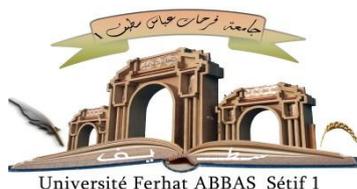


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

DERBAL Sabrina

THÈME

**Synthèse par voie électrochimique et caractérisation
de couches minces photoactives d'oxyde de cuivre
(Cu₂O)**

Soutenue le 04/12/2021 devant le Jury:

NAMOUNE Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif1	Président
BENAICHA Mohamed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif1	Directeur de thèse
FOUDIA Malika	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Univ. M. B. El-Ibrahimi- BBA	Examineur
TELLI Laid	Professeur	Univ. M. Boudhiaf- M'sila	Examineur
DAKHOUCHE Achour	Professeur	Univ. M. Boudhiaf- M'sila	Examineur

Remerciements

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

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

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Pr. Mohamed BENAICHA pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Je tiens à remercier également l'équipe de traitement de surface et matériaux du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.

Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements anticipés.

Enfin, que Dr. Mlika FOUZIA, Dr. Lynda TOUKEL, Dr. Mahdi ALLAM, Dr. Meriem HAMLJA, Dr. Oualid DILMI, mes amies Mme Moufida BOUAOUD, Lila MEKHICHE, Keltoum ZAIM et Dr. Lynda AROUI, pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter. Leurs encouragements pendant mon long parcours d'études et de recherche m'ont été inestimables. MERCI de tout mon cœur !

Sabrina DERBAL

Dédicaces

Les mots et les expressions, aussi éloquentes soit-elles, ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers mes chers parents ...Sans leur soutien sans faille, je n'en serais certainement pas là aujourd'hui.

Je dédie ce mémoire:

- *A toi mon père qui as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et je ferai toujours de mon mieux pour être source de ta fierté. Qu'Allah, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé et bonheur.*
- *A toi maman qui m'as comblé de tendresse et d'affection tout au long de ma vie. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études.*
- *A mes chères sœurs. ZAHIA, NEDJOUA et SANAÂ,*
- *A mes frères ABDESSLAM et NADJIM*
- *A notre petits anges ABDERRAHMANE et ABDELJWEDE*
- *A tous mes amis...*

MERCI à vous tous !

SABRINE

“The sun will be the fuel of the future!”

Anonymous, Popular Science, 1 May 1876
(Trans. From : *Revue des Deux Mondes*, 1876)

Abréviations

OTC	oxyde transparent conducteur
CE	contre-électrode
WE	électrode de travail
RE	électrode de référence
D	le coefficient de diffusion
N_0	La densité de nucléation
AN_0	La vitesse de nucléation
ITO	L'oxyde d'indium-étain
E_{bp}	Le potentiel de la bande plate
N_A	la densité des porteurs de charge accepteurs
N_d	la concentration des porteurs libres
RMS	la rugosité
α	Le coefficient d'absorption
RMS	la rugosité
D	la taille des grains
AFM	Microscopie à force atomique
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV-vis	Spectroscopie ultraviolet-visible

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I	Rappels Bibliographiques
Introduction	5
I-1- Energies renouvelables	5
❖ Energie solaire :	5
➤ Photovoltaïque	5
➤ Thermique	5
❖ Energie hydraulique	5
❖ Energie éolienne	5
❖ Energie géothermique	6
❖ Energie de la biomasse :	6
I-2- L'énergie solaire	6
I-2-1- Cellules solaires	7
I-2-2- Circuit équivalent de la cellule solaire	8
I-2-3- Type de cellule solaire	9
1) Cellule de Silicium	10
2) Cellule des couches minces	10
a) Les couches minces de silicium :	11
b) Le tellure de cadmium (CdTe) :	11
c) Le di-séléniure de cuivre-indium (CIS) :	11
3) Cellules organiques	12
I-3- Anatomie de la cellule solaire en couches minces	12
a) La couche absorbante	13
b) La couche tampon	13
c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)	14
I-4- Cellules électrochimiques	14
I-5- Cellule photo-électrochimique	17
I-6- Aspect théorique de l'électrodéposition	19
I-6-1- Principe de la déposition électrochimique	19
I-6-2 Mécanismes d'électrodéposition	20
1) Transfert de masse	21
2) Transfert de charge	21
3) Cristallisation	21
I-7-3 La nucléation et croissance électrochimique	22
1) Modes de croissance	22

a)	Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) ou couche par couche.	23
b)	Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)	23
c)	Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)	23
2)	Le modèle de Scharifker-Hills	24
a)	Nucléation instantanée	24
b)	Nucléation progressive	24
I-7-	Les semi-conducteurs	26
I-8-	Oxyde d'indium-étain (ITO)	26
I-9-	La cuprite Cu₂O	27
❖	Cu ₂ O type p	27
❖	Cu ₂ O type n	28
I-9-1-	Structure cristallographique	28
I-9-2-	Techniques d'élaboration de Cu ₂ O	29
I-10-	L'Etat de L'art	31
	Références bibliographiques	35
Chapitre II	Techniques et Conditions Expérimentales	
Introduction		41
II.1. Dispositif expérimental		41
II.1.1.	Montage et appareillage électrochimique	41
❖	Cellule électrochimique	41
❖	Electrodes	41
➤	Electrode de travail	41
➤	Electrode auxiliaire	42
➤	Electrode de référence	42
II.1.2.	Description du milieu d'étude	43
II.1.3.	Préparation de surface des substrats	44
a)	Dégraissage chimique	44
b)	Décapage chimique	44
c)	Rinçage	44
II.2. Techniques électrochimiques		44
II.2.1.	Voltampérométrie cyclique	44
a)	Principe	44
b)	Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltamétrie	47

II.2.2. Chronoampérométrie :	47
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	48
A) Diagramme de Nyquist	52
B) Diagramme de Bode	53
II.2.4. Caractérisation capacité-tension (C-V) « Mott schottky »	54
II.3. Techniques de Caractérisation	56
II.3.1. Caractérisation optique	56
1) Spectroscopie UV-visible	56
2) Gap optique	57
II.3.2. Microscope à Force Atomique (AFM)	57
❖ Le mode contact.	58
❖ Le mode Tapping	58
II.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	59
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	61
REFERENCES	63
Chapitre III	Synthèse et caractérisation de Cu₂O type p
Introduction	64
III- Synthèse de Cu₂O type p	64
III-1- Etude Electrochimique	64
III-1-1- Etude par Voltamétrie cyclique	64
III-1-2- Effet de la température	66
III-1-3- Effet des bornes cathodiques	67
III-1-4- Effet de la vitesse de balayage	68
III-2- Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	70
III-3- Etude par Chronoampérométrie	71
III-4- Comparaison avec le Modèle de SCHARIFKER-HILLS	74
III-5- Caractérisation des couches minces de Cu₂O	77
III-5-1- Caractérisation structurale (DRX)	77
III-5-2- Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique	79
III-5-3- Caractérisation Morphologique	80
III-5-4- Caractérisation Optique	81
III-5-5- Mesures de Mott-Schottky (M-S)	84
Conclusion	86
Références	88

Chapitre IV	Synthèse et caractérisation de Cu₂O type n	
Introduction		91
IV- Synthèse de Cu₂O type p		91
IV-1- Etude Electrochimique		91
IV-1-1- Etude par Voltamétrie cyclique		91
IV-1-2- Effet de la température		93
IV-1-3- Effet des bornes cathodiques		94
IV-1-4- Effet de la vitesse de balayage		94
IV-1-5- Effet de pH		96
IV-2- Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique		97
IV-3- Etude par Chronoampérométrie		99
IV-4- Caractérisation des couches minces de Cu₂O		100
IV-4-1- Caractérisation structurale (DRX)		100
IV-4-2- Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique		103
IV-4-3- Caractérisation Morphologique par microscope électronique (MEB)		104
IV-4-4- Caractérisation Optique		105
IV-4-5- Mesures de Mott-Schottky (M-S)		107
Conclusion		109
REFERENCES		111
CONCLUSION GENERALE		113

Liste des figures

Figure I. 1.	Schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque	8
Figure I. 2.	Circuit équivalent de la cellule solaire	9
Figure I. 3.	Schéma des différents types de la technologie photovoltaïque.	10
Figure I. 4.	Schéma simplifié de la structure d'une cellule photovoltaïque en couches minces.	14
Figure I. 5.	Représentation schématique du processus a) de réduction et b) d'oxydation	16
Figure I. 6.	Schéma montrant les niveaux d'énergie électronique à l'interface entre un semi-conducteur et un électrolyte contenant un couple redox et un métal comme contre-électrode. a) semi-conducteur de type n, b) semi-conducteur de type p.	19
Figure I. 7.	Illustration des différentes étapes du transfert de charge.	22
Figure I. 8.	Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merwe), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)	23
Figure I. 9.	Fonctions sans dimension $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) : a) nucléation instantanée (ligne continuée) et b) nucléation progressive (ligne pointillée).	25
Figure I. 10.	Structure cristallographique d'oxyde de cuivre.	28
Figure I. 11.	Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 C°	29
Figure II.1.	Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (électrode de travail, de référence et auxiliaire).	43
Figure II.2.	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.	46
Figure II.3.	Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.	48
Figure II.4.	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	49
Figure II.5.	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	50
Figure II.6.	Circuit équivalent de Randles.	51
Figure II.7.	Diagramme de Nyquist pour un système faradique.	53
Figure II.8.	Diagramme de Bode pour un système faradique.	54
Figure II.9.	Tracé de $1/C^2$ SC vs. E pour un matériau semi-conducteur.	56
Figure II.10.	Présentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	57

Figure II.11.	Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).	58
Figure II.12.	Ensembles des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.	59
Figure II.13.	Schéma de principe d'un MEB	61
Figure II.14.	Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	62
Figure III.1.	Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2.5 M acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , $\text{pH}= 10.5$, température $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.	66
Figure III.2.	Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2.5 M acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , $\text{pH}= 10.5$, température $T=25, 45, 55$ et 65°C .	67
Figure III.3.	Influence des limites en potentiel sur les voltampérogrammes cycliques : solution de 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3 M acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , $\text{pH}= 10.5$.	68
Figure III.4.	Voltampérogramme obtenues à différentes vitesses de balayage pour Cu_2O sur un substrat de Pt à $\text{pH}=10.5$.	69
Figure III.5.	Variation (i_{pc}) en fonction de ($v^{1/2}$) pour l'électrodéposition de Cu_2O sur un substrat de Pt à $\text{pH}=10,5$.	69
Figure III.6.	Diagramme d'impédance électrochimique tracé sur une électrode de Pt pour 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2.5 M acide lactique, $\text{pH}= 10.5$ et température $T=65 \text{ }^\circ\text{C}$.	70
Figure III.7.	Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.	72
Figure III.8.	Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différents potentiels cathodiques, a) sur platine, b) sur ITO.	73
Figure III.9.	Transitoires des courants normalisés (i/i_{max}) ² en fonction t/t_{max} de pour la déposition de Cu_2O à différents potentiels sur substrat du (a) Pt, (b) ITO, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D.	74
Figure III.10.	Dépendance de courant transitoire en fonction de (a) ($t^{1/2}$) et (b) ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Cu_2O sur substrat ITO.	76
Figure III.11.	Dépendance de courant transitoire en fonction de (a) ($t^{1/2}$) et (b) ($t^{3/2}$) pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Cu_2O sur substrat de Pt.	76
Figure III.12.	Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu_2O en fonction du potentiel de déposition. $T= 65^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 10.5$.	78

Figure III.13.	Images AFM 3D et 2D des nanostructures de Cu_2O déposées sur un substrat de ITO à différents potentiels cathodiques: a) -0.65, b) -0.70 et c) -0.75 V vs Ag/AgCl.	80
Figure III.14.	Image MEB des couches minces Cu_2O déposé sur ITO pendant 10 min à 65°C et $\text{pH} = 10.5$: (a) -0.65 V vs Ag/AgCl, (b) - 0.70 V vs Ag/AgCl, (c) - 0.75 V vs Ag/AgC.	81
Figure III.15.	Spectres UV-Visible des films Cu_2O déposées sur ITO à différents potentiels.	82
Figure III.16.	Spectre du coefficient d'absorption	83
Figure III.17.	Tracés de modèle de Tauc des couches minces de Cu_2O déposées à différents potentiels, E (V vs Ag / AgCl), $\text{pH} = 10,5$, $T = 65^\circ\text{C}$.	84
Figure III.18.	Mott Schotky des couches minces de Cu_2O déposées à différents potentiels, (-0.65, -0.70 et -0.75 V vs Ag / AgCl), pendent 10 min sur l'ITO.	85
Figure IV.1.	Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , température $T=60^\circ\text{C}$.	92
Figure IV.2.	Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, température $T=20, 40$ et 60°C .	93
Figure IV.3.	Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , température $T=60^\circ\text{C}$, à différents potentiels de déposition.	94
Figure IV.4.	Voltampérogramme obtenues à différentes vitesses de balayage pour Cu_2O sur un substrat de Pt.	95
Figure IV.5.	Variation (i_{pc}) en fonction de ($v^{1/2}$) pour l'électrodéposition de Cu_2O sur un substrat de Pt.	96
Figure IV.6.	Voltampérogramme obtenues à différentes pH pour Cu_2O sur un substrat de Pt.	97
Figure IV.7.	Diagramme d'impédance électrochimique tracé sur une électrode de Pt pour pour $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, température $T=60^\circ\text{C}$.	98
Figure IV.8.	Circuit électrique équivalent.	99
Figure IV.9.	Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différents potentiels cathodiques sur platine.	100

Figure IV.10.	Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu_2O déposés à $E = 25 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/sat en fonction du pH. $T = 60^\circ\text{C}$.	102
Figure IV.11.	Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu_2O déposés à $E = -250 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl/sat en fonction du pH. $T = 60^\circ\text{C}$.	103
Figure IV.12.	Images AFM 3D et 2D des nanostructures de Cu_2O déposées sur un substrat de ITO.	104
Figure IV.13.	Image MEB des couches minces Cu_2O déposées sur ITO.	105
Figure IV.14.	Spectres UV-Visible des films Cu_2O déposés sur ITO à différents pH.	106
Figure IV.15.	Tracés de modèle de Tauc des couches minces de Cu_2O , $T = 60^\circ\text{C}$.	107
Figure IV.16.	Mott Schotky des couches minces de Cu_2O déposées à différents potentiels, .	109

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques et cristallographiques de l'oxyde cuivreux	29
Tableau II.1	Composition des bains d'électrodépositions	43
Tableau III.1	Différents valeurs de v , i_{pc} , E_{pc} , $v^{1/2}$ et $\log(v)$	69
Tableau III.2	Différents valeurs de R_{tc} et C_{dc}	71
Tableau III.3	Différents valeurs de t_{max} , i_{max}	73
Tableau III.4	Différents valeurs de t_{max} , i_{max} , N_0 et D	75
Tableau III.5	Différents valeurs de D	78
Tableau III.6	Les valeurs de la rugosité (RMS)	79
Tableau III.7	Les valeurs expérimentales d' E_{bp} et de N_A	85
Tableau IV.1	Différents valeurs de v , i_{pc} , E_{pc} , $v^{1/2}$ et $\log(v)$	95
Tableau IV.2	Différents valeurs de R_{tc} et C_{dc}	99
Tableau IV.3	Différents valeurs de i_{lim} , t_{lim} et D	100
Tableau IV.4	Différents valeurs de D	102
Tableau IV.5	Les valeurs de la rugosité (RMS)	103
Tableau IV.6	Les valeurs expérimentales d' E_{bp} et de N_d	108

Introduction générale

Introduction Générale

La consommation mondiale en énergie, d'après les experts en la matière, est estimée à 13TW à l'heure actuelle (2021) et une demande de 25 TW environ est prévue vers 2030 [1]. En effet, l'humanité devra faire face à deux défis majeurs : Les réserves de combustibles fossiles sont limitées et seront épuisées dans un avenir proche si l'utilisation de cette énergie primaire reste à son niveau actuel. L'autre préoccupation dans l'utilisation des combustibles fossiles est le problème environnemental des émissions de dioxyde de carbone, produites par la combustion de produits d'origine fossile. Le dioxyde de carbone est connu être l'un des polluants atmosphériques et producteur de gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone passeraient de 280 ppm de l'ère préindustrielle à 685 ppm d'ici 2050 si l'on supposait que le taux d'utilisation actuel des combustibles fossiles reste constant dans le futur [2]. Ainsi, une grande attention a été accordée aux énergies renouvelables telles que le solaire, l'éolien, la biomasse, la géothermie..etc. Par exemple, en 2020, la consommation d'énergies renouvelables aux États-Unis, un pays industriel énergivore a augmenté pour la cinquième année consécutive, atteignant 12 % de la consommation énergétique totale des États-Unis. L'énergie renouvelable est la seule source de consommation d'énergie aux États-Unis qui a augmenté en 2020 par rapport à 2019, pendant que la consommation de combustibles fossiles et nucléaire a diminué [3].

L'énergie solaire est considérée comme l'une des ressources énergétiques les plus fiables et durables pour l'approvisionnement énergétique futur. Elle peut fournir 120.000 TW, soit environ 9000 fois plus que la consommation énergétique actuelle par an. En d'autres termes, l'énergie que la terre reçoit du soleil en une heure est presque la même que l'énergie totale utilisée pendant une année entière [4]. Cela indique que l'énergie solaire sera la meilleure source pour les futurs approvisionnements énergétiques. Cependant, cette technologie est largement dominée par le silicium en dépit d'un faible rendement et d'un coût relativement cher. C'est pourquoi actuellement, la conception, l'optimisation et la réalisation des systèmes photovoltaïques font l'objet de nombreuses recherches afin de permettre une meilleure exploitation de l'énergie solaire.

Le rendement et le prix de revient sont deux critères-clés pour que la cellule solaire devienne une source d'énergie fiable. L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est composé de deux éléments très abondants et non-toxiques. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques: un bon coefficient d'absorption et une

bonne mobilité pour les porteurs de charge. Pour ces raisons, même si sa bande interdite directe est d'environ 2 eV à température ambiante, ce qui est un peu élevé pour correspondre au spectre solaire et même si le rendement de conversion maximale obtenue jusqu'à présent n'est que de 2% [5], l'oxyde cuivreux a toujours été considéré comme un matériau bien adapté à la réalisation de cellules solaires à faible coût[6].

Actuellement, l'intérêt pour le Cu_2O en tant que matériau photovoltaïque a de nouveau augmenté en raison des bons résultats obtenus à partir de matériaux qui présentent des problèmes analogues, à la fois sous les aspects physiques et technologiques. Ces matériaux sont CuInSe_2 (CIS), CuGaSe_2 (CGS) et les alliages intermédiaires Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), qui peuvent désormais donner un rendement de conversion photovoltaïque jusqu'à 20%. La présence dans ces composés d'un élément rare et coûteux comme l'indium est un point négatif sur l'avenir de ces matériaux semi-conducteurs. Ce regain d'intérêt pour le Cu_2O en tant que matériau photovoltaïque est également soutenu par deux autres nouvelles idées dans le domaine photovoltaïque: les cellules solaires polycristallines multi-jonctions et les cellules solaires à bande intermédiaire.

Durant les dernières années, de nombreux travaux traitent de l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O dans différentes conditions d'élaboration telle que le potentiel, la température et le pH, partant du fait que le semi-conducteur Cu_2O possède de nombreuses caractéristiques intéressantes pour la production des cellules solaires telles que le faible coût, la non-toxicité, la bonne mobilité des charges et son gap direct. Les domaines d'application de ce matériau sont très variés tels que le photovoltaïque, l'industrie électronique, la fabrication de capteurs à gaz, la photocatalyse etc. L'élaboration de l'oxyde de cuivre peut se faire par plusieurs méthodes telles que : L'évaporation thermique (Physical Vapor Deposition-PVD), la deposition chimique en phase vapeur (CVD-Chemical Vapor Deposition), la pulvérisation réactive par magnétons (Reactive Magnétron Sputtering-RMS), et l'électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique simple, peu coûteuse et performante. Parmi les avantages de l'électrodéposition on peut citer : Les dépôts obtenus sont moins coûteux et peuvent-être obtenus sur des substrats à grande surface.

L'objectif de cette thèse est basée sur :

- 1- L'obtention de couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_2O) de type p et n de grande pureté par voie électrochimique.

- 2- L'étude de l'effet de potentiel de déposition de la couche absorbante (Cu_2O) sur le degré de pureté des dépôts obtenus, particulièrement sur la présence de phases secondaires.
- 3- Le rôle du pH sur les différentes propriétés des dépôts.

Pour ce faire, le présent travail a été scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est porté sur une revue bibliographique. Nous présentons tout d'abord les différents types de l'énergie renouvelable et cellules solaires. En suite nous présenterons un rappel sur les notions de base de l'électrochimie. Enfin nous décrirons un état de l'art sur l'oxyde de cuivre Cu_2O , ses types, leurs propriétés fonctionnelles et les différentes techniques d'élaboration.

Les conditions expérimentales et les techniques utilisées pour synthétiser et caractériser les couches de Cu_2O , sont présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus pour la synthèse des couches d'oxyde de cuivre de type p et inclue une discussion concernant les différentes caractérisations de ces dernières.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation des couches d'oxyde de cuivre de type n.

Enfin une conclusion générale incluant les résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Références

- [1] Professor Nate Lewis, Global Energy Perspective , <https://www.slideserve.com/egil/energy-perspective-powerpoint-ppt-presentation>.
- [2] The OECD(Organization for Economic co-operation and development) Environmental Outlook to 2050, Key Findings on Climate Change,2012
- [3] U.S. Department of Energy, Energy Information Administration(EIA), *Monthly Energy Review*, June (2021), <https://www.eia.gov/todayinenergy/>
- [4] U.S. Department of Energy, *Basic Research needs for solar energy utilization*, (2005)
- [5] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, ‘Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 163502, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2194315.
- [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, pp. 2072–2077, Mar. 2009, doi: 10.1021/es8019534.

Chapitre I

Approche Bibliographique

Introduction

Ce chapitre est destiné à constituer une base bibliographique indispensable à la compréhension du sujet. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur les énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque et ses filières. Nous décrirons ensuite la cellule solaire en couche mince et les différentes techniques de leur synthèse, notamment la méthode électrochimique.

Nous décrirons ensuite l'état de l'art sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O), ses différentes techniques d'élaboration. En dernier lieu, nous ferons un survol sur quelques études effectués sur la préparation du Cu_2O par électrodéposition.

I-1- Energies renouvelables

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

Il y a différentes types de l'énergie renouvelable :

- ❖ **Energie solaire** : Ce type d'énergie est issu directement de la captation du rayonnement solaire. On utilise des capteurs spécifiques afin d'absorber l'énergie des rayons du soleil et de la rediffuser selon deux principaux modes de fonctionnement[1,2] :
 - **Photovoltaïque** (panneaux solaires photovoltaïques) : l'énergie solaire est captée en vue de la production d'électricité.
 - **Thermique** (chauffe-eau solaire, chauffage, panneaux solaires thermiques) : la chaleur des rayons solaire est captée est rediffusée, et plus rarement sert à produire de l'électricité.
- ❖ **Energie hydraulique** : L'énergie cinétique de l'eau (fleuves et rivières, barrages, courants marins, marées) actionne des turbines génératrices d'électricité. Les énergies marines font partie des énergies hydrauliques [3].
- ❖ **Energie éolienne** : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'électricité [4].

- ❖ **Energie géothermique** : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [5].
- ❖ **Energie de la biomasse** : Cette famille d'énergie renouvelable utilise la biomasse et les déchets en vue de produire de l'énergie thermique. Les résidus et autres déchets, les restes, les gaz inutilisés, tous sont recyclés à travers différents systèmes parfois complexes pour rassembler l'énergie et la restituée sous forme de chaleur [6].

I-2- L'énergie solaire

L'énergie solaire est considérée comme l'une des ressources énergétiques les plus durables pour les futurs approvisionnements énergétiques. Il a une capacité potentielle énorme d'environ 120 000 TW, soit environ 8 000 fois plus que la consommation d'énergie actuelle par an. Les capacités des autres sources d'énergie renouvelables sont limitées à moins de 1000 TW par an. Cela signifie que l'énergie que la terre reçoit du soleil en une heure est presque la même que l'énergie totale utilisée pendant une année entière [7,8]. Cela indique que l'énergie solaire sera le meilleur candidat pour les futurs approvisionnements énergétiques en termes de capacité potentielle.

Fondamentalement, l'énergie solaire peut être utilisée de trois manières différentes. Premièrement, l'énergie solaire peut être convertie en électricité par des porteurs de charge photo-induits, des paires d'électrons et de trous, dans un semi-conducteur et un colorant. Deuxièmement, l'énergie solaire est utilisée à travers le processus photosynthétique pour obtenir des combustibles solaires, tels que l'éthanol liquide et l'hydrogène, par transfert de paires d'électrons et de trous excités vers des molécules biologiques ou chimiques. La photosynthèse naturelle des plantes produit du carburant sous forme de sucre et d'autres hydrates de carbone, et les plantes elles-mêmes peuvent être utilisées comme biomasse pour la conversion en combustibles secondaires tels que l'éthanol liquide et le méthane. En outre, pour produire du carburant sous forme d'hydrogène, l'eau peut être divisée par le processus photosynthétique avec assemblage moléculaire artificiel. Troisièmement, le rayonnement solaire peut être converti en énergie thermique. La lumière du soleil sur une grande surface peut être concentrée sur une ligne ou un point par des concentrateurs solaires, et cette ligne ou ce point d'absorbeur peut chauffer jusqu'à 3000° C. Cette énergie thermique est transférée à un milieu de stockage thermique, tel que l'eau, pour le chauffage des locaux. Bien qu'il existe plusieurs façons d'utiliser l'énergie solaire pour produire de l'électricité, du carburant et de la

chaleur, les combustibles fossiles restent une ressource énergétique essentielle. Les combustibles fossiles sont toujours choisis pour des raisons de coût, de fiabilité et de performance sur le marché. Dans cette recherche, l'électricité solaire générée par la tension induite par la lumière, c'est-à-dire l'effet photovoltaïque (PV) sera exploré.

I-2-1- Cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs électroniques qui convertissent directement l'énergie du rayonnement solaire en électricité dans le processus appelé effet photovoltaïque qui a été découverte pour la première fois par le physicien français Becquerel en 1839, alors qu'il observait une tension entre les électrodes dans une cellule électrochimique lorsqu'elle était éclairée [9]. La lumière qui brille sur la cellule solaire crée un courant électrique ou une tension dans un matériau qui génère de l'énergie électrique. Les facteurs clés de ce processus sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le matériau d'absorption de la lumière et la conception du circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire aux exigences de la conversion d'énergie photovoltaïque. Cependant, pour une conversion efficace de l'énergie photovoltaïque, les matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels.

Lorsque la lumière frappe un matériau, les photons incidents ayant une énergie supérieure à celle de la bande interdite exciteront un électron chargé négativement d'un état de basse énergie (bande de valence) à un état de haute énergie (bande de conduction), laissant ainsi une vacance chargée de passivité (un trou). Créant ainsi des paires électron-trou. Mais, ces paires électron-trou générées n'existeront que pendant une durée égale à la durée de vie des porteurs minoritaires avant leur recombinaison. Si les photons incidents ont une énergie inférieure à celle de la bande interdite, l'état de l'énergie électronique ne se changera pas et se détendra immédiatement et se recombinera avec le trou. L'énergie sera perdue sous forme de chaleur et aucun courant ne pourra être généré. Les paires électron-trou générées doivent être séparées et collectées avant la recombinaison par l'action du champ électrique. Ce champ électrique est créé en joignant des matériaux semi-conducteurs de type n et de type p et en formant une jonction p-n.

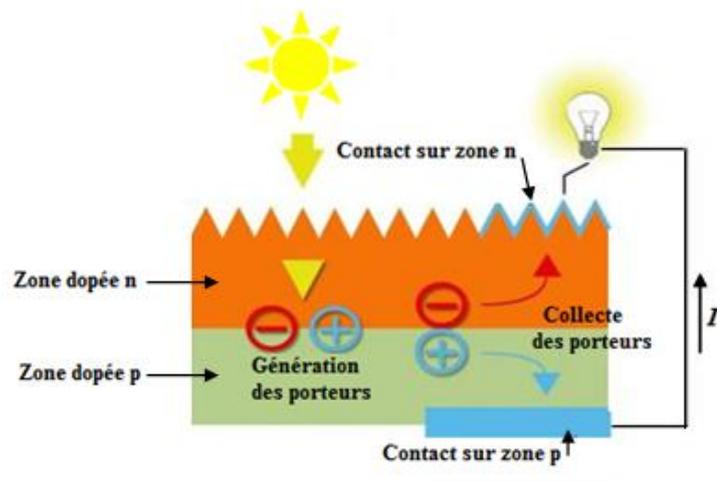


Figure I. 1. Schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque [10]

I-2-2- Circuit équivalent de la cellule solaire

La cellule solaire peut être vue comme un générateur de courant, le courant est produit par injection de lumière. Afin de mieux analyser le comportement électrique des cellules solaires, un modèle électrique équivalent basé sur des composants électriques est créé.

Le comportement de ces composants est bien connu. Ce circuit équivalent décrit le comportement statique de la cellule solaire. Ce circuit est composé d'une source de courant, d'une diode à jonction p-n et une résistance de dérivation (R_{SH}) en parallèle ainsi qu'une résistance série parasite (R_S).

La figure I.2 montre un exemple de circuit équivalent d'une cellule solaire à une diode. R_S est la résistance ohmique totale de la cellule solaire, qui correspond essentiellement à la résistance globale due au fait qu'une cellule solaire n'est pas un conducteur parfait. Pour des cellules plus efficaces, une valeur R_S plus petite est requise. R_{SH} prend en compte les courants de recombinaison et les courants de fuite d'un terminal à l'autre en raison d'une mauvaise isolation.

Dans ce cas, des valeurs R_{SH} plus élevées sont nécessaires pour une cellule plus efficace, ce qui signifie que les courants de recombinaison et les courants de fuite sont réduits. À partir du circuit équivalent, il est évident que le courant produit par la cellule solaire est égal à :

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (I - 1)$$

Où, I , I_L , I_D et I_{SH} sont respectivement le courant de sortie, le courant photo-généré, le courant de diode et le courant shunt.

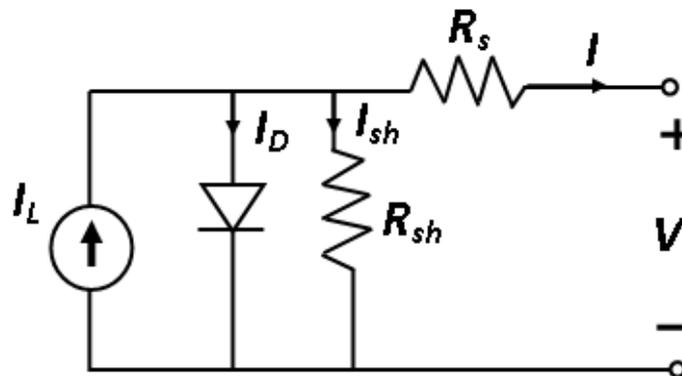


Figure I. 2. Circuit équivalent de la cellule solaire [11]

I-2-3- Type de cellules solaires

Différents types de cellules solaires sont en cours de développement. Malgré le processus de fabrication compliqué et le coût élevé, la majorité des cellules solaires fabriquées aujourd'hui sont des cellules solaires à base de silicium. Les types de cellules solaires à base de silicium sont des formes monocristallines, polycristallines et amorphes à gros grains. Elles ont dominé le marché des systèmes photovoltaïques en occupant 85% du marché [12,13].

Le silicium est un matériau abondant, mais sa purification est extrêmement coûteuse et le besoin éventuel de cellules solaires optimales dépasse le processus de fabrication disponible pour la cellule solaire à haute efficacité et à réseau cristallin de silicium pur. Par conséquent, pour disposer de cellules solaires plus économiques, le silicium devrait être remplacé par d'autres matériaux [11].

Les cellules solaires idéales doivent posséder des qualités telles qu'une bande interdite de valeur optimale, une bande interdite directe, une homo-jonction, un matériau source non toxique et abondant, une méthode de préparation simple et rentable et enfin une bonne stabilité physique et chimique. Les différents types de la technologie des cellules solaires (photovoltaïque) son regrouper dans le schéma ci dessous (Figure I.3), parmi les filières du photovoltaïques en cite les suivants :

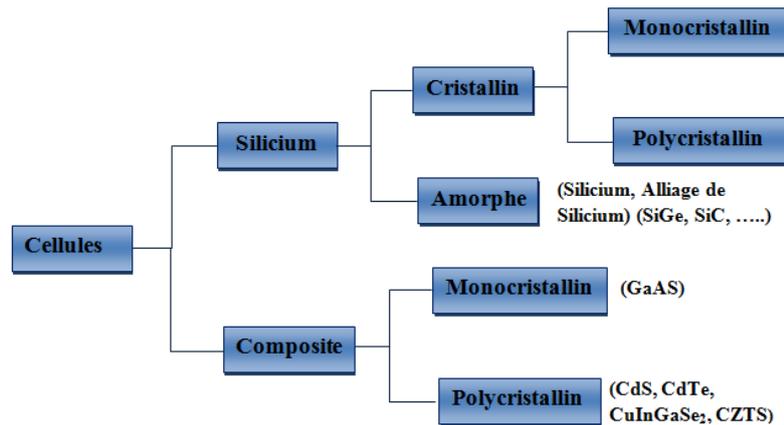


Figure I. 3. Schéma des différents types de la technologie photovoltaïque [14].

1) Cellule de Silicium

Les cellules au silicium peuvent être faites à partir de deux catégories distinctes, le silicium monocristallin (mc-Si) et le silicium polycristallin (pc-Si), dont le gap est de 1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le polycristallin mais permet des rendements plus élevés, avec près de 24,5 % contre 19 % de rendement record sur les cellules de laboratoire. Ces deux filières dominent actuellement largement le marché (91 %), avec des modules commerciaux présentant des rendements de 12 % à 14 % pour le polycristallin (majoritaire) et 15 % à 16 % pour le monocristallin (avec cependant des rendements de près de 20 % obtenus récemment).

2) Cellule en couches minces

L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques.

Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale. Les couches minces consistent en un dépôt de matériaux semi-conducteurs sur un substrat rigide ou souple. Dans cette filière, trois voies semblent aujourd'hui s'imposer : le silicium, sous ses formes amorphe ou micro-amorphe, le tellure de cadmium (CdTe), et les combinaisons à partir du di-séléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS lorsque du gallium est ajouté).

a) Les couches minces de silicium :

La combinaison du silicium et d'hydrogène a permis la découverte d'un matériau à la fois semi-conducteur et désordonné, le silicium amorphe (a-Si), doué de faibles qualités électroniques mais d'excellentes propriétés optiques. En effet, en dépit d'une mobilité des électrons en son sein bien plus faible que dans le silicium cristallin, une épaisseur inférieure au micron suffit à absorber le spectre solaire. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin (6 % à 7 %) cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium cristallin (4 %). La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, microcristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10 %, constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche minces appelée silicium on glass.

b) Le tellure de cadmium (CdTe) :

La technologie au tellure de cadmium (CdTe) est appliquée pour la production à faibles coûts de modules, présentant des rendements de cellules record de 16.5% en laboratoire [14] et des modules commerciaux à près de 10.7% [15]. Les caractéristiques du CdTe (une capacité d'absorption de la lumière et un coefficient thermique avantageux) lui permettent d'être en adéquation presque parfaite avec le spectre solaire. La limitation naturelle de la quantité de tellure sur terre influence grandement la recherche, plus particulièrement au niveau de l'épaisseur des cellules : actuellement, la technologie du CdTe amène à des épaisseurs de 3 à 5 micromètres, qui peuvent être encore réduites, pour limiter l'utilisation de cet élément très rare. L'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimales [16].

c) Le di-séléniure de cuivre-indium (CIS) :

Les cellules élaborées à partir de cuivre, d'indium et de sélénium sont désignées sous le sigle CIS (CuInSe_2). En pratique, le monde photovoltaïque a retenu le terme plus concis de CIS pour nommer ces couches minces qui semblent les plus prometteuses en l'état actuel de la technologie. Sa bande interdite faisant défaut, on lui allie souvent du gallium (Ga) pour optimiser ses qualités et accroître la tension disponible, de sorte qu'on rencontre parfois également l'abréviation CIGS. La technologie CIGS exhibe actuellement le meilleur rendement de production pour une

cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies couches minces inorganiques avec des cellules pouvant atteindre 19.9% en laboratoire [17,18] et des modules commerciaux de 12%.

3) Cellules organiques

Comme leurs noms les indiquent, les cellules organique ; autrement dit, les cellules plastiques sont composées des semi-conducteurs organiques. Ce type de cellules est apparu dans les années 90, elles constituent une tentative de réduction du cout de l'électricité photovoltaïque, et elles bénéficient en effet du faible cout des semi-conducteurs organiques ainsi que de nombreuses simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Son record de rendement de conversion dépasse les 10 % [19].

I-3- Anatomie de la cellule solaire en couches minces

La conversion photovoltaïque correspond à la conversion directe de la lumière en électricité. Elle se fait dans des cellules solaires, assemblées en modules eux-mêmes réunis en unités de production. L'énergie solaire arrive sous la forme d'un rayonnement lumineux dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet à l'infrarouge avec un pic dans le domaine du visible situé à 550 nanomètres. Pour convertir les photons en électricité, on utilise des cellules solaires constituées de semi-conducteurs. Ces matériaux sont dotés d'une bande d'énergie interdite, nommée gap, dont la largeur dépend de la nature chimique et de la structure du matériau. Un photon est absorbé, il cède son énergie à un électron qui passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant derrière lui un « trou » : il crée une paire électron-trou. Pour créer une puissance électrique, on doit séparer les électrons et les trous.

Généralement il existe six couches principales dans une cellule solaire à couches minces (figure I.4) :

- ❖ Le substrat : généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique ;
- ❖ Le contact inférieur : c'est un contact ohmique dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
- ❖ La couche absorbante : avec une conduction de type p, souvent en Si, CdTe, CuInSe₂, Cu(InGa)Se₂, Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂O type p ;

- ❖ La couche tampon : avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, ect. ou bien CuInSe₂ pour la fabrication des homojonctions.
- ❖ Une couche d'oxyde transparent conducteur : en ZnO ou ITO (indium tin oxyde) ;
- ❖ Le contact supérieur : sous forme de grille métallique en Ni-Al

Notons que, dans des cas particuliers, une couche dite anti-réfléchissante en MgF₂ est ajoutée.

a) La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV. Sa conductivité doit être de type p, et de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

b) La couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante-OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister, mais son rendement sera limité par :

- ❖ L'inadaptation des bandes interdites ;
- ❖ Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- ❖ Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV ;
- ❖ Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuite de courants, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$;
- ❖ Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à $10^3(\Omega\text{cm})^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO et de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que, leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO , puis une couche dopée de $\text{ZnO} : \text{Al}$ ou d'ITO ; En effet, la couche de ZnO intrinsèque ; donc non conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [20].

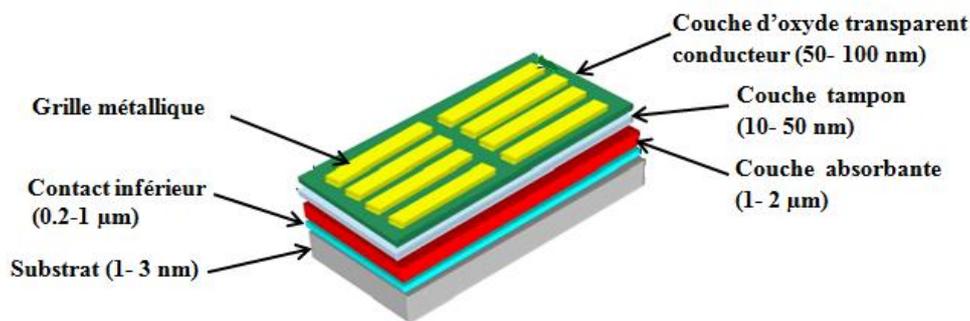


Figure I.4. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire en couches minces [21].

I-4- Cellules électrochimiques

Le pour modifier ses propriétés externes telles que pour augmenter la protection contre la corrosion, augmenter la résistance à l'abrasion et même améliorer la qualité décorative.

Le dépôt électrochimique est le processus de dépôt d'un matériau sur une surface conductrice à partir d'une solution contenant des espèces ioniques (sels). Cette technique de fabrication est appelée dépôt électrochimique, ou électrodéposition en abrégé, est bien connu au niveau industriel. La galvanoplastie de nickel métal sur automobile, de cuivre métallique sur des cartes de circuits imprimés pour fournir une interconnexion à faible résistance entre

les composants électroniques et l'alliage Ni-Fe pour les têtes magnétiques existe depuis longtemps. Avec l'aide de cette technique, un film mince de matériau peut être appliqué à la surface d'un objet pour le placage de métaux simples, d'alliages (mélanges de métaux) et de semi-conducteurs. Récemment, il y a un grand intérêt de recherche dans l'utilisation de cette technique pour produire des semi-conducteurs en raison de sa simplicité, de son faible coût, de son procédé à basse température, du contrôle de la qualité du film et de la possibilité de fabriquer des films minces de grande surface sur des substrats conducteurs.

Cellule électrolytique se compose de trois électrodes, électrode de travail, de référence et contre-électrodes. Le processus est réalisé en faisant passer un courant électrique entre des électrodes séparées par un électrolyte. Les électrodes sont connectées à un potentiostat qui est l'instrument qui contrôle le processus de dépôt. Ce dépôt a lieu à l'interface électrode-électrolyte. La réaction électrochimique globale dans une cellule consiste en deux demi-réactions indépendantes. Chaque demi-réaction réagit à la différence de potentiel interfaciale au niveau de l'électrode correspondante, à savoir électrode de travail ou contre-électrode (CE). La plupart du temps, une demi-réaction et l'électrode à laquelle elle se produit sont intéressantes. Cette électrode est appelée électrode de travail (WE). Pour se concentrer sur la réaction souhaitée, l'autre demi-réaction est normalisée en utilisant une électrode à phases de composition constante, appelée électrode de référence (RE). Le potentiel de l'électrode de travail est fixe.

Lorsqu'un potentiel négatif est appliqué à l'électrode de travail, l'énergie de l'électron à l'électrode de travail est augmentée. Lorsque cette énergie devient supérieure aux états d'énergie électronique vacants des espèces dans l'électrolyte, l'électron se transfère dans l'électrolyte. Par conséquent, les électrons passeront de l'électrode de travail à la solution et un courant cathodique sera établi. Le courant cathodique provoquera la réduction des espèces dans la solution à la surface de l'électrode de travail. De même, l'application d'un potentiel positif abaissera l'énergie des électrons dans l'électrode de travail et à un certain potentiel, les électrons passeront de l'espèce de solution à l'électrode de travail et un courant anodique se formera, ce qui entraînera l'oxydation de l'espèce dans la solution. La représentation de (a) processus de réduction et (b) d'oxydation d'une espèce, A, en solution est donnée dans la figure I.5. Les réactions s'arrêtent lorsque l'équilibre est atteint. Le potentiel critique, auquel ces réactions se produisent, est appelé potentiel standard (E_0) pour les espèces apparentées dans la solution.

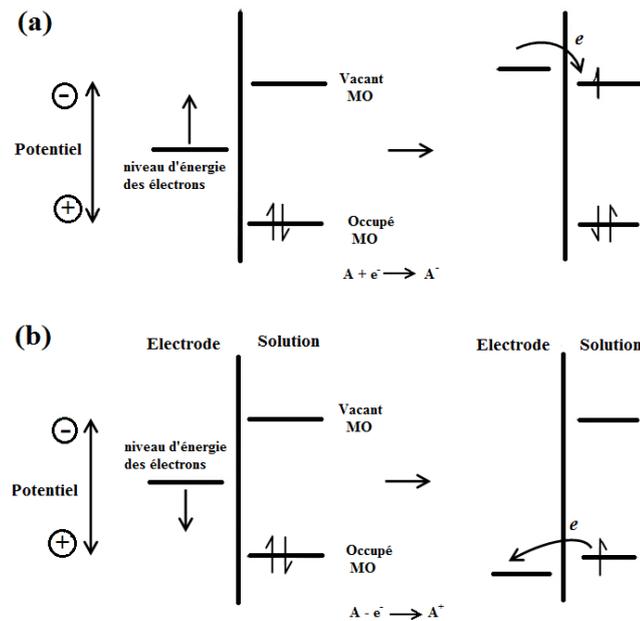


Figure I.5. Représentation schématique du processus a) de réduction et b) d'oxydation [22]

Dans l'électrodéposition pratique, la réaction chimique autour de la zone d'électrode se produit dans un processus plus compliqué. Sous potentiel appliqué, les ions près de la surface de l'électrode forceront à se réorganiser en créant une double couche électrique appelée double couche de Helmholtz, suivie de la formation d'une couche de diffusion. Ces deux couches sont appelées la couche Gouy-Chapman[11]. Le processus décrit comme suit:

- Transfert de masse: Les ions métalliques hydratés de la solution migrent vers l'électrode de travail sous l'influence du courant ainsi que par diffusion et convection.

- Transfert d'électrons: à la surface de l'électrode de travail, un ion métallique hydraté pénètre dans la double couche diffusée. Ensuite, l'ion métallique pénètre dans la double couche de Helmholtz où il sera retiré de son enveloppe d'hydrate.

- Nucléation: la réaction chimique précède et l'ion déshydraté est neutralisé et adsorbé à la surface de l'électrode.

- Croissance: l'atome adsorbé migre ou diffuse ensuite vers le point de croissance à la surface de l'électrode.

I-5- Cellule photoélectrochimique

La photoélectrochimie est une catégorie générale englobant les réactions électrochimiques induites par la lumière de semi-conducteurs en contact avec des électrolytes liquides issus de la génération primaire de porteurs minoritaires. Conceptuellement, les jonctions liquides sont bien adaptées à la caractérisation des semi-conducteurs, car elles ont des jonctions presque «sans contact» et sont les plus adaptables pour la caractérisation en ligne. Il existe trois composants principaux dans la cellule photoélectrochimique (PEC). La première est la cellule pour exposer la surface de travail du semi-conducteur à l'électrolyte tout en recevant également l'électrode auxiliaire pour contrôler le potentiel du semi-conducteur. Deuxièmement, l'appareil de commande, généralement un potentiostat et un moyen de surveillance du courant. Enfin est une source de lumière. Le principe d'une cellule photoélectrochimique (PEC) basée sur une seule photoanode (semi-conducteur de type n) dans un électrolyte avec un couple redox (E_{redox}) et une contre-électrode métallique est illustré à la figure I.6 a. D'autres configurations du PEC existent et peuvent impliquer une seule photocathode (semi-conducteur de type p) et une contre-électrode métallique ou une seule photoanode et une photocathode comme contre-électrode. Dans le cas de la figure I.6 a, le photoanode (semi-conducteur de type n) est caractérisé par sa bande de conduction (E_{bc}), sa bande de valence (E_{bv}) dans un électrolyte avec un couple redox (E_{redox}).

Considérons maintenant une cellule photo-électrochimique formée d'un semi-conducteur de type n, d'un électrolyte et d'un métal (platine ou carbone). Lorsqu'un semi-conducteur est immergé dans l'électrolyte, les charges circuleront d'une phase à l'autre pour égaliser le niveau de Fermi du semi-conducteur au niveau de Fermi du couple redox. Le flux de charge contribue à la formation de la couche d'appauvrissement, une région de chaque côté de la jonction où la distribution de charge diffère du matériau en vrac, et à la flexion de bande dans la phase semi-conductrice. À l'équilibre dans l'obscurité, les niveaux de Fermi des trois composants s'égalisent. Lorsque le semi-conducteur (électrode de travail) est éclairé avec une lumière ayant une énergie $h\nu$ égale ou supérieure à la bande interdite, des couples électron-trou sont générés. Ces électrons et ces trous sont séparés spatialement les uns des autres par un champ électrique qui est créé dans le semi-conducteur. Cette situation donne lieu à un photopotential, égal à la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur éclairé et celui du couple redox en solution. La tension photovoltaïque maximale correspond à la

condition où les bandes sont totalement détendues. La tension correspondante est appelée potentiel à bande plate, qui joue le même rôle que le point de charge zéro dans les métaux.

Sous l'influence de la couche d'appauvrissement, les trous sont injectés dans la solution et les électrons se déplacent vers la masse du semi-conducteur et, via une charge externe, reviennent à la contre-électrode, à partir de laquelle ils sont injectés dans la solution où ils peuvent réduire les espèces oxydées du couple redox. Les trous photogénérés sont balayés vers l'électrolyte où ils peuvent oxyder les espèces réduites du couple redox et un photocourant est généré. Par conséquent, l'irradiation sur un semi-conducteur de type n favorisera un photocourant anodique. Dans un semi-conducteur de type p, la région de charge d'espace négative est formée, donc sous illumination, les trous se déplacent dans le semi-conducteur et les électrons se déplacent dans la solution, ce qui génère un photocourant cathodique. L'amplitude d'un photocourant dépend des propriétés de l'électrode, du potentiel appliqué et de la composition de la solution, qui fournissent des informations sur la nature du photo-processus. Il est à noter que les porteurs minoritaires photo-générés, peuvent oxyder (type n) ou réduire (type p) le semi-conducteur lui-même, ce qui conduit à des processus de photocorrosion susceptibles de dégrader rapidement la durée de vie du PEC. Par conséquent, une composition d'électrolyte doit être choisie de manière à rendre la vitesse de transport des porteurs minoritaires photo-générés vers le couple redox beaucoup plus rapide que celle de la photocorrosion.

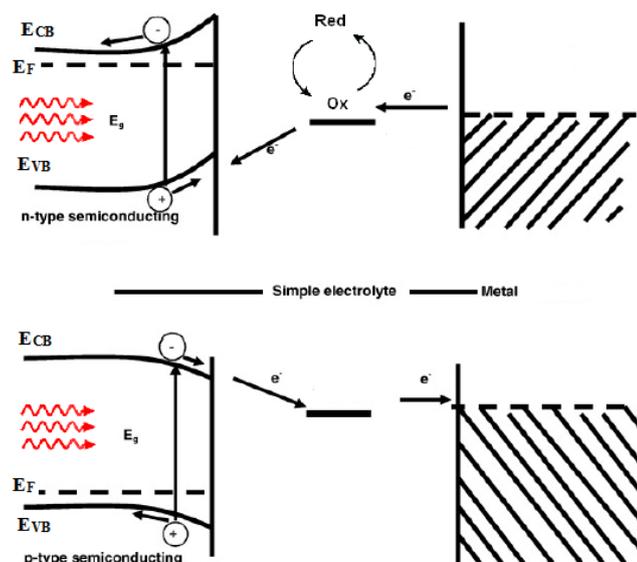


Figure I.6. Schéma montrant les niveaux d'énergie électronique à l'interface entre un semi-conducteur et un électrolyte contenant un couple redox et un métal comme contre-électrode. a) semi-conducteur de type n, b) semi-conducteur de type p [11].

I-6- Aspect théorique de l'électrodéposition

I-6-1- Principe de la déposition électrochimique

Comme pour les dépôts plans, différents modes de synthèses électrochimiques sont envisageables : modes intentiostatique et potentiostatique en configuration continue ou pulsée. De manière courante, le mode potentiostatique est le plus usité pour la synthèse des alliages. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse qui contient des ions mobiles, donc elle peut conduire un courant électrique. L'électrode est une surface conductrice en contact avec l'électrolyte. Electrodeposition est un sujet de l'électrochimie qui étudie des réactions sous forme d'un électrolyte à un solide, où M est un métal.

Lorsque l'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels M^{n+} , il se produit à l'interface électrode-électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation (I-2) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (I-3)$$

- E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),
- R : la constante des gaz parfaits ($8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$),
- T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),
- n : le nombre d'électrons mis en jeu,
- F : la constante de Faraday ($96485,338 C / mole d'électrons$),
- a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot concentration [mol.L^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction (I-2) soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \quad (I-4)$$

Où

- E_I : le potentiel appliqué (V), E
- R_s : la résistance de solution (Ω), $s R$
- I : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une Réduction (A).

Le terme IR_s représente le terme de chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail-référence).

I-6-2 Mécanismes d'électrodéposition

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (I-2) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

1) Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- **La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- **La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

2) Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvates, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [23,24]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adotome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure (I-7) résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

3) Cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique

nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées. L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [25].

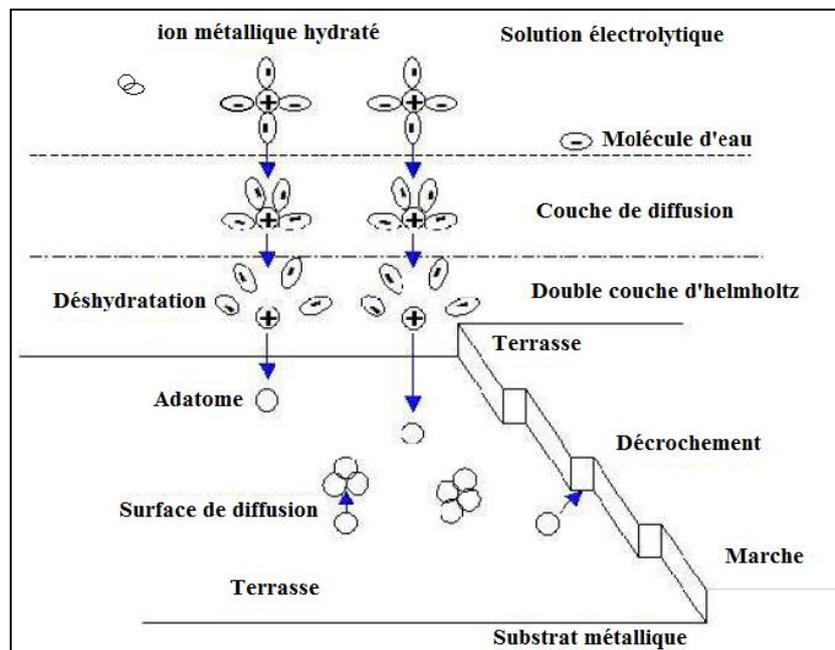


Figure I.7. Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition[26].

I-6-3 La nucléation et croissance électrochimique

1) Modes de croissance

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux. Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [27]. Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la

formation des systèmes à faible dimensionnalité : localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [28]. Ainsi, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories :

a) Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) ou couche par couche.

Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [29]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, figure I.8 (a).

b) Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, figure I.8 (b).

c) Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots [29] figure I.8 (c).

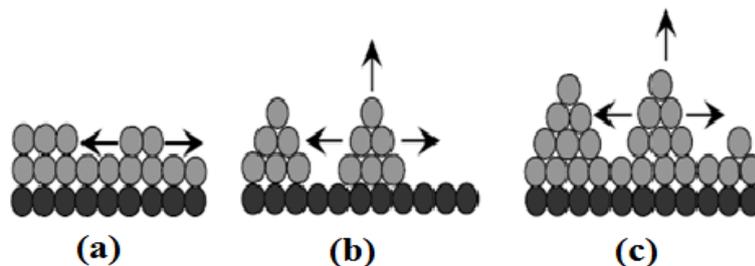


Figure I.8. Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merwe), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)

2) Le modèle de Scharifker-Hills

Scharifker et Hills [79,80] proposent un modèle plus général dans lequel les phénomènes de recouvrement et le caractère tridimensionnel de la nucléation ont été pris en considération, ce modèle traite bien le problème de croissance des germes en 3D. Selon ce modèle, la loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types : nucléation instantanée et nucléation progressive.

a) Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée. Pour une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion, $i(t)$ est donnée par la relation :

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi Dt \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (I-5)$$

L'équation I.14, normalisée au courant maximal i_{\max} et au temps t_{\max}

$$\left(\frac{i}{i_{\max}} \right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (I-6)$$

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique D , peut être obtenu par le produit $i_{\max}^2 t_{\max}$:

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(nFc)^2} \quad (I-7)$$

La densité de nucléation N_0 est déterminée directement à partir des valeurs de i_{\max} et t_{\max} par l'utilisation de la relation suivante :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFc}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (I-8)$$

b) Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive. La densité du courant $i(t)$ pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion, est donnée par l'expression :

$$i(t) = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} AN_0 \pi Dt^2 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (I-9)$$

L'équation I.18, normalisée au courant maximal i_{\max} et au temps t_{\max} :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}} \right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad (I-10)$$

Et le coefficient de diffusion d'ion métallique D , peut être obtenu par la relation :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(nFc)^2} \quad (I-11)$$

La vitesse de nucléation AN_0 peut être obtenue à partir de la relation suivante :

$$AN_0 = 0.02898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(nFc)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (I-12)$$

Le mécanisme de nucléation est vérifié par la confrontation des résultats expérimentaux obtenues à partir des données chronoampérométriques et le tracé des grandeurs sans dimensions $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) (figure I-9).

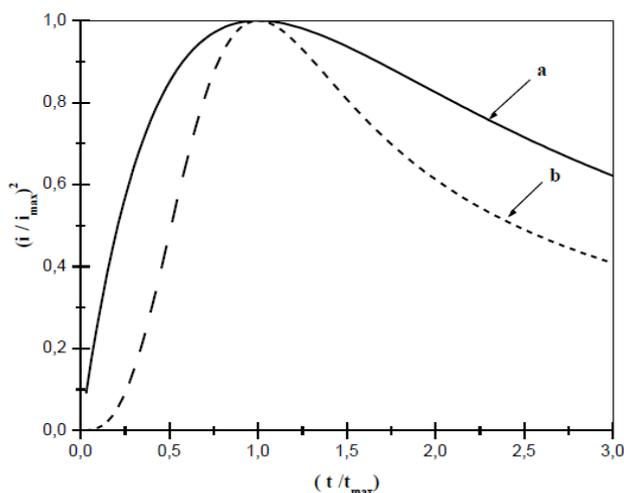


Figure I.9. Fonctions sans dimension $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) : a) nucléation instantanée (lignée continue) et b) nucléation progressive (lignée pointillée).

I-7- Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelé « Gap »), qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (notée E_V) et sa bande de conduction (notée E_C), de l'ordre de quelques eV. On

définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite.

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi est situé à égale distance de la bande de valence et de la bande de conduction, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction, que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type P ou de type N.

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

Le dopage de type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction [30].

I-8- Oxyde d'indium-étain (ITO)

L'oxyde d'indium-étain (ITO) est un oxyde semi-conducteur de type n avec une large bande interdite d'environ 3,5 eV. Il a une résistivité de l'ordre de 10^{-4} ohm-cm et une transmittance élevée de plus de 80% dans le domaine visible. Les couches minces en ITO ont été largement utilisées comme l'un des oxydes conducteurs transparents (abrévié en anglais en TCO) dans le domaine des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires, l'électroluminescence et les écrans à cristaux liquides (LCD) en raison de sa haute transparence et de sa faible résistivité. Surtout dans une cellule solaire, l'ITO fonctionne comme une couche de fenêtre transparente, ce qui signifie qu'il permet à la lumière de la traverser jusqu'au matériau absorbant la lumière actif en dessous. En outre, il fonctionne comme une couche de contact électrique, qui sert de contact ohmique pour récolter les porteurs de charge photo-générés à partir du matériau absorbant la lumière. Par conséquent, la transmittance élevée et la faible résistivité de l'ITO sont requises pour les cellules solaires hautement efficaces [8].

I-9- La cuprite Cu_2O

Il existe plusieurs raisons pour lesquelles les oxydes cuivreux (Cu_2O) ont été étudiés comme matériau potentiel pour les applications photovoltaïques telles que:

- le rendement théorique des cellules solaires à base Cu_2O est de 19% environ du point de vue de la bande interdite.
- les matières premières sont bon marché, abondantes et non toxiques.
- le Cu_2O peut être préparé avec des méthodes simples à faible coût.
- Cu_2O a une bande interdite d'énergie raisonnable d'environ 2,0 eV.

Cu_2O est soluble dans l'acide et insoluble dans l'eau et a une couleur rougeâtre [31]. Cu_2O est un solide ionique complet d'une densité de $6,0 \text{ g / cm}^3$, d'un point de fusion de $1235 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'un coefficient de dilatation thermique de $3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [16]. Il est également connu sous le nom de semi-conducteur non stoechiométrique [33,34]. La déviation de la stoechiométrie, δ dans $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ est causée par des défauts ponctuels tels que le manque de cuivre, qui transforment l'oxyde cuivreux en un semi-conducteur de type p [35–39]. Il a une bande interdite d'énergie directe d'environ 2,0 eV [40–45] et une affinité électronique de 2,9 eV [46].

❖ Cu_2O de type p

Le composé Cu_2O ayant une conductivité de type p, peut être préparé par différentes méthodes. En électrodéposition, les bains plus courants utilisés pour la préparation de Cu_2O de type p sont à base de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de lactate de sodium ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, 60% p / p de la solution aqueuse) et du NaOH [47,48]. Le Cu_2O de type p peut également être préparé à partir d'une solution d'acétate de cuivre, de trioctylamine ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$), et d'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) [49] ou de sulfate de cuivre (CuSO_4) et acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) [50].

❖ Cu_2O de type n

Pour la préparation de Cu_2O de type n, une solution aqueuse d'acétate de cuivre et l'acétate de sodium est généralement utilisée [51]. Ce de type d'oxyde est également préparé à partir d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$), de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) et d'acide acétique (CH_3COOH) [52].

I-9-1- Structure cristallographique

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $Pn3m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure I.10). Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel O-Cu-O. Le domaine de stabilité de cuivre est représenté dans la figure I.11. Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le Tableau I.1.

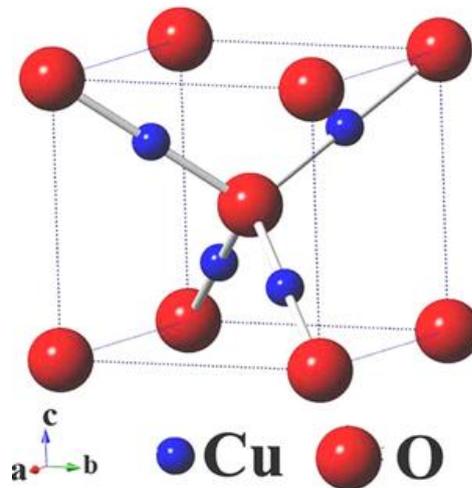


Figure I.10. Structure cristallographique d'oxyde de cuivre Cu_2O .

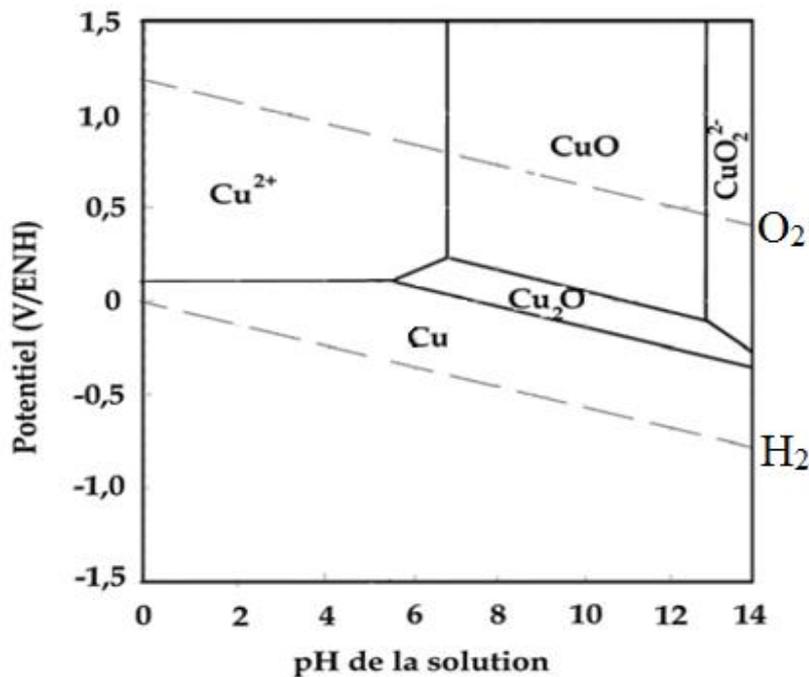


Figure I.11. Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 C° [54].

Tableau I.1 : Propriétés physiques et cristallographiques de l'oxyde cuivreux [53]

Propriété	Valeur
Formule	Cu ₂ O
Apparence	Solide rouge-brun
Structure cristalline	Cubique (oxygène en cubique centré, cuivre en cubique face centré)
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	a = 4.2696
Largeur de bande interdite (eV)	2,137
Température de fusion (°C)	1232
Température d'ébullition (°C)	1800
Volume (Å ³)	77.83
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	143,09
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Z	2

I-9-2- Techniques d'élaboration de Cu_2O

Les premières cellules solaires Cu_2O d'une efficacité de 1% ont été fabriquées en 1978 à la National Science Foundation et au Joint Center for Graduate Studies. Plus tard, Herion et al [55], ont fabriqué des cellules solaires à paroi avant à couche mince en $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$ en utilisant une oxydation thermique partielle d'une feuille de Cu . Des tensions de circuit ouvert de 0,5 V et des facteurs de remplissage de 0,45 et des rendements de 0,4% ont été obtenus. Le facteur de remplissage relativement petit était principalement dû à la résistance en série élevée des cellules. Ces cellules solaires étaient limitées aux cellules solaires à barrière Schottky; c'est-à-dire que la jonction était entre le semi-conducteur p- Cu_2O et un métal.

Lorsque le Cu_2O est mis en contact avec un métal pour former une barrière Schottky, la plupart des métaux réduisent Cu_2O pour former une région riche en cuivre à l'interface, pour former essentiellement un contact $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Cette région riche en cuivre détermine l'amplitude de la hauteur de la barrière qui est toujours comprise entre 0,7 et 1,0 eV; quel que soit le choix du métal [56]. Cette oxydation se traduit par des rendements faibles de l'ordre de 1%. Puisque, à ce moment-là, les chercheurs n'ont pas réussi à produire du Cu_2O de type n, la structure cellulaire d'homojonction n'a pas pu être fabriquée. Par conséquent, les recherches se sont concentrées sur les cellules à hétérojonction. Une cellule solaire à hétérojonction est fabriquée en déposant un semi-conducteur de type n de bande interdite appropriée sur Cu_2O .

Plusieurs méthodes peut être utiliser pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O : électrodéposition [47,57–71], oxydation du cuivre métallique [72–74], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [75–77], pulvérisation cathodique [78–80], ablation laser [81,82] et dépôt par bain chimique [83,84].

- L'électrodéposition est très utilisée : C'est une méthode physico-chimique ; ses principaux avantages sont la possibilité de faire une déposition à basse température et de permettre l'obtention des couches plus homogènes que le dépôt chimique en phase vapeur. Son principal défaut est que le substrat doit nécessairement être conducteur pour que la déposition soit possible.
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus chimique qui produit des matériaux solides de haute pureté. Le Cu_2O produit peut être polycristallin ou amorphe selon les matériaux et les conditions du réacteur. Le dépôt chimique en phase vapeur a un débit élevé, une grande pureté et un faible coût de fonctionnement.

Plusieurs facteurs importants tels que la température de dépôt, les propriétés du précurseur, la pression de traitement, le substrat, le débit de gaz porteur et la géométrie de la chambre affectent la qualité du film déposé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles.

- L'oxydation du cuivre métallique consiste à oxyder le cuivre métallique en Cu_2O . Elle dépend donc beaucoup de la couche initiale de cuivre métallique. Aussi, soit l'échantillon de cuivre est particulièrement épais et seule la surface est oxydée, et donc le substrat est le cuivre métallique, soit la couche initiale de cuivre est une couche mince qui doit donc être préalablement obtenue via une autre méthode qui, dans la plupart des cas, peut être adaptée pour déposer directement Cu_2O . Cette méthode existe mais est assez spécifique.
- Ablation laser (Pulsed Laser Deposition : PLD) Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet (380-10nm). Un faisceau laser impulsif (de l'ordre de la ns) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis.
- La méthode du bain chimique est la plus rare. Elle est relativement semblable au dépôt chimique en phase vapeur si ce n'est que la réaction de dépôt se fait en phase liquide et non en phase vapeur. Cette méthode permet de déposer des couches minces homogènes à basse température sans recourir à un équipement onéreux, le tout de manière reproductible, mais à condition d'assurer une réaction permettant de déposer le matériau souhaité, sur le substrat souhaité, et dans les conditions voulues. Cette méthode présente le défaut de produire une grande quantité de déchets.
- Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [85]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique.

I-10- L'Etat de L'art

Le premier comportement de type n de Cu_2O par électrodéposition a été rapporté par Siripala et Jaykody [86]. Ils ont déposé cathodiquement du n- Cu_2O sur divers substrats métalliques en solution alcaline contenant 1 mM de CuSO_4 . La photoconductivité de ces dépôts a confirmé que le film produit est un Cu_2O de type n. Cependant, la photoconductivité a été changée en type p pour le même échantillon après un traitement thermique dans l'air à 400°C pendant une courte période. Ils ont attribué le comportement de type n de Cu_2O à des lacunes d'oxygène créées dans le réseau cristallin et/ou des atomes de cuivre supplémentaires.

Rakhshani et son équipe [48] ont préparé un dépôt de p- Cu_2O sur des substrats conducteurs dans chacun des trois modes différents; ils ont utilisé une solution de sulfate de cuivre, d'hydroxyde de sodium et d'acide lactique. La composition des dépôts dans toutes les conditions était du p- Cu_2O exempt de toute trace de CuO . Ils ont conclu que le substrat n'a pas d'effet majeur sur l'orientation et la taille des grains; cependant, l'agitation, la concentration et le vieillissement de la solution du bain ont tous des effets distincts sur les paramètres de dépôt. La plage de température était de 25 à 70°C ; ils ont également constaté que la température de dépôt avait un fort effet sur la taille des grains de p- Cu_2O , une température plus élevée entraîne une taille de grains plus grande jusqu'à quelques micromètres; cependant, l'orientation des grains n'est pas effectuée avec le changement de température. Rakhshani et coll. [87] ont également montré que la taille des grains pouvait être contrôlée par la vitesse de dépôt en mode galvanostatique.

Golden et al. [70] à électrodéposés des films d'oxyde de cuivre (I) par réduction du lactate de cuivre (II) en solution alcaline. Les films obtenus électrochimiquement révèle un oxyde de cuivre (I) pur sans oxyde de cuivre (II) ou cuivre métallique présent dans les films et un paramètre de réseau de $a) 0,4266\text{ nm}$. A un pH de solution de 9, l'orientation du film est (100), tandis qu'à un pH de solution de 12, l'orientation change en (111). Les images de force atomique des films orientés (100) ont des cristaux en forme de pyramides à quatre côtés, tandis que les films (111) ont des cristaux triangulaires. La granulométrie des films cultivés à 65°C varie de 2 à $5\ \mu\text{m}$. Le semi-conducteur de type p à une bande interdite directe de $2,1\text{ eV}$.

Zhou et Switzer [88] ont mené une étude similaire et ont obtenu des résultats similaires. Ils ont obtenu des films de Cu_2O en pyramides à quatre faces à partir d'un bain à deux pH=9 et pH=12, sous potentiel appliqué variant entre $-0,35$ et $-0,55$ par rapport à l'électrode au calomel

saturé (ECS). Leur conclusion était que l'orientation préférée peut être contrôlée en ajustant le pH du bain et/ou le potentiel appliqué. Ils ont également conclu que la granulométrie des films orientés (111) est plus grande que celle des films (100).

Wijesundera et al. [89] ont montré que seule la phase polycristalline de Cu_2O pouvait être déposée dans l'intervalle de potentiel de 0 à -300 mV (ECS). Bien qu'à potentiel plus négatif (-700 mV/ECS), la co-déposition de Cu et de Cu_2O et de dépôts de Cu pur (seule phase) à potentiel encore plus cathodique.

Jayathileke et al. [90] ont électrodéposées des couches minces d'oxyde cuivreux dans des bains d'acétate et ont découvert que non seulement la valeur de pH du bain mais également la concentration en ions cuivriques déterminent le type de conduction des dépôts. Les concentrations plus élevées ont tendance à produire des dépôts de type n et une concentration plus faible produit des dépôts de type p.

Brandt et al. [91] ont élaboré de l'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition sur différents types de substrat nickel/silicium (100), or/silicium (100), et silicium (100), à température ambiante, avec une solution de concentration $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ en sulfate de cuivre et 3 mol.L^{-1} d'acide lactique, le pH étant ajusté à 10 par de l'hydroxyde de sodium. Ils ont montré que la nature du substrat, ainsi que la valeur du pH ont une forte influence sur l'orientation de l'oxyde de cuivre formé.

Modaresi et al. [92] ont réalisé le même dépôt pour différentes concentrations en ions cuivre(II) ($0,4$ et $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$), puis de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour des concentrations en acide lactique à 3 mol.L^{-1} pour les deux premières concentrations en cuivre (II) et $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la dernière. Les résultats ont montré la formation de particules d'oxyde de cuivre (I) sur le substrat en béton armé. L'étude des différentes durées d'électrodéposition sur la pureté de l'oxyde de cuivre a révélé que l'augmentation du temps de dépôt électrolytique provoque l'épuisement des espèces réactives à proximité de l'électrode de travail, d'où la formation de co-dépôt d'oxyde de cuivre (II) ou de cuivre métallique avec celle de l'oxyde de cuivre (I).

Elmezayen et al. [93] ont rapporté dans leur étude que des couches minces d'oxyde de cuivre (I) ont pu être électrodéposées à partir d'une solution contenant $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de sodium (NaOAc) ajusté à pH 5-6 avec de l'acide acétique. Le système choisi est composé de trois électrodes de travail conductrices différentes, mais dont la résistance est identique. La première est l'oxyde d'indium dopé à l'étain sur verre (ITO/verre), la deuxième était de l'oxyde d'indium dopé au fluor sur du verre

(FTO/verre), et la dernière était de l'oxyde d'indium dopé à l'étain sur du polyéthylène téréphtalate (ITO/ PET). Ils ont montré que le choix du substrat joue un rôle crucial dans la croissance du matériau d'oxyde de cuivre (I).

El-Shaer et al. [94] ont préparés des dépôts de p-Cu₂O et n-Cu₂O en utilisant différentes conditions pour chaque type avec une épaisseur différente. La mesure du photocourant montre que les couches minces de Cu₂O synthétisées dans des milieux acides et alcalins présentent respectivement un caractère semi-conducteur n-Cu₂O et p-Cu₂O. La morphologie et l'orientation ont été étudiées. Un dépôt mince de p-Cu₂O montre une forme pyramidale avec une orientation (111) et un n-Cu₂O montre une forme dendritique avec des orientations (111) et (200). Les caractéristiques optiques du p-Cu₂O et du n-Cu₂O ont été légèrement affectées.

Yuan-Gee Lee et al. [95] ont étudié l'effet de la température du bain sur les couches minces électrodéposé sur ITO. La température varie de 25°C à 65°C, le pH= 9. La couche obtenue contient une phase majeure, Cu₂O, et une quantité appréciable de CuO. Ils ont conclu que l'augmentation de la température affectait la microstructure qui varie de grains fins, de type amorphe, à des pyramides grossières, bien cristallisées. Aussi l'accroissement de la température d'électrodéposition non seulement provoque le décalage de la bande interdite de 2,19 à 2,68 eV.

Yu et al. [96] ont rapporté que le processus d'électrodéposition de Cu₂O sur des substrats en ITO était contrôlé par diffusion irréversible et que le mécanisme de nucléation de Cu₂O était associé à la constitution de l'électrolyte. La densité de nucléation sous le mécanisme de nucléation instantanée est beaucoup plus élevée que la densité de nucléation sous le mécanisme de nucléation progressive. Pour le même mécanisme de nucléation, la densité de nucléation diminue au fur et à mesure que le potentiel appliqué diminue. Le mécanisme de nucléation du Cu₂O a un impact significatif sur la structure, la morphologie et les propriétés optoélectroniques des couches minces de Cu₂O.

Yang et al. [97] ont rapporté que l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux (Cu₂O) sur FTO à partir d'électrolytes de sulfate de cuivre-lactate à pH élevé (13,5) et leurs performances dans des cellules solaires à oxyde d'étain dopé au fluor /Cu₂O/ oxyde de zinc dopé à l'aluminium. Ils ont constaté que les grains de dépôt se développent avec des orientations cristallines (111) et (100) distribuées assez aléatoirement et ont une morphologie mal définie avec des signes de dissolution chimique qui a lieu pendant le processus de dépôt. Des améliorations significatives des performances des cellules solaires avec des rendements de conversion de

puissance élevés allant jusqu'à 1,55% sont obtenues, ce qui est bien meilleur que ceux (<0,2%) des cellules solaires avec couche de Cu_2O électrodéposée à un pH inférieur. L'amélioration des performances est principalement attribuée à l'amélioration du transport d'électrons dans le film mince de Cu_2O en raison de la fusion partielle des grains.

Références bibliographiques

- [1] S. Anwar, Handbook of research on solar energy systems and Technologies, IGI Global, 2012.
- [2] J.R. Brownson, Solar energy conversion systems, Academic Press, 2013.
- [3] S.A. Kalogirou, Solar energy engineering: processes and systems, Academic Press, 2013.
- [4] T. Ohta, Solar-hydrogen energy systems: an authoritative review of water-splitting systems by solar beam and solar heat: hydrogen production, storage and utilisation, Elsevier, 2013.
- [5] H.K. Gupta, S. Roy, Geothermal energy: an alternative resource for the 21st century, Elsevier, 2006.
- [6] T.B. Reed, A. Das, Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems, Biomass Energy Foundation, 1988.
- [7] N.S. Lewis, G. Crabtree, A.J. Nozik, M.R. Wasielewski, P. Alivisatos, H. Kung, J. Tsao, E. Chandler, W. Walukiewicz, M. Spitler, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005, DOESC (USDOE Office of Science (SC)), 2005.
- [8] K. Han, Electrodeposited cuprous oxide solar cells, Thesis. (2009).
- [9] J. Fatet, Les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843, histoire d'une interaction réussie entre science et photographie, PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [10] M. Quentin, Cellules Photovoltaïques Coeur Panneaux Solaires | Semi-conducteurs | Cellule photovoltaïque, Scribd. (n.d.). <https://fr.scribd.com/doc/301739745/1688-Cellules-Photovoltaïques-Coeur-Panneaux-Solaires> (accessed December 16, 2019).
- [11] S.M. Shahrestani, Electro Deposition of Cuprous Oxide for Thin Films Solar Cell Applications, PhD Thesis, École Polytechnique de Montréal, 2013.
- [12] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications, Superlattices and Microstructures. 49 (2011) 337–364. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.12.011>.
- [13] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook, Materials Science and Engineering: R: Reports. 40 (2003) 1–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00092-X).
- [14] L. Han, A. Fukui, N. Fuke, N. Koide, R. Yamanaka, High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell and Module, in: 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, IEEE, Waikoloa, HI, 2006: pp. 179–182. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279411>.
- [15] D. Cunningham, K. Davies, L. Grammond, E. Mopas, N. O'Connor, M. Rubcich, M. Sadeghi, D. Skinner, T. Trumbly, Large area Apollo (R) module performance and

- reliability, in: Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-2000 (Cat. No. 00CH37036), IEEE, 2000: pp. 13–18.
- [16] V.M. Fthenakis, Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 8 (2004) 303–334.
- [17] H. Takatsuka, Y. Yamauchi, Y. Takeuchi, M. Fukagawa, K. Kawamura, S. Goya, A. Takano, The World's Largest High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cell Module, in: 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, IEEE, 2006: pp. 2028–2033.
- [18] S. Petibon, Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques, PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [19] Y. Boye, Réalisation de cellules solaires intégrées par oxydation localisée d'un substrat de silicium fritté poreux, PhD Thesis, Université d'Orléans, 2016.
- [20] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), (2010).
- [21] S.-C. Tjong, Nanocrystalline materials: their synthesis-structure-property relationships and applications, Newnes, 2013.
- [22] J.B. Allen, R.F. Larry, Electrochemical methods fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2001.
- [23] J. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Müller, On the structure of charged interfaces, in: *Electrochemistry*, Elsevier, 1965: pp. 832–863.
- [24] B.J. O'M, G.A. Razumney, Fundamental aspects of electrocrystallization, Springer US, 1967.
- [25] W.P. Dyke, J.K. Trolan, Field emission: large current densities, space charge, and the vacuum arc, *Physical Review*. 89 (1953) 799.
- [26] T. Watanabe, Nano-plating: microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure, Elsevier, 2004.
- [27] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrocrystallization: nucleation and growth phenomena, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2559–2574.
- [28] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, W. Wiesbeck, The role of low-dimensional systems in electrochemical phase formation and dissolution processes, *Journal of the Electrochemical Society*. 149 (2002) K47.
- [29] L. Nzoghe Mendome, Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, PhD Thesis, Reims, 2007.
- [30] A. Duchatelet, Synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, PhD Thesis, Lille 1, 2012.
- [31] F. Yang, Y. Choi, P. Liu, D. Stacchiola, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, Identification of 5–7 defects in a copper oxide surface, *Journal of the American Chemical Society*. 133 (2011) 11474–11477.
- [32] J.N. Yao, P. Chen, A. Fujishima, Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 406 (1996) 223–226.
- [33] W. Schottky, F. Waibel, The electron conduction of copper oxydule, *Physikalische Zeitschrift*. 34 (1933) 858–64.
- [34] M. O'keeffe, W.J. Moore, Thermodynamics of the formation and migration of defects in cuprous oxide, *The Journal of Chemical Physics*. 36 (1962) 3009–3013.
- [35] R.S. Toth, R. Kilson, D. Trivich, Preparation of Large Area Single-Crystal Cuprous Oxide, *Journal of Applied Physics*. 31 (1960) 1117–1121. <https://doi.org/10.1063/1.1735756>.

- [36] H.L. McKinzie, M. O’Keeffe, High temperature Hall effect in cuprous oxide, *Physics Letters A*. 24 (1967) 137–139. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90728-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90728-1).
- [37] A.P. Young, C.M. Schwartz, Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 30 (1969) 249–252.
- [38] R. Kužel, F.L. Weichman, Surface and bulk conductivities of Cu₂O single crystals, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 271–279.
- [39] A.E. Rakhshani, *Solid-State Electron*, (1986).
- [40] F.L. Weichman, Photoconductivity of cuprous oxide in relation to its other semiconducting properties, *Physical Review*. 117 (1960) 998.
- [41] A.A. Berezin, F.L. Weichman, Photovoltaic effect in cuprous oxide-copper junctions in relation to the optical absorption spectrum of cuprous oxide, *Solid State Communications*. 37 (1981) 157–160.
- [42] A. Roos, B. Karlsson, *Solar Energy Mater.* 7, 467 (1983), CrossRef| CAS| Web of Science® Times Cited. 45 (n.d.).
- [43] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, *Applied Surface Science*. 150 (1999) 143–151.
- [44] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran, M.J. Chockalingam, Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films, *Journal of Crystal Growth*. 216 (2000) 304–310.
- [45] B. Balamurugan, B.R. Mehta, Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *Thin Solid Films*. 396 (2001) 90–96.
- [46] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, X. Mathew, The Poole-Frenkel conduction mechanism in Mo-Cu 2 O-Au thin film structures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 8 (1997) 207–211.
- [47] L. Wang, M. Tao, Fabrication and characterization of pn homojunctions in cuprous oxide by electrochemical deposition, *Electrochemical and Solid State Letters*. 10 (2007) H248.
- [48] A.E. Rakhshani, A.A. Al-Jassar, J. Varghese, Electrodeposition and characterization of cuprous oxide, *Thin Solid Films*. 148 (1987) 191–201.
- [49] B.D. Yuhas, P. Yang, Nanowire-based all-oxide solar cells, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 3756–3761.
- [50] C.M. McShane, Electrochemical fabrication of copper (I) oxide electrodes for photoelectrochemical and photovoltaic applications, PhD Thesis. (2011).
- [51] W. Siripala, L. Perera, K.T.L. De Silva, J. Jayanetti, I.M. Dharmadasa, Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 44 (1996) 251–260.
- [52] C.M. McShane, K.-S. Choi, Photocurrent enhancement of n-type Cu₂O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth, *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 2561–2569.
- [53] 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, PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [54] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1974.
- [55] J. HERION, N. EA, PREPARATION AND ANALYSIS OF CU₂O THIN-FILM SOLAR CELLS, (1979).
- [56] L.C. Olsen, F.W. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells, *Solar Cells*. 7 (1982) 247–279.

- [57] K. Jayathilaka, V. Kapaklis, W. Siripala, J. Jayanetti, Ammonium sulfide surface treatment of electrodeposited p-type cuprous oxide thin films, *Electronic Materials Letters*. 10 (2014) 379–382.
- [58] S. Laidoudi, A.Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, A. Dinia, Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films, *Semiconductor Science and Technology*. 28 (2013) 115005.
- [59] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu₂O, *Electrochimica Acta*. 82 (2012) 402–407.
- [60] R.-M. Liang, Y.-M. Chang, P.-W. Wu, P. Lin, Effect of annealing on the electrodeposited Cu₂O films for photoelectrochemical hydrogen generation, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 7191–7195. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.073>.
- [61] J.-N. Nian, C.-C. Tsai, P.-C. Lin, H. Teng, Elucidating the conductivity-type transition mechanism of p-type Cu₂O films from electrodeposition, *Journal of the Electrochemical Society*. 156 (2009) H567.
- [62] J.-N. Nian, C.-C. Hu, H. Teng, Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2897–2903.
- [63] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, J.-Y. Choi, N.E. Sung, Effects of annealing on the properties and structure of electrodeposited semiconducting Cu–O thin films, *Phys. Stat. Sol. (b)*. 244 (2007) 4629–4642. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743275>.
- [64] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, Y. Awakura, Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu₂O films, *Journal of The Electrochemical Society*. 152 (2005) C179.
- [65] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, Photoelectrochemical behavior of electrodeposited cuo and cu₂ o thin films on conducting substrates, *Journal of the Electrochemical Society*. 151 (2004) C661.
- [66] K. Nakaoka, K. Ogura, Electrochemical preparation of p-type cupric and cuprous oxides on platinum and gold substrates from copper (II) solutions with various amino acids, *Journal of the Electrochemical Society*. 149 (2002) C579.
- [67] X. Mathew, N.R. Mathews, P.J. Sebastian, Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu₂O thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 70 (2001) 277–286.
- [68] P.E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. d Kelly, Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂ O, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 486–489.
- [69] P.E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, Electrodeposition and Photoelectrochemistry of Cu₂O in Aqueous Solutions, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 212 (1999) 187–200.
- [70] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, Electrochemical deposition of copper (I) oxide films, *Chemistry of Materials*. 8 (1996) 2499–2504.
- [71] A.E. Rakhshani, Thermostimulated impurity conduction in characterization of electrodeposited Cu₂O films, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 2290–2295.
- [72] K.V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R.P. Gandhiraman, R. Groarke, P.J. McNally, Low temperature growth technique for nanocrystalline cuprous oxide thin films using microwave plasma oxidation of copper, *Materials Letters*. 71 (2012) 160–163.
- [73] Y. Pan, Z. Wang, T. Peng, K. Wu, H. Wu, C. Liu, Improvement of structural and electrical properties of Cu₂O films with InN epilayers, *Journal of Crystal Growth*. 334 (2011) 46–50.

- [74] C. Ooi, G.K. Goh, Formation of cuprous oxide films via oxygen plasma, *Thin Solid Films*. 518 (2010) e98–e100.
- [75] A. Du Pasquier, Z. Duan, N. Pereira, Y. Lu, Cuprous Oxide Solution Preparation and Application to Cu₂O-ZnO Solar Cells, *ECS Transactions*. 28 (2010) 179.
- [76] N. Gupta, R. Singh, F. Wu, J. Narayan, C. McMillen, G.F. Alapatt, K.F. Poole, S.-J. Hwu, D. Sulejmanovic, M. Young, Deposition and characterization of nanostructured Cu₂O thin-film for potential photovoltaic applications, *Journal of Materials Research*. 28 (2013) 1740.
- [77] D. Arana-Chavez, E. Toumayan, F. Lora, C. McCaslin, R.A. Adomaitis, Modeling the transport and reaction mechanisms of copper oxide CVD, *Chemical Vapor Deposition*. 16 (2010) 336–345.
- [78] Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, P. Boulet, D. Horwat, F. Mücklich, J.-F. Pierson, Controlling the preferred orientation in sputter-deposited Cu₂O thin films: Influence of the initial growth stage and homoepitaxial growth mechanism, *Acta Materialia*. 76 (2014) 207–212.
- [79] M. Hari Prasad Reddy, J.F. Pierson, S. Uthanna, Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu₂O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: Oxygen partial pressure effect, *Physica Status Solidi (a)*. 209 (2012) 1279–1286.
- [80] F.M. Li, R. Waddingham, W.I. Milne, A.J. Flewitt, S. Speakman, J. Dutson, S. Wakeham, M. Thwaites, Low temperature (< 100 C) deposited P-type cuprous oxide thin films: Importance of controlled oxygen and deposition energy, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 1278–1284.
- [81] X. Zou, G. Fang, J. Wan, X. He, H. Wang, N. Liu, H. Long, X. Zhao, Improved Subthreshold Swing and Gate-Bias Stressing Stability of p-Type Cu₂O Thin-Film Transistors Using a HfO₂ High-k Gate Dielectric Grown on a SiO₂/Si Substrate by Pulsed Laser Ablation, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 58 (2011) 2003–2007.
- [82] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Effects of post-annealing on (110) Cu₂O epitaxial films and origin of low mobility in Cu₂O thin-film transistor, *Physica Status Solidi (a)*. 206 (2009) 2192–2197.
- [83] P.B. Ahirrao, B.R. Sankapal, R.S. Patil, Nanocrystalline p-type-cuprous oxide thin films by room temperature chemical bath deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 5551–5554.
- [84] S.V. Ganzha, S.N. Maksimova, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedenskii, Formation of oxides on copper in alkaline solution and their photoelectrochemical properties, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 47 (2011) 191–202.
- [85] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*. 18 (1988) 259–341.
- [86] W. Siripala, J.R.P. Jayakody, Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell, *Solar Energy Materials*. 14 (1986) 23–27.
- [87] A.E. Rakhshani, J. Varghese, Surface texture in electrodeposited films of cuprous oxide, *Journal of Materials Science*. 23 (1988) 3847–3853.
- [88] Y. Zhou, J.A. Switzer, Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films, *Scripta Materialia*. 38 (1998) 1731–1738.
- [89] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films, *Thin Solid Films*. 500 (2006) 241–246.
- [90] K. Jayathilekea, W. Siripala, S. Jayanetti, Electrodeposition of p-type, n-type and pn Homojunction Cuprous Oxide Thin Films, (2008).

-
- [91] I.S. Brandt, C.A. Martins, V.C. Zoldan, A.D. Viegas, J.H.D. da Silva, A.A. Pasa, Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films, *Thin Solid Films*. 562 (2014) 144–151.
- [92] Z.K. Modaresi, F. Bakhtiari, E. Darezereshki, S.A. Ataei, Electrodeposition of Cu₂O particles on reinforced concrete substrate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 24 (2015) 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.021>.
- [93] A.S. ELmezayyen, S. Guan, F.M. Reicha, I.M. El-Sherbiny, C. Xu, Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited Cu₂O, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 48 (2015) 175502.
- [94] A. El-Shaer, M.T.Y. Tadros, M.A. Khalifa, Fabrication of homojunction cuprous oxide solar cell by electrodeposition method, *Nat. Sci*. 13 (2015) 14–22.
- [95] L. Yuan-Gee, J.-R. Wang, M.-J. Chuang, D.-W. Chen, K.-H. Hou, The Effect of Electrolyte Temperature on the Electrodeposition of Cuprous Oxide Films, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2017) 507–516. <https://doi.org/10.20964/2017.01.19>.
- [96] X. Yu, X. Tang, J. Li, J. Zhang, S. Kou, J. Zhao, B. Yao, Nucleation Mechanism and Optoelectronic Properties of Cu₂O onto ITO Electrode in the Electrochemical Deposition Process, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D999–D1005. <https://doi.org/10.1149/2.1081714jes>.
- [97] Y. Yang, M. Pritzker, Y. Li, Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance, *Thin Solid Films*. 676 (2019) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.014>.

Chapitre II

Techniques et Conditions Expérimentales

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les techniques électrochimiques pour la synthèse des films d'oxyde de cuivre (I), ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts. Nous rapporterons aussi les différentes techniques que nous avons utilisées pour étudier et caractériser les couches minces déposées telles que la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayon X (DRX).

II.1. Dispositif expérimental

II.1.1. Montage et appareillage électrochimique

L'ensemble de nos expériences sont effectuées à l'aide d'une chaîne électrochimique composée d'un Potentiostat-Galvanostat Voltalab PGZ301 commandé par un logiciel VoltaMaster 4, permettant de contrôler les données en fonction du type de la technique choisie (**Figure II.1**). Le dispositif offre la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E) où la tension mesurée est automatiquement débarrassée du terme de la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

❖ Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule d'électrolyse classique avec un couvercle en verre à 4 orifices permettant le passage des électrodes, cette cellule est en verre PYREX de 75 ml à double parois pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

❖ Electrodes

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

- **Electrode de travail** : les expériences ont été réalisées avec une électrode en lamelles de platine de 1 cm^2 de surface, les dépôts ont été effectués sur substrat ITO

- **Electrode auxiliaire** : Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine. En effet, les lignes de champs électriques, dans ce cas, sont très concentrées au voisinage de l'électrode de travail et la résistance de l'électrolyte R_e se trouve ainsi localisée au voisinage immédiat de celle-ci ; à ce moment R_e reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule. En pratique, ceci se vérifie bien dans les électrolytes conducteurs, mais le positionnement de l'électrode de référence devient plus délicat dans les électrolytes plus résistifs. En plus de la localisation de la résistance R_e , une grande surface de la contre électrode présente l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minimale[1,2].
- **Electrode de référence** : C'est une demi-cellule correspondant à un système électrochimique réversible et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle elle est plongée. Elle inclue une jonction ionique qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser dans laquelle elle est plongée. Il existe plusieurs types d'électrode de référence : électrode normale à hydrogène (ENH), électrode de référence au calomel saturé (ECS), électrode de chlorure d'argent (Ag/AgCl). Pour notre travail, l'électrode qui a été utilisée pendant l'élaboration de notre dépôt est une électrode de référence argent-chlorure d'argent qui est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent, plongé dans une solution de chlorure. Le potentiel de cette électrode dépend de la concentration (activité) des ions chlorure : en présence de chlorure de potassium saturé il est de +195 mV par rapport à l'ENH, à 25°C.

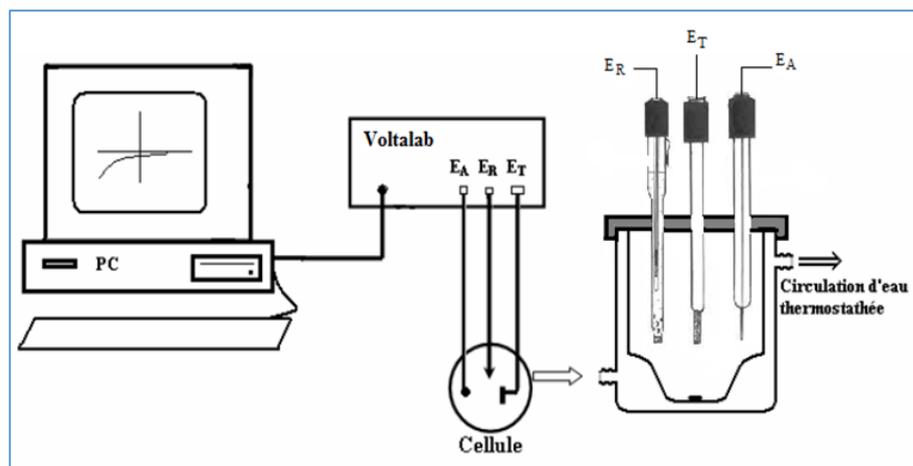


Figure II.1. Représentation schématique d'un système électrochimique comportant trois électrodes distinctes (électrode de travail, de référence et auxiliaire).

II.1.2. Description du milieu d'étude

Deux solutions électrolytiques différentes ont été utilisées pour les dépôts électrochimiques de Cu_2O . La composition est mentionnée dans le tableau II.1.

- ❖ Pour les dépôts de Cu_2O type p, la solution d'électrolyte est une solution aqueuse contenant : 3 M d'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) et 0.3 M de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- ❖ Pour l'étude de Cu_2O type n, la solution contenant : 0.1 M d'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) et 0.01 M d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Le pH est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de potassium (KOH) et l'acide chlorhydrique (HCl).

Pour étudier les propriétés electrocatalytiques des électrodes préparées, nous avons utilisé des solutions de 3.5% NaCl.

Tableau II.1 : Composition des bains d'électrodépôts.

	Cu_2O type p	Cu_2O type n
Composition du Bain	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (3 M) $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ (0.1 M) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.01 M)
Conditions expérimentales	Température = 65 °C pH = 10.5 Temps de dépôt = 10 min	Température = 60 °C pH = 5.2, 5.8 et 6.5 Temps de dépôt = 30 min

II.1.3. Préparation de surface des substrats

Les substrats utilisés pour les dépôts sont selon le cas, des substrats en verre recouvertes d'ITO ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) de $12 \Omega/\text{cm}^2$ de résistivité et permettant une transmittance de 75-85 % dans le domaine du visible (Solems, France). La qualité du dépôt dépend de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, il faut vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil nu, ni rayures ni salissures. Ces conditions sont indispensables pour l'uniformité et la bonne adhérence du dépôt au substrat.

La préparation des substrats a été faite suivant ces étapes :

- a) **Dégraissage chimique** : Solution à base de l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) pendant 5 minutes puis rinçage à l'eau bi-distillée.
- b) **Décapage chimique** : Solution à base d'acide nitrique HNO_3 en présence d'un même volume de l'eau distillée pendant quelques secondes.
- c) **Rinçage** : eau bi-distillée suivi d'un séchage.

II.2. Techniques électrochimiques

II.2.1. Voltampérométrie cyclique

a) Principe

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Figure II-4), on déduit les paramètres i_{pc} et i_{pa} correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} . Le rapport $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right) \quad (\text{II} - 2)$$

Avec R, constante des gaz parfaits, F le Faraday (96485 c), T la température absolue et E^0 le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red \rightarrow Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent E'^0 est égal à $(E_{pa} + E_{pc})/2$. La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs, i_{pc} décroît et i_{pa} croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25 °C, nous avons :

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$. De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir $i_{pa}/i_{pc} = 1$.

Dans le cas d'un système irréversible, ΔE_p est supérieure à $0,059/n$ et le rapport i_{pa}/i_{pc} est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de ΔE_p tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur $(E_{pa} + E_{pc})/2$ permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié[3], permettant de montrer l'influence des différents substituants et la nature des atomes sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

Le courant i dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, i_f , et le courant capacitif, i_c [4]. Le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$i = i_c + i_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt \quad (\text{II} - 3)$$

Avec i le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitive et faradique et t le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant $j = i/A$.

Dans ce travail, toutes les mesures sont normalisées par rapport à l'aire géométrique de l'électrode et la densité de courant est exprimée en mA/cm^2 .

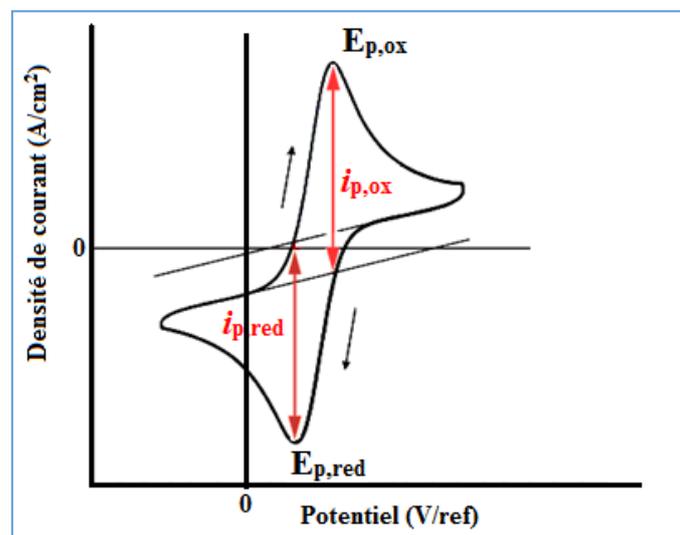


Figure II.2. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

b) Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltamétrie [2]

Les caractéristiques de la courbe (I, E) résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électroactives en présence.

L'évolution des pics cathodiques et anodiques pouvant apparaître sur l'allure du voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme :

- ❖ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- ❖ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- ❖ Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- ❖ Si $E_p = f(\log v)$ est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha$ n (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- ❖ Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ une droite ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

II.2.2. Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et tracer le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [4]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II} - 4)$$

Où i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday. D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (figure II-3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

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

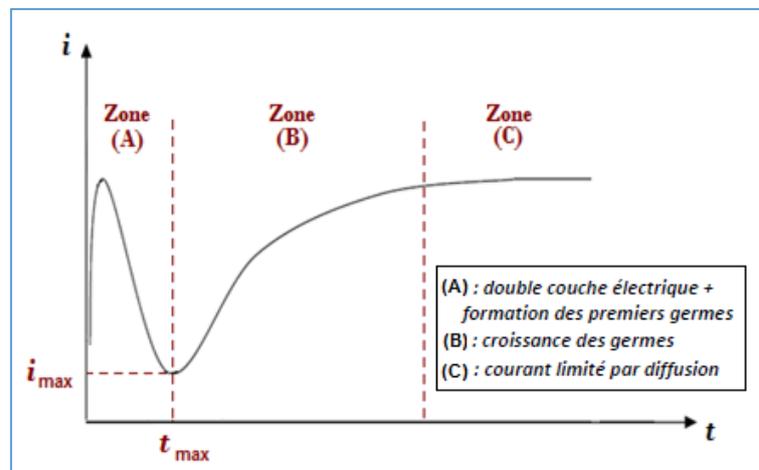


Figure II.3. Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps.

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [5]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. En général, Cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.4).



Figure II.4. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ .

En termes d'impédance, à l'instant t , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (II - 5)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| e^{j\omega t} \quad (II - 6)$$

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (II - 7)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I|e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (II - 8)$$

$$\text{Avec : } j = \sqrt{-1}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure II.5).

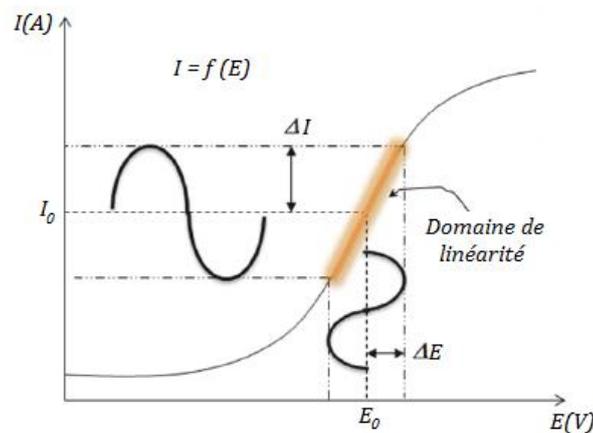


Figure II.5. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (II - 9)$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (II - 10)$$

$$\text{Ou : } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (II - 11)$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (II - 12)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_j / Z_r) \quad (II - 13)$$

$$Z_r = |Z|\cos \varphi \quad (II - 14)$$

$$Z_j = |Z|\sin \varphi \quad (II - 15)$$

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de *Randles* [6]. Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance de l'électrolyte due à la chute ohmique R_e , un condensateur représentant la capacité de double couche C_{dc} , une résistance de transfert de charge R_{tc} , et l'impédance de Warburg Z_w qui représente les phénomènes de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la figure II.6.

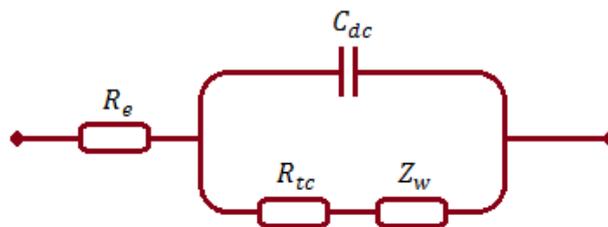


Figure II.6. Circuit équivalent de Randles.

L'impédance totale Z de ce circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dc} Z_F} = R_e + \frac{1 - j\omega C_{dc} Z_F}{1 + (\omega C_{dc} Z_F)^2} \quad (II - 16)$$

$$\text{Avec : } Z_F = R_{tc} + \sigma(1 - j)\omega^{-0.5} \quad (II - 17)$$

σ : Coefficient de Warburg.

Aux hautes fréquences, l'impédance de Warburg Z_w est négligeable, alors Z_F tend vers R_{tc} . L'expression de l'impédance équivalente est donnée par :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (II - 18)$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \quad (II - 19)$$

Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante par ce que le système est commandé par des processus de diffusion, l'impédance équivalente est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5} \quad (II - 20)$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad (II - 21)$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(\omega)$ sont couramment utilisées :

A) Diagramme de Nyquist : Représentation graphique dans un plan complexe de la partie imaginaire $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ de la fonction de transfert.

Pour les hautes fréquences on a l'équation :

$$\left[Z_{Re}(\omega) - \left(R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + Z_{Im}(\omega)^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (II - 22)$$

C'est une équation d'un arc avec un rayon de $(R_{tc}/2)$. (Figure II.7)

Pour les basses fréquences on a l'expression suivante :

$$Z_{Im}(\omega) = -Z_{Re}(\omega) + R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad (II - 23)$$

C'est une équation d'une droite de pente -1 (incliné de 45° par rapport à l'axe des abscisses, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est à $R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$. (Figure II.7).

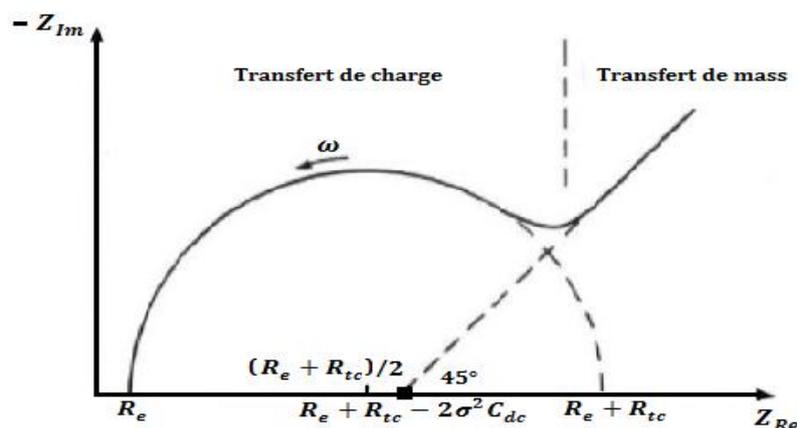


Figure II.7. Diagramme de Nyquist pour un système faradique.

B) Diagramme de Bode : Représentation graphique du logarithme du module de la fonction de transfert $\log |Z(\omega)|$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$ (Figure II.8).

Pour les hautes fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (II - 24)$$

$$= \left[\left(R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II - 25)$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad (II - 26)$$

$$= \arctg \frac{-\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}}{R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}} \quad (II - 27)$$

$$= \operatorname{arctg} \frac{-\omega C_{dc} R_{tc}^2}{R_e [1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2] + R_{tc}} \quad (II - 28)$$

Pour les basses fréquences :

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (II - 29)$$

$$= [(R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5})^2 + (\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (II - 30)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad (II - 31)$$

$$= \operatorname{arctg} \frac{\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc}}{R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5}} \quad (II - 32)$$

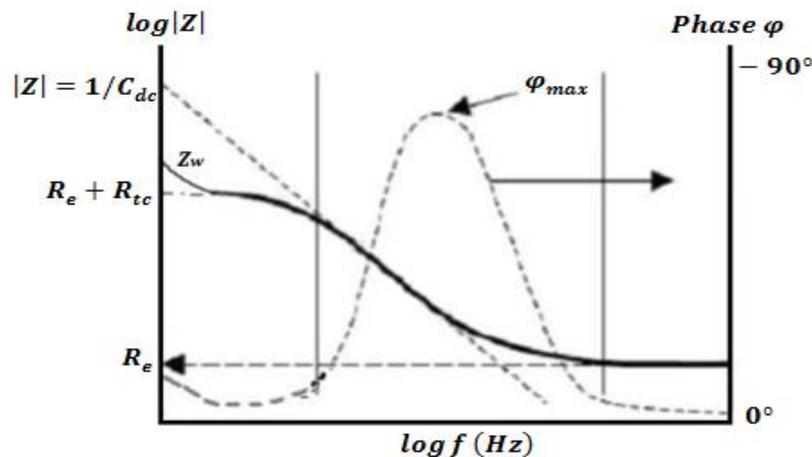


Figure II.8. Diagramme de Bode pour un système faradique.

II.2.4. Caractérisation capacité-tension (C-E) « Mott schottky » [7]

La caractérisation capacité-tension (C-E) est effectuée dans une cellule à trois électrodes, dont l'électrode de travail est en oxyde cuivreux, la contre-électrode est une feuille de platine et l'électrode de référence est Ag / AgCl / KCl saturé. Toutes les mesures sont contrôlées et enregistrées par un appareil Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui

enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 PGZ 301. La méthode C-E consiste à mesurer la capacité en fonction de la tension appliquée dans des conditions d'épuisement. Deux capacités doivent être prises en compte: la capacité de la région de charge d'espace et la capacité de la double couche, qui sont en série. Puisque la capacité de charge d'espace est beaucoup plus petite que la capacité de la double couche, la contribution de la capacité de la double couche est négligeable. Les données de capacité-tension sont généralement analysées selon les équations de Mott-Schottky [8], montré comme suit:

$$\text{n-type : } \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_D} \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (II - 33)$$

$$\text{p-type: } \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_A} \left(E - E_{bp} + \frac{KT}{e} \right) \quad (II - 34)$$

Où C_{sc} représente la capacité de la région de charge d'espace, ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur, ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre, A est l'aire de l'électrode de travail, N_D et N_A sont la concentration de dopage, E est la tension appliquée, E_{bp} est le potentiel de la bande plate, K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J / K), T est la température absolue (298 K) et e est la charge électronique ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

Le graphe de Mott-Schottky ($1 / C^2$ vs. E) (figure II.9) peut offrir des informations relatives aux propriétés électriques, telles que le type de conduction, le potentiel de la bande plate et la concentration de dopage du semi-conducteur. La pente positive fait référence à un semi-conducteur de type n, tandis que la pente négative correspond à un semi-conducteur de type p.

De la pente (S) également, la concentration de dopage peut être calculée selon l'équation (II-35):

$$N = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 S} \quad (II - 35)$$

A partir de l'interception (E_0), le potentiel de la bande plate peut être calculé à l'aide de l'équation (II-36), où «-» fait référence au type n et «+» au type p.

$$E_{bp} = E_0 \mp \frac{KT}{e} \quad (II - 36)$$

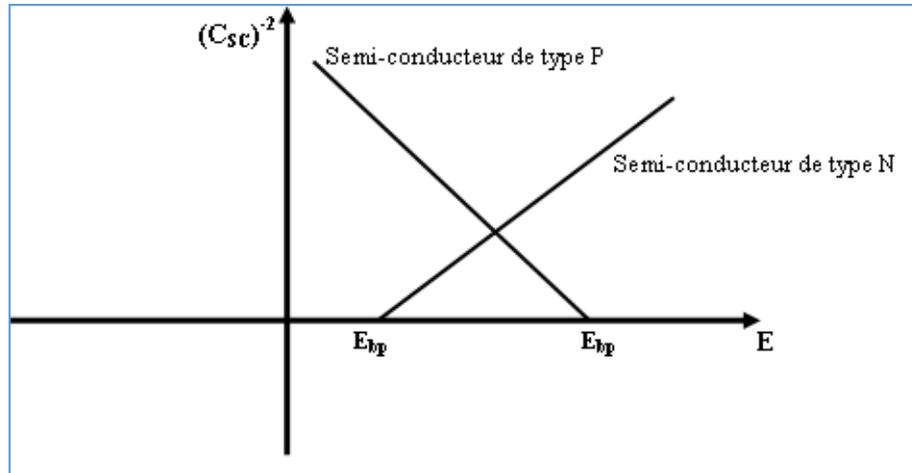


Figure II.9. Tracé de $1/C_{sc}^2$ vs. E pour un matériau semi-conducteur.

II.3. Techniques de Caractérisation

II.3.1. Caractérisation optique

1) Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux. Nous avons tracé des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible dont la gamme spectrale (200-800nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de bande de valence et l'indice de réfraction. La transmission optique des couches minces a été mesurée par un spectromètre UV-visible (Shimadzu 1800) dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 nm et 1100 nm. Il est constitué d'une source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée (figure II.10).

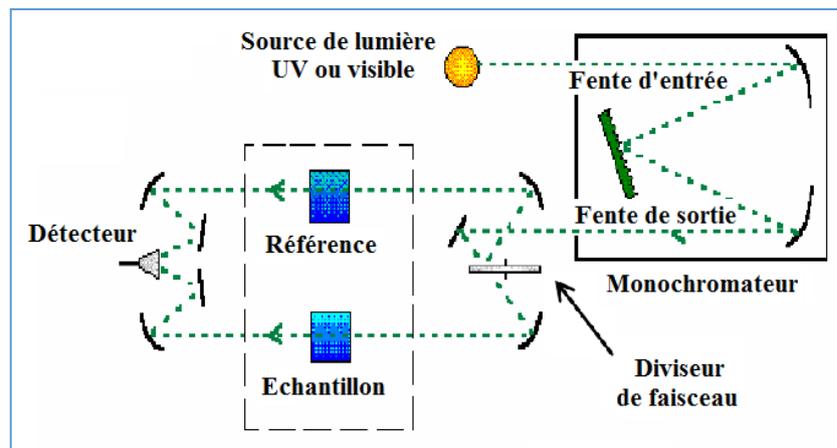


Figure II.10. Présentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

2) Gap optique

D'après la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption α (exprimé en cm^{-1}) est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (\text{II} - 37)$$

où R est le coefficient de réflexion (%), T la coefficient de transmission (%), et e l'épaisseur de la couche.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation (II-38) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α dans le cas d'une transition directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II} - 38)$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et A est une constante. En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous en déduisons la valeur du gap direct, E_g .

II.3.1. Microscope à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Elle permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à

l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface (figure II.X).

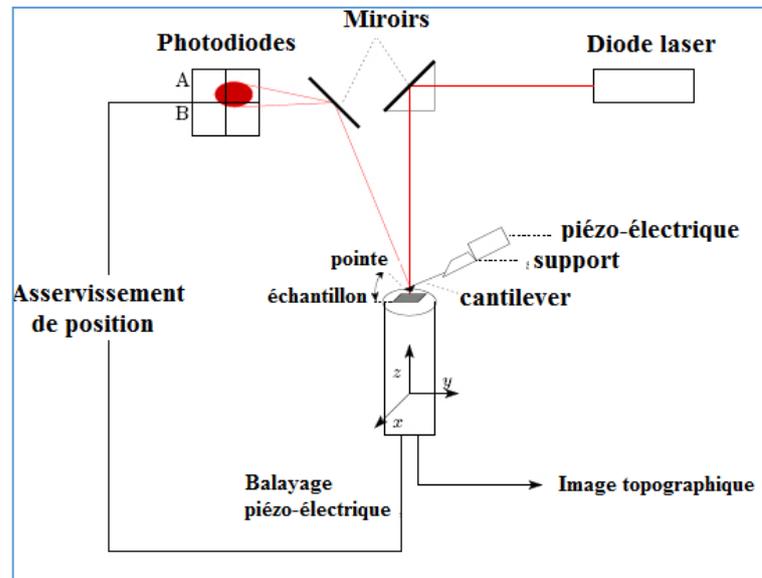


Figure. II.11. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

La microscopie à force atomique se décline sous deux modes principaux qui sont :

- ❖ **Le mode contact** consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- ❖ **Le mode Tapping**, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

II.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces [9]. Cette technique est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Elle permet d'observer la morphologie des films préparés en explorant leur surface avec un faisceau d'électrons accélérés. Cette technique est utilisée dans une large gamme de domaines scientifiques: chimie, science des matériaux, géologie, biologie ou encore physique, parce que la surface des solides est fortement liée à leurs propriétés. Dès que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau. (Figure II.12).

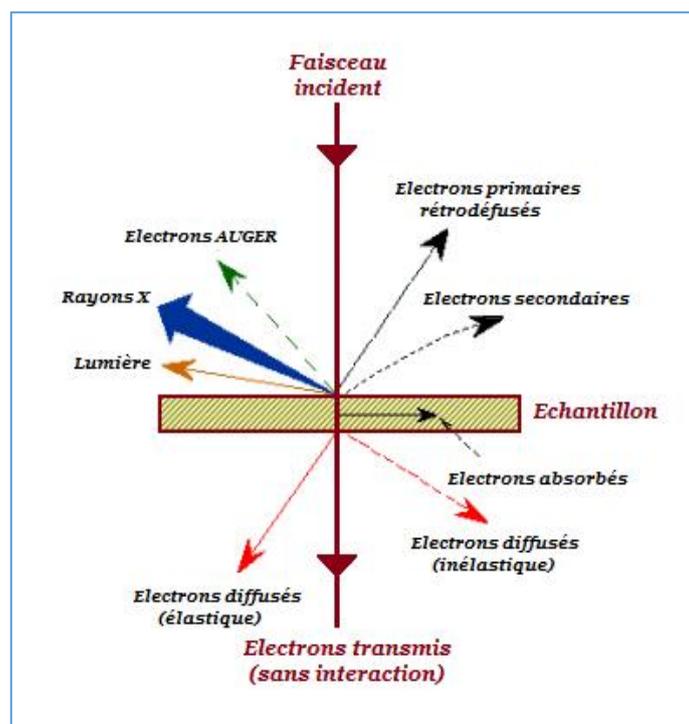


Figure II.12. Ensembles des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

Les principaux types d'électrons produits après l'impact sont les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis et les rayons X. La différence entre ces types d'électrons est liée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les électrons secondaires. Ces derniers sont

produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Le nombre d'électrons secondaires représente en général la moitié des électrons rétrodiffusés. Ces électrons secondaires sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau. Cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV. Les électrons secondaires sont produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident [10].

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : un canon d'électrons (faisceau), une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs permettant l'obtention d'un fin faisceau, un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal permet d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la Figure (II.13).

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un canon d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Ces analyses sont réalisées par un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Jeol : JSM-7001F de l'université Ferhat Abbas II (bloc de recherche scientifique).

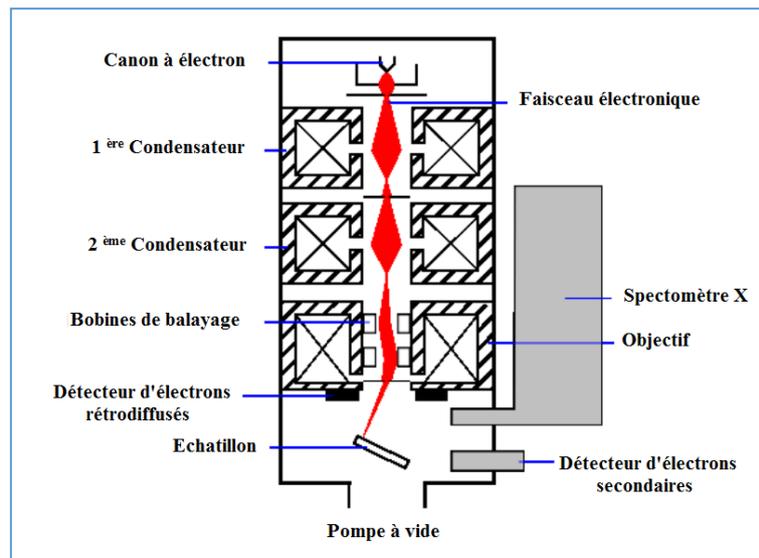


Figure II.13. Schéma de principe d'un MEB

II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils, elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [11].

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II-14). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [12,13]:

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents. Et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II} - 39)$$

Où :

- n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.
- λ : Longueur d'onde du faisceau incident.
- d_{hkl} : Distance inter-réticulaire.
- θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type : "BRUKERS D8" (Université de Sétif). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu $K\alpha$, ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

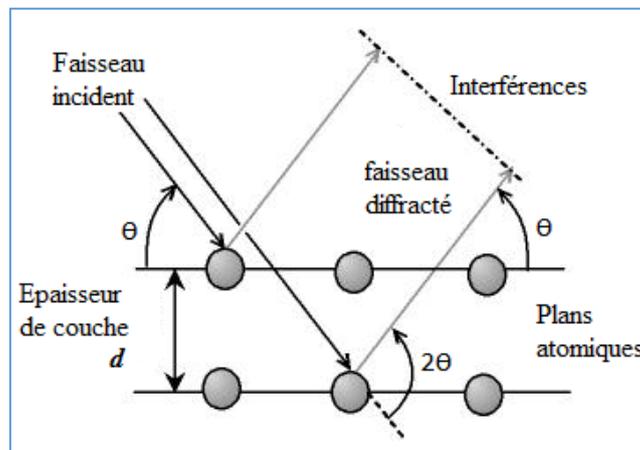


Figure II.14. Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Références

- [1] B. Saidani, Comportement cinétique de l'électrode de zinc en milieu alcalin: mécanisme de l'électrocristallisation et de dissolution anodique en présence d'une couche inhibitrice interfaciale, PhD Thesis, Paris 7, 1989.
- [2] M. Benaïcha, Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico-chimique et électrique, PhD Thesis, 2010.
- [3] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Masson, 1983.
- [4] A.M. Massari, R.W. Gurney, C.P. Schwartz, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Walljet electrochemistry: Quantifying molecular transport through metallopolymeric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films, *Langmuir*. 20 (2004) 4422–4429.
- [5] C. Gabrielli, H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-techniques dynamiques, (2010).
- [6] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discussions of the Faraday Society*. 1 (1947) 11–19.
- [7] L. Wang, preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films, PhD Thesis, The University of Texas at Arlington, 2006.
- [8] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edition Wiley Inter-science John Wiley and Sons, New York. (1981).
- [9] P.J. Goodhew, J. Humphreys, *Electron microscopy and analysis*, 3rd Edition, Taylor & Francis Pub, New York, 2000.
- [10] A.M. Anghel, Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique, (2009).
- [11] M. Allam, Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique, PhD Thesis, Université de M'sila, 2018.
- [12] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, PhD Thesis, Lyon, INSA, 1999.
- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 31 (1998) L71.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation du dépôt p-Cu₂O

Introduction

Ce chapitre est organisé en deux sections. La première est consacrée à l'étude de la synthèse des dépôts de Cu_2O à travers différentes techniques électrochimiques en ciblant particulièrement l'influence de certains facteurs-clés tels que la température et la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du système étudié. Nous avons en outre, examiné l'influence du potentiel appliqué sur les propriétés structurales du dépôt de Cu_2O .

Pour ce faire, nous avons effectué notre étude successivement par les techniques suivantes:

- ✓ Voltamétrie cyclique (VC)
- ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)
- ✓ Chronoampérométrie (CA)

La deuxième partie est consacrée à l'étude structurale, morphologique et optique des dépôts de Cu_2O obtenus dans les conditions optimales. Parmi les méthodes de caractérisations structurales que nous avons utilisées pour notre matériau l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sous forme polycristalline :

- ✓ dans un premier temps, on a procédé à la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et la détermination pour l'occasion des paramètres cristallographiques ainsi que la taille des cristallites du dépôt.
- ✓ La microscopie électronique à balayage à titre complémentaire pour explorer la morphologie de surface des dépôts en fonction des conditions de synthèse.

III- Synthèse de Cu_2O type p

III-1- Etude Electrochimique

III-1-1- Etude par Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier le processus électrochimique et sélectionner les potentiels appropriés pour les dépôts. Le bain électrolytique a été préparé en mélangeant de l'acide lactique (3M) et du CuSO_4 (0,3 M) à $\text{pH} = 10,5$, les ions cuivre (II) forment avec l'acide lactique un complexe stable de lactate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [1] qui empêchent la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans des conditions alcalines. La Figure III.1 représente le voltamogramme cyclique lors de l'électrodéposition d'oxyde de cuivre en utilisant un montage à trois électrodes constitué :

- ❖ D'une électrode de travail est une plaque de platine ayant une surface de 1 cm^2 .

- ❖ La contre électrode en platine de plus grande surface.
- ❖ L'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl).

Les courbes potentiel-courant ont été enregistrées dans une plage de potentiel allant de -1,3 V à +1,3 et une vitesse de balayage égale à 10 mVs^{-1} . Deux fenêtres cathodiques sont observées, la première fenêtre principale située dans l'intervalle de potentiel de -0,65 à -0,85 V (vs Ag / AgCl), pourrait être attribuée à la réduction des espèces de lactate de cuivre (CuLac_2) en Cu_2O . Certains groupes de recherche ont suggéré que cette réaction se produise via la formation et la déshydratation de l'intermédiaire CuOH dans des solutions alcalines [2,3]:



Mais, dans la solution de lactate hautement concentrée utilisée ici (3 M), l'intermédiaire de $\text{Cu}(\text{OH})$ est peu susceptible de se former et la formation de Cu_2O aurait lieu à la place dans un processus en deux étapes à travers les réactions suivantes, impliquant l'adsorption de CuLac sur le substrat propre comme indiqué dans un travail précédent [4]:



Lors du balayage inverse, il y a trois pics anodiques intenses dû à la dissolution du cuivre déjà formé précédemment aux potentiels $E_{pa1} = 0,181 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, $i_{pa1} = 2,532 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $E_{pa2} = 0,534 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, $i_{pa2} = 23,148 \text{ mA} / \text{cm}^2$ et $E_{pa3} = 1,113 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, $i_{pa3} = 14,17 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

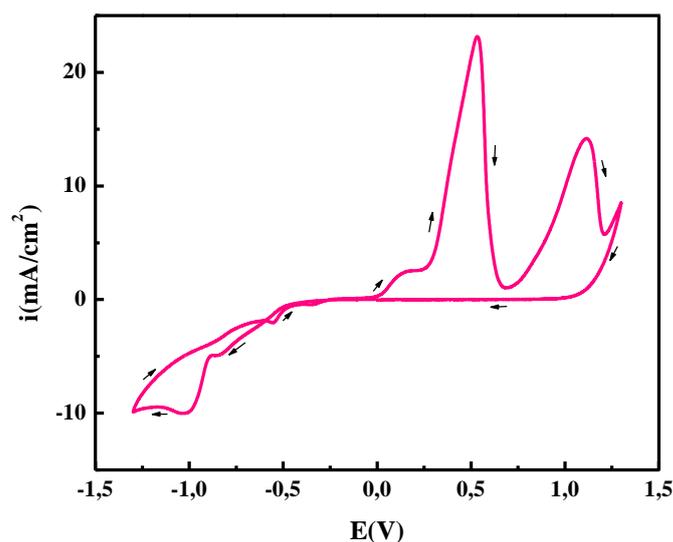


Figure III.1. Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3.0M d'acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , pH= 10.5, température $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

III-1-2- Effet de la température

Dans le domaine de l'électrodéposition des métaux et des alliages métalliques, la température d'électrolyse joue un rôle important sur les propriétés des dépôts. A cet effet, nous avons étudié l'influence de ce facteur sur le voltammogramme tracés sur électrode platine en milieu contenant les ions cuivriques et de l'acide lactique. La figure III.2 montre les courbes voltamétriques obtenues à des températures 25, 45, 55 et 65 ° C respectivement. Le courant cathodique augmente et les pics cathodiques sont décalés vers le côté de potentiel positif lorsque la température augmente. Par conséquent, le courant d'électrodéposition augmente avec la température. Cela est principalement dû à l'amélioration de la vitesse d'électrodéposition et de la conductivité du bain avec l'augmentation de la température [5–8].

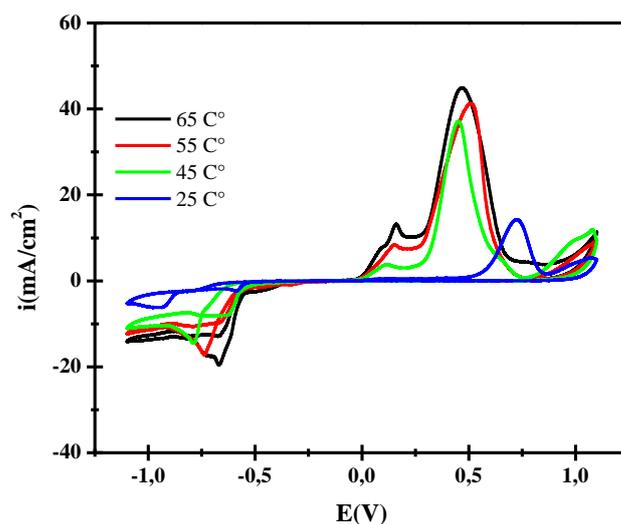


Figure III.2. Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Pt pour 0.3 M en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 M d'acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , $\text{pH} = 10.5$, température $T = 25, 45, 55$ et 65°C .

III-1-3- Effet de la borne cathodique

Afin d'explorer l'influence du potentiel appliqué sur le dépôt de nanostructures Cu_2O , l'analyse de l'effet de la limite cathodique sur le comportement anodique des dépôts est essentielle.

La figure III.3 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différentes limites cathodiques. Deux pics anodiques sont observés quelle que soit la limite cathodique. Ces deux pics anodiques s'expliquent par la dissolution des différentes phases qui correspondent au Cu_2O et au Cu métalliques préalablement formés lors du balayage cathodique [9]. Il est important de noter que l'augmentation de la limite cathodique augmente la densité des courants de cathode et d'anode. Compte tenu de l'air du pic anodique, on constate que plus le potentiel appliqué est négatif, plus la quantité de Cu_2O déposée est importante [10].

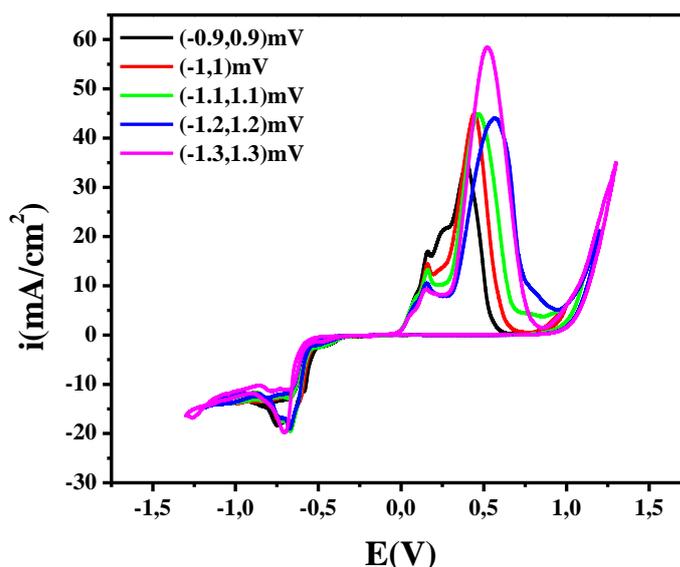


Figure III.3. Influence des limites en potentiel sur les voltampérogrammes cycliques : solution de 0.3 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3 M acide lactique, vitesse de balayage 10 mVs^{-1} , $\text{pH} = 10.5$.

III-1-4- Effet de la vitesse de balayage

La figure III.4 présente les Voltampérogramme cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de Cu_2O . Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réduction sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenté la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs [11].

Afin de comprendre la cinétique de la réaction dans la figure III.4. Il a été déterminé que le tracé de courant du pic cathodique (i_{pc}) en fonction la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage (figure III.5) le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions Cu^{2+} est importante aussi.

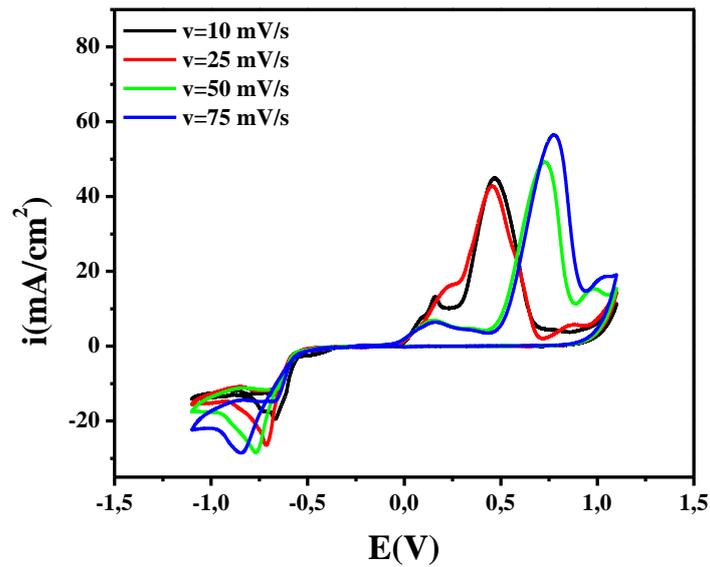


Figure III.4. Voltampérogramme obtenues à différentes vitesses de balayage pour Cu_2O sur un substrat de Pt à $\text{pH}=10.5$.

Tableau III.1 : Différents valeurs de ν , i_{pc} , E_{pc} , $\nu^{1/2}$ et $\log(\nu)$:

ν (V/s)	0,01	0,025	0,05	0,075
i_{pc} (A / cm^2)* 10^3	19,47	26,41	28,52	28,586
E_{pc} (V)	0,66	0,71	0,77	0,84
$\nu^{1/2}$ ($\text{V}^{1/2}/\text{s}^{1/2}$)	0,1	0,158	0,223	0,273
$\log(\nu)$	-2	-1,602	-1,301	-1,124

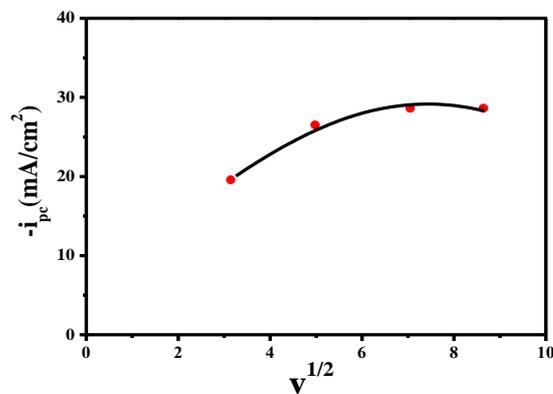


Figure III.5. Variation (i_{pc}) en fonction de ($\nu^{1/2}$) pour l'électrodéposition de Cu_2O sur un substrat de Pt à $\text{pH}=10,5$.

III-2- Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes. La figure III.6 représente la mesure d'impédance de Nyquist et de Bode à différents potentiels sur une électrode de Pt, où la gamme de fréquence est comprise entre 10 mHz et 100 kHz avec une amplitude de 10 mV. Les diagrammes d'impédance tracés montrent la prédominance de deux processus. Aux hautes fréquences, On observe une demi-boucle capacitive qui peut être attribué à la résistance transfert de charge et à la capacité de double couche. Ce demi-cercle est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel.

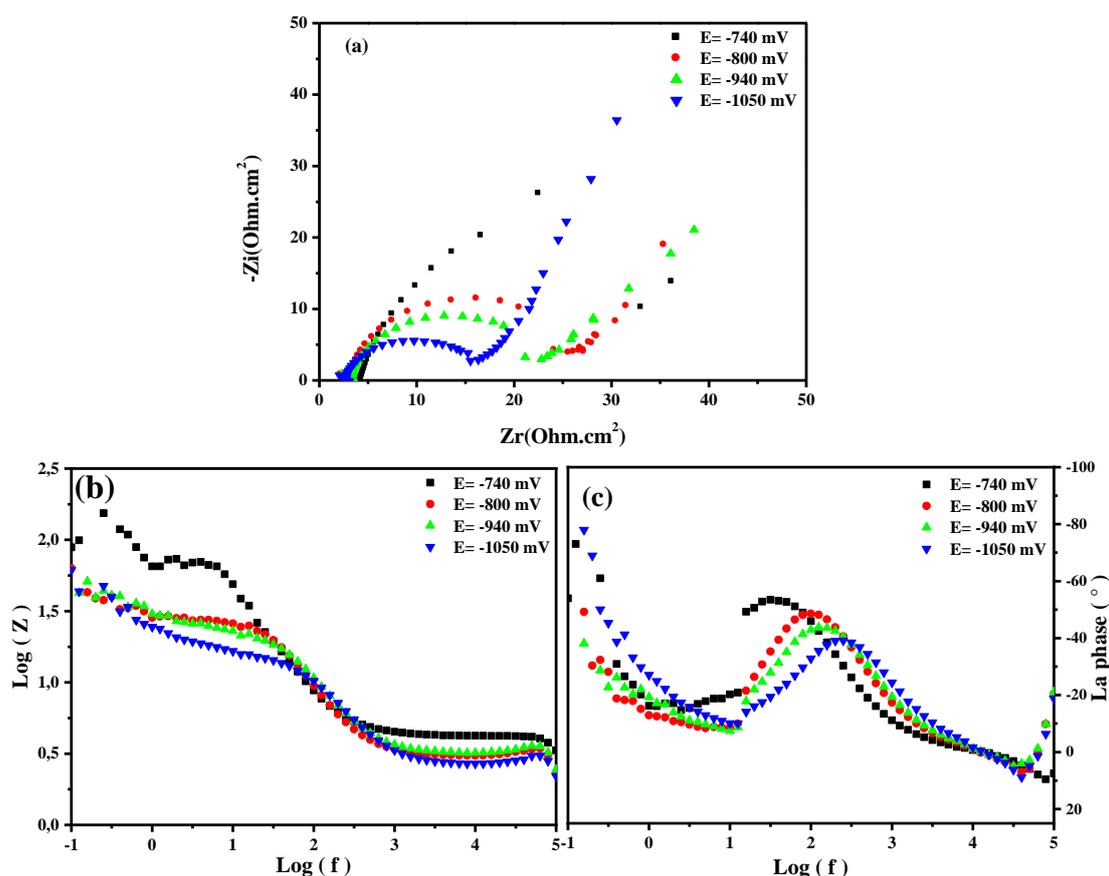


Figure III.6 Diagrammes d'impédance électrochimique tracés sur une électrode de Pt dans le bain 0.3 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 3 M acide lactique, pH= 10.5 et température $T=65^\circ C$: (a) Nyquist et ((b) et (c)) Bode.

Les Valeurs des résistances de transfert de charge R_{tc} et des capacités de la double couche C_{dc} relevées à partir des diagrammes d'impédances sont rassemblées dans le tableau

III.2. D'après ces résultats, on note la diminution du demi-cercle de Nyquist au fur et à mesure que le potentiel appliqué devient plus cathodique, indiquant une conductivité accrue du matériau formé. La présence du cuivre métallique serait à l'origine de ce comportement.

Tableau III.2 : Différents valeurs de R_{tc} et C_{dc} .

E (mV)	R_{tc} (Ohm.cm ²)	C_{dc} (μF.cm ⁻²)
-740	80,7	124,6
-800	24,69	200,1
-940	20,43	152,6
-1050	14,17	141,4

III-3- Etude par Chronoampérométrie

L'étude de la nucléation et la croissance électrochimique et la détermination de certains paramètres cinétiques de dépôt peut se faire par l'analyse des courbes de densité de courant $i(t)$ ($i = f(t)$). La technique chronoampérométrique reste de loin un excellent choix pour l'étude du mécanisme d'électrocrystallisation (nucléation et croissance) des dépôts, par l'utilisation des modèles théoriques appropriés. Cette technique offre des informations sur le processus de nucléation-croissance qui n'est pas habituellement disponible avec d'autres techniques. Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux types de nucléation :

- Nucléation instantanée : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.
- Nucléation progressive : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

Afin de distinguer entre ces deux processus de nucléation (instantanée et progressive) pour la nucléation tridimensionnelle 3D (Modèle de *Scharifker et Hills*), les courants de transition peuvent être représentés sous une forme adimensionnelle en $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) pour une nucléation 3D (figure III.7).

Nucléation instantanée 3D :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right) \right]^2 \quad (III - 5)$$

Nucléation progressive 3D :

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right) \right]^2 \quad (\text{III} - 6)$$

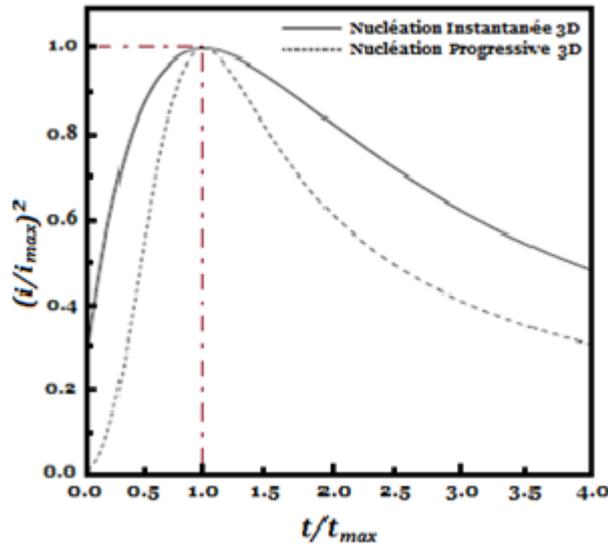


Figure III.7 Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D.

Afin d'étudier le mécanisme de nucléation et croissance du dépôt de Cu_2O nous avons tracés des chronoampérogrammes ($i = f(t)$) à différents valeurs du potentiel cathodique: -0.60, -0.65, -0.70, -0.75 et -0.80 V/Ag/AgCl sur le platine et à -0.65, -0.70, -0.75 V/Ag/AgCl sur l'ITO (figure III.8). On observe une diminution du courant au début des voltamogrammes due à la charge de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de Cu_2O sur les sites actifs de la surface de l'électrode. Ensuite, le courant augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum (i_{\max}) correspond à un temps maximale (t_{\max}) dû à la croissance de ces germes qui se traduit par la croissance du nombre de sites actifs de la surface de l'électrode, enfin le courant décroît et s'étend vers une valeur constante (courant limite) ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus [12]. On note aussi, que la densité du courant augmente lorsque le potentiel de déposition tend vers des valeurs plus négatives, Cela est attribué à la diminution de la vitesse de déposition de Cu_2O . Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel [4,10]. Les différentes valeurs de i_{\max} et t_{\max} sont rassemblés dans le tableau III.3.

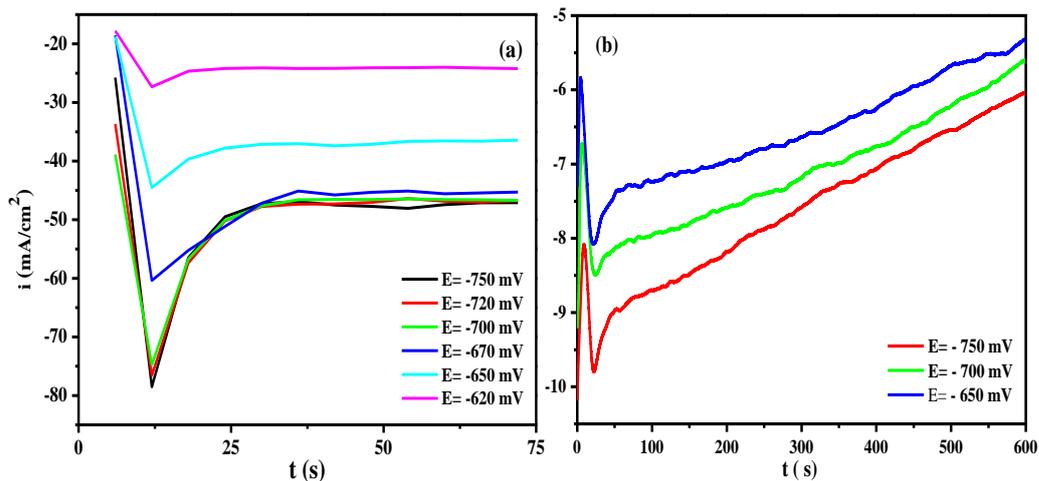


Figure III.8 Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différents potentiels cathodiques, **a)** sur platine, **b)** sur ITO.

Tableau III.3 : Différents valeurs de t_{\max} , i_{\max} .

Sur électrode de platine			
E (mV)	i_{\max} (mA/cm ²)	i_{\max} (A/cm ²)	t_{\max}
-620	- 27,31	0,02731	12
-650	- 44,52	0,04452	12
-670	- 60,38	0,06038	12
-700	- 74,74	0,07474	12
-720	-76,55	0,07655	12
-750	-78,5	0,0785	12
-780	-74,13	0,07413	12
-800	-72,62	0,07262	12
Sur électrode d' ITO			
E (mV)	i_{\max} (mA/cm ²)	i_{\max} (A/cm ²)	t_{\max}
-650	8,0726	0,0080726	22,3
-700	8,4898	0,0084898	24,8
-750	9,7976	0,0097976	22,36

III-4- Comparaison avec le Modèle de SCHARIFKER-HILLS

Scharifker et Hills [12] ont développé la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle 3D. Les figures (III.9 (a) et (b)), représentent les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu_2O sur ITO; ces courbes sont comparées avec le modèle théorique de Scharifker-Hills (Nucléation tridimensionnelle 3D). La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle 3D présente une indication pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

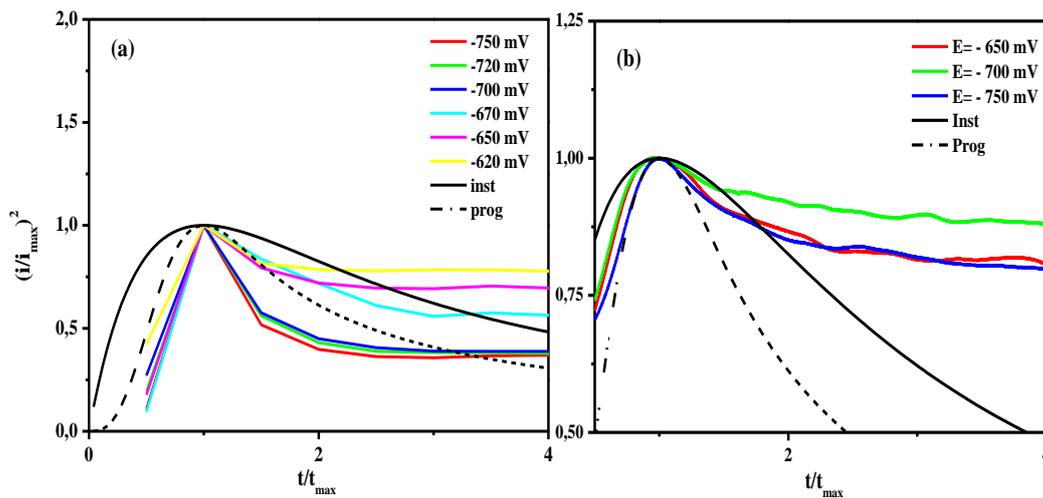


Figure III.9. Transitoires des courants normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} pour la déposition de Cu_2O à différents potentiels sur substrat du (a) Pt, (b) ITO, comparaison avec le modèle de nucléation tridimensionnelle 3D.

Le coefficient de diffusion d'ion métallique D , peut être calculé par la relation :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(nFc)^2} \quad (\text{III} - 7)$$

Et la vitesse de nucléation AN_0 peut être obtenue à partir de la relation suivante :

$$AN_0 = 0.02898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(nFc)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (\text{III} - 8)$$

Les différentes valeurs de coefficient de diffusion D et la vitesse de nucléation AN_0 sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Différents valeurs de AN_0 et D

Sur électrode de platine			
E (mV)	$(i_{\max})^2 * t_{\max}$	AN_0	$D (\text{cm}^2/\text{s}) * 10^5$
-620	$8,95 * 10^{-3}$	1012,09	1,03
-650	$2,38 * 10^{-2}$	380,85	2,73
-670	$4,37 * 10^{-2}$	207,05	5,02
-700	$6,70 * 10^{-2}$	135,13	7,7
-720	$7,03 * 10^{-2}$	128,82	8,07
-750	$7,39 * 10^{-2}$	122,5	8,49
-780	$6,59 * 10^{-2}$	137,36	7,57
-800	$6,33 * 10^{-2}$	143,14	7,27
Sur électrode d'ITO			
E (mV)	$(i_{\max})^2 * t_{\max}$	AN_0	$D (\text{cm}^2/\text{s}) * 10^6$
-650	$1,45 * 10^{-3}$	1804,95	1,67
-700	$1,79 * 10^{-3}$	1186,47	2,05
-750	$2,15 * 10^{-3}$	1215,49	2,46

Selon le modèle classique de la nucléation électrochimique développé par Scharifker et Hills, une autre analyse plus poussée pour l'analyse des premiers stades de la déposition électrochimique des métaux et des alliages est possible par la représentation de la première section des courants de transition en fonction de temps. Selon Gunawardena et al. [13] la relation (i vs. t) à des temps très courts :

Pour la nucléation instantanée :

$$i(t) = nFD^{3/2}C^{1/2}N_0kt^{1/2} \quad (\text{III} - 9)$$

Pour la nucléation progressive :

$$i(t) = nFD^{3/2}C^{1/2}AN_0k't^{3/2} \quad (\text{III} - 10)$$

Nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations (III-X) et (III-X) qui relie la densité du courant (i) à ($t^{1/2}$) et ($t^{3/2}$) respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ($t < t_{\max}$).

- $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par la diffusion.
- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par la diffusion.

Les figures (III.10 (a) et (b), III.11 (a) et (b)), représentent les tracés de la densité du courant (i) en fonction de $(t^{1/2})$ et $(t^{3/2})$ pour le Cu_2O sur platine et sur ITO. Ces tracés montrent une linéarité de $i = f(t^{3/2})$ et non linéarité de $i = f(t^{1/2})$. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations de Cu_2O sur des substrats de Pt et sur ITO suivent une nucléation de type progressive.

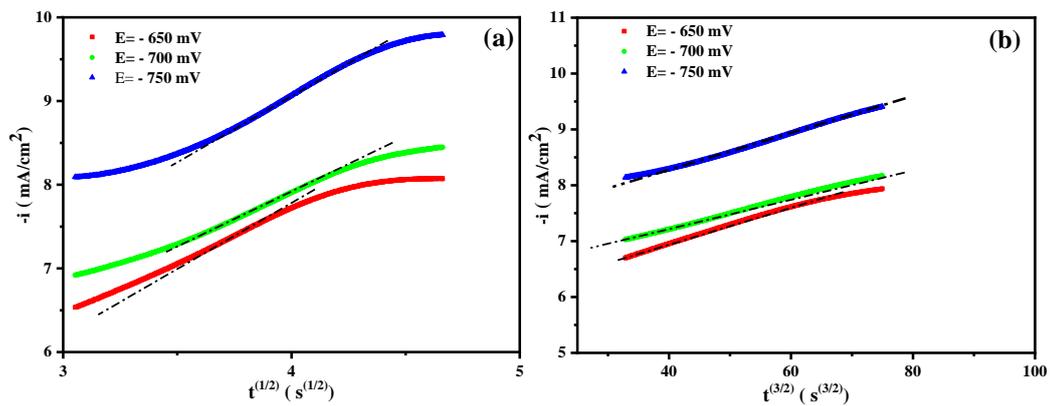


Figure III.10 Dépendance de courant transitoire en fonction de (a) $(t^{1/2})$ et (b) $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Cu_2O sur substrat ITO.

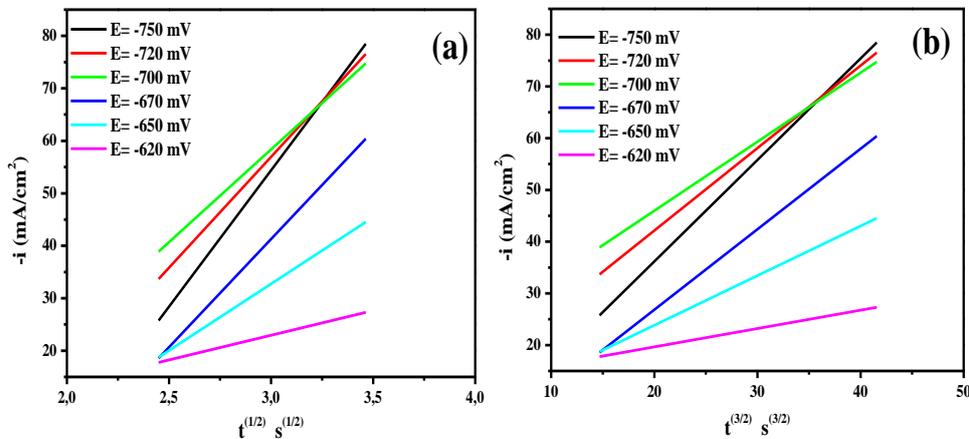


Figure III.11 Dépendance de courant transitoire en fonction de (a) $(t^{1/2})$ et (b) $(t^{3/2})$ pour les premiers stades de nucléation lors l'électrodéposition de Cu_2O sur substrat de Pt.

III-5- Caractérisation des couches minces de Cu_2O

III-5-1- Caractérisation structurale (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. Pour notre étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis à une température de 65°C pour des Cu_2O déposés à différents potentiels pendant 10 min. à l'aide d'un diffractomètre "BRUKERS D8". Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle " 2θ 20-80°".

La figure III.12 montre qu'il existe cinq pics bien définis détectés à des valeurs (2θ) de 29,66; 36,59; 42,52; 61,66 et 73,69 correspondant respectivement aux plans (110), (111), (200), (220) et (311) ont révélé la présence de la structure cubique polycristalline de Cu_2O (JCPDS 01-077-0199) du space groupe Pn-3m[14–16], en plus deux principal pics de substrat ITO détectés aux positions 2θ de 30,62 et 51,01 correspondant respectivement aux plans (222), (440) (JCPDS 01-089-4597).

Aucun pic de diffraction de Cu métallique ou d'autres impuretés n'a été détecté dans les spectres DRX, confirmant la formation de phase cristalline de Cu_2O pur à travers la plage de potentiel sélectionnée de -0,65 à -0,75 V (par rapport à Ag / AgCl).

Le pic avec le plan (111), rapporté avoir la plus faible énergie de surface par rapport aux autres plans du composé Cu_2O [17], était plus intense que les autres pics pour tous les échantillons. En conséquence, il a été envisagé d'estimer la granulométrie (D) des cristallites de Cu_2O en utilisant la formule de Scherer [18]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III} - 11)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), θ est l'angle de diffraction de Bragg et β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal de diffraction (111). Comme on peut le voir (tableau III.5), la taille de grain a augmenté de 55,7 nm à 75,53 nm, 76,58 et 77,69 lorsque le potentiel a augmenté de 0,6 V à -0,65, -0,70 et -0,75 V respectivement, indiquant la nature nanocristalline des films minces de Cu_2O , tandis que la taille des grains a chuté à 56,82 nm pour -0,8V.

Tableau III.5 : Différents valeurs de D

E (V)	2θ (°)	d_{hkl}	a (Å)	D (nm)
- 0.60	36.591	2.4538	4.260	55,793
- 0.65	36,587	2.4535	4,247	75,53
- 0.70	36.609	2.4545	4.249	76,589
- 0.75	36.594	2.4552	4.252	77,691
- 0.80	36.571	2.4551	4.262	56,825

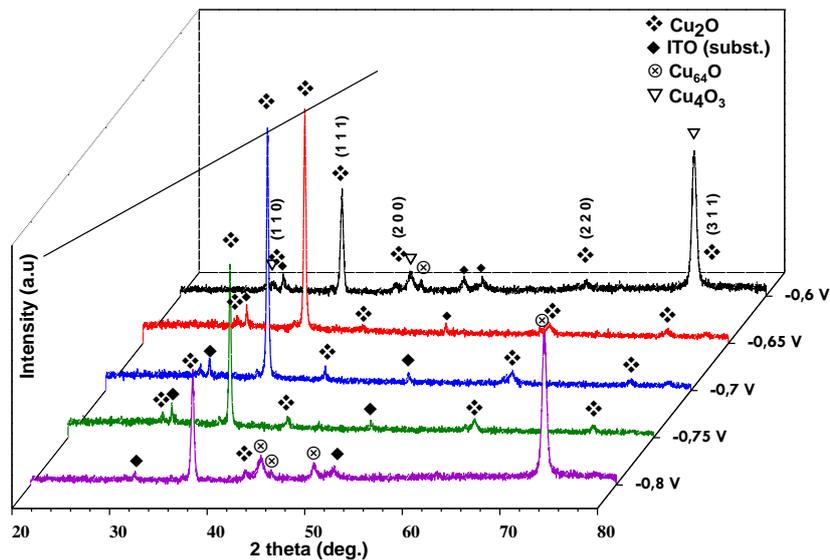
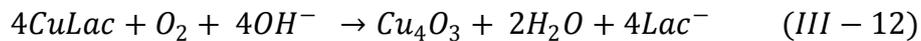


Figure III. 12 Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu_2O en fonction du potentiel de dépôt. $T= 65^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 10.5$.

D'autre part, on remarque l'apparition d'autres pics dans les dépôts déposés à -0.60 et -0.80 V vs Ag/AgCl. A -0,6 V vs Ag / AgCl, en plus des signaux Cu_2O , d'autres pics de diffraction caractéristiques de la phase secondaire Cu_4O_3 (JCPDS # 01-083-1665) sont clairement visibles, tandis qu'à -0,8 V, les pics de diffraction d'une phase Cu_{64}O riche en cuivre (JCPDS 01-77-1898) a été détectée en parallèle à la phase Cu_2O . Ces résultats confirment les résultats

de voltamétrie cyclique, où la réponse cathodique correspondant à une valeur de potentielle égale 0,8 V, a montré deux petits pics (figure III.12), suggérant la formation de phases secondaires. À des faibles surtensions, en plus de Cu_2O , une phase tétragonale de Cu_4O_3 se forme, en raison très probablement de la présence d'oxygène dissous, puisque la solution n'est pas désaérée avant le dépôt. La réaction correspondante pourrait se produire comme suit:



Alors que la présence de phase orthorhombique $Cu_{64}O$ pourrait être attribuée à la réduction des ions $Cu(II)$ qui est renforcée avec la diminution du potentiel cathodique. $Cu_{64}O$ est formé lorsqu'une très faible quantité d'atome d'O réagit avec le réseau de Cu avec un rapport de 64: 1 de Cu à O. Ces deux oxydes de cuivre (Cu_4O_3 et $Cu_{64}O$) ont été révélés au cours de la fabrication de l'oxyde de cuivre par oxydation thermique de films de cuivre pré-pulvérisés [19,20]. Lee et ses collaborateurs [21] ont rapporté que les films Cu_xO préparés par la méthode sol-gel à partir d'une solution à base d'acétate et recuits à différentes températures étaient un mélange de phases polycristallines de Cu_2O et $Cu_{64}O$.

III-5-2- Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique

La figure III.13 montre les images AFM 3D et 2D d'une couche de Cu_2O de 200 nm d'épaisseur électro-déposée sur un substrat de ITO à différents potentiels cathodiques -0.65, -0.70 et -0.75 V vs Ag/AgCl. Sur les images AFM on observe que pour les dépôts réalisés en a également, une distribution totale et homogène des dépôts sur la surface des substrats a été remarqué quelle que soit la valeur du potentiel appliqué. L'aspect de la surface est relativement similaire pour tous les échantillons. Les images AFM sont traitées et les valeurs de la rugosité (RMS) enlevées sont représentées sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : Les valeurs de la rugosité (RMS)

E (mV vs Ag/AgCl)	-0.65	-0.70	-0.75
Rugosité (nm)	35.593	32.668	45.151

On remarque qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons. Il est bien connu que la rugosité d'une couche augmente avec son épaisseur [22], et comme les couches étudiées ici sont presque de même épaisseur (=200 nm), donc l'explication de ce changement

de la rugosité peut être due à l'effet de la vitesse de déposition sur la mobilité des atomes en surface.

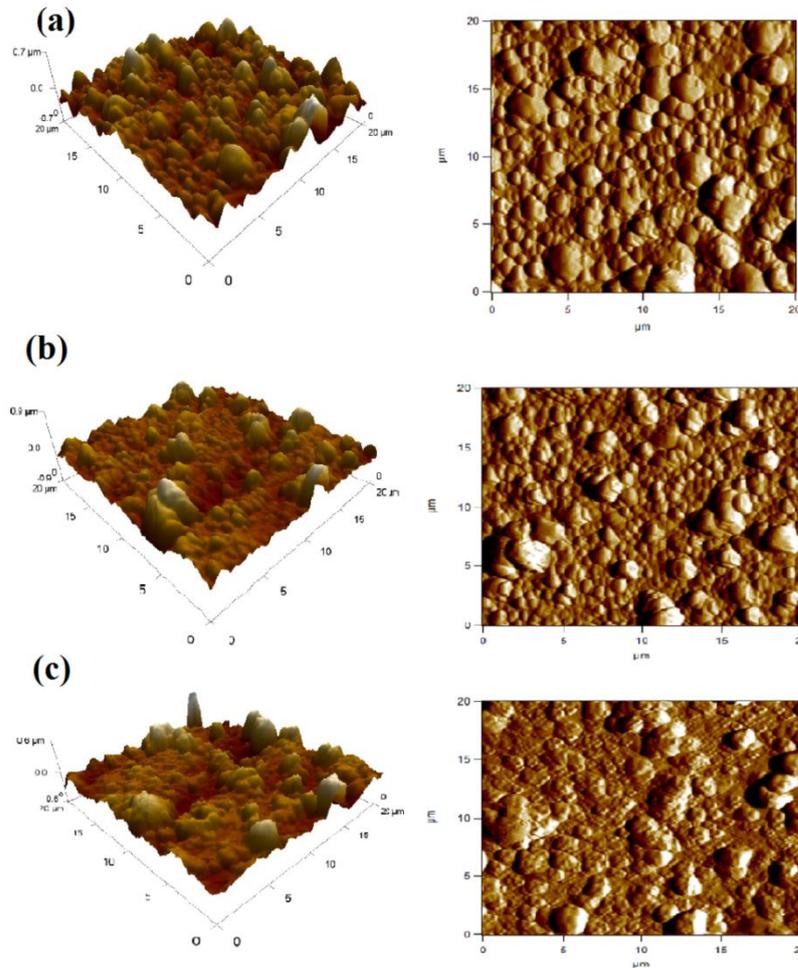


Figure III. 13. Images AFM 3D et 2D des nanostructures de Cu_2O déposées sur un substrat de ITO à différents potentiels cathodiques: a) -0.65, b) -0.70 et c) -0.75 V vs Ag/AgCl.

III-5-3- Caractérisation Morphologique

L'étude de la morphologie de nos dépôts a été effectuée par un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Jeol : JSM-7001F de l'université Ferhat Abbas II (bloc de recherche scientifique). La figure III.14 présente les images microscopiques (MEB) des couches Cu_2O électrodéposés sur des substrats d'oxyde d'indium étain (ITO) à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) et d'acide lactique à température 65°C et $\text{pH} = 10.5$. Les couches obtenus sont compactes, uniforme et couvrent toute la surface du substrat. Le films minces déposés montre des cristallites de sable du désert régulières bien revêtues de type rose du désert composées de morphologies polyédriques carrées ou triangulaires pyramidales et coupées avec une forte adhérence aux substrats ITO. Ce résultat est corroboré par d'autres chercheurs [23,24].

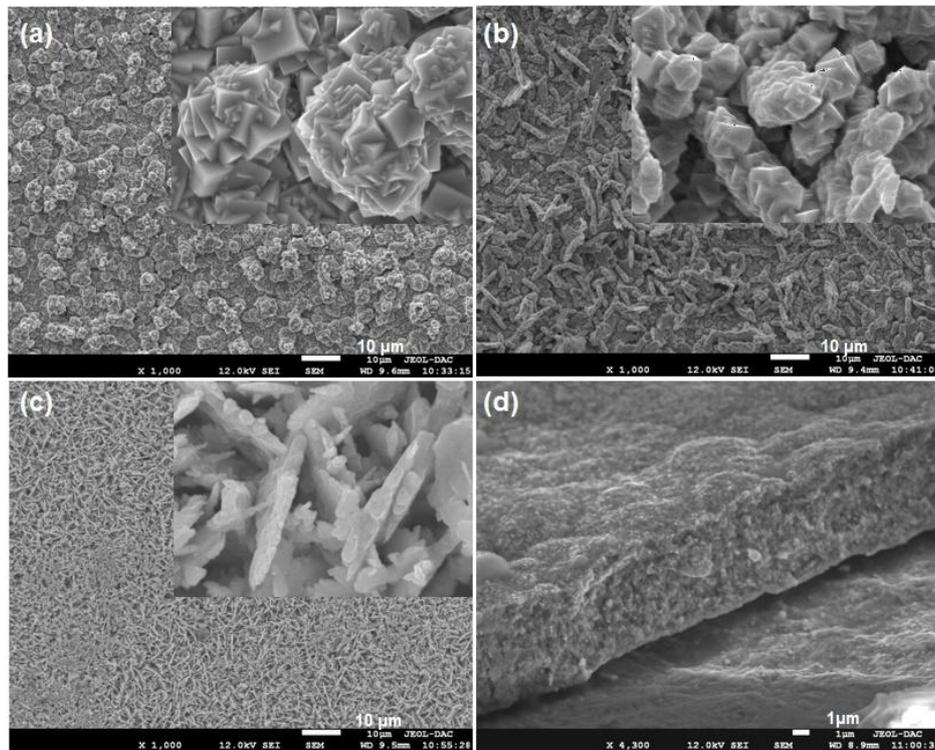


Figure III.14 Image MEB des couches minces Cu_2O déposé sur ITO pendant 10 min à 65°C et $\text{pH} = 10.5$: (a) $-0.65 \text{ V vs Ag/AgCl}$, (b) $-0.70 \text{ V vs Ag/AgCl}$, (c) $-0.75 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

III-5-4- Caractérisation Optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer.

L'absorption et la transmission optique des nanostructures de Cu_2O ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type (SHIMADZU UV-1800) à température ambiante, travaillant dans la gamme spectral UV-Visible allant de 300 à 800 nm. Les spectres d'absorption optique obtenus à différents potentiels cathodiques sont représentés sur la figure III.15. Tous les échantillons ont montré des spectres d'absorption composés d'un seul pic d'absorption large à des longueurs d'onde inférieures à 630 nm cela indique la présence d'une phase d'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O) [25].

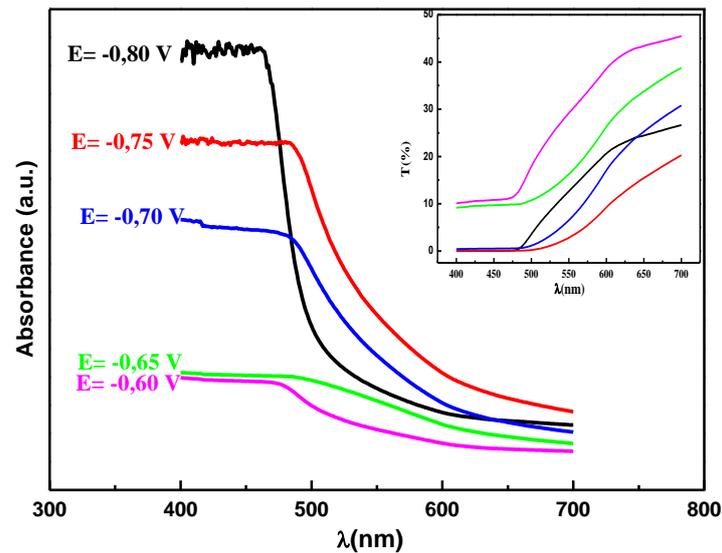


Figure III.15. Spectres UV-Visible des films Cu_2O déposés sur ITO à différents potentiels.

Comme on peut le voir, une augmentation significative de l'absorption pour les films Cu_2O est observée dans la plage de longueurs d'onde de 625 à 475 nm, correspondant à une énergie de bande interdite directe de 1,98 à 2,51 eV. La transmittance de la lumière visible aux longueurs d'onde inférieures à 450 nm est proche de zéro (figure III.16) indiquant de grands coefficients d'absorption des échantillons. Le coefficient d'absorption (α) est défini par la loi de Lambert-Beer et peut être calculée à partir des données d'absorbance au moyen de l'équation suivante[26]:

$$\alpha = 2.3 \cdot \frac{A}{t} \quad (\text{III} - 13)$$

Où A représente l'absorbance et t est l'épaisseur du couche mince.

Les spectres obtenus sont représentés dans la figure III.16.

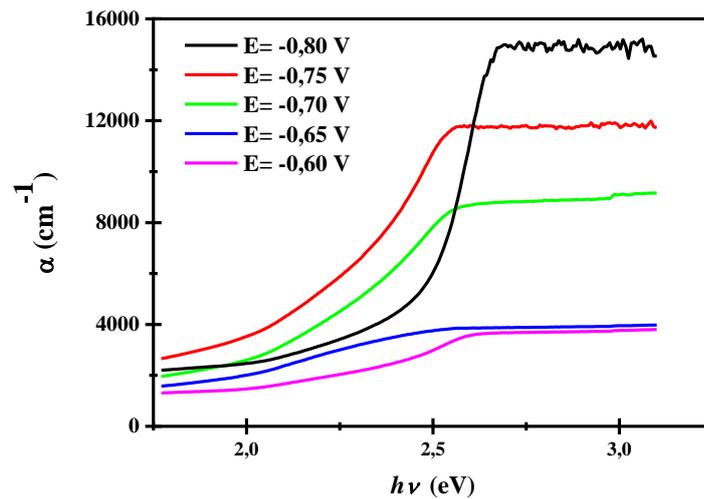


Figure III.16. Spectre du coefficient d'absorption

Les parcelles de Tauc et Davis-Mott [27–29] ont été utilisés pour déterminer le gap optique (E_g) des films [30]:

$$(\alpha h\nu) = A_0 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III} - 14)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g est la largeur de bande interdite optique du matériau, et A est un paramètre qui dépend de la probabilité de transition.

A partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ (Tracé de Tauc-Davis), la bande interdite peut être déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe qui indique l'apparition de l'absorption, à l'intersection avec l'axe de l'énergie. Les tracés sont donnés dans la figure III-17 ((a), (b)). A partir de ces courbes, on constate que les valeurs des énergies du gap optique de couches déposées à -0,60, -0,65, -0,70, -0,75 et -0,80 V par rapport à Ag/AgCl sont évaluées à 2,33, 1,98, 2,25, 2,27 et 2,50 eV respectivement, Cela est en bon accord avec les valeurs rapportées des dépôts Cu_2O dans la littérature [2,31].

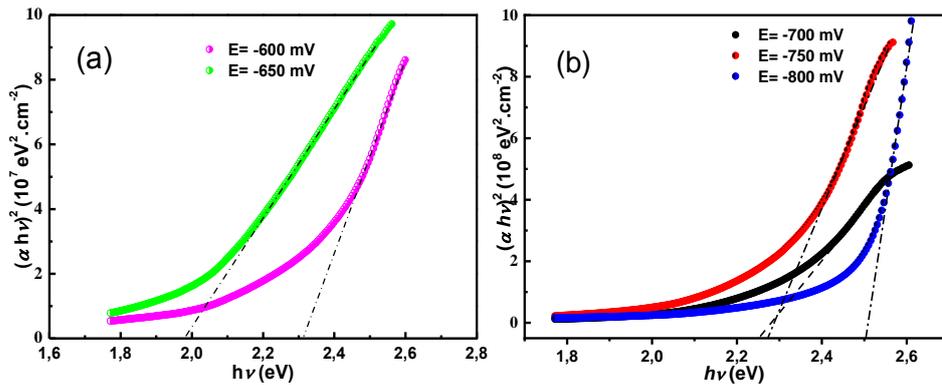


Figure III.17. Tracés de modèle de Tauc des couches minces de Cu_2O déposées à différents potentiels, E (V vs Ag / AgCl), $\text{pH} = 10,5$, $T = 65^\circ \text{C}$.

III-5-5- Mesures des paramètres de Mott-Schottky (M-S)

La mesure de capacité sur l'électrode/électrolyte a également été utilisée pour déterminer non seulement les propriétés électroniques des nanostructures de Cu_2O (la densité de porteurs de charges N_A et le potentiel de bande plate E_{fb} à l'interface Cu_2O /électrolyte) mais aussi de prévoir la nature de ces nanostructures. Cette méthode est basée sur la formation de barrière de Schottky entre le semi-conducteur et un électrolyte [32–34]. Le principe consiste en la mesure de la capacité de la région de charge d'espace (C_{SC}) en fonction du potentiel de l'électrode sous les conditions de déplétion et en se basant sur la relation de Mott–Schottky [35]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{qN_D \varepsilon \varepsilon_0} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{kT}{q} \right) \quad (III - 15)$$

Où : q est la charge de l'électron ($1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$), N est la densité des porteurs pour les donneurs, ε est la constante diélectrique du Cu_2O ($= 7,6$ [34]), ε_0 est la permittivité du vide, ($= 8.85 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^{-1}$), E est le potentiel appliqué, E_{bp} le potentiel de la bande plate, k est la constante de Boltzmann ($8.6 \cdot 10^{-5} \text{eV K}^{-1}$), (kT/q) est le terme dépendant de la température, égales à 0.0257V à 298K .

La figure III.18 présente les courbes de Mott-Schottky des films de Cu_2O obtenues à différents potentiels cathodiques (-0.65 , -0.70 , -0.75V) et en contact avec l'électrolyte support de NaCl $3,5\%$. Pour toutes les couches de Cu_2O déposées, $(1/C^2)$ présentent une partie linéaire avec une pente négative caractéristique d'un dopage de type p [36–38].

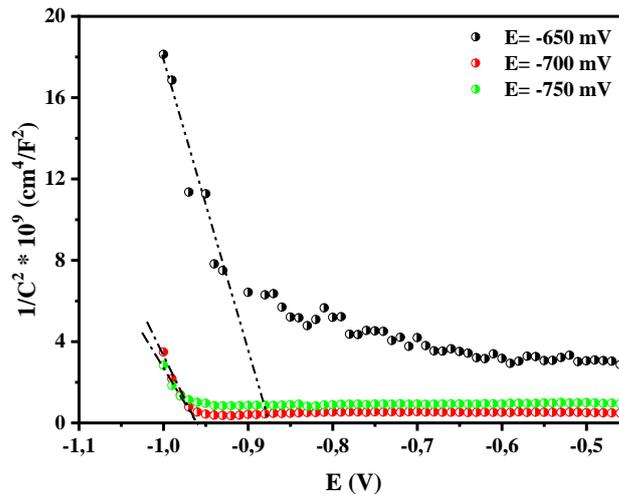


Figure III.18. Mott Schotky des couches minces de Cu_2O déposées à différents potentiels, (-0.65, -0.70 et -0.75 V vs Ag / AgCl), pendent 10 min sur l'ITO.

En outre, l'extrapolation des droites des courbes de Mott-Schottky à $1/C^2 = 0$, permet de déterminer le potentiel de la bande plate E_{bp} et la densité des porteurs de charge accepteurs N_A dans nos dépôts. Les valeurs expérimentales d' E_{bp} et de N_A obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant

Tableau III.7 : Les valeurs expérimentales d' E_{bp} et de N_A

E (mV)	-650	-700	-750
E_{bp} (V/Ag/AgCl)	-0,939	-0,991	-1,00
N_A (cm^{-3})	$7,81995 * 10^{18}$	$1,4662 * 10^{19}$	$1,75275 * 10^{19}$

Ces valeurs concordent avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [38–40].

Conclusion

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'élaboration électrochimique et la caractérisation des nanostructures de Cu_2O sur un substrat d'ITO.

L'étude par voltampérométrie cyclique nous a permis de déterminer la gamme de potentiel de l'électrodéposition des couches minces de Cu_2O . La déposition de Cu_2O commence à partir de -0.6 V jusqu'à -0.8 V vs Ag/AgCl. Les tracés des voltampérogrammes obtenues à différentes limites cathodiques, montrent que le potentiel cathodique influe sur la réaction de formation de Cu_2O . L'augmentation du potentiel conduit à une augmentation proportionnelle du courant cathodique.

L'impédance électrochimique pour la solution de déposition a montré la même disposition que la voltampérométrie cyclique. La quasi-totalité des diagrammes d'impédance ont la même forme, à savoir une demi-boucle dans les régions de hautes fréquences dues à la combinaison parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche. Suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel.

L'utilisation de la méthode chronoampérométrique a permis d'étudier les différents processus impliqués dans l'électrocristallisation des couches Cu_2O . La comparaison entre les transitoires du courant des courbes expérimentales avec les courbes théoriques de Scharifker-Hills montre clairement une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D).

La diffraction de rayons X a montré que les échantillons de Cu_2O ont une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). Ainsi, il s'avère que la meilleure cristallinité des couches est obtenue à des potentiels -0.65 , -0.70 , -0.75 V vs Ag/AgCl. On peut également noter que deux phases secondaires ont été observées dans les couches déposées à -0.60 , -0.8 V vs Ag/AgCl.

La caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM) des couches de Cu_2O obtenues a montré que ces couches sont homogènes et présentent une faible rugosité.

La caractérisation par microscope électronique à balayage a montré que le potentiel appliqué conduit à des dépôts de bonne qualité, couvrant toute la surface, compacts et uniforme.

Les mesures par spectroscopie UV-Visible ont montré que les valeurs du gap optique varient entre 1,98 et 2,50 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées des dépôts Cu₂O dans la littérature.

Les mesures de Mott-Schottky ont confirmé la nature du matériau semi-conducteur synthétisé était de type p. Les valeurs de E_{bp} et de N_A obtenues à partir de ces courbes sont en bon accord avec celles trouvés dans la littérature.

Références

- [1] K.D. Singh, S.C. Jain, T.D. Sakore, A.B. Biswas, Crystal structure of some metal complexes of lactic acid, *Zeitschrift Für Kristallographie*. 141 (1975) 473–475. <https://doi.org/10.1524/zkri.1975.141.5-6.473>.
- [2] Y. Yang, M. Pritzker, Y. Li, Electrodeposited p-type Cu_2O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance, *Thin Solid Films*. 676 (2019) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.014>.
- [3] J. Lee, Y. Tak, Epitaxial Growth of $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ by Electrodeposition, (1999) 2.
- [4] S. Bijani, R. Schrebler, E.A. Dalchiele, M. Gabas, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, Study of the nucleation and growth mechanisms in the electrodeposition of micro- and nanostructured Cu_2O thin films, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 21373–21382.
- [5] S.M. Shahrestani, Electro Deposition of Cuprous Oxide for Thin Films Solar Cell Applications, PhD Thesis, École Polytechnique de Montréal, 2013.
- [6] Y.C. Zhou, J.A. Switzer, Galvanostatic electrodeposition and microstructure of copper (I) oxide film, *Material Research Innovations*. 2 (1998) 22–27.
- [7] Y. Zhou, J.A. Switzer, Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films, *Scripta Materialia*. 38 (1998) 1731–1738.
- [8] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. VanderWerf, R.A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, Electrochemical deposition of copper (I) oxide films, *Chemistry of Materials*. 8 (1996) 2499–2504.
- [9] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Morphology evolutions and optical properties of Cu_2O films by an electrochemical deposition on flexible substrate, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 3232–3236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.070>.
- [10] S. Laidoudi, A.Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, A. Dinia, Growth and characterization of electrodeposited Cu_2O thin films, *Semiconductor Science and Technology*. 28 (2013) 115005.
- [11] S.M. Pawar, J. Kim, A.I. Inamdar, H. Woo, Y. Jo, B.S. Pawar, S. Cho, H. Kim, H. Im, Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications, *Sci Rep*. 6 (2016) 21310. <https://doi.org/10.1038/srep21310>.
- [12] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 879–889.
- [13] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation: part I. general considerations, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 138 (1982) 225–239.
- [14] D. Wang, M. Mo, D. Yu, L. Xu, F. Li, Y. Qian, Large-Scale Growth and Shape Evolution of Cu_2O Cubes, *Crystal Growth & Design*. 3 (2003) 717–720. <https://doi.org/10.1021/cg0340547>.
- [15] Z. Zheng, B. Huang, Z. Wang, M. Guo, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, Y. Dai, Crystal faces of Cu_2O and their stabilities in photocatalytic reactions, *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 14448–14453.

- [16] I.S. Brandt, M.A. Tumelero, S. Pelegrini, G. Zangari, A.A. Pasa, Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 21 (2017) 1999–2020. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3660-x>.
- [17] L.I. Bendavid, E.A. Carter, First-Principles Predictions of the Structure, Stability, and Photocatalytic Potential of Cu_2O Surfaces, *J. Phys. Chem. B*. 117 (2013) 15750–15760. <https://doi.org/10.1021/jp406454c>.
- [18] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed, 2014.
- [19] M.A. Awad, N.M.A. Hadia, Copper oxide nanocrystallites fabricated by thermal oxidation of pre-sputtered copper films at different temperatures and under oxygen and argon flows, *Optik*. 142 (2017) 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.106>.
- [20] M.S. Alqahtani, N.M.A. Hadia, S.H. Mohamed, Effect of oxidation time on structural, optical and electrical properties of mixed copper oxides nanocrystallites, *Optik*. 173 (2018) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.016>.
- [21] S. Lee, D.H. Kim, T.W. Kim, Enhancement of the power conversion efficiency for inverted polymer solar cells due to an embedded Cu_xO interlayer formed by using Cu(I) acetate and Cu(II) acetate, *J Sol-Gel Sci Technol*. 67 (2013) 105–111. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3055-0>.
- [22] D.-W. Nam, I.-T. Cho, J.-H. Lee, E.-S. Cho, J. Sohn, S.-H. Song, H.-I. Kwon, Active layer thickness effects on the structural and electrical properties of p-type Cu_2O thin-film transistors, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 30 (2012) 060605.
- [23] Y. Gu, X. Su, Y. Du, C. Wang, Preparation of flower-like Cu_2O nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 5862–5866. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.065>.
- [24] S. Rühle, H.N. Barad, Y. Bouhadana, D.A. Keller, A. Ginsburg, K. Shimanovich, K. Majhi, R. Lovrincic, A.Y. Anderson, A. Zaban, Combinatorial solar cell libraries for the investigation of different metal back contacts for TiO_2 – Cu_2O hetero-junction solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7066–7073. <https://doi.org/10.1039/C4CP00532E>.
- [25] Y. Zhou, J. Zhao, Y. Liu, R.J.H. Ng, J.K.W. Yang, Optical and electrochemical properties of 3D nanoporous Cu_2O – Cu inverse opal structures tuned by electrodeposition, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 121 (2021) 105444. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105444>.
- [26] X. Li, H. Zhu, J. Wei, K. Wang, E. Xu, Z. Li, D. Wu, Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model, *Applied Physics A*. 97 (2009) 341–344.
- [27] M. Fox, *Optical properties of solids*, 2nd ed, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2010.
- [28] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, 2nd ed, Clarendon Press, Oxford, 2012.
- [29] M. Benaicha, M. Hamla, S. Derbal, Electrochemical Formation and Selenization of Ternary CuZnSn Alloys for Growing $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Photoactive Thin Films, *International Journal of Electrochemical Science*. (2016) 4909–4921.

- [30] S. Adachi, *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Springer US, Boston, MA, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5241-3>.
- [31] X. Yu, X. Tang, J. Li, J. Zhang, S. Kou, J. Zhao, B. Yao, Nucleation Mechanism and Optoelectronic Properties of Cu_2O onto ITO Electrode in the Electrochemical Deposition Process, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D999–D1005. <https://doi.org/10.1149/2.1081714jes>.
- [32] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications, *Chemistry of Materials*. 21 (2009) 534–540.
- [33] K. Rajeshwar, Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry*. 6 (2007) 1–53.
- [34] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 203117.
- [35] S.R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, (1980).
- [36] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, pH-dependence of conduction type in cuprous oxide synthesized from solution, *Journal of Applied Physics*. 107 (2010) 123717. <https://doi.org/10.1063/1.3452383>.
- [37] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Scientific Reports*. 6 (2016) 35158. <https://doi.org/10.1038/srep35158>.
- [38] M.A. Hossain, R. Al-Gaashani, H. Hamoudi, M.J. Al Marri, I.A. Hussein, A. Belaidi, B.A. Merzougui, F.H. Alharbi, N. Tabet, Controlled growth of Cu_2O thin films by electrodeposition approach, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 63 (2017) 203–211.
- [39] L.C. Wang, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3090–3095.
- [40] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu_2O , *Electrochimica Acta*. 82 (2012) 402–407.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail a été consacré essentiellement à la synthèse par voie électrochimique, à partir d'une solution aqueuse, de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) en couches minces des deux types n et p en vue de les utiliser dans le domaine photovoltaïque comme matériau semi-conducteur bon marché. Les caractéristiques morphologiques, structurales et optiques de l'oxyde cuivreux déposé sont étudiées. Les paramètres de dépôt tels que la température, le pH de la solution et le potentiel appliqué sont étudiés. Il a été noté que le pH de dépôt a un effet significatif sur les propriétés électriques et structurales des dépôts électrolytiques, y compris celle de l'oxyde de cuivre de Cu_2O . D'après les travaux de recherche antérieurs, l'oxyde cuivreux déposé en milieu alcalin à partir de solutions à base de sulfate de cuivre et d'acide lactique est un semi-conducteur de type p ; ce qui nous a fait choisir un pH de 10.5 dans notre étude.

Si l'on reprend le cheminement suivi au cours de ces travaux de thèse, les principales conclusions sont les suivantes :

La gamme de potentiel de -650 mV à -750 mV Vs Ag/AgCl dans une solution de sulfate de cuivre et de l'acide lactique s'est avérée convenable pour la préparation du matériau semi-conducteur Cu_2O de grande pureté. Le type « p » de la conduction est confirmé par les mesures de Mott-Schottky. Les valeurs de E_{bp} et de N_A obtenues à partir de ces courbes sont en bon accord avec celles trouvés dans la littérature.

Les diagrammes d'impédance tracés en solution de déposition ont montré la prédominance d'un processus de transfert de charge dont la résistance diminue graduellement avec l'augmentation de la surtension cathodique, suivi d'une étape diffusionnel, à l'exception du cas relatif au potentiel qui s'est avéré correspondre à la formation du dépôt semi-conducteur (-0.75 V/Ag/AgCl), où l'on a remarqué la présence d'une boucle d'induction attribuée à un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode.

L'étude de la nucléation et la croissance électrochimique et la détermination de certains paramètres cinétiques de dépôt a montré que le mode de nucléation de Cu_2O ce fait par une nucléation de type bidimensionnelle 2D. La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques de Scharifker et Hills dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle 3D présente une indication pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

La diffraction de rayons X a exhibé que les échantillons de Cu_2O ont une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). Ainsi, il s'avère que la meilleure cristallinité des couches est obtenue à des potentiels -0.65, -0.70, -0.75 V vs Ag/AgCl. On peut également noter que deux phases secondaires telles que Cu_4O_3 et Cu_{64}O ont été observées dans les couches déposées à -0.60, -0.80 V vs Ag/AgCl. La taille de grains des couches déposées augmentent à mesure que le potentiel de déposition augmente. Les mesures par spectroscopie UV-Visible ont montré que les valeurs du gap optique varient entre 1,98 et 2,50 eV ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées des films Cu_2O dans la littérature.

L'étude de la morphologie des dépôts, effectuée par un microscope électronique à balayage à effet de champ, a révélé des surface compactes, uniforme et couvrant toute la surface du substrat et composé de cristallites octaédrique de forme de rose de sable. La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) des couches de Cu_2O obtenues a montré que ces couches sont homogènes et présentent une faible rugosité.

D'autre part, dans la dernière partie de cette thèse, les conditions optimales d'électrodéposition de n- Cu_2O ont été identifiées et la caractérisation des couches de Cu_2O déposées sur substrat en ITO a été réalisée.

Les tracés des voltampérogrammes obtenus à différentes limites cathodiques, montrent que le potentiel cathodique influe sur la réaction de formation de Cu_2O . L'augmentation du potentiel conduit à une augmentation proportionnelle du courant cathodique. Le pH et la température de l'électrolyte influent également sur la formation du Cu_2O .

L'impédance électrochimique dans la solution de déposition a montré le même comportement que la voltampérométrie cyclique. La quasi-totalité des diagrammes d'impédance ont la même forme, à savoir une demi-boucle dans les régions de haute fréquence due à la combinaison parallèle de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche, suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel.

La caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM) des couches de Cu_2O obtenues a montré une distribution partielle des dépôts sur la surface des substrats a été remarqué quelle que soit la valeur du pH.

Les mesures par spectroscopie UV-Visible ont montré que les valeurs du gap optique étaient autour de 2.0 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature des dépôts de Cu_2O .

Les mesures de Mott-Schottky ont confirmé la nature de notre semi-conducteur qui est de type n. Les valeurs de E_{bp} et de N_d obtenues à partir de ces courbes sont en bon accord avec celles trouvés dans la littérature.

ملخص

يعتبر الاعتماد الكلي على مصادر الطاقة غير المتجددة أحد المشاكل الأساسية التي تواجه البشرية في المستقبل المنظور. فحالياً، يعتمد حوالي 80% من الإنتاج العالمي للطاقة الأولية على الوقود الأحفوري الذي من المتوقع نضوبه في غضون بضعة عقود. للتعامل مع هذا السيناريو، يتم اعتماد العديد من البدائل المتاحة، وتشمل من بينها أساساً الطاقة الشمسية. إن الهدف من هذه المذكرة كان إعداد وتوصيف بواسطة التقنيات الكهروكيميائية للمواد انصاف النواقل مكونة من اكسيد النحاس الثنائي لغرض صناعة الخلايا الشمسية، حيث تم تحديد الظروف التجريبية المثلى لترسيبها. كما أثبتت دراسة هذه الرفائق أن خصائصها وتكوينها يرتبطان ارتباطاً وثيقاً بظروف تحضيرها: قوة الجهد و درجتي الحرارة و الحموضة و كذلك مكونات المحلول.

الكلمات الدالة: أكسيد النحاس، الترسيب الكهروكيميائي، الخلايا الضوئية،

Abstract

In this work, the electrochemical synthesis of cuprous oxide material (Cu_2O) is introduced. The effects of deposition parameters including applied cathodic potential, bath temperature and pH on properties of electrodeposited p- and n-type Cu_2O thin films were investigated. The electrochemical behavior was carried out using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and voltamperometry. The deposition of the thin films was conducted onto indium tin oxide (ITO) substrate from alkaline Cu (II) lactate-based solution at different cathodic potentials without subsequent annealing. It was shown that changing the electrodeposition applied potential could tune both of the phase structure and bandgap energy of the Cu_2O thin films. The morphological, optical, and structural characterizations of the samples were carried out using Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS spectroscopy, respectively. FESEM observations of the as-prepared deposits revealed uniform, rough and desert sand rose-like crystallites composed of square or triangular pyramidal and truncated polyhedral morphologies. The XRD investigation showed that the films were crystalline and revealed the presence of two other sub-stoichiometric copper oxide phases (Cu_4O_3 and Cu_{64}O), depending on the applied potential. The crystallite size, evaluated using the Scherer formula, varied tightly with the cathode potential and increased in the -0.65 to -0.75 V potential range, indicating that the films are of better crystallization. The optical band gaps, deduced from experimental Tauc plots, were found to be 2.33, 1.98, 2.25, 2.27 and 2.50 eV for thin films deposited at -0.60, -0.65, -0.70, -0.75 and -0.8 V vs Ag/AgCl respectively. A mechanism of the phase formation is proposed and discussed.

Keywords: Electrodeposition, Thin films; Semiconductor; Cu_2O ; Cu_3O_4 ; Cu_{64}O ; Bandgap engineering.

Résumé

Dans ce travail de thèse, la synthèse électrochimique de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) est introduite. Les effets des paramètres de déposition, tels que le potentiel appliqué, la température et le pH du bain sur les propriétés des dépôts de Cu_2O de types « p » et « n » ont été étudiés. Le comportement électrochimique a été étudié en utilisant la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltampérométrie. La déposition en couches minces a été effectuée sur des substrats en oxyde d'étain et d'indium (ITO) à partir d'une solution alcaline à base de lactate de Cu (II) à différents potentiels cathodiques sans recuit. Il a été montré que le potentiel appliqué influait à la fois la structure et la formation de phases ainsi que l'énergie de la bande interdite des dépôts. Les caractérisations morphologiques, optiques et structurelles des échantillons ont été réalisées à travers respectivement la microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM), la diffraction des rayons-X (XRD) et la spectroscopie UV-VIS. Les observations en microscopie des dépôts tels que préparés ont révélé des cristallites octaédriques uniformes en coalescence ressemblant à des roses de sable. L'étude par DRX a montré que les dépôts étaient cristallins et a révélé la présence de deux autres phases d'oxyde de cuivre sous-stœchiométriques (Cu_4O_3 et Cu_{64}O), en fonction du potentiel appliqué. La taille des cristallites, évaluée à l'aide de la formule de Scherer, variait fortement avec le potentiel cathodique et augmentait dans la plage de potentiel de -0,65 à -0,75 V, indiquant que les dépôts ont une meilleure cristallisation. Les bandes interdites, déduites des tracés expérimentaux de Tauc, se sont avérées être de 2,33, 1,98, 2,25, 2,27 et 2,50 eV pour les couches minces déposées à -0,60, -0,65, -0,70, -0,75 et -0,8 V vs Ag/AgCl respectivement. Un mécanisme de formation de phase est proposé et discuté.

Mots-clés : Dépôt électrolytique, couches minces, semi-conducteur, Cu_2O , Cu_3O_4 , Cu_{64}O , ingénierie de la bande interdite.