

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس - سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du
Diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Optique et mécanique de Précision
Spécialité : Matériaux pour l'optique et l'optoélectronique.

Par
BOUDERBALA Ibrahim Yaacoub

THÈME

*Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour
des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique*

Soutenue, le : 04/05/2019

Devant le jury composé de :

Président du Jury	AYADI Khaled	Prof.	UFA Sétif1
Directeur de thèse	MENTAR Loubna	MCA	UFA Sétif1
Co-directeur de thèse	BENIAICHE Abdelkrim	Prof.	UFA Sétif1
Examineur	MAKHLOUFI Laid	Prof.	UMA Béjaïa
Examineur	FERRIA Kouider	Prof.	UFA Sétif1

REMERCIEMENTS

La formation doctorale dont j'ai bénéficié pour la préparation de ce travail de thèse s'est déroulée au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) à l'université Ferhat Abbas Sétif - 1. Les travaux et les résultats que j'ai l'honneur de vous présenter dans cette thèse ont été effectués sous la direction de **Mme. Loubna MENTAR**, enseignante à l'institut d'optique et mécanique de précision (IOMP) à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et la codirection de **Mr. Abdelkrim BENIAICHE**, Professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision (IOMP) à l'université Ferhat Abbas Sétif-1.

À titre personnel, je suis particulièrement heureux d'avoir l'occasion d'exprimer mes sincères remerciements à de nombreuses personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Je tiens à remercier en premier lieu **Mr. Amor AZIZI**, Professeur à la Faculté des Sciences à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et le directeur du laboratoire (LCIMN) de m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'aimerais le remercier pour toute aide que ce soit en relation avec mon travail de thèse ou en dehors, de m'avoir encouragé à travers ses conseils exprimés en toute simplicité et générosité, un grand merci pour tout.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **Mme. Loubna MENTAR** qui m'a proposé un sujet permettant de rejoindre le domaine de la recherche scientifique et qui l'a dirigé avec un grand intérêt. Je la remercie vivement pour toute la confiance et la considération qu'elle m'a toujours accordée durant ces années, pour l'attention jamais relâchée qu'elle a portée à mon travail tout en me laissant les marges de liberté nécessaire pour qu'un étudiant devienne un chercheur autonome, pour les moyens techniques qu'elle a mis à ma disposition, ainsi que pour ses conseils durant les nombreuses discussions scientifiques. Je lui adresse tous mes sincères respects pour ses qualités humaines, son professionnalisme et sa connaissance scientifique, sa gentillesse rassurante et sa disponibilité au quotidien. Merci pour le temps que vous avez pu consacré à lire ce manuscrit. Vos remarques et commentaires ainsi que votre soutien ont grandement participé à l'évolution de ce travail.

Je remercie également **Mr. Abdelkrim BENIAICHE** le codirecteur de ce travail. Ses qualités scientifiques et humaines ont rendu cette période très enrichissante. Je tiens aussi à le remercier pour la confiance qu'il m'a donnée, son enthousiasme et tout autre aide précieuse qu'il

a pu m'accorder et donner de près ou de loin malgré ses nombreuses occupations, ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés encore une fois.

Mes sincères remerciements sont adressés à l'ensemble des membres du jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ce travail. Tout d'abord, je remercie **Mr. Khaled AYADI**, Professeur à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'adresse aussi mes remerciements à **Mr. Laid MAKHLOUFI**, Professeur à l'université de Bejaia et à **Mr. Kouider FERRIA**, Professeur à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, pour le temps qu'ils m'ont accordé pour étudier ce travail de thèse. Je suis honoré par votre présence dans ce jury.

Sincères remerciements vont aussi :

- ❖ À **Mr. Mohammed Redha KHELLADI** et à **Mr. Yazid MESSAOUDI** pour les analyses par microscopie à force atomique (AFM).
- ❖ À **Mr. Djamel HAMZA** pour ses précieux conseils concernant le matériel du laboratoire dès les premiers jours de mon arrivée.
- ❖ À **Meriem** pour les analyses spectrophotométriques (UV-Vis-NIR).
- ❖ À **Yacine** pour les analyses par la diffraction des rayons X (DRX) à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1.
- ❖ À **Mr. Aziz DINIA**, Professeur à l'Université de Strasbourg, et **Mr. Guy SCHMERBER**, Ingénieur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) ainsi que toute son équipe pour leur collaboration. En particulier, j'exprime ma reconnaissance et ma considération à **Mr. Guy SCHMERBER**, pour sa contribution précieuse à ce travail et pour m'avoir aidé à caractériser une grande partie des échantillons réalisés dans le cadre de cette thèse.
- ❖ À mon très cher ami **Abdelmadjid HERBADJI** pour l'amitié que nous partageons depuis notre entrée au laboratoire LCIMN et les agréables moments que nous avons partagés. Merci pour l'aide précieuse que tu m'as toujours accordé ainsi que toute ta famille sans exception, et surtout pour les maintes fois où vous m'avez hébergé.
- ❖ À mes très chers collègues et amis thésard du laboratoire, je citerai en premier ma camarade de classe depuis toujours **Meriem ALUOI** et que je connais maintenant depuis presque neuf ans, **Sara BOUZRARA** que je connais depuis mon arrivé au laboratoire et à **Ragheb Khalil BOURICHE** et **Rania KARA**, ainsi que ceux qui ont déjà soutenu leur thèse **Ouided BAKA**

et **Hala LAHMAR** ainsi qu'aux autres membres du laboratoire. Je vous remercie pour tous les échanges et les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eues, et pour les excellents moments que nous avons passés. Je vous souhaite une très bonne continuation dans votre cursus.

- ❖ À mes très chers amis, spécialement **Hichem CHORFI**, **Farouk ABBAS**, et **Abdeldjalil BENSTITI**, je vous remercie pour tous les moments que nous avons passés ensemble à la cité universitaire depuis notre rencontre à l'IOMP. J'espère que notre amitié durera pour toujours.
- ❖ À mes anciennes camarades du lycée, **Aya SALAH AYACHE** et **Rokaya HADDAD**, pour leur grande amitié et leurs encouragements.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à toute ma famille, spécialement mes très chers parents **FARID** et **KHADIDJA**, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'ont permis de réaliser les études que j'ai voulues et par conséquent cette thèse, je vous remercie aussi pour la correction que vous m'avez apportée durant la rédaction de cette thèse. Un immense merci à mes frères **ABDELAZIZ**, **ZAKARIA** et **YAHIA**, mes belles sœurs **DJIHED**, **SAMIA** et **MAROUA**, pour toute aide apportée que ce soit morale ou matérielle ainsi que pour leurs encouragements, et sans oublier bien sûr ma nièce **NIHEL** et mon neveu **ABDELHAI**.

À vous tous, je vous présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	I
--------------------------------	----------

LISTE DES TABLEAUX	V
---------------------------------	----------

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : CELLULES SOLAIRES ET OXYDE DE CUIVRE

I.1 Généralités sur les cellules solaires	5
I.2 Généralités sur l'oxyde de cuivre (Cu ₂ O)	8
I.3 Propriétés de l'oxyde de cuivre	9
I.3.1 Propriétés structurales	9
I.3.2 Structure de bande électronique et masses effectives	10
I.3.3 Défauts d'origine dans le cristal de Cu ₂ O	12
I.3.4 Propriétés optiques et photo-activité	14
I.3.5 Propriétés électriques et type de conduction	14
I.3.6 Dopage des couches minces de Cu ₂ O	15
I.4 Nucléation et croissance des couches minces de Cu ₂ O	17

CHAPITRE II : METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 Méthode expérimentale	19
II.1.1 Dispositif expérimental utilisé	19
II.1.2 Préparation des substrats	20
II.1.3 Préparation des solutions	21
II.1.3.1 Choix des précurseurs	21
II.1.3.2 Conditions de préparation	22
II.1.4 Techniques d'élaboration électrochimique des dépôts	24
II.1.4.1 Voltamétrie cyclique (VC)	24
II.1.4.2 Chronoampérométrie (CA)	24
II.1.4.3 Chronocoulométrie (CC)	25
II.2 Techniques de caractérisations	25
II.2.1 Caractérisations électrochimiques	25
II.2.1.1 Les mesures de Mott-Schottky (M-S)	25

II.2.1.2	Mesures de photo-courant (PC).....	26
II.2.2	Caractérisations structurales	28
II.2.2.1	Spectrométrie à fluorescence des rayons X (SFRX)	28
II.2.2.2	Diffraction des rayons X (DRX)	29
II.2.2.3	Spectroscopie Raman	31
II.2.3	Caractérisations morphologiques	32
II.2.3.1	Microscope à force atomique (AFM)	32
II.2.3.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	33
II.2.4	Caractérisations optiques	34
II.2.4.1	Spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	34
II.2.4.2	Photoluminescence (PL).....	36
II.2.5	Caractérisations électriques	37
II.2.5.1	Caractéristique densité de courant-tension (I-V)	37
II.3	Conclusion.....	38

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO-JONCTIONS DE p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO

III.1	Elaboration et caracté...risation des couches minces de n-Cu ₂ O obtenues par dopage en chlorure (Cl)	39
III.1.1	Elaboration des couches minces de n _{Cl} -Cu ₂ O.....	39
III.1.2	Caractérisations des couches minces de n _{Cl} -Cu ₂ O.....	43
III.1.2.1	Caractérisations électrochimiques	43
III.1.2.2	Caractérisations structurales	46
III.1.2.3	Caractérisations morphologiques	49
III.1.2.4	Caractérisations optiques (UV-Vis-NIR).....	53
III.2	Elaboration et caractérisation des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{Cl} -Cu ₂ O/FTO	59
III.2.1	Elaboration des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{Cl} -Cu ₂ O/FTO.....	59
III.2.2	Caractérisation des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{Cl} -Cu ₂ O/FTO	60
III.2.2.1	Caractérisations structurales	60
III.2.2.2	Caractérisations morphologiques	65
III.2.2.3	Caractérisations optiques	69
III.2.2.4	Caractérisations électriques.....	70
III.3	Conclusion.....	74

CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO- JONCTIONS DE p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO

IV.1	Elaboration et caractérisation des couches minces de Cu ₂ O de type-n obtenues par effet du pH	76
IV.1.1	Elaboration des couches minces de n _{pH} -Cu ₂ O	77
IV.1.2	Caractérisation des couches minces de n _{pH} -Cu ₂ O.....	79
IV.1.2.1	Caractérisations électrochimiques	79
IV.1.2.2	Caractérisations structurales	81
IV.1.2.3	Caractérisations morphologiques	84
IV.1.2.4	Caractérisations optiques	87
IV.2	Elaboration et caractérisation des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO	91
IV.2.1	Elaboration des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO.....	91
IV.2.2	Caractérisation des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO	92
IV.2.2.1	Caractérisations structurales	92
IV.2.2.2	Caractérisations morphologiques	94
IV.2.2.3	Caractérisations optiques	97
IV.2.2.4	Caractérisations électriques.....	98
IV.3	Conclusion	102

CHAPITRE V : AMELIORATION DES PERFORMANCES DES HOMO- JONCTIONS À BASE DE Cu₂O

V.1	Elaboration des homo-jonctions de p-Cu ₂ O/n _{Cl} -Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO	104
V.2	Caractérisations des homo-jonctions p-Cu ₂ O/n _{Cl} -Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO	105
V.2.1	Caractérisations structurales	105
V.2.2	Caractérisations morphologiques	108
V.2.3	Caractérisations optiques	111
V.2.4	Caractérisations électriques	112
V.3	Conclusion	117

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES119

Références bibliographiques121

Productions scientifiques.....131

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Position des niveaux de Fermi (E_F) et distribution des porteurs majoritaires des deux semi-conducteurs p (gauche) et n (droite).....	5
Figure I.2 : a) Diffusion des trous et des électrons lors du contact des deux semi-conducteurs. b) Formation de la zone de charge d'espace.....	6
Figure I.3 : Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi. ..	6
Figure I.4 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).	10
Figure I.5 : Schémas de la structure de bande de Cu_2O	11
Figure I.6 : Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu_2O : a) V_{Cu} , b) V_O , c) Cu_O , d) O_{Cu} , e) $Cu_{i(tet)}$, f) $O_{i(tet)}$, g) $Cu_{i(oct)}$, h) $O_{i(oct)}$. i) Présente la stœchiométrie de 48 atome de Cu_2O [43].	13
Figure I.7 : Modèle de dopage de Cu_2O par les ions Cl^- : a) Utilisé comme accepteur en libérant un trou. b) Utilisé comme donneur en libérant un électron par substitution	16
Figure I.8 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie électrochimique.	18
Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.....	19
Figure II.2 : Schémas de la cellule électrochimique à trois électrodes.....	20
Figure II.3 : Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.....	21
Figure II.4 : Allure typique d'un voltamogramme cyclique lors de la formation de Cu_2O	24
Figure II.5 : Courbe chronoampérométrique typique de Cu_2O	25
Figure II.6 : Courbes de Mott-Schottky des couches minces p- Cu_2O et n- Cu_2O obtenus par électrodéposition.	26
Figure II.7 : Principe du système de mesure de photo-courant.	27
Figure II.8 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.	28
Figure II.9 : Principe de l'excitation d'un rayonnement de fluorescence ($Z_{Cu} = 29$).	29
Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).	30
Figure II.11 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome.	31
Figure II.12 : Image photographique et principe d'un microscope à force atomique (AFM). 32	
Figure II.13 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).	33
Figure II.14 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.....	34

Figure II.15 : Méthode des enveloppes pour la détermination de l'épaisseur des couches minces.	35
Figure II.16 : Schéma du principe de photoluminescence.	37
Figure II.17 : Courbe de $I = f(V)$ pour une cellule solaire sous illumination.	37
Figure III.1 : Voltamogrammes cycliques du substrat : a) En présence de l'agent complexant, b) En présence des ions Cu^{2+} , c) En présence des ions Cl^- . d) Courbes chronoampérométrique (courant-temps) à différentes concentrations de CuCl_2 lors de l'électrodéposition de Cu_2O à $E = -0,35 \text{ V/ECS}$	40
Figure III.2 : a) et b) Courbes de Mott-Schottky. c) Caractéristique densité du courant-tension (I-V) des couches minces de Cu_2O non dopée et dopées en Cl.	44
Figure III.3 : Mesures de photo-courant des couches minces de Cu_2O non dopée et dopées en Cl déposées par voie électrochimique.	45
Figure III.4 : Rapport atomique Cu/O et taux des ions Cl^- incorporés dans le réseau cristallin de Cu_2O	46
Figure III.5 : a) Diffractogrammes DRX des couches minces de Cu_2O élaborées à différentes concentrations en Cl^- . b) Courbes non dimensionnelles du pic (111) de Cu_2O	48
Figure III.6 : Images AFM en 2D et 3D des différents dépôts de Cu_2O obtenus à différentes concentrations en Cl.	50
Figure III.7 : La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces.	51
Figure III.8 : Images MEB des couches minces de Cu_2O déposées à différentes concentrations en Cl^- sur FTO à $E = -0,35 \text{ V/ECS}$	52
Figure III.9 : a) Transmittance et b) absorbance des couches minces de Cu_2O déposées à différentes concentrations en Cl^- sur FTO à $E = -0,35 \text{ V/ECS}$. c) Image photographique des dépôts de Cu_2O	53
Figure III.10 : Tracé de $(l/2)$ en fonction de (n/λ) pour la couche de Cu_2O non dopée.	55
Figure III.11 : Tracés de T_{auc} des couches minces de Cu_2O non dopée et dopées en Cl déposées sur FTO par voie électrochimique.	56
Figure III.12 : a) et b) Diagramme énergétique avant et après contact de p- Cu_2O et n- Cu_2O , respectivement. c) Caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonctions p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}$	58
Figure III.13 : Diffractogrammes des couches minces : a) p- Cu_2O d'épaisseur 600 nm et b) n $_{\text{Cl}}$ - Cu_2O à différentes épaisseurs de 250 à 400 nm.	60
Figure III.14 : a) Diffractogrammes des différentes homo-jonctions. b) Diffractogrammes obtenus sous une incidence rasante des différentes homo-jonctions.	62

Figure III.15 : Spectre Raman des homo-jonctions déposées par voie électrochimique avec différentes épaisseurs de la couche n_{Cl} -Cu ₂ O.	64
Figure III.16 : a) Images MEB et b) image AFM de la surface de la couche p-Cu ₂ O/FTO...66	66
Figure III.17 : Image MEB de la couche de p-Cu ₂ O déposée sur les différentes couches de n_{Cl} -Cu ₂ O.	67
Figure III.18 : Images AFM en 2D et 3D de la couche de p-Cu ₂ O déposée sur une couche de n_{Cl} -Cu ₂ O à différentes épaisseurs.	68
Figure III.19 : a) Transmittance et absorbance des couches minces de n_{Cl} -Cu ₂ O à différentes épaisseurs. b) Tracé de T_{auc} des couches minces de n_{Cl} -Cu ₂ O à différentes épaisseurs.	69
Figure III.20 : Tracé de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E) des différentes couches minces utilisées pour la fabrication des homo-jonctions.	70
Figure III.21 : Caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonction p-n à base de Cu ₂ O fabriquées par voie électrochimique.....	72
Figure III.22 : Alignement des bandes énergétiques et décalage entre bandes de valence (ΔE_V) et bandes de conduction (ΔE_C) des différentes homo-jonctions.	74
Figure IV.1 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat en absence des ions Cu ²⁺ . b) Voltamogrammes cycliques du substrat en présence des ions Cu ²⁺ à différentes valeurs du pH. c) Formation du précipité Cu(OH) ₂ à un pH>8. d) Profil chronocoulométrique lors de la déposition des couches minces de Cu ₂ O à différentes valeurs du pH.....	78
Figure IV.2 : a) Analyses de Mott-Schottky et b) mesures de photo-courant des différentes couches minces de Cu ₂ O déposées électro-chimiquement à différentes valeurs du pH.	80
Figure IV.3 : Diffractogrammes des couches minces de Cu ₂ O déposées à différentes valeurs du pH.	82
Figure IV.4 : Tracé du rapport de l'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ en fonction du pH.	83
Figure IV.5 : Images AFM de n_{pH} -Cu ₂ O : a) pH = 6, b) pH = 6,5, c) pH = 7 et d) pH = 7,5.85	85
Figure IV.6 : Images MEB de n_{pH} -Cu ₂ O : a) pH = 6, b) pH = 6,5, c) pH = 7 et d) pH = 7,5.86	86
Figure IV.7 : Spectres de photoluminescence des couches minces de n_{pH} -Cu ₂ O déposées sur ITO excitées avec un laser Nd-YAG (355 nm).....	87
Figure IV.8 : Spectre de transmittance des couches minces de n_{pH} -Cu ₂ O.	89
Figure IV.9 : Tracé de T_{auc} des différentes couches minces de n_{pH} -Cu ₂ O.....	90
Figure IV.10 : a) Diffractogrammes des couches de n_{pH} -Cu ₂ O. b) Diffractogrammes des homo-jonctions de Cu ₂ O. c) Diffractogrammes pour une incidente rasante (0,5°) des homo-jonctions de Cu ₂ O. d) Tracé du rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$	93

Figure IV.11 : Images MEB des homo-jonctions déposées à différentes épaisseurs de la couche n_{pH} - Cu_2O , a) 300, b) 350, (c) 400 et d) 450 nm.	95
Figure IV.12 : Images AFM en 2D et 3D des différentes homo-jonctions déposées à différentes épaisseurs de n_{pH} - Cu_2O , a) 300, b) 350, c) 400 et d) 450 nm.	96
Figure IV.13 : a) Transmittance des couches de n_{pH} - Cu_2O mesurée par rapport au substrat ITO. b) Transmittance des couches de p- Cu_2O mesurée par rapport à la couche n_{pH} - Cu_2O /ITO. c) Tracés de Tauc des couches de n_{pH} Cu_2O et d) des couches de p- Cu_2O	97
Figure IV.14 : Tracés de Mott-Schottky des couches minces de n_{pH} - Cu_2O déposées avec différentes épaisseurs sur ITO.....	99
Figure IV.15 : Courbes I-V des couches minces de n_{pH} - Cu_2O /ITO. La figure insérée représente le schéma de la structure n_{pH} - Cu_2O /ITO.....	100
Figure IV.16 : a) Représentation schématique de l'homo-jonction Cu_2O utilisée dans cette étude, et b) Courbes I-V des homo-jonctions de Cu_2O sous un éclairage de AM 1,5G (100 mW/cm^2).	101
Figure IV.17 : Alignement des bandes énergétiques et décalage entre les bandes de valence (ΔE_V) et bandes de conduction (ΔE_C) des différentes homo-jonctions.	102
Figure V.1 : Schéma de la nouvelle structure des homo-jonctions.	105
Figure V.2 : Diffractogrammes des homo-jonctions : a) PN9 et PN10, b) PN11 et PN12...	105
Figure V.3 : Spectre Raman des différentes homo-jonctions de Cu_2O	106
Figure V.4 : Images MEB des homo-jonctions a) PN9, b) PN10, c) PN11 et d) PN12.	109
Figure V.5 : Images AFM des homo-jonctions a) PN9, b) PN10, c) PN11 et d) PN12.	110
Figure V.6 : a) Absorbance et transmittance des homo-jonctions de Cu_2O . b) Image photographique des homo-jonctions de Cu_2O	112
Figure V.7 : Tracés de Mott-Schottky des différentes homo-jonctions de Cu_2O	113
Figure V.8 : a) Représentation schématique des homo-jonctions de Cu_2O . b) Courbes I-V des homo-jonctions de Cu_2O sous un éclairage de AM 1,5G (100 mW/cm^2).	114
Figure V.9 : a) Diagramme énergétique de la génération et du transfert des électrons et des trous pour le n- Cu_2O sous illumination. b) Diagramme énergétique et processus de transfert de charge pour l'homo-jonction à base de Cu_2O	116
Figure V.10 : a) Diffractogramme de l'homo-jonction PN13 et b) caractéristique densité de courant-tension (I-V) sous éclairage de l'homo-jonction PN13.	117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Rendement des hétérojonctions et homo-jonctions à base de Cu_2O élaborées par voie électrochimique.....	9
Tableau I-2 : Les principales caractéristiques cristallographiques du Cu_2O	10
Tableau I-3 : Masse effective des porteurs libres dans le Cu_2O	11
Tableau I-4 : Quelques paramètres physique de Cu_2O	12
Tableau II-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O	22
Tableau II-2 : Les conditions utilisées pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O	23
Tableau III-1 : Valeurs du coefficient de diffusion des ions Cu^{2+} , de la quantité de charge et des épaisseurs des couches minces de Cu_2O calculées électro-chimiquement.....	42
Tableau III-2 : Quelques paramètres électroniques calculés à partir des courbes de M-S et de la caractéristique densité de courant-tension (I-V).....	44
Tableau III-3 : Quelques paramètres structuraux des couches minces de Cu_2O calculés à partir des diffractogrammes.	49
Tableau III-4 : Epaisseurs des couches de Cu_2O calculées par différentes méthodes.....	55
Tableau III-5 : Valeurs de l'énergie de gap (E_g) et de l'indice de réfraction (n) des couches minces de Cu_2O calculées par différentes méthodes.	57
Tableau III-6 : Quelques paramètres électriques des couches minces de n- Cu_2O déposées avec une épaisseur de 300 nm.	57
Tableau III-7 : Coefficient de texturation des plans de diffraction et taille moyenne des cristallites suivant le plan (111).	63
Tableau III-8 : Quelques paramètres électriques des différentes couches minces.	71
Tableau IV-1 : Valeurs des épaisseurs des couches minces de Cu_2O calculées à partir de la relation de Faraday et mesurées par le profilomètre mécanique.	79
Tableau IV-2 : Densité de porteurs de charge ($N_{D/A}$) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des couches minces de Cu_2O déposées à différents pH.....	80
Tableau IV-3 : Quelques paramètres structuraux des couches minces n- Cu_2O présentant une phase pure.	83
Tableau IV-4 : Valeurs des énergies de gap des couches de $n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}$ mesurées par rapport au substrat et des couches minces de p- Cu_2O mesurées par rapport à $n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$	98
Tableau IV-5 : Valeurs de la densité des de porteurs de charge et du potentiel de la bande plate des couches minces de $n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}$ déposées à différentes épaisseurs.	99

Tableau V-1 : Modes vibrationnels des bandes du spectre Raman des homo-jonctions.	107
Tableau V-2 : Propriétés photovoltaïques de l'homo-jonctions PN12.	115

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'abaissement des ressources fossiles et la croissance de la demande énergétique mondiale exige une transition énergétique inévitable vers des sources d'énergies renouvelables. De ce fait, l'énergie renouvelable la plus puissante est l'énergie solaire en raison de sa source inépuisable, propre, gratuite et de sa disponibilité sur la planète. En effet, l'énergie solaire possède plusieurs avantages que ce soit économique ou environnemental, ce qui lui vaut d'être une solution alternative et sûre aux contraintes énergétiques. Afin de récupérer l'énergie solaire, il faut avoir un dispositif à base de matériaux semi-conducteurs appelé cellule solaire photovoltaïque pouvant convertir l'énergie solaire en électricité. La nécessité d'une production d'énergie durable a encouragé la recherche sur une variété de matériaux et de structures photovoltaïques, en mettant davantage l'accent sur l'équilibre entre les performances et le coût. La stabilité de nombreux oxydes semi-conducteurs par rapport à d'autres technologies de cellules solaires peu coûteuses, telles que les cellules organiques [1] et les cellules sensibilisées par les colorants [2], a constitué une alternative intéressante, malgré que les cellules solaires inorganiques à faible coût et non toxiques ont reçu relativement peu d'attention.

Vers la fin des années 90, le groupe Hosono (Tokyo Institute of Technology) a fabriqué une hétérojonction à base de matériaux inorganiques, précisément à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs [3–4]. Ces matériaux révèlent un nouveau domaine de recherche dans le domaine des matériaux innovants. En raison de l'intérêt pour le développement de nouveaux matériaux pour les cellules solaires, il est important de rechercher de nouvelles technologies en utilisant les oxydes métalliques conducteurs ayant de bonnes performances. Dans ce cadre, l'oxyde de cuivre (Cu_2O) qui est le premier oxyde métallique semi-conducteur de type-p découvert en 1917 par Kennard et al., [5] a été choisi par la communauté scientifique en tant que matériau à faible coût pour les utilisations dans les cellules solaires et les diodes de redressement. Récemment, 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 et un coût d'extraction inférieur à celui du silicium cristallin [6].

Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches minces de Cu_2O et de réduire leur coût de préparation, plusieurs procédés de fabrication ont été utilisés avec la possibilité de déposer ces couches sur différentes formes de substrats. En effet, les techniques les plus représentées sont les techniques physiques à savoir : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical

Vapor Deposition). Ces techniques permettent d'atteindre de meilleurs rendements pour certaines applications industrielles, cependant, elles nécessitent des équipements sophistiqués et très coûteux pour leur mise en œuvre. Donc, le remplacement de ces techniques par des méthodes de dépôt moins onéreuses et simples permet de diminuer le coût d'investissement lorsque la production à grande échelle est nécessaire. Parmi les techniques les plus prometteuses, la déposition électrochimique ou l'électrodéposition, elle est couramment utilisée grâce à la facilité de sa manipulation et à la possibilité de faire varier les propriétés des structures en jouant sur les différents paramètres de déposition tels que les précurseurs, les concentrations, les additifs, le substrat, la température, le pH, le potentiel de déposition, etc. L'électrodéposition est bien adaptée à l'élaboration du Cu_2O qui présente la spécificité de croître facilement sous forme de couches minces. Cette technique présente également l'avantage de réaliser un dépôt sur des surfaces larges et de différentes formes avec une bonne homogénéité.

Le Cu_2O est naturellement un semi-conducteur de type-p en raison des lacunes du cuivre (V_{Cu}) créés durant le processus de déposition dans le réseau cristallin. Ayant une bande interdite directe de 1,9–2,2 eV [7], il présente des caractéristiques uniques telles que la non-toxicité, l'abondance sur terre, une longueur de diffusion des porteurs minoritaires assez élevée, un coefficient d'absorption élevé dans le visible et une efficacité de conversion photovoltaïque théorique d'environ 20 % selon les critères de Shockley–Queisser (SQC) [8]. Jusqu'à ce jour, le meilleur rendement pour une homo-jonction p- Cu_2O /n- Cu_2O fabriquée par voie électrochimique a atteint les 2,05 % [9]. La faible efficacité est attribuée à la mauvaise conductivité de Cu_2O [10] ainsi qu'à la courte longueur de diffusion des porteurs minoritaires [11]. Ceci rend difficile le transfert d'électrons et de trous photo-induits aux électrodes, ce qui conduit à une recombinaison massive. Dès 1986, les couches minces de n- Cu_2O ont été synthétisées par Siripala et al., [12]. L'élaboration de n- Cu_2O a donné un nouvel élan à l'étude des homo-jonctions à base de Cu_2O . D'énormes efforts ont été déployés pour modifier le Cu_2O afin d'améliorer ses propriétés électroniques et optiques. Le dopage et le pH de l'électrolyte sont les paramètres clés pour obtenir un Cu_2O de conductivité n.

Récemment, des études théoriques ont démontré que les éléments du groupe IV et plus particulièrement le fluor (F), le chlorure (Cl) et le brome (Br) sont les meilleurs dopant de Cu_2O pouvant se substituer aux atomes d'oxygène pour obtenir un n- Cu_2O [13]. A notre connaissance, il existe peu d'études sur le Cu_2O dopé en fluor. En fait, la plupart des composés en fluore sont coûteux et difficiles à obtenir. En outre, le choix du dopant s'est donc tourné vers le chlorure qui est très abondant et peu coûteux et dont le rayon atomique est comparable à celui

de l'oxygène, ce qui peut entraîner une faible distorsion du réseau par les atomes de Cl se substituant aux atomes d'oxygène. Ainsi, le dopage en Cl peut améliorer les propriétés de Cu_2O et donc augmenter les performances photovoltaïques.

Afin d'obtenir un n- Cu_2O sans avoir recourt au dopage, il suffit de contrôler le pH du bain de déposition et de choisir l'agent complexant adéquat permettant de créer des lacunes d'oxygènes (V_O) qui seront responsables de la conductivité de n- Cu_2O . Plusieurs études ont été réalisées par différents groupes de recherche concernant l'obtention de n- Cu_2O à partir d'un électrolyte acide :

- Siripala et al., [12] et Wang et al., [14] ont montré que les couches minces de Cu_2O électrodéposées dans des solutions aqueuses légèrement acides présentent une conductivité de type-n, tandis que celles déposées dans des solutions à $\text{pH} > 8$ se comportent comme des semi-conducteurs de type-p.
- McShane et al., [15] ont déposé des couches minces de n- Cu_2O à partir d'une solution d'acétate à $\text{pH} = 4,9$ et étudient l'effet de la croissance des cristaux de n- Cu_2O sur le photocourant des couches minces.
- Zhao et al., [16] ont étudié les effets du temps de déposition, du potentiel et de la température de l'électrolyte sur la morphologie des couches minces de n- Cu_2O à partir d'un bain acétate dont le pH est de 6.
- Tsui et al., [17] ont déposé des couches minces de n- Cu_2O sur des nanotubes de TiO_2 à partir d'une solution d'acétate à $\text{pH} = 5,1$ pour la fabrication de cellules solaires photo-électrochimiques.

Cependant, dans les procédés actuels, le n- Cu_2O ne peut être élaboré que par électrodéposition en utilisant des électrolytes acides ou le dopage en chlorure. Il est donc important de fabriquer le n- Cu_2O pour obtenir des homo-jonctions ayant de bonnes performances comparables aux structures p- Cu_2O . Ceci montre clairement l'intérêt de la recherche sur le p- Cu_2O et le n- Cu_2O .

À ce titre, le Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) possède depuis quelques années une activité liée aux oxydes métalliques pour la fabrication des homo-jonctions et des hétérojonctions. Cela a commencé dans le cadre de plusieurs thèses pour l'obtention des couches minces de ZnO [18] et de Cu_2O [19] par voie électrochimique. Par la suite, dans le cadre d'une thèse concernant la fabrication des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ [20].

Et enfin, dans le cadre de la présente thèse pour la fabrication des homo-jonctions à base de Cu_2O . Actuellement, cette activité va se poursuivre dans le cadre d'autres thèses qui sont en cours de réalisation.

L'enjeu principal de la thèse est la fabrication des homo-jonctions à base de Cu_2O par voie électrochimique avec des conditions de déposition différentes, et d'éviter la formation d'autres phases telles que le cuivre métallique ou le CuO . Pour cela, nous avons en premier lieu concentré notre recherche sur l'obtention des couches minces de n- Cu_2O stables par l'étude de l'effet de dopage en utilisant un bain citrate [21–22], et par l'étude de l'effet du pH en utilisant un bain lactate. Il est à noter que les conditions d'élaboration de ces couches sont différentes. Nous tenons à signaler que les conditions d'élaboration de la couche mince p- Cu_2O sont issues d'un autre travail de thèse de doctorat en cours de réalisation par un autre doctorant dans le laboratoire. Ces conditions ont été déterminées par l'étude de plusieurs effets tels que : l'agent complexant, la concentration et nature des précurseurs, pH, potentiel, température. En deuxième lieu, nous avons choisi à partir de ces études les couches minces donnant de bonne performance pour l'élaboration et la caractérisation de différentes homo-jonctions à base de Cu_2O .

Ce manuscrit est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, le contexte de la thèse est exposé. Une explication générale du fonctionnement des cellules solaires, et un état de l'art sur l'oxyde de cuivre est présenté.
- Dans le second chapitre, la méthode de déposition que nous avons utilisée pour l'élaboration de Cu_2O , et les diverses techniques de caractérisation utilisées sont passées en revues.
- Dans le troisième chapitre, en premier lieu, l'étude de l'effet de dopage de Cu_2O en chlorure a été montrée. En deuxième lieu, la fabrication et la caractérisation des homo-jonctions de p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ ont été exposées.
- Le quatrième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de l'effet de pH afin d'élaborer le Cu_2O de type-n qui sera utilisé ensuite pour la fabrication des homo-jonctions ayant la structure p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$.
- Dans le dernier chapitre, la fabrication des homo-jonctions p-n est basée sur les résultats des chapitres précédents pour améliorer le rendement de conversion photovoltaïque.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats et nous proposons quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

CHAPITRE I

CELLULES SOLAIRES ET L'OXYDE DE CUIVRE

CHAPITRE I : CELLULES SOLAIRES ET OXYDE DE CUIVRE

La première partie de ce chapitre est consacré à l'explication du fonctionnement des cellules solaires. Ensuite, une brève revue bibliographique sur l'oxyde de cuivre, son histoire, ses propriétés ainsi que son type de conduction seront abordés. Enfin, ce chapitre se termine par des notions de croissance des couches minces de Cu_2O élaborées par voie électrochimique.

I.1 Généralités sur les cellules solaires

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Les facteurs clés de cet effet sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le coefficient d'absorption du matériau et le circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire aux exigences de conversion de l'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion efficace de l'énergie, des matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels.

Considérons deux semi-conducteurs (SCs) comme montré sur la figure I.1 :

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

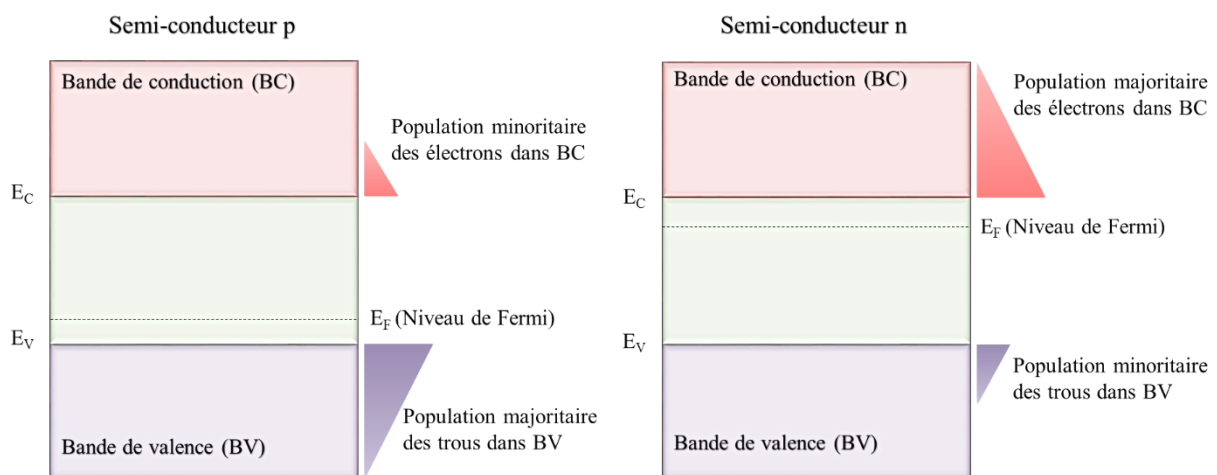


Figure I.1 : Position des niveaux de Fermi (E_F) et distribution des porteurs majoritaires des deux semi-conducteurs p (gauche) et n (droite).

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

- 1- Phénomène transitoire de durée très brève (Figure I.2a) : Les trous de la région p proches de l'interface diffusent vers la région n et inversement, les électrons de la région n proches de l'interface vont se diffuser vers la région p.
- 2- Phénomène permanent (Figure I.2b) : Les trous qui ont envahi la région n ont laissé derrière eux des ions fixes chargés négativement, alors que les électrons qui ont envahi la région p ont laissé derrière eux des ions fixes chargés positivement.

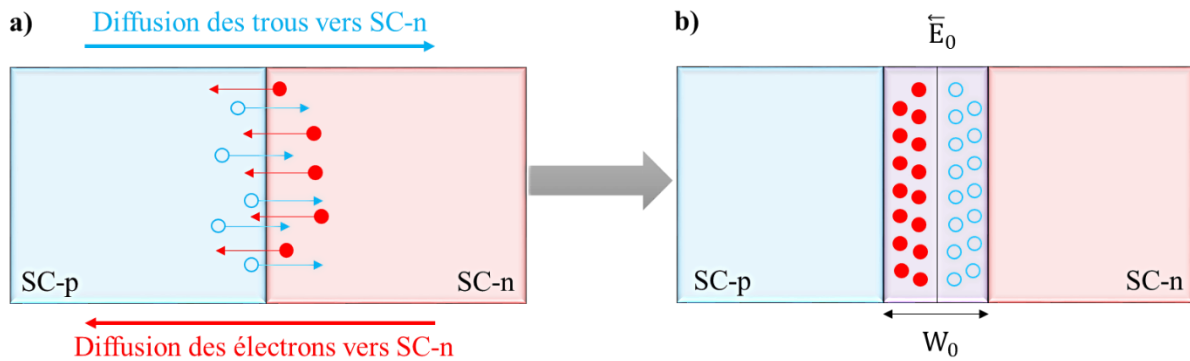


Figure I.2 : a) Diffusion des trous et des électrons lors du contact des deux semi-conducteurs.
 b) Formation de la zone de charge d'espace.

Ces ions fixes forment de part et d'autre part de la jonction une zone de charge d'espace de faible épaisseur (W_0) caractérisée par une barrière de potentiel (V_ϕ) qui provoque l'apparition d'un champ électrique interne (E_0), avec un alignement des niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs (Figure I.3).

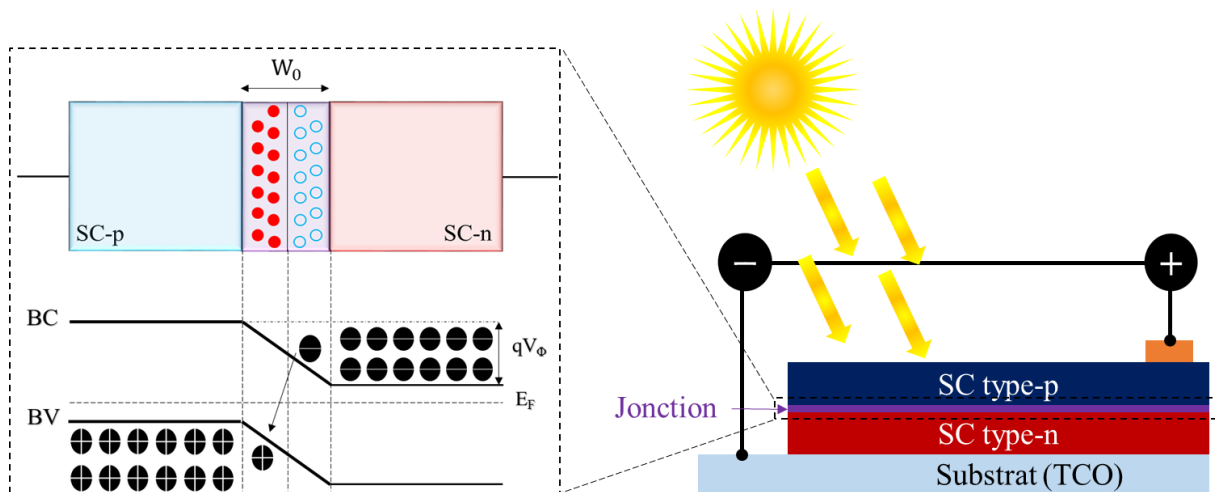


Figure I.3 : Jonction p-n entre deux semi-conducteurs et alignement des niveaux de Fermi.

Lorsqu'il y aura une interaction lumière/jonction p-n, les photons incidents avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite exciteront les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction laissant des trous derrière eux, créant ainsi des paires électron-trou dont la durée de vie est limitée. Si les photons incidents ont une énergie inférieure à celle de la bande interdite, l'énergie sera perdue sous forme de chaleur ou bien elle sera transmise si le semi-conducteur est transparent, et aucun courant ne peut être généré.

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

Il existe une variété de types de cellules solaires en cours de développement. Malgré la complexité du processus de fabrication et le coût élevé, la majorité des cellules solaires fabriquées aujourd'hui sont à base de silicium (monocristallines, cristallines et amorphes) et qui dominent toujours le marché du photovoltaïque [23]. Le silicium est un matériau abondant, mais sa purification est très coûteuse, et l'exigence potentielle pour des cellules solaires optimales dépasse le processus de fabrication disponible pour les réseaux cristallins en silicium pur de haute qualité. Par conséquent, pour avoir des cellules solaires plus rentables, le silicium devrait être remplacé par d'autres matériaux performants moins coûteux.

Au fil des années, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la fabrication des cellules solaires en couche mince à base d'oxyde métallique avec des procédés de déposition simples et peu coûteux. Ce qui a donné un grand intérêt pour les dispositifs photovoltaïques composés de matériaux à faible coût, non toxiques, abondant et ayant une bonne absorbance de l'énergie solaire. Le choix de matériaux ayant de meilleures propriétés est un paramètre primordial pour améliorer les performances de ces structures, et parmi eux, les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que le ZnO, Cu₂O, TiO₂ etc.

Le Cu_2O a été considéré comme un candidat potentiellement intéressant à cet égard, en plus de ces qualités citées ci-dessus, il présente des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles.

I.2 Généralités sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O)

L'oxyde de cuivre (Cu_2O , oxyde cuivreux) est le premier matériau connu depuis 1917 ayant un comportement semi-conducteur de type-p grâce aux travaux de Kennard et al., [5]. Historiquement, la cellule solaire à base de Cu_2O a été fabriquée à la fin des années vingt [24]. Cependant, à ce moment, et jusqu'à l'exploration de l'espace, la production d'énergie solaire par l'effet photovoltaïque n'était qu'une curiosité. Par la suite, en 1926, le Cu_2O a été utilisé par Grondahl [25] pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu.

Cependant, l'intérêt pour le Cu_2O a été relancé au milieu des années soixante-dix par la communauté scientifique photovoltaïque en tant que matériau semi-conducteur à faible coût pour les applications aux cellules solaires [26]. Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux cellules solaires à base de Cu_2O . Les différentes recherches effectuées au cours de ces années ont aidé à révéler certains mystères entourant ce matériau.

L'un des aspects intéressants de Cu_2O est la facilité du processus de son élaboration. De plus, il est très abondant sur terre et non toxique. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [27]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût.

Pour la première fois en 1986, Siripala et al., [12] ont montré que le Cu_2O peut avoir une conduction de type-n par déposition électrochimique, mais ce comportement n'est pas complètement compris. Depuis ce jour, les chercheurs se sont intéressés de plus en plus à la conversion photovoltaïque à base de Cu_2O . Après plusieurs travaux et recherches, c'est en 2007 que Izaki et al., [28] ont réussi à fabriquer la première hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ par électrodéposition, avec un rendement de conversion de 1,28 %. Par la suite en 2009, Han et al., [29] ont réussi à obtenir un Cu_2O de type-n par dopage en chlorure, et dans la même année, Han et al., [30] ont fabriqué la première homo-jonction p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ par électrodéposition ayant un rendement très faible et qui est égal à 0,102 %. Le tableau I.1 résume les performances de l'oxyde de cuivre dans les cellules solaires déposées par voie électrochimique.

Tableau I-1 : Rendement des hétérojonctions et homo-jonctions à base de Cu₂O élaborées par voie électrochimique.

Type de la cellule	Rendement (%)	Références bibliographiques
<u>Hétérojonctions</u>		
Cu ₂ O/ZnO/SnO ₂	1,28	Izaki et al., 2007-[28]
Cu ₂ O/ZnO nanofil/ITO	0,47	Musselman et al., 2010-[31]
Cu ₂ O/ZnO nanotube/ITO	0,88	Cui et al., 2010-[32]
Cu ₂ O/ZnO/FTO	1,43	Fujimoto et al., 2013-[33]
Cu ₂ O/ZnO nanorods/AZO	1,52	Chen et al., 2015-[34]
<u>Homo-jonctions</u>		
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O/ITO	0,102	Han et al., 2009-[30]
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O/FTO	0,104	Wei et al., 2012-[10]
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O/ITO	1,06	McShane et al., 2012-[35]
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O/ITO	0,42	Hsu et al., 2015-[36]
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O:Zn/ITO	0,42	Zhu et al., 2015-[37]
p-Cu ₂ O/n-Cu ₂ O/Ti	0,89	Wijesundera et al., 2016-[38]
n-Cu ₂ O:Cl/p-Cu ₂ O:Na/Pt	2,05	Elfadill et al., 2016-[9]

I.3 Propriétés de l'oxyde de cuivre

I.3.1 Propriétés structurales

Le Cu₂O se cristallise suivant une structure appelée cuprite dans un réseau cubique de Bravais avec la symétrie du 224^{ème} groupe d'espace (O_h⁴, Pn $\bar{3}$ m). À l'intérieur de sa maille élémentaire, les ions d'oxygène sont situés sur un sous-réseau cubique centré (cc), tandis que les ions du cuivre se trouvent sur un sous-réseau cubique à face centré (cfc). Les ions du cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre centré sur les sites d'oxygène, et coordonnés deux fois avec les ions d'oxygène, alors que ces derniers sont quadruplés avec ceux du cuivre. En choisissant l'origine du système de coordonnées sur un atome d'oxygène, les ions de cuivre sont dans les positions (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4) et (3/4, 3/4, 1/4), en unité de paramètre de maille a (Figure I.4). Cette structure est centro-symétrique. Le tableau I.2 résume quelques paramètres cristallographiques propre à l'oxyde de cuivre.

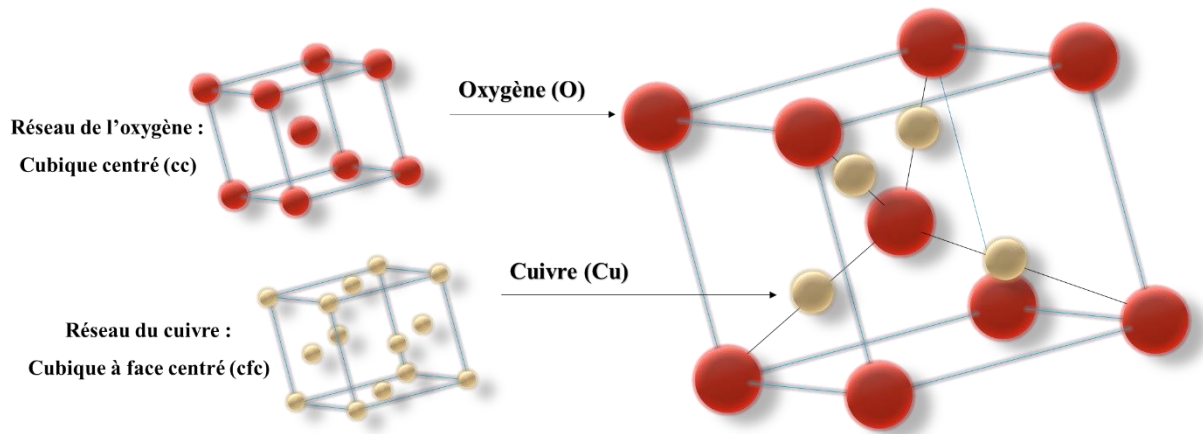


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu₂O).

Tableau I-2 : Les principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O.

Formule	Cu ₂ O
Apparence	Solide rouge-brun
Structure	Cubique
Groupe spatiale	Pn $\bar{3}$ m
Paramètre de maille	$a = b = c = 4,269 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille (\AA^3)	77,83
Longueur de la liaison Cu-O (\AA)	1,849
Séparation O-O (\AA)	3,68
Séparation Cu-Cu (\AA)	3,012
Distance interatomique d_{hkl} (\AA)	2,465

I.3.2 Structure de bande électronique et masses effectives

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur à gap direct, comme le montre la figure I.5, avec les extremas respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin (Γ point) qui est la transition bande-à-bande la plus basse de l'oxyde de cuivre. Il y a quatre autres transitions qui sont nommées selon les positions spectrales jaune, vert, bleu et indigo, respectivement (Figure I.5).

Le Cu₂O a une structure électronique des ions Cu⁺ se terminant par 3d¹⁰ 4s⁰, avec des orbitales 4s dont l'énergie est légèrement plus élevée que les niveaux 3d. Le maximum de la

bande de valence du Cu_2O est principalement composé d'un caractère Cu : 3d, alors que la partie inférieure est de caractère O : 2p. La contribution principale dans la région inférieure de la bande de conduction correspond aux états Cu : 4s [39].

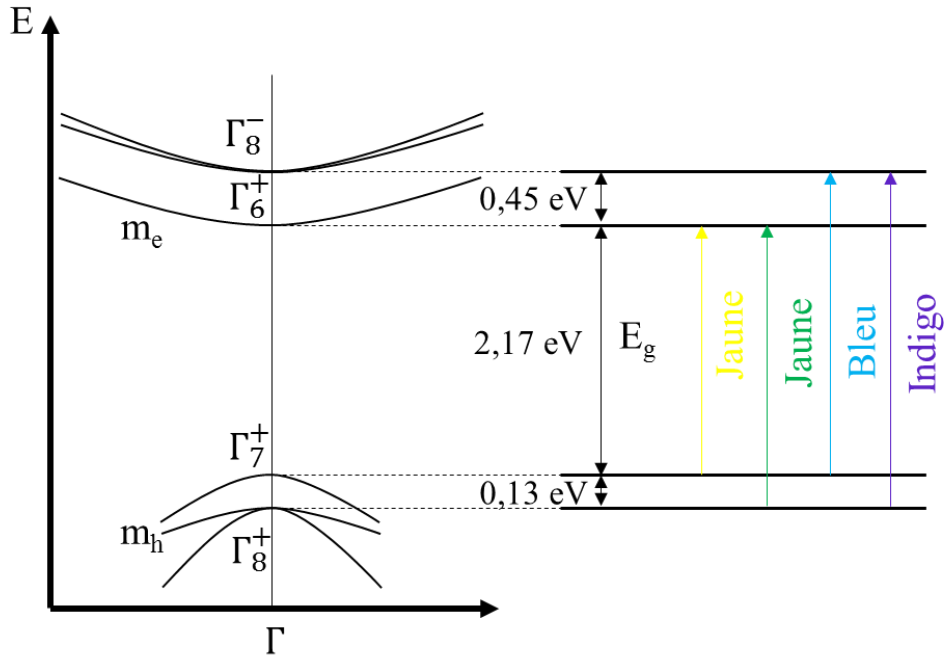


Figure I.5 : Schémas de la structure de bande de Cu_2O .

La masse effective des trous est marquée avec m_h pour Γ_7^+ , et la masse effective des électrons est marquée avec m_e pour Γ_6^+ . Hodby et al., [40] ont mesuré les masses effectives des porteurs libres, et ils ont observé un pic avec une masse effective d'environ $0,69m_0$. Ensuite, Schwab et al., [41] ont trouvé un pic à $0,58 m_0$ dans le Cu_2O , et ils ont pu conclure qu'il est la masse effective réelle des porteurs dans la bande de valence supérieure alors que le pic $0,69 m_0$ observé par Hodby et al., [40] est dû aux défauts modifiant la structure de la bande de Cu_2O . Le tableau I.3 représente les valeurs théoriques et expérimentales des masses effectives de Cu_2O exprimées en unité de masse électronique libre m_0 .

Tableau I-3 : Masse effective des porteurs libres dans le Cu_2O .

	m_e	m_h
La bande	Γ_6^+	Γ_7^+
Valeurs théoriques	0,92	0,36
Valeurs expérimentales [41]	0,99	0,58

En utilisant les valeurs expérimentales de m_e et de m_h , nous obtenons les valeurs de la densité d'état effective de N_C et N_V de la bande de conduction inférieure et de la bande de valence supérieure de Cu_2O , respectivement pour $T = 300^\circ \text{K}$ [42]:

$$N_C(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{I. 1})$$

$$N_V(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} = 1,11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{I. 2})$$

Et donc la valeur de n_i^2 :

$$n_i^2(300 \text{ K}) = 1,18 \times 10^6 \text{ cm}^{-6} \quad (\text{I. 3})$$

Le tableau I.4 résume quelques paramètres physiques de l'oxyde de cuivre :

Tableau I-4 : Quelques paramètres physique de Cu_2O .

Propriété	Valeur
Masse volumique	6,10 g.cm ⁻³
Masse moléculaire	143,09 g.mol ⁻¹
Pourcentage atomique (%)	Cu : 66,67 – O : 33,33
Pourcentage massique (%)	Cu : 88,82 – O : 11,18
Constante diélectrique relative	7,6
Largeur de la bande interdite (E_g)	1,9 – 2,2 eV
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,92 m_0
Masse d'un trou de la bande de valence	0,36 m_0
Solubilité	Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui.

I.3.3 Défauts d'origine dans le cristal de Cu_2O

La présence de défauts dans le réseau cristallin de l'oxyde de cuivre influence considérablement sur la conduction du semi-conducteur. L'oxyde de cuivre possède différents défauts dans sa structure telle que les lacunes simples, les défauts interstitiels et les défauts anti-sites comme le montre la figure I.6. [43]

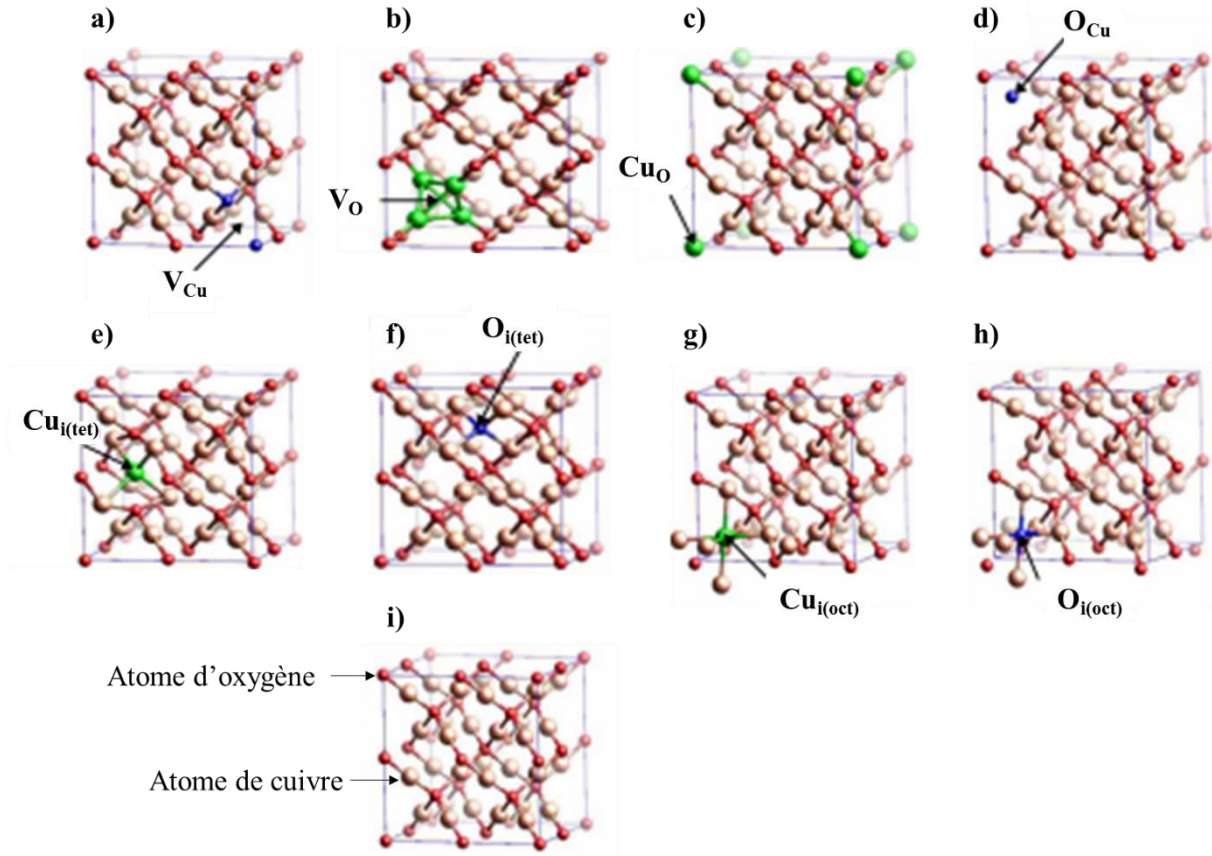


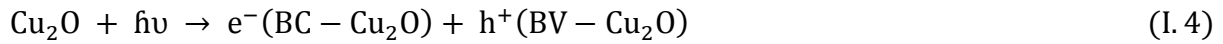
Figure I.6 : Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu₂O : **a)** V_{Cu}, **b)** V_O, **c)** Cu_O, **d)** O_{Cu}, **e)** Cu_{i(tet)}, **f)** O_{i(tet)}, **g)** Cu_{i(oct)}, **h)** O_{i(oct)}. **i)** Présente la stœchiométrie de 48 atome de Cu₂O [43].

- Lacune simple de cuivre V_{Cu} et d'oxygène V_O : Ce défaut correspond aux sites qui deviennent inoccupés dans le réseau cristallin (Figure I.6 a, b).
- Le défaut anti-site Cu_O et O_{Cu} : C'est un échange de site entre les atomes de cuivre et les atomes d'oxygène (Figure I.6 c, d).
- Le cuivre interstitiel (Cu_{i(oct)} et Cu_{i(tet)}) et l'oxygène interstitiel (O_{i(oct)} et O_{i(tet)}) : Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome interstitiel du cuivre (ou oxygène) est entouré par quatre atomes d'oxygène (ou cuivre), l'atome est dans un site tétraédrique (Figure I.6 e, f), et s'il est entouré par six, c'est un site octaédrique (Figure I.6 g, h).

Selon le type de conduction de l'oxyde de cuivre, Wang et al., [44] ont divisé ces défauts en défauts natifs accepteurs (V_{Cu}, O_i et O_{Cu}) et en défauts natifs donneurs (V_O, Cu_i et Cu_O).

I.3.4 Propriétés optiques et photo-activité

L'oxyde de cuivre a des propriétés optiques qui dépendent de l'interaction lumière/matière. Une partie de la lumière incidente dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$) va être absorbée par les électrons (e^-) se trouvant dans la bande de valence qui vont transiter vers la bande de conduction laissant derrière eux des trous (h^+) [45].



Les électrons libres peuvent être recueillis par un système électrique pour pouvoir calculer la photo-activité de Cu_2O , et ils peuvent être utilisés dans diverses applications telles que les cellules solaires. Alors que la lumière ayant une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite ($h\nu \leq E_g$) va partiellement être absorbée, cette absorption partielle est due aux défauts présents dans le réseau cristallin du Cu_2O .

Sachant que l'énergie de la bande interdite change avec les conditions d'élaboration, la couleur de l'oxyde de cuivre en couches minces varie elle aussi du jaune au rouge brin. Le changement de la couleur va induire un changement dans le coefficient d'absorption ainsi que l'indice de réfraction qui sont deux paramètres essentiels dépendants de l'énergie de gap du semi-conducteur [46]. Abu-Zeid et al., [47] ont montré que l'indice de réfraction varie entre 2,54 et 2,78 en fonction de la longueur d'onde, tandis que Brandt et al., [48] ont montré qu'il varie entre 2,2 et 2,71. L'amélioration de la stœchiométrie de l'oxyde de cuivre conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de gap.

I.3.5 Propriétés électriques et type de conduction

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur naturellement de type-p, et dont la concentration en porteurs de charge dépend de la quantité des cations (Cu^+) [49], l'oxyde cuivreux étant l'un de ces matériaux non stœchiométriques $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$. La déviation de la stœchiométrie δ est généralement attribuée à quelques imperfections. Sears et al., [50] ont rapporté qu'un excès d'oxygène (O), résultant de la stœchiométrie, donne un semi-conducteur dopé p. Sa conductivité électrique est expliquée par la présence d'un excès d'oxygène lié à la formation des lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels O_i . Ces défauts confèrent au Cu_2O une conduction électrique de type-p et un écart de bande interdite important, un niveau d'énergie accepteur de 0,4 eV au-dessus de la bande de valence [45], et une mobilité plus élevée que les autres semi-conducteurs de type-p. Meyer et al., [51] ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des couches de Cu_2O . Ils ont montré que l'augmentation de la

température influence considérablement la conductivité électrique de Cu_2O en augmentant la concentration des trous. Dans notre laboratoire LCIMN, en 2013, Laidoudi et al., [52] ont étudié l'effet du potentiel appliqué sur les différentes propriétés des couches minces de Cu_2O . Ils ont montré qu'en augmentant le potentiel de déposition, la densité des porteurs de charge augmente sans changement dans le type de la conduction. Et en 2017, une autre étude menée dans le laboratoire sur l'effet de dopage par chlorure a montré qu'un changement de conduction du Cu_2O de type-p au Cu_2O de type-n avec une augmentation considérable de la densité des porteurs de charge s'est produite [21].

Le Cu_2O avec une conduction de type-n était rapporté pour la première fois en 1986. Il est démontré que l'origine de ce type de conduction est partiellement due aux lacunes de l'oxygène (V_{O}) et/ou le cuivre interstitiel (Cu_i), il en résulte un niveau d'énergie donneur de 0,38 eV au-dessous de la bande de conduction [12]. Si l'oxyde de cuivre ayant une conduction de type-n est obtenu par dopage, les atomes de l'élément dopant vont se substituer aux atomes de l'oxygène et occuper les sites interstitiels en formant ainsi un niveau d'énergie donneur au-dessous de la bande de conduction [53].

I.3.6 Dopage des couches minces de Cu_2O

Il est possible d'augmenter la conductivité d'un semi-conducteur par un procédé appelé dopage, qui consiste à insérer un élément supplémentaire dans le semi-conducteur à faible concentration :

- Pour un semi-conducteur de type-p : Il est dopé par un élément de valence moins importante afin de diminuer le nombre d'électrons de la bande de valence entraînant l'apparition d'un niveau accepteur au-dessus de cette bande. La conduction est alors assurée par le déplacement des trous correspondants au manque d'électrons (porteurs chargés positivement). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible.
- Pour un semi-conducteur de type-n : Il est dopé avec un élément de valence supérieure (possédant plus d'électrons que le semi-conducteur) afin d'ajouter des électrons à la bande de conduction entraînant l'apparition d'un niveau donneur au-dessous de cette bande. La conduction est alors assurée par le déplacement de ces électrons. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Le choix du dopant est une étape essentielle pour notre étude, et comme l'oxyde de cuivre a été déposé par différentes méthodes, seule l'électrodéposition est capable de changer son type de conduction de type-p au type-n. Les chercheurs ont utilisé différents dopants afin d'étudier leurs effets sur la résistivité et le type de conduction de l'oxyde de cuivre, ils ont montré que :

- Le Brome (Br) réduit la résistivité jusqu'à 42 Ω .cm après un recuit sous vide avec une augmentation de la taille des grains sans changement de conduction [54].
- Le zinc (Zn) a fait augmenter la résistivité sans changement de conduction [55].
- Le Nitrogène (N) se substitue à l'oxygène et agit comme accepteur avec une réduction de la résistivité jusqu'à 15 Ω .cm sans changement de conduction [56].
- Le silicium (Si) réduit la résistivité à 12 Ω .cm sans changement de conduction [56].
- Le chlore (Cl) réduit la résistivité jusqu'à 7 Ω .cm [29], et selon la concentration des ions Cl^- utilisés, ils ont montré que :
 - 1- Les ions Cl^- préfèrent se situer dans une position interstitielle agissant en tant qu'accepteur [57].
 - 2- Ils se substituent aux atomes d'oxygène en agissant comme donneurs ce qui engendre une augmentation du niveau de Fermi avec un changement de conduction du type-p au type-n [58].

Parmi ces dopants, nous avons choisi le chlorure, car il est d'un côté abondant et non toxique, et d'un autre côté, il peut réduire la résistivité à des valeurs minimales en changeant le type de la conduction de Cu_2O . La figure I.7 représente un schéma explicatif montrant d'une part, l'insertion des ions Cl^- dans les sites interstitiels en agissant comme accepteurs, et d'une autre part, la substitution des ions O^{2-} par les ions Cl^- en agissant comme donneurs.

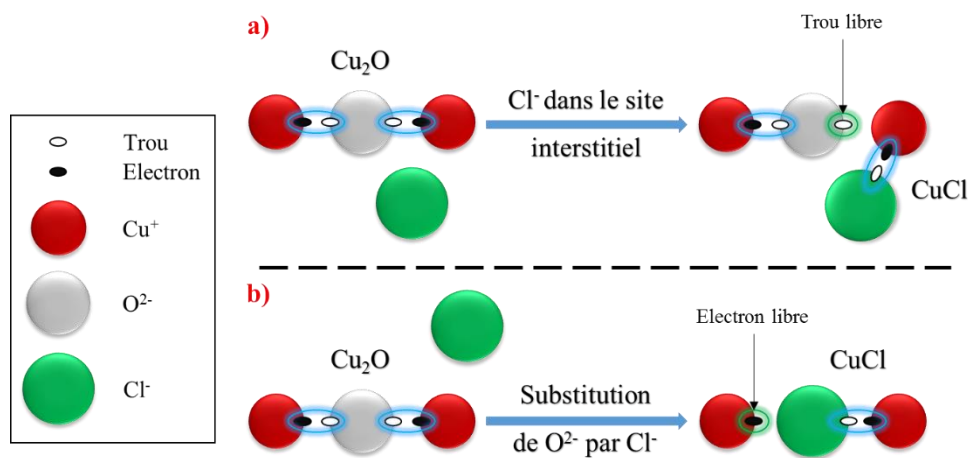


Figure I.7 : Modèle de dopage de Cu_2O par les ions Cl^- : **a)** Utilisé comme accepteur en libérant un trou. **b)** Utilisé comme donneur en libérant un électron par substitution

I.4 Nucléation et croissance des couches minces de Cu₂O

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



Ensuite, il y aura une réaction chimique entre les ions Cu⁺ et les ions OH⁻ présents dans l'électrolyte pour former le Cu₂O :



Après la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode (substrat), ils vont suivre une nucléation soit une nucléation progressive (les germes croissent progressivement en fonction du temps) ou une nucléation instantanée (recouvrement instantané de tous les sites actifs par les germes) selon les conditions d'élaboration. La nucléation est supposée prendre place dans les sites actifs de la surface du substrat telle que les marches ou les défauts de surface. Ensuite, les germes vont croître selon trois modes de croissance [59] :

- 1- Une croissance 2D (Modèle Frank-van der Merwe) : Elle est observée lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat, c'est-à-dire que le désaccord paramétrique est faible. Il correspond à une croissance épitaxiale entre le substrat et le dépôt par un mécanisme de croissance couche par couche.
- 2- Une croissance 3D (Modèle Volmer-Weber) : Elle est habituellement favorisée lorsque les atomes formant la couche déposée sont fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Les germes s'organisent sous forme d'îlots qui ensuite par un phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue.
- 3- Une croissance mixte 2D-3D (Modèle Stranski-Krastanov) : C'est un mode de croissance qui combine les deux modes précédents. Le début de la croissance s'effectue en 2D pour former des couches puis en 3D pour former des îlots lorsque le dépôt est relaxé. Cette dernière relaxation est accompagnée par la formation des dislocations aux niveaux des interfaces.

Et enfin, le processus de diffusion devient l'étape limitante pour la formation de la couche de Cu₂O.

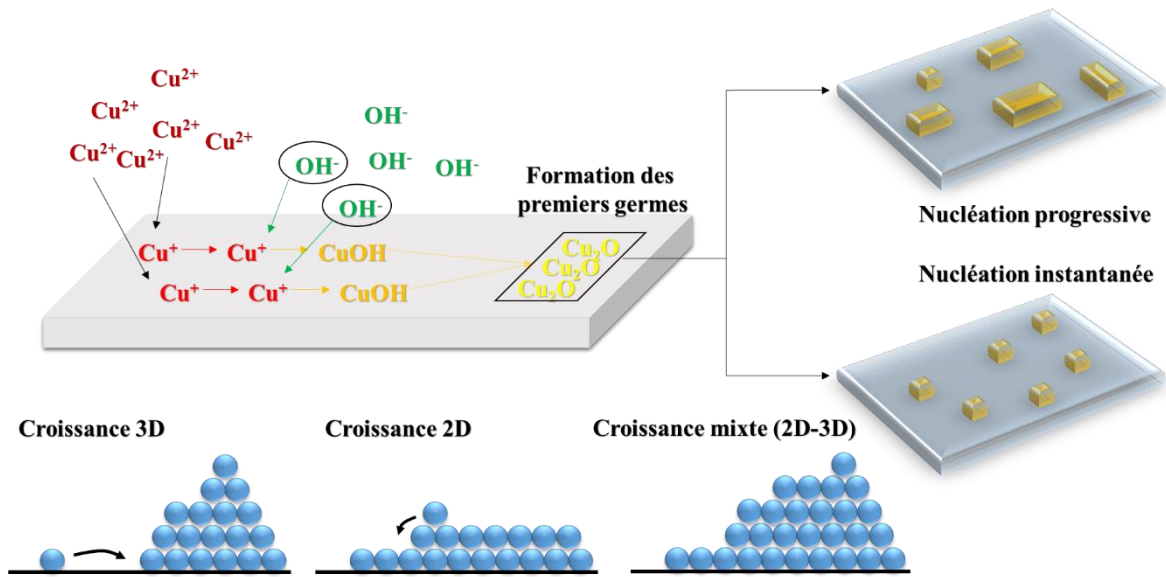


Figure I.8 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie électrochimique.

CHAPITRE II

METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

CHAPITRE II : METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La première partie de ce chapitre passe en revue la méthode de déposition électrochimique des couches minces de Cu_2O et les différentes conditions d'élaboration utilisées dans ce travail. La deuxième partie est consacrée à une brève explication des différentes techniques de caractérisations électrochimiques (Mott-Schottky et photo-courant), structurales (Spectrométrie à fluorescence des rayons X, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman), morphologiques (Microscope à force atomique et microscope électronique à balayage), optiques (Spectrophotométrie UV-Vis-NIR et photoluminescence) et électriques (Caractéristique densité de courant-tension : I-V).

II.1 Méthode expérimentale

II.1.1 Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.1, il est constitué essentiellement d'un Potentiostat/Galvanostat (VoltaLab - PGZ301) piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel VolaMaster 4, une cellule électrochimique à trois électrodes (cellule en verre Pyrex d'une capacité de 75 ml) reliée au VoltaLab et un bain thermostat permettant le contrôle de la température lors des expériences.

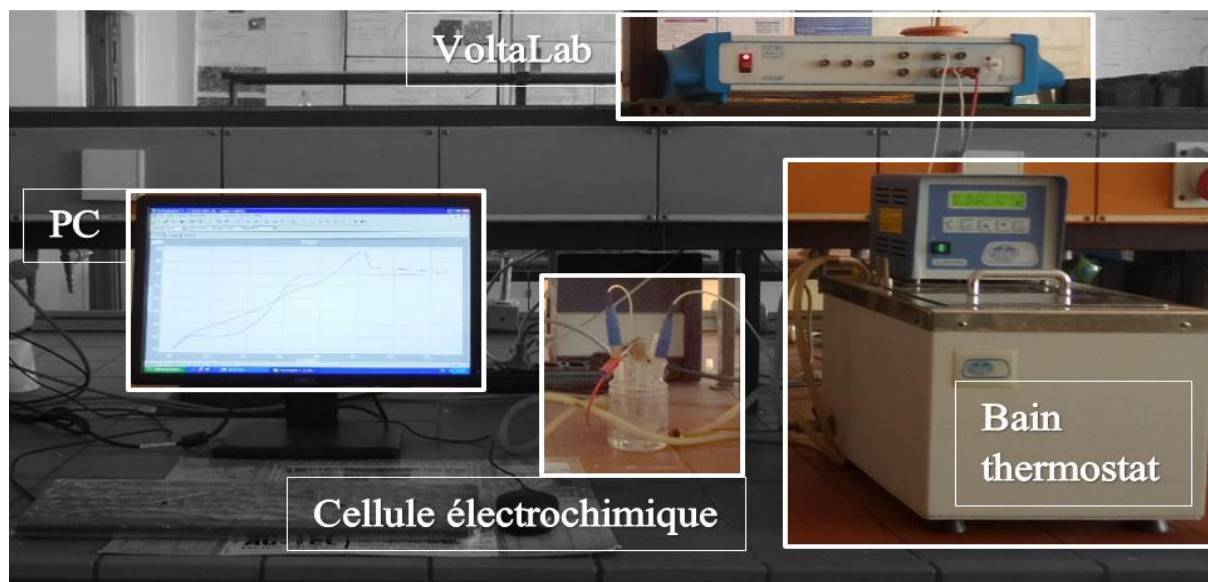


Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.

La cellule électrochimique à trois électrodes utilisée est constituée de :

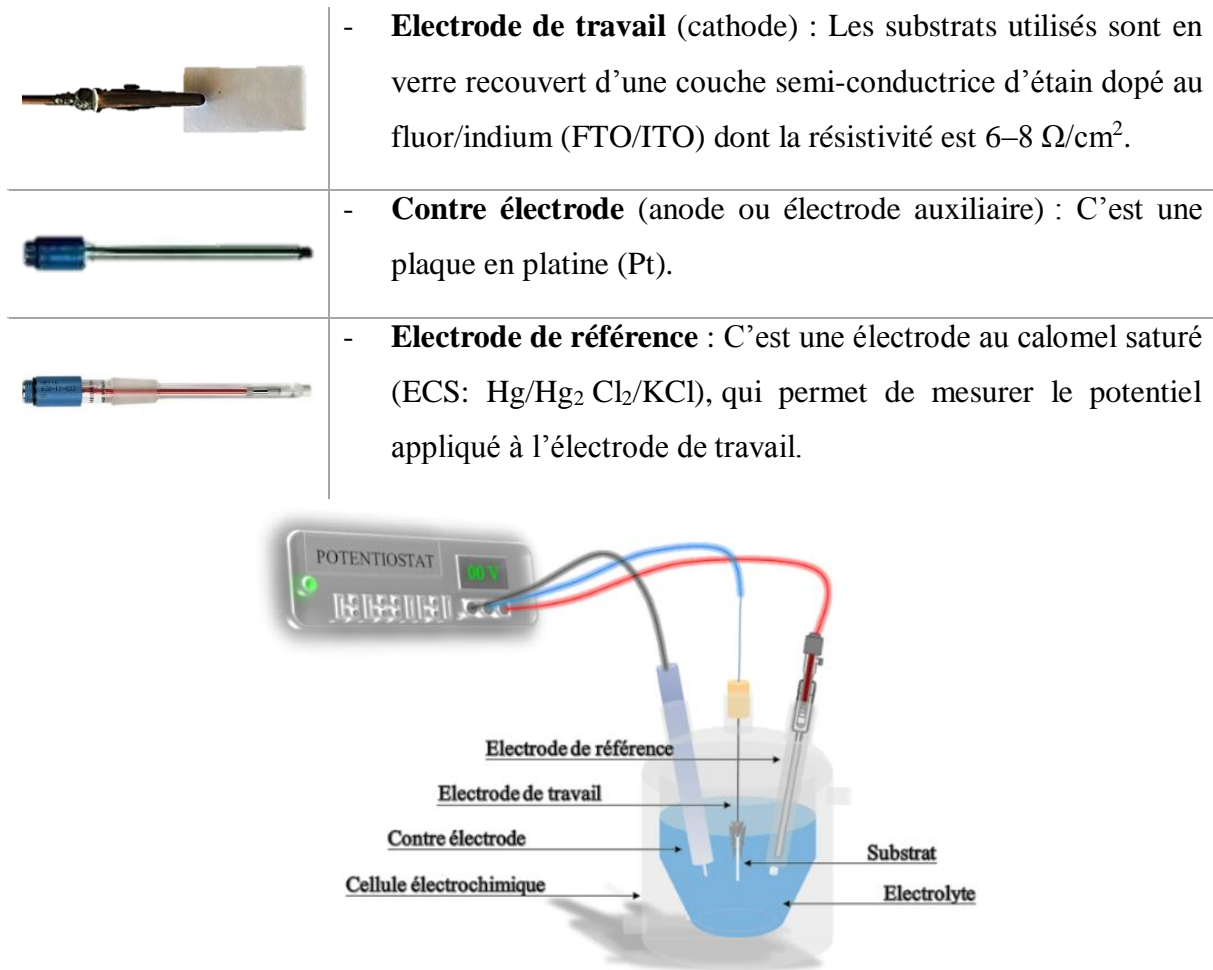


Figure II.2 : Schémas de la cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.2 Préparation des substrats

Les propriétés physiques des couches minces déposées sont fortement liées à la nature du substrat. Le choix de ce dernier dépend essentiellement de la nature de l'application recherchée et de la méthode de déposition utilisée. Certaines applications nécessitent l'utilisation de substrats conducteurs comme plusieurs métaux, ou des TCO (oxydes transparent conducteurs), alors que d'autres imposent des substrats isolants. Vu la méthode utilisée, les substrats choisis dans notre travail seront des substrats semi-conducteurs, et plus précisément FTO et ITO. Nous avons choisi ces deux substrats à cause de leur résistivité qui est de l'ordre de 6–8 Ω/cm^2 , ainsi que leur transparence dans le visible ce qui permet de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces déposées.

De ce fait, l'état de la surface et la propreté du substrat sont des paramètres essentiels. En effet, la présence d'impuretés sur le substrat peut influencer considérablement la nucléation et la croissance des germes pendant l'électrodéposition des couches minces, ce qui conduit à la modification des propriétés des dépôts ainsi obtenus. C'est pour cela, une procédure de

nettoyage par ultrason a été établie lors de la préparation des substrats dans le but d'éliminer ces impuretés et d'initier la nucléation de germes [60].

Les substrats sont tout d'abord coupés en différentes tailles ($1 \times 2 \text{ cm}^2$ dans le cas général) en utilisant un stylo à pointe en diamant, puis l'état de la surface de ces substrats est validé de manière à ce qu'ils ne comportent aucune rayure ou défaut de planéité. Les substrats sont ensuite nettoyés selon les étapes montrées dans la figure II.3.

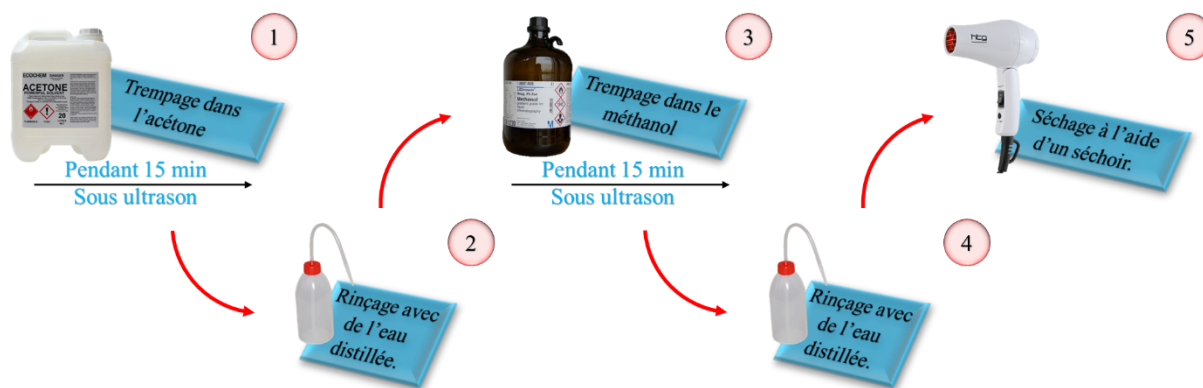


Figure II.3 : Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.


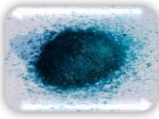




II.1.3 Préparation des solutions

II.1.3.1 Choix des précurseurs

- Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés pour la déposition du Cu_2O tels que les sulfates, les nitrates, les chlorures et les acétates. Néanmoins, notre premier choix s'est porté sur le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Les couches minces de p- Cu_2O et le n- Cu_2O dopé ont toutes été fabriquées avec ce précurseur. Notre second choix s'est tourné vers l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) où toutes les couches minces de Cu_2O obtenues à différentes valeurs du pH sont préparées par ce précurseur.
- Il existe plusieurs agents complexant qui peuvent être utilisés pour l'obtention des couches minces de Cu_2O . Les principaux solvants utilisés pour la préparation des solutions sont l'eau distillée et différents acides utilisés selon la couche de Cu_2O que nous voulons obtenir. Ces derniers sont utilisés pour éviter la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et d'assurer une bonne conductivité électrique lors de la déposition électrochimique.
- Afin d'augmenter le pH des solutions utilisées pour la déposition de Cu_2O , nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium (NaOH).
- Comme précurseur de dopant, nous avons utilisé le chlorure de cuivre (CuCl_2), qui est bien meilleur que plusieurs chlorures existants dans notre laboratoire. Le choix de ce dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de Cu_2O .

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

Tableau II-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O .

	Précurseurs		La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm^3)
Sources de cuivre	Sulfate de cuivre		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,6	2,3
	Acétate de cuivre		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199,65	1,88
Acides	Acide citrique		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12	1,665
	Acide lactique		$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90,08	1,21
Dopant	Chlorure de cuivre		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	2,53
pH	Hydroxyde de sodium		NaOH	39,997	2,1

L'étude des effets du dopage et du pH sur la conductivité des couches minces de Cu_2O est le premier but de ce travail de thèse. Car le but principal de cette thèse est d'obtenir des homo-jonctions à base de Cu_2O en utilisant le n- Cu_2O obtenu par dopage et par le contrôle du pH du bain de déposition.

II.1.3.2 Conditions de préparation

Les solutions que nous avons préparées se composent d'un précurseur de cuivre, de l'agent complexant (acide) et de l'hydroxyde de sodium diluées dans un volume de 50 ml de l'eau distillée. La solution est agitée tout en ajoutant de l'hydroxyde de sodium pour atteindre la valeur du pH voulue.

Tous les produits chimiques que nous avons utilisés étaient sous forme de poudre sauf l'acide lactique qui était liquide. Donc, la masse des produits chimiques utilisés est calculée à l'aide de la relation suivante :

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

Où M, C et V sont la masse molaire de l'élément chimique, sa concentration et le volume du solvant, respectivement. Pour l'acide lactique, nous avons calculé son volume en utilisant la relation suivant :

$$V_{\text{lactique}} = \frac{C \times V \times M}{d \times p(\%)} \quad (\text{II. 2})$$

Où d est la densité de l'acide et p(%) est sa pureté qui est égale à 0,92 %.

Tableau II-2 : Les conditions utilisées pour l'élaboration des couches minces de Cu₂O.

	Condition pour l'obtention de n-Cu ₂ O par dopage en Cl		Condition pour l'obtention de n-Cu ₂ O par variation de pH		Condition pour l'obtention de la couche de p-Cu ₂ O	
	C (M)	m (g)	C (M)	m (g)/v (l)	C (M)	m (g)/v (l)
Précurseur de cuivre	Sulfate de cuivre [CuSO ₄ .5H ₂ O]		Acétate de cuivre [Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O]		Sulfate de cuivre [CuSO ₄ .5H ₂ O]	
	0,1	1,248	0,03	0,299	0,025	0,312
Agent complexant	Acide citrique [C ₆ H ₈ O ₇]		Acide lactique [C ₃ H ₆ O ₃]			
	0,15	1,44	0,06	0,24	1	4,09
Dopant	Chlorure de cuivre [CuCl ₂]					
	0,005	0,042				
	0,010	0,085				
	0,015	0,127				
	0,020	0,17				
	0,025	0,213				
	0,030	0,255				
pH	7,4		5 – 5,5 – 6 – 6,5 – 7 – 7,5 – 8		9,5	
Potentiel	– 0,35 V/ECS		– 0,25 V/ECS		– 0,3 V/ECS	
Température	60 °C					

II.1.4 Techniques d'élaboration électrochimique des dépôts

II.1.4.1 Voltamétrie cyclique (VC)

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

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

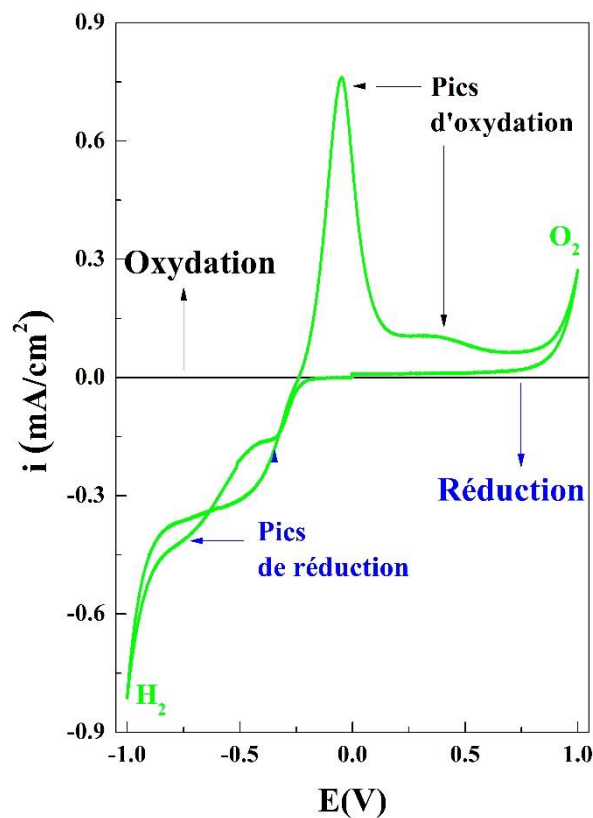


Figure II.4 : Allure typique d'un voltamogramme cyclique lors de la formation de Cu_2O .

II.1.4.2 Chronoampérométrie (CA)

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

appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles [19] (Figure II.5) :

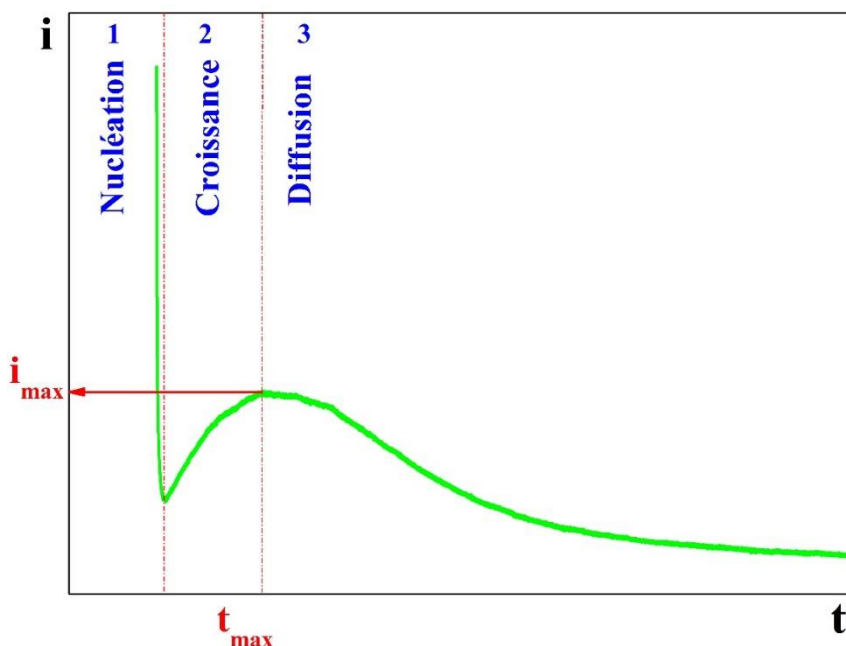


Figure II.5 : Courbe chronoampérométrique typique de Cu_2O

- Etape 1 (Germination ou nucléation) : Correspond à la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- Etape 2 (Croissance) : Correspond à la croissance de ces germes.
- Etape 3 (Diffusion) : Correspond au fait que la diffusion des ions devient l'étape limitante pour la croissance du film déposé.

II.1.4.3 Chronocoulométrie (CC)

Méthode électrochimique fondée sur un principe analogue à celui de la chronoampérométrie, mais elle permet de tracer la quantité de charge déposée sur l'électrode de travail en fonction du temps.

II.2 Techniques de caractérisations

II.2.1 Caractérisations électrochimiques

II.2.1.1 Les mesures de Mott-Schottky (M-S)

En mesurant la capacitance ($1/C^2$) d'un semi-conducteur (SC) en fonction du potentiel (Figure II.6), nous pouvons connaître le type du SC, la densité des porteurs de charge ainsi que le potentiel de la bande plate (potentiel pour lequel il n'y a pas de flexion de bande à la surface du semi-conducteur), en utilisant l'équation de Mott-Schottky suivante [61] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q A^2 N} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (II.3)$$

Où (+) pour un p-SC et (-) pour un n-SC, C_{SC}^2 est la capacitance de la zone de charge d'espace, q est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), N est la densité des porteurs de charge (cm^{-3}), ϵ est la constante diélectrique du Cu_2O (7,6), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{12}$ F/m), K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ 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}).

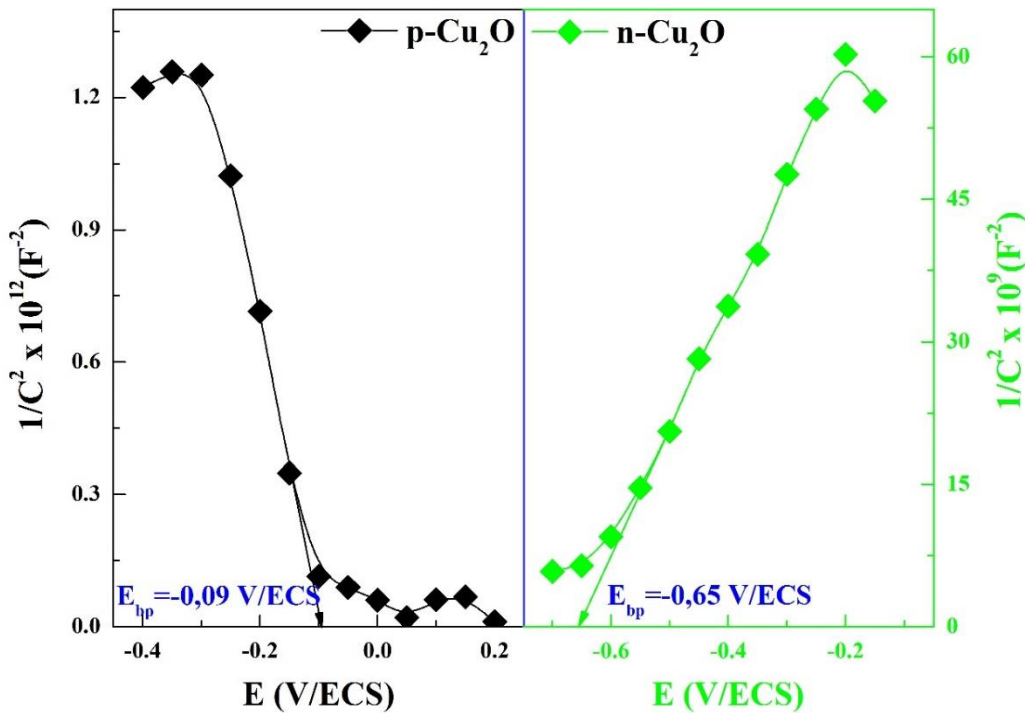


Figure II.6 : Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu₂O et n-Cu₂O obtenus par électrodéposition.

II.2.1.2 Mesures de photo-courant (PC)

Cette technique permet de connaître aussi 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 commutateur d'éclairage (hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (pour contrôler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage) comme le montre la figure II.7.

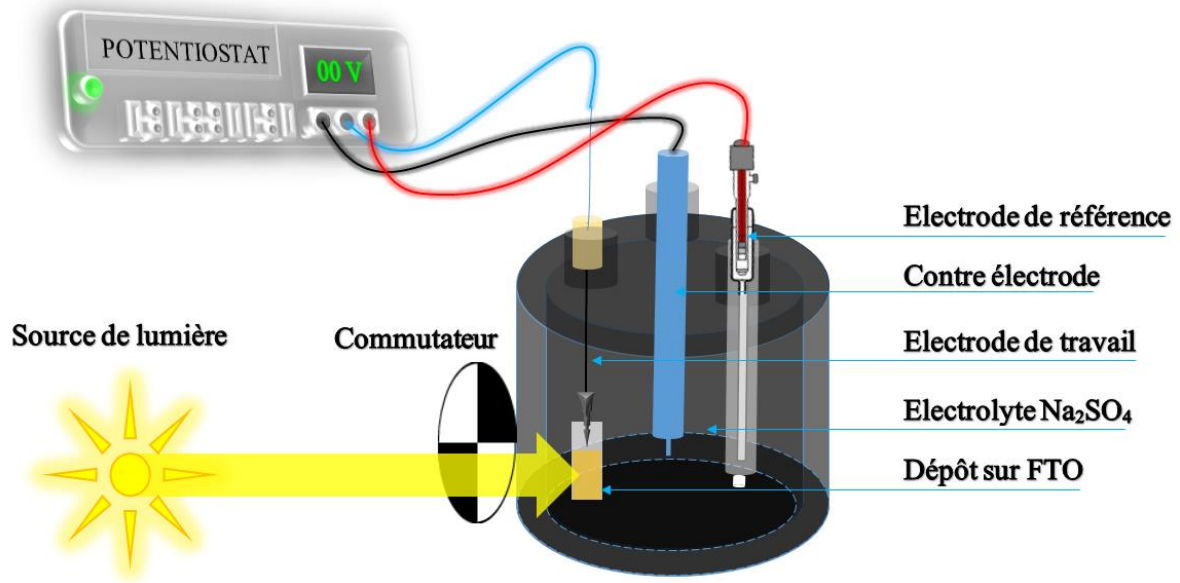


Figure II.7 : Principe du système de mesure de photo-courant.

Une zone de déplétion est formée à la surface de l'électrode lors du contact de la couche semi-conductrice avec l'électrolyte. 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.8a), 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.8b). 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.8c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n va générer un photo-courant anodique.

Le comportement du semi-conducteur de type-p est différent du semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers l'électrolyte, ce qui génèrera un photo-courant cathodique (Figure II.8d-f) [21].

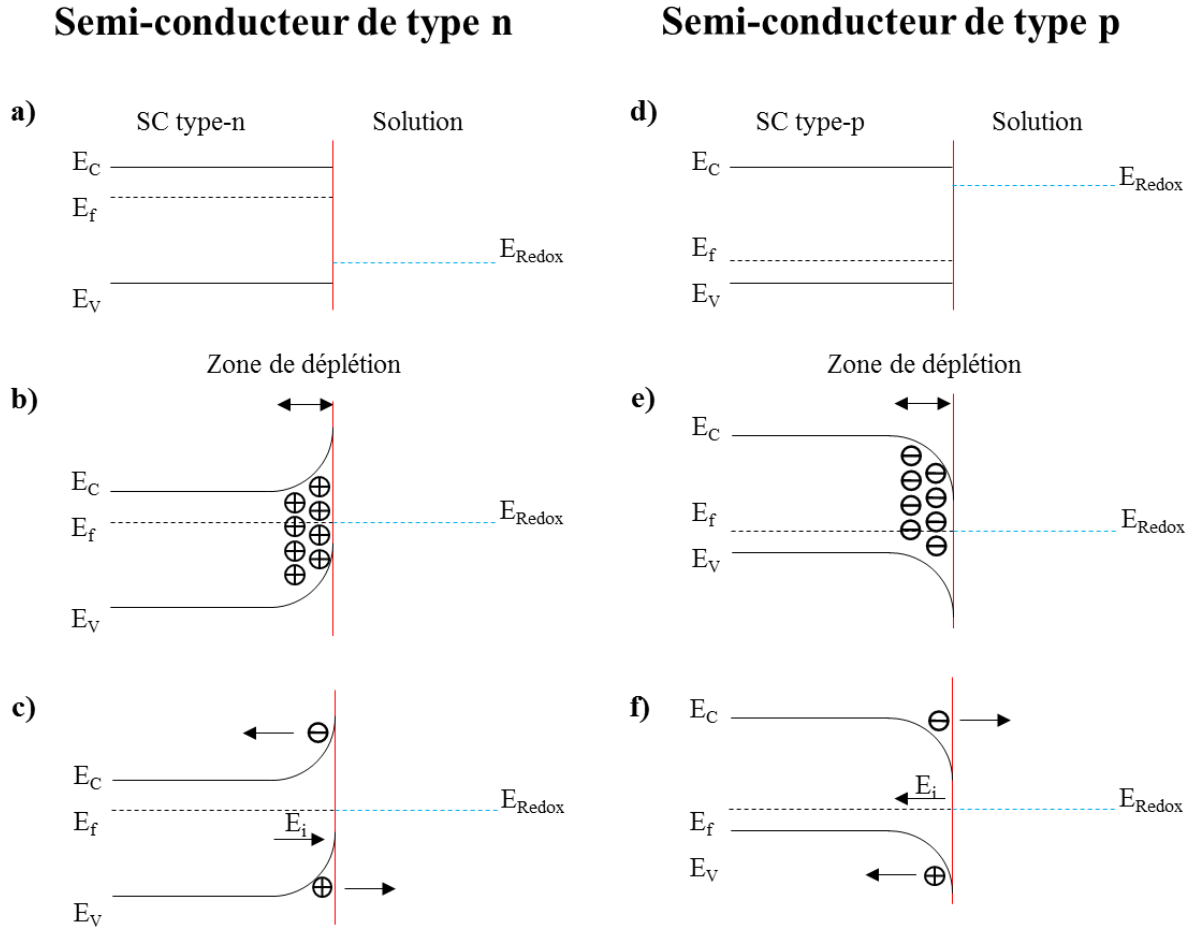


Figure II.8 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : **a)** et **d)** Avant contact, **b)** et **e)** Après contact, **c)** et **f)** Sous éclairage.

II.2.2 Caractérisations structurales

II.2.2.1 Spectrométrie à fluorescence des rayons X (SFRX)

Lorsque les atomes d'un matériau sont irradiés par un rayonnement X primaire à haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. Il y aura alors un déficit en électrons sur une ou plusieurs couches électroniques. L'atome devient un ion, pour retrouver une meilleure stabilité, le trou laissé sur l'orbitale va être comblé par un électron provenant d'une couche électronique plus extérieure. De telles transitions sont accompagnées par une émission d'énergie sous forme d'un rayonnement X secondaire, c'est la fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition du matériau. En analysant ce spectre, nous pouvons en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments [62].

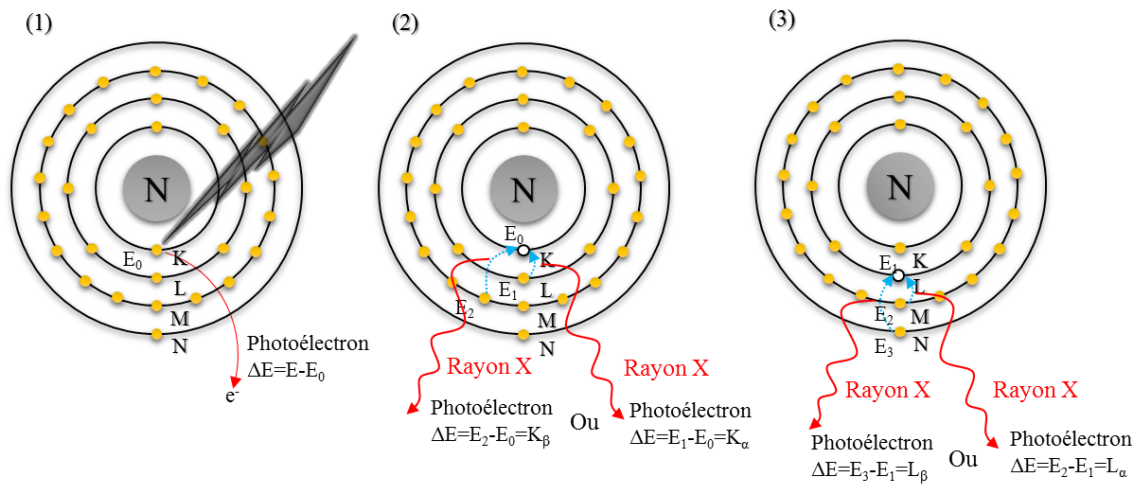


Figure II.9 : Principe de l'excitation d'un rayonnement de fluorescence ($Z_{Cu} = 29$).

- 1- Un électron de la couche électronique K est éjecté par une radiation excitatrice primaire et crée un trou.
- 2- Un électron de la couche L ou M descend à un niveau énergétique plus bas et va occuper le trou. Au cours de ce processus, il émet un rayonnement X caractéristique de cet élément. Cet électron produit à son tour un trou dans la couche électronique L ou M.
- 3- Lorsqu'un trou est créé dans une couche L, un électron de la couche M ou N descend à un niveau énergétique inférieur et va occuper le trou. Au cours de ce processus, un rayonnement X sera émis caractérisant cet élément. Cet électron produit à son tour un trou dans la couche électronique M ou N.

II.2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour les analyses et l'identification des paramètres structuraux des matériaux. Lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal dévie ce faisceau et diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions. Si les rayons diffusés sont en phase, chaque atome soumis à l'excitation des rayons X devient la source d'une onde sphérique diffusée. Toutes les sources cohérentes sont susceptibles d'interférer et de donner naissance à une onde diffractée obéissant à la loi de Bragg [63] :

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

Où d_{hkl} est la distance interatomique séparant les plans cristallins, θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisée et n est l'ordre de la diffraction. Ensuite, les rayons diffractés seront collectés à l'aide d'un détecteur placé en position symétrique à la source X par rapport à l'échantillon.

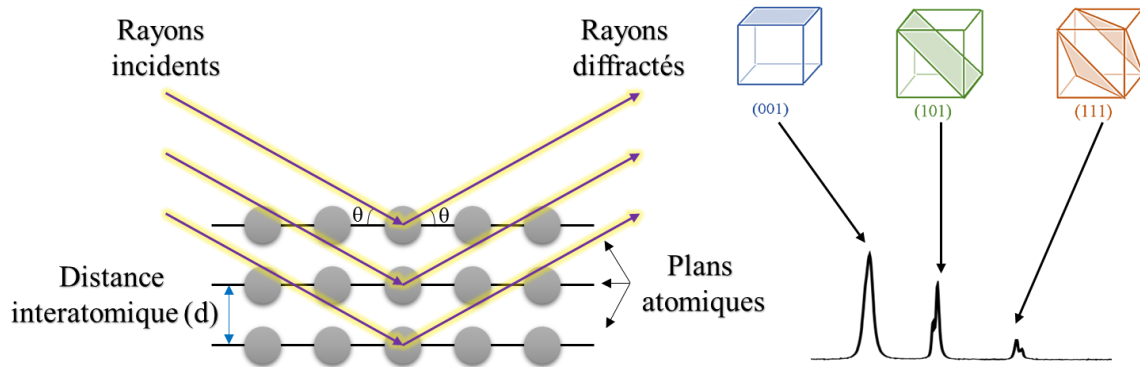


Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).

Les analyses des matériaux par DRX sont représentées par un diffractogramme où l'intensité détectée est en fonction de l'angle 2θ . Pour un échantillon cristallin, un ou plusieurs pics seront observés. À partir des fiches d'identité de l'élément (JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards), nous pouvons analyser les positions et les intensités relatives de chaque pic afin de calculer les paramètres structuraux concernant l'échantillon :

- Paramètre de maille (a) : Il se fait en utilisant la relation suivante [19] :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 5})$$

- Taille moyenne des cristallites (D) : Calculée à partir de la formule de Scherrer [19] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 6})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon une orientation cristallographique (FWHM : full width at half maximum).

- Densité de dislocation (σ) : C'est un défaut linéaire qui correspond à une discontinuité dans la structure cristalline, il est calculé à partir de la relation suivante [64] :

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II. 7})$$

- Coefficient de texturation de Harris $T_C(hkl)$: Il permet de déterminer l'orientation préférentielle des cristallites d'un matériau poly-cristallin à l'aide de cette relation [65] :

$$T_C(hkl) = n \frac{I_m(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^n I_m(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{II. 8})$$

Avec $T_C(hkl)$ le coefficient de texturation selon le plan (hkl) , $I_m(hkl)$ l'intensité du pic liée au plan (hkl) , $I_0(hkl)$ l'intensité du pic selon la fiche JCPDS, $\sum_1^n I(hkl)$ la somme des intensités des pics et n le nombre de pics de diffraction.

- Micro-contrainte (ϵ) : L'origine des micro-contraintes est liée aux variations des distances interatomiques du réseau, qui dépendent à leur tour des conditions d'élaboration. Les micro-contraintes sont calculées à partir de la relation suivante [66] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II. 9})$$

II.2.2.3 Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par un laser monochromatique. Les atomes du matériau vont être portés à un niveau énergétique virtuel, en réémettant par la suite une radiation qui comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second moins important, correspond à la diffusion Raman, c'est-à-dire que la radiation est diffusée avec un changement d'énergie. Toutefois, les photons peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe de l'énergie incidente, le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (rotation, vibration ou translation). Il est donc caractérisé par une fréquence produisant ainsi les radiations Stokes. L'apparition de raies Anti-Stokes se traduit lorsqu'une molécule est dans un état excité, ce qui est très peu probable, elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$ [18].

La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotations et de vibrations de la molécule. Ces niveaux ne correspondent pas à un saut entre deux niveaux énergétiques, ce sont des niveaux énergétiques virtuels.

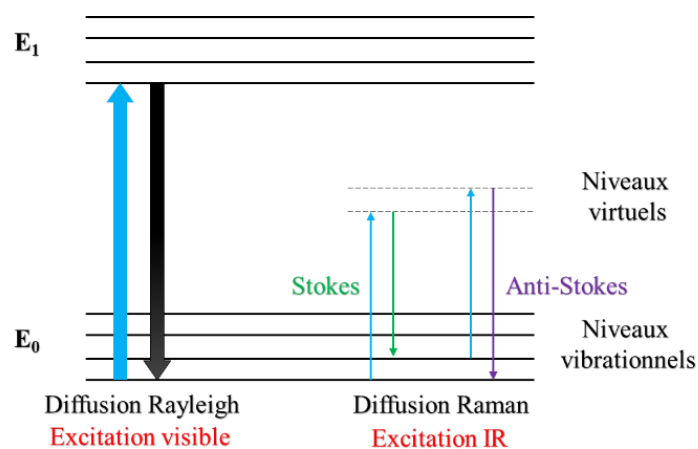


Figure II.11 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome.

II.2.3 Caractérisations morphologiques

II.2.3.1 Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface, et permet de calculer la rugosité de dépôt. Il s'agit d'une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe qui se déplace à l'aide d'un tube piézo-électrique en se basant sur les interactions (répulsives ou attractives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La position verticale de l'échantillon est changée de façon à ce que les forces restent constantes pendant la mesure. La topographie de l'échantillon peut ainsi être déterminée. Il existe trois modes d'utilisation [18, 19] :

- *Mode contact* : La pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. La force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte de la rugosité. Enfin, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner une image de la surface de l'échantillon.
- *Mode contact intermittent (tapping)* : Le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée et à une amplitude fixe. L'échantillon exerce une force d'attraction de courte portée sur la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon.
- *Mode non-contact* : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon en utilisant aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

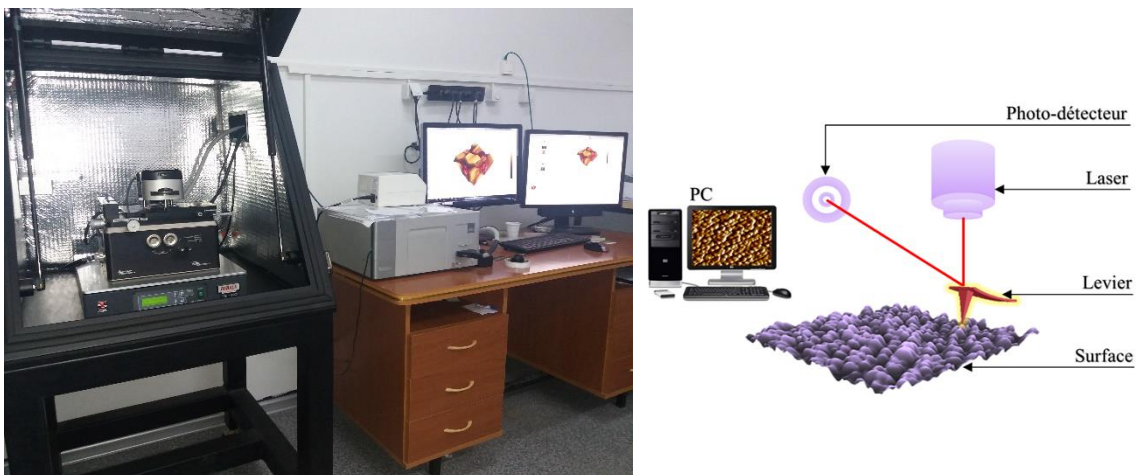


Figure II.12 : Image photographique et principe d'un microscope à force atomique (AFM).

II.2.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure II.13. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi, et l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique [19].

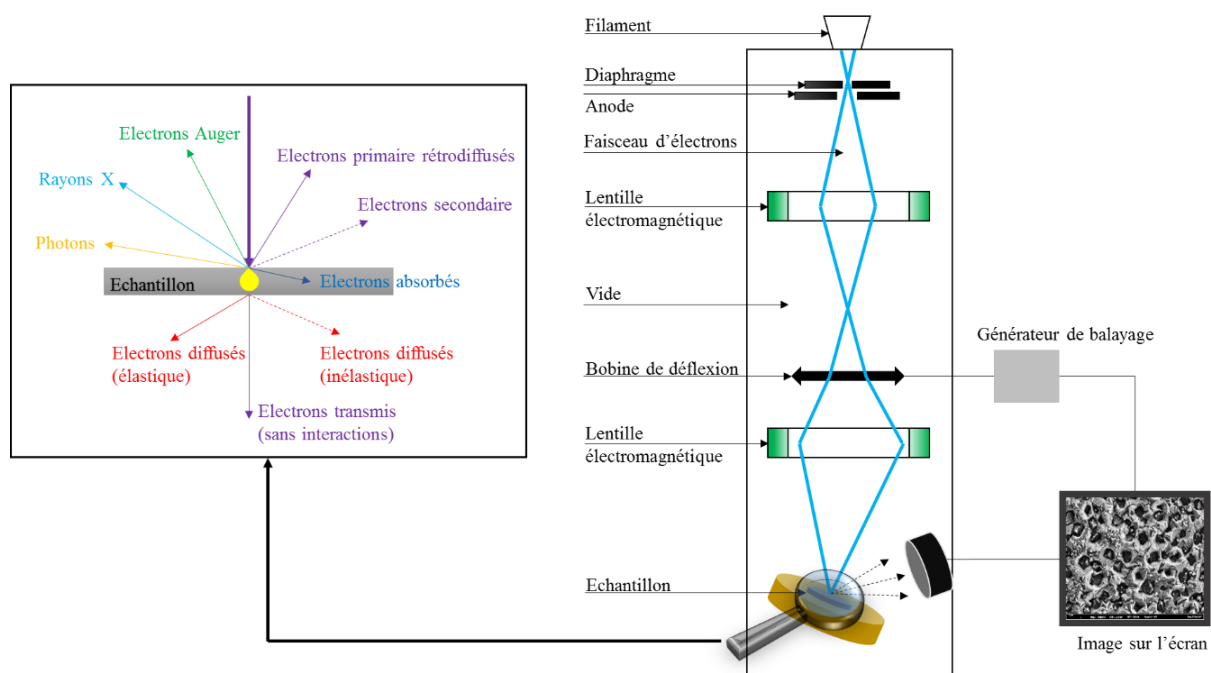


Figure II.13 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

II.2.4 Caractérisations optiques

II.2.4.1 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

La spectrophotométrie ultraviolet-visible-proche infrarouge (UV-Vis-NIR) est une technique de caractérisation optique non destructive qui peut nous renseigner sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmittance, la réflectance, l'absorbance ainsi que l'estimation de l'énergie de gap optique, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur et l'indice de réfraction de l'échantillon.

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée et l'autre sera transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'UV-visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Son principe est basé sur l'émission de la lumière par deux lampes couvrant la gamme UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner une seule longueur d'onde et de faire un balayage sur toute la gamme. La longueur d'onde choisie traverse une séparatrice divisant le faisceau en deux, le premier traverse l'échantillon et le second est réfléchi par un miroir puis traverse la référence. Enfin, les courbes de transmission, de réflexion ou d'absorption de l'échantillon étudié sont déterminées à l'aide d'un photomultiplicateur enregistreur à double faisceau.

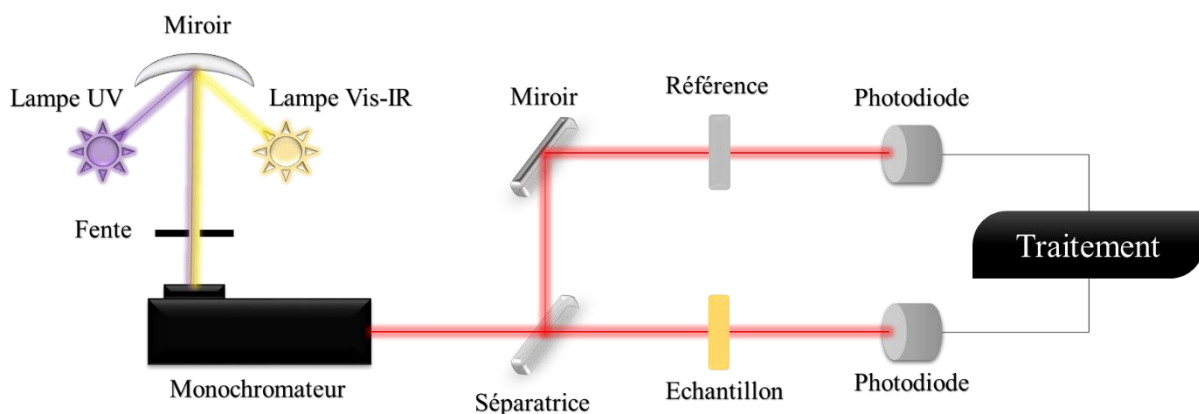


Figure II.14 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.

➤ Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction

Lorsque le spectre de la transmittance obtenu est sous forme de franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche mince analysée, nous pouvons

déterminer l'épaisseur de l'échantillon et l'indice de réfraction par la méthode des enveloppes [21]. Cette méthode consiste à dessiner deux enveloppes supérieure et une autre inférieure dans le spectre de la transmission comme le montre la figure II.15.

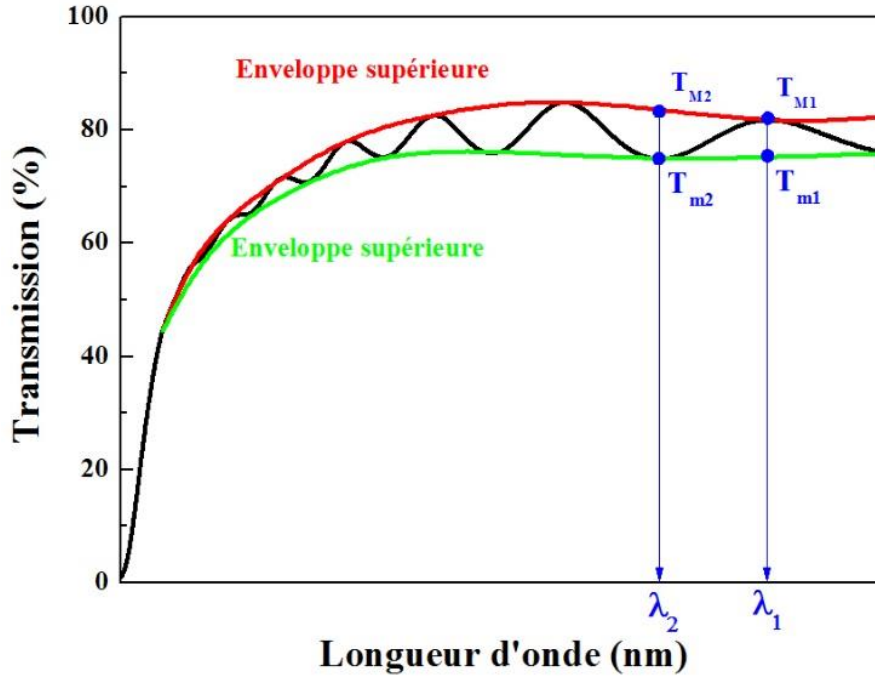


Figure II.15 : Méthode des enveloppes pour la détermination de l'épaisseur des couches minces.

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II. 10})$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux maximums adjacents (ou minimums) de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 , λ_2 et sont tirés de la relation :

$$n = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 11})$$

Et N peut être calculé par la relation :

$$N = \frac{2n_s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II. 12})$$

Où n_s est l'indice de réfraction du substrat, T_M et T_m sont les valeurs de la transmission pour l'enveloppe supérieure et inférieure, respectivement pour une longueur d'onde choisie.

➤ **Détermination du coefficient d'absorption**

À partir du spectre de la transmittance des couches, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée tout simplement la loi de Beer-Lambert [21] :

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \Leftrightarrow \alpha d = \ln(I_0/I_T) \quad (\text{II. 13})$$

Où I_T est l'intensité de la lumière transmise, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, α est le coefficient d'absorption et d est l'épaisseur de la couche. Si nous exprimons la transmittance T en fonction de l'intensité incidente et transmise, nous aurons :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II. 14})$$

Avec $T = 100 \times (I_T/I_0)$.

➤ **Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc**

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [67], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II. 15})$$

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

II.2.4.2 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une méthode qui nous renseigne sur la largeur de la bande interdite, les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau semi-conducteur.

Son principe consiste à exciter les électrons de la bande de valence avec une énergie supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter après un temps très court vers la bande de valence selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif. Son but est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et leur nature, ceux-ci peuvent influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur.

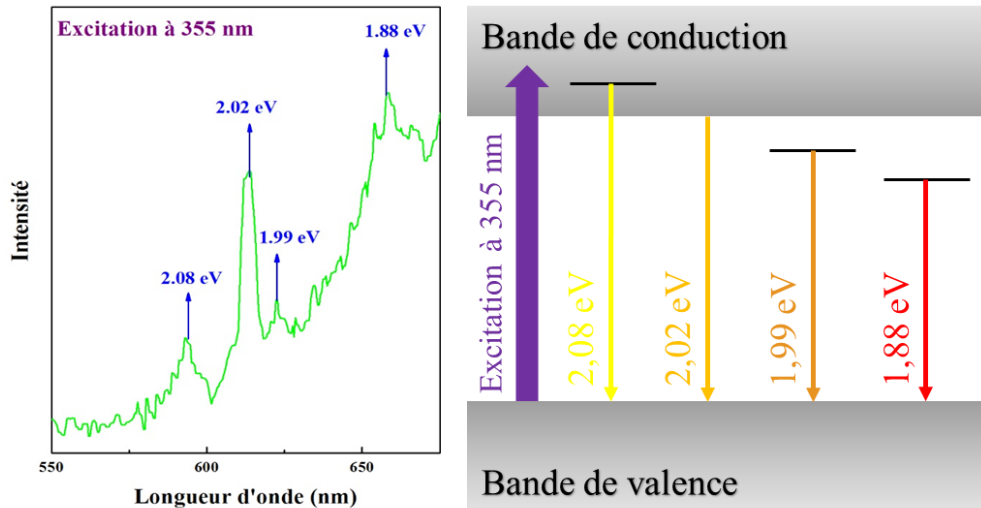


Figure II.16 : Schéma du principe de photoluminescence.

II.2.5 Caractérisations électriques

II.2.5.1 Caractéristique densité de courant-tension (I-V)

La caractéristique densité de courant-tension (I-V) des jonctions est mesurée sous illumination, à l'aide d'un simulateur solaire piloté par ordinateur, afin d'en extraire les différents paramètres tels que le rendement (η), le courant en court-circuit (I_{CC}), le potentiel en circuit ouvert (V_{CO}), le facteur de forme (FF). La mesure du courant-tension (I-V) des jonctions est réalisée en mesurant le courant circulant dans la jonction en fonction du potentiel appliqué.

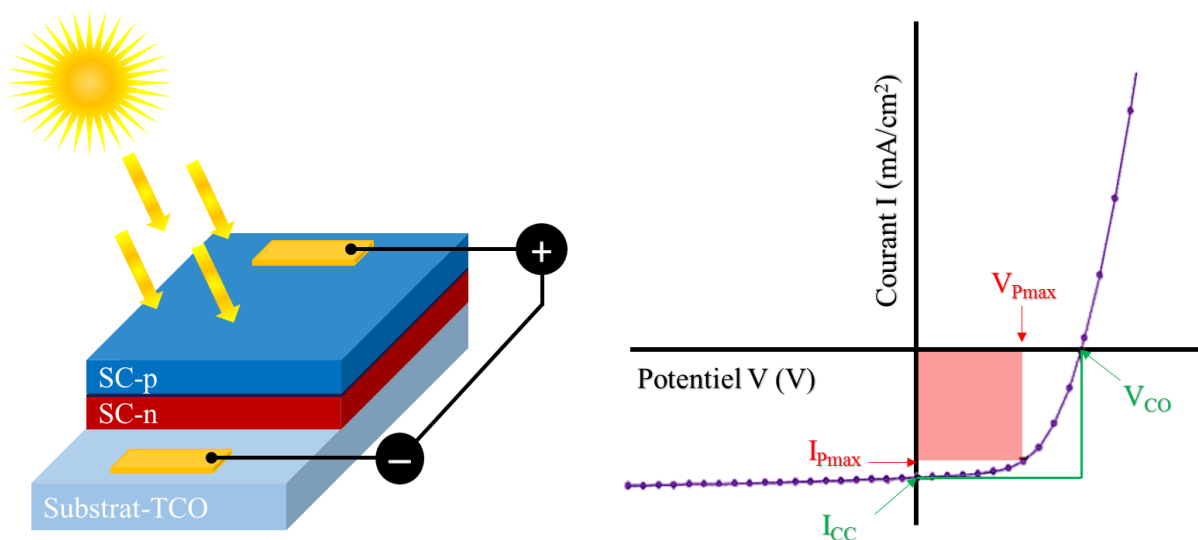


Figure II.17 : Courbe de $I = f(V)$ pour une cellule solaire sous illumination.

Les différents paramètres caractérisant la jonction, extraits de la courbe ci-dessus sont les suivants [62]:

- La densité de courant de court-circuit (I_{CC} en mA/cm²) : C'est le point d'intersection de la courbe I (V) avec l'axe des ordonnées. Elle correspond au photo-courant lorsque la diode est court-circuitée (aucune tension à ses bornes).
- La tension en circuit ouvert (V_{CO} en V) : C'est le point d'intersection de la courbe I (V) avec l'axe des abscisses. Elle correspond à la tension de polarisation de la jonction pour laquelle le photo-courant (allant de n vers p) compense le courant thermiquement activé (allant de p vers n).
- V_{Pmax} , I_{Pmax} : C'est le point de fonctionnement pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale.
- Le facteur de forme (FF) : C'est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance maximale de la cellule. Graphiquement, cela correspond au rapport de la surface du rectangle rouge sur la surface du rectangle vert (Pour une cellule idéale : FF = 1. Pour une cellule réelle : FF < 1). Il est défini par :

$$FF = \frac{I_{Pmax} V_{Pmax}}{I_{CC} V_{CO}} \quad (II. 16)$$

- Le rendement de la cellule (η , en %) : C'est le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{lum}) :

$$\eta = \frac{I_{Pmax} V_{Pmax}}{P_{lum}} = \frac{I_{CC} V_{CO} FF}{P_{lum}} \quad (II. 17)$$

II.3 Conclusion

Ce chapitre a été dédié au montage expérimental de l'électrodéposition par laquelle nos échantillons ont été synthétisés, tout en détaillant son principe de fonctionnement et matériels utilisés, il souligne également les conditions d'élaborations choisies. L'étude des propriétés physico-chimiques des couches minces de Cu₂O électrodéposées par la méthode chronoampérométrique et chronocoulométrique dans le cadre de ce travail de thèse nécessite plusieurs moyens d'analyses et de caractérisations. De ce fait, nous avons cité les différentes techniques de caractérisation adoptées dans notre étude (M-S, PC, FRX, DRX, Raman, AFM, MEB, UV-Vis-NIR, PL et I-V).

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO-JONCTIONS DE $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{Cl-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO-JONCTIONS DE p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO

Dans ce troisième chapitre, nous allons entamer la partie expérimentale en commençant tout d'abord par une étude de l'effet de dopage en ions Cl⁻ sur les différentes propriétés des couches minces de Cu₂O afin de changer la conductivité de type-p au type-n, pour ensuite choisir la meilleure couche en terme de propriétés pour la fabrication des homo-jonctions. Finalement, nous allons synthétiser des homo-jonctions p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO par voie électrochimique et étudier l'effet de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O sur les différentes propriétés des homo-jonctions. Il est à noter que la notation n_{Cl}-Cu₂O désigne une couche mince de Cu₂O de type-n obtenu par dopage en chlorure (Cl).

III.1 Elaboration et caractérisation des couches minces de n-Cu₂O obtenues par dopage en chlorure (Cl)

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, le Cu₂O est un semi-conducteur naturellement de type-p ayant une énergie de gap comprise entre 1,9 et 2,2 eV [7]. Afin de pouvoir changer sa conductivité de type-p au type-n, nous allons dans cette première partie de ce chapitre faire une étude sur l'obtention de n-Cu₂O en utilisant différentes concentrations des ions Cl⁻ et voir leur effet sur les propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques des couches minces de Cu₂O.

III.1.1 Elaboration des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O

Avant de commencer le processus de déposition des couches minces de Cu₂O dopées avec le chlorure à différentes concentrations, une étude préliminaire est effectuée accéder aux informations sur le mécanisme des réactions électrochimiques étudiées :

- *Etude voltammétrique du substrat en absence des ions Cu²⁺* : Cette étude est réalisée pour déterminer le domaine de stabilité du substrat (FTO) avec l'agent complexant utilisé (C₆H₈O₇) et voir s'il y a des réactions électrochimiques entre le substrat et électrolyte. La figure III.1a montre le voltamogramme du substrat immergé dans un électrolyte contenant 0,15 M acide citrique (C₆H₈O₇) à un pH = 7,4, dans un domaine de potentiel compris entre - 1 et 1 V/ECS avec une vitesse de balayage de $v_b = 20$ mV/s et à une température de 60 °C. Un grand domaine de stabilité compris entre E = -0,45 et E = 0,56 V/ECS est observé avec la présence d'un courant anodique et un autre cathodique dus aux dégagements de l'oxygène (O₂) et de l'hydrogène (H₂), respectivement.

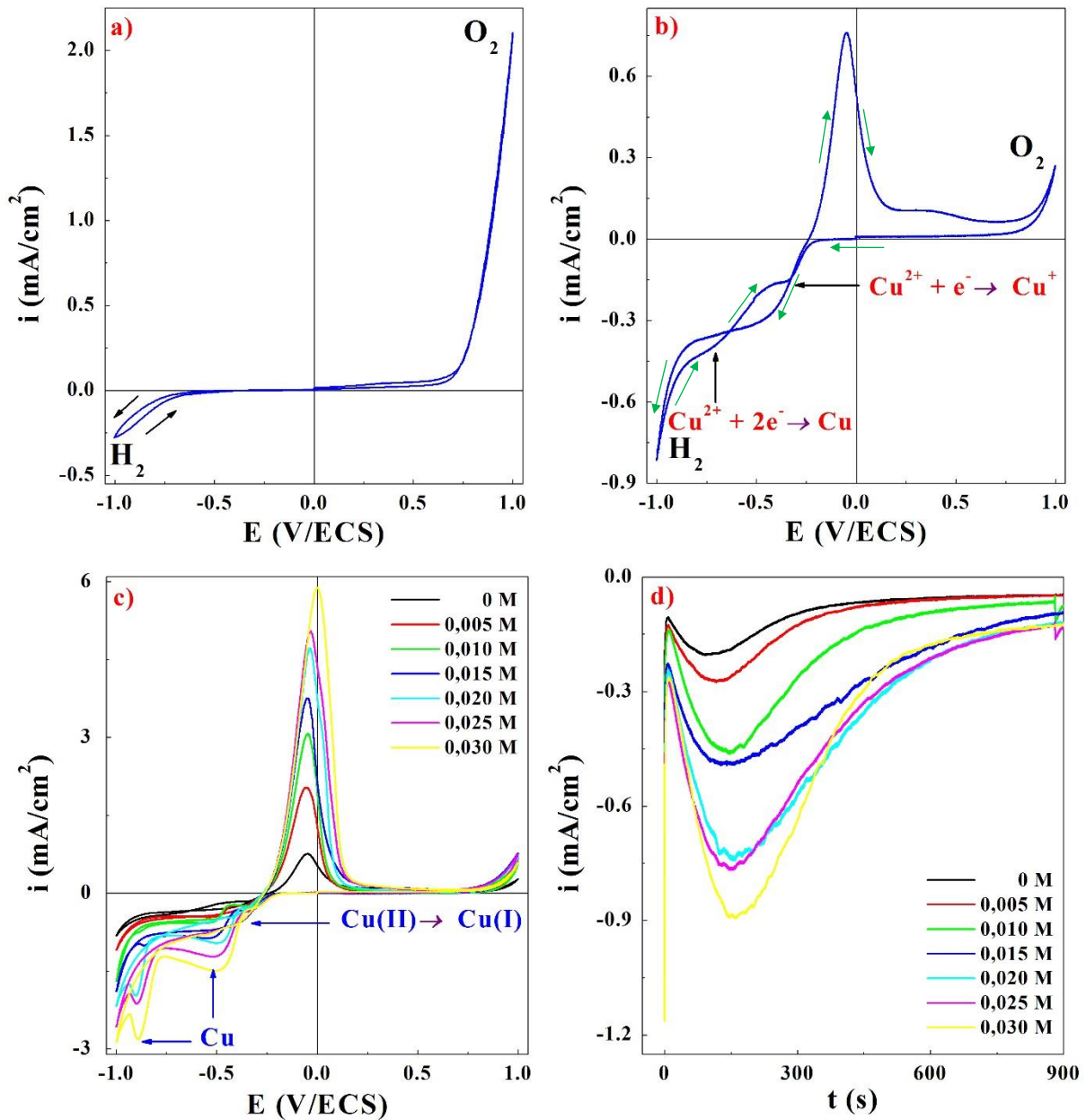


Figure III.1 : Voltamogrammes cycliques du substrat : **a)** En présence de l'agent complexant, **b)** En présence des ions Cu²⁺, **c)** En présence des ions Cl⁻. **d)** Courbes courant-temps à différentes concentrations de CuCl₂ lors de l'électrodéposition de Cu₂O à E = - 0,35 V/ECS.

- **Etude voltammétrique du substrat en présence des ions Cu²⁺, Cl⁻ :** La figure III.1b montre le voltamogramme du substrat immergé dans un électrolyte contenant 0,15 M C₆H₈O₇ et 0,1 M sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O) à pH = 7,4 et T = 60 °C avec un domaine de potentiel compris entre - 1 et 1 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Selon cette dernière figure, nous remarquons qu'au cours du balayage aller la présence de trois pics cathodiques. Le premier pic est dû à la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ à E = - 0,35 V/ECS (Eq.III.1), les ions Cu⁺ vont subir une réaction chimique avec les ions OH⁻ (provenant du H₂O et du NaOH) permettant ainsi le

déclenchement de l'électrodéposition de Cu₂O sur le FTO (Eq.III.2). Le second et le troisième pic sont dus à la formation du Cu (Eq.III.3).



Au cours du balayage retour, la présence d'un grand pic anodique se situant à $E = -0,05$ V/ECS suivi d'un petit épaulement à $E = 0,36$ V/ECS est due à la dissolution du Cu et à l'oxydation du Cu₂O en ions Cu²⁺, respectivement. Un croisement des branches anodique et cathodique apparaît dans la courbe qui est caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance d'une nouvelle phase à la surface du FTO [68]. Lors de l'ajout des ions Cl⁻ avec différentes concentrations (Figure III.1c), nous observons une augmentation de la densité du courant avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ dans le bain de déposition. À partir des résultats voltamétriques, nous avons choisi la valeur de $E = -0,35$ V/ECS comme étant le potentiel de déposition des couches minces de Cu₂O, car il indique le pic de réduction des ions Cu²⁺ en ions Cu⁺, ces ions sont responsables de la formation des couches de Cu₂O (Eq.III.2).

Le potentiel de déposition choisi est appliqué pendant une durée de 15 min entre l'électrode de travail (FTO) et l'électrode de référence (ECS). La figure III.1d montre la densité du courant circulant entre FTO et la contre électrode (Pt) en fonction du temps à différentes concentrations de CuCl₂. Les transitoires obtenues ont une allure identique pour les différents bains de déposition. Il est clair que toutes les courbes présentent une forme typique d'un processus électrochimique de nucléation-croissance tridimensionnelle (3D) [22]. Aux premiers instants de déposition, la densité du courant diminue brusquement, ce courant correspond à celui de la charge de la double couche à l'interface FTO/électrolyte et à la formation des premiers germes de nucléation sur la surface du substrat. Par la suite, le courant croît pour atteindre un maximum i_{max} pendant un temps t_{max} correspondant à la croissance de ces germes. Enfin, une diminution de la densité du courant jusqu'à une limite est due au chevauchement des zones de diffusion autour des germes et l'empiétement des centres de croissance les uns sur les autres. Cette diminution de la densité du courant est due à la diminution de l'effet de la surface effective du substrat ainsi qu'à la diminution de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Nous remarquons aussi qu'en augmentant la concentration des ions Cl⁻, la densité du courant augmente, c'est-à-dire que le processus de l'électrodéposition devient plus rapide, ce qui confirme l'étude voltammétrique.

En imposant le potentiel de déposition, la densité du courant électrique décroît selon l'inverse de la racine carrée du temps. Cette relation entre la densité du courant et le temps est connue sous le nom de l'équation de Cottrell qui peut être écrite sous la forme [69]:

$$i = n. F. C. \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 4})$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96500 C/mol), C est la concentration en solution de l'espèce et D₀ est le coefficient de diffusion. Le tableau III.1 représente les valeurs de D₀ et l'épaisseur des couches calculée à partir de la relation de Faraday [70] :

$$e = \frac{M. Q}{n. F. A. \rho} \quad (\text{III. 5})$$

Où M est la masse molaire de Cu₂O (143,09 g/mol), ρ est la masse volumique (6,1 g/cm³) et Q est la quantité de charge déposée qui est calculée en intégrant chaque chronoampérogramme en utilisant le programme Volta Master 4 et A est la surface de la couche déposée.

Tableau III-1 : Valeurs du coefficient de diffusion des ions Cu²⁺, de la quantité de charge et des épaisseurs des couches minces de Cu₂O calculées électro-chimiquement

[CuCl ₂] (M)	D ₀ (cm ² /s) 10 ⁻⁶	Quantité de charge (mC/cm ²)	Epaisseur (nm)
0	0,19	204,01	247,95
0,005	1,56	221,64	269,37
0,010	2,79	225,86	274,50
0,015	4,68	244,04	296,59
0,020	5,31	254,47	309,27
0,025	6,74	258,67	314,37
0,030	7,28	269,30	327,29

Il est clair que la densité du courant augmente d'une façon proportionnelle avec les ions Cl⁻ comme nous l'avons montré dans la figure III.1d. Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse de déposition engendrée par l'ajout des ions Cl⁻, cette augmentation du courant est due à l'augmentation du coefficient de diffusion des ions Cu²⁺ vers le substrat. Donc la vitesse de formation des couches minces de Cu₂O deviendra plus rapide, ce qui va engendrer une augmentation de l'épaisseur des couches minces.

III.1.2 Caractérisations des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O

III.1.2.1 Caractérisations électrochimiques

Afin de connaître le type de la conductivité, la densité des porteurs de charge, le potentiel de la bande plate, ainsi que la résistivité des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl à différentes concentrations, des mesures de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) en utilisant la relation de Mott-Schottky (M-S) et la caractéristique densité de courant-tension (I-V) ont été effectuées. Effectivement, la figure III.2a-b représente les courbes M-S des couches minces de Cu₂O obtenus en contact avec un électrolyte support contenant 0,5 M Na₂SO₄, la fréquence et l'amplitude sont fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement. Il est clair que la partie linéaire des courbes de la figure III.2a pour les deux couches minces non dopée et dopée avec 0,005 M CuCl₂ présente des pentes négatives indiquant ainsi une conduction de type-p. Alors que la partie linéaire des autres courbes dans la figure III.2b présente des pentes positives indiquant une conduction de type-n. Ce changement de conduction peut être expliqué par l'incorporation des ions Cl⁻ dans le réseau cristallin de Cu₂O lors du processus de l'électrodéposition. Les ions Cl⁻ ont une couche externe très riche en électrons, ce qui permettra d'introduire des électrons excédentaires vis-à-vis du reste du réseau qui participent à la conduction et donc fait changer la conductivité du type-p vers le type-n [71]. Nous pouvons expliquer la conduction du p-Cu₂O dopé avec 0,005 M par la faible quantité des ions Cl⁻ incorporés dans le réseau de Cu₂O. À partir des courbes de M-S, nous avons pu calculer la densité des porteurs de charge et déterminer le potentiel de la bande plate (Tableau III.2).

Afin de mesurer la résistivité des différentes couches minces, une couche de cuivre métallique a été déposée électro-chimiquement comme électrode sur la couche de Cu₂O. La surface de cette couche est de 0.25 cm². La caractéristique densité de courant-tension (I-V) est effectuée entre le cuivre métallique et le substrat FTO. La figure III.2c montre les courbes caractéristiques de la densité de courant-tension des couches minces non dopée et dopées en Cl, toutes ces courbes sont linéaires et passant par l'origine. À partir des pentes de ces courbes, nous avons pu calculer la résistivité des couches minces en utilisant la relation suivante [72]:

$$\rho = \frac{V \times A}{I \times d} \quad (\text{III. 6})$$

Où ρ est la résistivité des couches minces, A est la surface, d est l'épaisseur, V est le potentiel appliqué et I est la densité du courant mesuré. La résistivité de la couche de Cu₂O non dopée est de l'ordre de $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ qui est une valeur trop élevée [29].

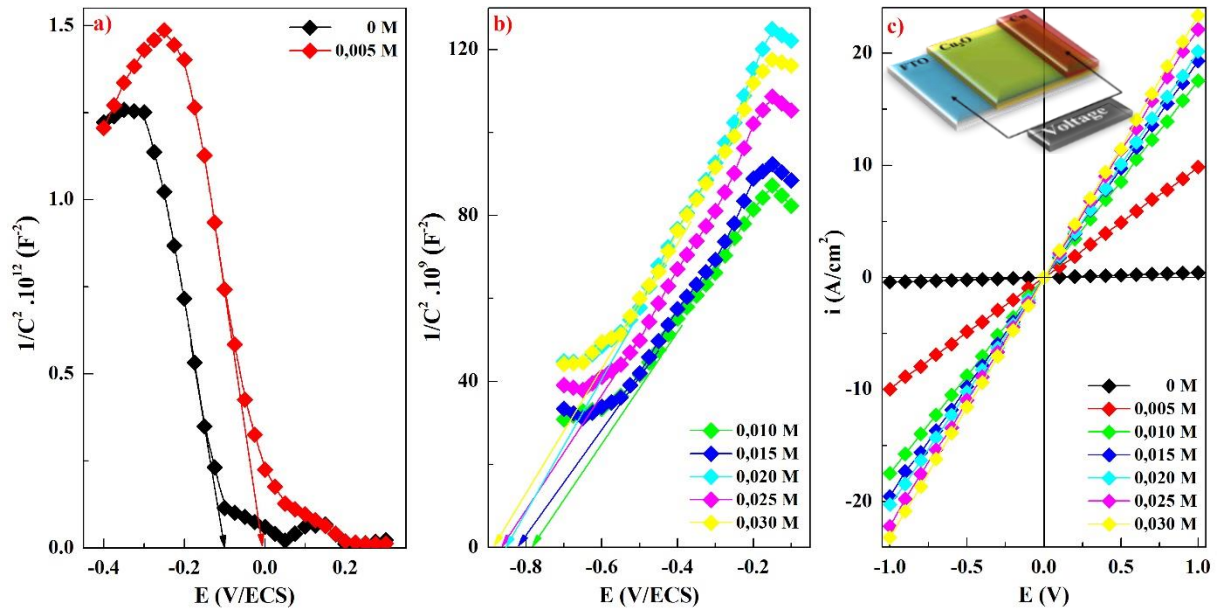


Figure III.2 : a) et b) Courbes de Mott-Schottky. c) Caractéristique densité du courant-tension (I-V) des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl.

Les valeurs de la densité des porteurs de charge, la bande plate et la résistivité des couches minces sont représentées dans le tableau III.2. Nous remarquons une diminution de la résistivité et une augmentation des porteurs de charge au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente, c'est-à-dire que la résistivité de Cu₂O peut être contrôlée en ajustant la concentration des ions Cl⁻ dans la solution. L'augmentation des porteurs de charges se traduit par l'augmentation des ions Cl⁻ incorporés dans les sites interstitiels ou substitutionnels de l'oxygène (O), c'est-à-dire que le dopage en Cl peut créer de nouveaux états (accepteurs pour type-p et donneurs pour type-n) dans la bande interdite de Cu₂O [73].

Tableau III-2 : Quelques paramètres électroniques calculés à partir des courbes de M-S et de la caractéristique densité de courant-tension (I-V).

[CuCl ₂] (M)	ρ (Ω .cm)	$N_{D/A}$ (cm ⁻³)	E_{bp} (V/ECS)	Type
0	5041,3	$2,09 \times 10^{18}$	-0,104	Type-p
0,005	956,6	$2,79 \times 10^{18}$	-0,004	
0,010	136,1	$1,41 \times 10^{20}$	-0,789	
0,015	118,4	$1,43 \times 10^{20}$	-0,817	
0,020	110,8	$1,69 \times 10^{20}$	-0,862	Type-n
0,025	107,1	$1,39 \times 10^{20}$	-0,864	
0,030	106,7	$1,25 \times 10^{20}$	-0,876	

Afin de confirmer la conductivité des couches de Cu₂O non dopée et dopées en Cl, nous avons effectué des mesures de photo-courant comme le montre la figure III.3, en utilisant un électrolyte support contenant 0,5 M de Na₂SO₄.

Concernant les deux couches minces non dopée et dopée avec 0,005 M CuCl₂ (Figure III.3a), nous remarquons qu'elles génèrent un courant cathodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers la couche semi-conductrice et les électrons vers l'électrolyte. Ceci indique clairement que ces deux couches minces ont une conductivité de type-p. Par contre, les autres couches minces génèrent un courant anodique (Figure III.3b) dont la zone de déplétion sera chargée positivement et que les électrons vont se déplacer vers la couche, alors que les trous vont se déplacer vers l'électrolyte indiquant une conduction de type-n.

Ces résultats confirment bien les résultats trouvés par les analyses de M-S. Nous remarquons aussi une augmentation de la photo-activité avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻, qui atteint un maximum de 0,045 mA/cm² pour la couche de Cu₂O dopée avec 0,01 M. Cette augmentation est due à l'augmentation de la densité des porteurs de charge. Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés dans la littérature [73–74].

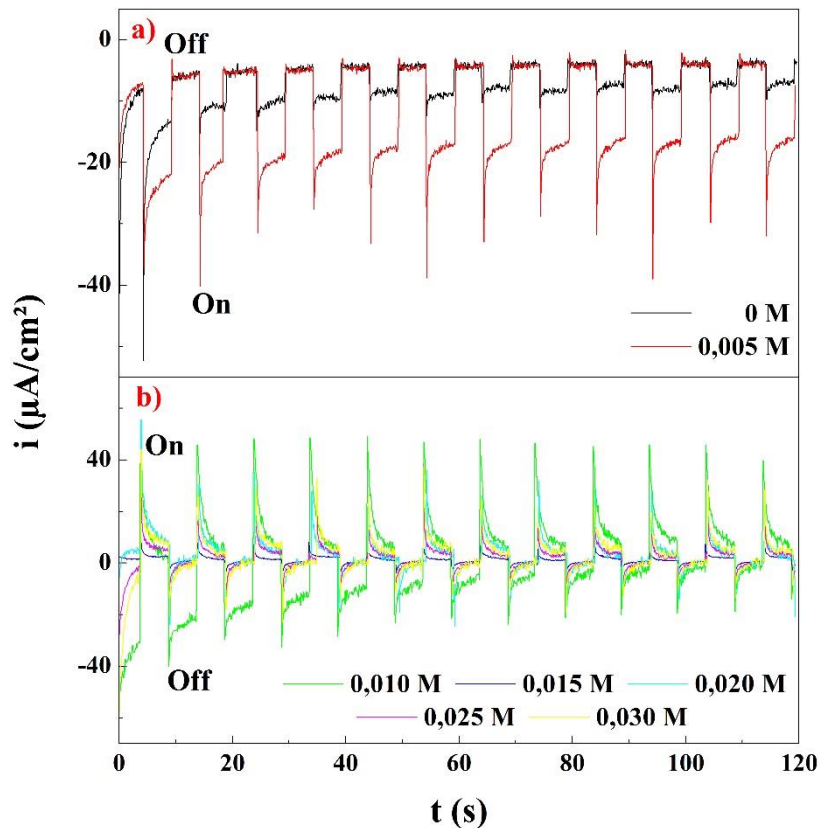


Figure III.3 : Mesures de photo-courant des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl déposées par voie électrochimique.

III.1.2.2 Caractérisations structurales

L'étude de l'incorporation des ions Cl⁻ dans le réseau cristallin de Cu₂O s'est avérée nécessaire, pour cela, des analyses par fluorescence à rayon-X (FRX) ont été effectuées en utilisant un spectromètre Fischer XAN (50 kV, collimateur de 2 mm de diamètre). En effet, la figure III.4 montre la variation du rapport atomique Cu/O en fonction de la concentration du dopant ainsi que le pourcentage des ions Cl⁻ incorporés dans le réseau cristallin. Ces résultats indiquent clairement que toutes les couches minces de Cu₂O sont riches en atomes de cuivre et en atomes d'oxygène, et que le taux des ions Cl⁻ incorporés dans le réseau cristallin augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ dans le bain de déposition. L'analyse par FRX a révélé aussi que le rapport atomique Cu/O des deux couches minces de type-p est inférieur au rapport théorique de Cu₂O qui est égal à 2 (selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667), ce qui indique la présence de lacunes de cuivre (V_{Cu}) dans le réseau cristallin expliquant ainsi la conduction de type-p. Par contre, le rapport atomique des autres couches minces est supérieur au rapport théorique. Ceci peut être expliqué par l'incorporation des ions Cl⁻ dans les sites substitutionnels (O²⁻) conduisant à un changement de conduction.

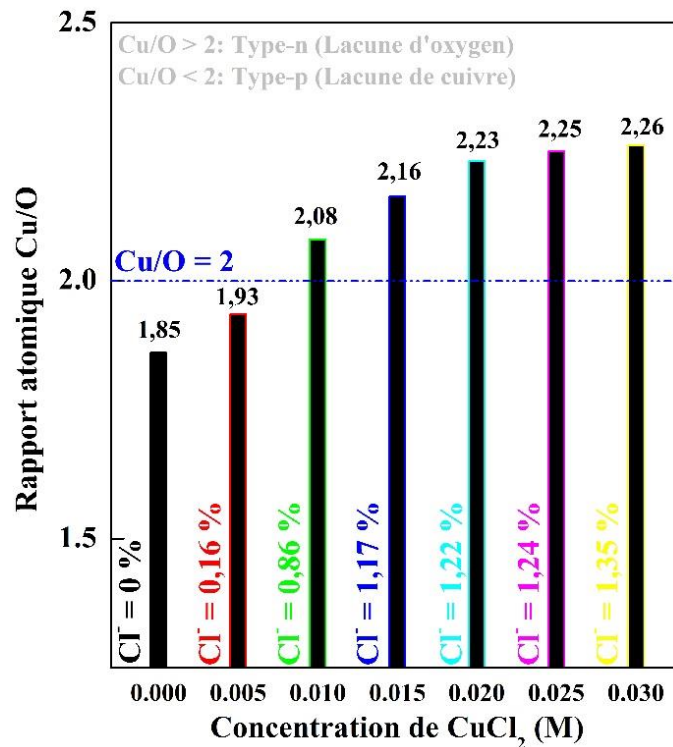


Figure III.4 : Rapport atomique Cu/O et taux des ions Cl⁻ incorporés dans le réseau cristallin de Cu₂O.

Pour étudier l'évolution microstructurale des couches minces de Cu₂O ainsi que l'identification des phases existantes, des analyses par la diffraction des rayons X (DRX) ont

été effectuées en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) avec un rayonnement CuK_{α1} ($\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2θ) dans une gamme comprise entre 32° et 42° . Les diffractogrammes des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées obtenus par électrodéposition à $E = -0,35$ V/ECS sont présentés dans la figure III.5a. Les pics marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat FTO.

Les analyses par DRX révèlent la présence d'un pic de Cu₂O à $36,52^\circ$ (JCPDS N° 00-005-0667) correspondant à l'orientation (111) cristallisant suivant la phase cubique. Aucun pic supplémentaire correspondant aux autres phases ou impuretés n'a été détecté, ce qui signifie que les couches minces de Cu₂O croissent suivant une direction perpendiculaire au plan (111). Le même résultat a été trouvé par Han et al., [29] ils ont déposé des couches minces de Cu₂O dopées en Cl sur un substrat d'or (Au); ils n'ont obtenu qu'un seul pic de Cu₂O suivant l'orientation (111). Ceci est dû aux énergies de surface des plans cristallins, car ces dernières sont responsables de la croissance des cristaux selon les plans cristallins.

Pour une structure cubique comme celle de Cu₂O, les énergies de surface relatives sont dans l'ordre suivant : $\{111\} < \{100\} < \{110\}$. Selon la théorie de croissance de Gibbs-Wulff et la loi de Bravais [75], les faces ayant une grande énergie de surface seront plus rapides à se cristalliser, ce qui va minimiser leur surface; alors que les faces ayant une énergie de surface faible, vont croître plus lentement que les autres engendrant une augmentation de la surface.

Dans notre cas, l'intensité du pic (111) par rapport aux autres orientations montre que les couches minces de Cu₂O vont croître perpendiculairement à la face (111) qui a une faible énergie de surface. Ainsi, la croissance cristalline la plus rapide se produira perpendiculairement aux faces (110) et (100), puis elle disparaîtra progressivement ; tandis que la face (111) ayant un taux de croissance faible apparaîtra au cours du processus de croissance. Or, les couches minces de Cu₂O avec une orientation (111) seront obtenus beaucoup plus facilement que les couches ayant plusieurs orientations (ou plans cristallins), et cela dépendra aussi des différentes conditions d'élaboration des dépôts.

Pour une concentration de 0,01 M, le pic (111) devient plus intense par rapport aux autres dépôts, indiquant ainsi une bonne cristallinité. À partir des diffractogrammes, nous observons que la largeur à mi-hauteur (β) des pics (111) diminue au fur et à mesure que la concentration des ions Cl⁻ augmente, indiquant ainsi une augmentation de la taille moyenne des cristallites, et générant des modifications microstructurales dans le réseau cristallin. Ces dernières sont sous forme de dislocations et/ou de contraintes qui diminuent avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

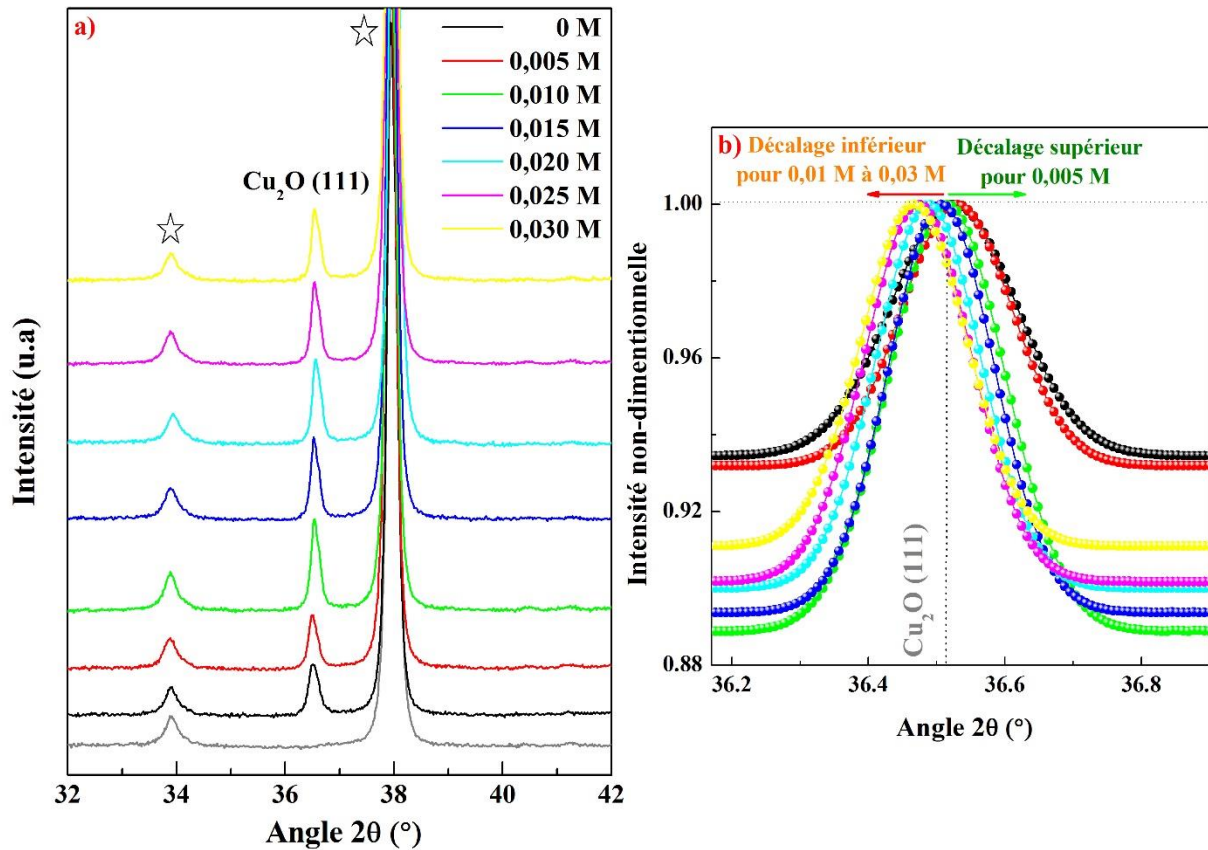


Figure III.5 : a) Diffractogrammes DRX des couches minces de Cu₂O élaborées à différentes concentrations en Cl⁻. b) Courbes non dimensionnelles du pic (111) de Cu₂O.

Lors de l'électrodéposition des couches minces de Cu₂O à différentes concentrations des ions Cl⁻, les ions Cu⁺ vont interagir avec les ions Cl⁻ pour former le CuCl ce qui à provoquer un décalage du pic (111) pour les différentes couches de Cu₂O dopées en Cl (Figure III.5b). La figure III.5b montre les courbes non dimensionnelles du pic (111). Nous observons un décalage de pic du Cu₂O dopé avec 0,005 M vers les grands angles indiquant que la majorité des ions Cl⁻ sont incorporés dans les sites interstitiels créant ainsi un niveau accepteur au-dessus de la bande de valence ce qui explique bien la conductivité de type-p montré par les mesures de Mott-Schottky et celles du photo-courant [57].

En augmentant la concentration des ions Cl⁻ dans le bain de déposition, le décalage du pic est observé cette fois vers les faibles angles, indiquant ainsi que la majorité des ions Cl⁻ sont incorporés dans les sites substitutionnels de l'oxygène, avec un changement dans la conductivité du type-p vers le type-n ; en créant ainsi un niveau donneur au-dessous de la bande de conduction [58]. Quelques paramètres structuraux ont été calculés à partir des diffractogrammes précédents et ils sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III-3 : Quelques paramètres structuraux des couches minces de Cu₂O calculés à partir des diffractogrammes.

[CuCl ₂] (M)	2θ (°)	β (°)	d _{hkl} (Å)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)	σ (μm ⁻²)	ε (%)
Val. théorique	36,41		2,465	4,269	77,83			
0	36,521	0,220	2,458	4,258	77,21	76,02	173,05	0,66
0,005	36,534	0,200	2,457	4,256	77,12	83,58	143,17	0,60
0,010	36,512	0,191	2,459	4,259	77,26	87,34	131,11	0,58
0,015	36,501	0,190	2,459	4,260	77,34	87,71	130,01	0,57
0,020	36,494	0,189	2,460	4,261	77,37	88,06	128,94	0,57
0,025	36,477	0,189	2,461	4,263	77,48	88,41	127,93	0,57
0,030	36,460	0,188	2,462	4,265	77,58	88,94	126,41	0,56

En comparant les valeurs théoriques du paramètre de maille (a) et de la distance interatomique (d_{hkl}) par rapport aux valeurs expérimentales de Cu₂O, nous remarquons une légère différence qui est due à la présence des contraintes liées à la méthode de déposition [19].

L'incorporation des ions Cl⁻ dans le réseau de Cu₂O dopé avec 0,005 M de CuCl₂ a provoqué une diminution du paramètre de maille ce qui a conduit à une contraction du volume de la maille de Cu₂O ; ceci prouve bien l'insertion des ions Cl⁻ dans les sites interstitiels du réseau de Cu₂O. En augmentant la concentration des ions Cl⁻ dans le bain de déposition, nous remarquons une augmentation du paramètre de maille, ce qui conduit à une dilatation dans le réseau par une croissance du volume de la maille de Cu₂O, confirmant ainsi l'incorporation des ions Cl⁻ dans les sites substitutionnels de l'oxygène.

III.1.2.3 Caractérisations morphologiques

Afin de voir l'effet des ions Cl⁻ sur les propriétés morphologiques des différentes couches minces de Cu₂O, des caractérisations de la topographie par l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM : MFP-3D Asylum Research), et de la morphologie par un microscope électronique à balayage (FE-MEB US 8000) ont été effectuées.

La figure III.6 montre les images AFM en 2D et 3D des différents dépôts de Cu₂O obtenus à différentes concentrations des ions Cl⁻ électrodéposés sur un substrat FTO à E = - 0,35 V/ECS. Nous remarquons tout d'abord une distribution totale et homogène des particules sur la surface du substrat quelle que soit la valeur de la concentration de CuCl₂ utilisée. L'ajout de CuCl₂ avec différentes concentrations dans le bain de déposition n'a pas

vraiment influencé la topographie des couches minces, car tous les échantillons présentent le même type de particules. La taille de ces dernières augmente avec l'ajout de CuCl₂ tout en conservant sa topographie.

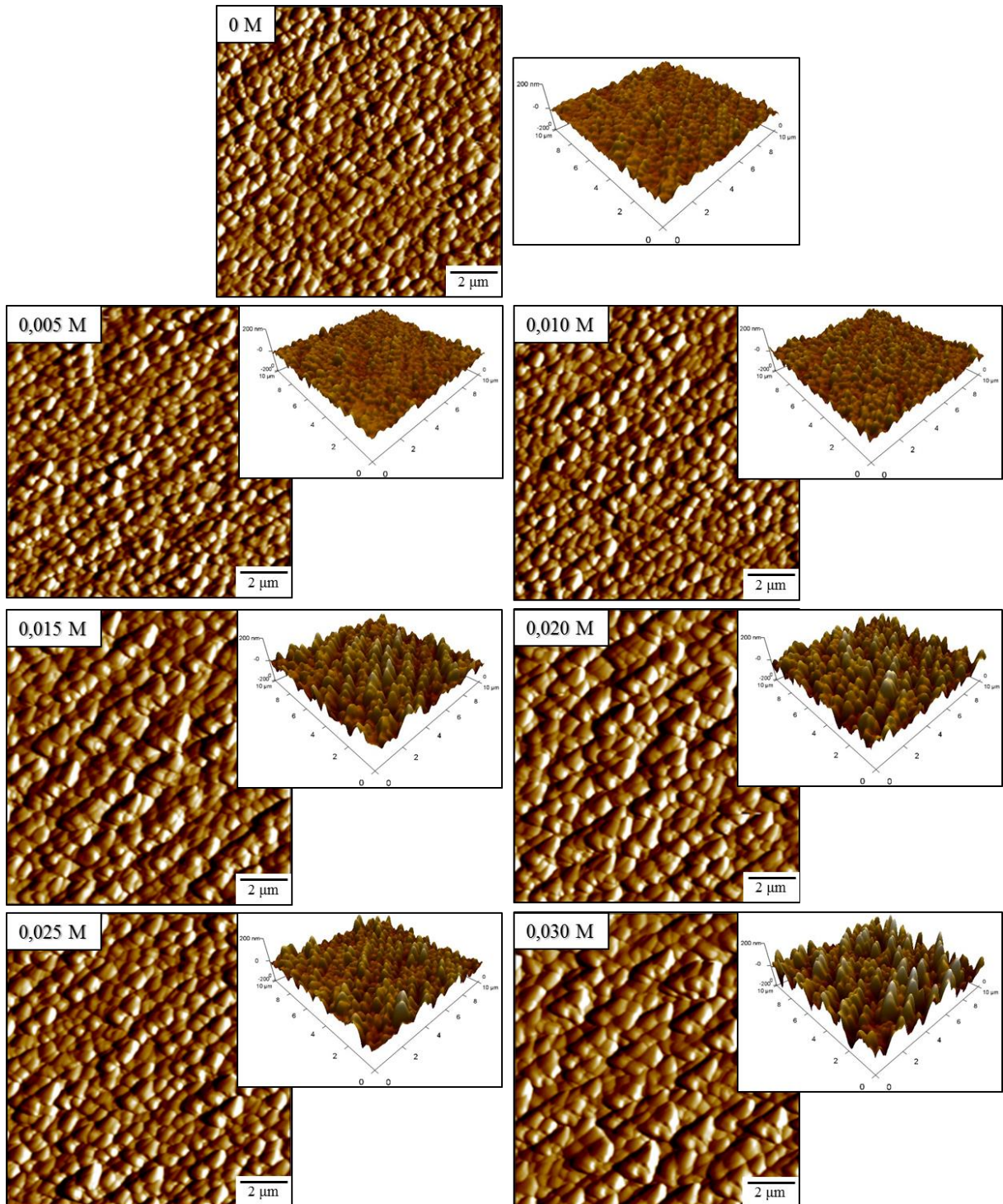


Figure III.6 : Images AFM en 2D et 3D des différents dépôts de Cu₂O obtenus à différentes concentrations en Cl.

Les images AFM ont été traitées par un logiciel approprié afin d'extraire la rugosité de la surface de dépôts. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique d'une surface connue par l'abréviation anglaise "Root Mean Square" (RMS), sont représentées dans la figure III.5. Nous remarquons que la rugosité des couches minces de Cu₂O est affectée par le dopage en Cl. La rugosité est faible pour la couche de Cu₂O non dopée qui est de 17,03 nm, puis elle augmente au fur et à mesure que la concentration des ions Cl⁻ augmente pour atteindre 61,38 nm pour la couche dopée avec 0,03 M. Il est clair que la variation du dopant n'affecte pas la topographie des couches minces, mais seulement la taille des particules et la rugosité de ces couches.

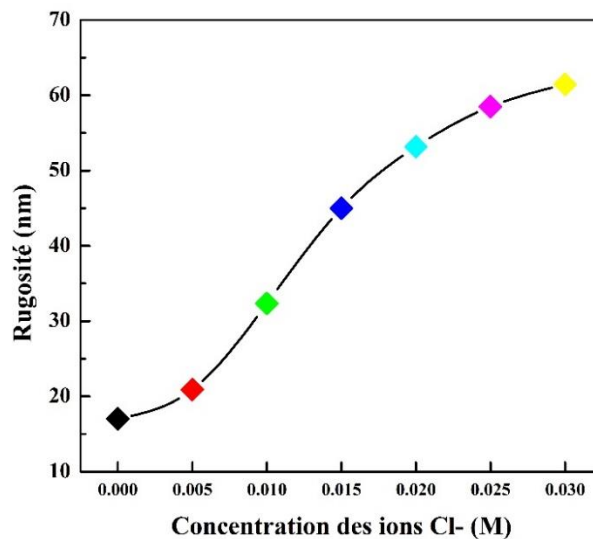


Figure III.7 : La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces.

Les images morphologiques des différentes couches minces de Cu₂O déposées sur FTO obtenues par microscopie électronique à balayage sont représentées dans la figure III.8. Nous remarquons que la morphologie des couches dépend de la concentration des ions Cl⁻. Nous observons que les couches minces de Cu₂O non dopée et dopée avec 0,005 M sont entièrement recouvertes par des grains de forme pyramidale trigonale distribués uniformément sur la surface du substrat. Cette morphologie commence à changer avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 0,02 M pour donner des gros grains sous forme cubique. Pour les couches minces dopées avec 0,025 M et 0,03 M, nous remarquons une détérioration complète de la morphologie, c'est-à-dire qu'aucune forme bien définie n'a été observée ; il n'y a que des grains se chevauchant les uns aux autres. La forme des grains de Cu₂O est en accord avec les propriétés intrinsèques de la structure cristalline. D'après les résultats obtenus par AFM et MEB, nous pouvons conclure que l'incorporation des ions Cl⁻ dans la structure cristalline de Cu₂O a conduit à une augmentation de la taille des grains ainsi que la rugosité avec un changement morphologique des couches.

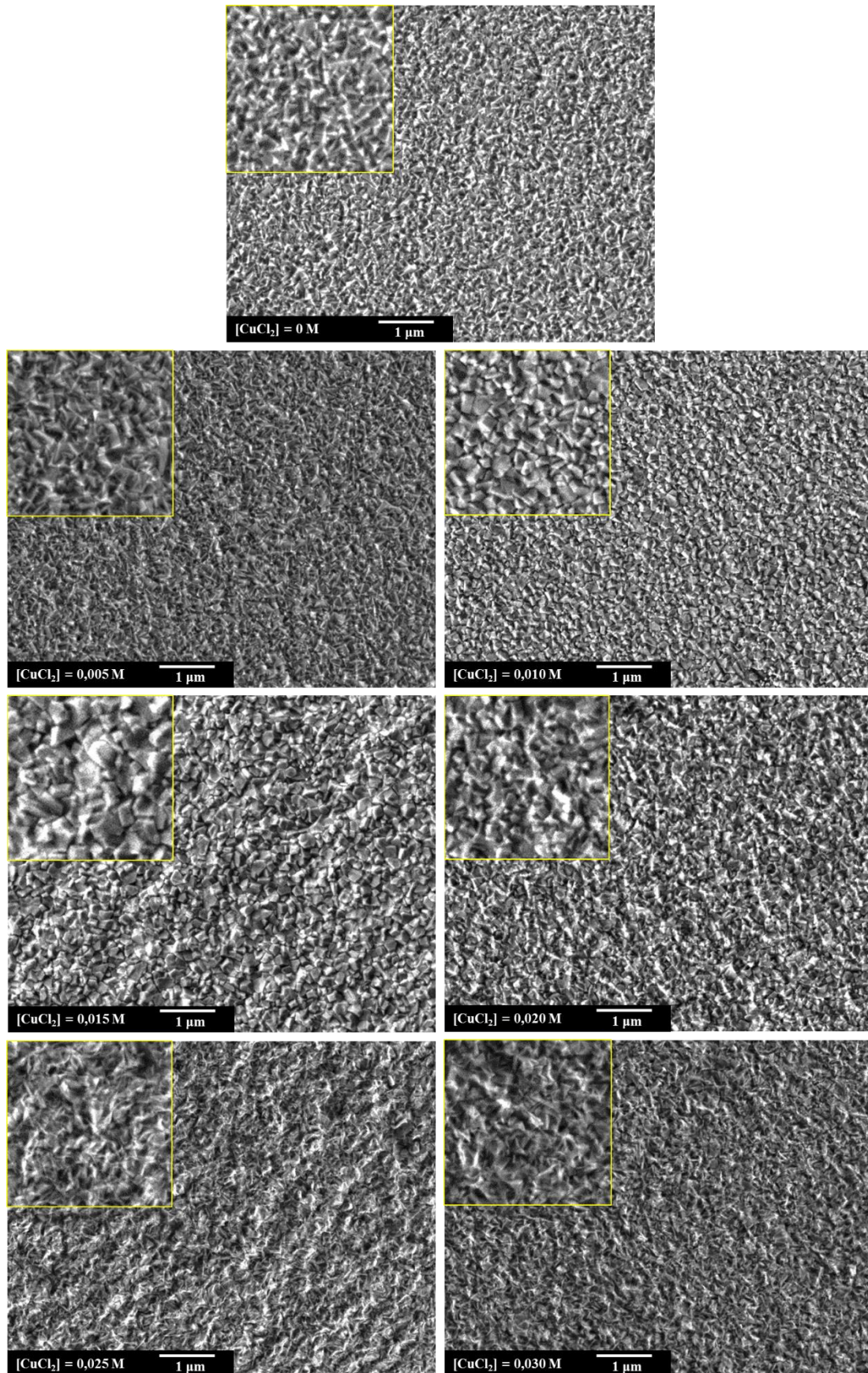


Figure III.8 : Images MEB des couches minces de Cu₂O déposées à différentes concentrations en Cl⁻ sur FTO à E = - 0,35 V/ECS.

III.1.2.4 Caractérisations optiques (UV-Vis-NIR)

Les mesures optiques des différentes couches minces de Cu₂O ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 950 dans une gamme spectrale allant de 250 nm jusqu'à 1500 nm. Les spectres de la transmittance et de l'absorbance des couches minces de Cu₂O obtenues à différentes concentration en Cl⁻ sont représentés dans la figure III.9.

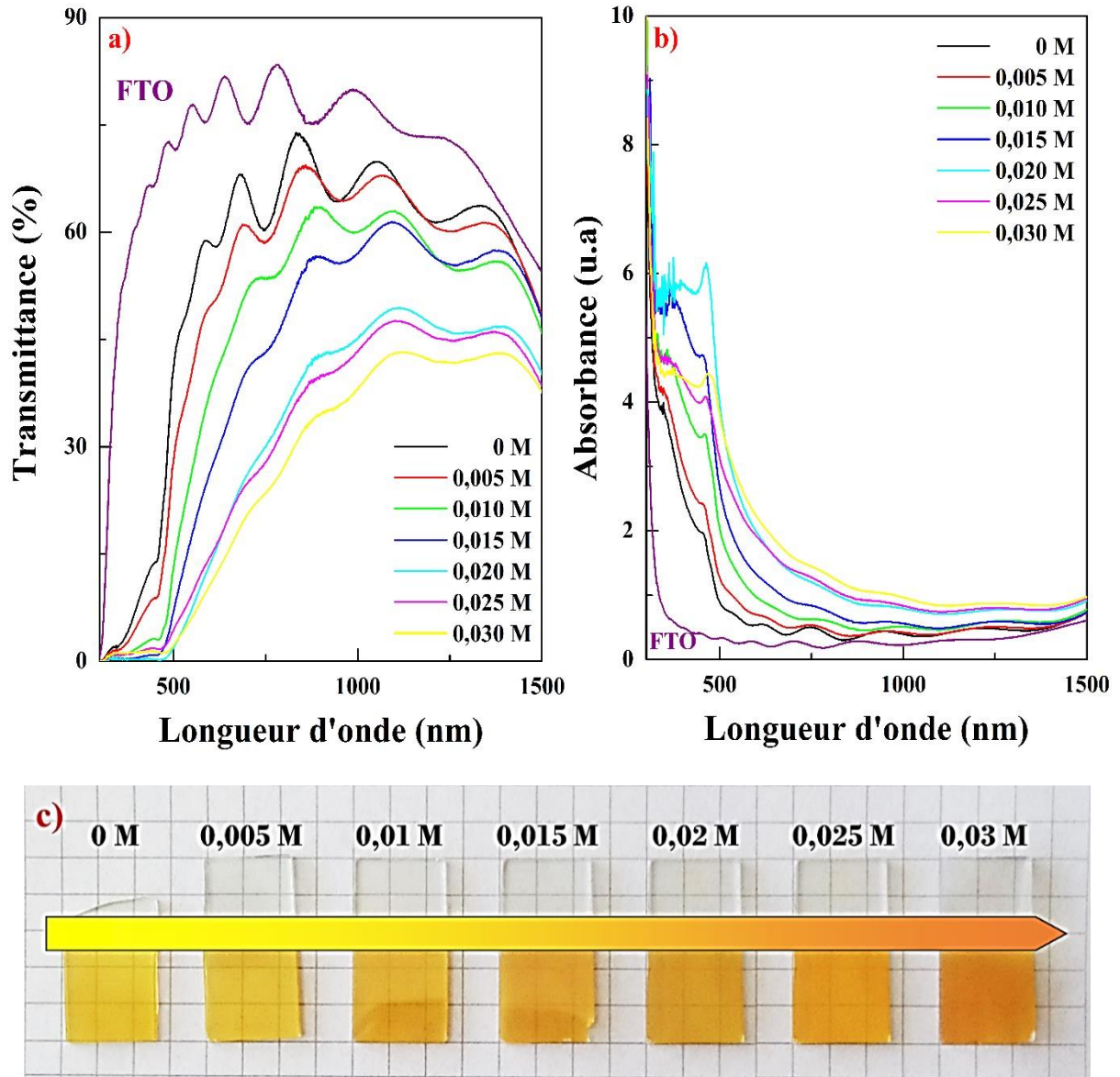


Figure III.9 : a) Transmittance et b) absorbance des couches minces de Cu₂O déposées à différentes concentrations en Cl⁻ sur FTO à $E = -0,35$ V/ECS. c) Image photographique des dépôts de Cu₂O.

La figure III.9a montre les spectres de la transmission des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl en fonction de la longueur d'onde. Nous remarquons tout d'abord que

l'ensemble des spectres présente une allure identique avec des ondulations indiquant l'existence des franges d'interférences caractérisées par des maxima et des minima dues aux réflexions multiples à l'intérieur des couches analysées. La comparaison entre l'ensemble des transmittances des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl montre une diminution de la transmission avec l'augmentation de la concentration de CuCl₂ dans le domaine du visible et proche infrarouge. Cette diminution confirme que l'ajout des ions Cl⁻ dans le bain de déposition a induit des modifications dans les propriétés optiques des différentes couches minces de Cu₂O.

La figure III.9b montre l'absorbance des couches minces de Cu₂O en fonction de la longueur d'onde. Nous observons une forte absorbance des couches minces pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm due à la transition électronique inter-bande entre la bande de valence et la bande de conduction. L'apparition de deux pics à 354 et 457 nm peut être expliquée par la présence des défauts ponctuels dans la structure cristalline de Cu₂O [76]. Nous remarquons aussi que les pics deviennent de plus en plus clairs, ce qui confirme l'incorporation des ions Cl⁻ dans le réseau cristallin provoquant ainsi des défauts cristallins. Notons aussi que l'augmentation de la concentration du dopant induit un décalage du bord de l'absorption vers le rouge, il est associé à l'augmentation des porteurs de charges comme nous l'avons trouvé avec les mesures de Mott-Schottky. Ce phénomène peut être expliqué par l'introduction des états telle qu'une bande supplémentaire apparaît à l'intérieur de la bande interdite, et qui se rétrécit d'autant plus que le taux de dopage est important ; c'est l'effet de re-normalisation (effet BGN pour band gap re-normalization ou band gap narrowing) [71]. Le décalage du bord d'absorption peut expliquer le changement de la couleur des couches minces de Cu₂O du jaune à l'orange (Figure III.9c).

L'apparition des franges d'interférences nous a permis de calculer l'épaisseur et l'indice de réfraction des différentes couches minces de Cu₂O en utilisant la méthode des enveloppes (§ Chapitre II). Tout d'abord, nous avons mesuré l'indice de réfraction du verre à l'aide d'un réfractomètre qui est égal à 1,517, puis nous avons calculé l'épaisseur du substrat FTO ≈ 100 nm, ainsi que son indice de réfraction qui est de 2,17.

Nous avons utilisé une autre méthode pour calculer l'épaisseur des couches minces que nous appelons la méthode graphique, elle est basée sur l'équation suivante :

$$\frac{1}{2} = 2d \left(\frac{n}{\lambda} \right) - m \quad (\text{III. 7})$$

Avec $l = 0, 1, 2 \dots$ etc, m est l'ordre de la tangente, d est l'épaisseur de la couche. En traçant $(l/2)$ en fonction de (n/λ) comme le montre la figure III.10, nous obtenons une courbe linéaire dont la pente est égale à $2d$.

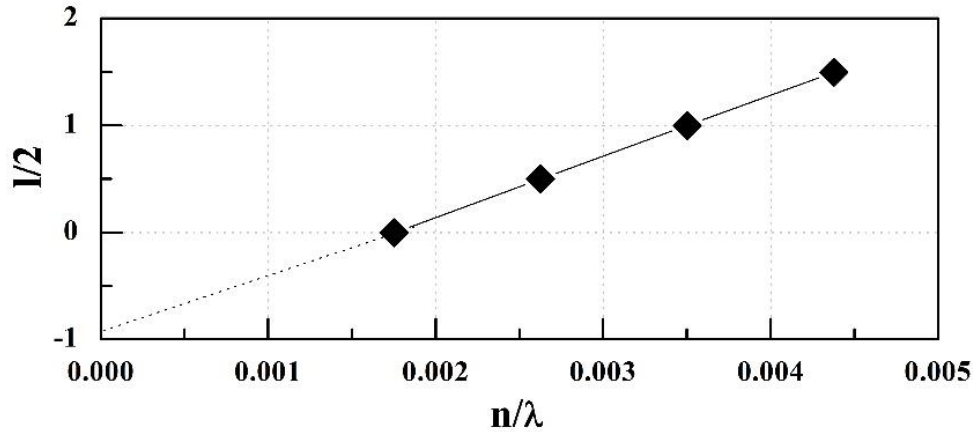


Figure III.10 : Tracé de $(l/2)$ en fonction de (n/λ) pour la couche de Cu₂O non dopée.

Le tableau III.4 regroupe les valeurs des épaisseurs des différentes couches minces de Cu₂O calculées par la loi de Faraday (Eq.III.5), la méthode des enveloppes et la méthode graphique (Eq.III.7), respectivement.

Tableau III-4 : Epaisseurs des couches de Cu₂O calculées par différentes méthodes.

[CuCl ₂] (M)	Loi de Faraday (nm)	Méthode des enveloppes (nm)	Méthode graphique (nm)
0	247,95	267,53	266,24
0,005	269,37	279,98	277,99
0,010	274,50	288,92	286,63
0,015	296,59	303,60	301,61
0,020	309,27	318,87	316,94
0,025	320,37	319,02	318,37
0,030	327,29	323,71	321,34

Nous remarquons que les épaisseurs calculées par les trois méthodes sont proches les unes des autres. L'épaisseur augmente avec l'augmentation de la concentration de CuCl₂, ceci est dû à l'augmentation de la diffusion des ions vers le substrat. Cette augmentation a engendré une augmentation de la rugosité avec une diminution de la transmittance.

Un autre paramètre optique important a été estimé, à savoir l'énergie de gap optique. Effectivement, la détermination de l'énergie de gap optique a été basée sur le modèle proposé

par Tauc [67], où E_g est relié au coefficient d'absorption α (Eq.II.15). La figure III.11 présente le tracé de Tauc de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ (eV) des différentes couches minces de Cu₂O dopé et non dopées en Cl déposées sur FTO.

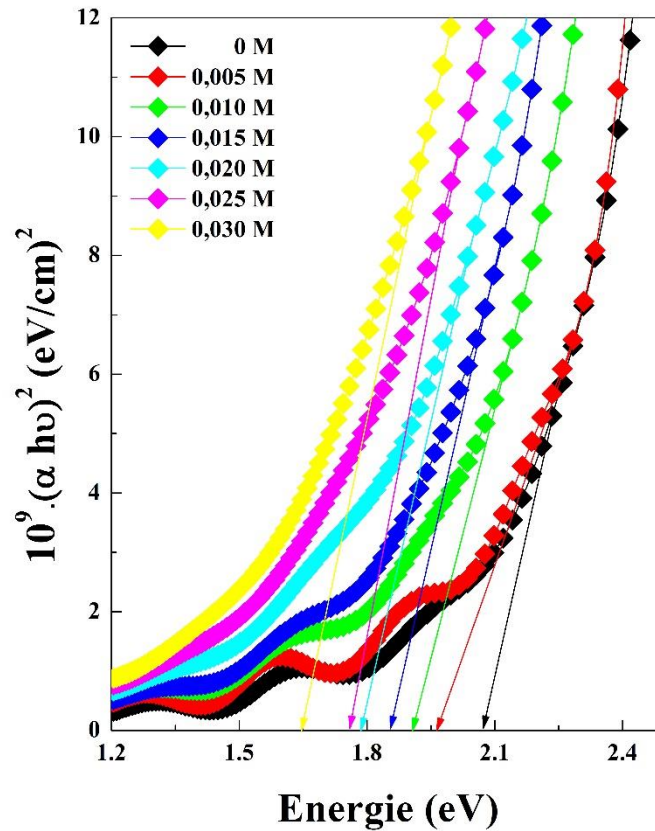


Figure III.11 : Tracés de Tauc des couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl déposées sur FTO par voie électrochimique.

Nous remarquons que l'énergie de gap optique diminue avec l'ajout du dopant, cela est expliqué par l'introduction des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Comme le rayon ionique du chlore est petit, il se substitue alors à l'oxygène créant des impuretés ainsi que des défauts structuraux. Par conséquent, la mobilité des porteurs libres est plus importante que celle du Cu₂O non dopé. À partir des valeurs de l'énergie de gap optique, nous avons pu calculer la valeur de l'indice de réfraction en utilisant la relation suivante [46] :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (\text{III. 8})$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche de Cu₂O.

Le tableau III.5 représente les différentes valeurs de l'énergie de gap et de l'indice de réfraction des différentes couches minces de Cu₂O calculées par différentes méthodes.

Tableau III-5 : Valeurs de l'énergie de gap (E_g) et de l'indice de réfraction (n) des couches minces de Cu₂O calculées par différentes méthodes.

[CuCl ₂] (M)	Indice de réfraction		Energie de gap (eV)	
	Méthode des enveloppes	Relation de l'énergie de gap	Tracé de Tauc	Relation de l'énergie de gap
0	2,65	2,71	2,07	2,19
0,005	2,67	2,73	2,01	2,14
0,010	2,69	2,75	1,96	2,09
0,015	2,89	2,80	1,85	1,67
0,020	2,73	2,83	1,79	2,01
0,025	2,76	2,85	1,75	1,94
0,030	2,85	2,92	1,61	1,76

L'augmentation de l'indice de réfraction accompagnée par la diminution de l'énergie de gap en fonction de la concentration de dopage est attribuée à la densité de compactage ramenée par l'ajout de chlore. Donc, plus la couche devient dense plus elle devient plus absorbante ce qui fait que l'indice de réfraction deviendra plus élevé.

➤ **Le choix de la concentration du dopant**

Afin de choisir la meilleure concentration de CuCl₂ qui sera utilisée pour la fabrication des homo-jonctions, nous avons déposé des couches minces de 300 nm de n-Cu₂O dopé Cl, dont nous avons calculé les paramètres électriques qui sont résumés dans le tableau III.6. Nous avons trouvé que le n-Cu₂O dopé avec 0,01 M a la plus faible résistivité de 97,2 Ω.cm avec une densité des porteurs de charge élevée de $2,13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ par rapport aux autres couches minces.

Tableau III-6 : Quelques paramètres électriques des couches minces de n-Cu₂O déposées avec une épaisseur de 300 nm.

[CuCl ₂]	d (nm)	ρ (Ω.cm)	N_D (cm ⁻³)	E_{fb} (V/ECS)
0,01	299,17	97,2	$2,13 \times 10^{20}$	- 0,675
0,02	298,73	107,4	$1,58 \times 10^{20}$	- 0,682
0,03	301,55	108,7	$1,19 \times 10^{20}$	- 0,697

Afin de confirmer nos résultats, nous avons exploré la fonctionnalité des homo-jonctions p-n en tant que cellule solaire, c'est-à-dire qu'une structure d'une homo-jonction p-Cu₂O/n-Cu₂O/FTO a été fabriquée par voie électrochimique en déposant 600 nm de p-Cu₂O

non dopé (il s'agit du Cu₂O non dopé utilisé dans l'étude de dopage) sur 300 nm de n-Cu₂O dopé Cl (0,01, 0,02 et 0,03 M). Lorsque les deux matériaux p-Cu₂O et n-Cu₂O sont en contact, un niveau de Fermi constant se forme à l'équilibre. Ceci est provoqué par le transfert des électrons de n-Cu₂O vers le p-Cu₂O, et inversement et en même temps, les trous se déplacent de p-Cu₂O vers le n-Cu₂O jusqu'à l'équilibre (Figure III.12a et b).

Les performances des homo-jonctions ont été étudiées en utilisant la caractéristique densité de courant-tension (I-V) comme le montre la figure III.12c. Il est clair que tous les échantillons présentent un comportement de rectification confirmant la formation de l'homo-jonction p-n. Nous remarquons que la jonction fabriquée avec le n-Cu₂O de 0,01 M en Cl présente une meilleure rectification électrique par rapport aux autres. Cependant, les autres jonctions présentent un faible courant pour les potentiels élevés avec un courant inverse plus large.

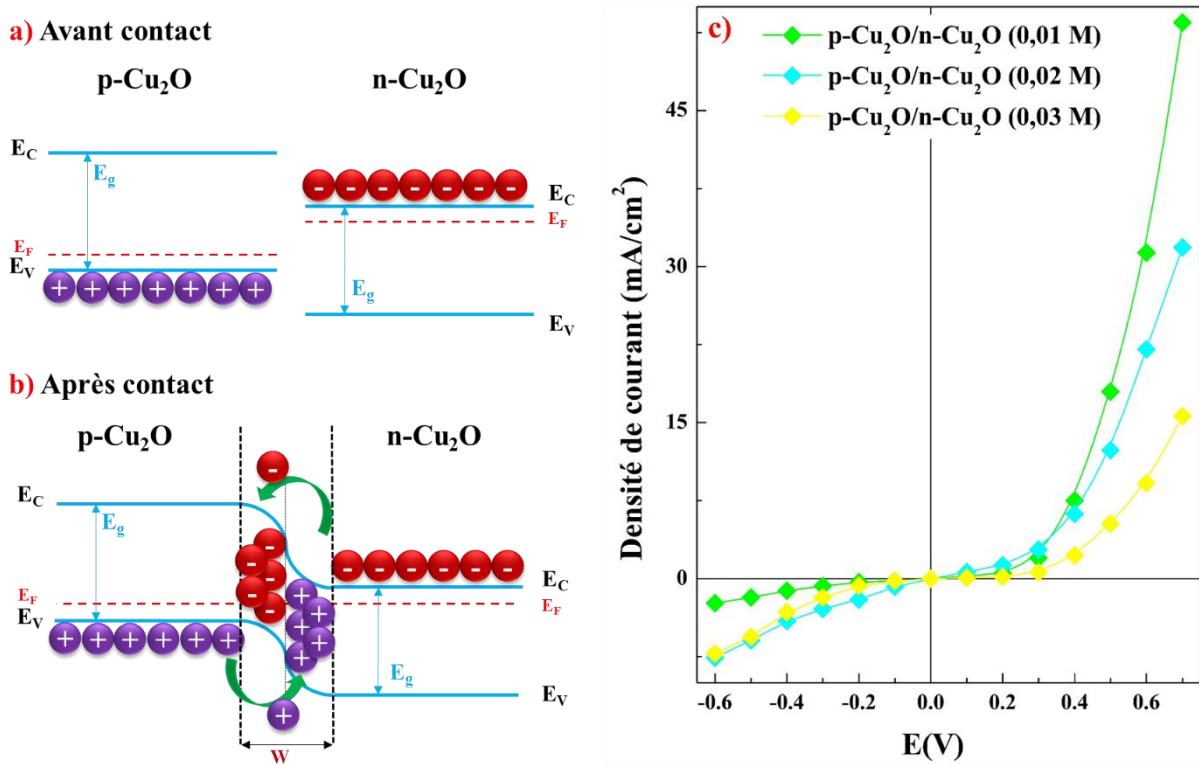


Figure III.12 : a) et b) Diagramme énergétique avant et après contact de p-Cu₂O et n-Cu₂O, respectivement. c) Caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonctions p-Cu₂O/n-Cu₂O.

III.2 Elaboration et caractérisation des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO

III.2.1 Elaboration des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO

Dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous allons fabriquer des homo-jonctions p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O sur un substrat FTO par voie électrochimique, et étudier l'influence de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des homo-jonctions.

Des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O ont été déposées en mode potentiostatique à $E = -0,35$ V/ECS sur le substrat FTO à 60 °C en utilisant un électrolyte contenant 0,15 M acide citrique (C₆H₈O₇), 0,1 M sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O) et 0,01 M chlorure de cuivre (CuCl₂) ; le pH de la solution est maintenu à 7,4. Ensuite, la couche de p-Cu₂O a été déposée sur la couche de n-Cu₂O/FTO en appliquant un potentiel de $E = -0,3$ V/ECS dans un bain de déposition contenant 1 M acide lactique (C₃H₆O₃) et 0,025 M sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O) avec un pH = 9,5 et une température de 60 °C. Enfin, une couche en aluminium (Al) couvrant seulement environ 20 % de la couche de p-Cu₂O a été déposée par évaporation sous vide.

L'épaisseur des dépôts a été contrôlée lors de l'électrodéposition en utilisant la méthode de chronocoulométrie, qui présente la variation de la quantité de charge déposée (Q) en fonction du temps. À partir des valeurs de la quantité de charge, nous remontons à l'épaisseur de la couche en utilisant la loi de Faraday (Eq.III.5). Dans notre étude, l'épaisseur de la couche p-Cu₂O a été maintenue constante à 600 nm, tandis que l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O a été variée entre 250 et 400 nm. Nous avons confirmé les épaisseurs déposées en utilisant un profilomètre mécanique. Nous avons tout d'abord mesuré les épaisseurs des couches n_{Cl}-Cu₂O déposées sur FTO qui sont d'environ 0,248, 0,301, 0,353 et 0,402 μm. Ensuite, nous avons mesuré l'épaisseur totale des différentes homo-jonctions qui sont d'environ 0,854, 0,902, 0,957 et 1,007 μm ; ces valeurs sont proches des valeurs théoriques.

Nous tenons à mentionner que les homo-jonctions déposées avec des épaisseurs de n_{Cl}-Cu₂O seront mentionnées comme suit :

- p-Cu₂O(600 nm)/n_{Cl}-Cu₂O(250 nm)/FTO ≡ **PN1**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{Cl}-Cu₂O(300 nm)/FTO ≡ **PN2**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{Cl}-Cu₂O(350 nm)/FTO ≡ **PN3**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{Cl}-Cu₂O(400 nm)/FTO ≡ **PN4**

III.2.2 Caractérisation des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O/FTO

III.2.2.1 Caractérisations structurales

Afin d'identifier les propriétés structurales des couches minces de p-Cu₂O (600 nm) et n_{Cl}-Cu₂O (250, 300, 350 et 400 nm), nous avons effectué des analyses par la technique de diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) avec un rayonnement CuK_{α1} ($\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2θ).

La figure III.13a montre le diffractogramme de la couche p-Cu₂O (600 nm) déposée sur un substrat de FTO par chronocoulométrie. Selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667, nous confirmons la formation d'une seule phase pure de Cu₂O poly-cristalline. En effet, des pics de diffraction distincts, correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311) sont observés. La forme cristalline de la couche mince de p-Cu₂O est fortement liée à sa texture. Le degré d'orientation préférentielle a été estimé quantitativement en calculant le coefficient de texture de Harris (Eq.II.8). Les coefficients de texture (T_C) suivant les plans (111), (200) (220) et (311) sont 1,41, 0,91, 0,94, et 0,86, respectivement. Le coefficient de texture T_C suivant le plan (111) présente une valeur supérieure par rapport aux autres coefficients, ce qui indique que la couche de p-Cu₂O est orientée préférentiellement suivant le plan (111) de la structure cubique de Cu₂O ; ce qui signifie que la croissance des nanostructures est perpendiculaire à la face (111). En utilisant la relation de Scherrer (Eq.II.6), nous avons pu calculer la taille moyenne des cristallites de la couche p-Cu₂O déposée sur FTO qui est égale à 74,72 nm.

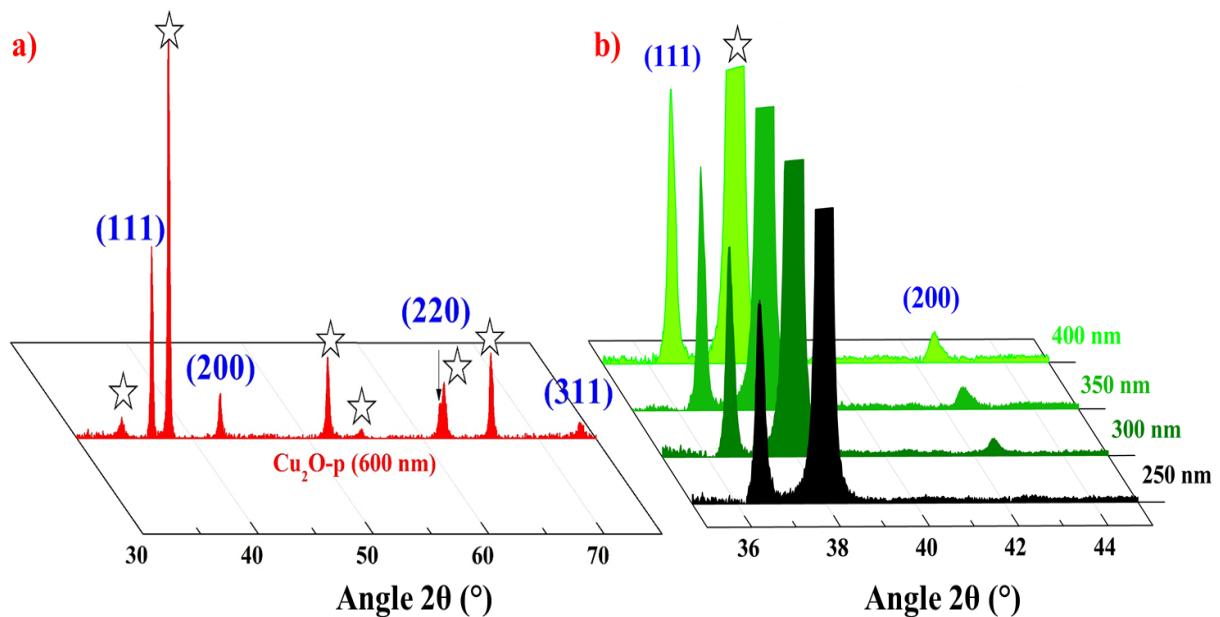


Figure III.13 : Diffractogrammes des couches minces : a) p-Cu₂O d'épaisseur 600 nm et b) n_{Cl}-Cu₂O à différentes épaisseurs de 250 à 400 nm.

Par la suite, nous avons fait des analyses par DRX des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O déposées sur FTO comme le montre la figure III.13b. Nous remarquons que les couches minces sont pures selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667, et présentent deux pics de diffraction suivant les plans (111) et (200). Une augmentation de l'intensité des pics est observée avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O indiquant une amélioration de la structure cristalline des couches. Il est important de noter que le pic (111) est beaucoup plus intense que le pic (200). Ceci indique clairement que les nanostructures de Cu₂O sont fortement orientées suivant le plan (111). La position du pic (111) s'est déplacée vers les grands angles au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de n_{Cl}-Cu₂O augmente, ceci indique clairement que la concentration de Cl incorporée dans le réseau de n_{Cl}-Cu₂O a augmentée aussi. Le décalage de ces pics est attribué à la substitution des ions d'oxygène (O²⁻) par les ions Cl⁻ dans la structure cubique de Cu₂O.

Après avoir confirmé la pureté de nos échantillons, nous avons déposé 600 nm de p-Cu₂O sur les différentes épaisseurs de la couche de n_{Cl}-Cu₂O (250, 300, 350 et 400 nm) pour former des homo-jonctions à base de Cu₂O. Des analyses par DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre à rayons X Rigaku Smartlab® avec une radiation CuK_{α1} (λ = 0,15406 nm, 45 kV, 200 mA) dans une gamme de 35° à 75°.

La figure III.14a montre les diffractogrammes des homo-jonctions déposées par voie électrochimique avec différentes épaisseurs de la couche n_{Cl}-Cu₂O. Les pics marqués par des étoiles correspondent à la phase tétragonale du substrat (FTO). Nous remarquons l'apparition de plusieurs pics correspondant à la phase cubique de Cu₂O. Ces pics ont été indexés selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667, et ils correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311), respectivement. Aucun autre pic relatif au cuivre métallique (Cu) ou l'oxyde de cuivre (II) (CuO) n'a été observé confirmant ainsi la pureté de toutes les homo-jonctions. Nous remarquons que l'intensité des deux pics suivant les plans (111) et (200) est plus importante par rapport aux autres pics, et elle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{Cl}-Cu₂O.

Nous avons vu auparavant que les couches minces de p-Cu₂O (600 nm) et n-Cu₂O (250, 300, 350 et 400 nm) électrodéposées sur FTO présentent une croissance cristalline selon le plan (111) que nous avons déterminé à partir du coefficient de texturation. Mais pour les homo-jonctions, nous ne pouvons pas prétendre que l'orientation préférentielle de la couche de p-Cu₂O est orientée suivant le plan (111), car celle-ci est déposée sur le n_{Cl}-Cu₂O qui est de

même nature. Même si nous calculons la taille moyenne des cristallites, nous ne parviendrons pas à dire que cette taille appartienne à la couche de p-Cu₂O ou à la couche de n_{C1}-Cu₂O. Pour cela, nous avons effectué des analyses par DRX en incidence rasante avec un angle de 0,5° pour voir l'influence de l'épaisseur de la couche de n_{C1}-Cu₂O sur la couche de p-Cu₂O comme le montre la figure III.14b.

D'après cette figure, nous remarquons la présence de cinq pics de diffractions bien définis suivant les plans (110), (111), (200), (220) et (311). L'absence totale des pics du substrat indique que les homo-jonctions sont bien épaisses. Il est clair que l'intensité du pic (111) est plus importante par rapport aux autres pics, néanmoins les autres pics eux aussi présentent des intensités élevées ; nous pouvons dire que les cristaux de la surface de la couche de p-Cu₂O déposée sur les différentes couches de n_{C1}-Cu₂O sont texturés selon différents plans.

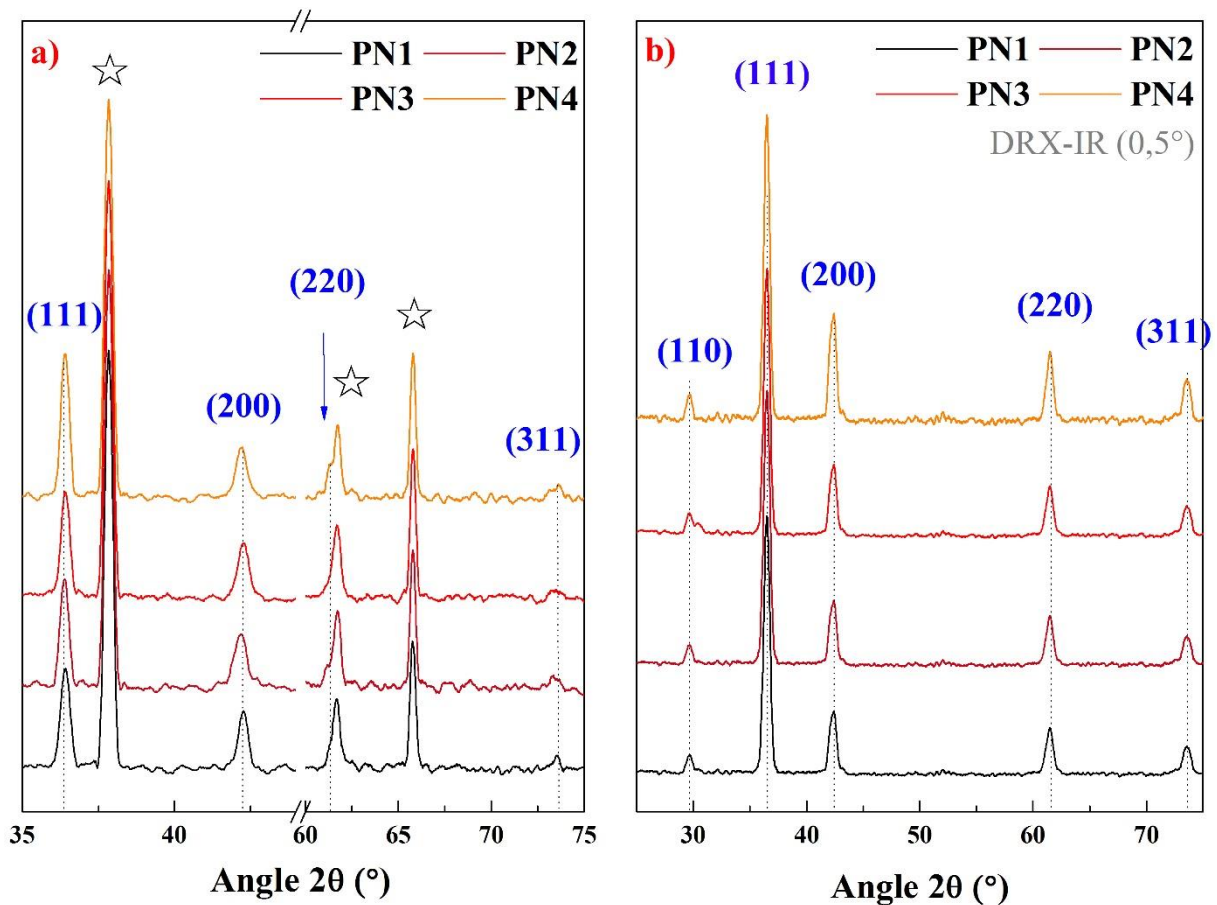


Figure III.14 : a) Diffractogrammes des différentes homo-jonctions. b) Diffractogrammes obtenus sous une incidence rasante des différentes homo-jonctions.

Afin d'identifier l'orientation préférentielle de la croissance des cristallites de la couche p-Cu₂O déposée sur les différentes couches n_{C1}-Cu₂O, nous avons calculé le coefficient de

texture (T_C) pour les différents plans de diffraction en utilisant l'équation II.8 ; les valeurs calculées sont représentées dans le tableau III.7. Nous remarquons que les coefficients de textures pour les différents plans sont proches les uns des autres, ce qui nous indique que les cristallites des couches n'ont pas une orientation préférentielle bien définie. Quoique, le coefficient de texture suivant le plan (111) est un peu plus élevé que les autres. C'est-à-dire que les cristallites seront donc orientées suivant tous les plans mais un peu plus suivant le plan (111). En comparant ces valeurs par rapport aux valeurs du coefficient de texture (T_C) calculé lors de la déposition de p-Cu₂O sur le substrat FTO, nous remarquons un changement de croissance des cristallites dû au changement du substrat (n_{Cl}-Cu₂O) qui a influencé la vitesse de déposition. Ceci suggère que le changement de la surface de FTO par la surface de dépôt des différentes couches de n_{Cl}-Cu₂O influence considérablement la texture des cristallites ainsi que leurs tailles moyennes.

Vu que la valeur de T_C suivant le plan (111) est un peu plus élevée que les autres orientations, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites (D) de la couche p-Cu₂O en utilisant la relation de Scherrer (Eq.II.6) suivant l'orientation (111) (Tableau III.7). C'est clair que la taille moyenne des cristallites de la couche p-Cu₂O augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{Cl}-Cu₂O. Mais toutes les valeurs déterminées sont faibles par rapport à la taille moyenne des cristallites de la couche de p-Cu₂O déposée sur FTO. Ceci est dû probablement à la différence entre la conductivité des couches de FTO et de n-Cu₂O qui est liée à la méthode d'élaboration, ainsi qu'à la présence des défauts de surface influençant la croissance cristalline.

Tableau III-7 : Coefficient de texturation des plans de diffraction et taille moyenne des cristallites suivant le plan (111).

Epaisseurs (nm)	T_C (110)	T_C (111)	T_C (200)	T_C (220)	T_C (311)	D (nm)
250	1,08	1,11	0,87	0,92	1,02	26,78
300	1,04	1,16	0,88	0,91	1,01	27,14
350	0,95	1,12	0,95	0,91	1,09	27,08
400	1,03	1,16	1,05	0,9	0,86	26,91

Afin d'étudier et d'identifier les modes vibrationnels de l'oxyde de cuivre et de confirmer la phase des homo-jonctions p-n à base de Cu₂O, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Raman en utilisant une microsonde con-focale dispersive - LabRam Aramis

de Horiba Jobin-Yvon équipée d'un laser YAG ($\lambda = 532$ nm) comme source d'excitation avec une résolution inférieure à 1 cm^{-1} . La puissance appliquée sur toutes les homo-jonctions a été minimisée à 10 mW pour éviter toute déformation structurale pouvant influencer les différentes propriétés des homo-jonctions. Les spectres Raman des différentes homo-jonctions à base de Cu₂O sont représentés dans la figure III.13.

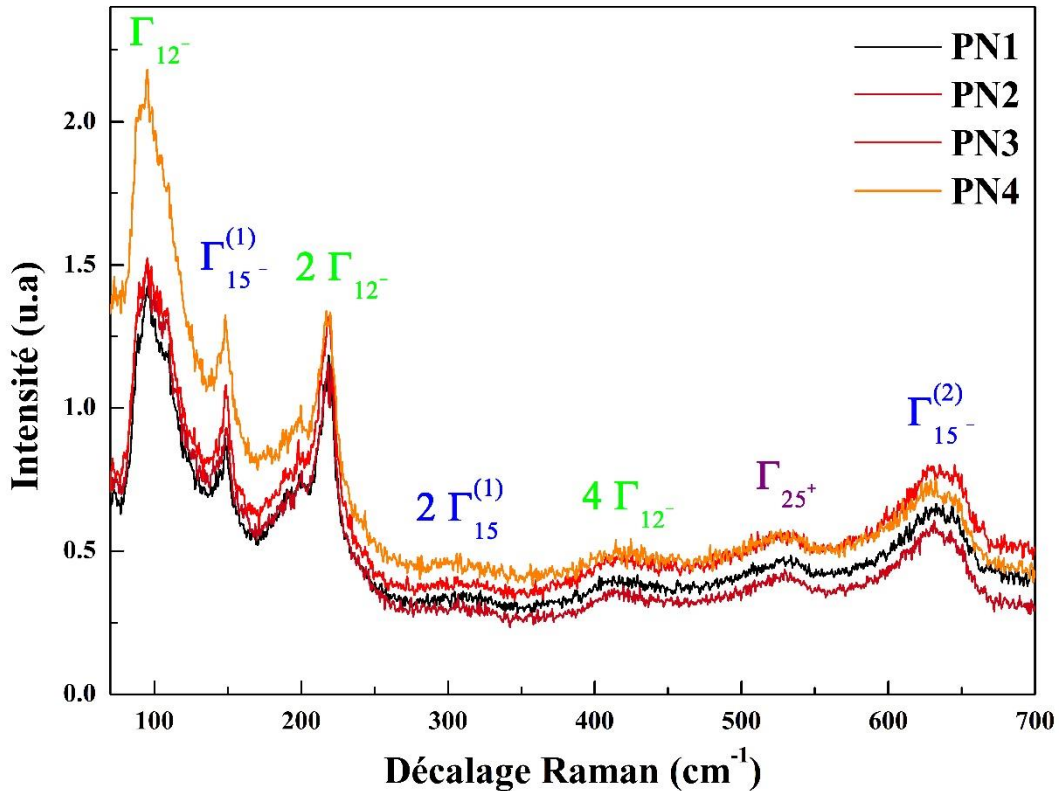


Figure III.15 : Spectre Raman des homo-jonctions déposées par voie électrochimique avec différentes épaisseurs de la couche n_{Cl}-Cu₂O.

Nous avons enregistré sept pics dans la gamme allant de 70 à 700 cm^{-1} pour tous les échantillons. Les calculs dynamiques ioniques ont montré que les modes vibrationnels dominés par l'oxygène se situent à des fréquences supérieures à 60 meV (484 cm^{-1}) alors que les modes situés en basse fréquence sont dominés par le cuivre [77–78]. Les sites de cuivre présentent une vibration préférentielle dans la direction verticale de la liaison O-Cu-O. Le pic situé à 96 cm^{-1} (Γ_{12^-}) présente l'harmonique du 1^{er} ordre du mode Raman permis, qui indique une torsion du tétraèdre (Cu₄O) autour de l'axe c et conduisant à la dilatation thermique en raison du mécanisme de tension des liaisons O-Cu-O [79]. Le pic situé à 218 cm^{-1} ($2\Gamma_{12^-}$) provient de l'harmonique du 2^{ème} ordre du mode Raman permis, indiquant l'existence d'un fort couplage électron-phonon dans les couches d'oxyde de cuivre [80]. Le pic à 412 cm^{-1} ($4\Gamma_{12^-}$) est attribué

à l'harmonique du 4^{ème} ordre du mode Raman permis. Les pics à 147 cm⁻¹ ($\Gamma_{15^-}^{(1)}$) et 632 cm⁻¹ ($\Gamma_{15^-}^{(2)}$) sont les modes actifs en infrarouge (IR), ils sont dus à la rupture de la règle de sélection en raison de la non-stœchiométrie du cristal de Cu₂O [81]. Les pics se trouvant à 309 et 528 cm⁻¹ sont attribués à l'harmonique du 2^{ème} ordre du mode actif en IR ($2\Gamma_{15^-}^{(1)}$) et le mode Raman autorisé (Γ_{25^+}), respectivement. Ce dernier est le seul mode actif en spectroscopie Raman qui est dû au mouvement relatif des deux cubes d'oxygène [82].

Pour les modes IR ($\Gamma_{15^-}^{(1)}$, $2\Gamma_{15^-}^{(1)}$), le centre de gravité des ions n'a pas de déplacement relatif. Seul le mode ($\Gamma_{15^-}^{(2)}$) a un mouvement relatif entre les ions du cuivre et ceux d'oxygène. L'énergie des modes ($\Gamma_{15^-}^{(1)}$, $2\Gamma_{15^-}^{(1)}$), (Γ_{12^-} , $2\Gamma_{12^-}$, $4\Gamma_{12^-}$), (Γ_{25^+}) est principalement due aux interactions entre les ions du cuivre alors que l'énergie du mode (Γ_{25^+}) est due aux interactions d'oxygène [83].

Lorsque l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O augmente, elle va engendrer une augmentation de l'intensité des pics [84], ce qui explique l'augmentation de la taille moyenne des cristallites. Nous avons constaté que la position des pics est très proche de celle des vibrations typiques des phonons pour le Cu₂O [77], confirmant ainsi la formation de la phase pure de Cu₂O ; c'est-à-dire que tous les pics dans la figure III.15 correspondent aux modes d'oscillation de Cu₂O [85]. De plus, aucune autre phase (Cu métallique ou CuO) n'a été détectée dans l'ensemble des homo-jonctions. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par les analyses de DRX.

III.2.2.2 Caractérisations morphologiques

La morphologie de surface a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB : JEOL 6700F), et par microscopie à force atomique.

La figure III.16a montre l'image MEB de la couche de p-Cu₂O déposée électrochimiquement sur un substrat FTO à E = -0,3 V/ECS. Comme nous pouvons le voir, la couche présente des grains homogènes avec un recouvrement total des cristaux sur la surface du substrat, une morphologie pyramidale uniforme composée de faces inclinées {1 1 1}, et elle présente aussi des axes de rotation triples au centre des faces triangulaires et des axes triples aux sommets. Cette morphologie est en accord avec la structure cubique de Cu₂O. Cette texturation est comparable à celle des cristaux de silicium utilisés dans les cellules solaires [86–

87]. Cependant, la figure III.16b montre l'image AFM de la couche de p-Cu₂O déposée sur le substrat FTO. Nous remarquons une distribution totale homogène et uniforme sur la surface du substrat. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'analyse par MEB.

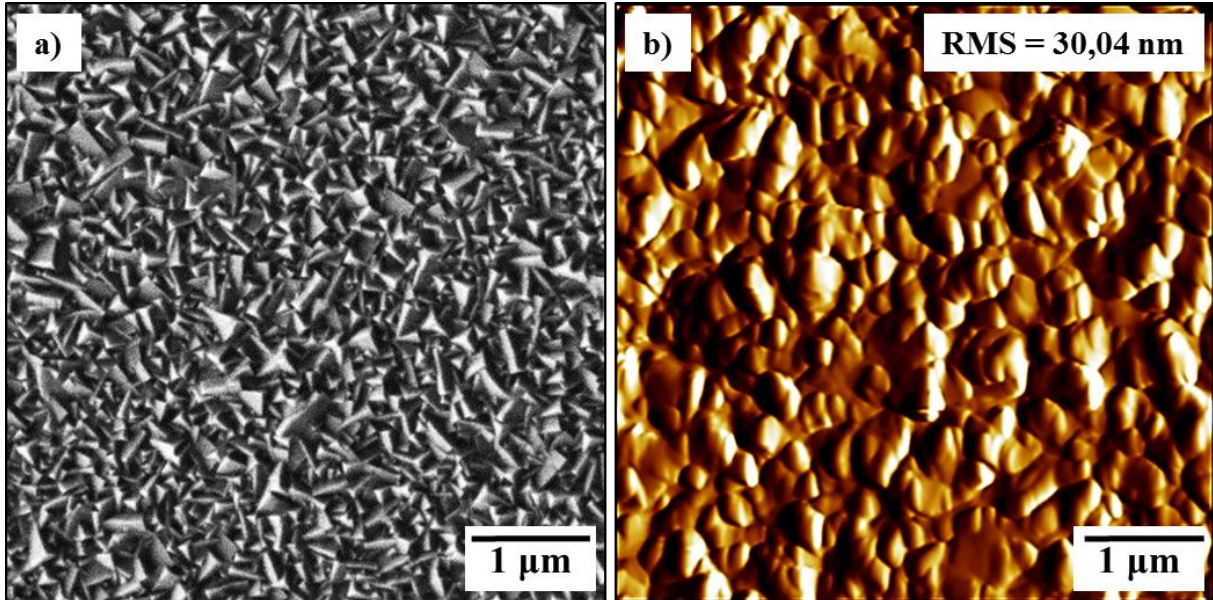


Figure III.16 : a) Images MEB et b) image AFM de la surface de la couche p-Cu₂O/FTO.

La figure III.17 montre les images MEB de la couche p-Cu₂O déposée sur des couches n_{Cl}-Cu₂O à différentes épaisseurs. Toutes ces images MEB montrent une bonne distribution de la structure cristalline de Cu₂O. Il faut noter aussi que l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O affecte considérablement la morphologie de la couche p-Cu₂O.

La couche de p-Cu₂O de la jonction PN1 montre un mélange de petites structures qui ne sont pas bien définies se chevauchant les unes aux autres. Alors que des particules granulaires de Cu₂O ont été formées lors de la déposition de p-Cu₂O sur 300 nm de n_{Cl}-Cu₂O (PN2). Cependant, avec 350 nm comme épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O, différentes structures apparaissent telles que des structures cubiques et pyramidales à quatre faces qui sont orientées suivant différents plans (PN3).

Pour la couche de p-Cu₂O de la jonction PN4, elle nous indique la disparition des structures cristallines avec l'apparition de quelques pores. Les observations que nous avons faites sont en accord avec les résultats observés par les analyses de DRX à angle rasant où la texture de la couche de p-Cu₂O sera un peu difficile à définir à cause des différents plans que nous avons trouvés.

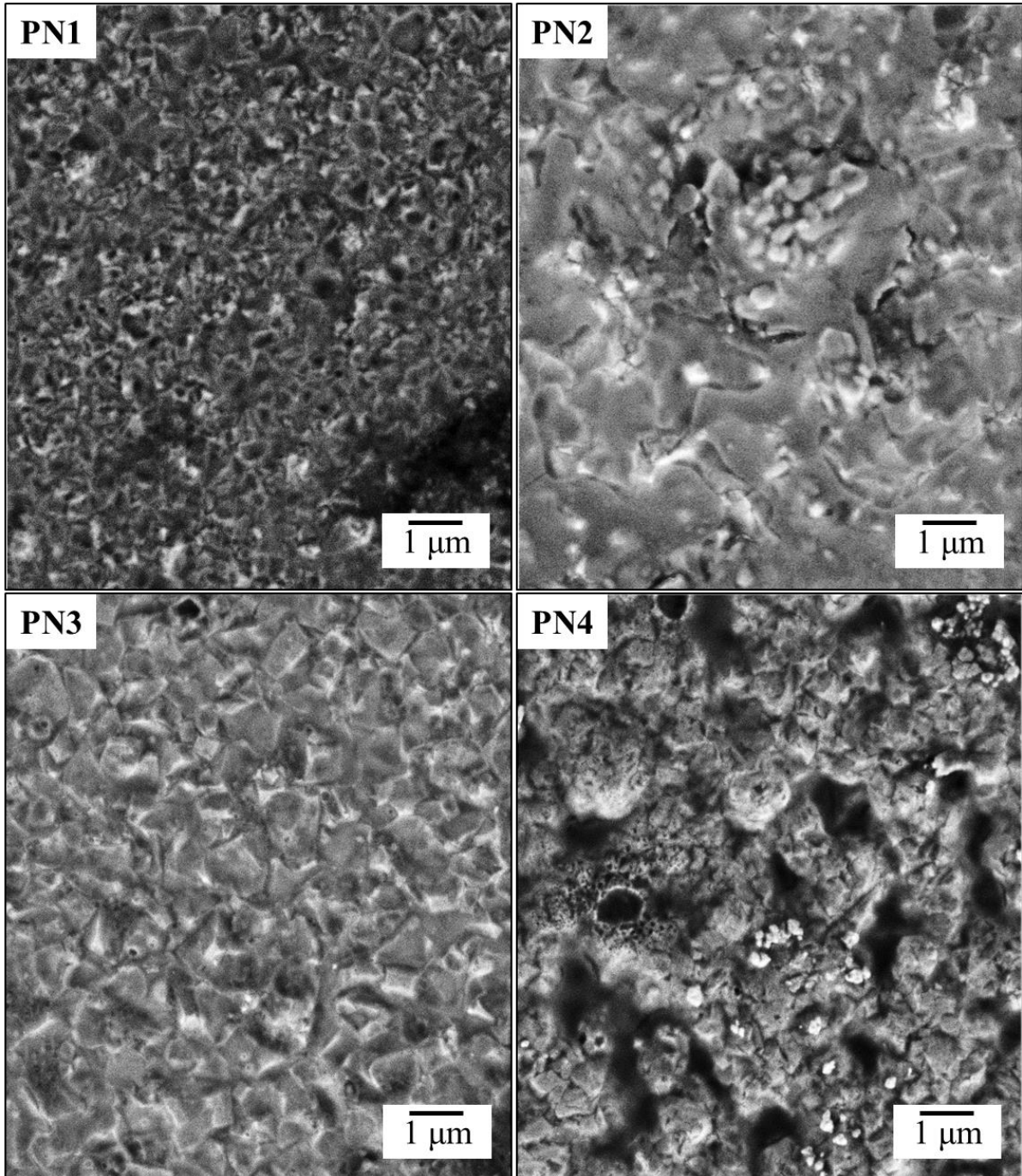


Figure III.17 : Image MEB de la couche de p-Cu₂O déposée sur les différentes couches de n_{Cl}-Cu₂O.

La figure III.18 montre les images AFM résultant de la couche de p-Cu₂O de 600 nm d'épaisseur électrodéposée sur la structure n_{Cl}-Cu₂O/FTO à différentes épaisseurs de la couche n_{Cl}-Cu₂O (250, 300, 350 et 400 nm). Nous pouvons voir clairement à partir des images AFM que la topographie de la surface de la couche p-Cu₂O est influencée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O, c'est-à-dire qu'elle est sensible au moindre changement de l'épaisseur. Nous remarquons que la répartition des grains de la couche de p-Cu₂O n'est pas

vraiment uniforme pour les faibles épaisseurs de la couche de n_{Cl}-Cu₂O. Ceci est dû à l'influence du paramètre de maille du substrat FTO. Nous pouvons voir aussi que la répartition des particules commence à s'uniformiser avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O due à la faible influence du paramètre de maille du substrat. C'est-à-dire que les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

La rugosité moyenne quadratique (RMS) obtenue à partir de données AFM des différentes homo-jonctions indique que la rugosité de surface est fortement affectée par l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O ; c'est-à-dire qu'elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O de 68,9 nm pour la jonction PN1 à 38,7 nm pour la jonction PN4. Nous pouvons expliquer cette diminution de la rugosité par l'effet de la vitesse de déposition sur la mobilité des atomes sur la surface du substrat.

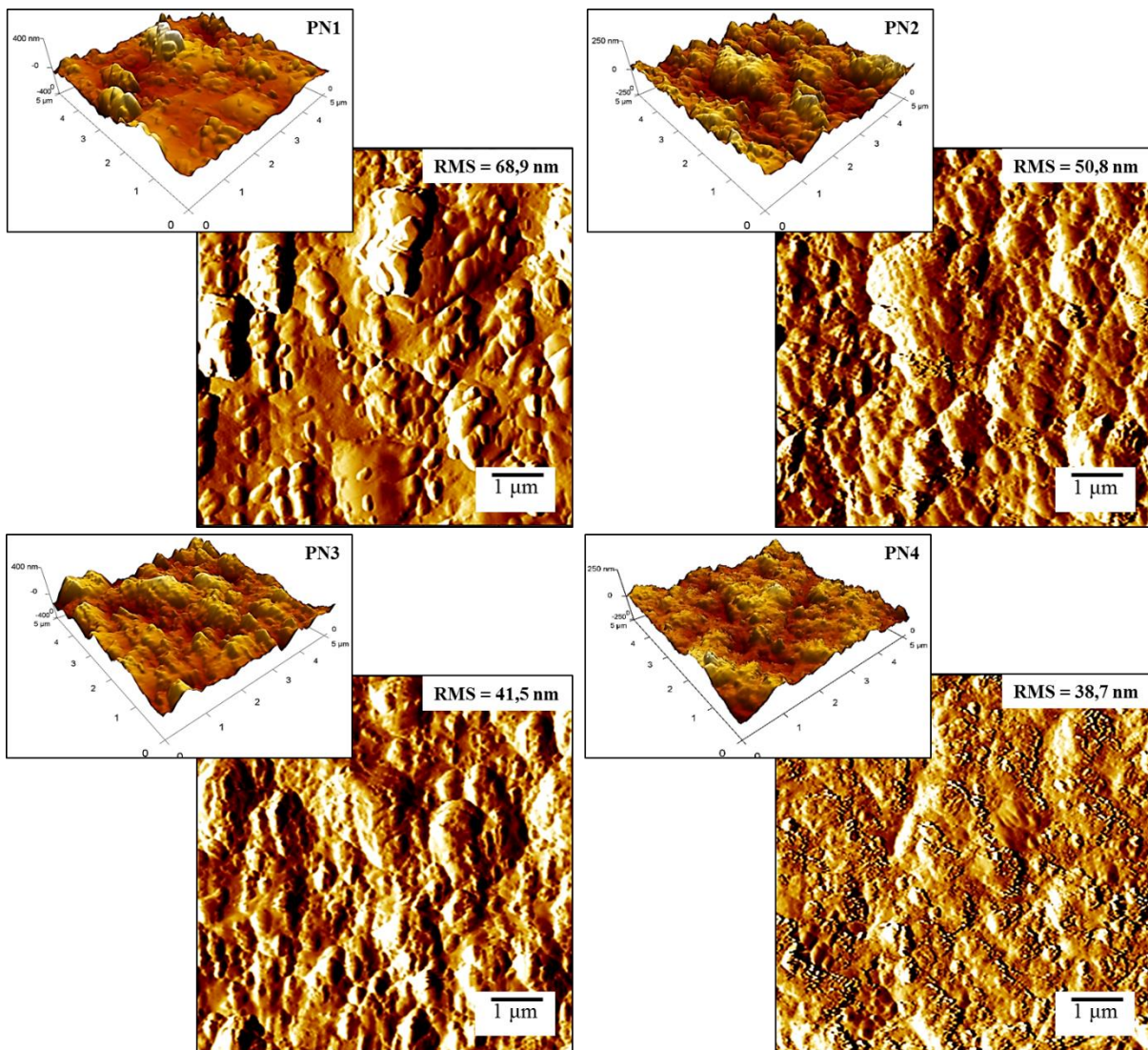


Figure III.18 : Images AFM en 2D et 3D de la couche de p-Cu₂O déposée sur une couche de n_{Cl}-Cu₂O à différentes épaisseurs.

III.2.2.3 Caractérisations optiques

Afin de voir l'effet de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O sur les propriétés optiques, nous avons effectué des mesures de l'absorbance et de la transmittance des couches minces séparément en utilisant un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-2401 PC) dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 1100 nm comme le montre la figure III.19a. Nous remarquons une forte absorbance des différentes couches minces dans la région d'ultraviolet qui est due à l'excitation et la migration des électrons de la bande de valence (E_V) vers la bande de conduction (E_C). Nous observons aussi un décalage du bord de l'absorbance vers des longueurs d'onde supérieures, ceci est attribué à l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O.

L'énergie de gap optique de tous les échantillons a été déterminée en utilisant la relation de Tauc (Eq.II.15). Les valeurs des énergies de gap optique sont déterminées en extrapolant la partie linéaire de la courbe de Tauc vers l'axe des abscisses, comme indiqué sur la figure III.19b. Nous pouvons voir clairement que l'énergie de gap optique diminue légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur de 2,07 eV pour une épaisseur de 250 nm à 2 eV pour une épaisseur de 400 nm.

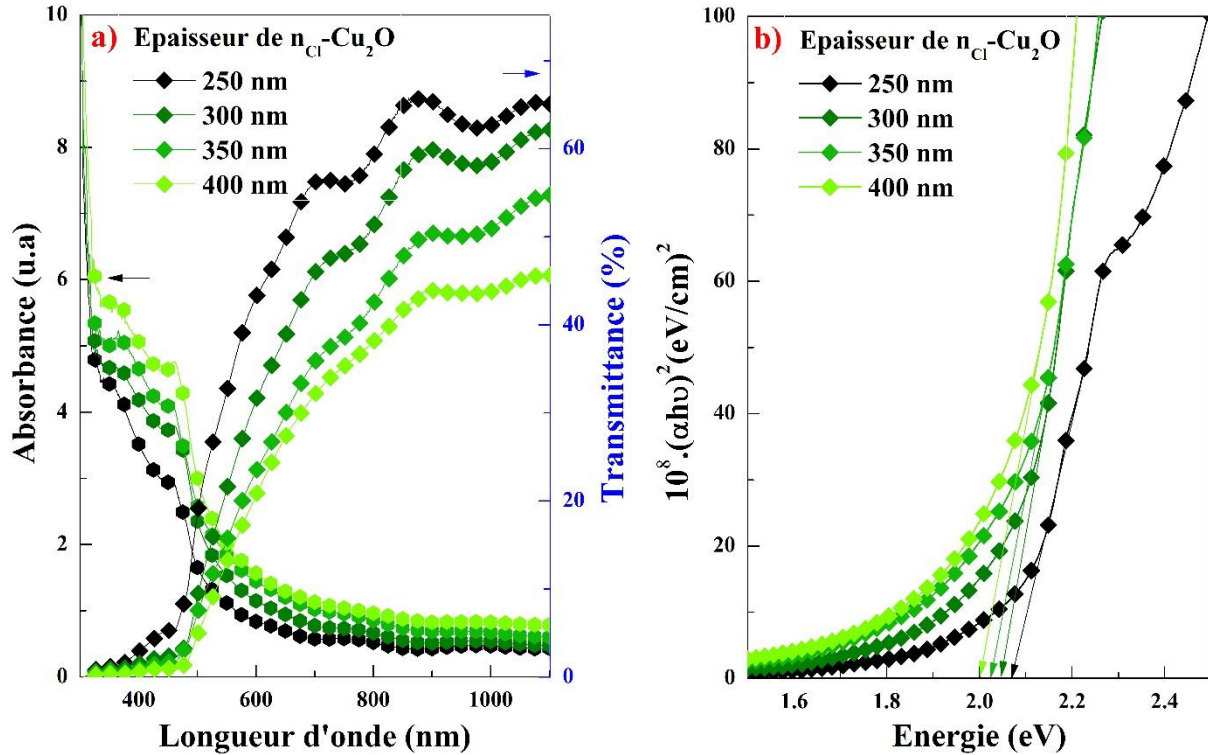


Figure III.19 : a) Transmittance et absorbance des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O à différentes épaisseurs. b) Tracé de Tauc des couches minces de n_{Cl}-Cu₂O à différentes épaisseurs.

III.2.2.4 Caractérisations électriques

Pour estimer la densité des porteurs de charge ainsi que les valeurs de la bande plate des différentes couches minces semi-conductrices utilisées pour la fabrication des homo-jonctions à base de Cu₂O, nous avons étudié les différentes couches séparément, en effectuant des mesures de Mott-Schottky dans une cellule à trois électrodes contenant 0,5 M de Na₂SO₄ reliée au VoltaLab (PGZ301). Les échantillons préparés sont utilisés comme électrode de travail, une plaque de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. La fréquence et l'amplitude sont toujours fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement.

La figure III.20 montre la variation de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E). À partir de ces courbes, tout d'abord, nous avons confirmé la conductivité des différentes couches minces semi-conductrices, c'est-à-dire que les couches déposées avec des épaisseurs entre 250 et 400 nm sont de type-n, alors la couche déposée avec 600 nm est de type-p. Ensuite, la densité des porteurs de charge et le potentiel de la bande plate de ces couches minces sont estimés (Tableau III.8).

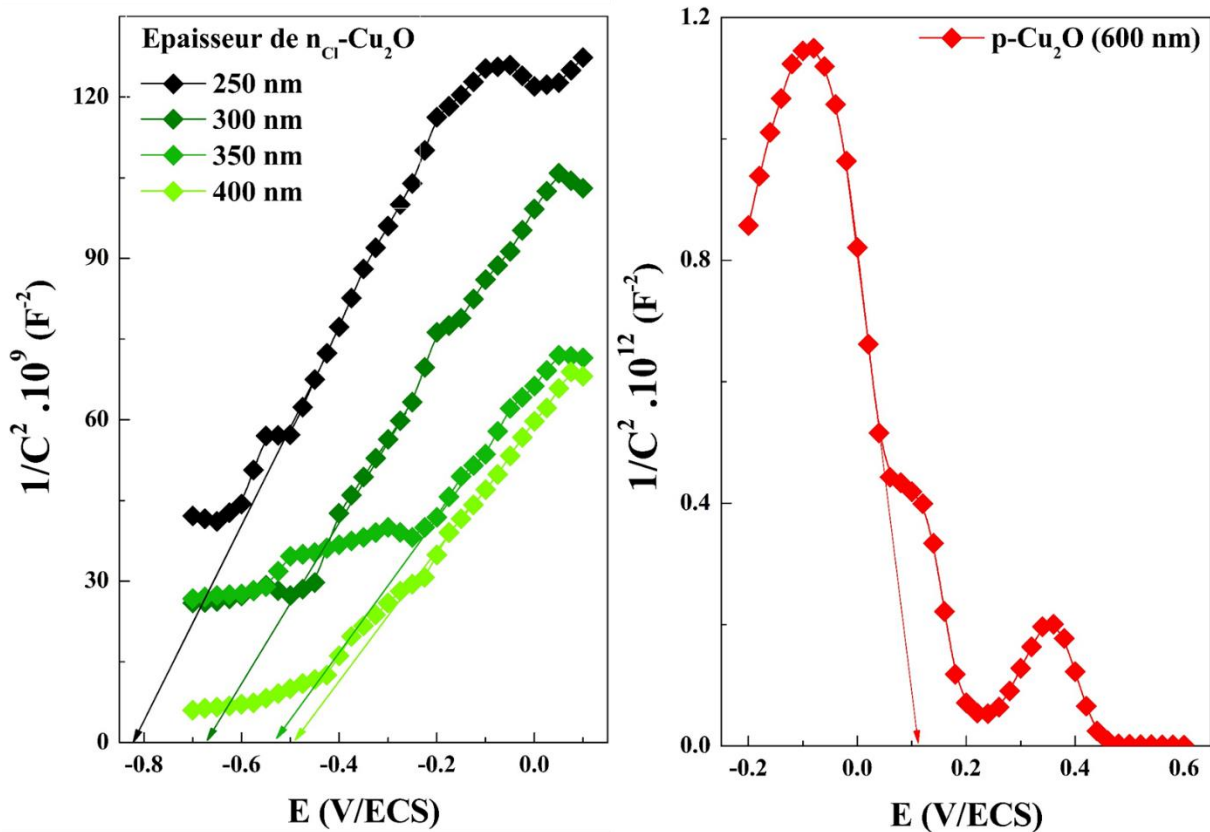


Figure III.20 : Tracé de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E) des différentes couches minces utilisées pour la fabrication des homo-jonctions.

À partir des valeurs du potentiel de la bande plate déterminées à partir des courbes de Mott-Schottky, les valeurs approximatives des niveaux de Fermi des différentes couches minces de Cu₂O peuvent être estimées par l'utilisation des relations suivantes [88]:

$$E_{bp}(ESH) = -E_F(eV) + V_H(V) - 4,5 \quad (III. 9)$$

$$V_H(V) = 0,059 (8,5 - pH) \quad (III. 10)$$

Où V_H est le potentiel de la couche de Helmholtz et $E_{bp}(ESH)$ qui est le potentiel de la bande plate par rapport à l'électrode standard d'hydrogène est obtenue en utilisant la relation suivante [89, 90] :

$$E_{bp}(ESH) = E_{bp}(ECS) + 0,0591pH + 0,24 \quad (III. 11)$$

Où $E_{bp}(ECS)$ est le potentiel de la bande plate déterminé expérimentalement par rapport à l'électrode de référence (SCE). Un électrolyte support de 0,5 M Na₂SO₄ est utilisé comme électrolyte support dont le pH = 6,87.

La densité des porteurs de charge, le potentiel de la bande plate et le niveau de Fermi sont représentés dans le tableau III.8

Tableau III-8 : Quelques paramètres électriques des différentes couches minces.

Couches minces		$N_{A/D} (cm^{-3})$	$E_{bp} (V/ECS)$	$E_F (eV)$
Type-p	Cu₂O (600 nm)	$2,71 \times 10^{18}$	- 0,11	- 4,94
	Cu₂O (250 nm)	$1,28 \times 10^{20}$	- 0,82	- 4,23
Type-n	Cu₂O (300 nm)	$2,05 \times 10^{20}$	- 0,67	- 4,38
	Cu₂O (350 nm)	$2,81 \times 10^{20}$	- 0,52	- 4,53
	Cu₂O (400 nm)	$3,12 \times 10^{20}$	- 0,48	- 4,57

Il est clair d'observer que la densité des porteurs de charge pour les couches minces de type-n est de l'ordre de $10^{20} cm^{-3}$, ces valeurs sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature pour le n-Cu₂O dopé en Cl [91]. Il est à noter aussi que la densité des porteurs de charge N_D augmente significativement de $1,28 \times 10^{20}$ à $3,12 \times 10^{20} cm^{-3}$ avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O provoquant ainsi une augmentation du potentiel de la bande plate de - 0,82 à - 0,48 V/SCE. L'augmentation de la densité des porteurs de charge est due à l'augmentation des ions Cl⁻ incorporés dans le réseau ainsi qu'aux défauts cristallins avec l'augmentation de l'épaisseur. Pour la couche de p-Cu₂O (600 nm), la densité des porteurs de

charge N_A est d'environ $2,71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, cette valeur est proche de la valeur typique du p-Cu₂O rapportée dans la littérature [52].

Afin d'étudier la caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonctions à base de n_{Cl}-Cu₂O obtenues à différentes épaisseurs, l'aluminium métallique a été déposé par évaporation sous vide sur la couche de p-Cu₂O qui sera utilisée comme une électrode supérieure alors que le FTO sera utilisé comme une électrode inférieure pour toutes les homo-jonctions. Les caractéristiques I-V des homo-jonctions ont été mesurées à l'aide d'un simulateur solaire fabriqué au sein de notre laboratoire (LCIMN) par utilisation d'une source lumineuse standard AM 1,5G (100 mW/cm^2) relié à un AutoLab (AUT50135) piloté par ordinateur qui permettra l'acquisition des données.

Les courbes enregistrées sont représentées dans la figure III.21. Un comportement rectificateur a été observé pour tous les échantillons, ce qui indique la réussite d'élaboration des homo-jonctions à base de Cu₂O par voie électrochimique par l'utilisation de deux bains de déposition différents.

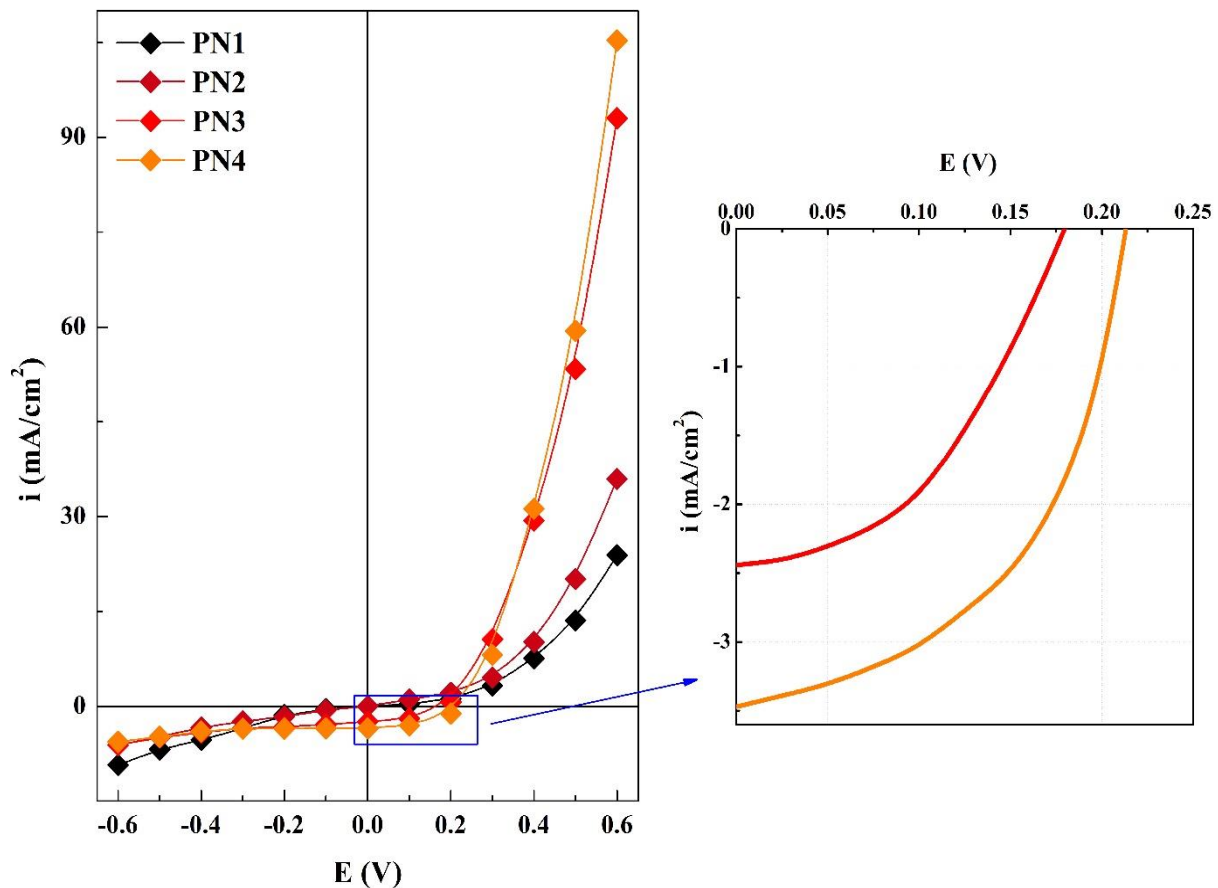


Figure III.21 : Caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonction p-n à base de Cu₂O fabriquées par voie électrochimique.

À partir de ces courbes, la densité du courant des homo-jonctions augmente avec le potentiel appliqué. Les deux homo-jonctions PN1 et PN2 montrent un comportement de rectification sans efficacité de conversion photovoltaïque. Pour expliquer cela, nous avons représenté un schéma approximatif montrant le diagramme de l'alignement des bandes des différentes homo-jonctions en utilisant les valeurs du niveau de fermi calculées à partir des valeurs de la bande plate ainsi que les valeurs de l'énergie de gap optique déterminées en utilisant la relation de Tauc. En effet, les diagrammes énergétiques des différentes homo-jonctions sont représentés dans la figure III.22. Le fait que les deux homo-jonctions PN1 et PN2 n'ont donné aucune conversion photovoltaïque est dû au décalage entre les bandes de valence ΔE_V (PN1) = 1,61 eV et ΔE_V (PN2) = 1,38 eV et entre les bandes de conduction ΔE_C (PN1) = 1,7 eV et ΔE_C (PN2) = 1,55 eV qui bloquent l'injection des trous du p-Cu₂O au n-Cu₂O et l'injection des électrons du n-Cu₂O au p-Cu₂O, respectivement (Figure III.22a-b). Les valeurs du décalage entre les bandes de valence (ΔE_V) et de conduction (ΔE_C) de l'homo-jonction PN3 de Cu₂O sont 1,21 et 1,4 eV, respectivement, et ils sont plus petits que ceux des deux homo-jonctions PN1 et PN2 (Figure III.22c). La diminution des bandes compensée par l'augmentation de l'épaisseur n-Cu₂O facilitera l'injection des trous et des électrons de p-Cu₂O à n-Cu₂O et de n-Cu₂O à p-Cu₂O, respectivement.

Lorsque l'épaisseur de la couche de n-Cu₂O est de 350 nm, l'homo-jonction p-n de Cu₂O présente un rendement de conversion photovoltaïque (photovoltaic conversion efficiency) relativement faible PCE = 0,191 %, avec une tension en circuit ouvert (V_{CO}) égale à 0,16 V, une densité de courant en court-circuit (I_{CC}) de 2,42 mA/cm², et un facteur de remplissage (FF) de 0,42. Lorsque l'épaisseur de la couche de n-Cu₂O est de 400 nm pour la jonction PN4, le décalage entre la bande de valence et entre la bande de conduction a encore diminué à 1,15 et 1,36 eV, respectivement, ce qui va encore faciliter la double injection entre les bandes de valence et de conduction (Figure III.22d). Nous avons noté une augmentation du rendement de conversion photovoltaïque, mais il reste toujours relativement faible (PCE = 0,378 %), avec une tension en circuit ouvert (V_{CO}) égale à 0,21 V, une densité de courant en court-circuit (I_{CC}) de 3,49 mA/cm² et un facteur de remplissage (FF) de 0,49.

L'efficacité de la conversion que nous avons déterminée est attribuée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche n-Cu₂O, ceci a provoqué une amélioration de l'absorption de la lumière en diminuant ainsi le courant de fuite et le décalage des bandes.

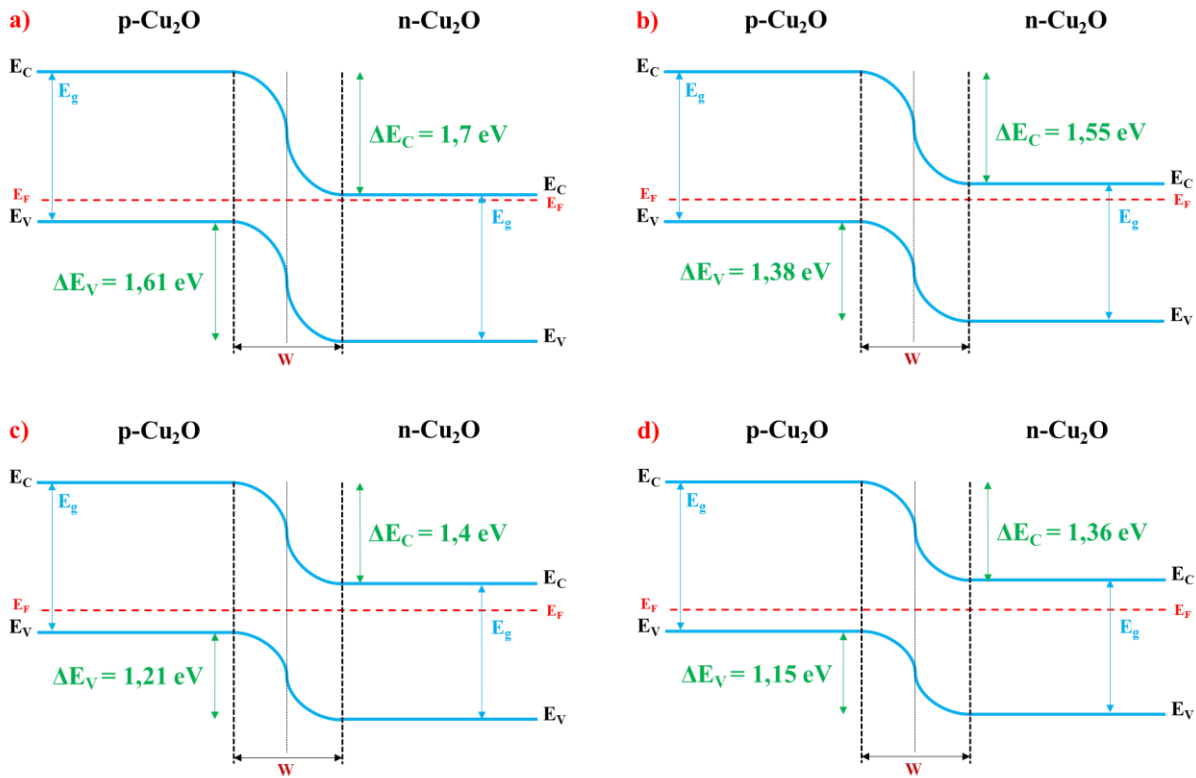


Figure III.22 : Alignement des bandes énergétiques et décalage entre bandes de valence (ΔE_V) et bandes de conduction (ΔE_C) des différentes homo-jonctions.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord déposé des couches minces à base de Cu₂O sur un substrat de FTO par voie électrochimique, et d'étudier l'effet des ions Cl⁻ sur les différentes propriétés des couches minces de Cu₂O, et plus précisément l'effet sur la conduction de ces couches pour obtenir des couches minces de Cu₂O dopées en Cl ayant une meilleure conductivité, une photo-réponse élevée avec une conductivité de type-n. Vu que le Cu₂O a une conduction naturelle de type-p, nous avons réussi à obtenir un Cu₂O avec une conduction de type-n en faisant incorporer les ions Cl⁻ dans son réseau cristallin en utilisant différentes concentrations de CuCl₂ dans le bain de déposition. Les différentes caractérisations réalisées sur les couches minces de Cu₂O non dopée et dopées en Cl⁻ ont révélé que les ions Cl⁻ ont considérablement influencé toutes les propriétés des couches minces de Cu₂O, ces résultats sont résumés dans les points suivants :

- Augmentation de l'épaisseur des couches minces déposées,
- Augmentation de la densité des porteurs de charge et une diminution de la résistivité,
- Augmentation de la taille moyenne des cristallites,

- Augmentation de la rugosité de surface avec un changement notable de la morphologie,
- Diminution de la transmittance et de l'énergie de gap avec une augmentation notable de l'indice de réfraction.

Ensuite, nous avons déposé des couches minces de n-Cu₂O (0,01 – 0,02 et 0,03 M de CuCl₂) avec une épaisseur de 300 nm suivies par une déposition de 600 nm de p-Cu₂O non dopé, c'est-à-dire que nous avons fabriqué des homo-jonctions avec le même agent complexant (acide citrique). La caractérisation électrique (I-V) a confirmé la formation des homo-jonctions p-Cu₂O/n-Cu₂O avec un comportement rectificateur électrique et une photo-réponse élevée pour la couche n-Cu₂O dopée avec 0,01 M CuCl₂.

Finalement, nous avons choisi pour la suite de notre travail, la couche n-Cu₂O dopé en Cl avec 0,01 M vu qu'elle présente les meilleures performances électriques pour la fabrication des homo-jonctions à base de Cu₂O avec différentes épaisseurs de la couche n-Cu₂O (250, 300, 350 et 400 nm). Nous avons choisi une couche p-Cu₂O élaborée à partir d'un bain lactate vu qu'elle présente de bien meilleures performances que la précédente couche de p-Cu₂O élaborée à partir d'un bain citrate. Nous avons constaté que les propriétés de p-Cu₂O étaient principalement affectées par l'épaisseur de n_{Cl}-Cu₂O. Ainsi, une bonne cristallinité avec un mélange de structures cubiques, des grains et même des pyramides ont été confirmés par les images MEB et les analyses par DRX. De plus, la conduction de type-p et de type-n des différentes couches minces a été confirmée en utilisant des mesures de Mott-Schottky. Une forte absorption dans l'ultraviolet avec une énergie de gap comprise entre 2 et 2,07 eV a été estimée à partir des spectres de l'absorbance. Les courbes I-V des homo-jonctions p-Cu₂O/n_{Cl}-Cu₂O montrent un comportement de rectification bien défini. Les bonnes performances de ces homo-jonctions ont été attribuées aux propriétés électroniques et optiques significativement élevées de la couche p-Cu₂O ainsi qu'à la diminution de la différence entre la bande de valence et la bande de conduction avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{Cl}-Cu₂O. Bien que le rendement de conversion photovoltaïque soit 0,378 % pour l'homo-jonction déposé avec 400 nm de n_{Cl}-Cu₂O, il est encore bien loin de l'efficacité théorique de l'homo-jonction de Cu₂O, elle est presque 2 fois plus élevée que celui de l'homo-jonction PN3.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO-JONCTIONS DE $p\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$

CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DES HOMO-JONCTIONS DE p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'oxyde de cuivre avec une conductivité de type-n peut être obtenu soit par dopage (ce que nous avons étudié dans le chapitre précédent), soit par un ajustement du pH.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord commencer par l'étude de l'effet du pH sur les différentes propriétés de Cu₂O par la préparation de sept bains de déposition avec différentes valeurs du pH avec les mêmes électrolytes. Ensuite, la valeur du pH donnant un n-Cu₂O qui a de bonnes performances sera choisi pour être utilisé dans la fabrication et la caractérisation des homo-jonctions dont la structure est Cu/p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO.

IV.1 Elaboration et caractérisation des couches minces de Cu₂O de type-n obtenues par effet du pH

Au cours de ces dernières années, plusieurs recherches ont été consacrées aux Cu₂O électrodéposées avec différentes conditions, et par la modification de différents paramètres tels que les précurseurs, le pH, le potentiel, la température, ceci a donné lieu à différentes structures avec des propriétés très variables [92–94].

Il a été révélé que les conditions de nucléation et de croissance des cristaux de l'oxyde de cuivre affectent fortement les propriétés physiques des couches minces déposées. En outre, il a également été rapporté que les couches de Cu₂O déposées électro-chimiquement à partir d'un bain aqueux légèrement acide produisent une photo-réponse anodique indiquant ainsi une conductivité de type-n [95–96]. Parmi les meilleurs bains donnant une telle réponse, le bain d'acétate, qui donne des couches minces de n-Cu₂O de bonne qualité et de meilleures performances électriques [97–98].

Dans cette partie, l'électrodéposition des couches minces de Cu₂O par l'utilisation de l'acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) sur un substrat conducteur d'oxyde d'étain dopé indium (SnO₂:In, ITO) a été étudiée à différentes valeurs du pH des bains de déposition. Les paramètres de croissance impliqués dans l'électrodéposition de Cu₂O ont été étudiés par différentes méthodes de caractérisations électrochimiques, structurales, morphologiques, électriques et optiques.

IV.1.1 Elaboration des couches minces de n_{pH}-Cu₂O

Avant de commencer le processus d'élaboration des couches de Cu₂O à différentes valeurs du pH, nous devons tout d'abord étudier le comportement du substrat ITO avec l'agent complexant en absence et en présence de Cu²⁺ par l'utilisation de la voltamétrie cyclique.

- **Comportement du substrat en absence des ions Cu²⁺** : la figure IV.1a présente le comportement du substrat ITO en absence des ions Cu²⁺ immergé dans un électrolyte contenant 0,06 M acide lactique (C₃H₆O₃) avec un pH = 6, la température est maintenue à 60 °C durant l'analyse. Le domaine de balayage est compris entre 1 et - 1 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Le voltamogramme présente un grand domaine de stabilité du substrat avec l'agent complexant allant de - 0,7 à 0,6 V/ECS. Nous remarquons aussi la présence des deux courants cathodique et anodique liés au dégagement de l'hydrogène H₂ et de l'oxygène O₂, respectivement qui sont des réactions inévitables en milieu aqueux.

- **Comportement du substrat en présence des ions Cu²⁺** : la figure IV.1b montre la dépendance des courbes voltamétriques avec le pH des différents bains de déposition obtenues à partir de 0,06 M acide lactique (C₃H₆O₃) et 0,03 M acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂.H₂O), avec T = 60 °C, v_b = 20 mV/s à différents pH. Deux pics cathodiques sont observés aux alentours de E = - 0,2 et E = - 0,35 V/ECS pour le bain ayant un pH = 5,5. Un décalage des pics est observé vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation du pH. Les deux pics qui sont attribués à la réduction de Cu (II) en Cu (I) avec la formation de Cu₂O (Eq.IV.3) et à la réduction de Cu (II) en Cu (0) (Eq.IV.4), respectivement :



Et la réaction globale sera :



Nous remarquons que les deux pics se sont déplacés vers des potentiels plus négatifs ; le premier pic s'est déplacé d'environ 0,1 V/ECS et le second s'est déplacé de 0,25 V/ECS. Ceci indique clairement que le pH faible favorise la déposition du cuivre métallique par rapport au Cu₂O, et indique la possibilité d'une déposition simultanée de Cu et de Cu₂O même à des potentiels cathodiquement inférieurs [99]. Nous tenons à mentionner que nous n'avons pas pu déposer le Cu₂O avec un pH > 8, car au-dessus de cette valeur nous avons obtenu un précipité

d'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂ qui est peu soluble en solution aqueuse, d'une teinte bleue marquée (Figure IV.1c). À partir de ces analyses, une valeur de potentielle de $E = -0,25$ V/ECS a été choisie pour l'électrodéposition des couches minces de Cu₂O sur un substrat ITO.

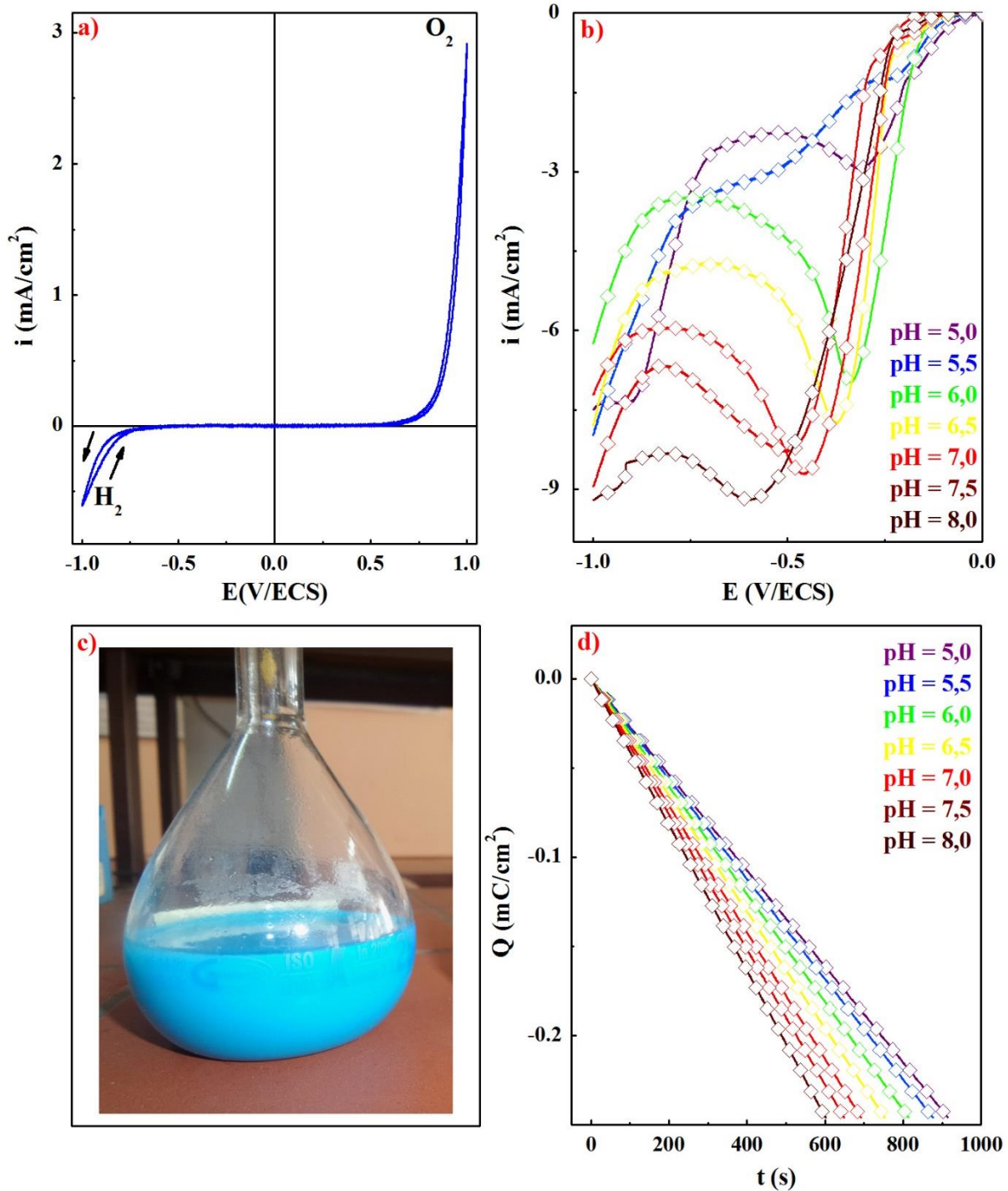


Figure IV.1 : a) Voltammogrammes cycliques du substrat en absence des ions Cu²⁺.
 b) Voltammogrammes cycliques du substrat en présence des ions Cu²⁺ à différents pH.
 c) Formation du précipité Cu(OH)₂ à un pH > 8. d) Profil chronocoulométrique lors de la déposition des couches minces de Cu₂O à différentes valeurs du pH.

Les couches minces de Cu₂O obtenues à différentes valeurs du pH ont été déposées par chronocoulométrie en fixant l'épaisseur à 300 nm par le contrôle de la quantité de charge déposée en utilisant la relation de Faraday (Eq.III.5) avec un potentiel $E = -0,25$ V/ECS (Figure IV.1d). Toutes les courbes présentent une forme identique ; c'est-à-dire que la quantité de charge déposée augmente progressivement avec le temps. Nous pouvons voir que l'augmentation du pH de 5 à 8 conduit à la diminution du temps de dépôt de 915 à 601 s. Cette diminution est due probablement à l'augmentation des ions OH⁻ dans le bain de déposition qui sont responsables de la formation de Cu₂O sur la surface du substrat ITO (Eq.IV.3).

Afin de confirmer les épaisseurs des couches minces de Cu₂O obtenues à différentes valeurs du pH, nous avons utilisé un profilomètre mécanique, et les valeurs que nous avons trouvées sont représentées dans le tableau IV.1. Nous remarquons que les épaisseurs de Cu₂O sont presque identiques avec celles déposées par chronocoulométrie.

Tableau IV-1 : Valeurs des épaisseurs des couches minces de Cu₂O calculées à partir de la relation de Faraday et mesurées par le profilomètre mécanique.

pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
Relation de Faraday (nm)	300,1	301,1	298,7	300,9	299,8	300,4	301,7
Profilomètre mécanique (nm)	311,4	308,7	291,4	305,2	302,5	294,8	298,4

IV.1.2 Caractérisation des couches minces de n_{pH}-Cu₂O

IV.1.2.1 Caractérisations électrochimiques

Pour déterminer la conductivité et la densité de porteurs de charge des différentes couches minces de Cu₂O, des analyses de Mott-Schottky ont été effectuées dans un électrolyte de Na₂SO₄ (0,5 M) comme le montre la figure IV.2a. Le balayage de potentiel a été effectué avec une fréquence fixe de 20 kHz, et une amplitude de 10 mV. Les pentes des courbes de Mott-Schottky des échantillons déposés avec des pH compris entre 5 et 7,5 sont positives, ce qui indique que ces couches sont de type-n, alors que la pente de la courbe de l'échantillon déposé avec un pH = 8 est négative, indiquant ainsi qu'il s'agit d'une couche ayant une conduction de type-p. Ces résultats indiquent que l'augmentation de pH affecte le type de la conductivité des couches minces de Cu₂O.

La confirmation de type de la conductivité est effectuée par des mesures de photocourant (Figure IV.2b). Les couches minces de Cu₂O déposés à des valeurs de pH < 8 présentent des photo-réponses anodiques (positives) indiquant une conductivité de type-n, alors que la

couche déposée avec un pH = 8 présente une photo-réponse cathodique (négative), indiquant une conductivité de type-p. Ces résultats confirment les analyses précédentes de Mott-Schottky.

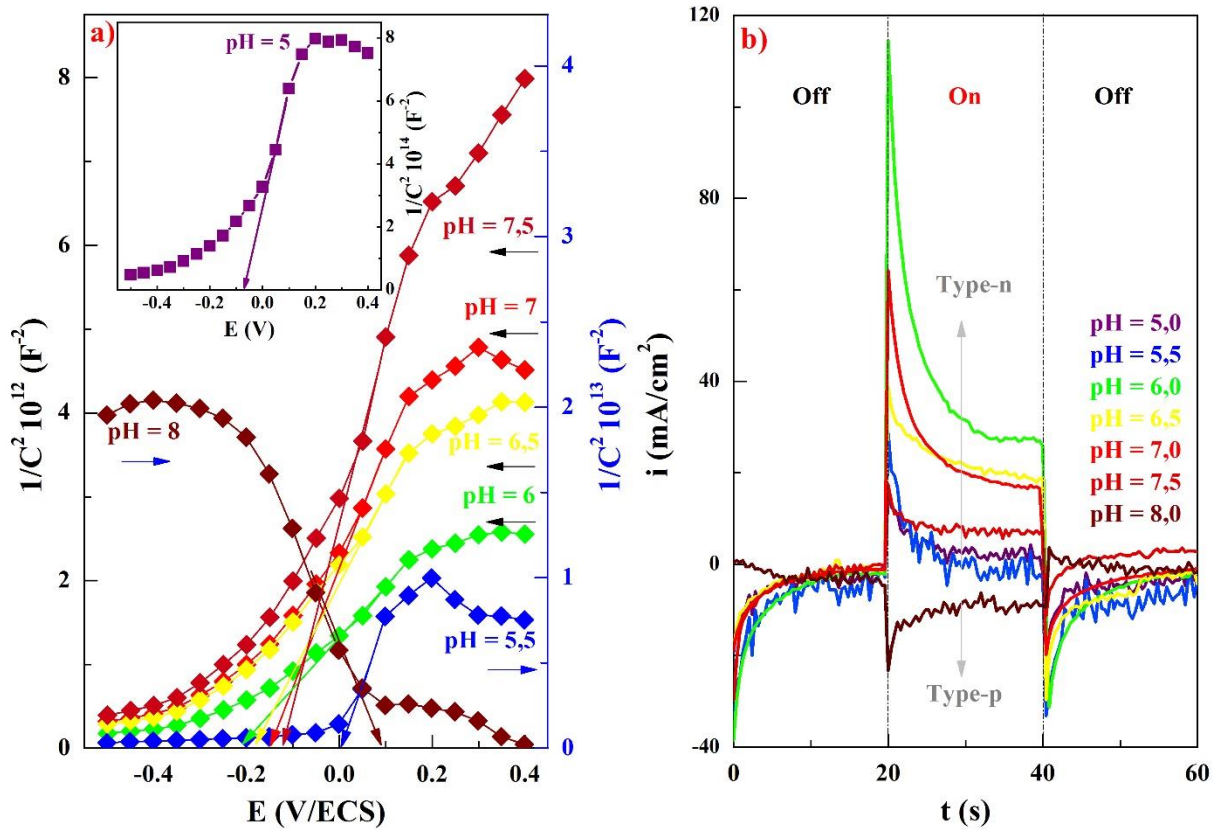


Figure IV.2 : a) Analyses de Mott-Schottky et b) mesures de photo-courant des différentes couches minces de Cu₂O déposées électro-chimiquement à différentes valeurs du pH.

D'après la figure IV.2a, les valeurs des porteurs de charge et celles de la bande plate des couches de Cu₂O ont été estimées et sont rassemblées dans le tableau IV.2. Nous remarquons que la densité des porteurs de charge augmente de $5,47 \times 10^{15}$ à $3,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ puis elle diminue jusqu'à $3,17 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le Cu₂O de type p. La densité de porteurs de charge la plus élevée est celle de la couche mince de Cu₂O déposée à un pH = 6, ce qui signifie un transfert de charge rapide, et donc une meilleure performance photo-électrochimique.

Tableau IV-2 : Densité de porteurs de charge ($N_{D/A}$) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des couches minces de Cu₂O déposées à différents pH.

pH	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
$N_{D/A} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$5,47 \times 10^{15}$	$2,7 \times 10^{16}$	$3,15 \times 10^{20}$	$1,03 \times 10^{20}$	$7,49 \times 10^{19}$	$6,3 \times 10^{19}$	$3,17 \times 10^{17}$
$E_{bp} \text{ (V/ECS)}$	-0,25	0,01	-0,23	-0,18	-0,15	-0,12	0,09

Il est bien connu que les lacunes d'oxygène (V_O) sont responsables de la conduction de type-n alors que les lacunes de cuivre (V_{Cu}) sont responsables de la conduction de type-p. Nous pouvons expliquer la conduction de type-n des couches minces de Cu₂O déposées avec des valeurs de pH inférieures à 8 par la présence d'un grands nombres de lacunes d'oxygène (V_O) dans le réseaux par rapport aux lacunes de cuivre (V_{Cu}) lors du processus de l'électrodéposition de Cu₂O. Au fur et à mesure que le pH du bain de déposition augmente avec l'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH), la densité des porteurs de charge et la photo-réponse déterminées à partir des analyses de M-S et les mesures de photo-courant diminuent. Ceci signifie que le nombre de lacune de cuivre (V_{Cu}) va augmenter par rapport aux lacunes d'oxygène (V_O), donnant ainsi une couche mince semi-conductrice de Cu₂O avec une conduction de type-p, comme pour le cas de la couche de Cu₂O déposée avec un pH = 8.

IV.1.2.2 Caractérisations structurales

Afin de connaître les phases composant les différents échantillons, nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV - CuK _{α 1}, $k = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2θ) dans une gamme comprise entre 28° et 75°. Les différents diffractogrammes des couches minces de Cu₂O sont représentés dans la figure IV.3. Les pics marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat ITO.

Les diffractogrammes des couches minces de Cu₂O déposées à des valeurs du pH inférieurs à 6 révèlent la présence de deux phases, la première phase correspond au Cu₂O selon les plans (110), (111), (200), (220) et (311) indexés à partir de la fiche JCPDS N °. 00-005-0667, et la seconde phase correspond à celle du cuivre métallique selon le plan (111) indexé à partir de la fiche JCPDS N °. 00-004-0836. Il est clair que le pic du cuivre selon le plan (111) diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à ce qu'il disparaisse complètement pour les couches déposées à un pH supérieur ou égale à 6. Nous remarquons bien que le cuivre métallique s'est co-déposé avec le Cu₂O, cela est dû à la surtension, car il est connu que la surtension augmente avec l'augmentation du pH du bain de déposition.

Les couches minces de Cu₂O sont poly-cristallines indiquant la présence de cinq pics de diffractions suivant les plans (110), (111), (200), (220) et (311). Nous remarquons que le pic (111) présente une forte intensité par rapport aux autres pics pour les échantillons purs indiquant la bonne cristallinité des couches. Le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface pour les plans (100), (110), (111) de Cu₂O est de 2,78, 5,89 et 8,83 nm⁻², respectivement [48].

L'électrolyte à pH élevé peut donc fournir plus d'ions OH⁻ et augmenter ainsi la probabilité de combinaison entre les ions Cu⁺ et les atomes d'oxygène. Ceci favorise la croissance suivant le plan (111) avec une densité élevée d'atomes d'oxygène, ce qui explique l'augmentation du pic (111) avec l'augmentation du pH.

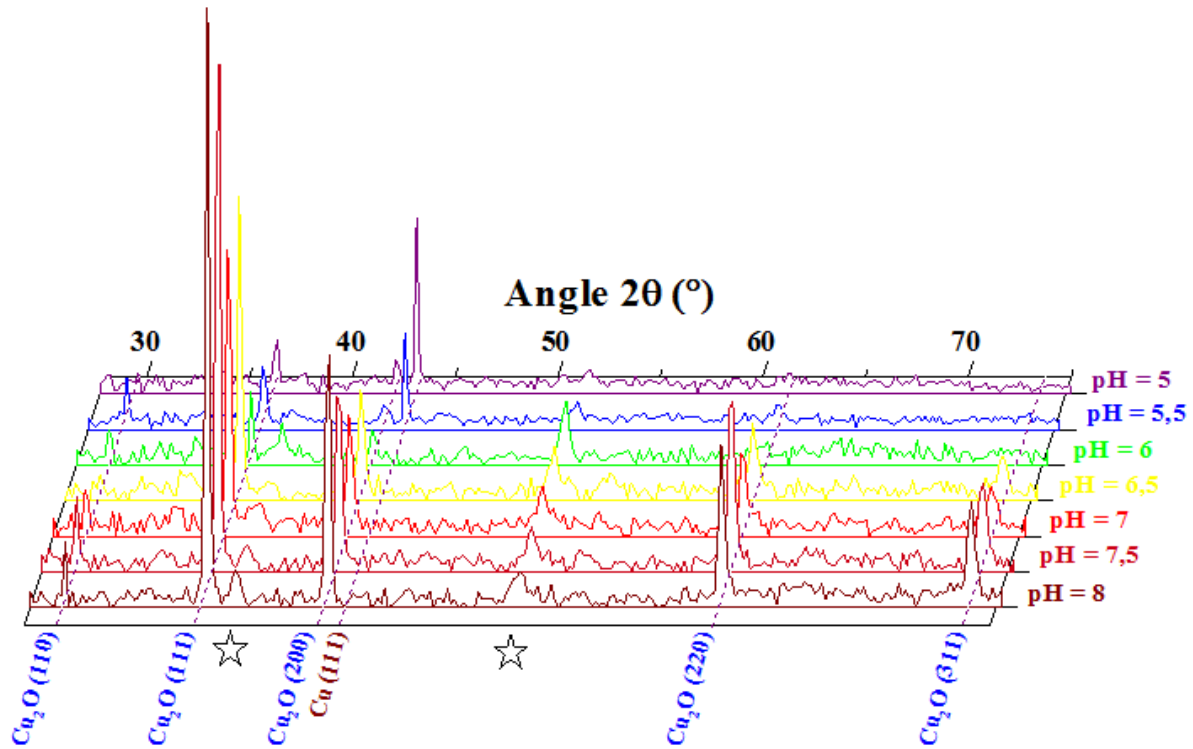


Figure IV.3 : Diffractogrammes des couches minces de Cu₂O déposées à différentes valeurs du pH.

Dans la suite de la première partie de ce chapitre, les calculs et les caractérisations que nous allons effectuer concernent seulement les couches minces présentant une phase pure de Cu₂O ayant une conductivité de type-n, elles seront désignées par n_{pH}-Cu₂O. Nous ne nous intéresserons pas à la couche p-Cu₂O déposée à un pH = 8, car elle présente de faibles performances électriques comparé à la couche p-Cu₂O utilisé dans le 3^{ème} chapitre de ce manuscrit.

Afin d'identifier l'orientation préférentielle de la croissance des cristallites, le rapport des intensités $I_{(111)}/I_{(200)}$ pour les deux pics les plus intenses est tracé en fonction du pH, et il est représenté sur la figure IV.4. La valeur du rapport de l'intensité relative $I_{(111)}/I_{(200)}$ correspondant à un échantillon de Cu₂O pur poly-cristallin sans orientation préférentielle est indiquée par une ligne horizontale ayant une valeur de 2,7 (JCPDS N° 00-005-0667). Au-

dessus de cette valeur, les couches de Cu₂O sont formées suivant le plan (111), tandis que si ce rapport est inférieur à 2,7 ; les échantillons révèlent une texture suivant le plan (200) [93]. Le rapport d'intensité pour les couches de n_{pH}-Cu₂O ayant une phase pur de Cu₂O indique que les cristaux de Cu₂O sont orientés préférentiellement suivant le plan (111), car le rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ pour ces couches est supérieur à 2,7.

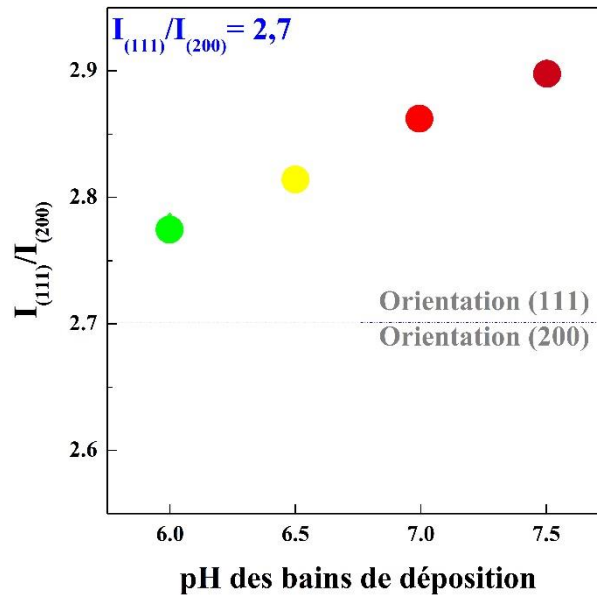


Figure IV.4 : Tracé du rapport de l'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ en fonction du pH.

L'orientation préférentielle de la croissance des grains des couches semi-conductrices de Cu₂O de type-n déposées sur le substrat ITO indique que le pH de l'électrolyte de dépôt influence considérablement le processus de croissance, en raison de l'augmentation de la concentration d'oxygène dans l'électrolyte. À partir des diffractogrammes, nous avons calculé quelques paramètres structuraux selon le plan (111) et qui sont représentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV-3 : Quelques paramètres structuraux des couches minces n-Cu₂O présentant une phase pure.

pH	2θ (°)	β (°)	d _{hkl} (Å)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)	σ (μm ⁻²)	ε (%)
Val. théorique	36,418		2,465	4,269	77,83			
6,0	36,501	0,184	2,459	4,260	77,33	90,92	120,97	0,55
6,5	36,514	0,209	2,458	4,259	77,25	80,05	156,05	0,62
7,0	36,546	0,217	2,456	4,255	77,06	77,11	168,18	0,65
7,5	36,577	0,219	2,454	4,252	76,87	76,41	171,73	0,66

Nous remarquons une augmentation de la largeur à mi-hauteur (β) des pics de diffraction en fonction du pH, ce qui met en évidence des modifications microstructurales notables dans le réseau cristallin. Les valeurs du paramètre de maille (a) des échantillons diminuent avec l'augmentation du pH et elles sont inférieures à la valeur théorique. Cette différence est due probablement aux contraintes résiduelles liées à la méthode d'élaboration, au substrat utilisé ainsi qu'à la présence de défauts ponctuels (lacunes) et linéaires (dislocations) dans le réseau de Cu₂O [19].

Nous remarquons que l'augmentation du pH dans le bain de déposition fait diminuer la taille moyenne des cristallites, cette diminution est attribuée à l'augmentation de la vitesse de formation de Cu₂O sur la surface du substrat d'où la diminution du temps de déposition observée à partir des courbes chronocoulométriques (Figure IV.1d). Nous supposons que le taux de croissance d'un plan cristallographique spécifique change avec l'augmentation du pH du bain de déposition ainsi qu'à la densité des lacunes de cuivre (V_{Cu}) et d'oxygène (V_O), car la taille moyenne des cristallites est liée à l'orientation préférentielle, et cette dernière est liée au pH de l'électrolyte.

IV.1.2.3 Caractérisations morphologiques

La morphologie de surface des couches minces de n_{pH}-Cu₂O a été effectuée en utilisant un microscope à force atomique (AFM : MFP-3D Asylum Research), et un microscope électronique à balayage (FE-SEM, SU8000).

La figure IV.5 montre les images AFM des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées électrochimiquement par chronocoulométrie à $E = -0,25$ V/ECS à une température de 60 °C. Nous remarquons que le substrat est totalement recouvert par de particules ayant des structures différentes correspondant aux cristaux de Cu₂O, avec une distribution homogène. La taille des particules est de l'ordre micrométrique, ces derniers présentent différentes formes avec différentes faces triangulaires, rectangulaires et hexagonales. L'augmentation du pH dans le bain de déposition affecte la morphologie de la couche, nous observons une diminution de la taille des particules ainsi que la rugosité des couches avec l'augmentation du pH. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'analyse par DRX, où la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation du pH.

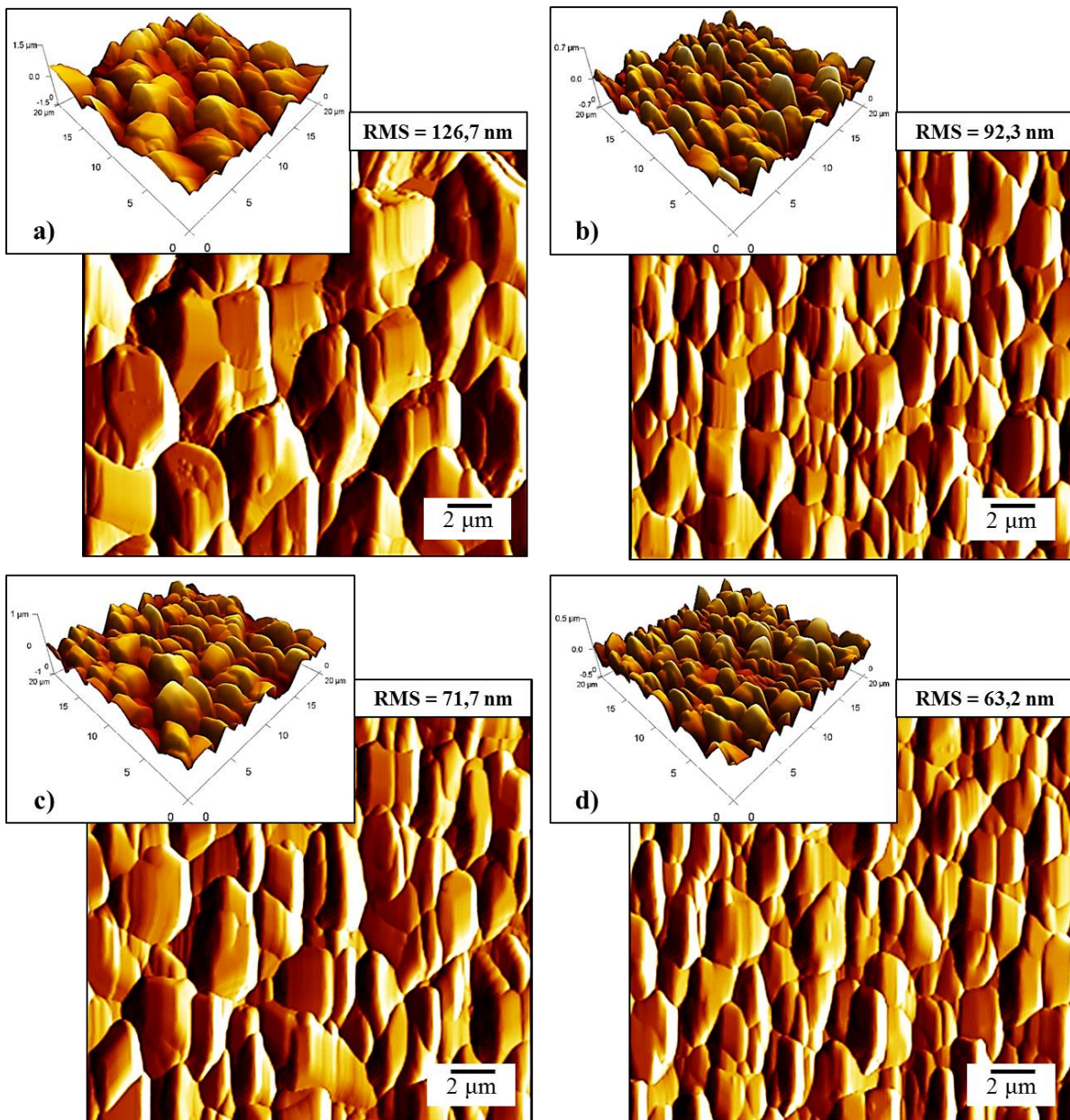


Figure IV.5 : Images AFM de n_{pH}-Cu₂O : a) pH = 6, b) pH = 6,5, c) pH = 7 et d) pH = 7,5.

La figure IV.6 montre les images MEB des différentes couches minces de n_{pH}-Cu₂O. Nous remarquons une répartition homogène des grains accompagnée par un recouvrement total du substrat. Nous observons que la taille des grains diminue avec l'augmentation du pH, ce qui est en accord avec les résultats AFM. À partir des résultats DRX, plusieurs pics de diffraction sont présents dans les diffractogrammes, ce qui explique les différentes formes observées dans les images AFM et MEB ; des cubes, des cubes tronqués, des octaèdres tronqués, des grains sous forme de pyramides à trois faces ayant {100} comme faces latérales et {111} comme faces parallèles à la surface du substrat. Car dans la croissance cristalline, la surface cristalline ayant un taux de croissance plus lent détermine en grande partie la morphologie de surface.

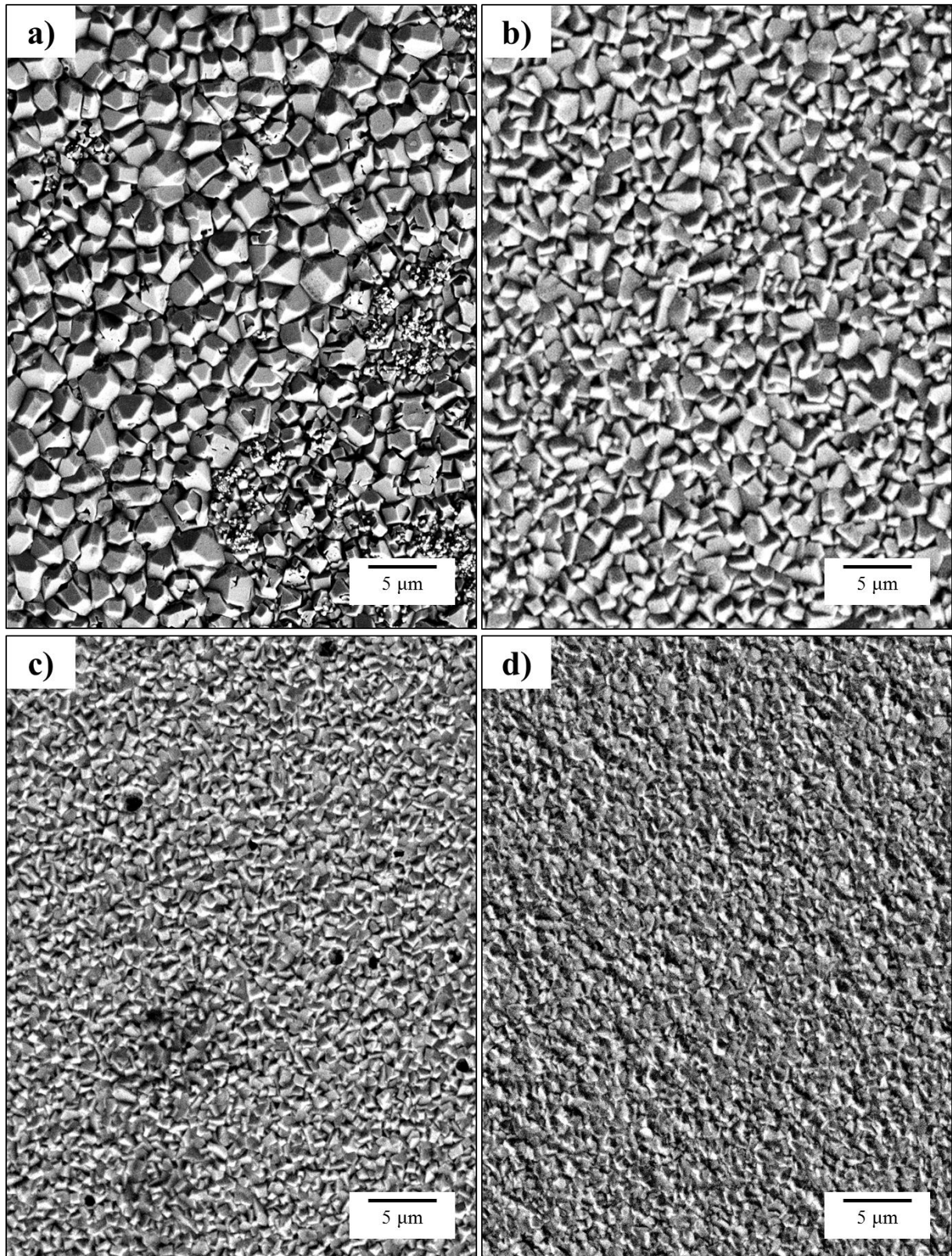


Figure IV.6 : Images MEB de n_{pH}-Cu₂O : a) pH = 6, b) pH = 6,5, c) pH = 7 et d) pH = 7,5.

La diminution de la taille des grains observée à partir des images MEB est due probablement à l'augmentation des ions OH⁻ dans l'électrolyte. Lorsque le processus d'électrodéposition commence, la diffusion des ions Cu²⁺ dépend fortement du pH de

l'électrolyte, car les ions OH⁻ présents dans le bain de déposition sont responsables de la formation de Cu₂O (Eq.IV.3). Cela veut dire que plus le pH est faible, plus la formation de Cu₂O est difficile et lente donnant de gros grains. Et plus le pH est élevé (grande concentration d'ions OH⁻ dans l'électrolyte) plus la formation de Cu₂O sera facile et rapide ce qui nous donnera des grains de petites tailles par rapport au pH faible.

IV.1.2.4 Caractérisations optiques

Il est bien connu que les niveaux énergétiques présents dans la bande interdite d'un semi-conducteur sont associés aux défauts et aux impuretés existants dans le matériau. Pour connaître les niveaux énergétiques présents dans le n_{pH}-Cu₂O, nous avons effectué des analyses par photoluminescence (PL) en utilisant un laser Nd-YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) émettant une longueur d'onde de 355 nm (3,5 eV) comme source excitatrice ; les signaux ont été acquis à l'aide d'une caméra CCD dans une gamme spectrale allant de 1,28 eV jusqu'à 3,26 eV pendant une durée d'acquisition de 800 ms. Les différents spectres de photoluminescence des couches de n_{pH}-Cu₂O sont représentés dans la figure IV.7.

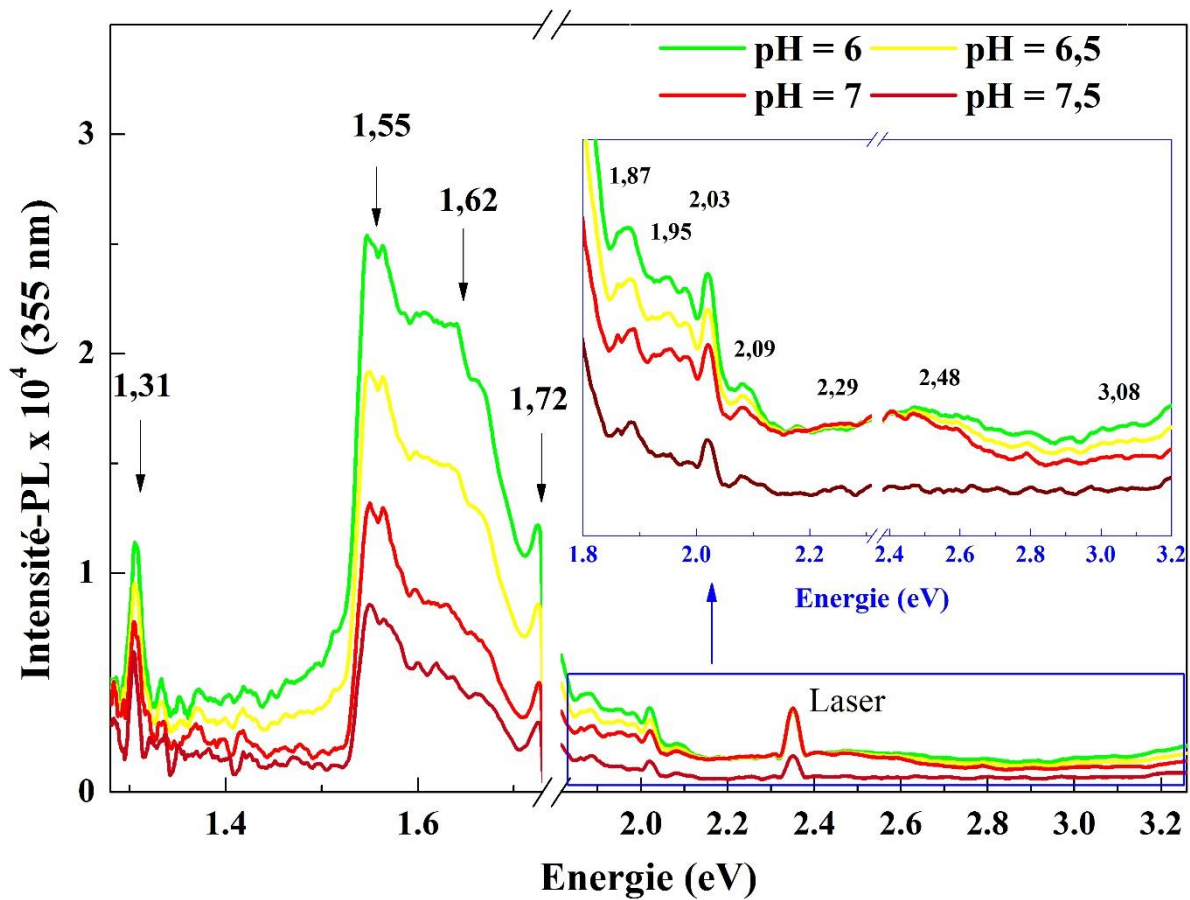


Figure IV.7 : Spectres de photoluminescence des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées sur ITO excitées avec un laser Nd-YAG (355 nm).

En photoluminescence, deux phénomènes ont été identifiés, la transition bande-à-bande et la transition des excitons. La première qui est une région des excitons libres donne une information sur la séparation des charges photo-générées, elle s'étend de 2,76 eV (449 nm) jusqu'à 1,91 eV (649 nm). La deuxième est une région correspondant à la relaxation des excitons au niveau des lacunes de cuivre et d'oxygène, elle s'étend de 1,97 (629 nm) à 1,03 eV (1203 nm) [100]. À partir de la figure IV.7, nous remarquons que l'intensité des spectres PL diminue avec l'augmentation du pH dans le bain de déposition, cette diminution est attribuée à la diminution de la densité des porteurs de charge des différents dépôts de Cu₂O déjà vu par les mesures de Mott-Schottky. Nous avons enregistré plusieurs pics situés à 1,31, 1,55, 1,62, 1,72, 1,87, 1,95, 2,02, et 2,09 eV et deux bandes entre 2,29 eV et 2,48 eV et entre 2,95 eV et 3,02 eV pour tous les échantillons. L'ensemble des pics et bandes que nous avons enregistrés sont interprétés comme suit :

- Les deux bandes de photoluminescence observées dans la région proche infrarouge de Cu₂O à 1,31 eV (946 nm) et 1,55 eV (800 nm) sont attribuées aux niveaux profonds des lacunes de cuivre (V_{Cu}) et aux lacunes d'oxygène (V_O^+), respectivement. Le pic situé à 1,72 eV (720 nm) est attribué aux lacunes d'oxygène en particulier V_O^{2+} [81].
- Le pic d'émission situé à 1,62 eV (765 nm) est attribué aux défauts métastables de la phase Cu_xO_y [101].
- Le pic d'émission situé à 1,87 eV (660 nm) indique la présence de défauts inconnus dans le réseau Cu₂O.
- L'énergie de gap de Cu₂O est comprise entre 1,9 eV et 2,2 eV, les pics d'émission situés à 1,95 eV (635 nm), 2,02 eV (613 nm) et à 2,09 eV (593 nm) sont attribués à la recombinaison des excitons assistés par les phonons et à la transition électronique près du bord de la bande entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) [61].
- La bande située entre 2,29 eV (541 nm) et 2,48 eV (500 nm) provient de l'émission verte de Cu₂O [100].
- La bande de photoluminescence observée dans l'UV variant entre 2,95 eV (420 nm) et 3,08 eV (402 nm) est liée aux transitions inter-bandes d'impuretés ou de défauts [81].

Par la suite, nous avons effectué d'autres mesures optiques des différentes couches minces de n_{pH}-Cu₂O en utilisant un spectrophotomètre ultraviolet-visible-infrarouge (UV-Vis-NIR) Perkin Elmer Lambda 950 dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 2000 nm. Les spectres de la transmittance optique des couches minces de n_{pH}-Cu₂O de 300 nm d'épaisseur déposées sur ITO sont représentés dans la figure IV.8.

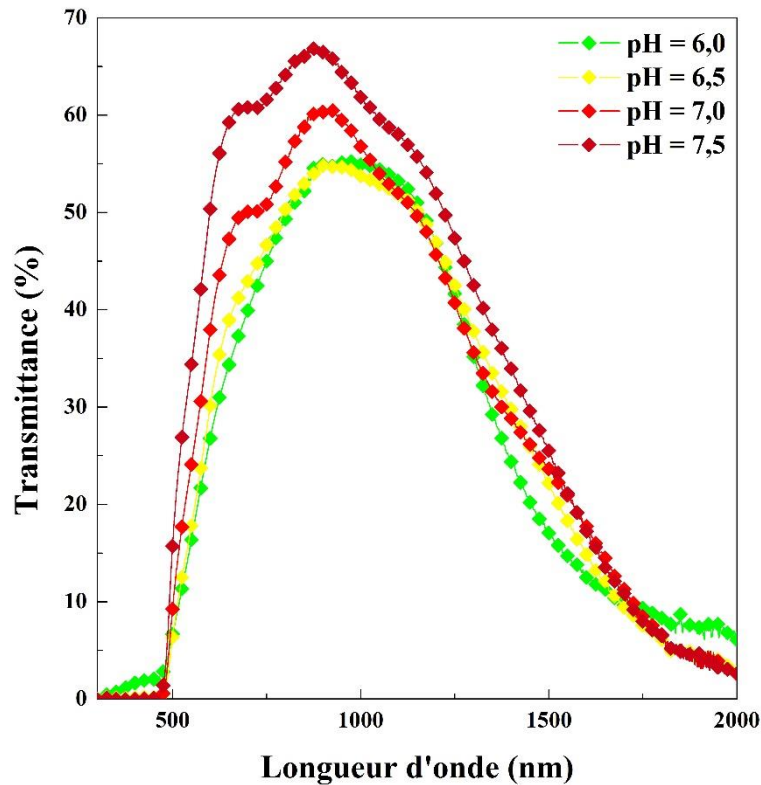


Figure IV.8 : Spectre de transmittance des couches minces de n_{pH}-Cu₂O.

Nous remarquons que la transmittance des couches minces est forte dans le domaine du visible ($\lambda > 500$ nm) et elle augmente avec l'augmentation du pH de bain de déposition. C'est-à-dire que les couches minces deviennent de plus en plus transparentes avec l'augmentation du pH. Par contre, pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm, nous observons une forte absorption du rayonnement, elle est indiquée par la chute abrupte du spectre de transmittance. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande entre la bande de valence et la bande de conduction. La variation de la transmittance dans cette région est exploitée pour la détermination de l'énergie de gap optique des couches.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α (Eq.II.15), nous avons pu tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en extrapolant la partie linéaire des courbes, nous avons pu estimer l'énergie de gap optique des couches minces de Cu₂O en fonction du pH (Figure IV.9). Les valeurs des énergies de gap sont 2,36, 2,47, 2,51 et 2,53 eV, respectivement. Nous remarquons que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation du pH.

L'augmentation de l'énergie de gap que nous avons observée est attribuée à la diminution du paramètre de maille déterminé à partir des analyses de DRX, car ces deux

grandeurs sont inversement proportionnelles. L'augmentation du paramètre de maille signifie un élargissement de l'espace interatomique et par conséquent, une augmentation des interactions d'inter-réseau entre les atomes de cuivre (Cu-Cu). D'après la littérature et les études théoriques réalisées par Buljan et al., [102], lorsque il y'aura une intense interaction inter-réseaux entre les atomes de cuivre Cu-Cu, cela réduira la bande interdite de Cu₂O. Car, une densité élevée de lacunes de cuivre (V_{Cu}) tend à diminuer le paramètre de maille [103]. Ce comportement est confirmé par les résultats déterminés.

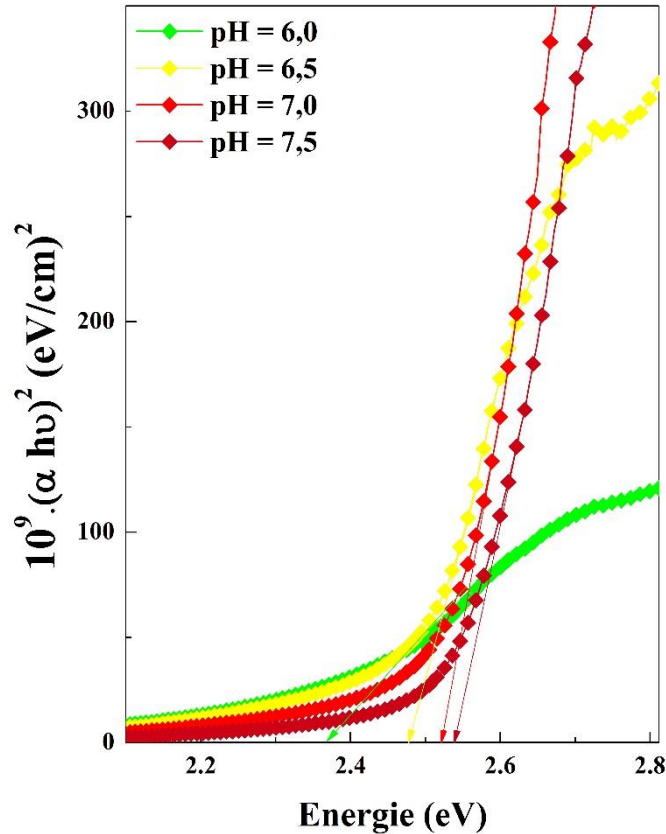


Figure IV.9 : Tracé de Tauc des différentes couches minces de n_{pH}-Cu₂O.

➤ *Choix de la valeur du pH*

D'après les analyses des résultats que nous avons réalisés sur les couches minces de n-Cu₂O obtenues à différentes valeurs du pH (6, 6,5, 7, 7,5) à partir des électrolytes contenant 0,06 M acide citrique (C₃H₆O₃) et 0,03 M acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) déposées par chronocoulométrie à $E = -0,25$ V/ECS et à une température de 60 °C, nous avons choisi le n-Cu₂O déposé sur ITO avec un pH égale à 6 pour la fabrication des homo-jonctions p-n à base de Cu₂O dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous avons montré que cette couche présente les meilleures propriétés par rapport aux autres couches.

IV.2 Elaboration et caractérisation des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO

IV.2.1 Elaboration des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO

Après avoir montré que la couche n_{pH}-Cu₂O ayant de bonnes performances structurales, optiques et électriques, nous allons entamer l'étude des homo-jonctions obtenues par voie électrochimique en utilisant le n_{pH}-Cu₂O.

Les homo-jonctions ont été obtenues par déposition consécutive en mode potentiostatique de la couche de n_{pH}-Cu₂O suivie par la couche de p-Cu₂O sur le substrat ITO. Les couches minces de n_{pH}-Cu₂O ont été déposées à partir d'un électrolyte ayant un pH = 6 contenant 0,06 M acide lactique (C₃H₆O₃), 0,03 M acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂.H₂O). La température et le potentiel de déposition ont été maintenus durant la déposition à 60°C et E = - 0,25 V/ECS, respectivement. La déposition de n_{pH}-Cu₂O est suivie par la déposition de la couche de p-Cu₂O comme nous l'avons réalisé dans le 3^{ème} chapitre avec les mêmes conditions d'élaboration.. Et pour finir, une couche en cuivre est déposée par évaporation sous vide sur la couche de p-Cu₂O couvrant environ 20 % de la surface de cette dernière.

Les épaisseurs des couches de n_{pH}-Cu₂O et de p-Cu₂O ont été contrôlées par chronocoulométrie. Les épaisseurs de la couche n_{pH}-Cu₂O sont comprises entre 300 et 450 nm. Nous n'avons pas pu déposer des couches minces de n_{pH}-Cu₂O avec des épaisseurs supérieur à 460 nm, car cela rendaient la déposition de la couche de p-Cu₂O difficile à réaliser, et elle prenait beaucoup plus de temps lors du processus de déposition et elle restait toujours inhomogène.

Les épaisseurs des homo-jonctions ont été confirmées en utilisant un profilomètre mécanique, mais cette fois-ci, nous avons mesuré l'épaisseur totale de chaque homo-jonction. Les épaisseurs que nous avons déterminées sont d'environ 0,898, 0,948, 1,009 et 1,058 μm pour les homo-jonctions PN5, PN6, PN7 et PN8, respectivement. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques.

Il est à noter que les homo-jonctions déposées avec des épaisseurs de n_{pH}-Cu₂O seront mentionnées comme suit :

- p-Cu₂O(600 nm)/n_{pH}-Cu₂O(300 nm)/ITO ≡ **PN5**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{pH}-Cu₂O(350 nm)/ITO ≡ **PN6**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{pH}-Cu₂O(400 nm)/ITO ≡ **PN7**
- p-Cu₂O(600 nm)/n_{pH}-Cu₂O(450 nm)/ITO ≡ **PN8**

IV.2.2 Caractérisation des homo-jonctions de p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO

IV.2.2.1 Caractérisations structurales

A l'aide d'un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) ayant un rayonnement CuK_{α1} ($k = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2 θ), nous avons pu étudier tout d'abord les propriétés structurales des différentes couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées avec différentes épaisseurs sur ITO.

Les diffractogrammes sont représentés dans la figure IV.10a. Les pics marqués par des étoiles correspondent au substrat ITO. Tous les diffractogrammes enregistrés montrent la présence des pics aux alentours des positions suivantes : $2\theta = 29,85^\circ, 36,52^\circ, 42,45^\circ, 61,54^\circ$ et $73,78^\circ$. Ces pics sont indexés selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667 et correspondent aux plans (110), (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de Cu₂O, respectivement. En plus, aucune impureté correspondant au CuO ou cuivre métallique n'a été observée. Une augmentation des pics de diffraction est observée pour toutes les couches indiquant une bonne cristallinité des couches déposées. Nous avons montré à partir des valeurs de la largeur à mi-hauteur (relation de Scherrer) qu'une augmentation de la taille moyenne des cristallites avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de n_{pH}-Cu₂O a été enregistrée. Aucun décalage du pic n'a été observé, indiquant que le réseau cristallin n'a subi ni contraction, ni dilatation lors de l'augmentation de l'épaisseur des couches.

Après la confirmation de la pureté des couches de n_{pH}-Cu₂O, nous avons déposé la couche de p-Cu₂O avec 600 nm d'épaisseur sur les différentes épaisseurs des couches de n_{pH}-Cu₂O (formation des homo-jonctions), nous avons enregistré les diffractogrammes des homo-jonctions dans la figure IV.10b. Nous remarquons la présence de quatre pics de diffraction correspondants aux plans (111), (200), (220) et (311) selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667. L'intensité des pics (111) et (200) est plus grande par rapport aux autres pics, indiquant que les nanostructures de Cu₂O sont fortement orientées suivant ces deux plans. Nous remarquons aussi que la déposition de la couche de p-Cu₂O n'a pas donné naissance aux autres phases telles que le cuivre métallique ou le CuO, ce qui confirme la pureté des homo-jonctions. Une augmentation significative du pic (200) avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O nous laisse penser qu'il y a eu un changement d'orientation préférentielle des nanostructures de Cu₂O, c'est-à-dire que pour des épaisseurs élevées, les nanostructures sont fortement orientées suivant le plan (200).

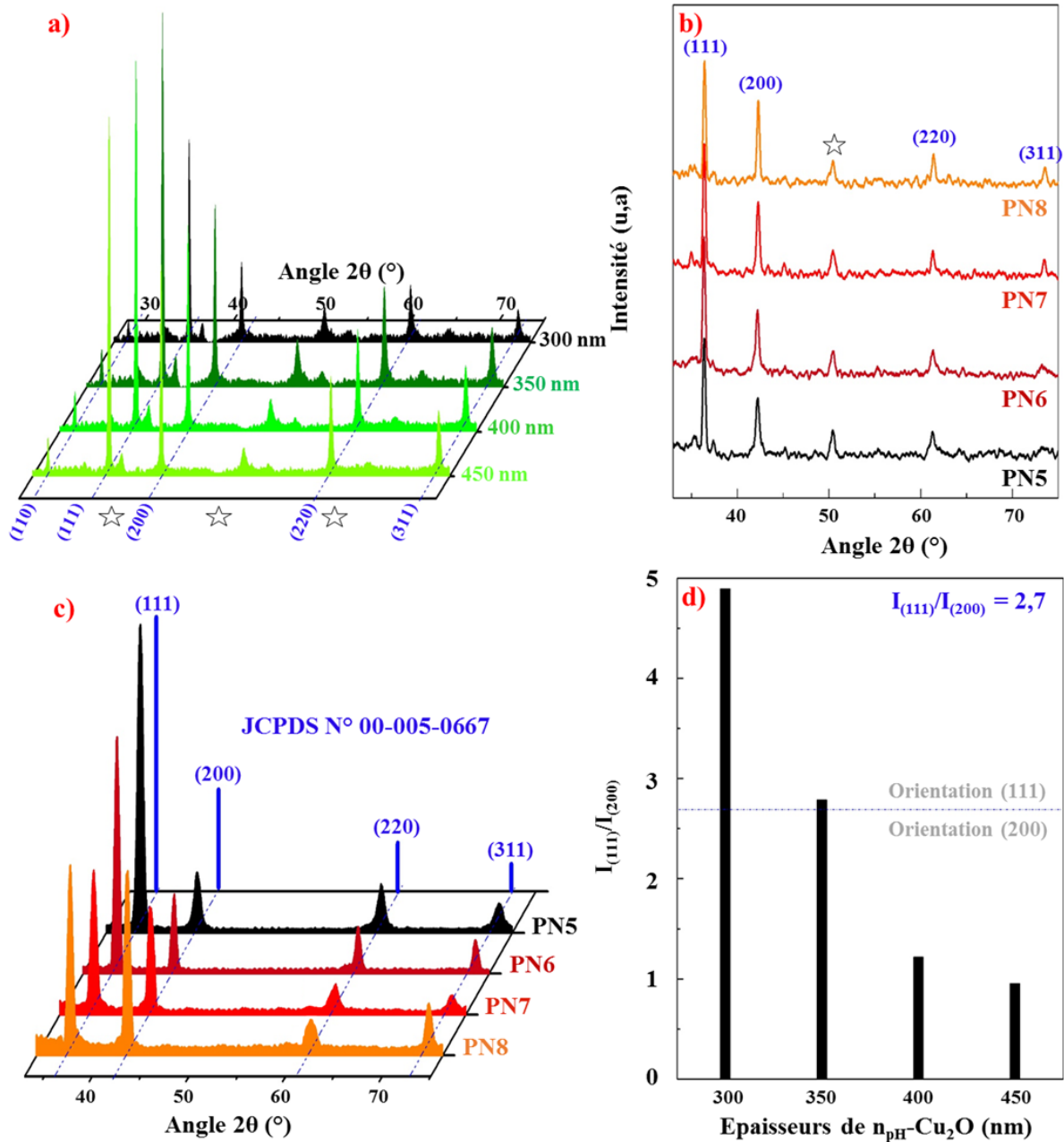


Figure IV.10 : a) Diffractogrammes des couches de n_{pH}-Cu₂O. b) Diffractogrammes des homo-jonctions de Cu₂O. c) Diffractogrammes pour une incidence rasante (0,5°) des homo-jonctions de Cu₂O. d) Tracé du rapport d'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$.

Pour confirmer le changement d'orientation préférentielle des nanostructures, nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X en incidence rasante (DRX-IR 0,5°), et voir l'influence de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O sur les différentes propriétés structurales de la couche p-Cu₂O. Les diffractogrammes en mode rasant sont représentés dans la figure IV.10c. Nous remarquons la présence des mêmes pics de diffraction enregistrés par les analyses de DRX de la figure IV.10b. Seuls les deux pics suivant les plans

(111) et (200) sont plus intenses, nous remarquons que l'intensité du pic (200) augmente alors que celle du pic (111) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O. Ceci confirme bien le changement d'orientation dans les nanostructures de Cu₂O.

Nous avons estimé les valeurs du rapport de l'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ pour les deux pics les plus intenses pour tous les diffractogrammes, et nous les avons tracées en fonction de l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O comme le montre la figure IV.10d. Les homo-jonctions déposées avec des épaisseurs 300 et 350 nm ont un rapport d'intensité supérieur à 2,7, indiquant ainsi que les nanostructures sont orientées suivant le plan (111). Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche à 400 nm, le rapport d'intensité diminue jusqu'à 1,24, puis avec une épaisseur de 450 nm, les nanostructures seront fortement orientées suivant le plan (200). La transition de l'orientation préférentielle de (111) à (200) a lieu pour les épaisseurs inférieures à 350 nm. Le changement de l'orientation préférentielle de la couche de p-Cu₂O va influencer considérablement les différentes propriétés des homo-jonctions.

IV.2.2.2 Caractérisations morphologiques

La morphologie et la topographie des homo-jonctions ont été déterminées en utilisant un microscope électronique à balayage avec un grossissement 10 000 X et 1000 X et un microscope à force atomique, respectivement.

La figure IV.11 montre les images MEB avec un grossissement de 10 000 X et 1000 X. Un recouvrement homogène des structures est observé pour tous les échantillons. Il est évident que la morphologie de la surface dépend fortement de l'épaisseur de n_{pH}-Cu₂O. En augmentant simplement l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O de 300 à 450 nm, différents cristaux sont obtenus caractérisant l'oxyde de cuivre, ils sont présentés sous plusieurs formes (cubes, cubes tronqués, et de formes hexapodes). La figure IV.11a montre une formation des hexapodes qui représentent une évolution structurale progressive au-delà de la structure octaédrique, chaque coin d'un octaèdre se développant en une courte branche pyramidale carrée entourée par les faces {111} [99]. Le pic (111) observé dans les diffractogrammes confirme la formation des hexapodes. Cette dernière commence à disparaître progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur à 350 nm (Figure IV.11b). Le changement dans la morphologie est confirmé par les résultats DRX, les diffractogrammes montrent clairement une transition dans les intensités relatives des pics (111) et (200) avec le changement de la morphologie. C'est-à-dire que l'intensité du pic (111) commence à diminuer alors que l'intensité du pic (200) augmente progressivement au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O augmente formant

ainsi des cristaux avec des faces {111} et {200} qui croissent selon leur énergie de surface. Les deux pics deviennent presque comparables en intensité pour les octaèdres tronqués obtenus pour une épaisseur supérieure à 400 nm. L'observation de cette transition distincte résulte de l'uniformité morphologique des particules et de leur orientation préférentielle.

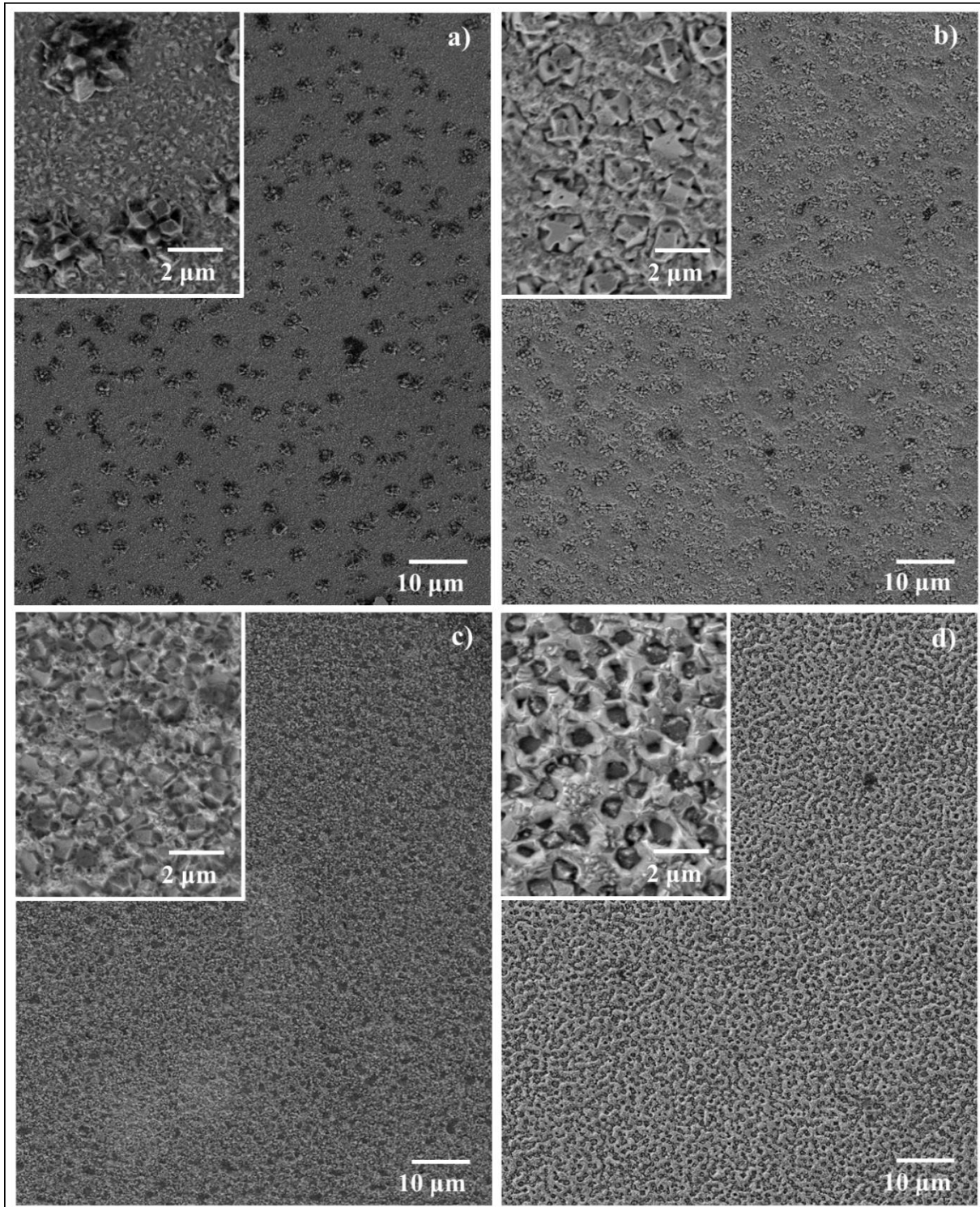


Figure IV.11 : Images MEB des homo-jonctions déposées à différentes épaisseurs de la couche n_{pH}-Cu₂O, **a**) 300, **b**) 350, **(c)** 400 et **d**) 450 nm.

Les images AFM en 2D et 3D de la couche de p-Cu₂O déposée sur les différentes couches minces de n_{pH}-Cu₂O (300, 350, 400 et 450 nm) sont représentées dans la figure IV.12. Il est clair que la topographie de surface de la couche de p-Cu₂O est influencée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O. Les images AFM montrent un bon recouvrement homogène de la surface avec des formes granulaires plus ou moins réparties sur toute la surface du substrat. Nous remarquons que la rugosité de surface (RMS) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O, ceci est dû probablement au changement de l'orientation préférentielle montré par les analyses DRX.

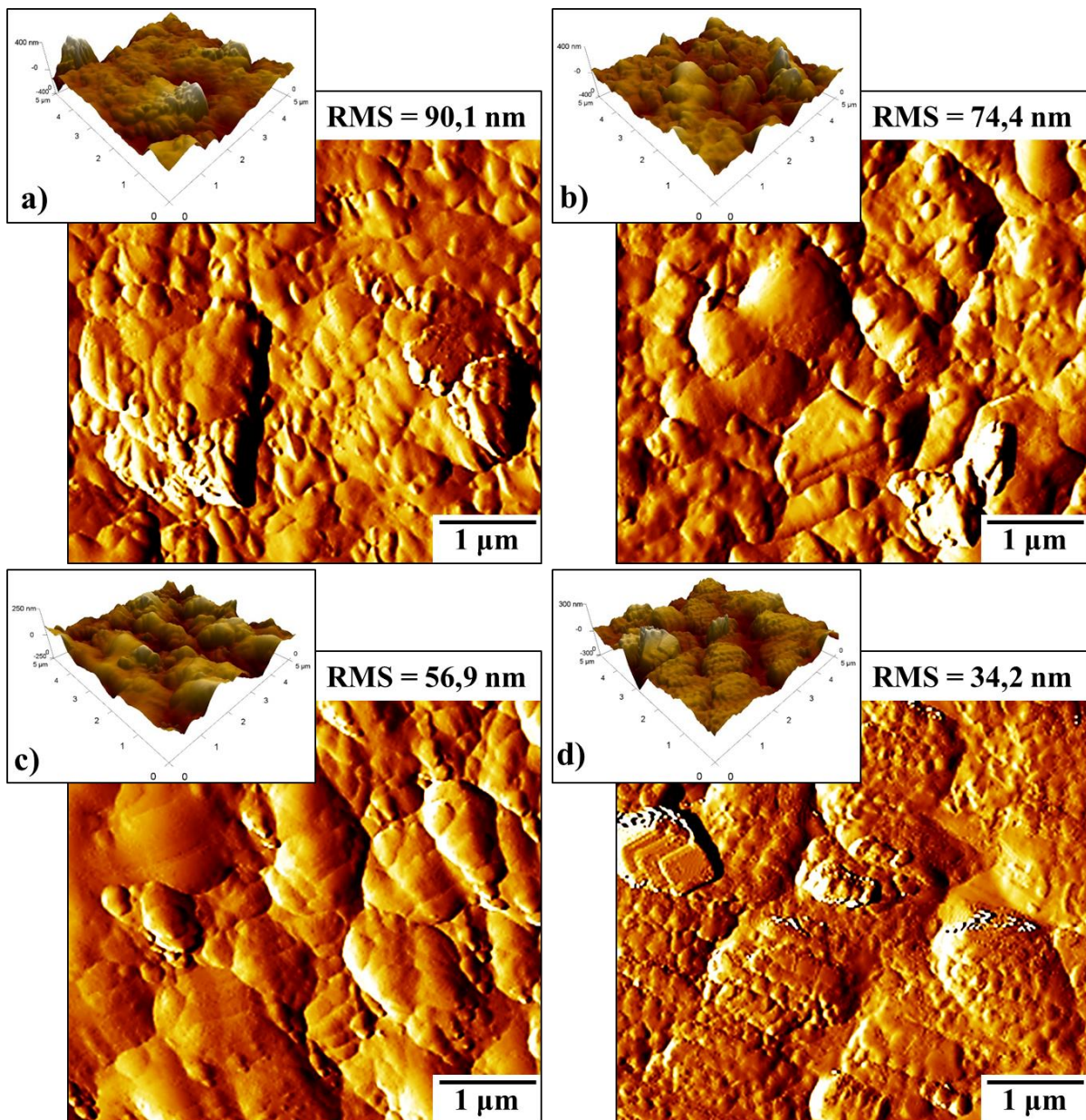


Figure IV.12 : Images AFM en 2D et 3D des différentes homo-jonctions déposées à différentes épaisseurs de n_{pH}-Cu₂O, a) 300, b) 350, c) 400 et d) 450 nm.

IV.2.2.3 Caractérisations optiques

Afin de déterminer l'énergie de gap optique des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées sur ITO à différentes épaisseurs et des couches minces de p-Cu₂O avec 600 nm d'épaisseur déposées sur les couches précédentes, nous avons mesuré la transmittance de ces couches en utilisant un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-2401 PC) dans une gamme comprise entre 300 et 1100 nm à température ambiante. La figure IV.13a et b montre les spectres de la transmittance des couches de n_{pH}-Cu₂O mesurés par rapport au substrat ITO et des couches minces de p-Cu₂O mesurés par rapport à la couche n_{pH}-Cu₂O/ITO, respectivement. Nous remarquons que la transmittance de la couche n_{pH}-Cu₂O diminue avec l'augmentation de l'épaisseur dans le domaine du visible suivie par une forte absorbance des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. Il est clair que l'augmentation de l'épaisseur de la couche influence considérablement la transmittance de la couche de p-Cu₂O.

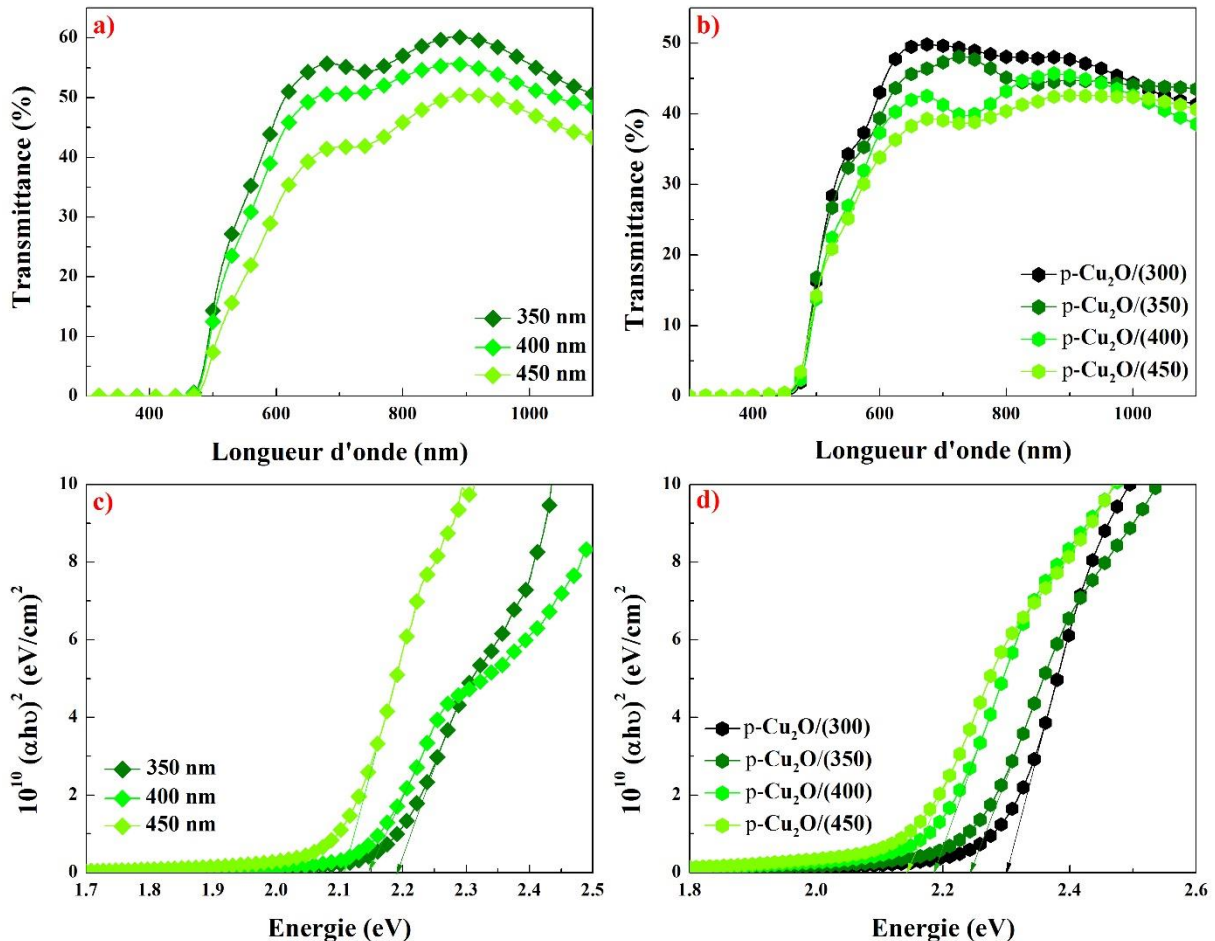


Figure IV.13 : a) Transmittance des couches de n_{pH}-Cu₂O mesurée par rapport au substrat ITO. b) Transmittance des couches de p-Cu₂O mesurée par rapport à la couche n_{pH}-Cu₂O/ITO. c) Tracés de Tauc des couches de n_{pH} Cu₂O et d) des couches de p-Cu₂O.

La figure IV.13c, d montre les tracés de Tauc pour les couches de n_{pH}-Cu₂O et p-Cu₂O, respectivement. Nous remarquons que les énergies de gap optique des couches de n_{pH}-Cu₂O déposées sur ITO diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. L'augmentation de l'épaisseur a influencé par la suite l'énergie de gap de la couche de p-Cu₂O déposée avec 600 nm d'épaisseur. Les valeurs des énergies de gap mesurées sont représentées dans le tableau IV.4.

La diminution de la transmittance ainsi que de l'énergie de gap de la couche p-Cu₂O indique clairement que toutes ses propriétés dépendent des propriétés de la couche n_{pH}-Cu₂O ainsi que de son épaisseur comme nous l'avons vu auparavant pour les propriétés structurales (DRX) et morphologiques (AFM et MEB).

Tableau IV-4 : Valeurs des énergies de gap des couches de n_{pH}-Cu₂O mesurées par rapport au substrat et des couches minces de p-Cu₂O mesurées par rapport à n_{pH}-Cu₂O/ITO.

Epaisseur n _{pH} -Cu ₂ O (nm)	Eg [n _{pH} -Cu ₂ O/ITO] (eV)	Eg [p-Cu ₂ O/n _{pH} -Cu ₂ O/ITO] (eV)
300	2,36	2,31
350	2,19	2,24
400	2,14	2,18
450	2,11	2,14

IV.2.2.4 Caractérisations électriques

Afin de connaître la densité des porteurs de charge (N_D), le potentiel de la bande plate (E_{pb}) et la résistivité des couches minces de n_{pH}-Cu₂O utilisées pour la fabrication des homo-jonction p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO, nous avons effectué des analyses de Mott-Schottky et de la caractéristique densité du courant-tension (I-V), respectivement.

Les analyses de Mott-Schottky ont été réalisées à partir d'un électrolyte contenant 0,5 M Na₂SO₄, dans une cellule à trois électrodes reliée au Potentiostat/Galvanostat (PGZ 301) comme le montre la figure IV.13. La fréquence a été fixée durant les analyses à 20 kHz. Pour le Cu₂O de type p, la pente est négative comme montré dans la figure III.20b, tandis que lorsque la pente est positive, ceci indique que la conductivité est de type n (Figure IV.14). La densité des porteurs de charge ainsi que les potentiels de la bande plate de n_{pH}-Cu₂O ont été déterminés à partir des analyses de Mott-Schottky de la figure IV.14, et les valeurs sont représentées dans le tableau IV.5.

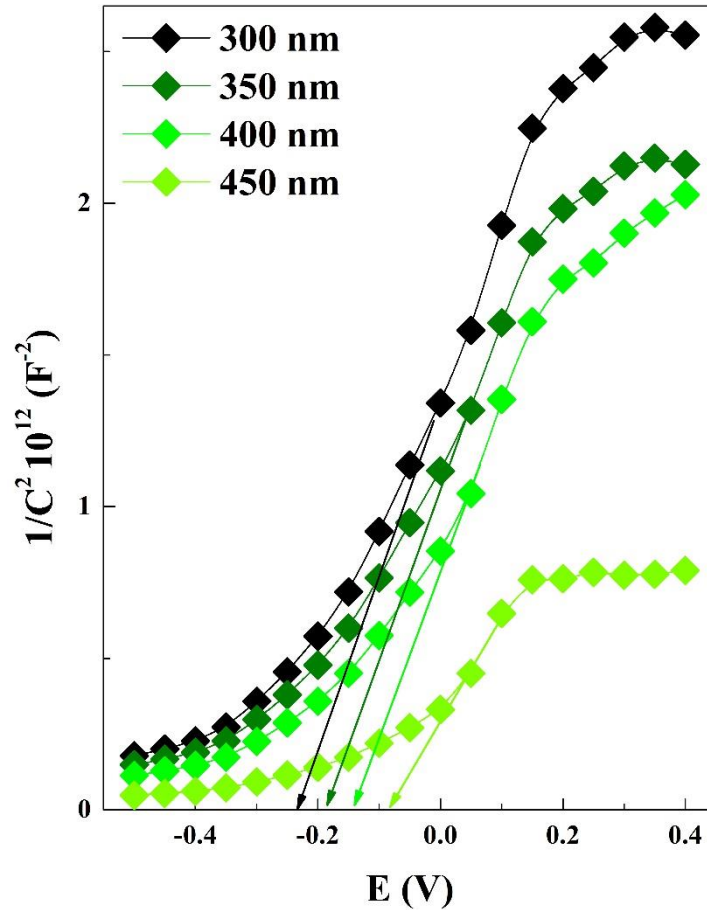


Figure IV.14 : Tracés de Mott-Schottky des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées avec différentes épaisseurs sur ITO.

Une augmentation de la densité des porteurs de charge a été observée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O et a provoqué un décalage du potentiel de la bande plate de $E_{bp} = -0,23$ à $E_{bp} = -0,09$ V/ECS [104], et par conséquent, le niveau de Fermi s'éloignera un peu plus de la bande de conduction. L'augmentation de la densité des porteurs de charge avec l'augmentation d'épaisseur est due à l'augmentation des défauts cristallins tels que les lacunes d'oxygènes (V_O).

Tableau IV-5 : Valeurs de la densité des de porteurs de charge et du potentiel de la bande plate des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées à différentes épaisseurs.

Epaisseur n _{pH} -Cu ₂ O (nm)	N_D (cm ⁻³)	E_{bp} (V/ECS)
300	$3,15 \times 10^{20}$	-0,23
350	$3,64 \times 10^{20}$	-0,19
400	$3,73 \times 10^{20}$	-0,15
450	$5,89 \times 10^{20}$	-0,09

Afin de connaître les performances électriques de nos homo-jonctions p-n à base de Cu₂O, nous avons tout d'abord effectué des analyses de la densité de courant-tension (I-V) des couches de n_{pH}-Cu₂O déposées sur ITO avec différentes épaisseurs comme le montre la figure IV.15. Le schéma inséré représente la structure du dispositif avec une seule couche de n_{pH}-Cu₂O déposée sur ITO. Les résultats de mesure I-V des couches minces de n_{pH}-Cu₂O déposées sur ITO révèlent un comportement ohmique idéal, dont les pentes nous indiquent que les couches possèdent une faible résistivité. Les valeurs de la résistivité que nous avons trouvées sont comprises entre 130 et 165 Ω.cm.

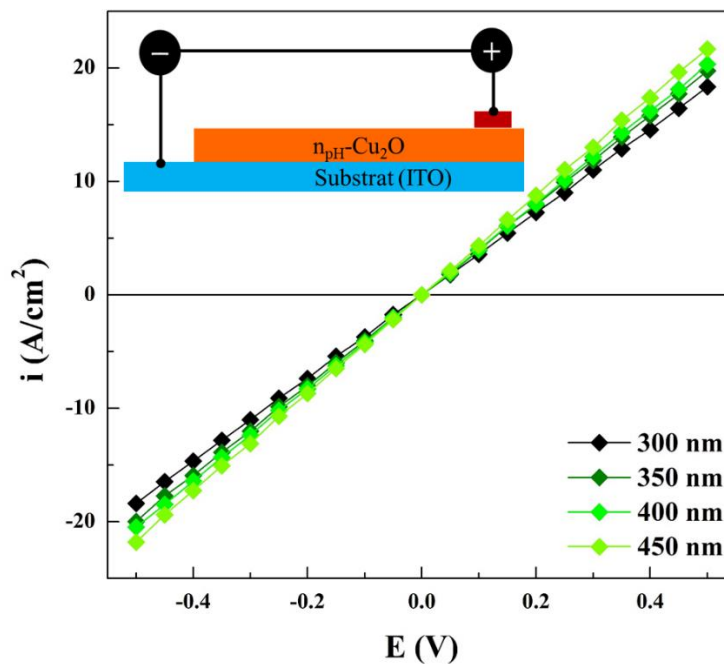


Figure IV.15 : Courbes I-V des couches minces de n_{pH}-Cu₂O/ITO. La figure insérée représente le schéma de la structure n_{pH}-Cu₂O/ITO.

Le mécanisme de transport de charge et la performance des homo-jonctions obtenues ont été étudiés en utilisant la caractérisation électrique (I-V) à l'aide d'un simulateur solaire fabriqué dans notre laboratoire avec une source de lumière AM 1,5G (100 mW/cm²). Cette méthode repose sur la quantification des courants traversant une jonction sous l'effet d'un champ électrique externe sous illumination. La figure IV.16 montre la caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonctions mesurées sous éclairage. Nous remarquons une augmentation considérable des courants directs et inverses pour toutes les homo-jonctions. Les courbes I-V montrent une forme non linéaire confirmant le succès de la fabrication des homo-jonctions et indiquant un comportement rectificateur qui est caractéristique des diodes de redressement normal [105]. Le courant a été mesuré dans un intervalle de potentiel allant de -0,6 à 0,6 V sous éclairage.

Il est clair que la jonction PN8 présente un meilleur comportement rectificateur que les autres jonctions. Cela est dû à la forte cristallinité de cet échantillon confirmée par les mesures DRX. Comme nous pouvons le voir, lorsque le potentiel appliqué est de 0,6 V, le courant atteint une valeur maximale de 0,92 mA/cm². Alors qu'à - 0,6 V, un courant inverse faible est enregistré à - 0,18 mA/cm². Cependant, la jonction PN7 présente un fort courant inverse qui est égal à 0,33 mA/cm². Tandis que les courbes I-V des homo-jonctions PN5 et PN6 montrent un comportement qui n'est pas vraiment rectificateur. Ceci est probablement dû aux défauts des interfaces entre les deux couches de n-Cu₂O et p-Cu₂O.

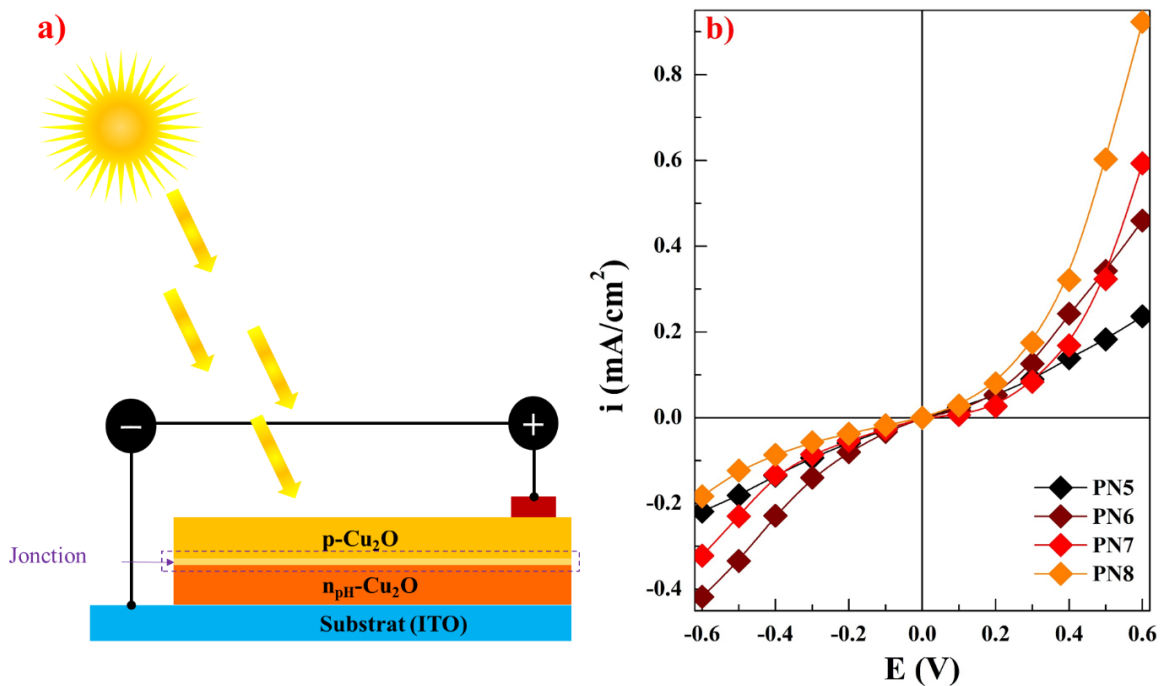


Figure IV.16 : a) Représentation schématique de l'homo-jonction Cu₂O utilisée dans cette étude, et b) Courbes I-V des homo-jonctions de Cu₂O sous un éclairage de AM 1,5G (100 mW/cm²).

Le fait que toutes les homo-jonctions ne présentent aucun rendement de conversion photovoltaïque est dû probablement au décalage entre les bandes de valence (ΔE_V) et les bandes de conduction (ΔE_C). Nous avons pu estimer les valeurs de décalage de bande des différentes homo-jonctions qui sont représentées dans la figure IV.17 avec un schéma approximatif des diagrammes de bandes d'énergie des homo-jonctions. Nous remarquons que les valeurs des décalages entre les bandes de valence et entre les bandes de conduction sont bien élevées, et même avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O, ces valeurs restent toujours élevées. Ce décalage entre les bandes va donc bloquer l'injection des trous du p-Cu₂O au n-Cu₂O ainsi que l'injection des électrons du n-Cu₂O au p-Cu₂O, respectivement.

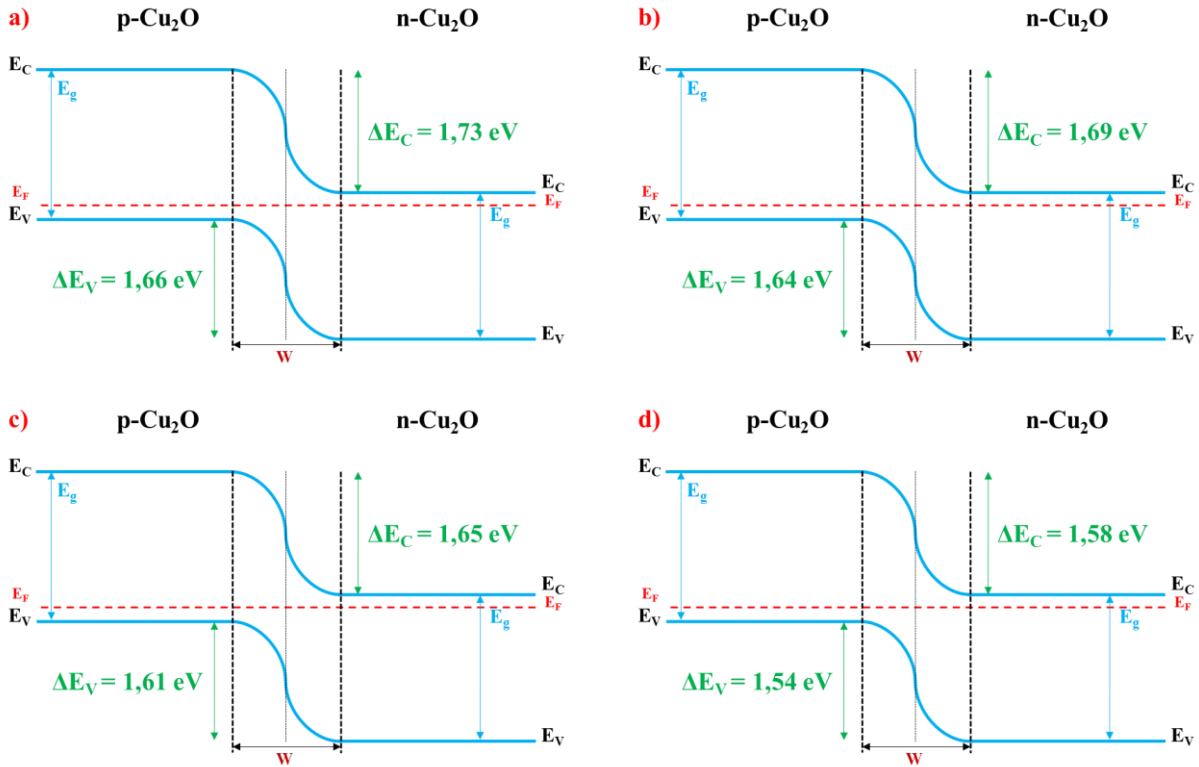


Figure IV.17 : Alignement des bandes énergétiques et décalage entre les bandes de valence (ΔE_V) et bandes de conduction (ΔE_C) des différentes homo-jonctions.

IV.3 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du pH des différents bains de déposition sur les différentes propriétés des couches minces de Cu₂O déposées par chronocoulométrie sur un substrat ITO. D'après les résultats obtenus, nous avons réussi à obtenir un dépôt stable de Cu₂O avec une conduction de type-n en contrôlant la valeur du pH de l'électrolyte. Il s'est avéré que lorsque le pH de l'électrolyte est faible (une faible densité des ions OH⁻), le Cu₂O se comporte comme un semi-conducteur de type-n, au fur et à mesure que le pH de l'électrolyte augmente (augmentation de la densité des ions OH⁻), le Cu₂O revient à son état naturelle de conductivité de type-p.

Les différentes caractérisations réalisées ont montré que le changement du pH de l'électrolyte de déposition influence considérablement les différentes propriétés du Cu₂O :

- Diminution de la densité des porteurs de charge et de la photo-réponse.
- Changement de l'orientation préférentielle avec une diminution de la taille moyenne des cristallites ainsi que la distance interatomique qui a permis une augmentation de l'énergie de gap.

- Diminution de la rugosité de surface due à la diminution de la taille des particules.
- Diminution de l'intensité de la photoluminescence, et augmentation de la transmittance des couches minces avec l'augmentation du pH.

Dans la deuxième partie, la meilleure couche mince de n_{pH}-Cu₂O qui a donné de bonnes performances a été choisie pour la fabrication de l'homo-jonction Cu/p-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO. Nous avons donc étudié l'effet de l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O sur les différentes propriétés des homo-jonctions. Nous avons montré que l'épaisseur de la couche n_{pH}-Cu₂O influence considérablement les propriétés des homo-jonctions. L'augmentation de l'épaisseur a permis le changement de l'orientation préférentielle de la couche Cu₂O de (111) à (200) avec un changement de la morphologie de surface comme révélé par les analyses DRX et MEB. Concernant les propriétés électriques des homo-jonctions, aucune d'elles n'a donné un rendement de conversion photovoltaïque malgré les bonnes performances de la couche de n_{pH}-Cu₂O. Ceci est dû probablement au décalage entre les bandes de valence et entre les bandes de conduction qui était grand.

CHAPITRE V

AMELIORATION DES PERFORMANCES DES HOMO-JONCTIONS À BASE DE Cu_2O

CHAPITRE V : AMELIORATION DES PERFORMANCES DES HOMO-JONCTIONS À BASE DE Cu_2O

Dans ce dernier chapitre, nous allons déposer une nouvelle structure d'homo-jonction en se basant sur les résultats trouvés dans les chapitres précédents (Chapitre III et IV). Vu que nous avons obtenu un rendement de conversion photovoltaïque pour seulement deux homo-jonction PN3 et PN4 dans le chapitre III, et que la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ (Chapitre IV) présente de meilleures performances optiques (transparence) et électriques (conductivité) que la couche $n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$ utilisée dans PN3 et PN4. Nous avons décidé de fabriquer une nouvelle structure d'homo-jonctions comportant les deux couches de $n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$ et $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ obtenues auparavant pour essayer d'améliorer les performances des homo-jonctions PN3 et PN4 en déposant la couche de $n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$ au-dessus de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ suivie par la déposition de la couche de $p\text{-Cu}_2\text{O}$.

Les nouvelles structures des homo-jonctions ($\text{Cu}/p\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) ont été fabriquées par voie électrochimique, et caractérisées par différentes techniques structurales, morphologiques, optiques et électriques.

V.1 Elaboration des homo-jonctions de $p\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$

Avant de commencer l'élaboration de ces homo-jonctions, nous tenons à noter que les conditions d'élaboration n'ont pas été changées. Nous allons étudier l'effet de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ sur les propriétés des homo-jonctions PN3 et PN4. Nous allons déposer tout d'abord 50 et 100 nm d'épaisseur de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ sur un substrat ITO, suivi par la déposition de la couche de $n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$ (350 et 400 nm). Et enfin, nous allons déposer la couche de $p\text{-Cu}_2\text{O}$ (600 nm) pour former la jonction comme le montre la figure V.1. Les nouvelles structures des homo-jonctions seront notées comme suit :

- $p\text{-Cu}_2\text{O}(600 \text{ nm})/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}(350 \text{ nm})/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}(50 \text{ nm})/\text{ITO} \equiv \text{PN9}$
- $p\text{-Cu}_2\text{O}(600 \text{ nm})/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}(350 \text{ nm})/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}(100 \text{ nm})/\text{ITO} \equiv \text{PN10}$
- $p\text{-Cu}_2\text{O}(600 \text{ nm})/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}(400 \text{ nm})/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}(50 \text{ nm})/\text{ITO} \equiv \text{PN11}$
- $p\text{-Cu}_2\text{O}(600 \text{ nm})/n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}(400 \text{ nm})/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}(100 \text{ nm})/\text{ITO} \equiv \text{PN12}$

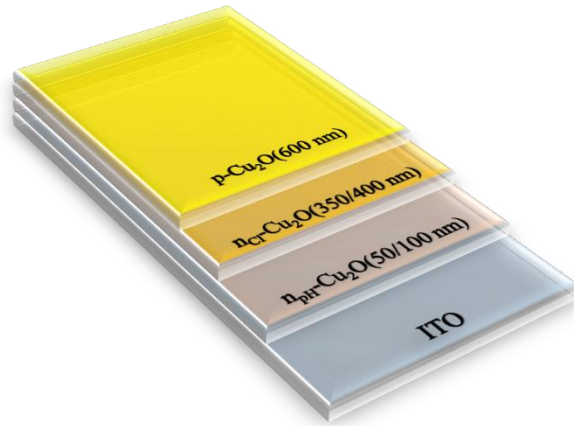


Figure V.1 : Schéma de la nouvelle structure des homo-jonctions.

V.2 Caractérisations des homo-jonctions p- Cu_2O /nCl- Cu_2O /nPH- Cu_2O /ITO

V.2.1 Caractérisations structurales

La figure V.2a présente les diffractogrammes des homo-jonctions PN9 et PN10, alors que la figure V.2b présente les diffractogrammes des homo-jonctions PN11 et PN12. Les pics marqués par des étoiles correspondent aux pics de diffraction du substrat ITO.

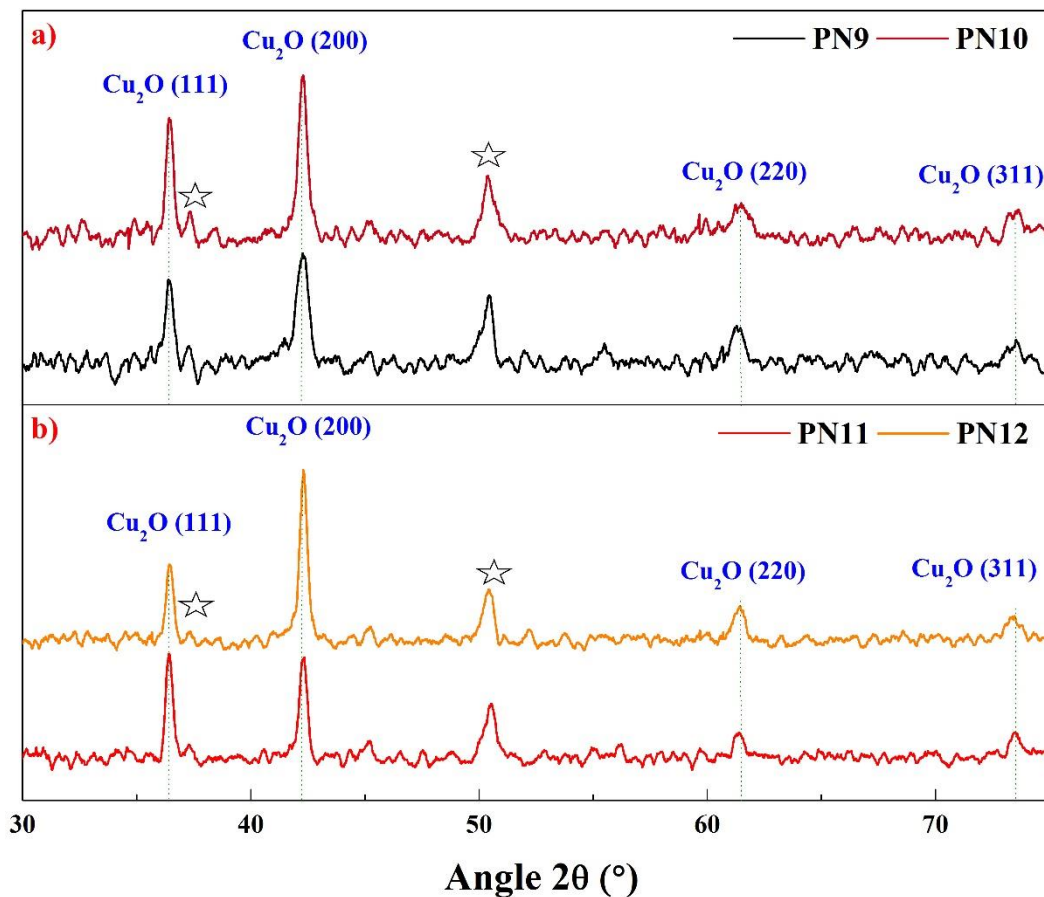


Figure V.2 : Diffractogrammes des homo-jonctions : a) PN9 et PN10, b) PN11 et PN12.

Nous remarquons que tous les diffractogrammes présentent des pics de diffractions correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311) qui sont attribués à la phase de la structure cubique du Cu_2O selon la fiche JCPDS N° : 00-005-0667. Les nouvelles homo-jonctions sont pures, et aucun autre pic correspondant au Cu ou CuO n'a été observé. Nous remarquons que le pic de diffraction correspondant au plan (200) présente une forte intensité par rapport aux autres pics pour tous les échantillons.

En comparant ces diffractogrammes à ceux des homo-jonctions PN3 et PN4 (Figure III.14), nous remarquons bien qu'il y eu un changement dans l'intensité des pics, ainsi que dans la croissance des différentes couches de Cu_2O , ceci montre bien l'effet de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$. Car, en absence de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$, le pic le plus dominant était le pic de diffraction correspondant au plan (111). Mais l'insertion de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ avec 50 et 100 nm comme épaisseur a eu une grande influence sur la croissance de la couche de $n_{\text{Cl-Cu}_2\text{O}}$ qui par la suite a influencé la croissance de la couche de $p\text{-Cu}_2\text{O}$.

Afin de confirmer la pureté de ces homo-jonctions, nous avons effectué des analyses en utilisant la spectroscopie Raman (LabRam Aramis de Horiba Jobin-Yvon) équipée d'un laser YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$) comme source excitatrice. Les spectres Raman des homo-jonctions sont représentés dans la figure V.3.

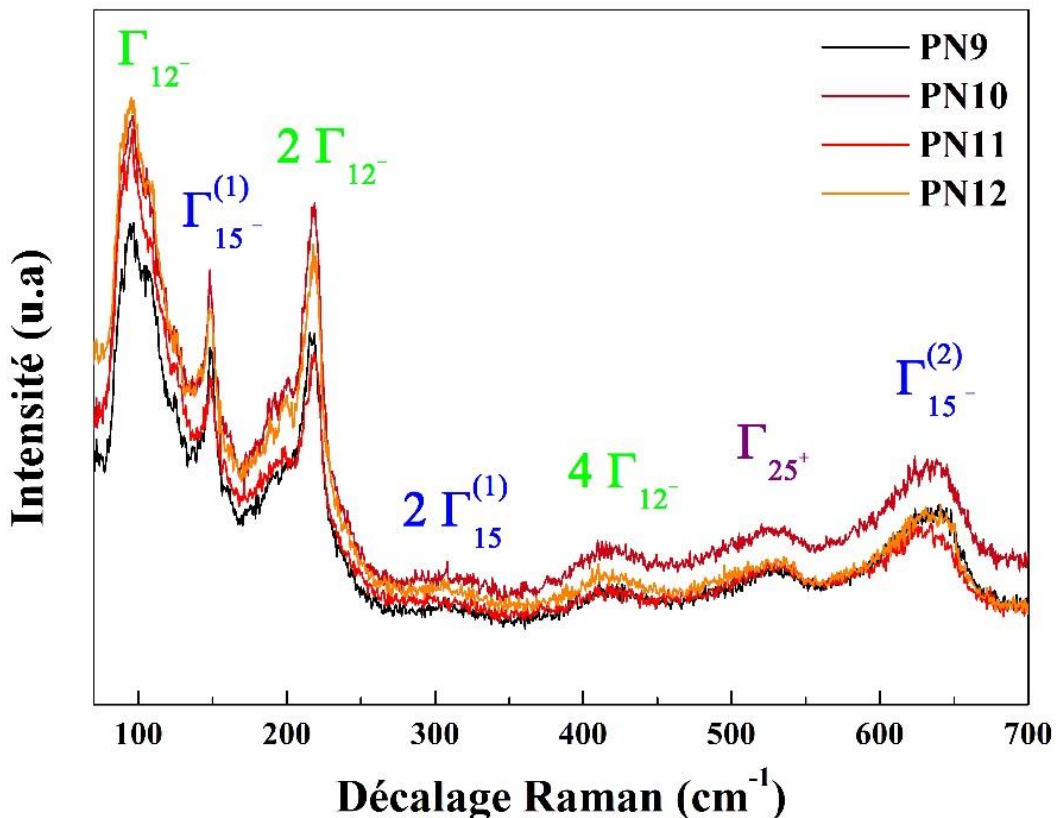


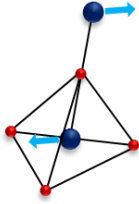
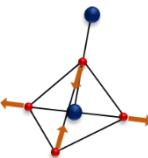
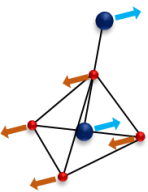
Figure V.3 : Spectre Raman des différentes homo-jonctions de Cu_2O .

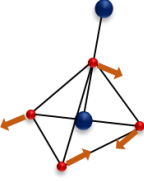
Comme la maille de Cu₂O est cubique et appartient au groupe d'espace O_h⁴ (Pn $\bar{3}$ m). Sa maille primitive possède six atomes, ce qui conduit à 18 modes de dispersion des phonons, dont trois sont acoustiques et quinze sont optiques [106]. La théorie des groupes donne la représentation suivante pour les vibrations optiques :

$$\Gamma = {}^3\Gamma_{25^+} + 2 {}^3\Gamma_{15^-} + {}^3\Gamma_{25^-} + {}^2\Gamma_{12^-} + {}^1\Gamma_{2^+} \quad (\text{V. 1})$$

La figure V.3 représente les spectres de diffusion Raman des homo-jonctions de Cu₂O et le tableau V.1 montre les modes vibrationnels correspondant à chaque bande. Nous remarquons que l'insertion de la couche n_{pH}-Cu₂O dans les jonctions PN3 et PN4 n'a pas influencé les modes vibrationnels de Cu₂O des nouvelles homo-jonctions. Nous observons la présence de plusieurs bandes de vibration avec différentes intensités. Pour chaque échantillon, le spectre Raman est caractérisé par la présence de plusieurs modes actifs dont les plus intenses sont situés à 95 et 218 cm⁻¹ et les autres avec des intensités moyennes et faibles situées respectivement à 148, 309, 412, 527 et 635 cm⁻¹. Tous ces pics correspondent aux bandes caractéristiques de Cu₂O. De plus, aucune autre phase n'a été détectée dans l'ensemble des spectres Raman. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par DRX.

Tableau V-1 : Modes vibrationnels des bandes du spectre Raman des homo-jonctions.

Modes	Bandes	Schéma de vibration	Explication
Mode actif Raman	Γ_{25^+} [527 cm ⁻¹]	O---O = 3,68 Å° 	Attribué au mouvement relatif des deux réseaux d'oxygène [82].
Modes actifs en IR	$\Gamma_{15^-}^{(1)}$ [148 cm ⁻¹]	Cu---Cu = 3,012 Å° 	Ils sont dus à des mécanismes de rupture des règles de sélection en raison de la non-stœchiométrie du cristal de Cu ₂ O [81].
	$2\Gamma_{15^-}^{(1)}$ [309 cm ⁻¹]		
	$\Gamma_{15^-}^{(2)}$ [635 cm ⁻¹]	Cu---O = 1,849 Å° 	

Modes permis	Γ_{12^-} [95 cm ⁻¹]		Il sont dus à une torsion du tétraèdre (Cu ₄ O) autour de l'axe c et conduisant à la dilatation thermique en raison du mécanisme de tension des liaisons O-Cu-O [79].
	$2\Gamma_{12^-}$ [218 cm ⁻¹]		
	$4\Gamma_{12^-}$ [412 cm ⁻¹]		

V.2.2 Caractérisations morphologiques

La figure V.4 montre les images MEB de la couche p-Cu₂O déposée sur la structure n_{Cl}-Cu₂O/n_{pH}-Cu₂O/ITO. Toutes les images montrent la présence des structures cubiques. La déposition de PN3 sur 50 nm de n_{pH}-Cu₂O donnant l'homo-jonction PN9 (Figure V.4a) montre que la surface n'est pas totalement recouverte de structures cubiques, également la présence de gros grains occupant une grande partie de la surface. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de n_{pH}-Cu₂O à 100 nm (Figure V.4b) pour l'homo-jonction PN10, la disparition de ces grains avec un recouvrement total de la surface et une augmentation de la taille de cubes a été observée. Pour l'homo-jonction PN11 (PN4 déposée sur 50 nm de n_{pH}-Cu₂O), des structures cubiques bien définies orientées suivant le plan (100) en accord avec les diffractogrammes. La présence de grains sous forme d'îlots a été observée également. En augmentant l'épaisseur de n_{pH}-Cu₂O à 100 nm (Figure V.d4) pour l'homo-jonction PN12, la disparition des îlots formés auparavant a été observée, tout en conservant la structure et la taille des cubes. Nous pouvons dire qu'une distribution homogène et uniforme des grains est obtenue en présence de 100 nm de la couche de n_{pH}-Cu₂O.

En comparant ces images MEB avec ceux de PN3 et PN4 de la figure III.17 (absence de la couche n_{pH}-Cu₂O), nous remarquons que l'insertion de la couche de n_{pH}-Cu₂O avec 50 et 100 nm a engendré un changement radical sur la morphologie de surface de toutes les homo-jonctions ainsi élaborées.

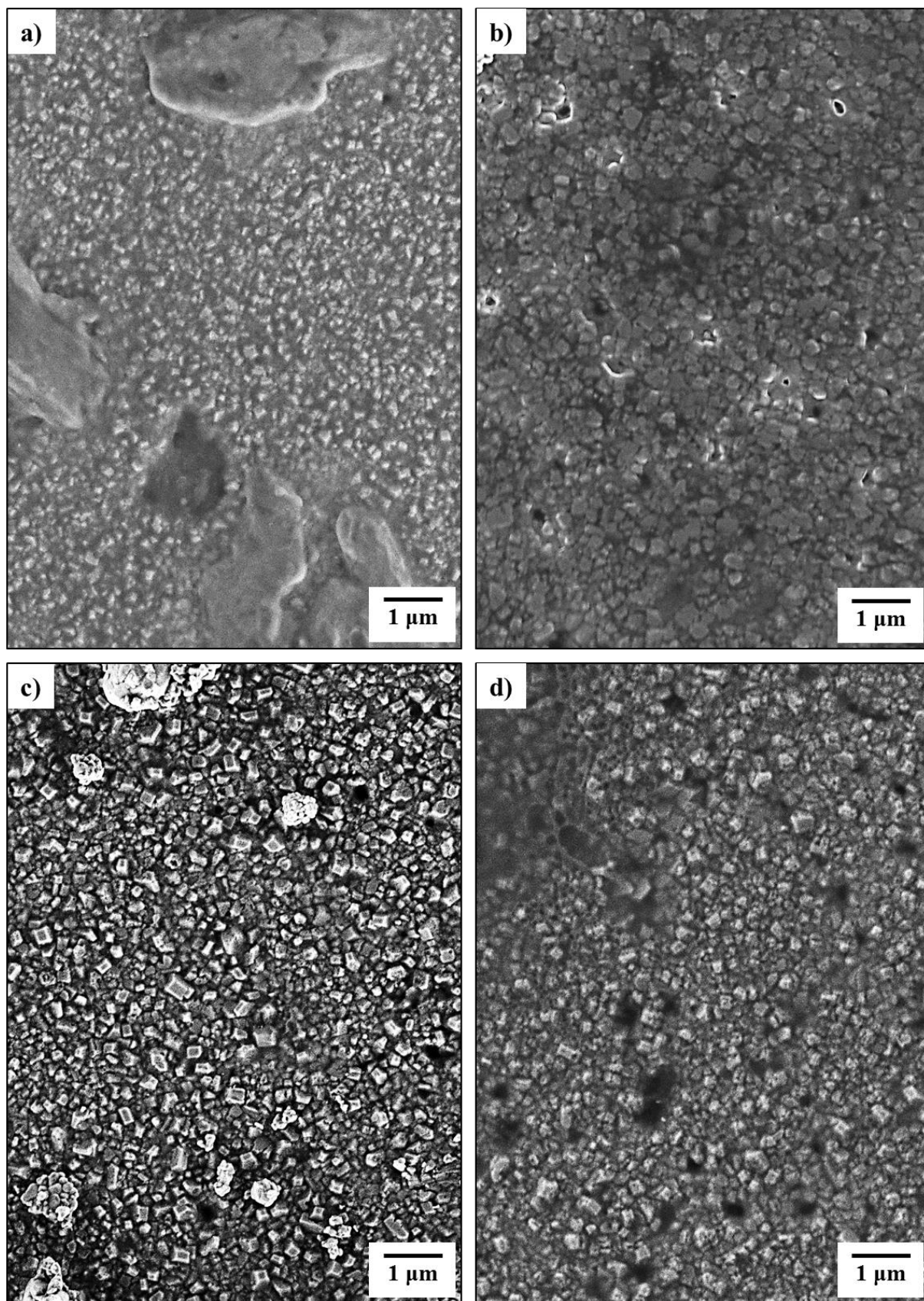


Figure V.4 : Images MEB des homo-jonctions a) PN9, b) PN10, c) PN11 et d) PN12.

La topographie de surface des homo-jonctions a été déterminée en utilisant un microscope à force atomique (AFM : MFP-3D Asylum Research).

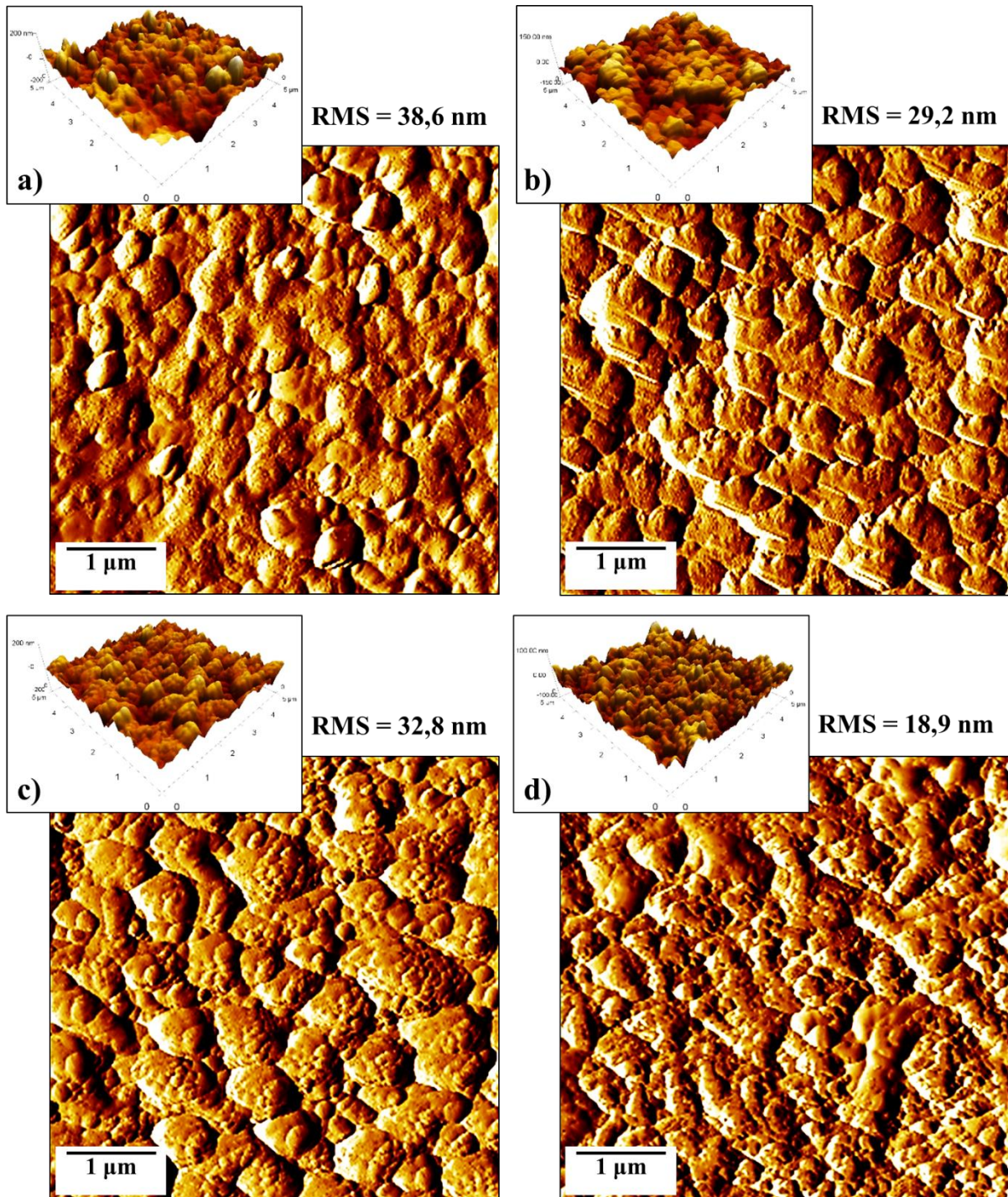


Figure V.5 : Images AFM des homo-jonctions **a)** PN9, **b)** PN10, **c)** PN11 et **d)** PN12.

Les images AFM en 2D et 3D des homo-jonctions sont représentées dans la figure V.5. Pour l'homo-jonction PN9 (Figure V.5a), nous remarquons une formation de particules de différentes tailles, ces derniers vont s'uniformiser avec l'augmentation de la couche de n_{pH} -

Cu_2O à 100 nm et deviennent homogènes (Figure V.5b). Pour les homo-jonctions PN11 et PN12 (PN4 déposée sur 50 et 100 nm de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$, respectivement), nous remarquons une formation de particules qui sont eux-mêmes formés à partir de petites particules à la surface de l'homo-jonction. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ à 100 nm, les gros grains disparaissent, et donc la surface de $p\text{-Cu}_2\text{O}$ ne sera formée que par de petits grains (Figure V.5d).

La rugosité de surface (RMS) obtenue à partir des données du logiciel de l'appareil AFM (PicoScan 5.3) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ pour les deux jonctions. Cette diminution peut être expliquée par l'homogénéité de surface ainsi que la diminution de la taille des grains. L'insertion de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ a contribué au changement de la topographie de surface des jonctions PN3 et PN4 ainsi qu'à la diminution de la rugosité de surface de 41,5 nm (Figure III.18c) à 29,2 nm pour la jonction PN10, et de 38,7 nm (Figure III.18d) à 18,9 nm pour la jonction PN12.

V.2.3 Caractérisations optiques

Les mesures de l'absorbance et de la transmittance des homo-jonctions p-n de Cu_2O ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 950 à température ambiante dans une gamme spectrale comprise entre 250 nm et 2000 nm.

Les spectres d'absorption et de transmission sont représentés sur la figure V.6a, une forte absorbance (faible transmittance égale à zéro) des homo-jonctions pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm a été observée due à l'excitation et à la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Une chute d'absorption est observée également dans la région entre 300 et 500 nm, suivie par une diminution brutale de l'absorption dans le domaine du visible, ce même domaine est caractérisé par une transmittance aux alentours de 50 %. La transmittance des homo-jonctions diminue ensuite progressivement pour les longueurs d'ondes les plus supérieures. Nous remarquons que l'insertion de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ n'a pas vraiment influencé la transmittance des homo-jonctions. Même les bords d'absorption ne montrent aucun décalage vers le bleu ou vers le rouge avec l'insertion de la couche de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$, ce qui explique bien la couleur des homo-jonctions qui n'a pas vraiment changé comme le montre la figure V.6b.

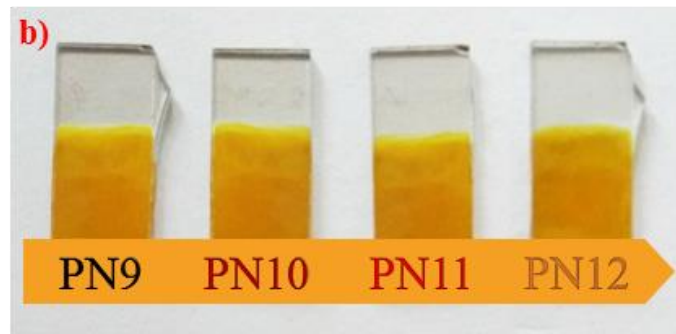
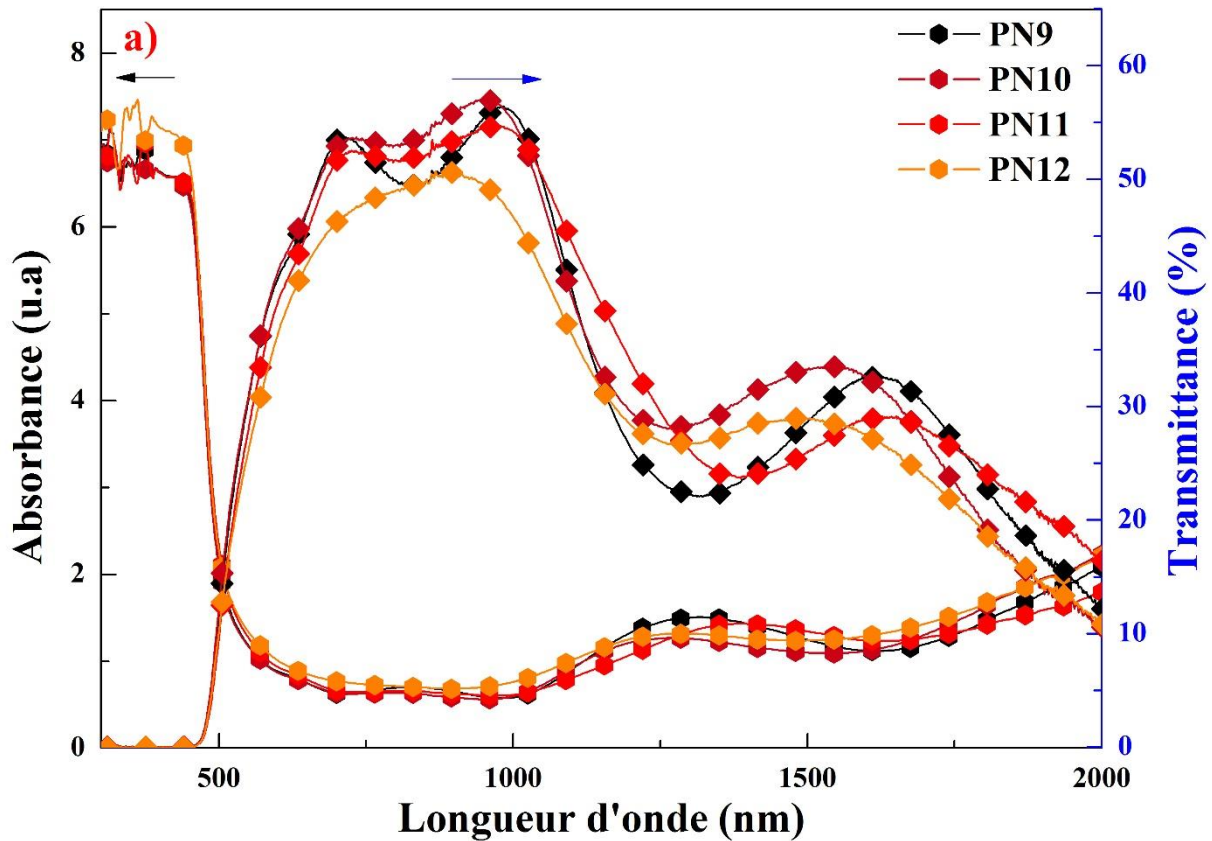


Figure V.6 : a) Absorbance et transmittance des homo-jonctions de Cu_2O . b) Image photographique des homo-jonctions de Cu_2O .

V.2.4 Caractérisations électriques

Afin de connaître les valeurs de la barrière de potentiel (ou potentiel de diffusion) à l'interface p- Cu_2O /n- Cu_2O pour chaque homo-jonction, nous avons effectué des analyses de Mott-Schottky à partir d'un électrolyte contenant 0,5 M Na_2SO_4 , avec une fréquence de 20 kHz comme le montre la figure V.7.

À partir de la figure V.7, nous observons que les courbes de Mott-Schottky des homo-jonctions déposées avec une épaisseur de 100 nm de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ (PN10 et PN12) ont une forme en V, qui pourrait être interprétée comme deux capacités positionnées en

série, l'une correspondant à l'interface $\text{p-Cu}_2\text{O/n-Cu}_2\text{O}$, et l'autre à l'interface électrolyte/ $\text{p-Cu}_2\text{O}$ [107]. Ce même phénomène a été observé par Carlsson et al., [108] pour la jonction p-n GaP et par Fujii et al., [109] pour la jonction p-n GaN. Les autres homo-jonctions p-n de Cu_2O déposées avec 50 nm de $\text{n}_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ présentent seulement des pentes négatives qui sont caractéristiques d'un semi-conducteur de type p.

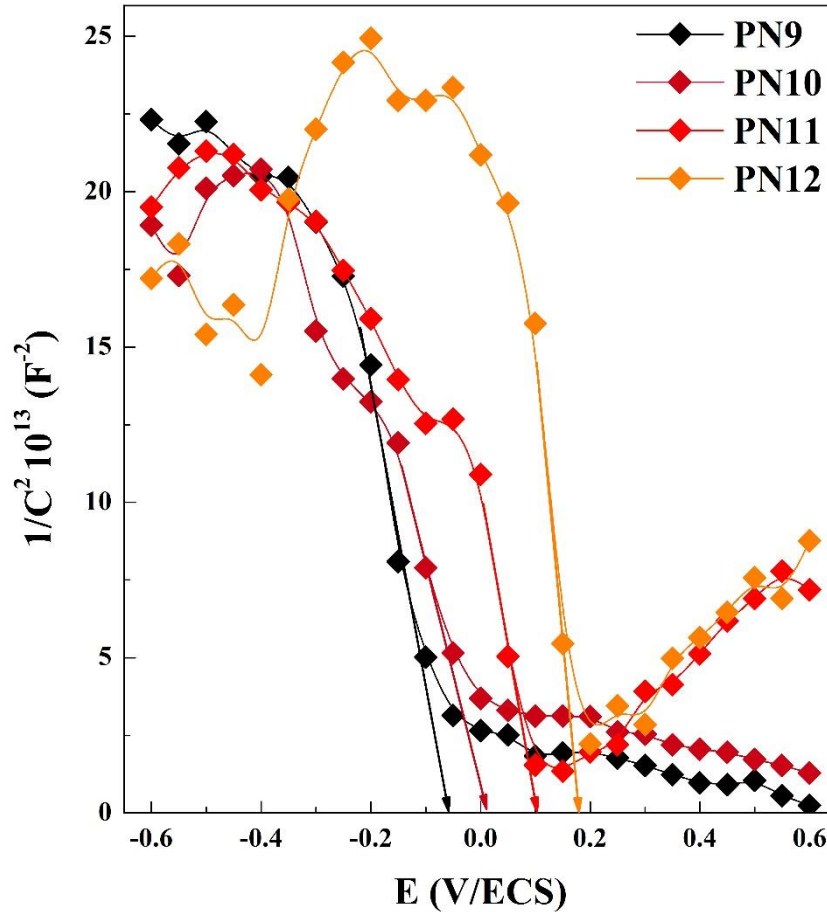


Figure V.7 : Tracés de Mott-Schottky des différentes homo-jonctions de Cu_2O .

À partir des courbes de Mott-Schottky, nous avons pu estimer les valeurs de la bande plate des différentes homo-jonctions de Cu_2O . Les potentiels de bande plate sont $-0,06$, $0,02$, $0,11$ et $0,19$ V pour les homo-jonctions PN9, PN10, PN11 et PN12, respectivement. Les valeurs des potentiels de bande plate déterminées à partir des courbes de M-S correspondent aux valeurs du potentiel de diffusion à l'interface $\text{p-Cu}_2\text{O/n-Cu}_2\text{O}$ pour chaque homo-jonction [110].

Nous concluons donc que l'homo-jonction PN12 possède le potentiel de la bande plate le plus grand, ce qui indique qu'elle a une bonne conductivité électrique par rapport aux autres. Pour une hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$, le potentiel de diffusion est de $0,7$ V dû au décalage entre les niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs (ZnO et Cu_2O) [111]. Alors que le potentiel de diffusion de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O/AZO}$ qui est de $0,22$ V est dû aux défauts d'interface

influençant la flexion des bandes [112]. Cependant, le potentiel de diffusion d'une homo-jonction p-n de Cu_2O doit être théoriquement supérieur à celle de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ en raison de la diminution des défauts inter-faciaux. Or, nous avons montré que les valeurs du potentiel sont inférieures de celle de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$, sauf pour l'homo-jonction PN12 nm qui est proche, ceci indique que les défauts à l'interface de cette homo-jonction sont bien moins importants, ce qui va influencer fortement les propriétés électriques [113].

Afin de connaître les performances électriques de nos homo-jonctions p-n de Cu_2O , nous avons effectué une analyse de la densité de courant-tension (I-V) sous illumination montrée sur la figure V.8. Les courbes I-V des homo-jonctions p-n montrent un effet de rectification typique de la jonction p-n, ceci indique que la formation des homo-jonctions est réalisée avec succès [105].

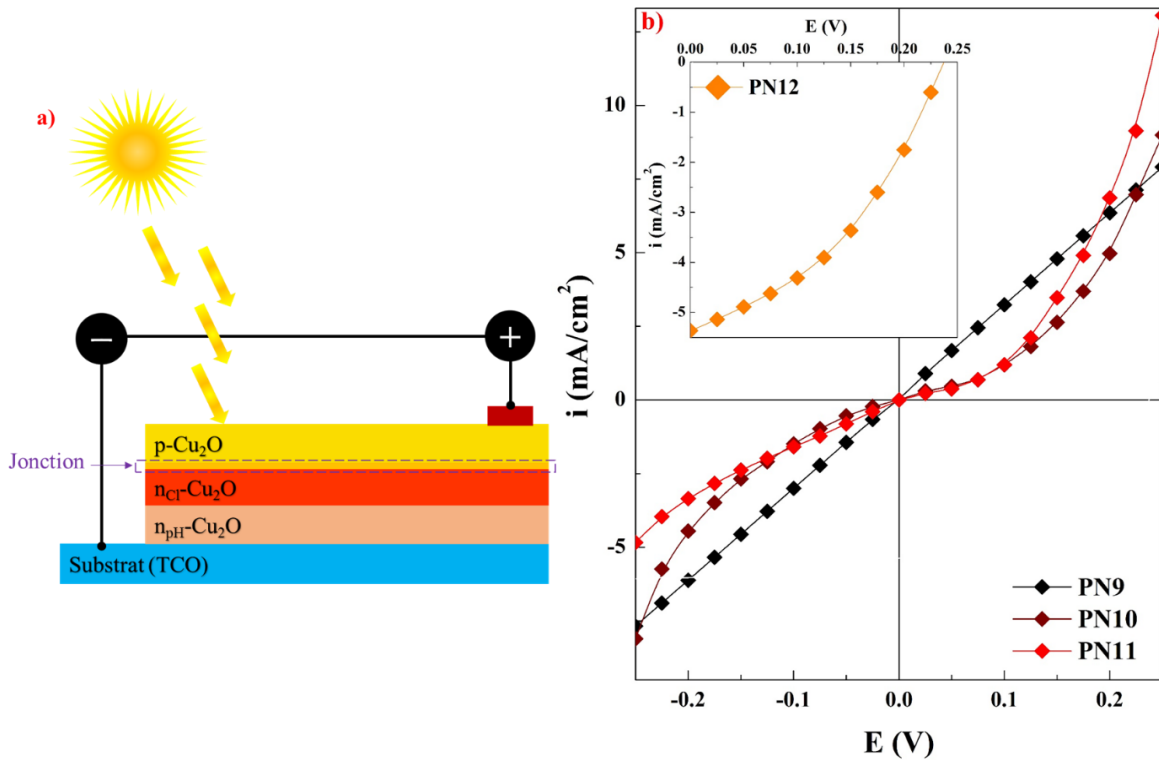


Figure V.8 : a) Représentation schématique des homo-jonctions de Cu_2O . b) Courbes I-V des homo-jonctions de Cu_2O sous un éclairage de AM 1,5G (100 mW/cm^2).

Il est important de noter que l'homo-jonction PN9 présente un comportement ohmique, lors de l'éclairage, ceci est dû à la formation d'une couche noire, correspondant au cuivre métallique à la surface de l'homo-jonction. Ce phénomène peut être expliqué par la séparation des liaisons entre l'oxygène et le cuivre formant ainsi le Cu_2O à la surface de la couche. Ce phénomène a été remarqué aussi par Yu et al., [114]. En augmentant l'épaisseur de la couche

de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ à 100 nm (PN10), nous remarquons que l'homo-jonction présente un comportement rectificateur, mais sans aucun rendement de conversion électrique. Les mêmes remarques sont observées pour l'homo-jonction PN11. L'absence du rendement pour ces deux homo-jonctions est due probablement aux pertes de la lumière causée par la rugosité qui reste un peu plus élevée, ainsi qu'au potentiel de diffusion qui est très faible.

En augmentant d'avantage l'épaisseur de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ à 100 nm pour l'homo-jonction PN12, nous remarquons un comportement rectificateur avec un rendement de conversion très faible qui est égal à 0,504 % mais plus élevé que celui de l'homo-jonction PN4 (Chapitre III). Cette homo-jonction présente les meilleures performances photovoltaïques dans notre travail jusqu'à présent, et les paramètres électriques correspondants sont énumérés dans le tableau V.2. L'explication la plus plausible que nous pouvons apporter pour cette homo-jonction d'avoir donné un rendement de conversion bien meilleur que l'homo-jonction PN4 est que l'orientation cristalline suivant le plan (200) et la forme des grains de Cu_2O de la surface de l'homo-jonction ont un impact sur la croissance cristalline, la structure de la bande d'énergie ainsi qu'à l'absorption de la lumière par les couches de Cu_2O . Les plans cristallins de Cu_2O présentent tous une structure cubique avec différentes orientations préférentielles ce qui va augmenter les défauts à l'interface et par conséquent diminuer le transfert de charge. En plus de tout ça, le potentiel de diffusion étant faible, l'efficacité de séparation des charges sera faible.

Tableau V-2 : Propriétés photovoltaïques de l'homo-jonctions PN12.

Homo-jonction	PN12
I_{cc}	5,397 mA/cm ²
V_{co}	0,243 V
FF	0,384
PCE	0,504 %

Le diagramme énergétique et le processus de transfert de charge pour l'homo-jonction Cu_2O sont représentés dans la figure V.9. Lors de la formation d'une homo-jonction de Cu_2O , et pendant le processus de diffusion des électrons et des trous, les deux niveaux de Fermi s'équilibrent et un champ électrique va se former dans la zone de charge d'espace résultant du transfert de charge. Le champ électrique qui est le potentiel de diffusion entraîne les électrons de Cu_2O de type-p vers le type-n et les trous de Cu_2O de type-n vers le type-p.

Pour le $n_{\text{Cl-Cu}_2\text{O}}/n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$, les densités des porteurs de charge les plus élevées ont contribué à un champ électrique plus important, de sorte que la tension en circuit ouvert (V_{CO})

n'a pas beaucoup changé entre les deux homo-jonctions PN4 et PN12 [10]. De plus, le $n_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ présente une forte absorption dans le domaine du visible, et par conséquent, l'utilisation de la lumière solaire pour l'homo-jonction de Cu_2O va aider à augmenter la tension en circuit ouvert (V_{CO}). Cependant, la tension en circuit ouvert (V_{CO}) est toujours inférieure à la meilleure valeur rapportée qui est d'environ 0,6 V [35]. L'une des raisons pour laquelle la tension en circuit ouvert (V_{CO}) est faible, est la discontinuité structurale présente entre le p- Cu_2O et n- Cu_2O , ce qui générera de nombreux défauts à l'interface des deux couches minces comme nous l'avons démontré par la détermination du potentiel de diffusion à partir des courbes de M-S dans la figure V.7 [115]. Ainsi, les photoélectrons peuvent être capturés par les défauts d'interface et se recombiner avec les trous. En conséquence, les défauts d'interface compensent l'effet du potentiel de diffusion et abaissent la tension en circuit ouvert (V_{CO}) des homo-jonctions.

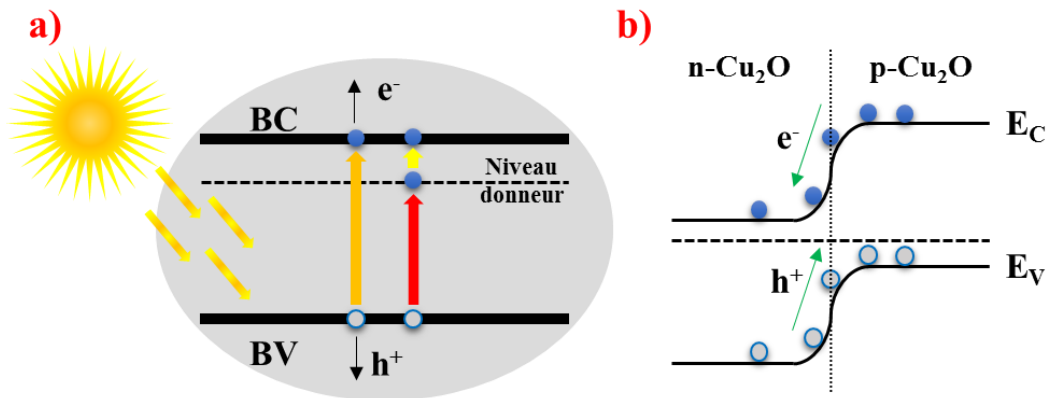


Figure V.9 : a) Diagramme énergétique de la génération et du transfert des électrons et des trous pour le n- Cu_2O sous illumination. b) Diagramme énergétique et processus de transfert de charge pour l'homo-jonction à base de Cu_2O .

Pour augmenter d'avantage le rendement de conversion photovoltaïque de l'homo-jonction PN12, nous avons essayé d'augmenter l'épaisseur de la couche de p- Cu_2O à 800 nm, mais cette expérience a échoué, car la couche commence à se noircir lorsque l'épaisseur dépasse les 663 nm. Donc, comme solution, nous avons augmenté la température de déposition pour accélérer le processus de déposition à 75 °C, cette homo-jonction sera noté PN13. Nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X pour confirmer la pureté de l'homo-jonction PN13 comme le montre la figure V.10a. Comme nous pouvons le voir, tous les pics présents correspondent à la phase cubique de Cu_2O selon la fiche JCPDS N° : 00-005-0667.

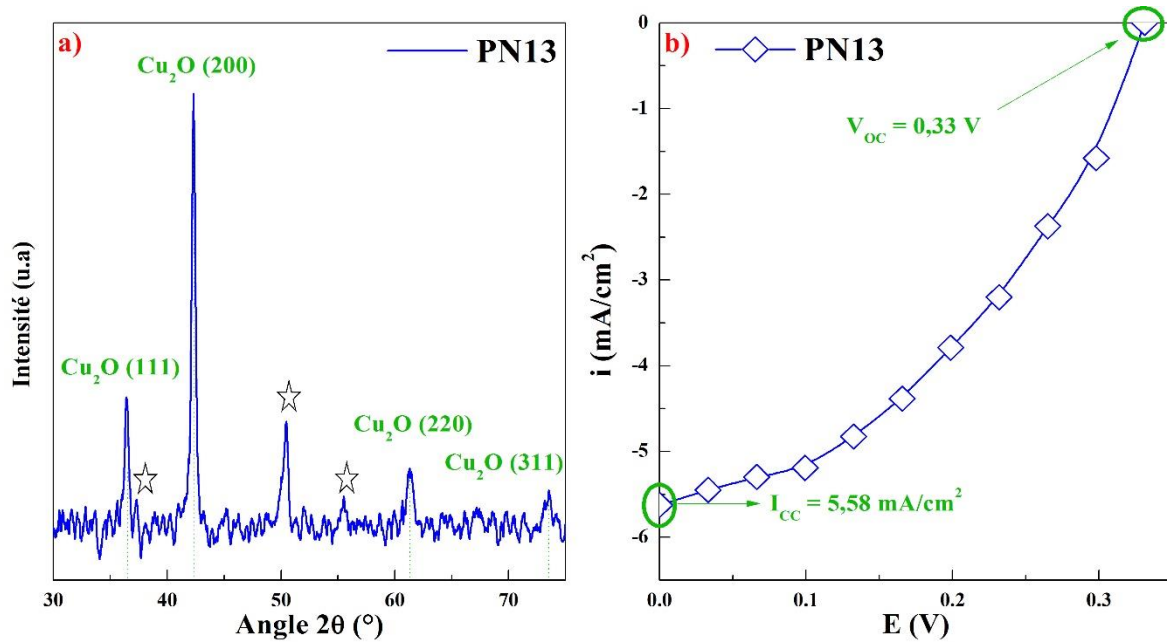


Figure V.10 : a) Diffractogramme de l'homo-jonction PN13 et b) caractéristique densité de courant-tension (I-V) sous éclairage de l'homo-jonction PN13.

La figure V.10b montre la caractéristique densité de courant-tension (I-V) de l'homo-jonction PN13 sous éclairage. Donc pour une épaisseur de 800 nm de p- Cu_2O , l'homo-jonction PN13 présente un rendement de conversion photovoltaïque relativement faible mais meilleur que celui de l'homo-jonction PN12, il est égal à 0,752 %, avec une tension en circuit ouvert (V_{co}) égale à 0,331 V, une densité de courant en court-circuit (I_{cc}) de 5,587 mA/cm² et un facteur de remplissage (FF) de 0,407.

V.3 Conclusion

Dans ce travail, des homo-jonctions ayant une structure p- $\text{Cu}_2\text{O}/n_{Cl}\text{-Cu}_2\text{O}/n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ ont été synthétisées électro-chimiquement en mode potentiostatique dans des conditions optimales. Dans cette étude, nous avons inséré une couche de $n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}$ d'épaisseurs différentes entre le substrat ITO et la structure p- $\text{Cu}_2\text{O}/n_{Cl}\text{-Cu}_2\text{O}$. Il a été constaté que les propriétés de Cu_2O étaient principalement affectées par l'épaisseur de $n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}$.

Généralement, une bonne conductivité d'une couche nécessite une bonne cristallinité avec une meilleure morphologie. Les caractéristiques de la densité de courant courant-tension (I-V) des homo-jonctions p- $\text{Cu}_2\text{O}/n_{Cl}\text{-Cu}_2\text{O}/n_{pH}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ présentent un comportement de redressement bien défini pour les homo-jonctions PN11 et PN12. Mais seulement l'homo-jonction PN12 présentait un rendement de conversion photovoltaïque qui était égal à 0,504 %. En augmentant d'avantage l'épaisseur de la couche de p- Cu_2O de l'homo-jonction PN12 (c'est-

à-dire l'homo-jonction PN13), nous avons enregistré d'excellentes performances qui pourront être attribuées aux propriétés électroniques et optiques améliorées de la couche de p- Cu_2O . Bien que le rendement de l'homo-jonction PN13 qui est de 0,752 % soit encore trop loin de l'efficacité théorique pour une homo-jonction à base de Cu_2O , il était supérieur à celui de l'homo-jonction PN12 dans notre étude.

Par conséquent, cette étude propose une stratégie simple et peu coûteuse pour améliorer les propriétés des couches minces de Cu_2O , ce qui représente un bon point de départ pour le développement des homo-jonctions à base de Cu_2O .

CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la fabrication des homo-jonctions p-n à base de Cu_2O par voie électrochimique. L'objectif était de trouver les conditions optimales pour réaliser des couches minces de Cu_2O ayant une conductivité de type-n en deux temps vu qu'il est naturellement de type-p. En premier temps, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des propriétés physico-chimiques des couches minces de n- Cu_2O élaborées par voie électrochimique et l'étude de l'incorporation des ions (Cl^-) dans le réseau cristallin du Cu_2O en utilisant différents taux de dopage (partie I du chapitre III). En deuxième temps, nous avons effectué une étude dédiée entièrement au contrôle du pH du bain de déposition (partie I du chapitre IV). Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des divers échantillons. Les couches minces de n- Cu_2O optimisées ont été destinées à la conception de différentes homo-jonctions pour une architecture des cellules solaires photovoltaïques en couches minces.

Les différentes propriétés de trois types d'homo-jonction à base de Cu_2O (p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$, p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ et p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) ont été étudiées et les résultats obtenus sont représentés comme suit.

Commençant tout d'abord avec les homo-jonctions à base de Cu_2O ayant une structure p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ présentées dans le chapitre III. Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de $\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$; les résultats indiquent clairement que l'augmentation de l'épaisseur de cette couche affecte considérablement les propriétés structurales, morphologiques, optiques et surtout électriques. Nous avons montré que seules les homo-jonctions PN3 et PN4 présentaient des rendements de conversion électrique de 0,191 et 0,378 %, respectivement. Et ceci a été un grand challenge d'avoir trouvé un rendement de conversion électrique.

Pour les homo-jonctions ayant une structure p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ présentées dans le chapitre IV, nous avons remarqué une influence considérable de l'épaisseur de la couche de $\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ sur les propriétés des homo-jonctions, mais aucun rendement de conversion électrique n'a été enregistré, et ce malgré les bonnes propriétés de la couche de $\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$.

Bien que les performances de la couche de $\text{n}_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ sont meilleures comparées à la couche de $\text{n}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_2\text{O}$, seules les homo-jonctions PN3 et PN4 ont donné un rendement de conversion électrique. Sur la base des résultats des chapitre III et IV, nous avons décidé

d'insérer une couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ dans les homo-jonctions PN3 et PN4 afin d'en améliorer leur rendement en donnant en même temps une nouvelle structure des homo-jonctions $p\text{-Cu}_2\text{O}/n_{\text{Cl-Cu}_2\text{O}}/n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}/\text{ITO}$ qui est présentée dans le chapitre V. L'introduction de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$ n'a pas seulement augmenté l'épaisseur totale de la couche de $n\text{-Cu}_2\text{O}$, mais elle a eu un grand impact sur les différentes propriétés des homo-jonctions, un changement radical de l'orientation préférentielle des cristaux de Cu_2O du plan (111) au plan (200) a été enregistré. Ceci a été démontré par les analyses DRX et confirmé ainsi par les images MEB, où nous avons enregistré des grains ayant une forme cubique qui sont complètement différents que ceux enregistrés pour les homo-jonctions PN3 et PN4 du chapitre III. Pour les propriétés optiques, nous n'avons enregistré aucun changement dans la transmittance ou l'absorbance des homo-jonctions. Concernant les propriétés électriques, nous avons enregistré une détérioration de la réponse électrique des homo-jonctions PN9, PN10 et PN11 avec l'insertion de la couche de $n_{\text{pH-Cu}_2\text{O}}$, par contre une amélioration des propriétés électriques et plus précisément le rendement de conversion électrique pour l'homo-jonction PN12 qui est devenu 0,504 %. Une augmentation de l'épaisseur de la couche de $p\text{-Cu}_2\text{O}$ à 800 nm (PN13), nous a permis d'enregistrer une augmentation du rendement à 0,752 %.

L'ensemble des résultats obtenus constitue une contribution intéressante à l'optimisation des homo-jonctions pouvant être utilisées dans la fabrication d'une meilleure homo-jonction, ou d'être utilisées pour l'amélioration des performances électriques des hétérojonctions.

Comme perspectives à ce travail, nous envisageons premièrement de rendre l'électrolyte de déposition riche en lithium (Li^+) en changeant l'hydroxyde de sodium (NaOH) utilisé pour augmenter le pH par l'hydroxyde de lithium (LiOH), et en utilisant le chlorure de lithium (LiCl) comme dopant pour le $n\text{-Cu}_2\text{O}$ afin d'en améliorer les performances électriques. Car il est bien connu que l'électrolyte riche en ions de Li^+ permet d'augmenter fortement la conductivité de l'électrolyte, ce qui permettra une amélioration de la conductivité de la couche déposée. Ceci va ouvrir une voie très intéressante de recherche. Deuxièmement, nous entrevoyons de fabriquer une homo-jonction ayant une structure $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ et d'utiliser la couche AZO (ZnO dopé Al) comme une couche tampon afin d'améliorer les performances électriques des homo-jonctions.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] H. Y. Chen, J. H. Hou, S. Q. Zhang, Y. Y. Liang, G. W. Yang, Y. Yang, L. P. Yu, Y. Wu, and G. Li, "Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 11, 649–653, 2009.
- [2] C. Qin, W. Y. Wong, and L. Han, "Squaraine dyes for dye-sensitized solar cells: Recent advances and future challenges," *Chem. - An Asian J*, vol. 8, no. 8, 1706–1719, 2013.
- [3] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, and Y. Yano, "Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors," *Appl. Phys. Lett*, vol. 75, no. 18, 2851–2853, 1999.
- [4] H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO," *Appl. Phys. Lett*, vol. 77, no. 4, 475–477, 2000.
- [5] 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.
- [6] 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, 2072–2077, 2009.
- [7] X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, and B. Yao, "Preparation and properties of KCl-doped Cu₂O thin film by electrodeposition," *Appl. Surf. Sci*, vol. 270, 340–345, 2013.
- [8] F. Oba, F. Ernst, Y. Yu, R. Liu, H. M. Kothari, and J. A. Switzer, "Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 88, no. 2, 253–270, 2005.
- [9] N. G. Elfadill, M. R. Hashim, and K. M. Chahrour, "Preparation of p-type Na-doped Cu₂O by electrodeposition for a p-n homojunction thin film solar cell," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, 065001, (2016).
- [10] H. M. Wei, H. B. Gong, L. Chen, M. Zi, and B. Q. Cao, "Photovoltaic efficiency enhancement of Cu₂O solar cells achieved by controlling homojunction orientation and surface microstructure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 19, 10510–10515, 2012.
- [11] Y. K. Hsu, H. H. Lin, J. R. Wu, M. H. Chen, Y. C. Chen, and Y. G. Lin, "Electrochemical growth and characterization of a p-Cu₂O thin film on n-ZnO nanorods for solar cell application," *RSC Advances*, vol. 4, no. 15, 7655–7659, 2014.
- [12] W. Siripala and J. R. P. Jayakody, "Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell," *Sol.*

-
- Energy Mater*, vol. 14, no. 1, 23–27, 1986.
- [13] S. Ishizuka and K. Akimoto, “Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu_2O thin films by group-IV elements doping,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 85, no. 21, 4920–4922, 2004.
- [14] L. Wang and M. Tao, “Fabrication and characterization of p-n homojunctions in cuprous oxide by electrochemical deposition,” *Electrochem. Solid-State Lett*, vol. 10, no. 9, H248–H250, 2007.
- [15] C. M. McShane, and K. S. Choi, “Photocurrent enhancement of n-type Cu_2O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth,” *J. Am. Chem. Soc*, vol. 131, no. 7, 2561–2569, 2009.
- [16] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, L. Zhang, Y. Sui, X. Zhou, H. Chen, and G. Zou, “Electrodeposition of Cu_2O films and their photoelectrochemical properties,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 8, 2871–2877, 2011.
- [17] L. Tsui and G. Zangari, “The influence of morphology of electrodeposited Cu_2O and Fe_2O_3 on the conversion efficiency of TiO_2 nanotube photoelectrochemical solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 100, 220–225, 2013.
- [18] O. Baka, “Dopage électrochimique des oxydes métalliques : Applications aux photovoltaïques,” *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1*, (2015).
- [19] S. Laidoudi, “Elaboration électrochimique de nanostructures d’oxyde de cuivre (Cu_2O),” *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1*, (2016).
- [20] H. Lahmar, “Etude des propriétés des hétérostructures à base d’oxydes métalliques semi-conducteurs obtenues par voie électrochimique,” *Thèse de Doctorat, Université Les Frères Mentouri Constantine 1*, (2018).
- [21] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, “Optical properties of Cu_2O electrodeposited on FTO substrates: Effects of Cl concentration,” *J. Electron. Mater*, vol. 47, no. 3, 2000–2008, 2018.
- [22] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, and A. Azizi, “Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu_2O via electrochemical deposition,” *Solid State Sci*, vol. 83, 161–170, 2018.
- [23] V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, “Semiconductor solar cells : Recent progress in terrestrial applications,” *Superlattices Microstruct*, vol. 49, no. 4, 337–364, 2011.
- [24] L. O. Grondahl and P. H. Geiger, “A new electronic rectifier,” *J. AIEE*, vol. 46, no. 3, 215–222, 1927.
- [25] L. O. Grondahl, “Theories of a new solid junction rectifier,” *J. Sci*, vol. 64, no. 1656,

306–308, 1926.

- [26] V. F. Drobny and L. Pulfrey, “Properties of reactively-sputtered copper oxide thin,” *Thin Solid Films*, vol. 61, no. 1, 89–98, 1979.
- [27] 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, 21767–21775, 2012.
- [28] M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, “Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device,” *J. Phys. D*, vol. 40, no. 11, 3326–3329, 2007.
- [29] X. Han, K. Han, and M. Tao, “n-Type Cu₂O by electrochemical doping with Cl,” *Electrochem. Solid-State Lett*, vol. 12, no. 4, H89–H91, 2009.
- [30] K. Han and M. Tao, “Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, 153–157, 2009.
- [31] K. P. Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, “Strong efficiency improvements in ultra-low-cost inorganic nanowire solar cells,” *Adv. Mater*, vol. 22, no. 35, 254–258, 2010.
- [32] J. Cui and U. J. Gibson, “A simple two-step electrodeposition of Cu₂O/ZnO nanopillar solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, 6408–6412, 2010.
- [33] K. Fujimoto, T. Oku, and T. Akiyama, “Fabrication and characterization of ZnO/Cu₂O solar cells prepared by electrodeposition,” *Appl. Phys. Express*, vol. 6, no. 8, 086503, 2013.
- [34] X. Chen, P. Lin, X. Yan, Z. Bai, H. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, G. Zhang, Z. Zhang, and Y. Zhang, “Three-dimensional ordered ZnO/Cu₂O nanoheterojunctions for efficient metal-oxide solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, 3216–3223, 2015.
- [35] C. M. Mcshane and K. S. Choi, “Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu₂O homojunction solar cells for efficiency enhancement,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 14, no. 17, 6112–6118, 2012.
- [36] Y. K. Hsu, J. R. Wu, M. H. Chen, Y. C. Chen, and Y. G. Lin, “Fabrication of homojunction Cu₂O solar cells by electrochemical deposition,” *Appl. Surf. Sci*, vol. 354, 8–13, 2015.
- [37] C. Zhu and M. J. Panzer, “Synthesis of Zn:Cu₂O thin films using a single step electrodeposition for photovoltaic applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 10, 5624–5628, 2015.
- [38] R. P. Wijesundera, L. K. A. D. D. S. Gunawardhana, and W. Siripala, “Electrodeposited Cu₂O homojunction solar cells: Fabrication of a cell of high short circuit photocurrent,”

-
- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, 881–886, 2016.
- [39] R. J. Elliott, “Symmetry of excitons in Cu_2O ,” *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 2, 340–345, 1961.
- [40] J. Hodby, T. Jenkins, C. Schwab, H. Tamura, and D. Trivich, “Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu_2O ,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 8, 1429–1439, 1976.
- [41] C. Schwab and A. Goltzene, “On the cyclotron resonance of carriers in Cu_2O ,” *Phys. Status Solidi*, vol. 483, 483–487, 1979.
- [42] F. Biccari, “Defects and Doping in Cu_2O : General properties and applications,” *Thèse de Doctorat, Université de Rome*, 2010.
- [43] A. Soon, X. Y. Cui, B. Delley, S. H. Wei, and C. Stampfl, “Native defect-induced multifarious magnetism in nonstoichiometric cuprous oxide: First-principles study of bulk and surface properties of $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 3, 35205–35219, 2009.
- [44] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, “PH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 12, 12–15, 2010.
- [45] Y. Zhang and L. Ma, “In situ fenton reagent generated from $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ composite film: A new way to utilize TiO_2 under visible light irradiation,” *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 17, 6264–6269, 2007.
- [46] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, F. Yakuphanoglu, and A. S. Juarez, “Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: Nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties,” *J. Sol-Gel Sci. Technol*, vol. 55, no. 3, 335–342, 2010.
- [47] M. E. Abu-Zeid, A. E. Rakhshani, A. A. Al-Jassar, and Y. A. Youssef, “Determination of the thickness and refractive index of Cu_2O thin film using thermal and optical interferometry,” *Phys. Status Solidi*, vol. 93, no. 2, 613–620, 1986.
- [48] I. S. Brandt, C. A. Martins, V. C. Zoldan, A. D. C. Viegas, J. H. Dias Da Silva, and A. A. Pasa, “Structural and optical properties of Cu_2O crystalline electrodeposited films,” *Thin Solid Films*, vol. 562, 144–151, 2014.
- [49] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, and J. Gaudé, “Re-examination of the non-stoichiometry and defect structure of copper (II) oxide or tenorite, $\text{Cu}_{1\pm z}\text{O}$ or $\text{CuO}_{1\pm z}$: A short review,” *Solid State Ionics*, vol. 117, no. 1–2, 47–55, 1999.
- [50] W. Sears and E. Fortin, “Preparation and properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ photovoltaic cells,” *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, vol. 10, no. 1, 93–103, 1984.
- [51] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl,

-
- J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," Phys. Status Solidi, vol. 249, no. 8, 1487–1509, 2012.*
- [52] *S. Laidoudi, A. Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, and A. Dinia, "Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films," Semicond. Sci. Technol, vol. 28, no. 11, 115005, 2013.*
- [53] *Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, and M. Tao, "A first-principles study n-type doping in Cu₂O with F, Cl, and Br," J. Appl. Phys, vol. 111, no. 2, 023709, 2012.*
- [54] *S. Ishizuka, S. Kato, T. Maruyama, and K.H. Akimoto, "Nitrogen doping into Cu₂O thin films deposited by reactive radio-Frequency magnetron sputtering," J. Appl. Phys, vol. 40, no. 4S, 2765, 2001.*
- [55] *K. Han, F. Kang, X. Han, and M. Tao, "Enhanced crystal grain size by bromine doping in electrodeposited Cu₂O," Thin Solid Films, vol. 520, no. 16, 5239–5244, 2012.*
- [56] *B. Heng, T. Xiao, W. Tao, X. Hu, X. Chen, B. Wang, D. Sun, and Y. Tang, "Zn doping-induced shape evolution of microcrystals: The case of cuprous oxide," Cryst. Growth Des, vol. 12, no. 8, 3998–4005, 2012.*
- [57] *A. Musa, T. Akomolafe, and M. Carter, "Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 51, no. 3–4, 305–316, 1998.*
- [58] *F. Biccari, C. Malerba, and A. Mittiga, "Chlorine doping of Cu₂O," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 94, 1947–1952, 2010.*
- [59] *L. Mentar, " Effets des additifs organiques sur les propriétés de films," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2013.*
- [60] *Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, and W. Yan, "Morphology evolutions and optical properties of Cu₂O films by an electrochemical deposition on flexible substrate," Appl. Surf. Sci, vol. 258, no. 7, 3232–3236, 2012.*
- [61] *H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, "On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction," J. Alloys Compd, vol. 718, 36–45, 2017.*
- [62] *A. Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, " Thèse de Doctorat, Université Lille 1, 2012.*
- [63] *K. L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, and C. H. Voon, "Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application,"*

-
- Nanoscale Res. Lett*, vol. 9, no. 1, 429–439, 2014.
- [64] L. Mentar, O. Baka, M. R. Khelladi, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, and A. Dinia, “Effect of nitrate concentration on the electrochemical growth and properties of ZnO nanostructures,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, vol. 26, 1217–1224, 2014.
- [65] M. Adnane, S. Hamzaoui, B. Mostapha, and S. Toufik, “Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS,” *Journal of Semiconductors*, vol. 37, no. 10, 103001, 2011.
- [66] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, G. Ravi, S. Lee, J. P. Chu, and H. Lim, “Effect of deposition potential on the physical properties of electrodeposited CuO thin films,” *J. Optoelectron. Adv. Mater*, vol. 12, no. 6, 1327–1332, 2010.
- [67] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, “Effect of the thickness of the ZnO buffer layer on the properties of electrodeposited p-Cu₂O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 73, 68663–68674, 2016.
- [68] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Beniaiche, and A. Azizi, “Influence of the electrodeposition potential on the Co-Cu alloys thin films properties,” *Int. J. Nanosci*, vol. 12, no. 1, 1250038, 2013.
- [69] M. D. Tolosa, J. O. Messana, A. N. Lima, R. Camaratta, M. Pascual, and M. A. Fenollosa, “Electrochemical deposition mechanism for ZnO nanorods: Diffusion coefficient and growth models,” *J. Electrochem. Soc*, vol. 158, no. 11, E107–E110, 2011.
- [70] A. Paracchino, J. C. Brauer, J. E. Moser, E. Thimsen, and M. Graetzel, “Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu₂O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, 7341–7350, 2012.
- [71] L. Bergerot, “Etude de l’élaboration d’oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l’électronique transparente ou au photovoltaïque,” *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble*, 2015.
- [72] X. Han, K. Han, and M. Tao, “Characterization of Cl-doped n-type Cu₂O prepared by electrodeposition,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, 5363–5367, 2010.
- [73] K. M. D. C. Jayathilaka, A. M. R. Jayasinghe, G. U. Sumanasekara, V. Kapaklis, W. Siripala, and J. K. D. S. Jayanetti, “Effect of chlorine doping on electrodeposited cuprous oxide thin films on Ti substrates,” *Phys. Status Solidi Basic Res*, vol. 252, no. 6, 1300–1305, 2015.
- [74] X. Yu, X. Tang, J. Li, J. Zhang, S. Kou, J. Zhao, and B. Yao, “Nucleation mechanism and optoelectronic properties of Cu₂O onto ITO electrode in the electrochemical deposition

-
- process,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, D999-D1005, 2017.
- [75] J. Xue, W. Liang, X. Liu, Q. Shen, and B. Xu, “Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu_2O crystals,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 23, 8017, 2012.
- [76] K. S. Song, “Effets de d'éfauts cristallins sur le spectre d'absorption excitonique de Cu_2O ,” *Phys. der Kondens. Mater.*, vol. 3, no. 3, 200–217, 1965.
- [77] R. Mittal, S. L. Chaplot, S. K. Mishra, and P. P. Bose, “Inelastic neutron scattering and lattice dynamical calculation of negative thermal expansion compounds Cu_2O and Ag_2O ,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, 174303, 2007.
- [78] K. P. Bohnen, R. Heid, L. Pintschovius, A. Soon, and C. Stampfl, “Ab initio lattice dynamics and thermal expansion of Cu_2O ,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 13, 134304, 2009.
- [79] A. Sanson, “A first-principles study of vibrational modes in Cu_2O and Ag_2O crystals,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 20, 1452–1454, 2011.
- [80] N. A. M. Shanid, M. Abdul-Khadar, and V. G. Sathe, “Frohlich interaction and associated resonance enhancement in nanostructured copper oxide films,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 9, 1769–1773, 2011.
- [81] W. L. Yu, Y. Z. Lin, X. W. Zhu, Z. G. Hu, M. J. Han, S. S. Cai, L. L. Chen, and H. H. Shao, “Diversity of electronic transitions and photoluminescence properties of p -type cuprous oxide films: A temperature-dependent spectral transmittance study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 4, 045701, 2015.
- [82] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel, and W. Kiefer, “Low-temperature anomalies of cuprite observed by Raman spectroscopy and x-ray powder diffraction,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 7, 487–493, 1997.
- [83] M. Balkanski, M. A. Nusimovici, and J. Reydellet, “First order Raman spectrum of Cu_2O ,” *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 11, 815–818, 1969.
- [84] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, and D. Lincot, “Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu_2O ,” *Electrochim. Acta*, vol. 82, 402–407, 2012.
- [85] Y. Mao, J. He, X. Sun, W. Li, X. Lu, J. Gan, Z. Liu, L. Gong, J. Chen, P. Liu, and Y. Tong, “Electrochemical synthesis of hierarchical Cu_2O stars with enhanced photoelectrochemical properties,” *Electrochim. Acta*, vol. 62, 1–7, 2012.
- [86] Y. Nishimoto and K. Namba, “Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solutions,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 61, no. 4, 393–402, 2000.
- [87] B. Vallejo, M. G. Mañas, J. M. López, and M. A. Caballero, “On the texturization of

-
- monocrystalline silicon with sodium carbonate solutions,*” *Sol. Energy*, vol. 81, no. 5, 565–569, 2007.
- [88] A. J. Nozik, “Photoelectrochemistry: Applications to solar energy conversion,” *Ann. Rev. Phys. Chem*, vol. 29, 189–222, 1978.
- [89] G. Li, Y. Huang, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, and C. Zhang, “Effects of bath pH on structural and electrochemical performance of Cu_2O ,” *Ionics (Kiel)*, vol. 22, no. 11, 2213–2223, 2016.
- [90] X. Qi, G. She, X. Huang, T. Zhang, and H. Wang, “High-performance $n\text{-Si/a-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanowire array photoanode towards photoelectrochemical water splitting,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 6, 3182–3189, 2014.
- [91] S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhou, and H. Zhang, “Electrochemical deposition of Cl-doped n -type Cu_2O on reduced graphene oxide electrodes,” *J. Mater. Chem*, vol. 21, no. 10, 3467–3470, 2011.
- [92] W. Siripala, L. D. R. D. Perera, K. T. L. De Silva, J. K. D. S. Jayanetti, and I. M. Dharmadasa, “Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, no. 3, 251–260, 1996.
- [93] Y. Zhou and J. A. Switzer, “Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films,” *Scr. Mater*, vol. 38, no. 11, 1731–1738, 1998.
- [94] T. Mahalingam, J. Chitra, J. Chu, and P. Sebastian, “Preparation and microstructural studies of electrodeposited Cu_2O thin films,” *Mater. Lett*, vol. 58, no. 11, 1802–1807, 2004.
- [95] L. C. Wang, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, and M. Tao, “Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, 3090–3095, 2007.
- [96] A. S. Elmezayyen, S. Guan, F. M. Reicha, I. M. El-Sherbiny, J. Zheng, and C. Xu, “Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited Cu_2O ,” *J. Phys. D. Appl. Phys*, vol. 48, no. 17, 175502, 2015.
- [97] A. S. B. Hanif, F. B. Mohamad, and R. Z. Bin-Zakaria, “Cyclic voltammetry measurement for n -type Cu_2O thin film using copper acetate-based solution,” *J. Eng. Appl. Sci*, vol. 10, no. 19, 8562–8568, 2015.
- [98] N. B. Arifin, F. Mohamad, C. H. Ling, N. Binti-Zinal, A. S. B. Hanif, N. H. M. Nor, and M. Izaki, “Growth mechanism of copper oxide fabricated by potentiostatic electrodeposition method,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 890, 303–307, 2017.

-
- [99] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, and W. Siripala, "Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu_2O and Cu thin films," *Thin Solid Films*, vol. 500, no. 1–2, 241–246, 2006.
- [100] I. Mukherjee, S. Chatterjee, and N. A. Kulkarni, "Band gap tuning and room-temperature photoluminescence of a physically self-assembled Cu_2O nanocolumn array," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 2, 1077–1082, 2016.
- [101] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, B. Kramm, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, C. Heiliger, M. Heinemann, C. Müller, and C. Ronning, "The physics of copper oxide (Cu_2O)," *Semicond. Semimetals*, vol. 88, 201–226, 2013.
- [102] A. Buljan, M. Lluell, E. Ruiz, and P. Alemany, "Color and conductivity in Cu_2O and CuAlO_2 : A theoretical analysis of $d_{10}\cdots d_{10}$ interactions in solid-state compounds," *Chem. Mater*, vol. 13, no. 2, 338–344, 2001.
- [103] S. F. Ding, G. H. Fan, S. T. Li, and B. Xiao, "First-principles study of the p-type doped InN," *Acta Phys. Sin*, vol. 56, no. 7, 4062–4067, 2007.
- [104] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, and L. Guo, "Controllable morphology and conductivity of electrodeposited Cu_2O thin film: Effect of surfactants," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, 22534–22543, 2014.
- [105] M. Luo, M. Leng, X. Liu, J. Chen, C. Chen, S. Qin, and J. Tang, "Thermal evaporation and characterization of superstrate $\text{CdS/Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells," *Appl. Phys. Lett*, vol. 104, no. 17, 173904, 2014.
- [106] P. Dawson, M. M. Hargreavmm, and G. R. Wilkinsogr, "Dielectric and lattice vibrational-spectrum of cuprous-oxide," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, no. 12, 2201–2208, 1973.
- [107] T. Wang, Y. Wei, X. Chang, C. Li, A. Li, S. Liu, J. Zhang, and J. Gong, "Homogeneous Cu_2O p-n junction photocathodes for solar water splitting," *Appl. Catal. B Environ*, vol. 226, 31–37, 2018.
- [108] P. Carlsson, K. Uosaki, B. Holmstrsm, and H. Kita, "Photoelectrochemical properties of a GaP electrode with an n/p junction," *J. Electrochem. Soc*, vol. 136, no. 2, 524–528, 1989.
- [109] K. Fujii, M. Ono, Y. Iwaki, K. Sato, K. Ohkawa, and T. Yao, "Photoelectrochemical properties of the p-n junction in and near the surface depletion region of n-type GaN," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 51, 22727–22735, 2010.
- [110] T. Jiang, T. Xie, W. Yang, L. Chen, H. Fan, and D. Wang, "Photoelectrochemical and photovoltaic properties of p-n Cu_2O homojunction films and their photocatalytic

-
- performance,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 9, 4619–4624, 2013.
- [111] A. T. Marin, D. M. Rojas, D. C. Iza, T. Gershon, K. P. Musselman, and J. L. M. Driscoll, “Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu₂O thin film solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 27, 3413–3419, 2013.
- [112] K. P. Musselman, A. T. Marin, A. Wisnet, C. Scheu, J. L. M. Driscoll, and L. S. Mende, “A novel buffering technique for aqueous processing of zinc oxide nanostructures and interfaces, and corresponding improvement of electrodeposited ZnO-Cu₂O photovoltaics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 3, 573–582, 2011.
- [113] H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, H. Sato, and T. Minami, “Effect of AZO film deposition conditions on the photovoltaic properties of AZO-Cu₂O heterojunctions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, no. 1–4, 568–572, 2005.
- [114] L. Yu, L. Xiong, and Y. Yu, “Cu₂O homojunction solar cells: F-doped N-type thin film and highly improved efficiency,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 40, 22803–22811, 2015.
- [115] C. M. McShane, W. Siripala, and K. S. Choi, “Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline Cu₂O homojunction solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 18, 2666–2670, 2010.

PRODUCTIONS
SCIENTIFIQUES

Productions scientifiques

➤ Publications dans des revues internationales

- ❖ **I. Y. Bouderbala**, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, “Optical Properties of Cu₂O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 3, 2000–2008, 2018.
- ❖ **I. Y. Bouderbala**, A. Herbadji, L. Mentar, and A. Azizi, “Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition,” *Solid State Sci.*, vol. 83, 161–170, 2018.

➤ Communications nationales

- “Optical and morphological characterization of thin films obtained by electrochemical deposition” à la **1^{ère} Ecole d’Automne sur les Matériaux Emergents (EAME)** à Sétif, le 27–28 Novembre (**2017**).
- “Optical and photo-electrochemical characterization of nanostructures deposited on FTO substrate” au **Séminaire National sur le Laser Solaire et Matériaux** à El-Oued, le 5–6 Février (**2018**).
- “Electrochemical deposition of inorganic semiconductor: Copper precursor effect” au **9^{ème} congrès national de la Société Algérienne de Chimie** à Alger, le 8–10 Mai (**2018**).

➤ Communications internationales

- “Electrodeposition and characterization of Cu₂O Nanostructures for Photovoltaic applications” à **International Energy Technologies Conference (ENTECH’16)** à Istanbul, **Turquie** le 15 Décembre (**2016**).
- “Electrochemical deposition of Cu₂O thin films for solar cell application” à **International Conference on Advances in Science (ICAS)** à Istanbul, **Turquie** le 13–15 Septembre (**2017**).
- “Nanostructured cuprous oxide n-type semiconductors by electrochemical deposition for photovoltaic application” à **The 3rd African Conference on Research in Chemistry Education (ACRICE)** à Sétif, **Algérie** le 8–11 Octobre (**2017**).
- “Electrochemical growth of Cu₂O nanostructure doped with different concentration of CuCl₂” à **International Symposium on Materials Chemistry** à Boumerdes, **Algérie** le 19–21 Mars (**2018**).

-
- “Microstructure and physical properties of nanocrystalline Cu₂O thin films prepared by electrodeposition” à **International Conference on Materials Science (ICMS)** à Sétif, **Algérie** le 12–14 Septembre (2018).
 - “Preparation of n-type Cl-doped Cu₂O by electrochemical deposition for a p-n homojunction thin film solar cell” à **The 1st International Conference on Electrochemical Science and Technology (ICEST)** à Sétif, **Algérie** le 27–28 Novembre (2018).

Résumé

La synthèse de micro- et nano-systèmes est un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage. Il est bien admis que le développement de nouveaux matériaux photovoltaïques à rendements de conversion élevé, à coûts peu onéreux et non toxiques utilisant des procédés économes en énergie est indispensable. Notre choix a été porté sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O) qui est un matériau prometteur dans le domaine photovoltaïque possédant des propriétés physico-chimiques très intéressantes. L'objectif principal de ce travail de thèse est de fabriquer des couches à base de Cu_2O de type-p et de type-n en ajustant les paramètres d'électrodéposition et de définir les paramètres de préparation optimale pour la fabrication d'une cellule solaire à base de Cu_2O . Treize homo-jonctions à base de Cu_2O ont été élaborées électro-chimiquement par une déposition consécutive de n- Cu_2O suivie par p- Cu_2O sur un substrat transparent conducteur, ces homo-jonctions ont été analysées par diverses techniques de caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques. Les meilleures performances sont attribuées à l'homo-jonction PN13 présentant un rendement de conversion de 0,752 %. Ces résultats représentent un bon point de départ pour le développement de cellules solaires à faible coût.

Mots clés : Electrodeposition, Homo-jonction, Cu_2O ,

Abstract

The synthesis of micro- and nano-systems is a major challenge at the industrial level, where the competition for miniaturization of systems is raging. It is well recognized that the development of new photovoltaic materials with high conversion efficiencies, inexpensive and non-toxic costs using energy efficient processes is essential. Our choice was focused on cuprous oxide (Cu_2O) which is a promising material in the photovoltaic field with very interesting physicochemical properties. The main objective of this thesis work is to elaborate p- Cu_2O and n- Cu_2O by adjusting the electrodeposition parameters to obtain optimal condition for solar cell fabrication. Thirteen homo-junctions based on Cu_2O were electrodeposited consecutively starting by n- Cu_2O , and followed by p- Cu_2O on a transparent conductive substrate, these homo-junctions were analyzed by various structural, morphological, optical and electrical characterization. The best performance was attributed to the homo-junction PN13 with a conversion efficiency of 0.752%, These results represent a good starting point for the development of low cost solar cells devices.

Key words: Electrodeposition, Homojunction, Cu_2O

ملخص

يشكل تركيب وتطوير الأنظمة الميكروية والنانوية تحديًا كبيرًا على المستوى الصناعي، حيث انه يوجد تنافس كبير من اجل تصغير هذه الأنظمة. ومن المعروف أيضا أن تطوير مواد كهروضوئية جديدة ذات مردود عالي، بتكاليف رخيصة ومواد غير سامة باستخدام عمليات تموضع اقتصادية أمر ضروري. ارتكز خيارنا على أكسيد النحاس (Cu_2O) الذي يعد مادة واعدة في المجال الكهروضوئي حيث أنه يمتلك خصائص فيزيوكيميائية مثيرة للاهتمام. الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو تصنيع طبقات نافذة من نوع Cu_2O عن طريق ضبط عوامل التموضع الكهروكيميائي والحصول على عوامل مثالية لتصنيع خلايا شمسية. تم صنع 13 وصلة متجانسة كهروكيميائية بواسطة ترسب متتابع ل n- Cu_2O متبوعا ب p- Cu_2O ، تم تحليل هذه الوصلات بواسطة تقنيات بنيوية، مورفولوجية، بصرية وكهربائية مختلفة. أفضل كفاءة حصلنا عليها نسبت الى الوصلة PN13 مع كفاءة تحويل 0.752%. النتائج المتحصل عليها هي هذه الرسالة تمثل نقطة انطلاق جيدة لتطوير الخلايا الشمسية منخفضة التكلفة.

الكلمات المفتاحية: التموضع الكهروكيميائي، وصلات متجانسة، Cu_2O