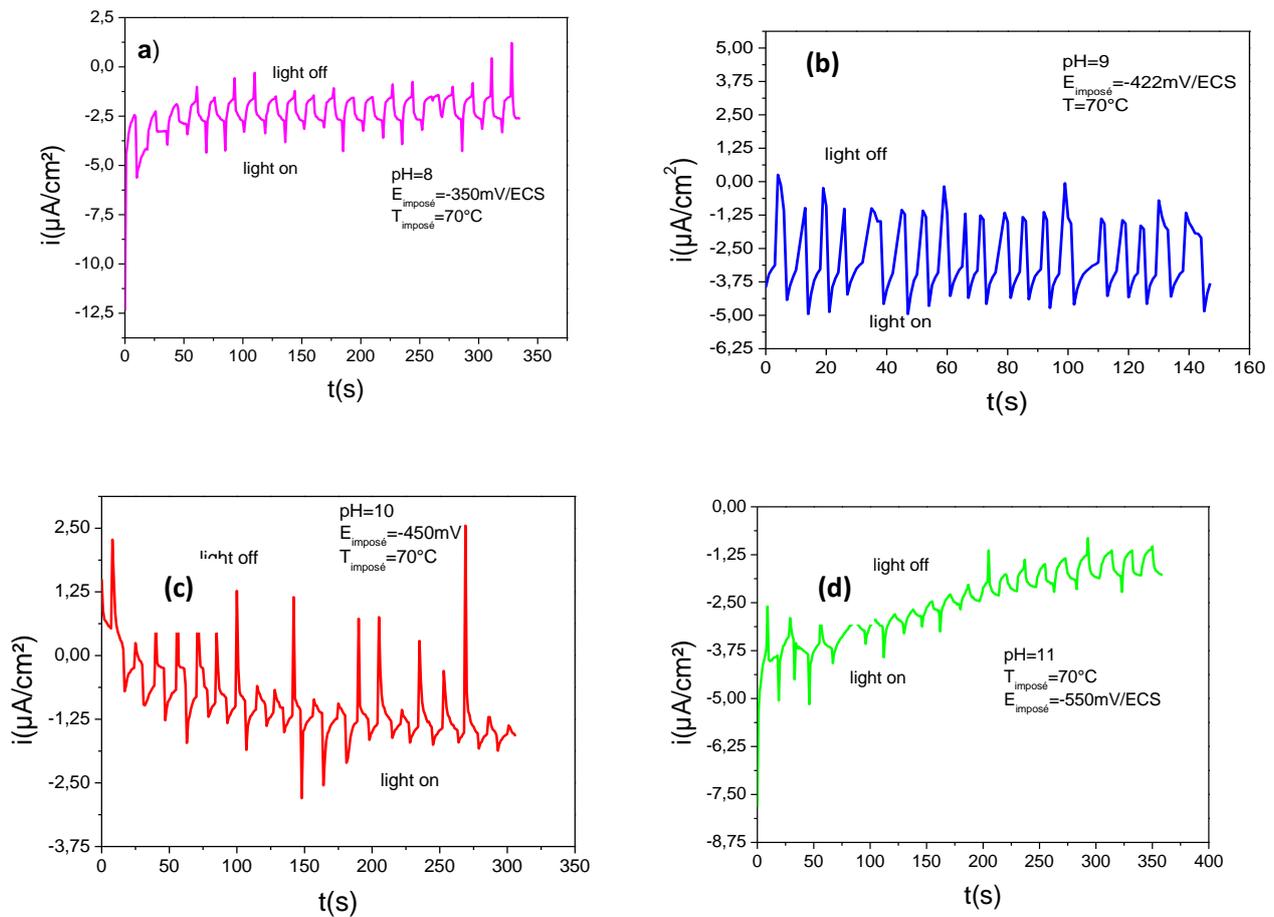


Figure III.18: Effet photo courant de films d'oxyde cuivreux déposés à différents pH :

a) pH=8, b) pH=9, c) pH=10 et d) pH= 11.

D'après les résultats de mesure photo-courant qui sont présentés sur la figure précédente. On remarque que les couches minces de Cu_2O déposées aux pH=8, 9, 10 et 11 génèrent un photo-courant cathodique ce qui indique un comportement de semi-conducteurs de type p[12] et d'après ces résultats, on remarque qu'à pH=9 la photoémission est plus élevée par rapport aux

autres pH. À partir de ces analyses, le pH de la solution de dépôt égal à 9 a été choisi pour l'électrodéposition des couches minces de p-Cu₂O sur un substrat en inox.

III.2.5. Effet du potentiel imposé

Afin d'étudier l'influence du potentiel appliqué sur le dépôt des nanostructures de Cu₂O, l'analyse de l'effet du potentiel appliqué sur le comportement et les propriétés des dépôts est essentielle. Pour cela, nous avons étudié cet effet à différents potentiels de dépôt de Cu₂O à savoir : -425, -525 et -625mV/ECS par la méthode photo-courant dans un milieu Na₂SO₄ 0,5 M, en présence et en absence de lumière (200W) avec intervalle de 10 secondes, à un potentiel appliqué de 0 V/ECS (figure III.19).

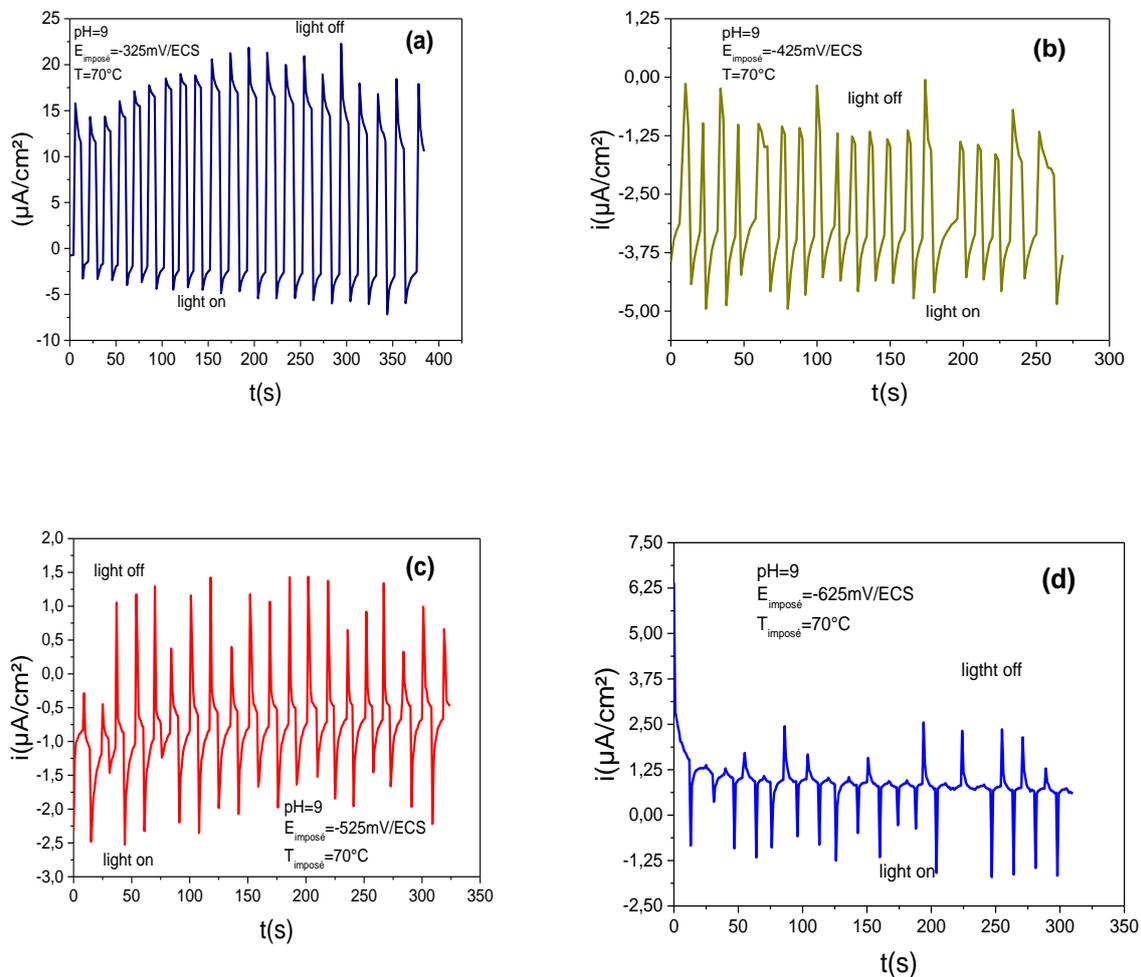


Figure III.19 : Mesures photo courant des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels : a) E=-350V/ECS, b) E= -425V/ECS, c) E= -525V/ECS et d) E= -625mV/ECS.

Concernant les trois couches minces déposées aux potentiel -425, -525 et -625mV/ECS (Figure III.19 b, c, d), nous remarquons qu'elles génèrent un courant cathodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers la couche semi-conductrice et les électrons vers l'électrolyte. Ceci indique clairement que ces couches minces ont une conductivité de type-p. Par contre, le film déposé à -325mV/ECS génère un courant anodique (Figure III.18a) dont la zone de déplétion sera chargée positivement et que les électrons vont se déplacer vers le semi conducteur, alors que les trous vont se déplacer vers l'électrolyte indiquant une conduction de type-n.

Nous avons remarqué également que la photo- activité la plus élevée ($-3.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est enregistrée pour la couche déposée à $E = -425\text{mV}/\text{ECS}$. Pour cela, la valeur $E = -425\text{mV}/\text{ECS}$ est choisi comme étant la valeur du potentiel optimale pour déposer des films d'oxyde de cuivre de type p. Nous avons aussi constaté que plus le potentiel imposé est plus cathodique plus la quantité de Cu_2O déposée est importante. Ce résultat est en accord avec l'étude effectuée par boudarbala et al [15].

III.2.6. Effet de temps de dépôt

Le temps de dépôt a un grand effet sur la qualité des films minces d'oxydes de cuivre formés. Pour cela, nous avons élaboré une série de dépôts de Cu_2O sur l'inox à différents temps appliqués : 30, 45 et 60 min à un potentiel imposé $E = -425\text{mV}/\text{ECS}$. Puis, Nous avons effectué les mesures photo-courant afin de comparer la photo-réponse pour chaque couche. La figure III.20 montre les mesures photo-courant des différentes nanostructures de Cu_2O obtenues, les mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes en utilisant le Na_2SO_4 à 0.5M comme électrolyte support. À partir de cette figure, nous confirmant tout d'abord la conductivité de type-p de ces nanostructures par la réponse cathodique sous illumination. Nous pouvons voir clairement que la couche déposée pendant un temps de 30min (figure III.20a) présente un photo-courant légèrement plus élevé que les deux autres nanostructures, déposées pendant 45 et 60 min.

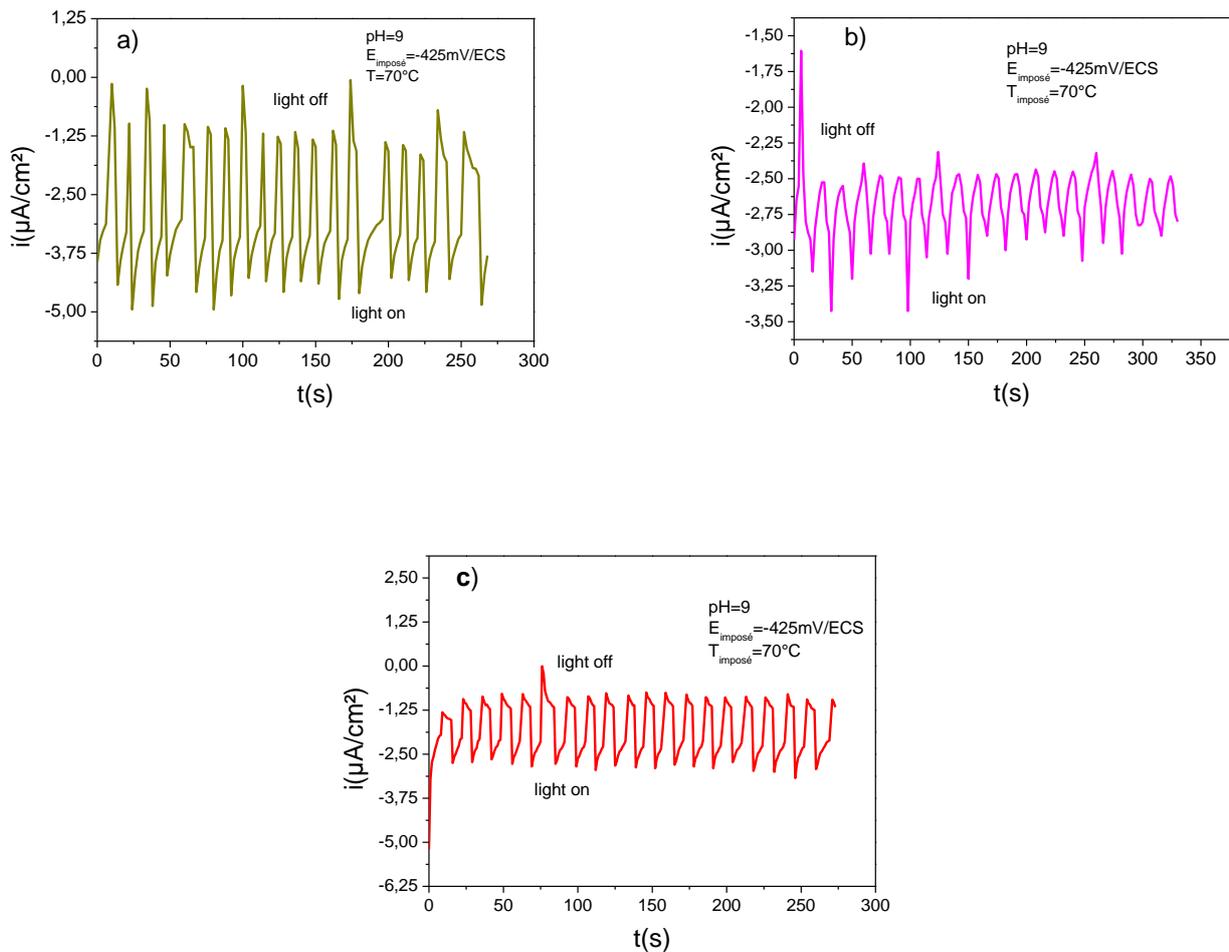


Figure III.20 : Mesures du photo-courant des couches de Cu_2O à différents temps de dépôt :

a) $t_{\text{dépôt}}=30\text{min}$ b) $t_{\text{dépôt}}=45\text{min}$ c) $t_{\text{dépôt}}=60\text{min}$.

III.3. Fabrication de l'homo-jonction p-n de Cu_2O

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous allons utiliser les résultats des deux parties précédentes, c'est-à-dire que nous avons fixé quelques conditions, telles que la vitesse de balayage, la température, le pH, le potentiel et le temps de dépôt pour les deux types de Cu_2O (n- Cu_2O et p- Cu_2O) afin de fabriquer des homo-jonctions p-n de Cu_2O ayant de meilleures propriétés.

Des couches minces de p- Cu_2O /inox ont été déposées en mode potentiostatique à $E = -425\text{mV}/\text{ECS}$ sur le substrat en inox à 70°C pendant 30min en utilisant un électrolyte contenant 3 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), 0,1 M sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ; le pH de la solution est maintenu à 9 avec l'addition contrôlée de NaOH. Ensuite, la couche de n- Cu_2O a

été déposée pendant 60min sur la couche de p-Cu₂O/inox en appliquant un potentiel de $E = -150\text{mV/ECS}$ dans un bain de déposition contenant 0.2 M d'acétate de sodium et 0,01 M d'acétate de cuivre à un pH = 6.5 et une température de 60 °C (figure III.21).

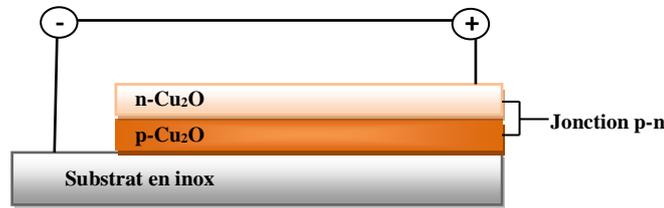


Figure III.21 : Représentation schématique de l'homo-jonction de Cu₂O.

III.3.1. Caractérisation photo-courant

Un échantillon, déposé à pH de 6.5 et 9,0, est utilisé pour la caractérisation photo-courant pour confirmer le type de conduction de la couche supérieure déposée à faible pH du bain (pH=6.5). Comme nous l'avons déjà montré, l'oxyde cuivreux déposé à pH 9,0 (Figure III. 22b) représente le comportement d'un semi-conducteur de type p. Après le dépôt d'une autre couche à un pH inférieur (pH=6.5), la mesure photo-courant présentée sur la figure III.22a indique un comportement semi-conducteurs de type n, ce qui confirme qu'un d'oxyde cuivreux de type n a été déposé avec succès sur l'oxyde cuivreux de type p et par conséquent la formation d'une jonction p-n.

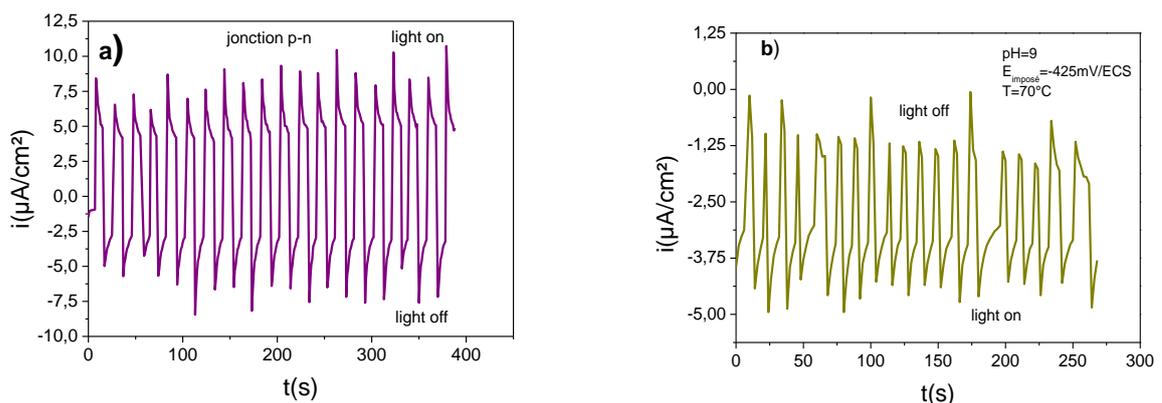


Figure III.22 : Effet photo-courant des couches minces de Cu₂O :a) jonction p-n b) p-Cu₂O.

III.3.2. Mesures d'impédance électrochimique

Afin de compléter les résultats trouvés par la mesure photo-courant, nous avons fait en parallèle des mesures d'impédances électrochimiques en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV. Le domaine de fréquence exploré est de 10mHz jusqu'à 100KHz. D'après les résultats obtenus, Les diagrammes d'impédance des différents types des couches minces de Cu_2O (n- Cu_2O figure III.23a, p- Cu_2O figure III.23b et la jonction pn de Cu_2O figure III.23c) sont caractérisés par la prédominance de deux processus. Aux hautes fréquences, On observe une demi-boucle capacitive qui peut être attribué à la résistance transfert de charge et à la capacité de double couche. Ce demi-cercle est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel.

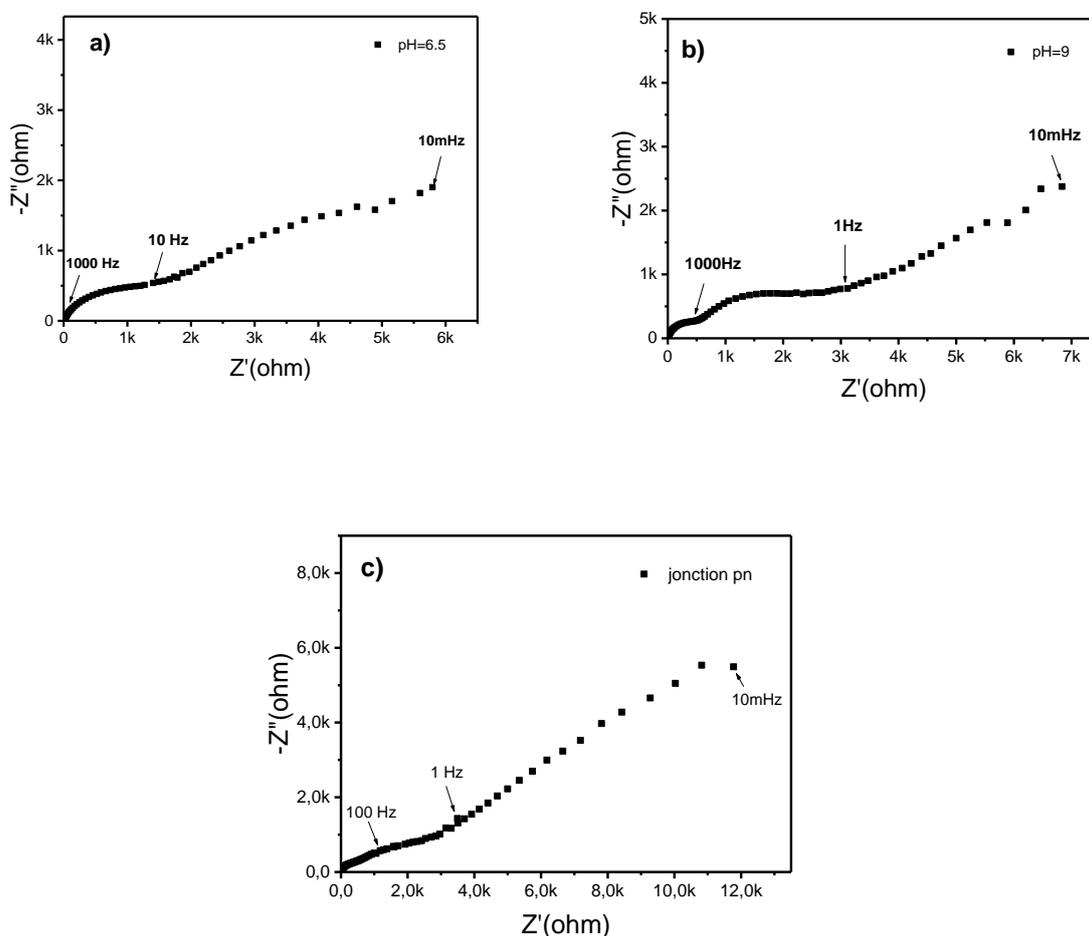


Figure III.23 : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de circuit ouvert pour les films de Cu_2O : a) n- Cu_2O , b) p- Cu_2O , c) jonction p-n de Cu_2O .

La figure III.24.a, b et c, montre les spectres obtenus en représentation de Bode pour les films fins d'oxyde de cuivre type n, p et l'homo jonction pn de Cu_2O respectivement. L'examen de ces résultats montre l'apparition de deux constantes de temps bien définit sur les diagrammes enregistrés pour les couche p- Cu_2O , et la jonction pn, par contre pour le tracé de la couche de Cu_2O type n la deuxième constante de temps est mal définit.

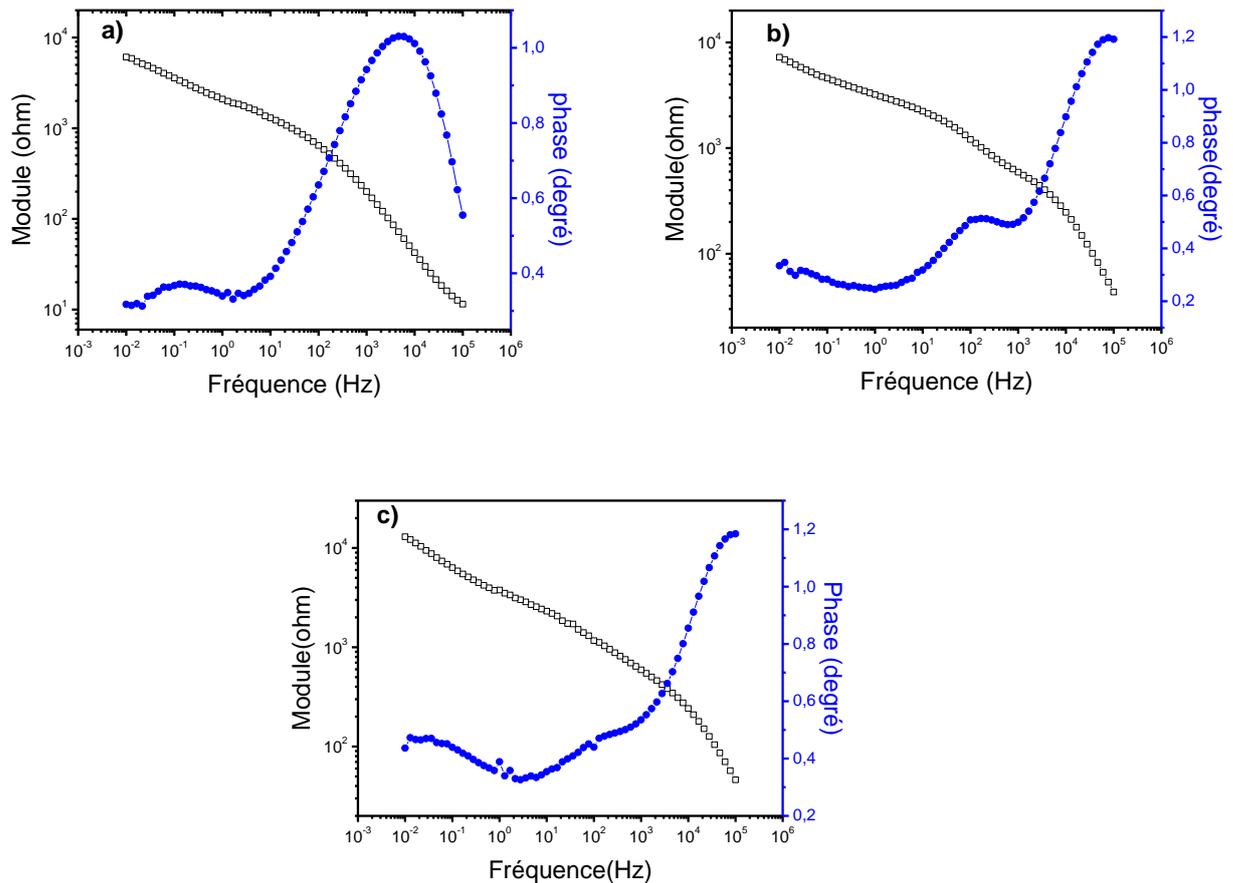


Figure III.24 : Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique des films de Cu_2O : a) n- Cu_2O , b) p- Cu_2O , c) jonction pn de Cu_2O .

III.3. 3. Caractérisation DRX

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. Pour notre étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis pour différents types de Cu_2O , à l'aide d'un diffractomètre "EMPYREAN". Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle " 2θ 5-100°".

Trois échantillons sont préparés pour la caractérisation DRX. Dépôt de type n, dépôt de type p et dépôt de jonction p-n. Les spectres DRX de ces trois échantillons sont représentés sur la figure III.25.

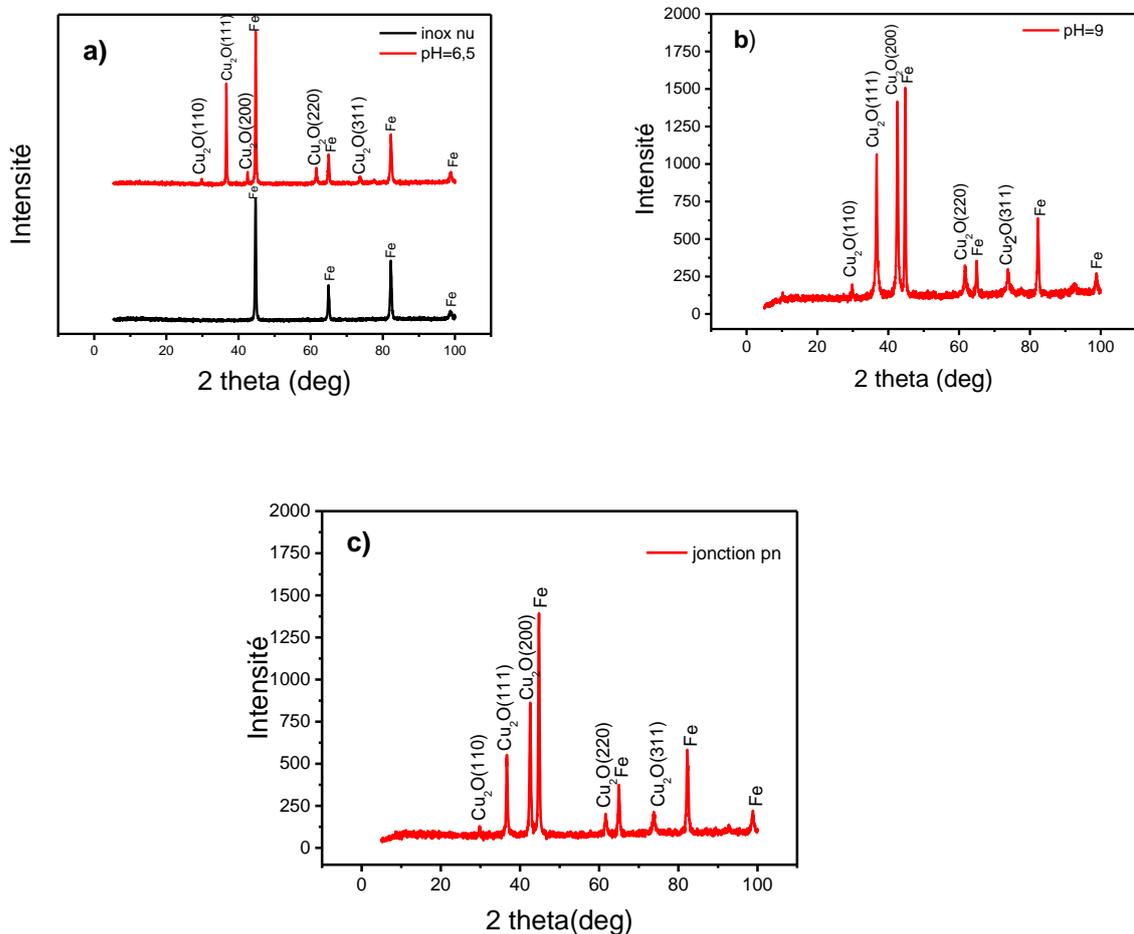


Figure III.25 : Diffractogrammes des couches minces : **a)** p-Cu₂O **b)** n-Cu₂O **c)** homo-jonction de Cu₂O.

Les figures III.24a et b montrent les diffractogrammes des couches n-Cu₂O et p-Cu₂O déposées sur un substrat en inox par chronoampérométrie. Selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667, nous confirmons la formation d'une seule phase cubique polycristalline pure de Cu₂O. En effet, des pics de diffraction distincts, correspondant aux plans (110), (111), (200), (220) et (311) sont observés pour les deux types d'oxyde de cuivre à des valeurs (2θ) de 29.66, 36.59, 42.52, 61.66 et 73.69 respectivement. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Y. Yang et al [16]. En plus des autres pics provenant de la ferrite (composé essentiel du substrat en Inox) ; détectés aux positions 2θ de 44.69°, 65.33°, 82.71° et 98.99°. En revanche, un pic de diffraction dominant de (200) apparaît pour le film p-Cu₂O, tandis qu'une transition de

l'orientation préférentielle de (200) à (111) se produit pour les films de Cu_2O de type n. L'augmentation du pH a fait varier la taille des cristallites, ceci dépend de la vitesse de formation de Cu_2O qui est influencée par la diffusion des ions Cu^{2+} vers la surface du substrat. Nous supposons que le taux de croissance d'un plan cristallographique spécifique change avec l'augmentation du pH car l'orientation préférentielle, est fortement liée au pH de l'électrolyte [12].

Après avoir confirmé la pureté de nos échantillons, nous avons déposé une couche de n- Cu_2O sur la couche de p- Cu_2O pour former des homo-jonctions à base de Cu_2O . Des analyses par DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre à rayons X dans une gamme de 5° à 100° . La figure III.25c montre le diffractogramme de l'homo-jonction réalisée par voie électrochimique. Nous remarquons l'apparition de plusieurs pics correspondant à la phase cubique de Cu_2O . Ces pics ont été indexés selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667, et ils correspondent aux plans (100), (111), (200), (220) et (311), respectivement. Aucun autre pic relatif au cuivre métallique (Cu) ou l'oxyde de cuivre (I) (CuO) n'a été observé confirmant ainsi la pureté de l'homo-jonction. Nous remarquons que l'intensité des deux pics suivant les plans (111) et (200) est plus importante par rapport aux autres pics; nous pouvons dire que les cristaux de la surface de la couche de n- Cu_2O déposée sur la couche de p- Cu_2O sont texturés selon différents plans.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet des différents paramètres de déposition sur les propriétés des couches minces de Cu_2O déposées par chronoampérométrie sur un substrat en inox. D'après les résultats obtenus, nous avons réussi à obtenir un dépôt stable de Cu_2O avec une conduction de type-n en fixant quelques conditions, telles que la vitesse de balayage, la température de déposition (60°C), le pH des bains de déposition qui est égal à 6.5, le potentiel (-150mV/ECS) et le temps de dépôt (60min). Ensuite, nous avons fait de même pour les couches de Cu_2O de type p où nous avons également optimisé les paramètres de dépôt à savoir : la température (70°C), le pH (9), le potentiel (-422mV/ECS) et le temps de dépôt (30min).

Un procédé de dépôt en deux étapes bien contrôlé est ensuite développé pour fabriquer des homojonctions p-n d'oxyde cuivreux. Les mesures de photo-courant ont montré qu'une homojonction p-n de l'oxyde cuivreux a été fabriquée avec succès.

Les résultats DRX révèlent que toutes les couches de Cu_2O représentent une seule phase cubique poly-cristalline pure et que le pH de l'électrolyte est le facteur principal qui régule la croissance d'une direction cristallographique préférentielle dans le processus de dépôt où un pic de diffraction dominant de (200) apparaît pour le film p- Cu_2O , tandis que pour le film n- Cu_2O (déposé à partir d'un bain à pH=6.5) présente une orientation préférentielle de (111).

Références bibliographiques

- [1] H.Rahal,R.kihal,A.M.Affoune,S.Rahal, « Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells »,chinese journal of chemical engineering,vol 26,pp421-427,2018.
- [2] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, «Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films», journal of Thin Solid Films, vol 500, pp 241 – 246, 2005.
- [3] I. Y. Bouderbala « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applicationsaux photovoltaïques et à l'optoélectronique », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1,(2019).
- [4] Y. Tang,Z. Chen, Z.JiaL. ZhangJ.Li, «Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films», Journal of Materials Letters, vol 54, pp 434-438, 2005.
- [5]W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao. «pH -dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution»,Journal of Applied Physics,vol 107, 123717, 2010.
- [6] L. Wang, « preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films », these de doctorate, University of Texas at Arlington, 2006.
- [7] A. Musa, T. Akomolafe, M. Carter,«Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties», journal of Sol. Energy Mater.Sol. Cells.vol 51,pp 305–316, 1998.
- [8] F.Hu, K.C.Chan, T.M.Yue,C.Surya, «Electrochemicalsynthesis of transparent nanocrystalline Cu₂O films using a reverse potential waveform», Journal of Thin solid films,vol550, pp 17-21, 2014.
- [9] S.M. Pawar, J. Kim, A.I. Inamdar, H. Woo, Y. Jo, B.S. Pawar, S. Cho, H. Kim, H. Im, «Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications», Sci Rep. Vol,6, 21310, 2016.
- [10] S.M. Shahrestani, «Electro Deposition of Cuprous Oxide for Thin Films Solar Cell Applications»,These de doctorat, ÉcolePolytechnique de Montréal, 2013.

- [11] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, «Electrochemical deposition of copper (I) oxide films», *Journal of Chemistry of Materials*.vol8, pp 2499–2504, 1996.
- [12] A.Herbadji, « Elaboration et contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu_2O », thèse de doctorat, université de Ferhat abbas – Setif1.
- [13] A. Herbadji, I.Y. Bouderbala, L. Mentar, A. Azizi, « Effect of copper sulfate Concentration on the electrochemical nucleation process : Growth and properties of n-type Cu_2O Thin films»,*J. Electrochem*, vol 55, 2019.
- [14] S Laidoudi, A Y Bioud, A Azizi, G Schmerber, J Bartringer, S Barre and A Dinia« Growth and characterization of electrodeposited Cu_2O thin films», *Journal of Semicond. Sci. Technol.* Vol 28, pp 1-7, 2013.
- [15] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L.Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi.«Optical properties of Cu_2O electrodeposited on FTO substrate: effect of Cl concentration», *J. Electronic Materials*,vol47,pp 2000-2008,2018.
- [16] Y.Yang, M. Pritzker , Y. Li«Electrodeposited p-type Cu_2O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance» *Journal of Solid Films* vol 676, pp 42-53, 2019.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les oxydes semi-conducteurs sont appliqués dans les technologies photovoltaïques (PV) depuis de nombreuses années. La polyvalence remarquable de leurs propriétés et la possibilité de les fabriquer par des méthodes simples, peu coûteuses et facilement évolutives confèrent aux oxydes une place unique dans le photovoltaïque de nouvelle génération (NGPV). Leur capacité exceptionnelle à préserver ou à améliorer les caractéristiques des dispositifs, même en tant que matériau non cristallin (amorphe), permet leur application dans les dispositifs PV flexibles, semi-transparents et l'électronique. Les oxydes semi-conducteurs (dopés et non dopés) ont démontré qu'ils offraient une stabilité et une durée de vie améliorée aux PV de pointe tels que les cellules solaires organiques (OPV), ce qui constitue une étape importante vers l'industrialisation et la commercialisation des NGPV.

Les oxydes semi-conducteurs, dans leur forme plus complexe, peuvent également fournir des propriétés telles que le magnétisme, la ferroélectricité ou la pyroélectricité, qui, collectivement avec les matériaux les plus classiques, peuvent offrir des fonctionnalités nouvelles et innovantes. Dans ce travail, on s'est intéressés aux oxydes métalliques semi-conducteurs à base de Cu_2O pouvant être appliqués dans différentes technologies PV, telles que les cellules solaires. Ces oxydes font non seulement partie de l'appareil, mais agissent également comme le principal matériau de collecte de lumière. Ils sont principalement appliqués en tant que couches barrières éliminant l'utilisation de semi-conducteurs organiques coûteux et instables, améliorant ainsi la durée de vie du dispositif.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'homo-jonctions à base d'oxyde cuivreux par voie électrochimique pour des applications aux cellules solaires. L'objectif était de trouver les meilleures conditions pour réaliser des couches minces de Cu_2O ayant des semi-conductivités différentes.

Nous avons dans un premier temps, étudié l'influence de différents paramètres de dépôt tel que : la vitesse de balayage, la température, le pH, le potentiel imposé et le temps de déposition sur les propriétés photoélectriques des couches minces d'oxyde de cuivre formées, le but est de déterminer les conditions optimales d'élaboration des films d'oxyde de cuivre de semi-conductivité de type n ou de type p pour ensuite, choisir la meilleure couche de chaque type en termes de propriétés pour la fabrication et la caractérisation d'une homo-jonction p-n de Cu_2O .

Les résultats obtenus à partir d'un bain d'acétate de cuivre et d'acétate de sodium avec une électrode de travail en acier inoxydable comme substrat ont montré que :

- ✚ La vitesse de balayage et la température influent considérablement sur la position du pic de réduction de l'oxyde cuivreux. Les meilleurs résultats ont été obtenus à 60°C pour une vitesse de balayage de 50 mV/s.
- ✚ L'effet du pH, le potentiel et le temps de dépôt sur les photo-réponses des nanostructures est important, il s'est avéré que les nanostructures déposées à un pH de 6.5 à un potentiel imposé de -150 mV/ECS pour un temps de dépôt de 60min, présentent une meilleure conductivité.
- ✚ Les résultats de mesure photo-courant obtenus dans les conditions décrits précédemment montre que les oxydes cuivreux déposés génèrent un photo-courant anodique, ce qui indique un comportement de semi-conducteur de type n.

Les résultats obtenus à partir d'un bain composé de 3 M d'acide lactique et 0.4M de sulfate de cuivre sur une électrode en inox ont montré que :

- ✚ Les films qui présentent de meilleures propriétés ont été obtenus à 70°C, un pH de bain de déposition égale à 9, un potentiel et un temps de dépôt de -425mV/ECS et 30 minutes respectivement.
- ✚ Les oxydes cuivreux déposés à des pH supérieur à 8 génèrent un photo-courant cathodique ce comportement indique un semi-conducteur de type p.

Une cellule solaire est essentiellement une jonction p-n. Cependant, l'association de Cu₂O type p avec un autre oxyde cuivreux conducteur de type n permet la création de cellules photovoltaïques sous forme d'homo-jonctions p-n. Dans notre travail, un procédé de dépôt en deux étapes bien contrôlé est développé pour fabriquer des homojonctions p-n d'oxyde cuivreux.

- ✚ Les mesures de photo-courant réalisées ont montré que la mise en contact des deux couches n et p crée une jonction p-n de l'oxyde de cuivre.

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les dépôts de Cu₂O présentent une structure cubique poly-cristalline pure. Pour les deux types de couche minces de Cu₂O n et p, des pics de diffraction distincts, correspondant aux plans(110), (111), (200), (220) et (311) ont été constatés.

- ✚ Le pH de l'électrolyte est le facteur principal qui régule la croissance d'une direction cristallographique préférentielle dans le processus de dépôt où un pic de diffraction dominant de (200) apparaît pour le film p-Cu₂O, tandis que pour le film n-Cu₂O présente une orientation préférentielle de (111).

Les résultats et les conclusions issues de ce travail, permettent de proposer certaines perspectives prometteuses. Il serait souhaitable d'approfondir cette étude par l'utilisation d'autres techniques de caractérisation telles que les mesures Mott schottky, l'UV-visible, La spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB). Il serait intéressant aussi d'augmenter la conductivité de l'électrolyte de dépôt par l'ajout de dopants ce qui permettra d'améliorer la conductivité des couches minces d'oxyde cuivreux et par conséquent l'amélioration des performances électriques des homo-jonctions.