

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 d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

Yahiaoui Lamia & Djenane Oumessaad

Thème

Dépôt électrochimique de couches minces d'oxyde cuivreux dopées et étude de
leurs propriétés photo-électrochimiques

Soutenue le 25/06/2023

Devant le jury composé de :

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

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS



Nos remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique(LECVE), de l'Université A. Mira de Bejaia, sous la direction de Mme
AOUDIA Kahina.

*Nous tenons à remercier particulièrement M^{me} **AOUDIA Kahina**, Maitre de conférences à l'Université de Bejaïa ,pour nous avoir proposé ce sujet de recherche, pour la qualité de son encadrement, pour nous avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'elle nous a apporté, pour sa patience, son soutien constant et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de ces mois. Grace à vous nous avons beaucoup appris.*

*À notre Co-encadrante, M^{lle} **BENDELLALI Thanina**, Doctorante à l'Université de Bejaia, nous exprimons notre vive gratitude pour avoir acceptée de diriger ce travail. Ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout le long de ce projet de mémoire nous ont été d'une aide très précieuse. Qu'elle trouve l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration*

*Nos remerciements vont 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 remerciements 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.

Nous remercions nos parents pour l'éducation qu'ils nous ont offert et l'amour qu'ils nous portent et tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Les mots et les expressions, aussi éloquentes soit-elles, ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers mes chers parents

...Sans leur soutien sans faille, je n'en serais certainement pas là aujourd'hui.

*Je dédie ce modeste travail à **ma mère**, qui a tant sacrifié afin de réussir dans mon parcours d'enseignement, celle qui est toujours restée à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.*

Je dédie ce modeste travail à **mon père**, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.

A mes frères : **Faouzi, Rouchdin et djeloul**

A mes sœurs : **Linda, Dalila, Nadia et Berkahoum**

A mes chères amies : **Cylia, Lamissa, Kenza, Hassiba et Massilia**

A ma binôme et consœur : **Oumessaad** et sa famille

Mon Co-encadreur : **Thanina.**

A tout la famille yahinoui

A tous ceux qui ont, contribue de loin ou de près a la réalisation de ce mémoire.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma mère, qui a tant sacrifié afin de réussir dans mon parcours d'enseignement, celle qui est toujours restée à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.

Je dédie ce modeste travail à mon père, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.

A mes frères : **Fouad, Rami et Haitham**. Et ma très chère sœur **Zoubida**, pour *leur encouragement et leur soutien.*

A mon future fiancé : **Ferhat**

A tous mes amis sans exception et d'une façon spéciale à : **Mounira, Lamissa, Cylia, Bariza, Rima, Souad, Lydia, Massilia et Kenza** .Pour l'amour et respect qu'ils m'ont toujours accordé.

A ma binôme et consœur : **Lamia** et sa famille.

Mon Co-encadreur : **Thanina**.

A tout la famille djenane.

A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.

Abréviations et Symboles

Å: Angstrom.

A : Surface de la couche.

BaNO₃ : Baryum nitrate.

C : Concentration.

Cdc : Capacité double couche.

CE : Contre électrode.

Cu : Cuivre.

Cu₂O : Oxyde cuivreux.

CuSO₄ : Sulfate de cuivre.

C₃H₆O₃ : Acide Lactique.

cm : centimètre.

CuCl₂ : Chlorure de cuivre.

Csc : La capacité de la région de charge d'espace.

DEP : Différence de potentiel entre Epa et Epc .

E : Potentiel (mV).

Epa : potentiel de pic anodique.

Epc : potentiel de pic cathode.

ECS : Electrode au calomel saturé.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

Ebp : Potentiel de bande plate.

FTO : Dioxyde d'étain dopé au fluor.

g : gramme.

i : Densité de courant (mA/cm^2).

Inox : Acier inoxydable.

I_{pa} : Courant de pic anodique.

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

J : joule.

K : Constante de Boltzmann.

K : kelvin.

KCl : Chlorure de potassium.

Km : kilomètre.

KNO₃ : Potassium nitrate.

LIB : Base d'ion lithium.

M : Métallique.

m : masse.

m : mètre.

Mn : Manganèse.

μm : micromètre.

nm : nanomètre.

N : Azote.

N_A : la densité de porteurs de charge.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium.

NaNO₃ : Sodium nitrate.

Ni : Nickel.

O : Oxygène.

OH : hydroxyde.

PC : Photocourant.

pH : Potentiel hydrogène.

Pt : Platine.

P(%): Pureté

PV : Photovoltaïque

PN : Jonction p-n

Re : Résistance de l'électrolyte (kOhm).

Rtc : Résistance de transfert de charge (kOhm).

S/C : Semi-conducteur.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température (°C).

t : temps (s).

V : Volume.

VA : Voltamétrie.

Z(w) : Impédance électrochimique (ohm).

ZnO : Oxyde de Zinc.

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I. 1 : Représentation d'une cellule photovoltaïque typique	6
Figure I. 2 : Schéma d'une cellule photovoltaïque.....	8
Figure I. 3 : Création d'un courant électrique dans une cellule PV	9
Figure I. 4 : Forme des cellules solaires.....	9
Figure I. 5 : Cellule monocristalline	10
Figure I.6 : Etapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque monocristalline	11
Figure I.7 : Cellule photovoltaïque multi-cristalline.....	11
Figure I. 8 : Cellule au silicium amorphe.....	12
Figure I .9 : Structure des bandes dans les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.....	13
Figure I.10 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante	14
Figure I.11 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque. (a) Semi-conducteur de type n et (b) Semi-conducteur de type p.....	15
Figure I.12 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de Cuivre (Cu_2O)	16
Figure I.13 : Représentation d'un modèle de dopage de Cu_2O par le sodium	18
Figure I.14 : Représentation de la structure de bande d'un semi-conducteur dopé « type p »	19
Figure I.15 : Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) Homojonction.....	20

Figure I.16 : Représentation du processus d'élaboration des nanostructures	22
Figure I.17 : Représentation de quelque défaut trouvé sur une face d'un cristal.....	23
Figure I.18 : Représentation du processus d'électrodéposition	24

Chapitre II : Méthode d'élaboration et caractérisation

Figure II.1 : Montage expérimental utilisé	30
Figure II.2 : Cellule électrochimique a trois électrodes	31
Figure II .3 : Electrolyte contenant 3M d'acide lactique($C_3H_6O_3$) et 0.4M de sulfate de cuivre ($Cu_2SO_4 .5H_2O$	33
Figure II.4 :L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	35
Figure II.5 : Principe du système de mesure de photo-courant.....	36
Figure II.6 .Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage	37
Figure II.7 : Courbes de Mott-Schottky	38
Figure II.8 .Circuit électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles	39

Chapitre III : Présentation et discussion des résultats.

Figure III. 1 : Voltammogramme cyclique du dépôt de Cu_2O	43
Figure III .2 : Courbe de Mott-Schottky des films minces de Cu_2O : a) Cu_2O pure, b) Cu_2O : K^+ , c) Cu_2O : Ba^{2+} , d) Cu_2O : Na	44
Figure III. 3 : Mesures photo-courant des films d'oxyde cuivreux déposés avec et sans dopants	45
Figure III .4 : Diagramme d'impédance électrochimique des films minces de Cu_2O dopés et non dopés : a)En absence de la lumière, b) En présence de la lumière	46

Figure III .5 : Courbes de Mott –Schottky des films minces de Cu_2O déposés à différentes concentrations de KNO_3 : a) $\text{KNO}_3 = 0\text{mM}$, b) $\text{KNO}_3 = 5\text{mM}$, c) $\text{KNO}_3 = 10\text{mM}$, d) $\text{KNO}_3 = 50\text{mM}$ et e) $\text{KNO}_3 = 100\text{mM}$	48
Figure III .6 : Mesures photo-courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différentes concentration de KNO_3 à $\text{pH}=9$, $T=60^\circ\text{C}$	49
Figure III .7 : Diagrammes d'impédance électrochimique des films Cu_2O dopés avec différentes concentrations de KNO_3 : a) En absence de la lumière, b) En présence de la lumière	49
Figure III .8 : Courbes de Mott –Schottky des films minces de Cu_2O déposés à différentes concentration de CuCl_2 : a) $\text{CuCl}_2 = 0\text{mM}$, b) $\text{CuCl}_2 = 5\text{mM}$, c) $\text{CuCl}_2 = 10\text{mM}$, d) $\text{CuCl}_2 = 50\text{mM}$ et e) $\text{CuCl}_2 = 100\text{mM}$	51
Figure III .9 : Mesures photo-courant des films d'oxyde cuivreux déposés à différentes concentrations de CuCl_2 à $\text{pH}=7$, $T=60^\circ\text{C}$	52
Figure III .10 : Diagrammes d'impédances électrochimiques des films minces n- Cu_2O dopés au Cl^- à différentes concentration de CuCl_2 : a) En absence de la lumière, b) En présence de la lumière	53
Figure III .11 : Courbes Mott-Shottky a) p-n Cu_2O pur b) Homojonction p- Cu_2O : K^+/n^- Cu_2O : Cl^-	54
Figure III .12 : Mesures photo-courant des homojonctions p-n Cu_2O pure et dopées	55
Figure III .13 : Diagrammes d'impédance électrochimique de la jonction p-n de Cu_2O pure et dopée : a) en absence, b) en présence de la lumière	56

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques d'oxyde cuivreux	17
Tableau II.1 : Types des trois électrodes utilisées	31
Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés pour la préparation de solution	32
Tableau II.3 . Les conditions utilisées pour l'élaboration des différents types de Cu_2O	34

Sommaire

Abréviation et Symboles

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale 1

Référence bibliographique 3

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction 4

I. 1. Energies renouvelables 4

I.1.1. Energie solaire 5

I.1.2. Généralités sur les cellules photovoltaïques 5

I.1.3. Historique de la cellule photovoltaïque 6

I.1.4. Avantages et inconvénients l'énergie solaire PV 7

I.1.5. Structure d'une cellule photovoltaïque 8

I.1.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque..... 8

I.1.7. Types des cellules photovoltaïques..... 9

I.1.7.1. Cellule photovoltaïque en silicium monocristal..... 10

I.1.7.2. Cellule photovoltaïque en silicium Poly cristallin 11

I.1.7.3. Cellule au silicium Amorphe 12

I.2. Oxydes métalliques 12

I.2.1. Notions générales sur les semi-conducteurs 12

I.2.2. Type des semi-conducteurs..... 14

I.2.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques 14

I.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques (dopés).....	14
I.3. L'oxyde de cuivre (Cu_2O).....	16
I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O)	16
a) Propriétés structurales	16
b) Propriétés physiques	17
c) Les propriétés optiques	17
I.3.2. Dopage de l'oxyde de cuivre(Cu_2O).....	18
I.3.3. Applications du Cu_2O	19
I.3.3.1. Cellules photovoltaïques	19
I.3.3.2. Applications photo-catalytiques.....	20
I.3.3.3. Applications électrochimiques.....	21
I.3.3.4. Capteurs	21
I.4. Techniques d'élaboration des nanostructures d'oxyde de cuivre	21
I.4.1. L'électrodéposition	22
I.4.1.1. Principe de l'électrodéposition	22
I.4.1.2. Mécanisme de l'électrodéposition	23
a) Transfert de masse.....	23
b) Transfert de charge	23
c) Cristallisation	24
Références bibliographiques	25

Chapitre II : Méthode d'élaboration et de caractérisation

Introduction	30
II.1. Méthode expérimentales.....	30

II.1.1. Dispositif expérimental.....	30
II.1.2. Cellule électrochimique.....	30
II.1.2.1. Les électrodes	31
II.1.3 Réactifs et électrolytes.....	32
II.1.3.1. Réactifs utilisés.....	32
II.1.3.2. solutions électrolytiques	33
II.2. Techniques d'élaboration électrochimique.....	34
II.2.1. Voltamétrie cyclique (CV)	34
II.3. Techniques de caractérisations	35
II.3.1. Mesures de photo courant (pc)	35
II.3.2. Les mesures de Mot-Schottky (M-S).....	37
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	38
Références bibliographiques	40

Chapitre III : Présentation et discussion des résultats

Introduction	42
III.1. Elaboration des films minces de p-Cu ₂ O dopés sur une électrode en inox.....	42
III.1.1. Voltammetrie cyclique	42
III .1.2. Etude de l'effet des différents dopants (Ba ²⁺ , Na ⁺ et K ⁺) sur les propriétés photoélectrochimiques des couches minces de p-Cu ₂ O.....	43
III 1 .2. 1. Mesures de Mott-Schottky (M-S)	43
III.1. 2.2. Mesures photo-courant	44
III 1 .2. 3. Mesures d'impédances électrochimiques.....	45
III .1.3. Etude de l'effet de concentration des ions de K ⁺ sur les propriétés de p-Cu ₂ O	46

III. 1.3.1. Mesures Mott-Schottky	47
III .1. 3. 2. Mesures photo –courant	48
III 1.3.3. Mesure d’impédance électrochimique.....	49
III .2. Etude de l’effet sur les propriétés des films de Cu_2O de type n de dopant CuCl_2	50
III.2.1.Mesure de Mott-Schottky (M-S)	50
III. 2. 2. caractérisation photo –courant	52
III.2.3. Mesure d’impédance électrochimique	53
III. 3. Fabrication de l’homo-jonction p-n de Cu_2O	53
III. 3 .1.Mesure Mott-Schottky.....	54
III. 3 .2. Caractérisation photo-courant	54
III. 3 .3. Mesures d’impédances électrochimiques.....	55
Conclusion.....	56
Références bibliographiques	57
Conclusion générale	59

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la consommation mondiale d'énergie a connu une croissance continue, principalement due à l'augmentation de la population mondiale et à l'industrialisation des pays en développement. Cependant, cette demande énergétique croissante entraîne une pression considérable sur les ressources fossiles non renouvelables telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. De plus, la production d'énergie à partir de ces sources fossiles contribue à des problèmes climatiques majeurs, notamment la pollution atmosphérique due aux émissions de gaz à effet de serre [1].

Face à ces défis, il est devenu impératif de développer des systèmes de production et de stockage d'énergie basés sur des sources renouvelables, répondant à la fois aux critères de faisabilité, de rendement et de respect de l'environnement. Parmi les différentes formes d'énergie renouvelable, l'énergie solaire photovoltaïque se distingue comme une solution propre, silencieuse, disponible et gratuite [2]. De plus, les générateurs photovoltaïques ne nécessitent que peu d'entretien, car ils ne contiennent pas de pièces mobiles, ce qui entraîne des coûts d'exploitation et de maintenance relativement bas. Cette caractéristique en fait une source d'énergie particulièrement adaptée aux zones rurales, où les populations sont dispersées en petites communautés avec une demande énergétique relativement faible [3].

L'oxyde de cuivre (Cu_2O), également connu sous le nom d'oxyde cuivreux, est un matériau semi-conducteur qui a suscité un regain d'intérêt dans la communauté scientifique photovoltaïque en raison de son faible coût et de son potentiel pour les applications de cellules solaires. Depuis sa découverte en 1917 par Kennard et al [4], les chercheurs se sont intéressés aux cellules solaires basées sur le Cu_2O . Les recherches menées au fil des années ont contribué à éclaircir certains mystères entourant ce matériau.

Le Cu_2O présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques [5], telles qu'un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires favorable [6]. De plus, il est abondant sur terre et non toxique, ce qui en fait un matériau prometteur du point de vue de la durabilité [7]. En fait, le Cu_2O a été classé parmi les neuf semi-conducteurs inorganiques ayant un potentiel de production annuelle d'électricité supérieur à la demande mondiale, tout en ayant un coût d'extraction inférieur à celui du silicium cristallin [8].

Cependant, pour maximiser l'efficacité des cellules photovoltaïques à base de Cu_2O , il est essentiel de surmonter les défis liés au dopage du matériau. Le dopage consiste à introduire intentionnellement des impuretés dans la structure cristalline du Cu_2O afin de modifier sa conductivité et de favoriser le transport des charges électriques.

Le dopage de type p du Cu_2O peut être réalisé en introduisant des impuretés de nature accepteur, telles que le sodium (Na), le zinc (Zn) ou l'étain (Sn). Ces impuretés créent des défauts ponctuels qui génèrent des trous, des porteurs de charge positifs, améliorant ainsi la conductivité de type p du matériau. En revanche, le dopage de type n du Cu_2O , où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, est plus complexe. Différentes approches sont explorées pour parvenir à un dopage de type n efficace, telles que l'incorporation d'impuretés de nature donneur comme le fluor (F), le chlorure (Cl) et le brome (Br) [9].

Dans le cadre de cette étude, notre objectif est de préparer soigneusement des couches minces de Cu_2O dopées de type p et de type n à partir d'une solution électrolytique contenant du sulfate de cuivre et de l'acide lactique. Nous utilisons des dopants tels que le chlorure pour le dopage de type n et le potassium (K), le baryum (Ba) et le sodium (Na) pour le dopage du type p. Nous cherchons à identifier le meilleur dopant pour chaque type de film de Cu_2O et à étudier l'impact de la concentration de ces dopants sur les propriétés photoélectrochimiques des semi-conducteurs formés. En outre, nous explorons la formation d'une jonction p-n de Cu_2O en utilisant ces films dopés, dans le but d'améliorer les performances des cellules solaires.

Nous avons structuré notre mémoire selon le plan suivant :

- Le premier chapitre se consacre à l'étude bibliographique, abordant les rappels théoriques sur les énergies renouvelables, les notions de base sur les oxydes de cuivre et leurs applications potentielles dans les cellules solaires, ainsi que les principes fondamentaux de la méthode d'électrodéposition.
- Le deuxième chapitre présente en détail les protocoles expérimentaux, les dispositifs utilisés et les techniques de caractérisation mises en œuvre dans notre travail.
- Le troisième chapitre expose et interprète les résultats expérimentaux essentiels liés à l'élaboration des films mince de l'oxyde de cuivre Cu_2O dopés.

Et enfin une conclusion générale qui résume les principales constatations de chaque phase du travail.

Références bibliographiques

- [1] J. Dailly, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à Combustible à conduction protonique PCFC », Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, France, 2008.
- [2] M. Djamel, G.Samir, «Etude et simulation d'une structure à base de InGaN pour le photovoltaïque», mémoire de master, Université Saad Dahleb Algérie, 2013.
- [3] A.Nechemi, «Aperçu sur le système de pompage photovoltaïque destine pour alimentation en eau potable» Mémoire de Master, Ecole nationale supérieure d'hydraulique Blida Algérie, 2015.
- [4] 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.
- [5] V. F. Drobny and L. Pulfrey, «Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films» ThinSolid Films, vol. 61, no. 1, pp 89–98, 1979.
- [6] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, and K. K. Zadeh, «Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu₂O solar cells by engineering their heterointerfaces», J. Mater. Chem, vol. 22, no. 40, pp 21767–21775, 2012.
- [7] N. Sait, D. Amrane, «Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques», Mémoire de Master, Université de Bejaïa Algérie, 2017.
- [8] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, «Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment,» Environ. Sci. Technol, vol. 43, no. 6, pp 2072–2077, 2009.
- [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 Algérie, 2019.

Chapitre I
Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction

Ce chapitre vise à établir une base bibliographique essentielle pour la compréhension du sujet. Il abordera tout d'abord quelques notions sur les énergies renouvelables, en mettant l'accent sur l'énergie photovoltaïque et ses différentes filières. Ensuite, nous examinerons en détail la cellule solaire et ses divers types, en mettant en évidence leurs caractéristiques distinctives. Par la suite, nous présenterons l'état de l'art concernant l'oxyde de cuivre (Cu_2O) et ses multiples domaines d'application. Enfin, nous effectuerons un survol des différentes techniques utilisées pour la fabrication de l'oxyde de cuivre, en mettant particulièrement l'accent sur l'électrodéposition.

I. 1. Energies renouvelables

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc. Les énergies renouvelables sont également désignées par les termes «énergies propres » ou « énergies vertes ».

Il existe différents types d'énergie renouvelable :

- ❖ **Energie solaire** : Ce type d'énergie est issu directement de la captation du rayonnement solaire. On utilise des capteurs spécifiques afin d'absorber l'énergie des rayons du soleil et de la rediffuser selon deux principaux modes de fonctionnement :
 - **Photovoltaïque** (panneaux solaires photovoltaïques) : l'énergie solaire est captée en vue de la production d'électricité.
 - **Thermique** (chauffe-eau solaire, chauffage, panneaux solaires thermiques): la chaleur des rayons solaires est captée et rediffusée, et plus rarement sert à produire de l'électricité.
- ❖ **Energie hydraulique** : L'énergie cinétique de l'eau (fleuves et rivières, barrages, courants marins, marées) actionne des turbines génératrices d'électricité. Les énergies marines font partie des énergies hydrauliques.
- ❖ **Energie éolienne** : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'électricité.

- ❖ **Energie géothermique** : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond.
- ❖ **Energie de la biomasse** : Cette famille d'énergie renouvelable utilise la biomasse et les déchets en vue de produire de l'énergie thermique. Les résidus et autres déchets, les gaz inutilisés, tous sont recyclés à travers différents systèmes parfois complexes pour rassembler l'énergie et la restituée sous forme de chaleur [1].

I.1.1. Energie solaire

C'est une énergie inépuisable, tellement présente qu'on a tendance à l'oublier. Pourtant, cette énergie incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale en énergie [2]. Il s'agit donc d'une énergie abondante et renouvelable. Malheureusement on ne peut pas l'exploiter directement car il faut la transformer en d'autres formes d'énergies plus Utiles [3] :

- ✓ En bénéficiant directement du rayonnement solaire (énergie passive).
- ✓ En utilisant la chaleur du rayonnement solaire (énergie thermique).
- ✓ En transformant le rayonnement solaire en électricité grâce à des cellules photovoltaïques (énergie photovoltaïque).

I.1.2. Généralités sur les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques dont le matériau de base est un semi-conducteur possédant un faible gap énergétique pour absorber le maximum du spectre solaire. La technologie photovoltaïque présente trois types de générations de cellules solaires, chacune sa spécificité, sa technologie et son taux d'efficacité énergétique :

- La première génération constitue les cellules photovoltaïques à base d'une seule jonction P-N dont le matériau de base est le silicium sous forme monocristalline avec un très bon rendement à un coût relativement élevé, et sous forme poly cristalline avec un bon rendement mais un coût moins élevé.
- La deuxième génération constitue les cellules photovoltaïques à bases des couches minces moins coûteuses (faible quantité de matière) avec un rendement faible relativement par rapport à celles à base du Si.
- La troisième génération constitue les cellules photovoltaïques qui visent à atteindre le rendement limite de 30% en envisageant plusieurs concepts tel que : la multi-jonction et les pérovskites à base des éléments hybrides organiques-inorganiques.

- Une cellule solaire typique présente la mise en contact de plusieurs couches comme montre la figure I.1. brièvement, elle comprend un substrat en verre rendu conducteur ou semi-conducteur par la déposition d'une couche de contact inférieur en ITO (Oxyde d'indium et d'étain) ou FTO (Dioxyde d'étain dopé au Fluor), cette couche assure la bonne adhésion entre la couche absorbante et le substrat ; puis une couche absorbante avec une conduction de type p et une couche tampon avec une conduction de type n, et enfin une couche de contact supérieur sous forme d'une grille métallique [4].

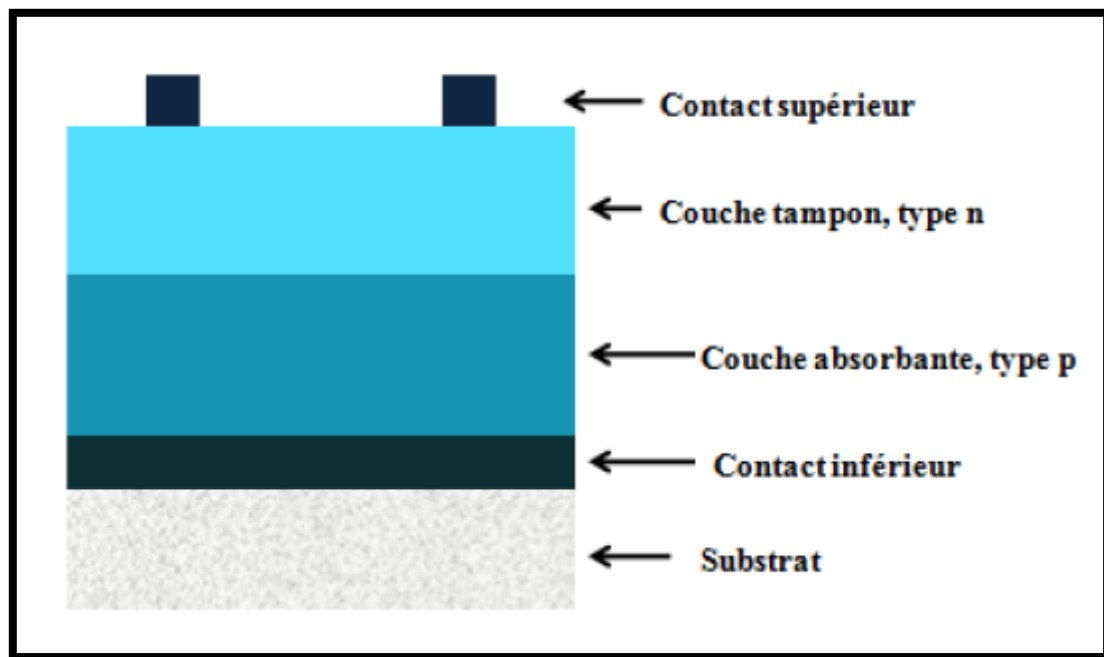


Figure I. 1. Représentation d'une cellule photovoltaïque typique [5].

I.1.3. Historique de la cellule photovoltaïque

La technique photovoltaïque a présenté une importante évolution dès sa découverte. Elle a vécu de nombreux stades pour se présenter de la manière et de la qualité qu'on possède de ces jours. La liste suivante résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque :

1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de L'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. C'est l'effet Photovoltaïque.

1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule Photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958 : Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace [6].

I.1.4. Avantages et inconvénients l'énergie solaire PV

L'énergie solaire photovoltaïque présente plusieurs avantages et inconvénients :

❖ Avantage de l'énergie solaire photovoltaïque :

- ✓ L'installation ne comporte pas de pièces mobiles qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- ✓ Consommation gratuite dès l'installation du système.
- ✓ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du Milliwatt au Méga Watt.
- ✓ Le coût de fonctionnement est très faible vu les entretiens réduits et il ne nécessite ni combustible, ni son transport, ni personnel hautement spécialisé.
- ✓ La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu [7].

❖ Inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque :

- ✓ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- ✓ Tributaire des conditions météorologiques.
- ✓ Lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur est accru.
- ✓ Le rendement réel de conversion d'un module est faible, de l'ordre de 10-15 % avec une limite théorique pour une cellule de 28%. Ce faible rendement, s'explique par le fonctionnement même des cellules. Pour arriver à déplacer un électron, il faut que l'énergie du rayonnement soit au moins égale à 1 eV. Tous les rayons incidents ayant une énergie plus faible ne seront donc pas transformés en électricité [7].

I.1.5. Structure d'une cellule photovoltaïque

La cellule solaire est réalisée en suivant les étapes suivantes :

- La couche supérieure de la cellule est composée de silicium dopée N. Dans cette couche, il existe une quantité d'électrons libres supérieure à une couche de silicium Pur, d'où l'appellation de dopage N, comme négatif (charge de l'électron). Le matériau reste électriquement neutre : c'est le réseau cristallin qui supporte globalement une charge positive.
- La couche inférieure de la cellule est composée de silicium dopé P. Cette couche possèdera donc en moyenne une quantité d'électrons libres inférieure à une couche de Silicium pur. Les électrons sont liés au réseau cristallin qui, en conséquence, est chargé positivement. La conduction électrique est assurée par des trous, positifs (P), comme illustré sur la figure I.2.

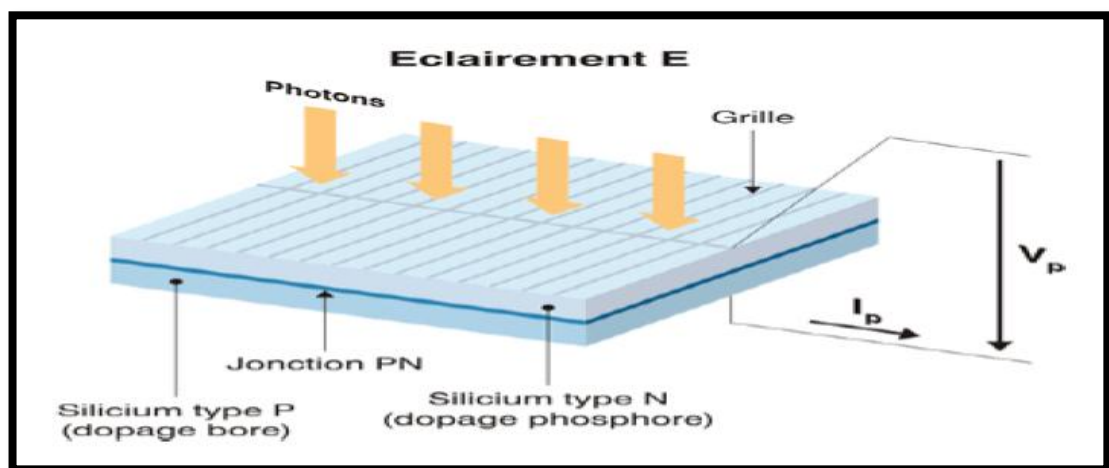


Figure I. 2. Schéma d'une cellule photovoltaïque [8].

I.1.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque fonctionne grâce au rayonnement solaire. Pour générer de l'électricité, elle fait appel à l'effet photovoltaïque qui est obtenu à la suite du choc des photons issus de la lumière solaire sur un matériau semi-conducteur. Ce dernier transmet l'énergie des photons aux électrons qui vont alors créer une tension électrique à partir de la mise en contact de deux surfaces (jonction), l'une présentant un excès d'électrons dite de type n et un déficit d'électrons dite de type p. Lorsque cette jonction est éclairée, les électrons se mettent à circuler de la borne négative vers la borne positive en générant un courant électrique comme présenté sur la figure I.3.

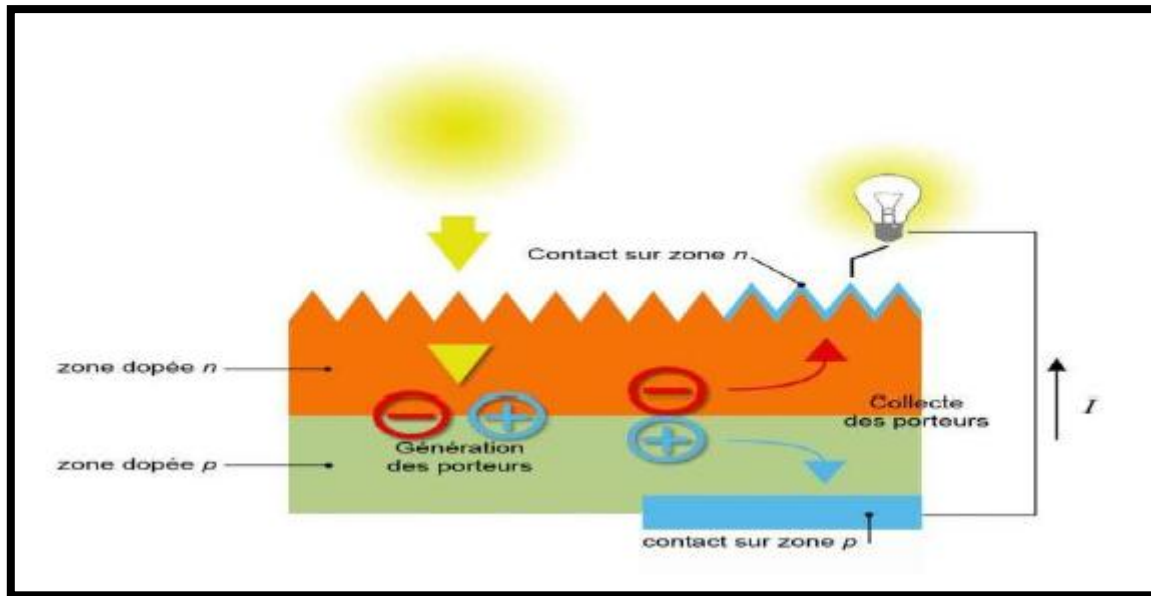


Figure I. 3. Création d'un courant électrique dans une cellule PV [9].

I.1.7. Types des cellules photovoltaïques

Les photopiles au silicium cristallin sont plus répandues. Elles se présentent sous forme de plaquettes rondes, carrées ou pseudo carrées comme illustré sur la figure I. 4.

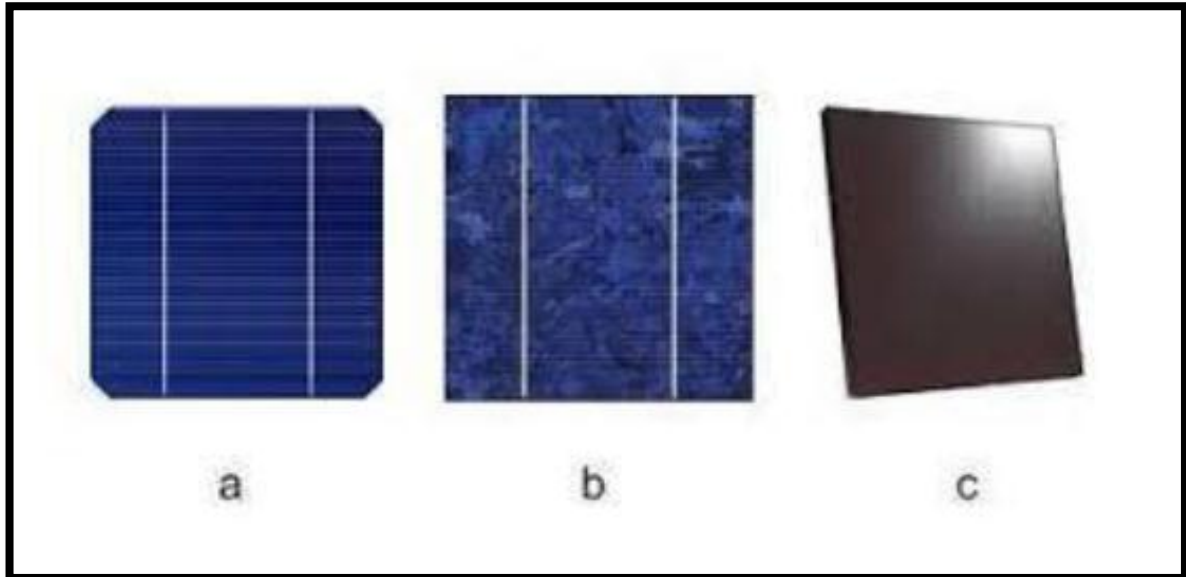


Figure I. 4. Forme des cellules solaires [10].

I.1.7.1. Cellule photovoltaïque en silicium monocristal

Les panneaux photovoltaïques avec des cellules monocristallines (figure I.5) sont les photopiles de la première génération, elles sont élaborées à partir d'un bloc de Silicium cristallisé en un seul cristal. Son procédé de fabrication est long et exigeant en énergie; plus onéreux, il est cependant plus efficace que le Silicium poly cristallin [10].



Figure I. 5. Cellule monocristalline [11].

La fabrication d'une cellule monocristalline passe par plusieurs étapes comme le montre la figure I.6. Le Silicium à l'état brut est fondu pour créer un barreau. Le refroidissement lent et maîtrisé du silicium forme un monocristal. Un Wafer (tranche de silicium) est alors découpé du barreau. Après divers traitements (traitement de surface à l'acide, dopage et création de la jonction P-N, dépôt de couche antireflet, pose des collecteurs), le wafer devient cellule. Les cellules sont rondes ou presque carrées et vues de près, elles ont une couleur uniforme. Elles ont un rendement de 16 à 18%, mais la méthode de production est laborieuse [11].

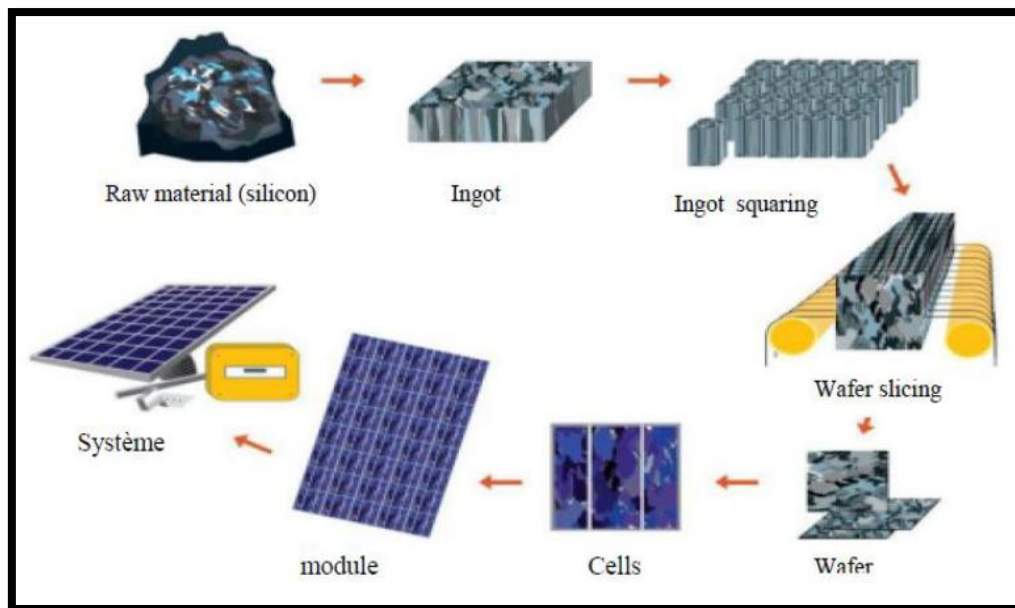


Figure I.6. Etapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque monocristalline [10].

I.1.7.2. Cellule photovoltaïque en silicium Poly cristallin

Le silicium multi-cristallin (Poly-cristallin) est devenu aujourd'hui la technologie la plus utilisée. A elle seule elle représente près de 50% du marché. Ces cellules sont obtenues par coulage de cristaux de silicium, ce qui rend sa structure hétérogène. Son rendement est légèrement inférieur au silicium monocristallin il est compris entre 10 et 14% selon les fabricants. En revanche sa fabrication est beaucoup plus simple, les coûts de production sont donc plus faibles (figure I.7) [12].

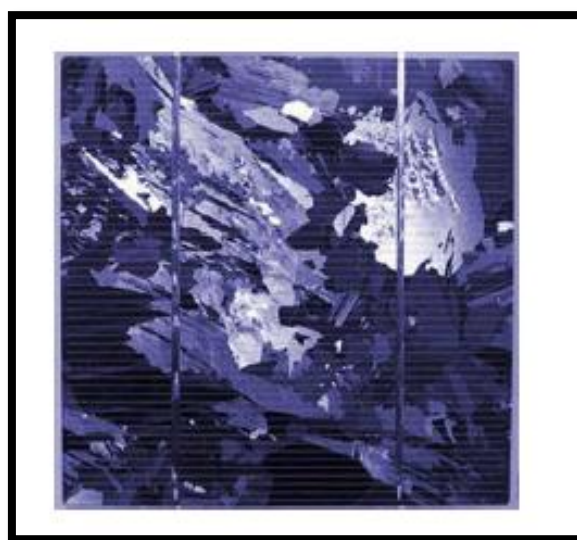


Figure I.7. Cellule photovoltaïque multi-cristalline [13].

I.1.7.3. Cellule au silicium Amorphe

Le silicium amorphe est apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin.

Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques (rendement de conversion faible).

Bien que le rendement de des cellules au silicium amorphe soit moins bon, 5% par module et de 14% en laboratoire. Le silicium amorphe permet de produire des panneaux de grandes surfaces (figure I.8) à faible coût en utilisant peu de matière première [13].



Figure I. 8. Cellule au silicium amorphe [13].

I.2. Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des composés chimiques constitués d'un cation métallique (M) et d'un anion oxyde (O), ils offrent des possibilités d'applications très vastes puisqu'ils sont dotés de propriétés électriques, magnétiques et optiques intéressantes. Certains oxydes ont attiré aussi beaucoup d'attention grâce à leurs propriétés dans des multiples applications comme l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde de Fer (FeO) et l'oxyde de Cuivre (Cu₂O).

I.2.1. Notions générales sur les semi-conducteurs

Par son habilité à conduire le courant un semi-conducteur est un matériau situé entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur, n'est pas un bon conducteur ni un

bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le Silicium, le Germanium et le Carbone.

Les semi-conducteurs sont des éléments uniques et sont caractérisés par des atomes à quatre électrons de valence. Dans un semi-conducteur la résistivité varie en sens inverse de la température, est généralement comprise entre 10^{-3} et $10^7 \Omega \text{ cm}$ [14].

Un semi-conducteur a un gap assez faible, ce qui permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique [15]. Un semi-conducteur est intermédiaire entre un métal et un isolant. À $T=0 \text{ K}$, il se comporte comme un isolant mais il conduit l'électricité dès que la température augmente. Sa conductivité augmente avec la température contrairement aux métaux.

La structure de bande est analogue à celle des isolants, avec une zone interdite séparant la bande de valence de celle de conduction (figure I.9); mais la largeur de celle-ci est plus faible. (Par exemple de 1,12 eV pour le silicium).

Lorsque la température augmente; l'énergie d'agitation thermique excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction ; comme celle-ci est incomplètement remplie, il y a conduction si l'on applique un champ électrique. A cette conduction d'origine électrique s'ajoute celle des trous qui sont les places vacantes laissées par les électrons dans la bande de valence. [16].

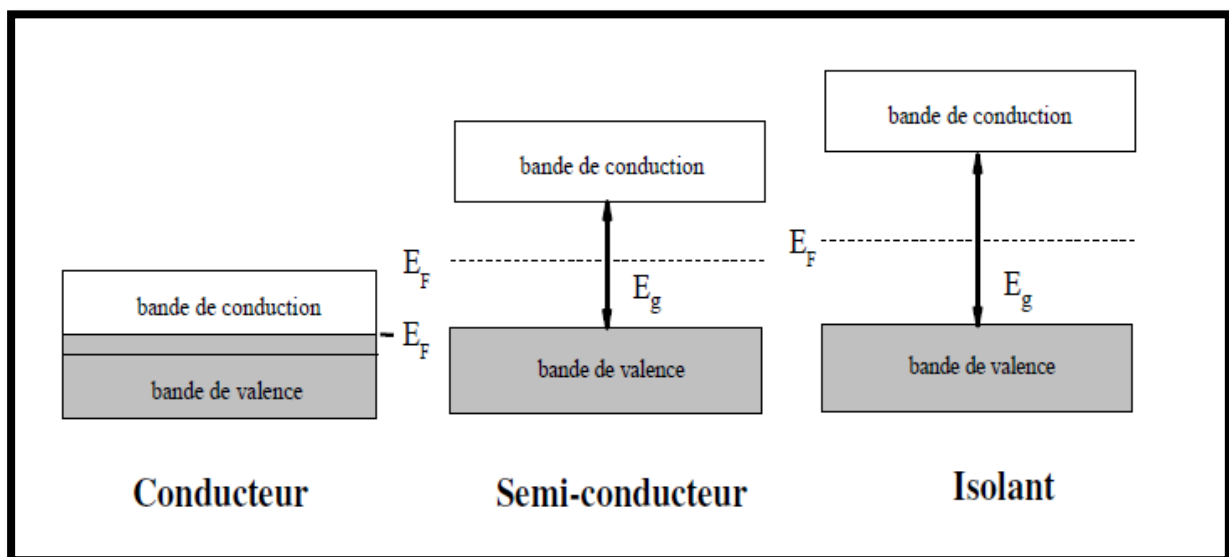


Figure I .9. Structure des bandes dans les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs [17].

I.2.2. Type des semi-conducteurs

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I.2.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques

A très basse température, les semi-conducteurs intrinsèques ne comportent aucune charge électrique libre dans leur structure «isolants»; à température ambiante ; la chaleur leur apporte de l'énergie qui va être absorbée en priorité par les électrons ; ceux-ci engagés dans des liaisons avec les électrons d'autres atomes ; possèdent une énergie comprise dans la bande de valence. Si l'énergie apportée par la température est suffisante, certains passeront dans la bande de conduction et libère un trou dans la bande de valence, qui peut être remplie par un électron de la bande de valence. Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite [17] (figure I.10).

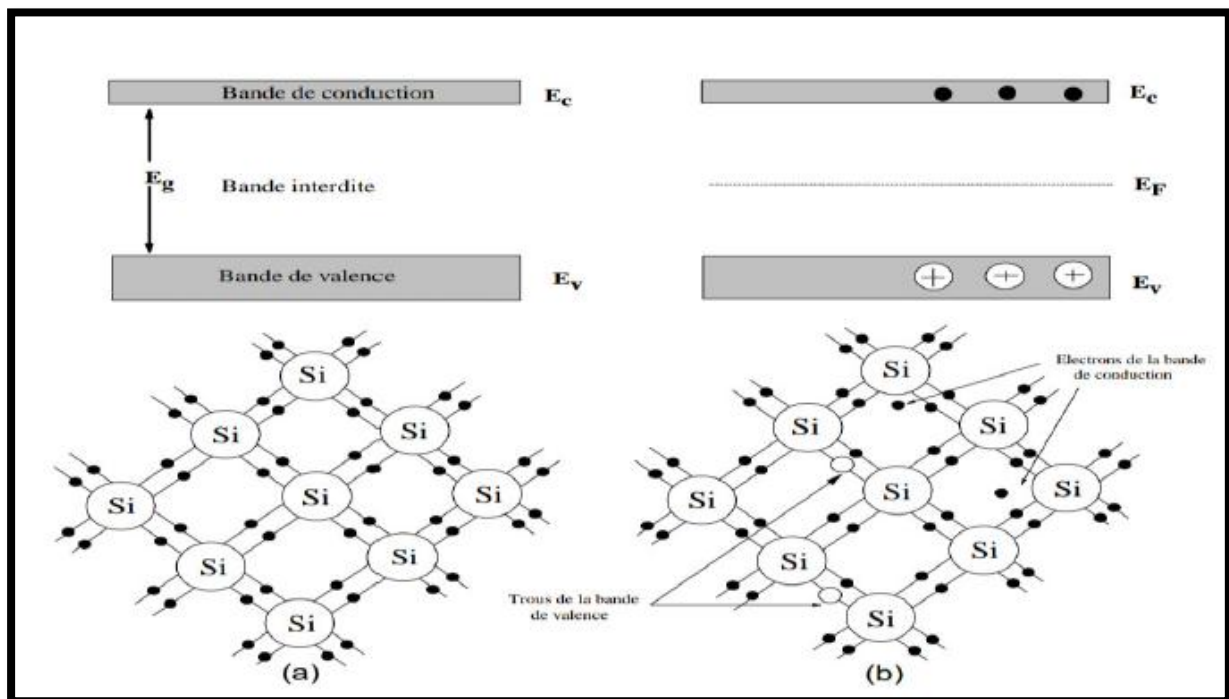


Figure I.10. Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) à une température ambiante [17].

I.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques (dopés)

Pour améliorer la conduction, il est utile, comme nous le verrons plus loin , de "doper" ces matériaux par l'addition des atomes sélectionnés pour choisir le type de conduction (par électron ou par trous) c'est-à-dire semi-conducteur de type "n" ou

"p", en quantité d'ailleurs très faible (impuretés), l'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libre et contrôler la conductivité [18].

a) Dopage de type P

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires (figure I.11.b).

b) Dopage de type N

Le dopage type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieur aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires (figure I.11.a).

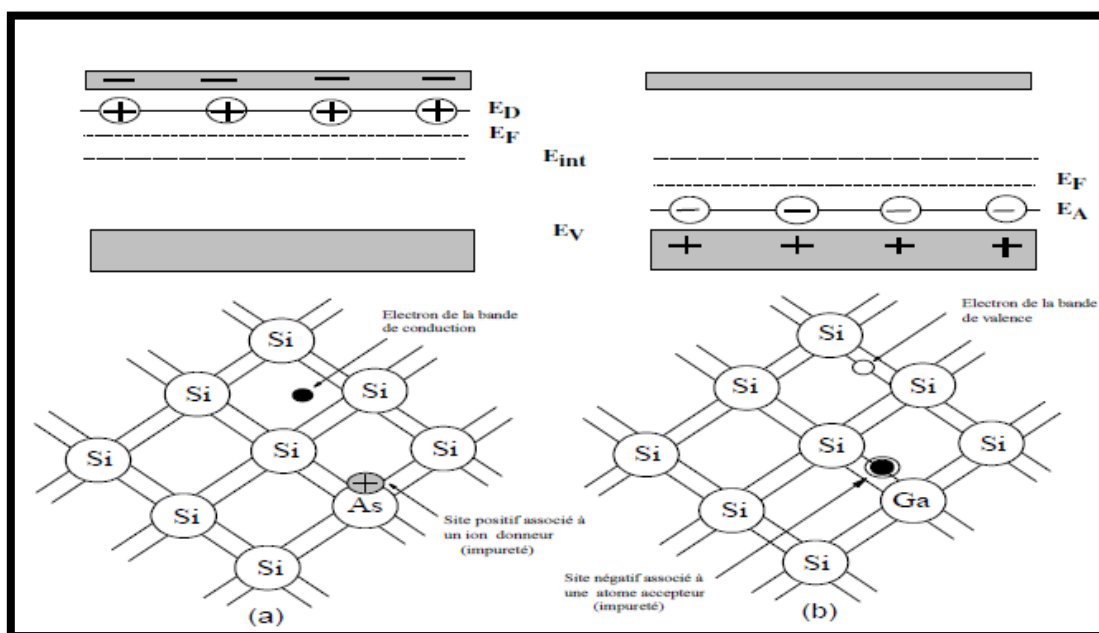


Figure I.11. Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque. (a) Semi-conducteur de type n et (b) Semi-conducteur de type p [19].

I.3. L'oxyde de cuivre (Cu_2O)

L'oxyde de cuivre est un composé chimique de formule Cu_2O de couleur rouge-brune, connu depuis les années 1917 grâce aux travaux de Earle Hesse Kennard [20], caractérisé par une bande interdite directe dont la valeur est autour de 2 eV. Il a été le premier TCO (oxyde transparent conducteur) à être développé. Les propriétés physiques des films Cu_2O telles que la microstructure, les propriétés électriques et optiques dépendent de méthodes et conditions expérimentales du dépôt. L'oxyde de cuivre est utilisé dans une très large gamme d'applications électroniques en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de sa non-toxicité [21].

I.3.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O)

a) Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O (cuprite ou oxyde cuivreux) possède naturellement une phase stable du système binaire cuivre-oxygène qui cristallise dans une structure cubique simple comme le montre la figure I.12, avec un paramètre de maille $a = 4,2696 \text{ \AA}$, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux: un réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré (CC) formé par les anions O_2^- . Tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre [22].

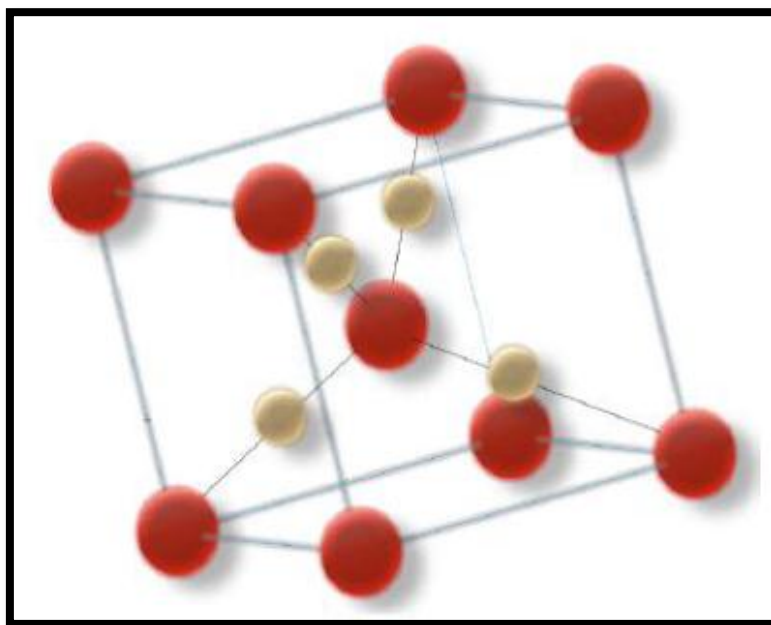


Figure I.12. Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de Cuivre (Cu_2O) [23].

b) Propriétés physiques

Les propriétés physiques de Cu_2O dépendent fortement de l'écart à la stœchiométrie. Elles sont regroupées dans le tableau I.1 [24].

Tableau I.1. Propriétés physiques d'oxyde cuivreux [24].

Densité	3.10 g.cm^{-3}
Masse moléculaire	$143.092 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante de la maille à T_{amb}	$4.27 \text{ \AA}^\circ$
Point de fusion	$1235 \text{ }^\circ\text{C}$
Constante diélectrique relative	7.5
Masse d'électron de la bande de Conduction	$0.98 m_e$
Masse de trou de la bande de valence	$0.58 m_e$
Longueur de liaison Cu-O	$1.85 \text{ \AA}^\circ$
Longueur de liaison O-O	$3.68 \text{ \AA}^\circ$
Longueur de liaison Cu-Cu	$3.02 \text{ \AA}^\circ$
Largeur de la bande interdite à T_{amb}	2.09 eV
Capacité de chaleur spécifique C_p	$70 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Conductivité thermique (K)	4.5 W.Km^{-1}
Diffusivité thermique (α)	$0.015 \text{ cm}^2\text{S}^{-1}$

Une autre propriété importante de Cu_2O est qu'il est capable d'absorber et d'adsorber relativement un grand nombre d'atomes d'oxygène en volume et en surface. Cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi-conducteur le comportement de type p et les propriétés uniques de catalyse d'oxydation de Cu_2O .

c) Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont initialement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Ces propriétés sont généralement l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, ces propriétés sont essentielles pour les composantes optoélectroniques car ces composantes contrôlent le mouvement de la lumière [25]. Et le fait que ces composantes sont

composées de différents matériaux, la lumière a tendance à se propager dans les matériaux ayant le plus fort indice de réfraction. On peut alors confiner la lumière dans une couche particulière, comme dans les lasers. Cette propriété est aussi très intéressante pour les applications de cellules solaires afin d'augmenter les efficacités d'absorption de la lumière [26].

I.3.2. Dopage de l'oxyde de cuivre (Cu_2O)

Le dopage des couches de Cu_2O , qu'elles soient de type p ou n, consiste à introduire des impuretés spécifiques appelées "dopants" dans leur structure cristalline. Cette opération vise à générer un grand nombre de porteurs de charge, tels que les trous ou les électrons, dans la bande de valence, afin d'assurer une bonne conductivité électrique. Parmi les dopants efficaces pour les couches de type p, on trouve le nickel (Ni) [27], le manganèse (Mn) [28], l'azote (N) [29] et le sodium (Na) [30]. Le sodium présente plusieurs avantages, notamment sa non-toxicité, son coût réduit et son abondance, car il est présent dans le chlorure de sodium ou sel marin, qui est disponible en quantités inépuisables dans l'eau de mer. Des études ont démontré que le sodium est le dopant le plus performant [31] pour générer un excès de porteurs de charge (figure I.13) et réduire la résistivité des couches minces d'oxyde cuivreux, conduisant ainsi à une meilleure conductivité électrique. En ce qui concerne les dopants les plus avantageux pour les couches de type n, le chlorure (Cl) [22] se distingue par son abondance, son caractère non toxique, ainsi que sa capacité à réduire la résistivité à des valeurs minimales en modifiant le type de conduction du Cu_2O .

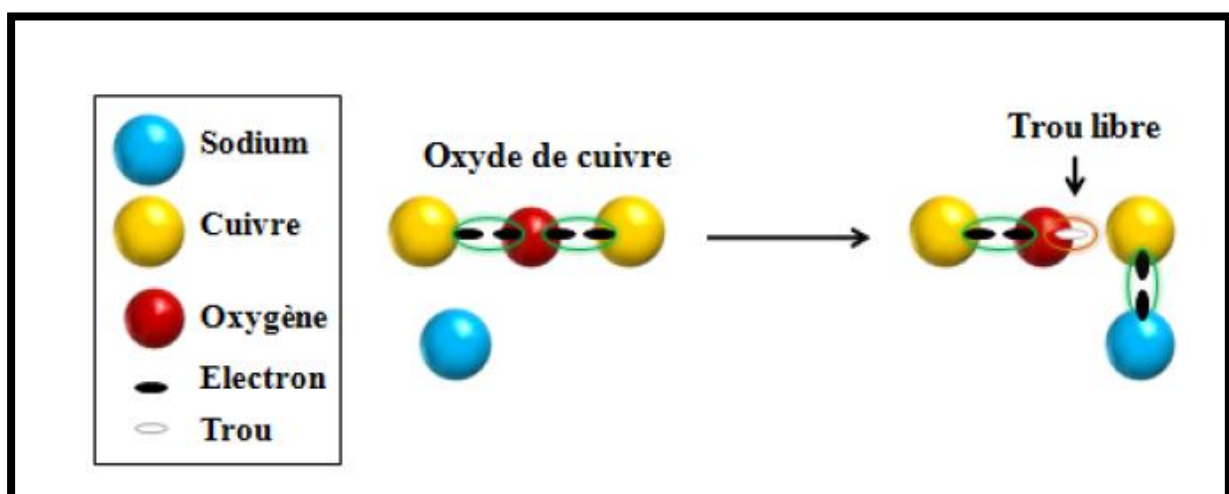


Figure I.13. Représentation d'un modèle de dopage de Cu_2O par le sodium [30].

Les dopants pour le type p présentent un déficit d'électron par rapport à l'oxyde de cuivre donc ils captent un électron de la bande de valence. Et par conséquent, ils augmentent le nombre de charges positives et le niveau de Fermi s'approche de la bande de valence comme montre la figure I.14.

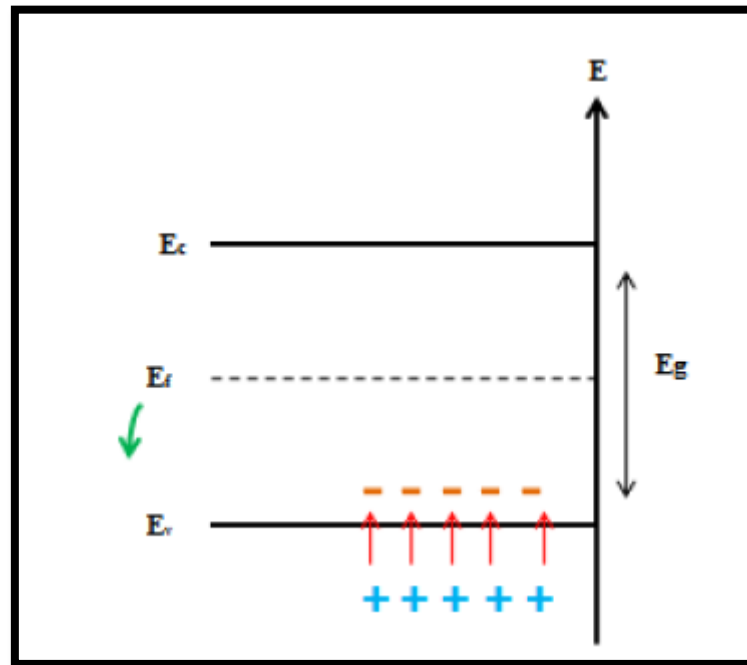


Figure I.14. Représentation de la structure de bande d'un semi-conducteur dopé « type p » [30].

I.3.3. Applications du Cu_2O

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 [32].

I.3.3.1. Cellules photovoltaïques

Le Cu_2O présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques [22] : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [33]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût [34].

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu_2O et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I. 15a).

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme Cu_2O , qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I. 15a), c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I. 15b).

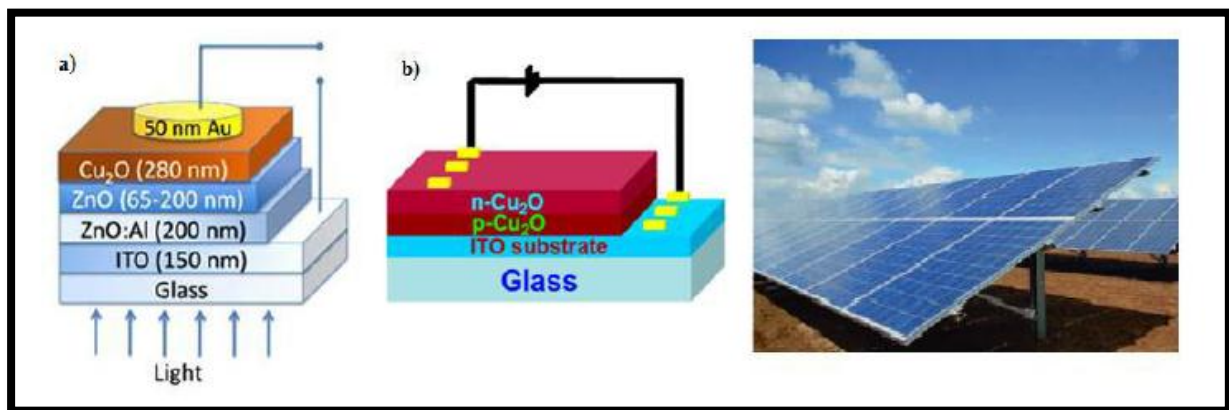


Figure I. 15: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) Homojonction [34].

I.3.3.2. Applications photo-catalytiques

L'activité photocatalytique de Cu_2O est devenue une méthode bien connue et adoptée en raison de sa faible énergie de bande interdite et de son faible coût. L'oxyde cuivreux est utilisé pour décomposer les polluants organiques et la décomposition de l'eau. Les photons de la source lumineuse excitent les électrons dans la bande de valence de Cu_2O , entraînant la formation de paires e^-/h^+ chargées. Ces derniers migrent vers la surface, où ils réagissent avec les molécules adsorbées. Dans une solution aqueuse, les trous de la bande de valence forment des radicaux hydroxydes $\text{HO}^\cdot$ et les électrons de la bande de conduction réduisent principalement les molécules d'oxygène dissous en anions superoxyde O_2^- . Ces radicaux libres peuvent minéraliser la plupart des molécules organiques [35].

I.3.3.3. Applications électrochimiques

L'utilisation de Cu_2O comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique et son coût bas. Xu et al. ont reporté une excellente capacité réversible avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O (~ 200 nm) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de Li^+ [36].

I.3.3.4. Capteurs

Le Cu_2O possède également d'autres propriétés intéressantes pour des 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 des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique, bio et de gaz. Il est aussi utilisé dans les photodétecteurs en raison de sa faible bande interdite et ses propriétés optoélectroniques [37-38]. Sahoo et al. Ont montré l'excellente performance des photos détecteurs à base des nanotubes de Cu_2O [39], ils ont adopté la technique métal/semi-conducteur/métal (MSM) pour la détection des photons sous des conditions d'obscurité et d'illumination. Le Cu_2O offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semi-conducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés. Les particules catalytiques comme le Pd [40], attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits. Egalement, le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, en l'occurrence les capteurs de Glucose [41], la plus part de ces capteurs nécessite l'utilisation de l'enzyme oxydase de glucose.

I.4. Techniques d'élaboration des nanostructures d'oxyde de cuivre

Les procédés d'élaboration des nanostructures se font par trois étapes ; d'abord produire des espèces ioniques ensuite transporter ces derniers vers le substrat et enfin condenser ces espèces pour former un dépôt solide par une réaction chimique ou électrochimique.

Actuellement l'élaboration des couches minces de l'oxyde de cuivre est faite par différentes techniques tel que : l'oxydation thermique [42], la pulvérisation magnétron [43] et l'électrodéposition [44].

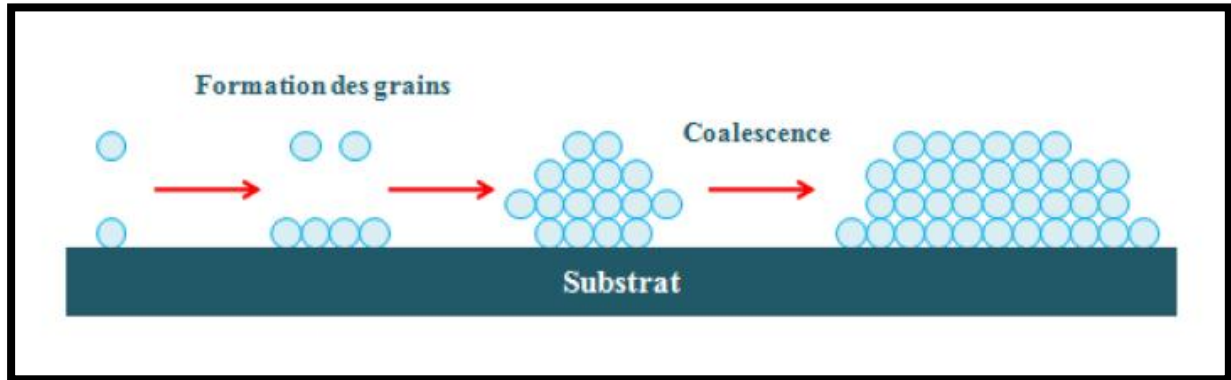


Figure I.16. Représentation du processus d'élaboration des nanostructures [22].

Le choix d'une de ces méthodes doit satisfaire à plusieurs critères :

- Le temps et la vitesse du dépôt.
- La nature et l'épaisseur du matériau à déposer.
- La qualité cristalline et l'adhérence du dépôt sur le substrat.
- Le coût de la réalisation.

Seule l'électrodéposition est capable d'unir ces critères pour obtenir un film mince d'oxyde de cuivre (Cu_2O) d'une épaisseur de $2\mu\text{m}$ prêt à être intégré dans une cellule photovoltaïque.

I.4.1. L'électrodéposition

L'électrodéposition a été utilisée pendant plus de deux siècles pour le revêtement des pièces décoratives ; C'est un procédé d'élaboration des films minces en phase liquide simple, peu coûteux et permet de contrôler facilement des différents paramètres tels que le pH et la température. Ce processus est basé sur l'application d'une différence de potentiel sur une électrode immergée dans un électrolyte afin de créer un transfert électronique entre l'espèce ionique présente dans l'électrolyte et la surface de l'électrode et donc former un dépôt solide [44].

I.4.1.1. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est basé sur l'utilisation d'un substrat conducteur ou semi-conducteur représentant une électrode de travail (ET) ; sur laquelle se déroule la réaction

d'intérêt, ce dernier est immergé dans un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et ; lié à un générateur de courant continu qui permet d'imposer une différence de potentiel.

I.4.1.2. Mécanisme de l'électrodéposition

Lors de l'application d'une différence de potentiel sur l'électrode de travail, le cation métallique se réduit à la surface de l'électrode selon la réaction suivante [45]:



Le cation réduit forme un adatome qui migre vers un site énergétiquement favorable qui inclue une dislocation, une marche, un coin et d'autres. La succession de la réduction forme un agrégat, et l'ensemble de ce dernier croît pour atteindre le dépôt final (figure I. 17).

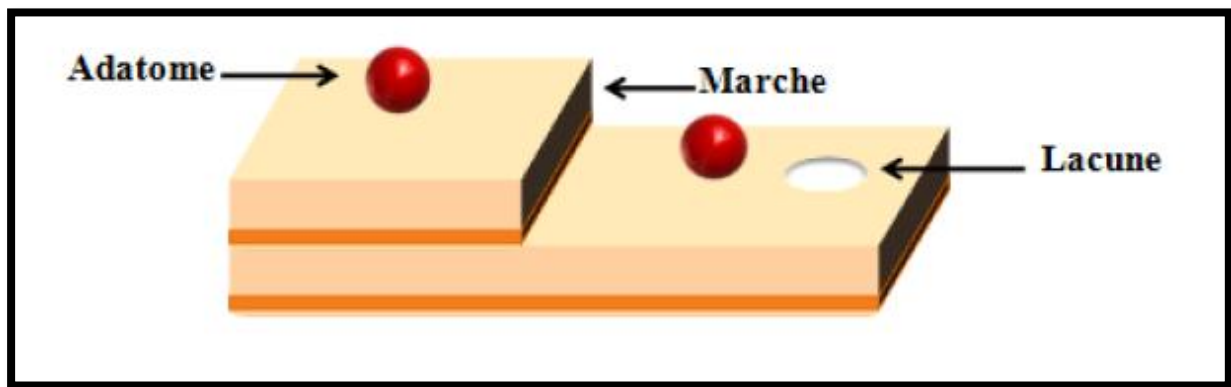


Figure I.17. Représentation de quelque défaut trouvé sur une face d'un cristal [46].

En effet, l'électrodéposition se fait par trois étapes successives (figure I. 18) qui sont [9] :

a) Transfert de masse :

Ce mode est basé sur le transport de la matière à partir de l'électrolyte vers la surface de l'électrode, sous l'action de trois effets :

- 1 - Migration :** Transport des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- 2 - Diffusion :** Transport des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- 3 - Convection :** Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

b) Transfert de charge :

Ce mode est basé sur l'association des électrons aux ions métalliques et se fait en trois étapes :

1. Adsorption de l'ion solvate sur la surface de l'électrode.

Références bibliographiques

- [1] S. Derbal “Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couche minces photoactives d’oxyde de cuivre (Cu_2O)” thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas – sétif 1, 2021.
- [2] F. Antony, C. Durschner, K. Remmers : “ Le photovoltaïque pour tous, conception et réalisation d’installations ”, deuxième édition, Berlin 2010.
- [3] L. Amine et S. Soukane “ Etude et modélisation d’un système photovoltaïque autonome ”, mémoire d’Ingéniorat, UMMTO, 2012.
- [4] A. Bouraiou “ Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe_2 par électrodéposition”, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [5] M. Nouri, “Electrodéposition et caractérisation des nanostructures d’oxyde de cuivre dopé sodium pour une application photovoltaïque”, Mémoire de Master, université ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- [6] A.Ould Mohamed Yahia, A.Ould Mahmoud, I. Youm, “Etude et modélisation d'un générateur photovoltaïque», Revue des Energies Renouvelables, Vol. 11 N°3 473 - 483, 2008.
- [7] A.Nechmi, “Aperçu sur le système de pompage photovoltaïque destiné pour alimentation en eau potable”, Mémoire de Master, Ecole Nationale supérieure d’hydraulique Arbaoui Abdellah, 2015.
- [8] S.Zairi, S. Boubiada, “ Etude et Dimensionnement d’un central photovoltaïque ”, Mémoire de Master, université Mohamed khider de Biskra, 2019.
- [9] 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 Abbassetif, 2017.
- [10] F. Benakli, H. Bektache, “ Etude comparative des méthodes de maximisation de puissance dans un système Photovoltaïque”, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira De Bejaïa, 100 pages, 2015.
- [11] A. Baadji, I. Chergui, “ Extraction des Paramètres du Module Photovoltaïque ”, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M’Sila, 2019.

- [12] K. Helali, “ Modélisation D’une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative ”, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2012.
- [13] S. Keddache, B. Baoudj « Etude et simulation du système de pompage d’eau par le procédé photovoltaïque », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2014.
- [14] A. chovet, p. Masson, “ physique des semi conducteurs ” Ecole polytechnique université de Marseille, 2005.
- [15] M. Laichi, B. Boukhelef “ Amélioration des structures à boîtes quantiques à base d’InAsb / GaAs pour les cellules solaires ” Mémoire fin d’étude, université Saad Dahlab de Blida, 2016.
- [16] A. Azzoug, L. Mihoubi “ Transistor bipolaire ” Mémoire de fin d’études, université Mohamed El Bachir El Ibrahim Bordj Bou Arreridj, 2015.
- [17] W. Meguellati, “Etude de l’effet de la température sur les propriétés des couches minces de Cds” Mémoire de Master, université Mohamed El Bachir El Ibrahim –Bordj Bou Arreridj, 2019.
- [18] A. Duchatelet “Synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se₂ pour cellules solaires par électrodépot d’oxydes mixtes de cuivre –Indium- gallium”, thèse de Doctorat, université de Lille, 2012.
- [19] W. Dahili, S. Semai, « Elaboration et caractérisation d’une électrode catalytique à base d’oxyde de cuivre (Cu₂O) », Mémoire de Master, université Mohamed El Bachir El Ibrahim – Bordj Bou Arreridj, 2020.
- [20] M. DJAWIDA, « Mesures des Caractéristiques d’un Dispositif Microélectronique à Base D’oxyde. Investigation des Nanostructures », Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d’Oran, 2018.
- [21] B. Abderrahmane, «Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc dopées aux métaux pour des applications photovoltaïques et en détection de gaz» ,Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d’Oran, 2019.
- [22] B. Ibrahim Yaacoub, «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.

- [23] D. Dadoo “ Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre”, thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, 2010.
- [24] M. Labidi: “ Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires ”, These de doctorat, Université Badji Mokhtar, 2011.
- [25] V. Gorge: “ Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires a base des nitrures des éléments III-V ”, These de doctorat, Université Paris -Sud 11, 2012
- [26] N. Kikuchi, K. Tonooka, “ Electrical and structural properties of Ni-doped Cu_2O films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 486 pp 33-37, 2005.
- [27] Y.L. Liu, S. Harrington, K.A. Yates, M. Wei, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, Y.C. Liu, «Epitaxial ferromagnetic $\text{Cu}_{2-x}\text{MnxO}$ films on (001) Si by near room-temperature electrodeposition, *Appl. Phys. Lett.* 87 p 22, 2005.
- [28] Y.S. Lee, J. Heo, M.T. Winkler, S.C. Siah, S.B. Kim, R.G. Gordon, T. Buonassisi, «Nitrogen-doped cuprous oxide as a p-type hole-transporting layer in thin-filmsolar cells, *J. Mater. Chem.* 1 48 p 15416, 2013.
- [29] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, S.A. Mohammed, «Electrochemical deposition of Na-doped p-type Cu_2O film on n-type Si for photovoltaic application», *J. Electroanal. Chem.* 767 pp 7-12, 2016.
- [30] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, «Efficiency enhancement using a $\text{Zn}_{1-x}\text{Gex-O}$ thin film as an n-type window layer in Cu_2O -based heterojunction solar cells, *APEX* 9 (5) p 052301, 2016.
- [31] 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 Magistère, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Oran, 2017.
- [32] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, K. K. J. Mater. Chem. 40 pp 21767-21775, 2012.
- [33] W. Rebai, S. Kaci, “ Elaboration de couches d'oxyde de cuivre par un procédé électrochimique et examen de leurs propriétés photoélectrochimiques”, Mémoire de fin d'étude, Université A. Mira – Bejaia, 2022.

- [34] I. Bouchouia, H. Boulahia “ Etude de l’effet du dopage sur les propriétés optique et structurales du matériau semi – conducteur Cu_2O ”, Mémoire de fin d’études, université Mohamed seddik Ben Yahia – jijel, 2021.
- [35] A. Mahdjoub, S. Belmouhoub “Elaboration des couches d’oxyde de cuivre pour une application dans un capture electrochimique” Memoire de fin d’étude, université Mohamed El Bachir Elibrahimi bordj bou arriredj, 2018.
- [36] 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, Sensors and Actuators”.171, pp 207- 211 2011.
- [37] S. Manna, K. Das, S. K. De, “Synthesis of Mesoporous CuO Dandelion Structures for Optoelectronic Applications”, American Chemical Society, 2, pp 1536 1542, 2010.
- [38] S. Sahoo, S. Husale, B. Colwili, T. LU, S. Nayak, P. M. Ajayan. “ElectricField Directed Self-Assembly of Cuprous Oxide Nanostructures for Photon Sensing”, American Chemical Society. 3, pp 3935-3944, 2009.
- [39] S. Park, H. Kheel, G.J. Sun, H.W. Kim, T. Ko, CH. Lee, “Room-TemperatureHydrogen Gas Sensing Properties of the Networked Cr_2O_3 -Functionalized Nb_2O_5 Nanostructured Sensor”, Metals and Materials international. 22, pp 730-736, 2016.
- [40] S. Park, H. Boo, T.D. Chung, “Electrochemical non-enzymatic glucose sensors” ,Analytica Chimica Acta. 556, pp 46-57, 2006.
- [41] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum-gallium-oxide thin film and p-type sodiumdoped Cu_2O sheet, APEX 8 (2) 2015, 022301.
- [42] N.H. Ke, P.T.K. Loan, D.A. Tuan, H.T. Dat, C.V. Tran, L.V.T. Hung, The characteristics of IGZO/ $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ thin film solar cells fabricated by DC magnetron sputtering method”, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 349 pp100-107, 2017.
- [43] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, S.A. Mohammed, Preparation of p type Na-doped Cu_2O by electrodeposition for a p-n homojunction thin film solar cell”, Semicond. Sci. Technol. 31 (6), p 065001, 2016.

- [44] A. Zaabar, « Electrodéposition 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.
- [45] M. Paunovic, M. Schlesinger. Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA, 2006.
- [46] A.Naidji, S. Merakchi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre », Mémoire de Master, université Mohamed El Bachir Elibrahimi Bordj Bou Arreridj , 2021.
- [47] N.G.Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, S.A. Mohammed, Preparation of p type Na-doped Cu_2O by électrodéposition for a p-n homojunction thin film solar cell, Semicond. Sci. Technol. 31, p 06500, 2016.

Chapitre II
Méthode d'élaboration
et de caractérisation

Chapitre II : Méthode d'élaboration et de caractérisation

Introduction

La première partie de ce chapitre examine la méthode de dépôt électrochimique des couches minces de Cu_2O , ainsi que les différentes conditions d'élaboration utilisées dans le cadre de cette recherche. La deuxième partie, est dédiée à une brève explication des diverses techniques électrochimique utilisées, telles que la voltamétrie cyclique, les mesures de photo-courant, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les mesures de Mott-Schottky.

II.1. Méthode expérimentales

II.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.1, il est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat (PGP 201), 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, contenant 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) (Figure II.2).

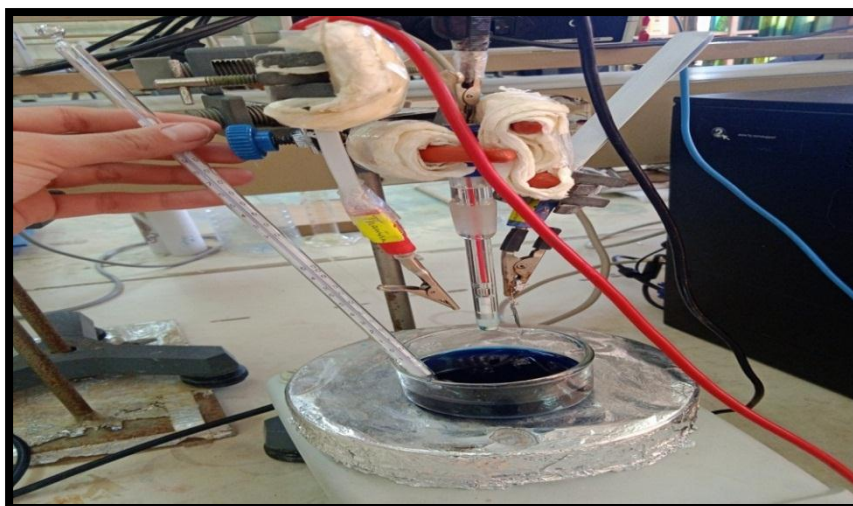


Figure II.2. Cellule électrochimique a trois électrodes.

II.1.2.1. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées durant ce travail sont présentées sur le tableau suivant:

Tableau II.1. Types des trois électrodes utilisées.

 Electrode auxiliaire	 Electrode de référence	 Electrode de travail
Electrode auxiliaire : Est une gille de platine (Pt). Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.	Electrode de référence : C'est une électrode au calomel saturé (ECS), qui permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail.	Electrode de travail : Est un substrat en acier inoxydable avec une surface de 4 cm². 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.

II.1.3 Réactifs et électrolytes

II.1.3.1. Réactifs utilisés

Dans notre travail, nous avons utilisé différents produits chimiques pour la préparation des solutions de dépôt, comme indiqué dans le tableau II.2.

Tableau. II.2 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions.

produit		La formule chimique	La masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	pureté
Acide lactique		C ₃ H ₆ O ₃	90.08	1.2	90%
Sulfate de cuivre		CuSO ₄ .5H ₂ O	249.6	2.3	99%
Hydroxyde de sodium		NaOH	40	2.1	99%
Sulfate de Sodium		Na ₂ SO ₄	142.04	2.68	99%
Baryum nitrate		BaNO ₃	261.33	3.24	99%
Potassium nitrate		KNO ₃	101.10	2.11	99.5%
Sodium nitrate		NaNO ₃	84.99	2,26	99.99%
Chlorure de cuivre		CuCl ₂ .2H ₂ O	170.47	3.38	99%

II.1.3.2. solutions électrolytiques

- ❖ **Solution de dépôt :** Pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre sur de l'acier inoxydable (INOX), nous avons utilisé une solution composée de 0,4 M de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de 3 M d'acide acétique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Les dépôts ont été réalisés à différents pH de la solution, soit 7 et 9. Le pH du bain a été ajusté en ajoutant de manière contrôlée du NaOH. Les deux solutions préparées à pH 7 et 9 sont ensuite dopées avec différents dopants, comme indiqué dans le tableau II.3.
- ❖ **Solution de caractérisation :** les films élaborés sont plongés dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à 0.5M afin de réaliser les mesures d'impédances électrochimique ainsi que pour les mesures de photo-courant et Mott-Schottky.



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

Tableau II.3. Les conditions utilisées pour l'élaboration des différents types de Cu_2O .

	Condition pour l'obtention de la couche p-Cu ₂ O		Condition pour l'obtention de n-Cu ₂ O	
Précurseur de cuivre	sulfate de cuivre [CuSO ₄ .5H ₂ O]		sulfate de cuivre [CuSO ₄ .5H ₂ O]	
	Concentration (M)	0.4	Concentration (M)	0.4
Agent complexant	acide lactique [C ₃ H ₆ O ₃]		acide lactique [C ₃ H ₆ O ₃]	
	Concentration (M)	3	Concentration (M)	3
Dopants	Nitrate de barium [BaNO ₃] Nitrate de sodium [NaNO ₃] Nitrate de potassium [KNO ₃]		Chlorure de cuivre [CuCl ₂]	
	Concentration (M)	0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1	Concentration (M)	0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1
pH	9		7	
Température	60 °C			

II.2. Techniques d'élaboration électrochimique

En ce qui suit, on va présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées dans ce travail.

II.2.1. Voltamétrie cyclique (CV)

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée, On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel. Ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode –électrolyte [1].

La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i=f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.4).

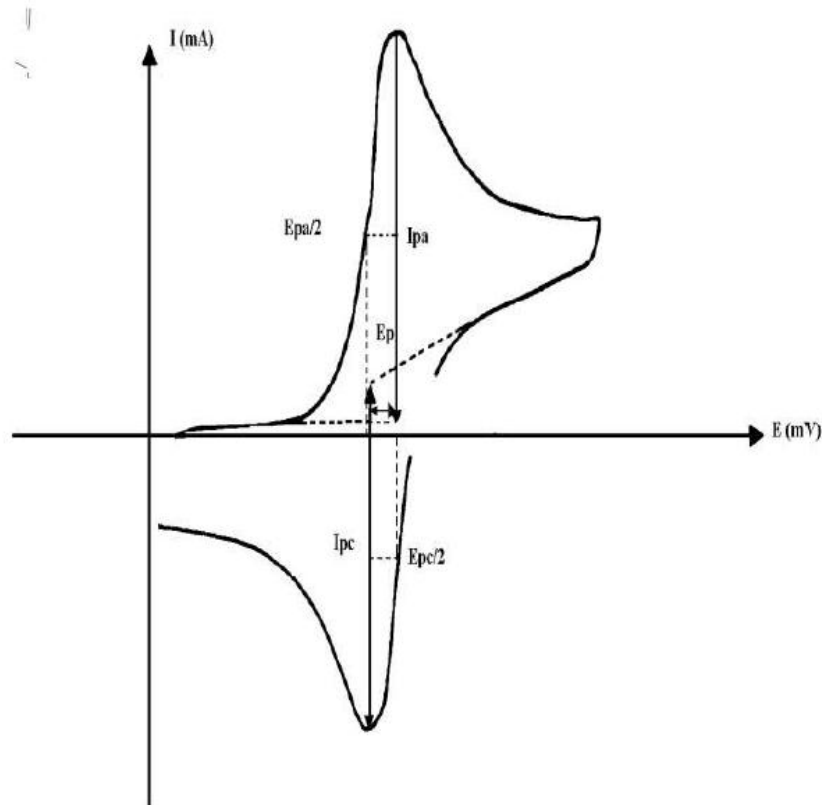


Figure II.4. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [2].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (Figure II.4).

Avec :

- ✓ I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- ✓ $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ✓ ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.3. Techniques de caractérisations

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

II.3.1. 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,

un cumulateur d'éclairage (hacheur de lumière manuel), une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (pour contrôler le potentiel appliqué) comme le montre la figure II.5.

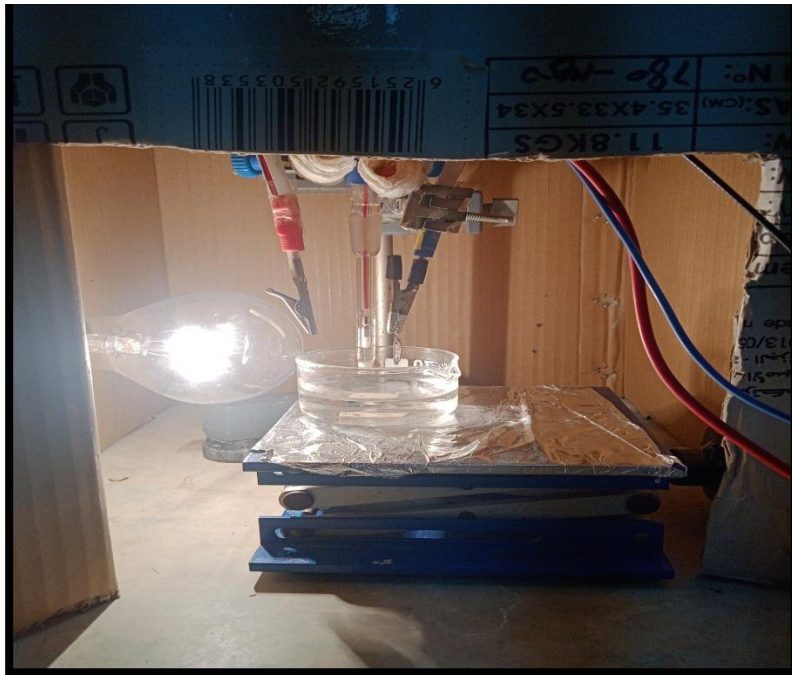


Figure II.5. Montage du système de mesure de photo-courant.

Une zone de déplétion est formée à la surface de l'électrode lors du contact de la couche semi-conductrice avec l'électrolyte [3]. 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, des conditions de déposition : potentiel appliqué, et composition de l'électrolyte.

Dans un semi-conducteur de type-n à circuit ouvert, le niveau de Fermi est généralement plus élevé que le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (Figure II.6.a), les électrons seront transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, une zone de déplétion positive est formée à la surface du semi-conducteur (Figure II.6.b). Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créées. Ces paires formées au-delà de la zone de déplétion se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur. Cependant, des paires électron-trou formées dans la zone de déplétion seront séparées. Les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers le semi-conducteur (Figure II.6.c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n va générer un photo-courant anodique.

Le comportement du semi-conducteur de type-p est différent du semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers l'électrolyte, ce qui génèrera un photocourant cathodique (Figure II.6.d. f) [4].

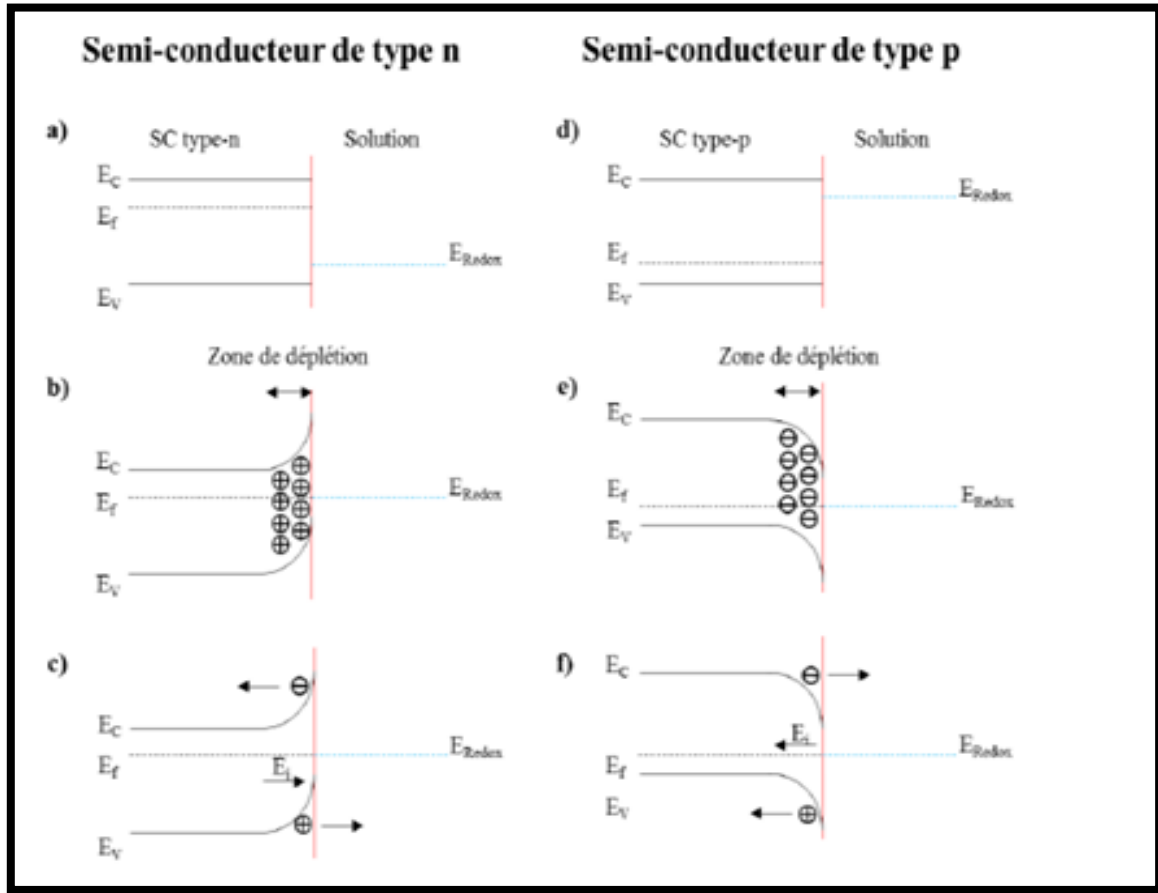


Figure II.6. Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage [3].

II.3.2. Les mesures de Mot-Schottky (M-S)

En mesurant la capacitance ($1/C^2$) d'un semi-conducteur (SC) en fonction du potentiel (figure II.7), nous pouvons connaître le type du SC, la densité des porteurs de charge ainsi que le potentiel de la bande plate, en utilisant l'équation de Mott-Schottky suivante [5-7]:

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 N e} \left[(E - E_{bp}) - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{II.1})$$

Où (+) pour un p-SC et (-) pour un n-SC, $1/C_{SC}^2$ est la capacitance de la zone de charge d'espace, e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$), N est la densité des porteurs de charge (cm^{-3})

³), est la constante diélectrique du Cu_2O , ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), E_{bp} est le potentiel de la bande plate et A est la surface de la couche.

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

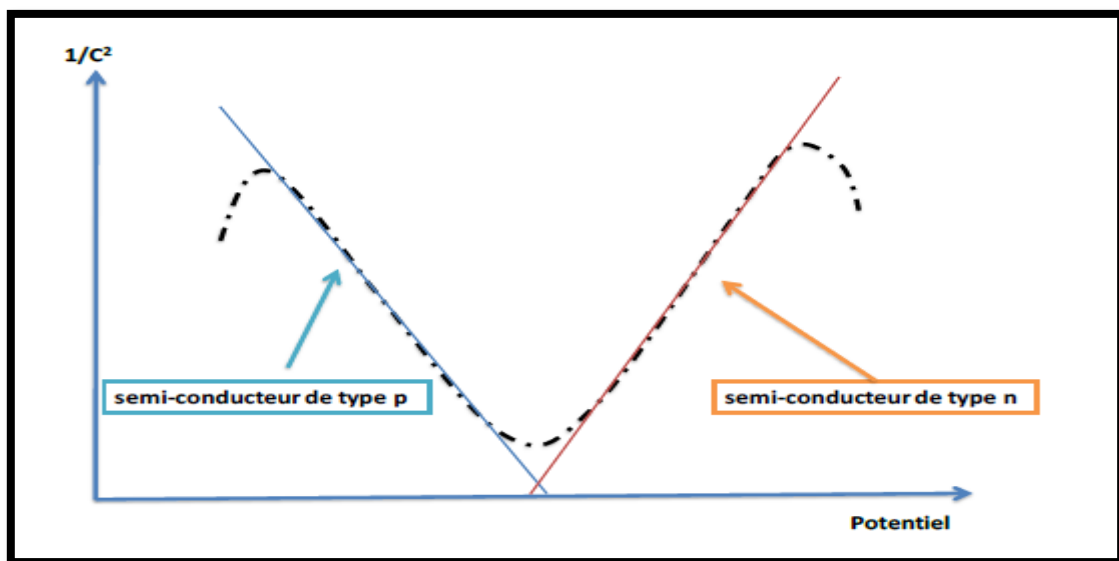


Figure II.7. Courbes de Mott-Schottky pour un semi-conducteur de type n et p [8].

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique « Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS » est une technique électrochimique avancée, largement utilisée dans l'étude de la corrosion aqueuse à l'interface électrode/électrolyte. Contrairement aux techniques électrochimiques stationnaires limitées à l'étude de la thermodynamique et la cinétique d'un système étudié, la SIE en tant que méthode transitoire puissante permet l'étude des mécanismes réactionnels sans entraîner la destruction de l'échantillon.

La SIE permet de différencier les phénomènes physiques et physico-chimiques, pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte en fonction de la fréquence: les phénomènes rapides (film, transfert de charge...) apparaissent en hautes fréquences entre l'interface et le métal, tandis que les phénomènes lents (transport de masse, diffusion) se produisent à basses fréquences entre l'interface et l'électrolyte [9]. 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 décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, 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 [10]. Le modèle de Randles, permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques, tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

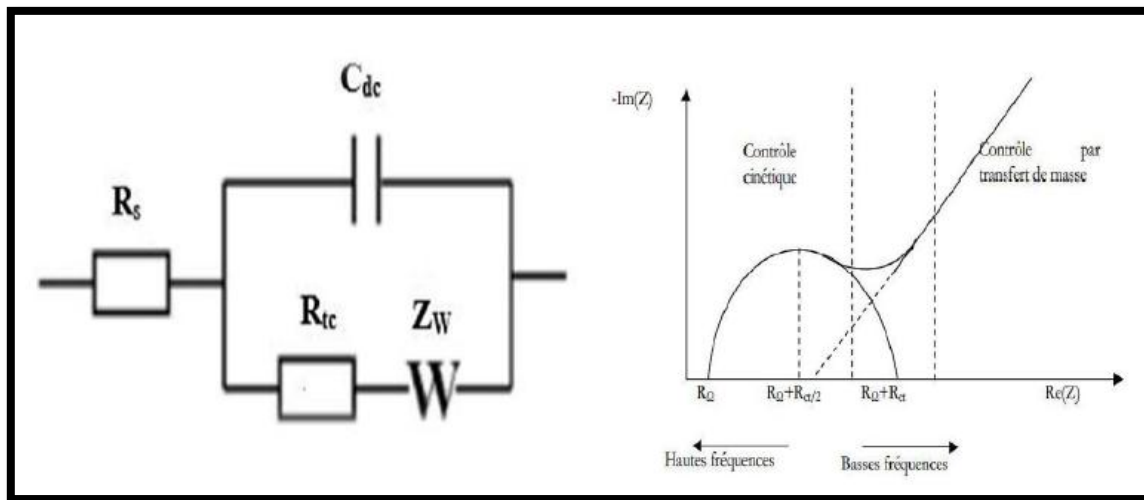


Figure II.8. Circuit électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles [11].

L'équation de l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ [12] :

$$Z(\omega) = R_e + 1 / \left[\left(\frac{1}{R_t} \right) j C_{dc} \omega \right] \quad (\text{II.2})$$

Avec:

$Z(\omega)$: L'impédance électrochimique, R_e : Résistance de l'électrolyte, R_t : Résistance de transfert de charge et C_{dc} : Capacité de la double couche.

Références bibliographiques

- [1] I. Heraoua, “Electrodéposition d’un semi –conducteur de type oxydes métallique en vue d’application environnementales” Mémoire de master, Université de Blida 1, 2017.
- [2] J. Garnier, “Elaboration de couche minces d’oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque”, Thèse de doctorat, Université de paris; 2009.
- [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. Dahili, S. Semai, “Elaboration et caractérisation d’une électrode catalytique à bas d’oxyde de cuivre (Cu_2O)”, Mémoire fin d’étude, Université Mohamed El Bachir El Ibrahim bordj bou-Arreridj, 2020.
- [5] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications, *Chemistry of Materials*. 21pp 534–540, 2009.
- [6] K. Rajeshwar, Fundamentals of semi-conducteur electrochemistry and photoelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry* 6 pp 1–53, 2007.
- [7] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques, *Applied Physics Letters*. 89 p 203117, 2006.
- [8] H. Ben Yessaad, N. Sehili, “Electrodéposition et caractérisation des couche minces d’oxyde cuivrique CuO ” Mémoire de fin d’étude, Université Mohamed El Bachir L’Ibrahim – bordj bouArreridj, 2017.
- [9] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impédance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, United states, 2017.

- [10] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd ed. 2001.
- [11] S-Rehbach, J.H.Sluytersdance:A.J.Bard (ED). *Electronalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York,1989.
- [12] Y. Kerroum,“Etude du mécanisme d’action des ions fluorures sur la corrosion et la passivité de la fonte au chrome et de l’alliage 904L en milieux phosphoriques ”Thèse doctorat, université Mohammed Rabat ,2020.

Chapitre III
Présentation et
discussion des
résultats

Chapitre III : Présentation et discussion des résultats

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons et interpréterons les principaux résultats expérimentaux de notre étude portant sur la préparation de dépôts de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) dopés de type p et n. Nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation, notamment les mesures de photocourant, les mesures d'impédance et de Mott-Schottky. Ces méthodes nous ont permis de mieux comprendre les propriétés électriques des dépôts et d'évaluer leur conductivité dans chaque type de dopage.

En analysant les résultats des différentes caractérisations, nous avons identifié les meilleures couches d'oxyde de cuivre dopé dans chaque type, à savoir les couches de type n et p présentant les meilleures performances électriques. En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de réaliser une homojonction p-n en utilisant les dépôts sélectionnés.

III.1. Elaboration des films minces de p- Cu_2O dopés sur une électrode en inox

III.1.2. Etude de l'effet des différents dopants (Ba^{2+} , Na^+ et K^+) sur les propriétés photoélectrochimiques des couches minces de p- Cu_2O

III.1.2.1. Mesures de Mott-Schottky (M-S)

Les couches minces de Cu_2O , préparées à partir d'une solution de sulfate de cuivre avec un pH de 9, qu'elles soient dopées ou non avec des dopants tels que Ba^{2+} , Na^+ et K^+ , ont été caractérisées en utilisant la méthode de Mott-Schottky (M-S). Cette méthode implique des mesures de capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) dans un électrolyte contenant une concentration de 0,5 M de Na_2SO_4 , avec une fréquence fixée à 20 kHz et une amplitude de 10 mV.

Les résultats des mesures Mott-Schottky, représentés par les courbes M-S dans la figure III.2, permettent de déduire la nature de la conduction dans les différentes couches minces de Cu_2O . Il est important de souligner que la partie linéaire des courbes, aussi bien pour les couches minces non dopées que pour celles dopées, présente des pentes négatives. Cette observation suggère une conduction de type-p, où les trous sont les porteurs de charge majoritaires[2].

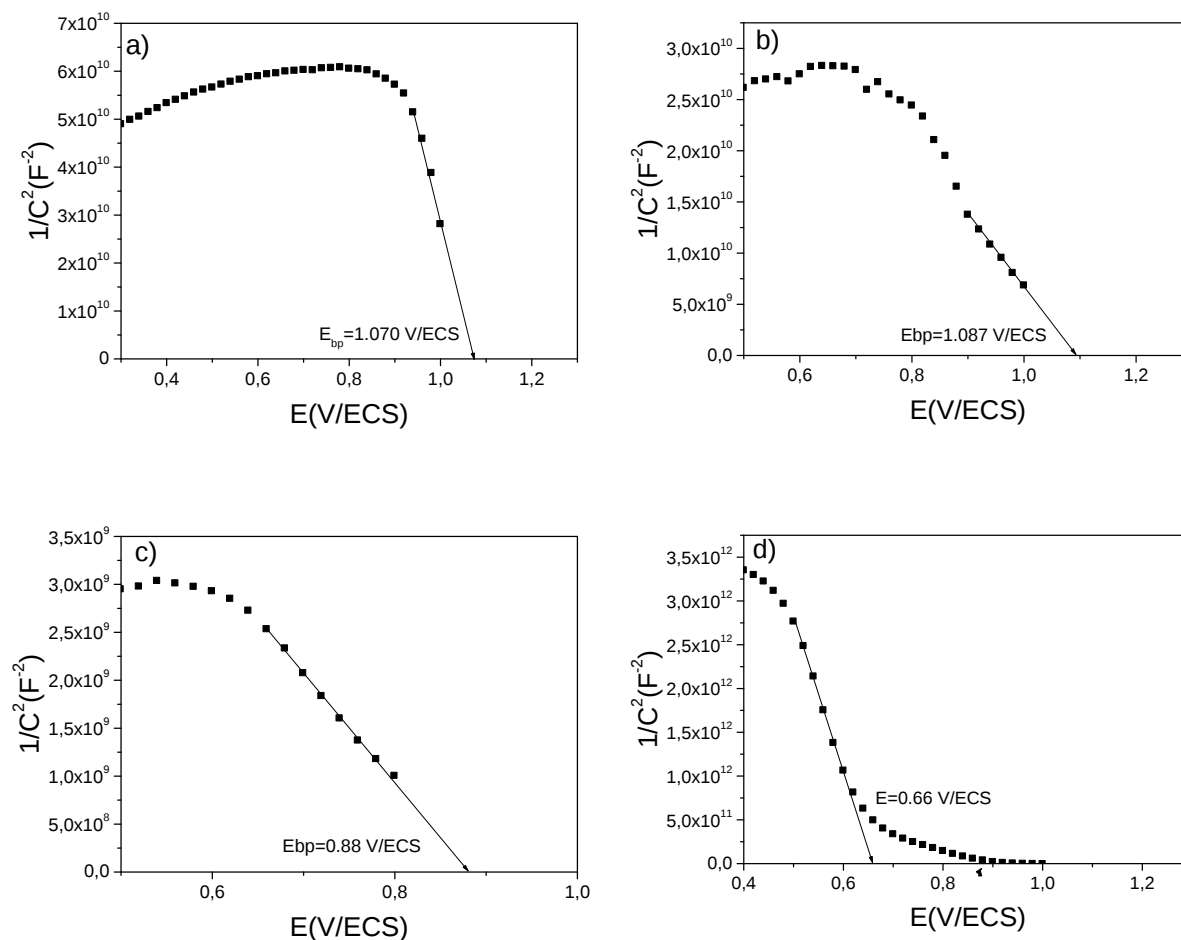


Figure III .2.Courbe de Mott-Schottky des films minces de Cu_2O : a) Cu_2O pur, b) $\text{Cu}_2\text{O} : \text{K}^+$, c) $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Ba}^{2+}$, d) $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Na}^+$.

III.1. 2.2. Mesures photo-courant

En plus des mesures de capacité-potentiel, nous avons utilisé une autre méthode de caractérisation appelée photocourant pour confirmer le type de conduction des couches minces de Cu_2O , qu'elles soient dopées ou non avec des ions de Ba, Na et K. cette méthode de caractérisation a été réalisée à l'aide d'un système personnalisé comprenant une source de lumière. Nous avons utilisé une lampe en tungstène de 200 W. La source lumineuse était contrôlée manuellement par un interrupteur avec un intervalle de 10 secondes. Une cellule à trois électrodes a été utilisée, avec une électrode de travail sous forme d'une plaque en acier inoxydable sur laquelle nous avons déposé nos films de Cu_2O . Cette plaque est positionnée face à la source lumineuse, la contre-électrode est une grille en platine et l'électrode de référence est une électrode au sulfate saturé. La solution utilisée dans la cellule est du sulfate de sodium (Na_2SO_4) à une concentration de 0,5 M.

En ce qui concerne les couches minces, qu'elles soient dopées ou non avec différents dopants (Figure III.3), nous observons qu'elles génèrent un courant cathodique, ce qui indique que la zone de déplétion est chargée négativement. Ainsi, sous l'éclairage, les trous se déplacent vers la couche semi-conductrice tandis que les électrons se déplacent vers l'électrolyte[3]. Cela confirme clairement que ces couches minces ont une conductivité de type-p.

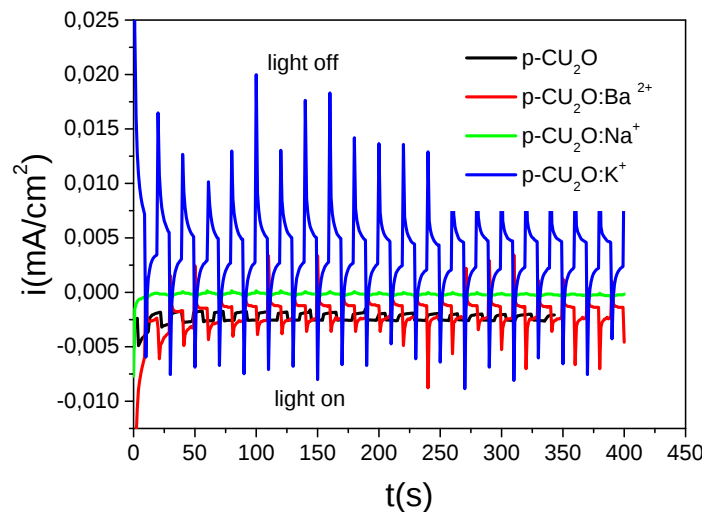


Figure III. 3 : Mesures photo-courant des films d'oxyde cuivreux déposés avec et sans dopants.

III 1 .2. 3. Mesures d'impédances électrochimiques

Afin de compléter les résultats trouvés par les mesures mott-shottky et 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 100 kHz jusqu'à 10 mHz[4]. D'après les résultats obtenus, Les diagrammes d'impédance des couches minces de Cu₂O dopés et non-dopés dans l'obscurité et sous illumination (en absence de la lumière figure III.4 a, en présence de la lumière III.4.b) sont caractérisés par la prédominance de deux processus. Aux hautes fréquences, On observe une demi-boucle capacitive suivi d'une branche ascendante dans la région des basses fréquences caractéristique d'un processus diffusionnel [5].

Sous illumination (figure. III. 4.b), les électrodes de Cu_2O dopés avec les ions K^+ présentent des valeurs R_{ct} inférieures à celles obtenues pour les autres films Cu_2O , ce qui indique un transfert de charge plus rapide [6].

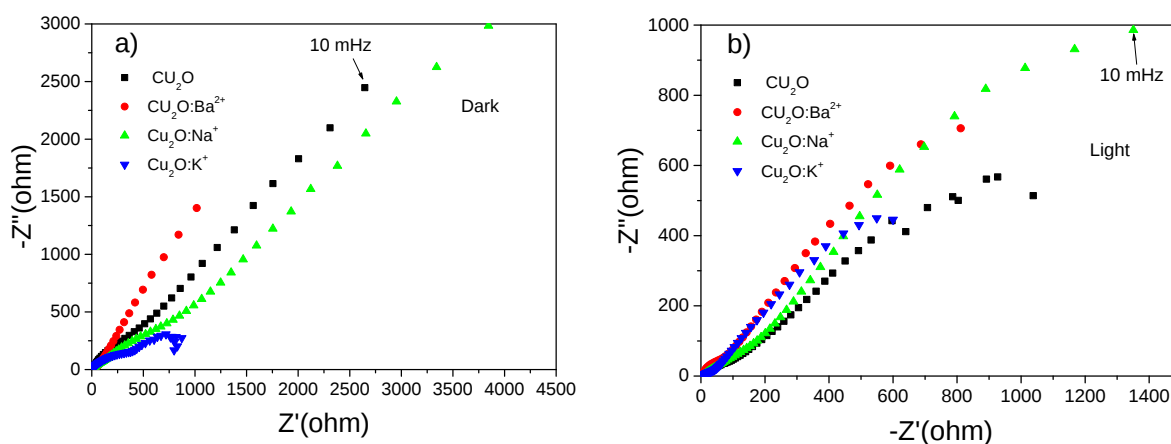


Figure III .4.Diagramme d'impédance électrochimique des films minces de Cu_2O dopés et non dopés : a) En absence de la lumière, b) En présence de la lumière.

III .2. Etude de l'effet sur les propriétés des films de Cu_2O de type n de dopant CuCl_2

III.2.1.Mesure de Mott-Schottky (M-S)

La Figure III. 8 présente les mesures Mott-Schottky réalisées sur des films minces de Cu_2O déposés par voltamétrie cyclique à partir d'un bain de sulfate de cuivre à une concentration de 0,4 M et 3M d'acide lactique à un $\text{pH}=7$ et une température de 60°C . Différentes concentrations d'ions Cl (0, 5, 10, 50 et 100 mM) ont été utilisées. Les graphiques correspondants sont représentés sur les figures III.8. a), III.8. b), III.8. c), III.8. d) et III.8. e) respectivement. L'objectif de cette technique est de déterminer la nature des semi-conducteurs formés [10]. Les résultats de mesure ont révélé que tous les films minces de Cu_2O , qu'ils soient dopés ou non dopés, présentent une pente positive dans les graphiques Mott-Schottky. Cette constatation indique que les porteurs de charge majoritaires dans les échantillons sont des électrons [7]. Les résultats confirment donc la formation de semi-conducteurs de type n [8] dans tous les films minces de Cu_2O étudiés, qu'ils soient dopés ou non dopés.

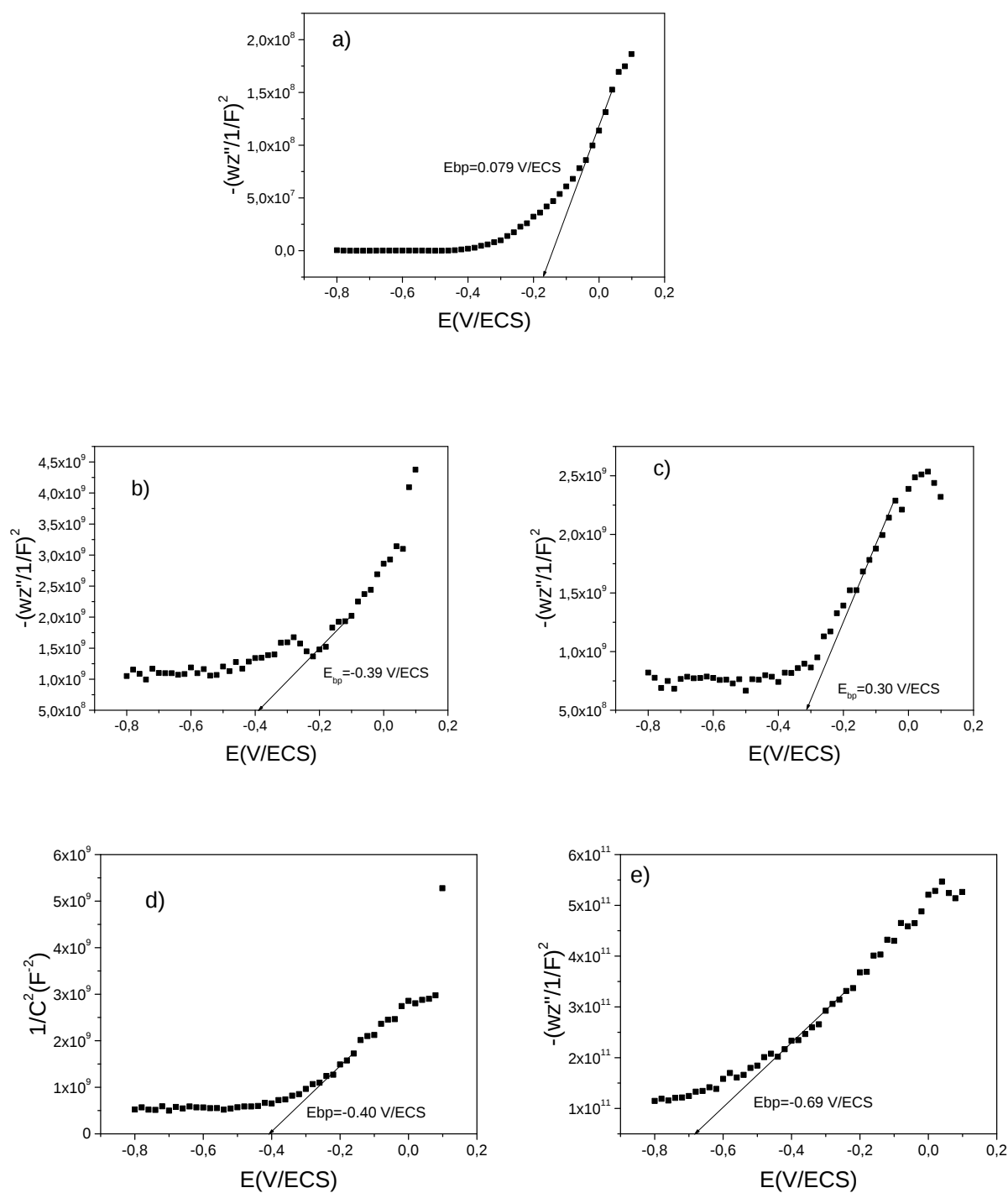


Figure III.8. Courbes de Mott –Schottky des films minces de Cu_2O déposés à différentes concentration de Cl^- : a) 0mM, b) 5mM, c) 10mM, d) 50mM et e) 100mM.

III.2. 2.caractérisation photo –courant

La figure III.9 montre les réponses de photo-courant des films minces de Cu_2O dopés au Cl^- dans une solution de Na_2SO_4 à 0,5 M, en présence et en absence de la lumière avec intervalle de 10 secondes.

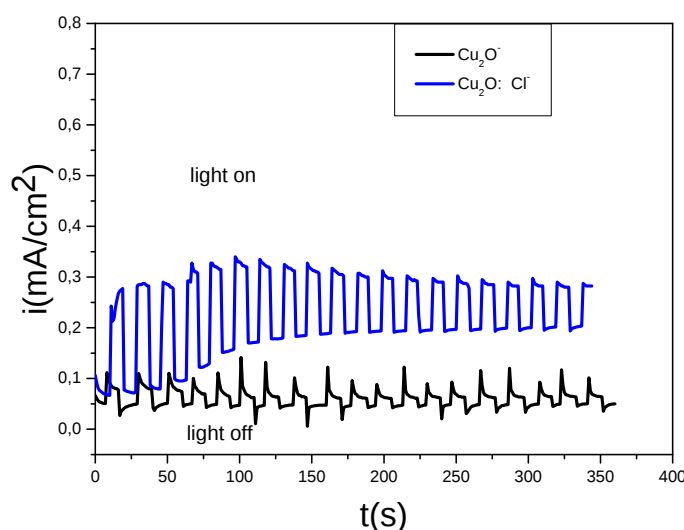


Figure III .9. Mesures photo-courant des films d'oxyde cuivreux dopés au Cl à $\text{pH}=7$ et $T=60^\circ\text{C}$.

D'après l'observation de la figure, les mesures de photocourant montrent clairement un comportement caractéristique des semi-conducteurs de type n. L'ajout de dopants a considérablement amélioré la photoréponse de manière notable comparée à la couche non dopée [9]. Cela suggère que la présence du dopant Cl^- favorise une activité photoélectrochimique plus élevée par rapport à la couche non dopée [10].

Cette amélioration de la photoréponse peut être attribuée à l'effet des dopants Cl^- qui favorisent la génération et le transport des porteurs de charge (les électrons) lors de l'illumination [11].

III.2.3. Mesure d'impédance électrochimique

En complément des mesures de photocourant, des mesures d'impédances électrochimiques en régime linéaire d'amplitude 10mV ont été réalisées. Un large domaine de fréquence a été exploré, allant de 100KHz à 10mHz. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés sur la Figure III.10. Dans la région des hautes fréquences, qu'elles soient sous

illumination ou dans l'obscurité (figure III. 10.a et figure III. 10. b), les électrodes de Cu_2O dopées au Cl^- ont démontré une résistance de transfert de charge (R_{ct}) plus faible. Cette diminution de la R_{ct} suggère un meilleur contact électrique entre l'électrode de Cu_2O dopée au Cl^- et le substrat [12].

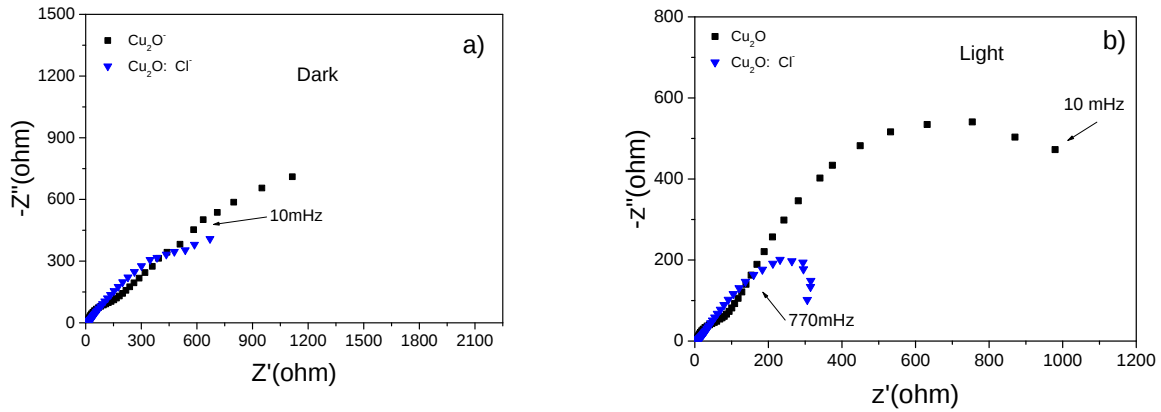


Figure III .10.Diagrammes d'impédances électrochimiques des films minces n- Cu_2O dopés au Cl^- : a) En absence de la lumière, b) En présence de la lumière.

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

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous allons exploiter les résultats des deux parties précédentes, c'est-à-dire que nous allons utiliser les meilleurs films dopés dans le type n et p, afin de fabriquer des homo-jonctions p-n de Cu_2O ayant de meilleures propriétés.

Des couches minces de p- Cu_2O dopés au K^+ (p- $\text{Cu}_2\text{O} : \text{K}^+$) ont été déposées sur un substrat en acier inoxydable. Pour cela, un électrolyte contenant 3 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), 0,4 M de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé. Le pH de la solution a été maintenu à 9 en ajoutant de manière contrôlée du NaOH. Par la suite, une couche de n- Cu_2O dopée aux ions Cl^- (n- $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cl}^-$) a été déposée sur la couche de p- $\text{Cu}_2\text{O} : \text{K}^+$.

III. 3 .1.Mesure Mott-Schottky

La figure. III. 11 illustre les diagrammes de Mott-Schottky des jonctions p-n de Cu_2O dopée (figure III.11.b) et non dopée (figure III.11.a). L'analyse de cette figure, montre que les deux films étudiés présentaient une conductivité de type p-n, ce qui était illustré par des pentes négatives et positives sur les graphiques. Les pentes négatives indiquent une conductivité de type p, ce qui suggère la présence de trous comme porteurs de charge majoritaires. Les pentes positives, quant à elles, indiquent une conductivité de type n, révélant

ainsi la présence d'électrons comme porteurs de charge majoritaires. Ces observations confirment la formation de jonctions p-n dans les échantillons étudiés [13].

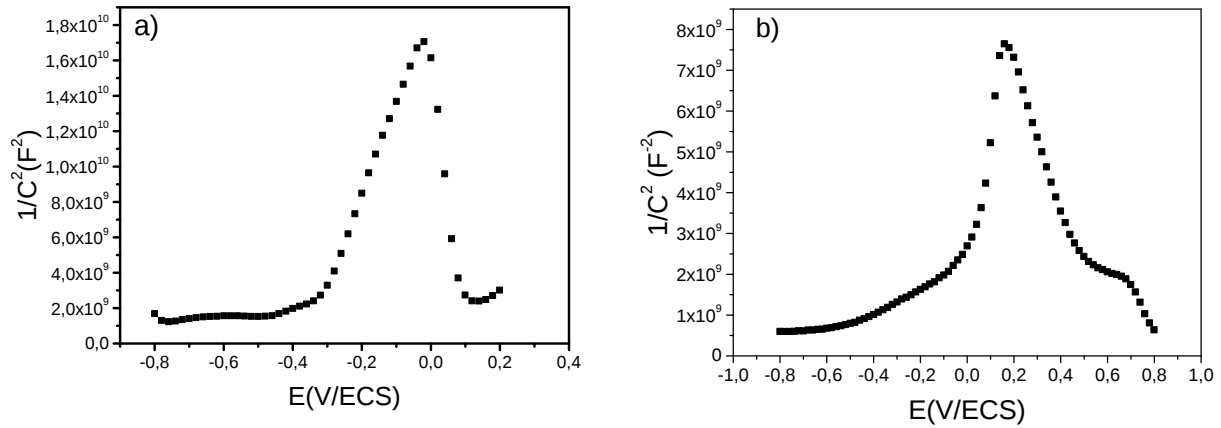


Figure III .11. Courbes Mott-Schottky a) p-n Cu_2O pur b) Homojonction p- $\text{Cu}_2\text{O} : \text{K}^+/\text{n-Cu}_2\text{O} : \text{Cl}^-$

Conclusion

Les résultats des mesures d'impédances électrochimiques, de photocourant et de Mott-Schottky ont clairement démontré que les films de p- Cu_2O dopés au K^+ ont donné de meilleurs résultats. De même, les films dopés au Cl^- ont montré de meilleures performances. En outre, nous avons réussi à former une jonction p- $\text{Cu}_2\text{O} : \text{K}^+/\text{n-Cu}_2\text{O} : \text{Cl}^-$ qui a présenté une réponse photoélectrique supérieure par rapport à la jonction p-n de Cu_2O non dopée.

Ces résultats soulignent l'impact positif des dopants, tels que le K^+ et le Cl^- , sur les propriétés électrochimiques et la réponse photoélectrique des films de Cu_2O . L'ajout de ces dopants favorise la formation de jonctions p-n plus efficaces, ce qui conduit à une amélioration significative des performances globales du dispositif.

Références bibliographiques

- [1] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu₂O Thin Film: Effect of Surfactants, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 pp 22534-22543, 2016.
- [2] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction, J. Alloys Compd. 718 pp 36-45, 2017.
- [3] 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, Chin. J. Chem. Eng 26.2 pp 421-427, 2018.
- [4] B. Ibrahim Yaacoub, «Fabrication des homo-junctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique», thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
- [5] Y. Wang, Z. Lou, W. Niu, Z. Ye, L. Zhu, Optimization of photoelectrochemical performance in Pt-modified p-Cu₂O/n-Cu₂O nanocomposite, J. Nanotechnol 29 p 145402, 2018.
- [6] T. Vu Thi, A. Kumar Rai, J. Gim, J. Kim, Potassium-doped copper oxide nanoparticles synthesized by a solvothermal method as an anode material for high-performance lithium ion secondary battery, Applied Surface Science 305 pp 617-625, 2014.
- [7] Wu, S, Yin, Z, He, Q. Lu, G. Zhou, H. Zhang, "Electrochemical deposition of Cl doped n type Cu₂O on reduced graphene oxide electrodes". Journal of Materials Chemistry, vol 21, pp 3467 -3470, 2011.
- [8] A. Herbadji «Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O », Thèse de doctorat, université de Ferhat Abbas setif, 2017.
- [9] Hu. F " Photostable Cu₂O photoelectrodes fabricated by facile Zn-doping electrodeposition", International Journal of Hydrogen Energy ,2016.
- [10] S. Laidoudi, Thèse de Doctorat "Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre", Université Sétif-1 ,2016.

- [11] Xiaofei Han, Kunhee Han, Meng Tao, "Caractérisation of Cl-doped n-type Cu₂O prepared by electrodeposition" *Thin Solid Films*, Vol 518, pp 5363–5367, 2010.
- [12] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition, *J. Solid. State. Sci.* 83 pp 161-170, 2018.
- [13] Iqra R. Hamdani, Ashok N. Bhaskarwar, "Cu₂O nanowires based p-n homojunction photocathode for improved current density and hydrogen generation through solar-water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, Institute of Technology Delhi, 2021

Conclusion générale

Conclusion générale

Le domaine du photovoltaïque est en pleine expansion, et il est essentiel de rechercher de nouveaux matériaux moins coûteux et de mettre en œuvre des techniques de fabrication peu onéreuses, surtout pour les applications dans les cellules solaires. Dans le cadre de cette recherche, nous visons à développer des matériaux peu coûteux et des méthodes de fabrication économiques pour les cellules solaires. Notre objectif principal est donc de produire des films minces d'oxyde de cuivre de type n dopés à différentes concentrations de chlorure, ainsi que des films de type p dopés avec divers dopants tels que le K^+ , le Ba^{2+} et le Na^+ . Ensuite, nous chercherons à identifier le meilleur dopant parmi ceux-ci, puis à étudier l'effet de la concentration du meilleur dopant sur les propriétés photoélectrochimiques des films de p- Cu_2O . Enfin, nous tenterons de fabriquer une jonction p-n de Cu_2O en utilisant les films dopés de type n et p.

Les principales conclusions de ce mémoire sont les suivantes :

Les mesures de Mott-Schottky et de photocourant ont révélé que tout les films minces de Cu_2O déposés à partir d'un bain de sulfate à un pH de 9 non dopés ainsi que ceux dopés avec 0,01 M de $BaNO_3$, $NaNO_3$ ou KNO_3 présentent une conduction de type p. Cependant, les films dopés avec des ions K (p- $Cu_2O : K^+$) ont montré une augmentation significative de la photo-activité, atteignant un maximum de $-0,01 \text{ mA/cm}^2$ par rapport aux autres dopants. Cela indique que le dopage aux ions K^+ améliore la réponse photoélectrique des films de Cu_2O .

Les diagrammes d'impédance des films minces de Cu_2O dopés et non dopés, tant dans l'obscurité que sous illumination, ont révélé la prédominance de deux processus. Aux hautes fréquences, une demi-boucle capacitive est observée, suivie d'une branche ascendante dans la région des basses fréquences, caractéristique d'un processus de diffusion. Les couches minces de p- Cu_2O dopées avec des ions K^+ ont montré des valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) inférieures à celles des autres films dopés avec des ions Ba^{2+} et Na^+ , indiquant un transfert de charge plus rapide et un taux de recombinaison de charge plus faible. Cela suggère que le dopage au K^+ favorise un meilleur transfert de charge dans les films de Cu_2O .

Les mesures d'impédances électrochimiques et de photocourant ont clairement démontré que les films de p- Cu_2O dopés au K^+ avec une concentration de 10 mM de KNO_3 ont donné de meilleurs résultats. De plus, les résultats des mesures de Mott-Schottky et de photocourant pour les films déposés avec 10 mM de $CuCl_2$ ont montré une conduction de type

n et de meilleures performances, avec une réponse photoélectrique élevée et une résistance de transfert de charge plus faible.

En formant une jonction $p\text{-Cu}_2\text{O} : \text{K}^+ / n\text{-Cu}_2\text{O} : \text{Cl}^-$, une réponse photoélectrique supérieure a été obtenue par rapport à la jonction p-n de Cu_2O non dopée.

L'ensemble des résultats obtenus constitue une contribution intéressante à l'optimisation des homo-jonctions pouvant être utilisées dans la fabrication d'une cellule solaire à haut rendement.

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 la diffraction des rayons X (DRX), l'UV-visible, La spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur le dépôt électrochimique de couches minces d'oxyde cuivreux dopées et étude de leurs propriétés photo-électrochimiques déposés par la technique électrodéposition.

Des couches minces de Cu_2O dopées de type p et de type n ont été soigneusement préparées à partir d'une solution électrolytique contenant du sulfate de cuivre et de l'acide lactique. Différents dopants ont été utilisés pour cette étude tels que : le chlorure pour le dopage des films minces de type n et le potassium (K), le baryum (Ba) et le sodium (Na) pour le dopage du type p. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par photo-courant, spectroscopie d'impédances électrochimiques et Mott-Schottky.

Mots clés : Electrodeposition , semi-conducteur , Cu_2O , dopage

Abstract :

The work presented in this thesis concerns the electrochemical deposition of doped cuprous oxide thin films and the study of their photoelectrochemical properties deposited by the electrodeposition technique.

p-type and n-type doped Cu_2O thin films were carefully prepared from an electrolytic solution containing copper sulfate and lactic acid. Various dopants were used in this study: chloride for doping n-type thin films, and potassium (K), barium (Ba) and sodium (Na) for p-type doping. The resulting deposits were characterized by photo-current, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky.

Keywords: Electrodeposition , semiconductor , Cu_2O , doping