

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

Présentée au Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par

BENATHMANE Halima

THÈME

Fabrication et caractérisation des nanostructures à base des oxydes métalliques pour des applications photovoltaïques

Soutenue le 11/07/2024 devant le Jury:

M. Houamer Salim	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
M. AZIZI Amor	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
M. GUEMMEZ Mohamed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
M. MESSAOUDI Yazid	MCA	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUDINE Boubakeur	Professeur	Univ. Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
ZAABAT Mourad	Professeur	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi	Examineur

Remerciements

Avant tout, je veux exprimer ma profonde gratitude à **Allah**, le Tout Puissant et le Miséricordieux, pour sa guidance et ses bénédictions. C'est grâce à lui que j'ai reçu la santé, l'énergie et la patience nécessaires pour surmonter les obstacles et achever cette thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1. Les travaux et les résultats que j'ai l'honneur de vous présenter dans cette thèse ont été effectués sous la direction de Monsieur Amor AZIZI, Professeur à la Faculté des Sciences à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son excellent encadrement, son aide précieuse et ses conseils utiles qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail. Je tiens également à exprimer mes plus sincères remerciements à mon codirecteur de thèse Monsieur Mohamed GUEMMEZ, Professeur à la Faculté des Sciences à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1.

Mes sincères remerciements à tous les membres du jury d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma soutenance de thèse.

Je remercie tous ceux qui nous ont aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier : Dr. Hamza BELHADJ, Pr. Mohammed Redha KHELLADI, Dr. Yazid MESSAOUDI, Dr. Djamel HAMZA, Pr. Salim HOUAMER, Dr. Hakim GUENNOUN, Messieurs Ilyes SEKHRI et Rabie MAYOUCHE.

Je veux exprimer ma sincère gratitude à tous mes collègues du LCIMEN, Khadidja DAIDECHE, Imene ABID, Nada BOUMAZZA et Wissem BOUGHOUCHE, pour leur encouragement et pour avoir créé une atmosphère de recherche exceptionnelle.

Je souhaite maintenant remercier tous mes amies et collègues « Loubna, Khadidja, Mouna, Hadjer, Ounissa, Rima, Selma, Houda, Yamina, Chaima, Sara, Nadjwa et Yasmina » pour leurs encouragements et pour la période de temps agréable passée avec eux.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements à toute ma famille, spécialement à mes très chers parents Kamel et Habiba, pour leur amour, leurs conseils et leur compréhension, qui m'ont permis de réaliser les études que j'ai voulues. Un immense merci à ma belle-sœur Dounia, pour leur amour qu'elle m'a prodigué. Je remercie aussi en particulier mon oncle Khemissi Benzadi, pour ses encouragements et prières.

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

Benathmane Halima,

Glossaire

LISTE DES ABREVIATIONS

TCO	Oxyde transparent conducteur
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor
PEC	Photoélectrochimiques
PLD	Dépôt par laser pulsé
RF	Radiofréquence
ALD	Dépôt par couche atomique
ECD	Dépôt électrochimique
MAZO	Oxyde de zinc dopé au magnésium et aluminium
SC	Semi-conducteur
UV	Ultra-Violet
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
SILAR	Absorption et réactions successives de couches ioniques
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CBD	Dépôt en bain chimique
M-S	Mott-Schottky
PC	Photo-courant
DRX	Diffraction des rayons X

JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Energie dispersive de rayons X
AFM	Microscopie à force atomique
RMS	Moyenne de la racine carrée
NHE	Electrode normale à hydrogène
Ag/AgCl	Reference d'un fil d'argent recouvert d'une couche de chlorure d'argent

LISTE DES SYMBOLES

V_{co}	Tension en circuit ouvert
n, p	Type de conductivité
a, c	Paramètres de maille
E_g	Largeur de la bande interdite
n_i	Indices de refraction
T	Transmittance
$d_{(hkl)}$	Distance inter réticulaire et h, k, l sont les indices de Miller
V	Volume de la maille
ρ	Résistivité électrique
D_0	Coefficient de diffusion
E_{bp}	Le potentiel de la bande plate
E_f	Energie de Fermi
E_v	Positions énergétiques de la BV
E_c	Positions énergétiques de la BC
$N_{D,A}$	Densité de porteurs de charge
ϵ_0	Permittivités du vide
C	La capacitance
θ	Angle de diffraction des rayons X
e	Epaisseur des films
Q	Quantité de charge électrochimique

D	Taille des cristallites
β	Largeur à mi-hauteur
ε	Contraintes
δ	Densité de dislocations
N	Nombre de cristallites
α	Coefficient d'absorption
$h\nu$	Energie du photon

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 Généralités sur les cellules solaires.....	06
I.2 Cellules solaires à base des oxydes métalliques.....	07
I.3 Oxyde de zinc (ZnO).....	09
I.3.1 Présentation générale.....	09
I.3.2 Propriétés de l'oxyde de zinc.....	09
I.4 Oxyde de cuivre (Cu ₂ O).....	11
I.4.1 Présentation générale.....	11
I.4.2 Propriétés de l'oxyde de cuivre.....	11
I.5 Sulfure de zinc (ZnS).....	12
I.5.1 Présentation générale.....	12
I.5.2 Propriété de sulfure de zinc.....	13
I.6 Cellules solaires à hétérojonction Cu ₂ O/ZnO.....	14
I.6.1 Amélioration de l'efficacité des cellules solaires à hétérojonction Cu ₂ O/ZnO.....	16
I.6.1.1 Insertion de couches tampons.....	16
I.6.1.2 Dopage de ZnO	19
I.6.1.3 Dopage de Cu ₂ O.....	20
I.7 Méthodes de synthèse.....	21
I.7.1 Électrodéposition des semi-conducteurs (ED).....	21
I.7.2 Méthode de dépôt en bain chimique (CBD).....	23
Références.....	24
Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	
II.1 Techniques d'élaboration.....	33
II.1.1 Dispositif expérimental utilisé.....	33

II.1.1.1 Dépôt de nanostructures par électrodéposition.....	33
II.1.1.1.1 Chronoampérométrie (CA).....	34
II.1.1.2 Dépôt de nanostructures par bain chimique.....	35
II.1.2 Elaboration des structures.....	36
II.1.2.1 Choix des précurseurs.....	37
II.2 Techniques de caractérisation.....	39
II.2.1 Caractérisations électrochimiques.....	39
II.2.1.1 Mesures de Mott-Schottky (M-S).....	39
II.2.1.2 Mesures de photo-courant (PC).....	40
II.2.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	41
II.2.3 Profilométrie à stylet.....	43
II.2.4 Microscope électronique à balayage (MEB).....	44
II.2.5 Microscope à force atomique (AFM).....	45
II.2.6 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	46
Références.....	48

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des hétérojonctions de Cu₂O/ZnS/ZnO

III.1 Elaboration des hétérojonctions de Cu ₂ O/ZnS/ZnO /FTO.....	51
III.1.1 Electrodeposition de nanostructures de ZnO et Cu ₂ O	51
III.1.2 Dépôt d'une couche tampon de ZnS.....	52
III.2 Caractérisation des hétérojonctions de Cu ₂ O/ZnS/ZnO /FTO	53
III.2.1 Mesure de l'épaisseur des nanostructures de ZnO, ZnS et Cu ₂ O.....	53
III.2.2 Caractérisations électrochimiques.....	54
III.2.3 Caractérisations structurales.....	58
III.2.4 Caractérisations morphologiques.....	63
III.2.4.1 Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	63
III.2.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	66

III.2.5 Caractérisations optiques.....	70
III.3 Conclusion.....	74
Références	75
Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des hétérojonctions Cu₂O/ZnO : Mg-Al	
IV.1 Elaboration des hétérojonctions de Cu ₂ O/MAZO/FTO.....	78
IV.1.1 Dépôt par électrodéposition (ED).....	78
IV.1.2 Dépôt par bain chimique (CBD).....	79
IV.2 Caractérisations.....	80
IV.2.1 Composition chimique.....	80
IV.2.2 Mesures de Mott-Schottky.....	81
IV.2.3 Mesures photo-courant (PC).....	83
IV.2.4 Caractérisations structurales.....	84
IV.2.5 Caractérisations morphologiques.....	88
IV.2.6 Caractérisations optiques.....	90
IV.3 Conclusion.....	93
Références.....	94
Conclusion générale et Perspectives	96

Liste des figures

Figure I.1 : Structure d'une jonction p-n et alignement des niveaux de Fermi.....	06
Figure I.2 : Structure générale des cellules solaires à base de couche mince	08
Figure I.3 : Structure hexagonale (Wurtzite) avec les différents plans cristallins de ZnO.....	10
Figure I.4 : Représentation de la structure cristallographique de Cu ₂ O.....	11
Figure I.5: Différentes types de structures cristallines de ZnS.....	13
Figure I.6 : Images MEB des Cu ₂ O/ZnO nanorubans préparée par électrodéposition de Cu ₂ O pendant 10 min (A et B), 20 min (C et D) et 30 min (E et F). Les encarts sont des images rapprochées de la surface.....	16
Figure I.7 : Hétérojonction AZO/ZnO/Cu ₂ O : a) structure et b) diagramme de bande d'énergie.....	17
Figure I.8 : Structure schématique de la cellule solaire hétérojonction AZO/Zn _{1-x} Mg _x O/Cu ₂ O.....	18
Figure I.9 : Structures des bandes d'énergie pour l'hétérojonction Cu ₂ O/CdS/ZnO.....	18
Figure I.10 : a) Structures schématiques des cellules solaires Cu ₂ O/ZnS/ZnO, b) Diagramme de bande d'énergie.....	19
Figure I.11 : Diagrammes potentiels-pH pour les systèmes Zn-H ₂ O et Cu-H ₂ O à 25°C.....	22
Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.....	33
Figure II.2 : Schéma de la cellule électrochimique utilisées pour les différentes expériences.....	34
Figure II.3 : Tracé théorique de la courbe courant-temps	35
Figure II.4 : Dispositif du bain chimique (CBD).....	36
Figure II. 5 : Courbes de Mott-Schottky pour des semiconducteurs de type n et p.....	39
Figure II.6 : Disposition du système de mesure du photo-courant.....	40
Figure II.7 : Interface semi-conducteur/électrolyte : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.....	41

Figure II.8 : Condition de Bragg pour la diffraction.....	42
Figure II.9 : Schéma de base du diffractomètre des rayons X en mode géométrique $\theta/2\theta$	43
Figure II.10 : Mesure de l'épaisseur par profilomètre : a) Principe, b) Enregistrement graphique du profil de la surface, (c) Photographie du profilomètre <i>KL Tencor-D500</i> (URME, UFAS-Sétif)	44
Figure II.11 : a) Principe du MEB, b) Dispositif expérimental utilisé (UFAS-Sétif)	45
Figure II.12 : a) Principe et b) Dispositif expérimental utilisé (LCIMN, UFAS-Sétif)	46
Figure II. 13 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR et l'équipement expérimental utilisé (département génie de procédés, UFAS-Sétif)	47
Figure III.1 : Schéma de la structure de l'hétérojonction FTO/ZnO/ZnS/Cu ₂ O.....	53
Figure III.2 : Evolution de l'épaisseur des nanostructures de ZnS avec la température.....	53
Figure III.3 : Courbes de Mott-Schottky (M-S) des nanostructures ZnO, ZnS et Cu ₂ O.....	55
Figure III.4 : Courbes de Mott-Schottky des hétérostructures de ZnO/ZnS à différentes températures.....	56
Figure III.5 : Mesures de photo-courant pour les hétérojonctions de Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O/ZnS/ZnO.....	58
Figure III.6 : Diffractogrammes RX des nanostructures : a) ZnO, b) ZnS/ZnO (75 °C), c) ZnS/ZnO (80 °C), d) ZnS/ZnO (85 °C), e) ZnS/ZnO (90 °C). Insert : diagramme de la couche Cu ₂ O.....	60
Figure III.7 : a) Dépendance de la taille des cristallites (D) et les contraintes (ϵ) des nanostructures ZnS/ZnO avec la température du bain, et b) Dépendance de la densité de dislocations (δ) et du nombre de cristallites (N) des nanostructures ZnS/ZnO avec la température du bain.....	63
Figure III.8 : Images AFM en 2D et 3D des nanostructures : a) ZnO et b) ZnS.....	64
Figure III.9 : Images AFM en 2D et 3D des différents dépôts des hétérojonctions Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O/ZnS/ZnO obtenues à différentes températures de déposition de ZnS.....	65
Figure III.10 : Images MEB et les spectres EDS correspondants des nanostructures de ZnO, ZnS et Cu ₂ O.....	66
Figure III.11 : Images MEB des hétérostructures ZnO/ZnS avec la couche ZnS obtenue par la méthode du bain chimique à différentes températures : a) 75 °C, b) 80 °C, c) 85 °C, et d) 90 °C....	68

Figure III.12 : Images MEB des hétérojonctions Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O/ZnS/ZnO ; cette couche de ZnS a été déposée à différentes températures.....	69
Figure.III.13 : Absorbance et transmittance de différentes nanostructures réalisées dans ce travail.....	71
Figure III.14 : Tracés de Tauc des nanostructures de ZnO, ZnS et ZnS/ZnO à différentes températures de dépôt de ZnS.....	73
Figure IV.1 : Tracés de Mott-Schottky de ZnO et MAZO préparées par électrodéposition (ED) et bain chimique (CBD).....	82
Figure IV.2 : Réponses photo-courant des hétérojonctions : a) Cu ₂ O/ZnO-ED, b) Cu ₂ O/MAZO-ED, c) Cu ₂ O/ZnO-CBD, et d) Cu ₂ O/MAZO-CBD.....	84
Figure IV.3 : Diffractogrammes RX des couches minces de ZnO et MAZO déposées par deux méthodes différentes : a) Electrodeposition et b) Bain chimique.....	85
Figure IV.4 : Dopage substitutionnel par Mg et Al dans la structure cristalline du ZnO.....	86
Figure IV.5 : Diffractogrammes RX des hétérojonctions Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O/MAZO.....	87
Figure IV.6 : Images MEB des hétérojonctions : a) Cu ₂ O/ZnO, b) Cu ₂ O/MAZO élaborés par ED. Des images à plus grand grossissement sont illustrées dans les Figures a') et b').....	89
Figure IV.7 : Images MEB des hétérojonctions : a) Cu ₂ O/ZnO, b) Cu ₂ O/MAZO élaborées par CBD. Des images à plus grand grossissement sont illustrées dans les Figures a') et b'), respectivement.....	90
Figure IV.8 : a) Transmittance des nanostructures de ZnO et MAZO préparées par ED. b) Transmittance des couches de ZnO et MAZO préparées par CBD.....	91
Figure IV.9 : Tracés de Tauc des nanostructures de : a) ZnO-ED, MAZO-ED et b) ZnO-CBD, MAZOCBD.....	92

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Hétérojonctions à base d'oxydes métalliques.....	08
Tableau I.2 : Quelques propriétés de l'oxyde de Zinc.....	10
Tableau I.3 : Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre.....	12
Tableau I.4 : Caractéristiques des structures cristallines de ZnS.....	14
Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés lors nos expériences.....	38
Tableau III.1 : Paramètres d'électrodéposition des nanostructures de ZnO et Cu ₂ O.....	51
Tableau III.2 : Paramètres utilisés pour la déposition des nanostructures de ZnS élaborées sur une couche de ZnO à différentes températures.....	52
Tableau III.3 : Quelques paramètres électroniques calculés à partir des courbes de M-S pour les nanostructures de ZnO, ZnS et Cu ₂ O et les hétérostructures ZnO/ZnS.....	57
Tableau III.4 : Paramètres structuraux des nanostructures de ZnO, Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O calculés à partir des diffractogrammes	62
Tableau III.5 : Composition atomique et massique des différentes hétérojonctions Cu ₂ O/ZnS/ZnO.....	70
Tableau IV.1 : Conditions expérimentales utilisées pour l'électrodéposition.....	79
Tableau IV.2 : Conditions expérimentales utilisées pour la méthode bain chimique.	80
Tableau IV. 3 : Composition chimique des hétérojonctions Cu ₂ O/ZnO et Cu ₂ O/MAZO.....	80
Tableau IV. 4 : Propriétés électroniques des films de ZnO et MAZO préparés par ED et CBD.....	86
Tableau IV. 5 : Paramètres structuraux des films de ZnO et MAZO élaborés par ED et CBD...	83
Tableau IV. 6 : Quelques paramètres structuraux des différentes hétérojonctions.....	88

Introduction générale

Depuis quelques années, les nanostructures d'oxydes transparents et conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) ont connu un essor considérable dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications dans la technologie moderne. Ces oxydes forment une classe de matériaux combinant deux propriétés antagonistes : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Ces dernières caractéristiques de ces matériaux les rendent indispensables dans diverses applications optoélectroniques et environnementales telles que, les cellules solaires, les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes (LED), les capteurs de gaz et la photocatalyse. Les matériaux à base de TCO, notamment l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium dopé étain (ITO), en plus de leurs propriétés fonctionnelles spécifiques, possèdent également des propriétés intrinsèques intéressantes telles que la non-toxicité, une disponibilité abondante, une combinaison entre la forte transparence et la conductivité élevée et un faible coût de production [1].

La conversion de l'énergie solaire en électricité s'effectue grâce à des cellules solaires photovoltaïques à base de jonctions p-n construites par dépôt successif de TCO, de semi-conducteurs de type n et de type p et en dernier une couche de contact. Les performances des dispositifs optoélectroniques dépendent des propriétés physico-chimiques de chaque couche et de la technique utilisée pour le processus de dépôt [2]. Des efforts importants ont été déployés pour concevoir des dispositifs optoélectroniques efficaces. Jusqu'à présent, le ZnO et le Cu_2O ont été considéré comme des candidats très intéressants à cet égard. Le ZnO est un semi-conducteur de type n caractérisé par sa morphologie spécifique, son arrangement de défauts, son large bande interdite (3.31 eV), sa grande énergie de liaison d'excitation et sa grande mobilité électronique [4, 5]. D'autre part, le Cu_2O est un semi-conducteur de type p avec une faible bande interdite directe, ce qui induit une photo-réponse élevée étendue dans la région visible lors de processus photoélectrochimiques (PEC) [6]. En effet, les jonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ont été largement utilisées pour améliorer les performances photovoltaïques [7] en raison de leurs caractéristiques spécifiques. Cette jonction présente un arrangement atomique et un alignement de bande de conduction à l'interface p-n, créant une structure favorable pour le transport des charges électriques [8]. De plus, la plupart des dispositifs de ce type avec des performances élevées ont été construits à l'aide d'une méthode coûteuse en énergie et en matériaux telles que le dépôt par laser pulsé (PLD), le dépôt par pulvérisation cathodique réactive à radiofréquence (RF),

l'évaporation par plasma à arc sous vide et l'épitaxie par jets moléculaire. Cependant, le dépôt électrochimique (ECD) présente de nombreux avantages intéressants, tels qu'une procédure de fabrication peu coûteuse et à basse température, un contrôle direct des conditions de dépôt notamment l'épaisseur du film. De plus, la simplicité de préparation et le potentiel de production à grande échelle rendent ce processus favorable pour une telle structure dans l'industrie de l'optoélectronique.

L'efficacité actuelle des cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ est de 8,1 % [9], ce qui est nettement inférieur à la limite d'efficacité de conversion théorique (20 %). L'un des éléments qui limitent l'augmentation de l'efficacité est la mauvaise qualité de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ causée par le désaccord paramétrique des deux structures cristallines et la différence des bandes d'énergies entre les deux matériaux [10] ; et aussi la recombinaison des porteurs de charges à l'interface. Les performances de ces hétérojonctions ont été améliorées grâce à des travaux intérieurs. Cela implique la réalisation d'un dopage contrôlé aux couches n et p afin d'ajuster les bandes de gaps, minimisant ainsi les désalignements de la structure, tout en insérant une couche tampon d'épaisseur limitée entre les couches n et p. A cet effet, des chercheurs ont trouvé que le dopage de ZnO avec Al ou Mg a fait augmenter le band gap et a amélioré les performances des cellules solaires à base de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ [7, 11]. Le choix de ces éléments, "Mg et Al" résulte également de leur abondance et de leur faible cout, ce qui est préférable pour l'industrie des cellules solaires. D'autres recherches ont également montré que l'insertion de couches tampons préparées par des méthodes physiques, telles que le CdS et le ZnS a augmenté le rendement des cellules [12].

Dans ce contexte, cette thèse se donne pour objectif d'améliorer les performances d'hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ préparées par voie chimique. Nous avons utilisé plusieurs stratégies pour atteindre cet objectif, permettant ainsi de surmonter les défis liés à l'obtention de dispositifs à haute performance. Pour cela, nous avons concentré notre recherche sur l'insertion des couches minces de ZnS-type n comme couche tampon dans les hétérojonctions pour créer une structure à bande interdite ajustable permettant de favoriser le transport des porteurs de charges grâce à l'amélioration de l'alignement de bande d'énergie de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. En deuxième lieu, nous avons remplacé les couches de n-ZnO par des couches minces de ZnO co-dopées au

Mg et Al (n-MAZO) en tant que couches fenêtre dans les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ afin d'améliorer leurs propriétés et de réduire les pertes de porteurs de charges.

Ce mémoire de thèse est structuré de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, une description générale du fonctionnement des cellules solaires et une étude bibliographique sur les hétérojonctions, en particulier celles de ZnO et de Cu_2O sont présentées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de déposition utilisées pour l'élaboration de ZnO , MAZO ($\text{ZnO} : \text{Mg} + \text{Al}$), ZnS et Cu_2O . Par la suite, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous avons préparé des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ par combinaison de deux méthodes différentes, électrodéposition et bain chimique. Les propriétés électrochimiques et physiques de ces hétérojonctions ont été étudiées en détail en fonction de la température de bain de dépôt de ZnS .

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux concernant l'obtention par électrodéposition (ED) et par bain chimique (CBD) des nanostructures de ZnO et MAZO. Les résultats obtenus ont été rapportés avec une discussion approfondie.

Enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion où sont résumés les principaux résultats ainsi que des perspectives concernant la continuité de ce travail.

References

- [1] Ozautok. F, Eriturk. K. and Bilgin. V. (2012). Electrical and Optical Study of ZnS-Mn Thin Films. *Act. Phys. Polo*, 121(1), 221-223.
- [2] Emegha. J. O, Elete. E. D, Efe. F. O. O, and Adebisi. A. C. (2019). Optical and electrical properties of semiconducting ZnS thin film prepared by chemical bath deposition technique. *catalysis*, 4, 1-8.
- [3] Boulahbal. A.I, Benathmane. H, Gil. A, Azizi. A. (2023). Functional properties of transparent Al, Mg doped and Al-Mg codoped ZnO nanostructures grown by electrochemical and chemical bath deposition: a comparison study, *Mater. Sci. Mater. Electron*, 34, 1283.
- [4] Benathmane, H., Belhadj, H., Guemmez, M., & Azizi, A. (2024). Effect of bath temperature on the efficiency and properties of Cu₂O/ZnS/ZnO heterojunctions thin film prepared by electrodeposition and chemical bath deposition methods. *Opt. Mater*, 148, 114842.
- [5] Bouderbala. I. Y, Herbadji. A, Mentar. L and Azizi. A. (2018). Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition, *Solid. State. Sci*, 83, 161-170.
- [6] Lahmar. H, Azizi. A, Schmerber. G, Dinia. A. (2016). Effect of the thickness of the ZnO buffer layer on the properties of electrodeposited p-Cu₂O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions, *RSC Advances*, 6, 68663.
- [7] Lin, P, Chen, X, Yan, X, Zhang, Z, Yuan, H, Li, P, and Zhang, Y. (2014). Enhanced photoresponse of Cu₂O/ZnO heterojunction with piezo-modulated interface engineering, *Nano Res*, 7, 860-868.
- [8] Minami, T., Nishi, Y and Miyata, T. (2016). Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_x-O thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Express*, 9(5), 052301.d
- [9] Ichimura, M and Song, Y. (2011). Band Alignment at the Cu₂O/ZnO Heterojunction. *Jpn. J. Appl. Phys*, 50(5), 051002.

[10] Kara. R, Mentar. L and Azizi. A, (2020), Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications, *RSC advances*, 10(66), 40467-40479.

[11] Zhang, Y., Zhang, P., Feng, S., Cao, J., Wang, J., Zheng, Y., ... and Pan, J. (2023). Transparent p–n Junction in Cu₂O/ZnS/ZnO Core–Shell Nanoarrays via In Situ Sulfuration for Enhanced Photovoltaic Stability. *ACS Appl. Nano. Mater.*

Chapitre I
Etude bibliographique

Ce chapitre commence par des généralités sur le fonctionnement des cellules solaires, en particulier, sur les cellules à base des oxydes métalliques et leurs propriétés. Ensuite, nous présentons brièvement une bibliographie sur les cellules solaires basées sur les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ qui constituent l'objet de notre étude. Enfin, nous terminons par les différentes techniques de synthèse qui ont été utilisées pour déposer ces hétérojonctions.

I.1 Généralités sur les cellules solaires

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui transforme directement la lumière du soleil en électricité, ce phénomène s'appelle l'effet photovoltaïque. En effet, pour une conversion efficace de l'énergie, les matériaux semi-conducteurs formant une jonction p-n sont les plus utilisés et appropriés. En considérant deux semi-conducteurs (SCs) de différents types de conductivité (p-n) sont mis en contact, deux phénomènes se produisent : la diffusion des porteurs majoritaires et la formation d'une zone de charge d'espace de faible épaisseur (W_0). Cela entraîne l'apparition d'un champ électrique interne (E_0), avec un alignement des niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs, comme montré dans la figure I.1[1] :

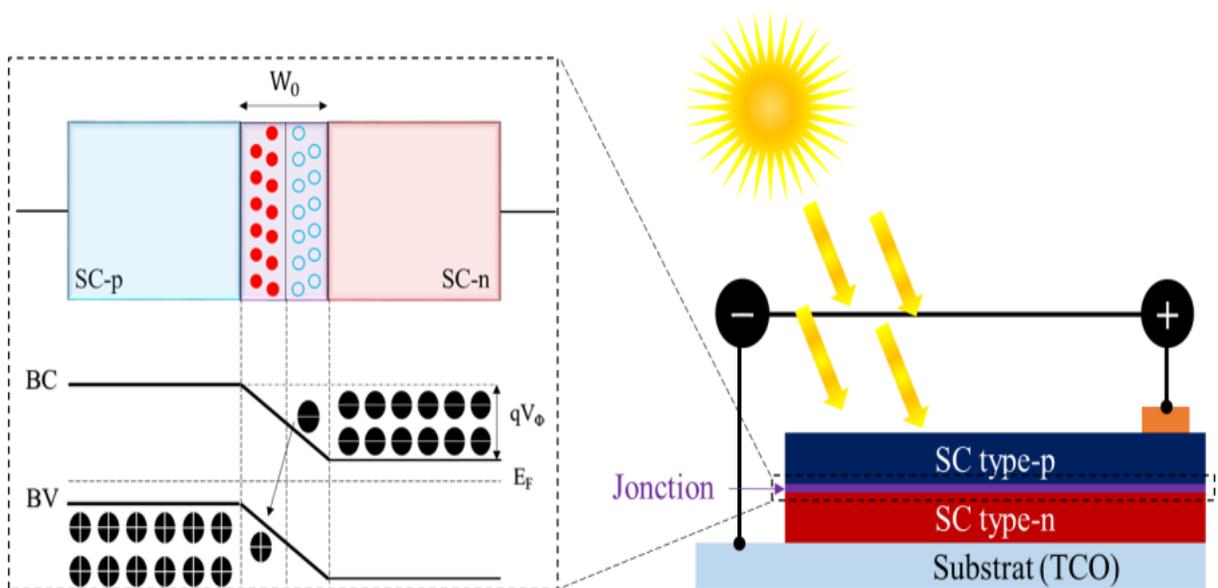


Figure I.1 : Structure d'une jonction p-n et alignement des niveaux de Fermi [1].

Lorsque la lumière interagit avec la jonction p-n, les photons ayant une énergie plus élevée que E_g , excitent les électrons de la bande de valence, créant des paires électron-trou. Si les

photons incidents ont une énergie inférieure à celle de E_g , l'énergie est perdue sous forme de chaleur ou transmise si le semi-conducteur est transparent. Si les porteurs minoritaires générés par la lumière atteignent la zone de déplétion, ils vont la traverser à l'aide du champ électrique E_0 , tandis que les porteurs majoritaires doivent atteindre les bornes de contact, créant une différence de tension aux côtés de la cellule photovoltaïque. L'amplitude de cette tension est appelée tension en circuit ouvert (V_{co}).

Il est important de noter qu'une V_{CO} plus élevée se traduit par une meilleure qualité des cellules photovoltaïques, et par conséquent, l'efficacité de la cellule solaire augmente, montrant une conversion plus efficace de la lumière en énergie électrique. Le rendement quantique, qui représente le rapport entre les porteurs générés par la cellule solaire et l'énergie photonique incidente, est un indicateur clé de la performance de la cellule.

En réalité, le marché photovoltaïque est dominé par la technologie des cellules solaires fabriquées à base de silicium [2]. Cependant, le silicium présente des défis sur le marché liés à sa complexité de fabrication et à son coût élevé. Cela a conduit à l'appel de le remplacer par des matériaux plus abondants, moins coûteux, plus performants et faciles à mettre en production, comme les oxydes métalliques. Actuellement, les recherches sur les cellules solaires sont encore en développement, et plusieurs technologies novatrices sont disponibles.

I.2 Cellules solaires à base d'oxydes métalliques

Récemment, les chercheurs se sont intéressés à la fabrication de cellules solaires à base d'oxydes métalliques avec des procédés de dépôt simples et moins coûteux [3]. Cette approche a suscité un grand intérêt pour les dispositifs photovoltaïques à base d'oxyde en raison de leurs avantages, notamment la stabilité chimique, non-toxicité, bonne absorbance de la lumière solaire et abondance. Ces propriétés répondent aux exigences de fabrication à faible coût dans des conditions environnementales. Les oxydes métalliques actuellement sont largement utilisés comme composants dans les cellules photovoltaïques qui contiennent un substrat, un TCO, une couche fenêtre (type p ou n), une couche absorbante (type i ou p), et finalement un contact, comme le montre la figure I.2.

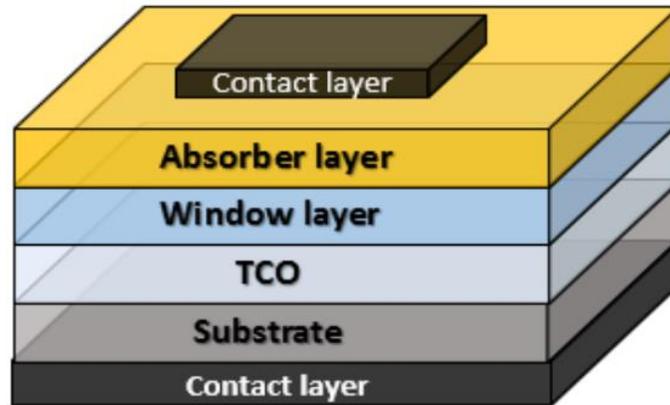


Figure I.2 : Structure générale des cellules solaires à base de couche mince [1].

La performance de cette structure dépend des propriétés physiques et chimiques de chaque couche. Par conséquent, une compréhension approfondie du comportement de chaque couche est essentielle pour mettre en évidence un dispositif photovoltaïque efficace. Les oxydes couramment utilisés sont ZnO [4], Cu₂O [5], CuO [6], et In₂O₃ [7] etc. En fait, de nombreux dispositifs photovoltaïques à hétérojonctions basés sur les oxydes métalliques ont été fabriqués par différentes méthodes de dépôt. Le tableau I.1 rassemble quelques hétérojonctions à base d'oxydes métalliques synthétisés par différentes méthodes et leurs efficacités de conversion.

Tableau I.1 : Hétérojonctions à base d'oxydes métalliques.

Hétérojonction	Méthode d'élaboration	Efficacité (%)	Référence
ZnO/TiO ₂ /CdS	SILAR	2,44	[8]
AZO/ Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O	PLD	5,39	[9]
AZO/(Ga _{0,975} Al _{0,025}) ₂ O ₃ /Cu ₂ O	Hydrothermale et PLD	5,42	[10]
Cu ₂ O/ZnO	ALD	1,46	[11]
AZO/Zn _{0,38} Ge _{0,62} O/Cu ₂ O:Na	PLD	8,1	[12]
ZnO/TiO ₂ /Si	Sol-gel	7,85	[13]

Dans la suite, nous avons limité la discussion et les exemples aux cellules solaires basé sur l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ (type p-n). Ces cellules sont fabriquées et étudiées depuis longtemps, et elles ont récemment suscité un intérêt renouvelé en raison de la polyvalence de leurs propriétés [14-16]. Son efficacité est encore bien en deçà de l'efficacité théorique, mais des meilleures performances peuvent être attendues en améliorant les propriétés des matériaux (ZnO et Cu_2O) ainsi que les caractéristiques d'interface.

I.3 Oxyde de zinc (ZnO)

I.3.1 Présentation générale

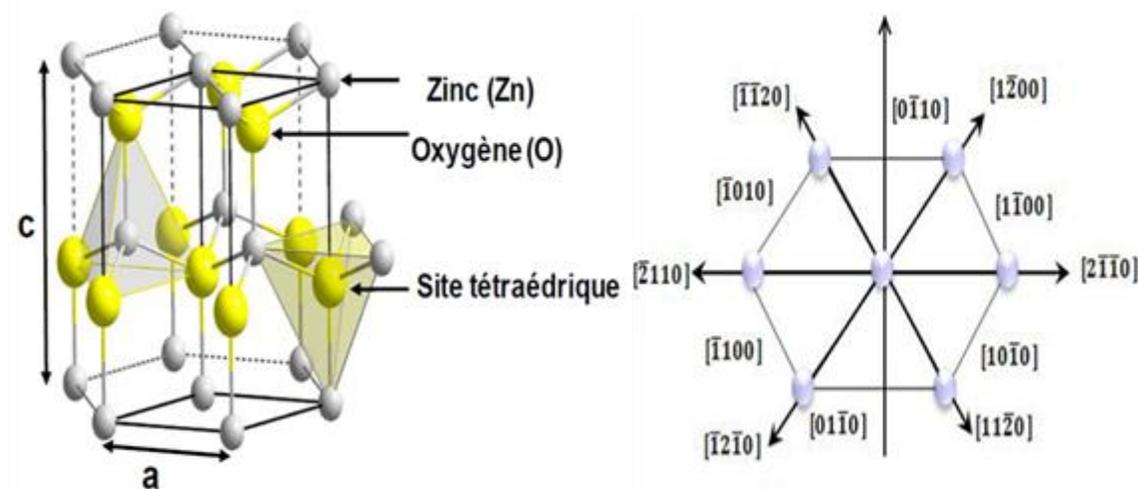
Un important effort de recherche a été relancé sur l'étude de ZnO [17, 18] et de ses alliages en raison de son absorbance des ultraviolets, sa piézoélectricité et sa luminescence à haut température. Cet oxyde présente une large énergie de bande interdite directe (3,3 eV) [19], une énergie de liaison d'excitons d'environ 60 meV. Ces caractéristiques rends lui un bon candidat pour des diverses applications en optoélectronique et en photonique comme les cellules solaires [20], la réalisation d'électrodes transparentes, les transistors, les détecteurs ultraviolet ou les diodes électroluminescents émettant dans le bleu ou l'ultraviolet.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de ZnO , notamment : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [21- 23], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [24, 25], l'ablation laser pulsé (PLD) [26] et la pulvérisation cathodique [27]. Les dépôts obtenus par ces méthodes sont de bonne qualité mais leur mise en œuvre et leur maintenance nécessitent un investissement financier important. Cependant, d'autres méthodes d'élaboration simples et moins coûteuses ont été développées récemment, comme : sol gel [28] ; électrodéposition [29] et bain chimique [30].

I.3.2 Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n, il se cristallise selon trois structures : hexagonale (Wurtzite) qui est le plus stable, Rocksalt qui est métastable et persiste à des pressions relativement élevées ~ 10 GPa [31] (rarement observé), et finalement zinc de type blende qui apparait sous des pressions très élevée. Dans les conditions ambiantes, seule la phase Wurtzite comme le montre la figure I.3 est plus stable thermodynamiquement avec $a = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,2042 \text{ \AA}$ et un rapport $c/a = 1,601$. Dans cette structure, chaque atome de zinc est entouré

de 4 atomes d'oxygène, le tout formant un tétraèdre avec un atome de zinc en son centre et vice



versa.

Figure I.3 : Structure hexagonale (Wurtzite) avec les différents plans cristallins de ZnO [32].

Le ZnO est naturellement de type n. Cela est dû à la présence d'atomes de zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans le matériau. En outre, il est transparent dans la gamme du visible et présente une forte absorption dans la gamme UV (en dessous de 365nm). Les propriétés fondamentales du ZnO sont exposées dans le tableau I.2 ci-dessous [32- 35] :

Tableau I.2 : Quelques propriétés de l'oxyde de Zinc.

Propriétés	Valeur
Structure cristalline	Wurtzite
Densité	5.60 g.cm ⁻³
Paramètre de maille	a = 3.249, c = 5.204 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe de c d=1,96 Å Suivant l'axe de a d=1,98 Å
Largeur de la bande interdite (E _g)	3.3 eV

Indice de réfraction (n_i)	2,008 – 2,029
--------------------------------	---------------

I.4 Oxyde de cuivre (Cu_2O)

I.4.1 Présentation générale

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un TCO peu coûteux, non toxique et abondant [36], ce qui en fait un matériau largement utilisé dans une vaste gamme d'applications électroniques. Les propriétés physiques des films Cu_2O dépendent des méthodes et des conditions expérimentales de dépôt [37].

Différentes techniques peuvent être utilisées pour élaborer les nanostructures de Cu_2O , telles que déposition chimique en phase vapeur [38], dépôt par bain chimique [39], ablation laser [40], pulvérisation cathodique [41] et déposition par voie électrochimique [42, 43]. En variante, l'électrodéposition utilisant des électrolytes à base humide est un processus représentatif à basse température et à faible coût.

I.4.2 Propriétés de l'oxyde de cuivre

Le Cu_2O se cristallise suivant une structure appelée cuprite dans un réseau de Bravais cubique avec la symétrie du 224^{ème} groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$, il présente un paramètre de maille de $a = 4.269 \text{ \AA}$. À l'intérieur de sa maille élémentaire qui contient six atomes, les ions d'oxygène sont situés sur un sous-réseau cubique centré (cc), tandis que les ions du cuivre se trouvent sur un sous-réseau cubique à face centré (cfc) qui forme un tétraèdre (Figure I.4).

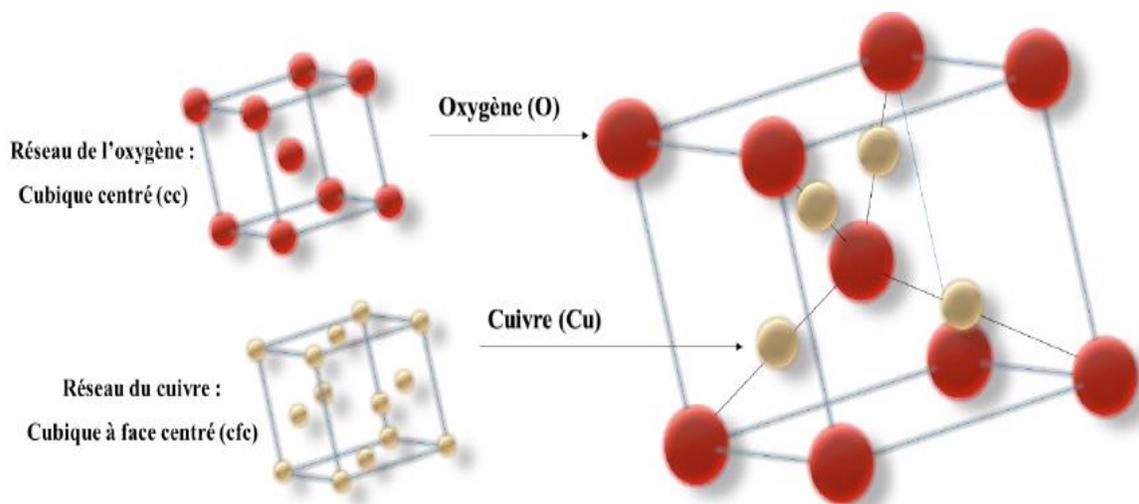


Figure I.4 : Représentation de la structure cristallographique de Cu_2O .

En choisissant l'origine du système de coordonnées sur un atome d'oxygène, les ions de cuivre sont dans les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 1/4)$, en unité de paramètre de maille a (Figure I.4). En d'autres termes, le réseau du cuivre a une translation suivante $a(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport au réseau cubique centré. Cette structure est centrosymétrique.

L'oxyde de cuivre Cu_2O possède des propriétés optiques très intéressantes, car c'est un matériau transparent dans le visible et a une bande interdite directe de largeur étroite varie entre 1.9 et 2.5 eV [44]. Le Cu_2O est un semi-conducteur naturellement de type p [45], due à la présence des lacunes de cuivre à une température ambiante. Quelques propriétés fondamentales du Cu_2O sont représentées dans le tableau I.3 suivant [46] :

Tableau I.3 : Quelques propriétés de l'oxyde de cuivre.

Propriétés	Valeur
Structure cristalline	Cubique
Paramètre de maille	$a = b = c = 4,269 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$
Distance interatomique d_{hkl}	$2,465 \text{ \AA}$

Indice de réfraction (n_i)	2.705
Largeur de la bande interdite (E_g)	2.1 eV
Constante diélectrique relative	7,6

I.5 Sulfure de zinc (ZnS)

I.5.1 Présentation générale

En raison de ses caractéristiques optiques, structurales et électriques exceptionnelles, le ZnS présente une substance fiable pour les différentes applications technologiques notamment les cellules solaires photovoltaïques. Dans ces cellules, le ZnS est utilisé comme couche fenêtre, car son large intervalle de bande interdite permet de réduire les pertes d'absorption et la recombinaison des porteurs, ce qui améliore le courant de court-circuit de la cellule et donne un bon rendement de la cellule [47].

L'élaboration des nanostructures de ZnS peut se faire également par des méthodes très diverses à savoir le dépôt en bain chimique [48], la technique de pulvérisation par magnétron [49], le dépôt par laser pulsé [50], la technique de dépôt photochimique [51], dépôt chimique en phase vapeur [52], sol gel [53] et l'électrodéposition [54]. Notre choix s'est porté sur la méthode la plus courante « bain chimique », car elle est relativement simple et permet d'obtenir des films de bonne qualité, avec une pureté élevée. Elle est également peu coûteuse, ce qui la rend attractive pour la production industrielle de couches minces de ZnS.

I.5.2 Propriété de sulfure de zinc

Le ZnS est un semi-conducteur de type n, se cristallise dans deux structures principales l'une est cubique du type sphalérite (blende) qui est la plus stable, et l'autre est hexagonale. Dans les deux structures, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre et vice versa (Figure I.5). Dans la structure blende, les atomes de soufre sont disposés dans un empilement cubique (cfc), les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique, qui sont des sites interstitiels situés au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre. Dans la wurtzite, les atomes de soufre sont disposés dans un empilement

hexagonal compact, les atomes de zinc occupent les lacunes octaédriques, qui sont des sites interstitiels situés au centre d'un octaèdre formé par six atomes de soufre.

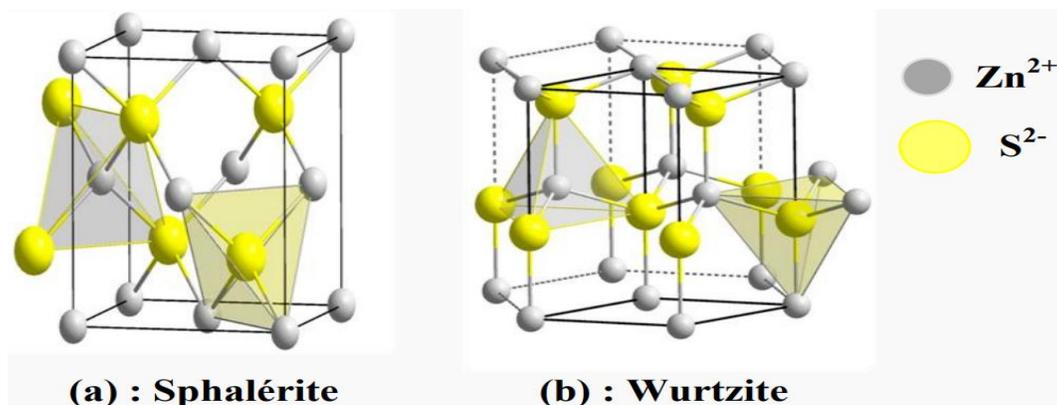


Figure I.5: Différentes types de structures cristallines de ZnS.

Le Sulfure de zinc est un semi-conducteur de type n, transparent dans les régions visibles du spectre solaire et a une large bande interdite directe (3.6 à 3.7 eV) [55]. Il a une conductivité élevée due à la forte concentration en porteurs. La résistivité du ZnS non dopé est très élevée (~70000 $\Omega \cdot \text{cm}$). Le tableau I.4 présente les propriétés correspondantes pour chaque structure de ZnS [54].

Tableau I.4 : Caractéristiques des structures cristallines de ZnS.

Propriétés	Sphalérite	Wurtzite
Paramètre de maille	$a = 5.406 \text{ \AA}$	$a = 3.82 \text{ \AA} , c = 6.26 \text{ \AA}$
Masse volumique	$4,1 \text{ g.cm}^{-3}$	$3,98 \text{ g.cm}^{-3}$
Distances interatomiques r_{ia}	2.342 \AA	2.342 \AA
Largeur de la bande interdite (E_g)	3.72 eV	3.77 eV

I.6 Cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

Les recherches sur les hétérojonctions nanostructurées de semi-conducteurs composés de deux ou plusieurs composants sont en cours de développement pour de nombreuses applications

technologiques, notamment : les lasers [56], les photodétecteurs [57] et les cellules solaires [54]. En raison de la difficulté à doper le ZnO en SC de type p ou le Cu₂O en SC de type n, l'hétérojonction Cu₂O/ZnO est une approche courante dans les applications photovoltaïques, et elle a été trouvée pour avoir des performances excellentes [58]. Herion et al. [59] ont publié le premier rapport sur les cellules solaires à hétérojonction Cu₂O /ZnO en 1980. Ils ont utilisé la technique de pulvérisation cathodique pour déposer des films minces de n-ZnO sur des feuilles de p-Cu₂O thermiquement oxydées avec une efficacité de 0,14%, ce résultat est attribué à la formation d'une barrière Schottky Cu/Cu₂O à interface p-n [59]. D'autres chercheurs ont été étudiés la même structure déposée par PLD [60]. Ils ont comparé plusieurs hétérojonctions et ont été trouvés que celle hétérojonction ZnO/Cu₂O montre des meilleures propriétés photovoltaïques que In₂O₃/Cu₂O et ITO/Cu₂O.

Pour améliorer l'efficacité des cellules solaires à hétérojonction Cu₂O-ZnO, il a été nécessaire d'identifier des approches pouvant réduire la densité des défauts interfaciaux susceptibles d'apparaître. La densité élevée des défauts aux jonctions p-n donne lieu à produire des états qui favorisent le processus de recombinaison des charges. Dans une telle étude, Ishizuka et al. [61] ont déposé des cellules solaires Cu₂O/ZnO en utilisant le sputtering de magnétron RF. Ils ont procédé au traitement du cyanure d'éther de couronne (CN) après dépôt, afin de passiver les états de piège dans le Cu₂O polycristallin et de réduire les états d'interface, ce qui améliore l'efficacité de conversion de 0,4 à 0,7%.

En 2006, Minami et al. [62] ont étudié les effets des différentes méthodes de dépôt sur les performances des cellules à hétérojonction Cu₂O-ZnO. Ils ont trouvé que l'utilisation de méthodes exemptes de dommages, telles que la déposition ablation laser pulsé (PLD) ou des méthodes d'évaporation sous vide pour déposer des films minces de ZnO sur le substrat de Cu₂O aide à réduire les dégâts sur la surface de Cu₂O et réduit la densité des défauts interfaciaux. Les rendements de conversion les plus élevés ont été atteints à 1,42 et 1,52 % pour les cellules solaires produites par PLD et évaporation, respectivement [62].

Les recherches sur les cellules solaires à hétérojonction Cu₂O-ZnO entièrement basées sur des films de Cu₂O préparé par électrodéposition (ECD) sont actuellement poursuivies avec une intensité croissante. Récemment, Kang et al. [63] ont utilisé des hétérojonctions préparées

par ECD, consistant en des ensembles de n-ZnO nanorubans et de films minces de p-Cu₂O (Figure I.6) [63]. Les cellules produites ont montré des performances PEC améliorées (photocourant et rendement de conversion photovoltaïque).

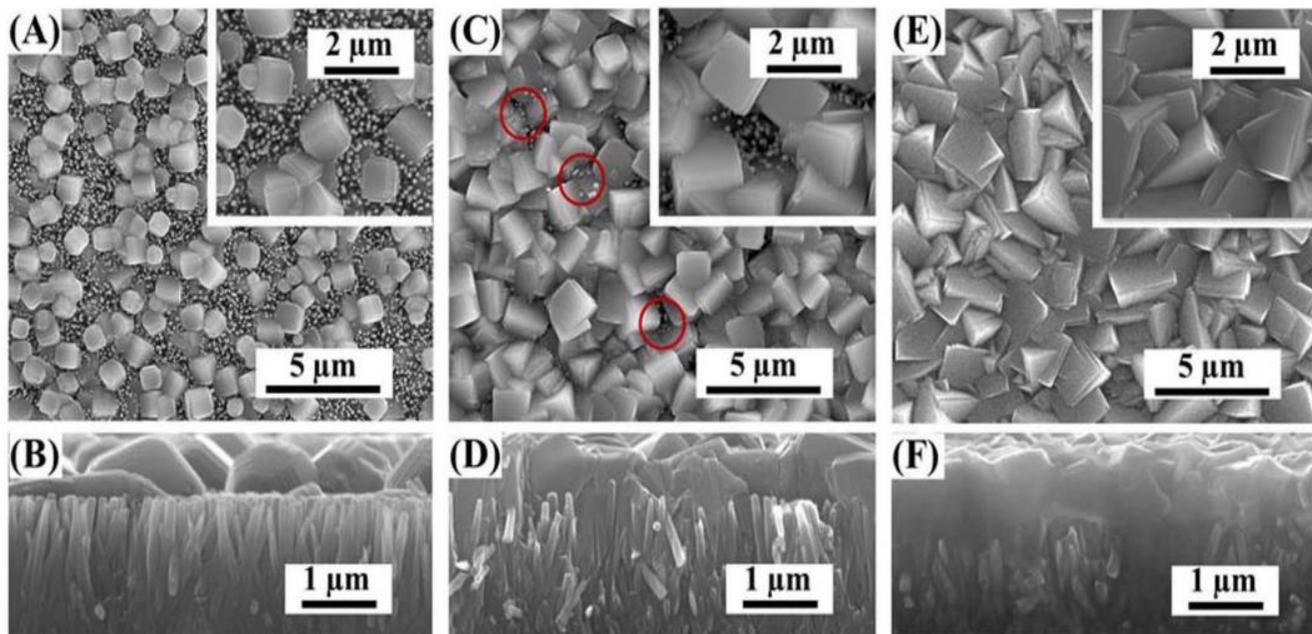


Figure I.6 : Images MEB des Cu₂O/ZnO nanorubans préparées par électrodéposition de Cu₂O pendant 10 min (A et B), 20 min (C et D) et 30 min (E et F). Les encarts sont des images rapprochées de la surface [63].

Plus récemment, Yang et coll. [64] ont utilisé l'ECD pour déposer des films de Cu₂O sur des substrats d'AZO pulvérisés. Les cellules solaires à hétérojonction Cu₂O/AZO ont obtenu une efficacité allant jusqu'à 1,55 %, cette amélioration due à l'augmentation de l'efficacité du transport des charges dans les films minces de Cu₂O.

I.6.1 Amélioration de l'efficacité des cellules solaires à hétérojonction Cu₂O/ZnO

I.6.1.1 Insertion de couche tampon

L'alignement des bandes entre la couche absorbante et la couche fenêtre est un facteur important pour l'efficacité des cellules solaires. Par conséquent, l'introduction d'une couche entre

elles, afin de réduire les défauts d'interface et aligner les bandes d'énergie à l'interface, sera nécessaire pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.

Minami et ses collaborateurs [65, 66] ont démontré une architecture améliorée pour les cellules solaires $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Dans cette structure, d'abord un Cu_2O polycristallin a été préparé à partir d'une feuille de cuivre (Cu) et les films minces de ZnO et AZO (couche fenêtre transparente) ont été déposés séquentiellement par le PLD, comme indiqué dans la figure I.7 [65]. L'efficacité du dispositif optimisé AZO/ZnO/ Cu_2O a atteint un maximum de 3,83 % avec une V_{co} élevée de 0,69 V, qui est beaucoup plus élevée que celle de l'appareil de référence AZO/ Cu_2O , 1,6 % [65], ce qui indique que le Cu_2O forme une meilleure qualité d'interfaces p-n avec le ZnO par rapport à l'AZO. Cela a été attribué au fait que le ZnO forme une jonction avec Cu_2O avec un potentiel intégré (ou hauteur de barrière) plus grand que celui de la jonction AZO/ Cu_2O [65].

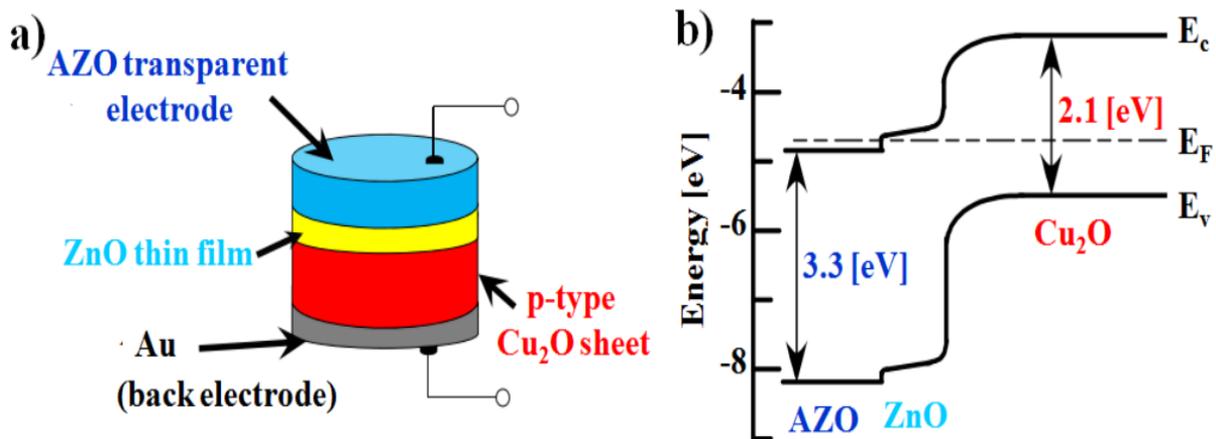


Figure I.7 : Hétérojonction AZO/ZnO/ Cu_2O : a) structure et b) diagramme de bande d'énergie.

Ensuite, une étude plus approfondie de cette structure de dispositif améliorée a été réalisée par Nishi et al. [66] dans laquelle, une efficacité de 4,08 % et une V_{co} de 0,70 V ont été obtenus pour une épaisseur ZnO optimale de 50 nm. L'amélioration s'explique par l'augmentation de la hauteur de la barrière potentielle et de la largeur de la couche d'épuisement, résultant de l'insertion du ZnO comme couche tampon dans les cellules solaires à hétérojonction AZO/ZnO/ Cu_2O [66]. Malgré l'amélioration remarquable de l'efficacité des cellules construites, ils ont constaté que les hétérojonctions Cu_2O -ZnO présentent un désalignement d'énergie à large

bande, ce qui conduit à une augmentation des pertes de recombinaison des charges et limite la localité des cellules solaires. À cet égard, Minami et al. [67] ont préparés des cellules solaires à hétérojonction AZO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ / Cu_2O par la méthode PLD comme indiqué dans la figure I.8. Le dopage de ZnO avec le magnésium (Mg) a été investiguer pour élargir l'énergie de gap, tout en poussant la BC et la BV à des énergies plus élevées afin qu'un meilleur alignement de l'énergie de bande avec la couche d'absorption du p- Cu_2O . Ils ont obtenu d'un rendement photovoltaïque de 4,31 % avec une V_{oc} de 0,85 V dans la structure AZO/ $Zn_{0,89}Mg_{0,09}O$ / Cu_2O [67].

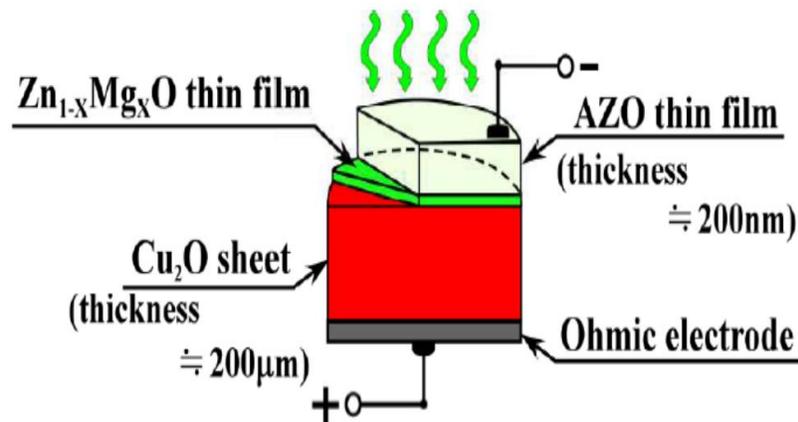


Figure I.8 : Structure schématique de la cellule solaire hétérojonction AZO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ / Cu_2O .

Dans une autre étude, Yang et al. [68] ont examiné des cellules solaires à structure améliorée de ZnO/ Cu_2O préparées par croissance hydrothermale et électrodéposition. Une couche intermédiaire de CdS a été ajoutée entre le ZnO et le Cu_2O (Figure I.9), pour supprimer la recombinaison inverse des porteurs et améliorer l'efficacité des cellules solaires.

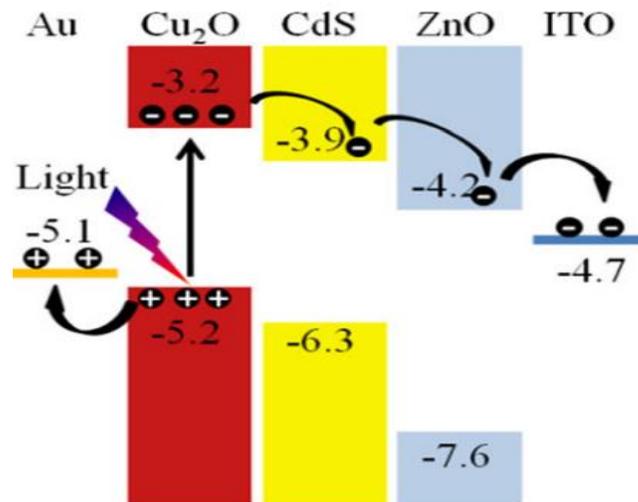


Figure I.9 : Structure des bandes d'énergie pour l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdS}/\text{ZnO}$ [68].

Récemment, Zhang et al. [69] ont préparé des cellules solaires à hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ par l'hydrothermale de sulfuration et la pulvérisation cathodique, une amélioration photovoltaïque importante d'environ 1200 fois due à la couche de transition ZnS . Cette couche permet d'obtenir un niveau de Fermi approprié (Figure I.10) et des rendements élevés. De plus, cette couche contribue à augmenter la stabilité photovoltaïque.

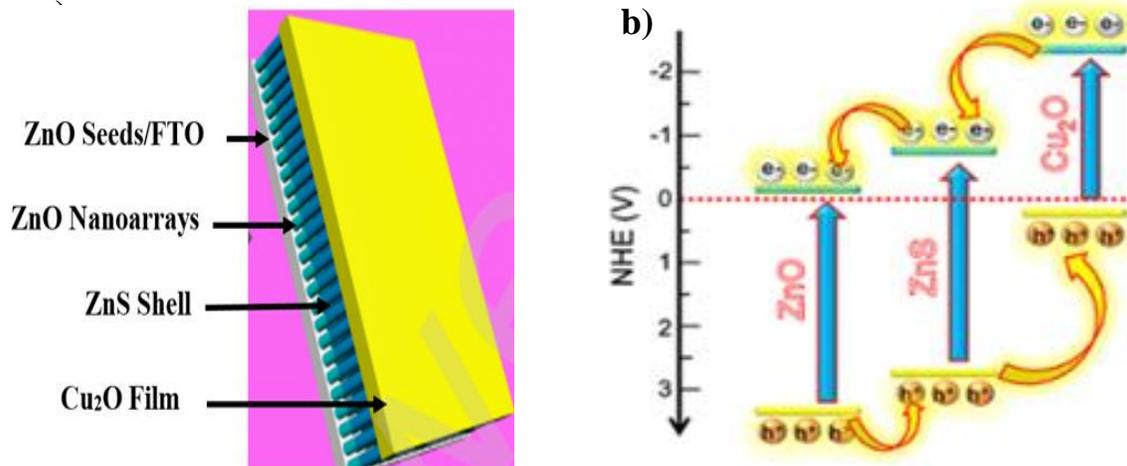


Figure I.10 : a) Structures schématiques des cellules solaires $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ et b) Diagramme de bande d'énergie [69].

Dans ce travail, on s'intéresse à élaborer des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ par combinant de deux méthodes chimique (électrodéposition-bain chimique). Les propriétés des hétérojonctions obtenues ont été étudiées en fonction de température des films ZnS.

I.6.1.2 Dopage de ZnO

Le dopage est une méthode essentielle et actuelle pour améliorer les propriétés des semi-conducteurs tel que : énergie de gap, la conductivité électrique, la transparence et la flexibilité dans la fabrication des dispositifs, ce qui est essentiel pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Il consiste à incorporer un élément supplémentaire (des impuretés) de faible concentration dans la matrice du semi-conducteur. Le dopage de la structure de ZnO peut être réalisé en substituant des atomes de zinc avec les éléments "Al, Ga, ...etc", ou d'oxygène par les éléments "F, Br, ...etc " [54]. Les dopants accepteurs créent des trous dans la BV, tandis que les dopants donneurs créent des électrons libres dans la BC. Le choix du dopant dépend des propriétés physiques souhaitées au matériau dopé et son application ciblée. On peut citer, les travaux suivants :

- La fabrication de cellules solaires à hétérojonctions GZO/ Cu_2O et AZO/ Cu_2O par évaporation du PLD et du plasma à arc de vide (VAPE), respectivement, a permis d'atteindre une efficacité de conversion de 1,5 et de 1,42 %, respectivement [62].
- Une efficacité plus élevée de 1,67 % pour des cellules solaires fabriquées à partir de n-ZnO dopé en magnésium ($\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) par ALD et de films p- Cu_2O par ECD [70].
- Une efficacité de 2,65 % a été obtenue pour des cellules solaires préparées à partir des films amorphes de ZnO dopés de Sn (a-ZTO) par ALD et des films fins de Cu_2O par ECD [71].
- La fabrication des cellules solaire à base de ZnO co-dopés au Cu et Ti par la méthode sol-gel montre le rendement le plus élevé de 2,38 % due à l'amélioration de la mobilité électronique et minimisation du processus de recombinaison à l'interface [72].

Parmi ces dopants, nous avons choisi le magnésium et aluminium pour le co-dopage de ZnO, à cause de leurs intérêts spécifiques, ils sont abondants, non toxique, permettre à augmenter la conductivité électrique, ce qui est bénéfique pour les performances des cellules solaires.

I.6.1.3 Dopage de Cu₂O

Le dopage de Cu₂O est une stratégie puissante afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés améliorées. Afin d'étudier leur effet sur les propriétés de Cu₂O, les chercheurs ont utilisé différents dopants et ont découvert que :

- Le chlore (Cl) entraîne un changement du type de conduction de p à n et augmente la densité des porteurs de charge [1].
- Le silicium (Si) réduit la résistivité à 12 Ω.cm sans changement de conduction [73].
- Le Brome (Br) réduit la résistivité jusqu'à 42 Ω.cm après un recuit sous vide sans changement de conduction [74].
- Le sodium (Na) entraîne une grande amélioration des réponses photo-courant et réduit la résistivité [75].

I.7 Méthodes de synthèse

I.7.1 Électrodéposition des semi-conducteurs

L'électrodéposition est une méthode largement étudiée pour la synthèse d'oxydes métalliques en raison de ses nombreux avantages, notamment sa simplicité, sa rentabilité, son caractère à basse température, sa capacité à déposer des petites couches sur divers substrats, sa pureté élevée et son faible coût. De plus, il permet de contrôler l'épaisseur, la taille, la forme et d'autres propriétés optoélectroniques, en contrôlant les conditions de dépôt et la composition électrolytique (potentiel appliqué, température, concentration, pH et composition du bain). Ces avantages en font une technique prometteuse pour la fabrication d'oxydes métalliques à haute performance. Elle se base sur un transfert de charge.

L'électrodéposition nécessite une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de référence, électrode de travail et contre électrode) avec une solution d'électrolyte contenant les

ions précurseurs, et s'appuie sur un potentiostat/galvanostat contrôlé par ordinateur comme source de potentiel (ou de courant). Ainsi, l'application d'une différence de potentiel constant entre les électrodes de référence et de travail attire les ions vers la surface de l'électrode de travail et conduit leur réaction électrochimique pour former le film de matériau. D'autre part, la contre-électrode équilibre le courant produit à l'électrode de travail.

Le diagramme de Pourbaix est couramment utilisé, en particulier pour déterminer les zones de stabilité électrochimique des espèces dissoutes, des phases métalliques et des phases d'oxyde. Figure I.11 présente des digrammes de Pourbaix pour le Zn et le Cu en solution à 25°C. Selon le diagramme (Figure I.11 a), le ZnO est stable dans une plage de pH d'environ 6 à 12 et une plage de potentiel descendant jusqu'à 1,0 V/EHN [75]. En revanche, la zone de stabilité du Cu₂O se rétrécit d'un potentiel de 0,2 à -0,3 V par rapport à l'EHN et une plage de pH de 4 allant jusqu'à 12, comme illustré dans la figure I.11 b [75]. Ils donnent généralement des valeurs estimées de pH et de potentiel à utiliser comme point de départ pour l'électrodéposition. Ainsi, les valeurs expérimentales peuvent différer de celles des diagrammes de potentiel-pH.

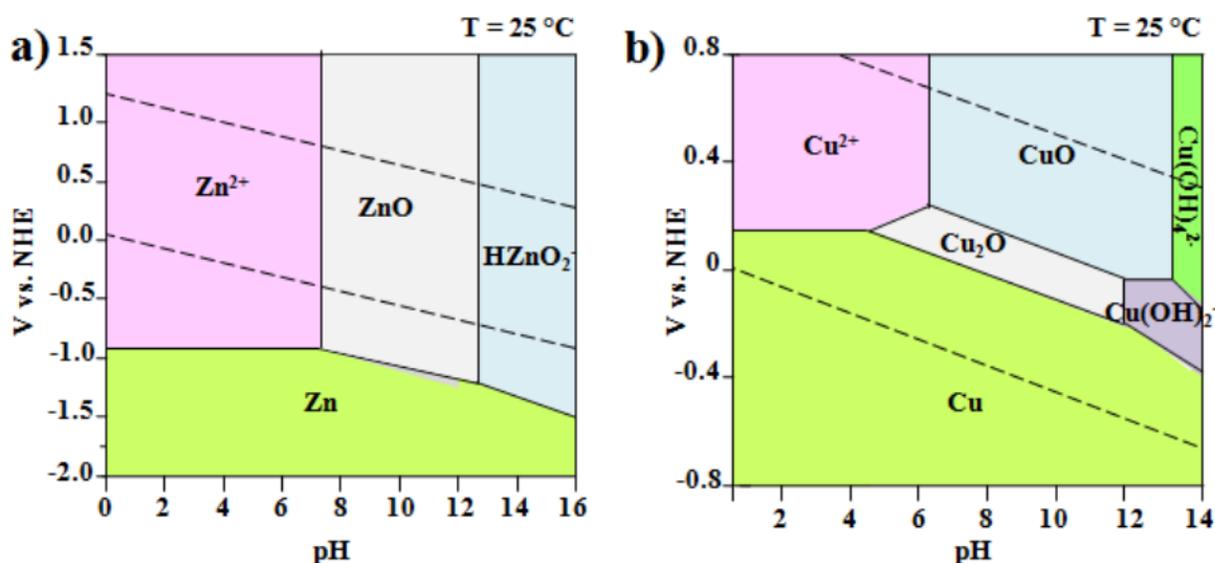


Figure I.11 : Diagrammes potentiels-pH pour les systèmes Zn-H₂O et Cu-H₂O à 25°C [75].

Le dépôt d'un film de ZnO à partir d'un bain de nitrate se déroule en trois étapes successives [75]. Lorsque le potentiel (ou le courant) est appliqué les ions nitrate (NO₃⁻) présents dans le bain de dépôt sont réduits en ions nitrate (NO₂⁻) et hydroxyde (OH⁻) sur la surface du substrat, où le film de ZnO sera déposé. Cette réaction augmente le pH local :



Ensuite, il y aura une réaction chimique entre les ions zinc (Zn^{2+}) et les ions OH^- adsorbés sur le substrat pour former de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) :



Enfin, la déshydratation de ($Zn(OH)_2$) pour former un film de ZnO sous l'effet de la température :



L'électrodéposition d'un film de Cu_2O s'effectue en deux étapes [1]. La première est de réduire les ions Cu^{2+} présents dans le bain en ions Cu^+ à un potentiel négatif. L'équation de réaction est la suivante :



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



Après la formation des premiers germes sur le substrat, ils subissent une nucléation, progressive ou instantanée, selon les conditions d'élaboration. La nucléation se produit dans les sites de substrat actif. Ensuite, les germes se développent selon trois modes de croissances (2D, 3D et mixtes 2D-3D) [1].

L'électrodéposition d'oxydes est limitée par la nécessité d'un substrat conducteur (basé sur le transfert d'électrons) et par l'incorporation d'impuretés telles que l'oxygène dissous ou les ions métalliques. Ces impuretés peuvent être incorporées dans le film déposé.

I.7.2 Méthode de dépôt en bain chimique (CBD)

Le bain chimique (CBD) est une méthode simple de dépôt des couches minces, basée sur l'adsorption des précurseurs sur un substrat solide. En CBD, la croissance de dépôt peut suivre

deux modes principaux de croissance à savoir la croissance ion par ion (les ions des précurseurs se déposent directement sur le substrat et réagissent pour former la couche) ou la croissance cluster par cluster (les précurseurs se combinent pour former des clusters, qui se déposent ensuite sur le substrat et réagissent pour former la couche). Ces deux mécanismes conduisent à la formation des couches de morphologies totalement différentes.

Le dépôt en bain chimique (CBD) présente de nombreux avantages, notamment sa simplicité, son efficacité, sa flexibilité et son coût abordable. Cependant, il est limité par la nécessité de températures élevées et la difficulté de contrôle de la croissance des couches minces.

Références

- [1] Bouderbala. I, Y. Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique. Thèse de Doctorat-Université Ferhat Abbas-Sétif (2019).
- [2] Avrutin, V., Izyumskaya, N., and Morkoç, H. (2011). Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. *Superlattices. Microstruct*, 49(4), 337-364.
- [3] Rühle, S., Anderson, A. Y., Barad, H.-N., Kupfer, B., Bouhadana, Y., Rosh-Hodesh, E and Zaban, A. (2012). All-Oxide Photovoltaics. *Phys. Chem. Lett*, 3(24), 3755-3764.
- [4] Gonzalez-Valls, I., and Lira-Cantu, M. (2009). Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells. *Energy. Environ. Sci*, 2(1), 19-34.
- [5] Zuo, C and Ding, L. (2015). Solution-Processed Cu₂O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Small*, 11(41), 5528-5532.
- [6] Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R and Pal, A. K. (2017). Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Alloys. Compd*, 724, 456-464.
- [7] Untila, G. G., Kost, T. N., and Chebotareva, A. B. (2017). Multi-wire metallization for solar cells: Contact resistivity of the interface between the wires and In₂O₃: Sn, In₂O₃: F, and ZnO: Al layers. *Sol. Energy*, 142, 330-339.
- [8] Tyagi, J., Gupta, H., and Purohit, L. P. (2020). Cascade Structured ZnO/TiO₂/CdS quantum dot sensitized solar cell. *Solid. State. Sci*, 102, 106176.
- [9] Minami, T., Nishi, Y., and Miyata, T. (2013). High-efficiency Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using a Ga₂O₃ thin film. *Appl. Phys. Express*, 6(4), 044101.
- [10] Minami, T. Nishi, Y., and Miyata, T. (2016). Cu₂O-based solar cells using oxide semiconductors. *Semicond*, 37(1), 014002.

- [11] Ievskaya. Y, Hoyer. R.L.Z, Sadhanala. A, Musselman. K. P., MacManus-Driscoll. J. L. (2015). Fabrication of ZnO/Cu₂O heterojunctions in atmospheric conditions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 135, 43-48.
- [12] Minami, T., Nishi, Y and Miyata, T. (2016). Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Ge_xO thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Express*, 9(5), 052301
- [13] Arul, P., Balraj, B., Siva, C., and Vivek, C. (2023). Titanium oxide decorated zinc oxide nanoparticles for dye-sensitized solar cell and heterojunction diode applications. *Chem*, 77(12), 7527-7537.
- [14] Zang, Z. (2018). Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films. *Appl. Phys. Letters*, 112(4).
- [15] Minami, T., Nishi, Y., and Miyata, T. (2016). Cu₂O-based solar cells using oxide semiconductors. *Semicond*, 37(1), 014002.
- [16] Abdu, Y., and Musa, A. O. (2009). Copper (I) oxide (Cu₂O) based solar cells-a review. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(2), 8-12.
- [17] Marotti, R. E., Guerra. D. N, Bello. C, Machado. G, Dalchiele. E. A. (2004). Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82(1-2), 85-103.
- [18] Fan, Z, Lu. J. G. (2006). Nanostructured ZnO: building blocks for nanoscale devices. *High. Speed. Electron. syst*, 16(04), 883-896.
- [19] Mazilu, M., Tigau, N, Musat, V. (2012). Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate. *Opt. Mater*, 34(11), 1833-1838.
- [20] Baxter, J. B, Aydil, E. S. (2005). Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett*, 86(5).

- [21] Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M. A. Gavrilă, R. (2002). Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403, 485-488.
- [22] Ye, J. D., Gu, S. L., Qin, F., Zhu, S. M., Liu, S. M., Zhou, X., ... and Ye, Y. D. (2005). MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen. *Appl. Phys. A*, 81, 809-812.
- [23] Zhang, B. P., Wakatsuki, K., Binh, N. T., Usami, N., and Segawa, Y. (2004). Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 449(1-2), 12-19.
- [24] Bachari, E. M., Baud, G., Amor, S. B., and Jacquet, M. (1999). Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, 348(1-2), 165-172.
- [25] Zhou, Y., Kelly, P. J., Postill, A., Abu-Zeid, O., and Alnajjar, A. A. (2004). The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets. *Thin solid films*, 447, 33-39.
- [26] Tsoutsouva, M. G., Panagopoulos, C. N., Papadimitriou, D., Fasaki, I and Kompitsas, M. (2011). ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Mater. Sci. Eng. B*, 176(6), 480-483.
- [27] Wang, Q. P., Zhang, D. H., Xue, Z. Y., and Zhang, X. J. (2004). Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering. *Opt. Mater*, 26(1), 23-26.
- [28] Natsume, Y, Sakata, H. (2000). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin solid films*, 372(1-2), 30-36.
- [29] Peulon, S, Lincot, D. (1998). Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Electrochem. Soc*, 145(3), 864.
- [30] Boulahbal, A. I., Benathmane, H., Gil, A., & Azizi, A. (2023). Functional properties of transparent Al, Mg-doped and Al-Mg co-doped ZnO nanostructures grown by electrochemical and chemical bath deposition: a comparative study. *Mater. Sci. Mater. Electron*, 34(16), 1283.

- [31] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J and Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Appl. Phys*, 98(4), 041301
- [32] Eymann. C. Thèse de 3e Cycle-Lyon-France 1964.
- [33] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J and Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Appl. Phys*, 98(4), 041301.
- [34] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J and Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Appl. Phys*, 98(4), 041301.
- [35] Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., and Steiner, T. (2004). Recent advances in processing of ZnO. *Vac. Sci. Technol.B*, 22(3), 932-948.
- [36] Ghorannevis, Z., Akbarnejad, E., and Ghoranneviss, M. (2015). Structural and morphological properties of ITO thin films grown by magnetron sputtering. *Theor. Appl. Phys*, 9, 285-290.
- [37] Al-Kuhaili, M. F. (2008). Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). *Vacuum*, 82(6), 623-629.
- [38] Gupta, N., Singh, R., Wu, F., Narayan, J., McMillen, C., Alapatt, G. F., ... and Ullal, H. S. (2013). Deposition and characterization of nanostructured Cu₂O thin-film for potential photovoltaic applications. *Mater. Res*, 28, 1740-1746.
- [39] Ahirrao, P. B., Sankapal, B. R., and Patil, R. S. (2011). Nanocrystalline p-type-cuprous oxide thin films by room temperature chemical bath deposition method. *Alloys. Compd*, 509(18), 5551-5554.
- [40] Ivill, M., Overberg, M. E., Abernathy, C. R., Norton, D. P., Hebard, A. F., Theodoropoulou, N., and Budai, J. D. (2003). Properties of Mn-doped Cu₂O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition. *Solid.State. Electronics*, 47(12), 2215-2220.

- [41] Wang, Y., Miska, P., Pilloud, D., Horwat, D., Mücklich, F., and Pierson, J. F. (2014). Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing. *Appl. Phys*, 115(7).
- [42] Riveros, G., Garmendia, A., Ramirez, D., Tejos, M., Grez, P., Gomez, H., and Dalchiele, E. A. (2012). Study of the electrodeposition of Cu₂O thin films from DMSO solution. *Electrochem. Soc*, 160(1), D28.
- [43] Haller, S., Jung, J., Rousset, J., and Lincot, D. (2012). Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu₂O. *Electrochim. Acta*, 82, 402-407.
- [44] Liu, Y. L., Liu, Y. C., Mu, R., Yang, H., Shao, C. L., Zhang, J. Y., ... and Fan, X. W. (2004). The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates. *Semicond. Sci. Technol*, 20(1), 44.
- [45] Young, A. P., and Schwartz, C. M. (1969). Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu₂O. *Phys. Chem. Solids*, 30(2), 249-252.
- [46] Kerour, A., and Boudjadar, S. (2022). *Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique*. Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [47] Fathy, M., El-Ghamry, A., and El-Khodary, M. (2004). Effect of ZnS window layer on the performance of CdTe solar cells. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 83(1), 1-10.
- [48] Sartale, S. D., Sankapal, B. R., Lux-Steiner, M., and Ennaoui, A. (2005). Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route. *Thin. Solid. Films*, 480, 168-172.
- [49] Ghosh, P. K., Maiti, U. N., Jana, S., and Chattopadhyay, K. K. (2006). Field emission from ZnS nanorods synthesized by radio frequency magnetron sputtering technique. *Appl. Surf. Sci*, 253(3), 1544-1550.

- [50] Yano, S., Schroeder, R., Ullrich, B., and Sakai, H. (2003). Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz. *Thin. Solid. Films*, 423(2), 273-276.
- [51] Gunasekaran, M., Gopalakrishnan, R., and Ramasamy, P. (2004). Deposition of ZnS thin films by photochemical deposition technique. *Mater. Lett*, 58(1-2), 67-70.
- [52] Kim, Y.-H., and Choi, S.-C. (2015). Chemical vapor deposition of ZnS thin films with enhanced photoluminescence properties. *Mater. Sci. Mater. Electron*, 26(1), 100-105.
- [53] T.-W. Li, Y.-L. Liu, and W.-J. Chen. Sol-gel synthesis of ZnS thin films with enhanced photoluminescence properties. *Alloys. Compd*, 623, pp. 143-147, 2015.
- [54] Bengas, R., and Bouhenguel, M. (2019). *Etude des propriétés de hétérostructures semi conductrices synthétisées par voie électrochimique*, thèse de doctorat, Université de Larbi Ben M'hidi-Oum Oum El Bouaghi.
- [55] Gao, X. D., Li, X. M., and Yu, W. D. (2004). Morphology and optical properties of amorphous ZnS films deposited by ultrasonic-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method. *Thin. Solid. films*, 468(1-2), 43-47.
- [56] Zhou, S., Liu, X., Yan, H., Chen, Z., Liu, Y., and Liu, S. (2019). Highly efficient GaN-based high-power flip-chip light-emitting diodes. *Opt. express*, 27(12), A669-A692.
- [57] Zhang, Y, Liu, Y, et al. (2021) Ultra-high-speed and low-noise InGaAs/InP photodetectors with a record bandwidth of 1 THz. *Nat. Commun*, 12(1),329
- [58] Jeong, S. S., Mittiga, A., Salza, E., Masci, A., and Passerini, S. (2008). Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochim. Acta*, 53(5), 2226-2231.
- [59] Herion, J., Niekisch, E. A., and Scharl, G. (1980). Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells. *Sol. Energy. mater*, 4(1), 101-112.
- [60] Tanaka, H., Shimakawa, T., Miyata, T., Sato, H., and Minami, T. (2004). Electrical and optical properties of TCO–Cu₂O heterojunction devices. *Thin. Sol. films*, 469, 80-85.

- [61] Ishizuka, S., Suzuki, K., Okamoto, Y., Yanagita, M., Sakurai, T., Akimoto, K., ... and Niki, S. (2004). Polycrystalline n-ZnO/p-Cu₂O heterojunctions grown by RF-magnetron sputtering. *Phys. Status solidi. C*, 1(4), 1067-1070.
- [62] Minami, T., Miyata, T., Ihara, K., Minamino, Y and Tsukada, S. (2006). Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO-Cu₂O heterojunction devices. *Thin. Solid. Films*, 494(1-2), 47-52.
- [63] Kang, Z., Yan, X., Wang, Y., Bai, Z., Liu, Y., Zhang, Z. ... and Zhang, Y. (2015). Electronic structure engineering of Cu₂O film/ZnO nanorods array all-oxide pn heterostructure for enhanced photoelectrochemical property and self-powered biosensing application. *Sci. Rep*, 5(1), 7882.
- [64] Yang, Y., Pritzker, M., and Li, Y. (2019). Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. *Thin. Solid. Films*, 676, 42-53.
- [65] Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T., & Nomoto, J. I. (2011). High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets. *Appl. Phys. express*, 4(6) 062301.
- [66] Nishi, Y., Miyata, T., & Minami, T. (2012). Effect of inserting a thin buffer layer on the efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O heterojunction solar cells. *Vac. Sci. Technol. A*, 30(4).
- [67] Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T and Abe, S. (2013). Photovoltaic Properties in Al-doped ZnO/non-doped Zn_{1-x}Mg_xO/Cu₂O Heterojunction Solar Cells. *ECS. Trans*, 50(51), 59- 68.
- [68] Minami, T., Nishi, Y., Miyata, T., and Abe, S. (2013). Photovoltaic properties in Al-doped ZnO/non-doped Zn_{1-x}Mg_xO/Cu₂O heterojunction solar cells. *ECS. Trans*, 50(51), 59.
- [69] Zhang, Y., Zhang, P., Feng, S., Cao, J., Wang, J., Zheng, Y., ... and Pan, J. (2023). Transparent p–n Junction in Cu₂O/ZnS/ZnO Core–Shell Nanoarrays via In Situ Sulfuration for Enhanced Photovoltaic Stability. *ACS Appl. Nano. Mater.*

[70] Kaur, J., Bethge, O., Wibowo, R. A., Bansal, N., Bauch, M., Hamid, R., ... and Dimopoulos, T. (2017). All-oxide solar cells based on electrodeposited Cu_2O absorber and atomic layer deposited ZnMgO on precious-metal-free electrode. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 161, 449-459.

[71] Lee, Y. S., Heo, J., Siah, S. C., Mailoa, J. P., Brandt, R. E., Kim, S. B., Gordonb, R. G and Buonassisi, T. (2013). Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells. *Energy. Environ. Sci*, 6(7), 2112.

[72] Mehmood, B., Khan, M. I., Iqbal, M., Mahmood, A., & Al-Masry, W. (2021). Structural and optical properties of Ti and Cu co-doped ZnO thin films for photovoltaic applications of dye sensitized solar cells. *Energy. Res*, 45(2), 2445-2459.

[73] Heng, B., Xiao, T., Tao, W., Hu, X., Chen, X., Wang, B., ... and Tang, Y. (2012). Zn doping-induced shape evolution of microcrystals: the case of cuprous oxide. *Cryst. Growth. Des*, 12(8), 3998-4005.

[74] Ishizuka, S., Kato, S., Maruyama, T., & Akimoto, K. (2001). Nitrogen doping into Cu_2O thin films deposited by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Jpn. Appl. Phys*, 40(4S), 2765.

[75] Rania, K. (2020). *Electrochemical deposition of pn heterojunctions based on metal oxides and study of their physicochemical properties for photovoltaic applications*. Thèse de doctorat, University Abbas Laghrour Khenchela.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à présenter les deux méthodes utilisées pour l'élaboration des échantillons (Electrodéposition et bain chimique) ainsi que leurs conditions expérimentales, cette partie est suivie par la présentation des diverses techniques de caractérisation pour les mesures électrochimiques (Mott-Schottky et photocourant), la caractérisation structurales (Diffraction des rayons X), la caractérisation morphologiques (Microscope à force atomique et microscope électronique à balayage), et finalement l'analyse optiques (Spectrophotométrie UV-Vis-NIR).

II.1 Techniques d'élaboration

Il existe deux grandes voies utilisées pour élaborer les couches minces ; voie physique et voie chimique. D'après la littérature, il est connu que les méthodes physiques sont les plus utilisées en recherche qu'en industrie, par contre les méthodes chimiques présentent un grand intérêt dans la production industrielle en couche mince vu de leur meilleur rendement, elles permettent de production des grandes surfaces avec faible coût, ainsi que l'obtention des bonnes qualités des films.

II.1.1 Dispositif expérimental utilisé

II.1.1.1 Dépôt de couches minces par électrodéposition

La figure II.1 représente le dispositif utilisé pour l'électrodéposition des échantillons.

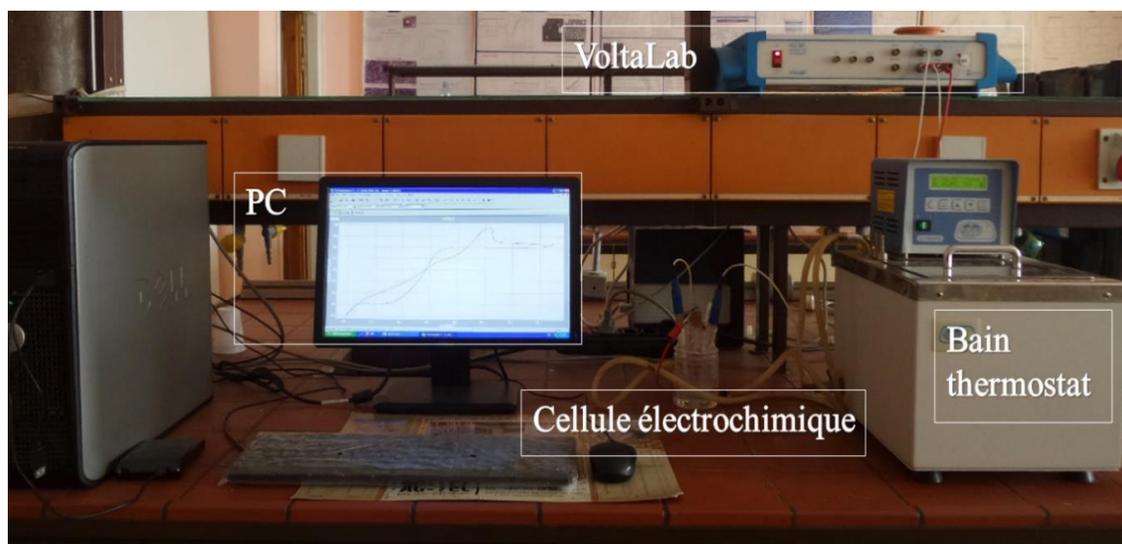


Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.

Il est constitué d'un VoltaLab-PGZ301 piloté par un ordinateur via du logiciel VoltaMaster 4. Une cellule électrochimique à trois électrodes reliées au VoltaLab et au bain thermostat (permettant le contrôle de la température lors des expériences). Les trois électrodes utilisées sont :

- ✓ Electrode de travail (cathode) : nous avons utilisé comme cathode un substrat en FTO, la résistivité est comprise entre 6 et 8 Ω/cm^2 . La surface active de FTO est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.
- ✓ Contre électrode (anode) : C'est une plaque en platine (Pt) pour permettre le passage du courant dans la cellule.
- ✓ Electrode de référence : C'est une électrode d'Ag/AgCl, cela nous permet de mesurer le potentiel appliqué à FTO.

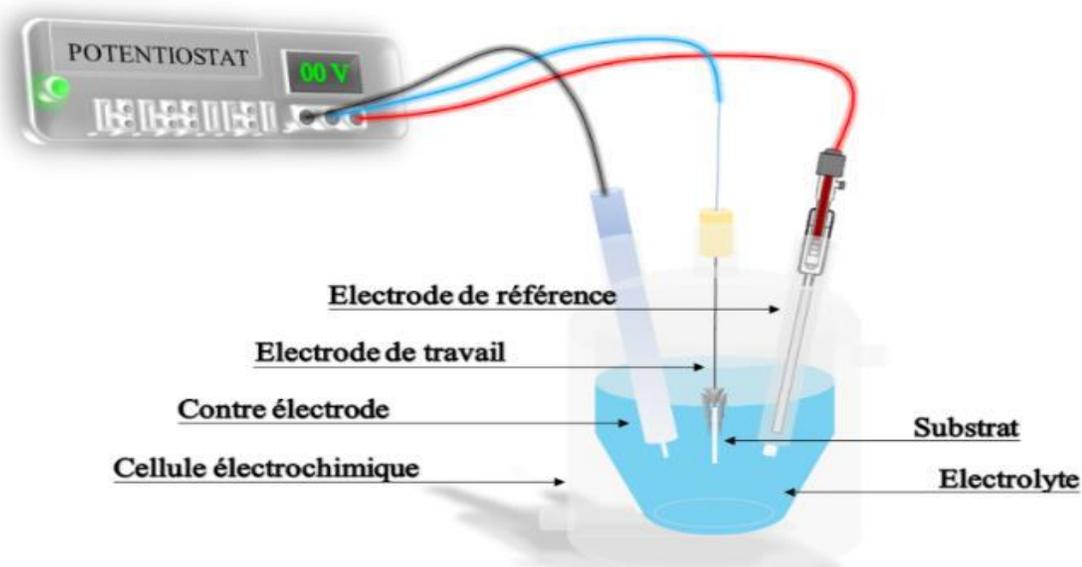


Figure II.2 : Schéma de la cellule électrochimique utilisées pour les différentes expériences [1].

II.1.1.1 Chronoampérométrie (CA)

Cette méthode implique l'imposition d'un potentiel pendant un temps t et enregistrement d'un courant en fonction du temps. Dans les systèmes rapides contrôlé par la diffusion, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspondent à une variation du courant en fonction de $t^{(-1/2)}$ donnée par l'équation de Cottrell [1] :

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

Où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96500 C/mol), C est la concentration en solution de l'espèce et D_0 est le coefficient de diffusion.

Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois zones essentielles [1] (Figure II.3) :

- ✓ Au début, le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à la formation des premiers germes.
- ✓ Ensuite, une augmentation du courant est observée. Elle est due à la croissance des germes.
- ✓ Enfin, une diminution du courant est observée lorsque les zones de diffusion autour des germes se chevauchent et lorsque les centres de croissance s'empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail ainsi qu'à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

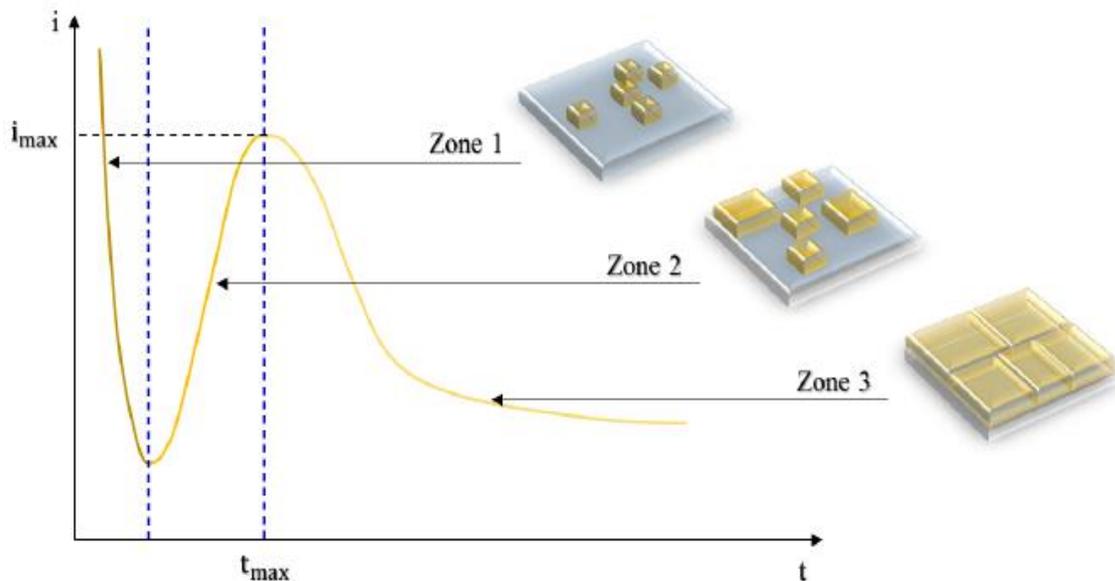


Figure II.3 : Tracé théorique de la courbe courant-temps.

II.1.1.2 Dépôt par bain chimique (CBD)

Le dépôt par bain chimique consiste à déposer un matériau par une simple immersion du substrat dans un bain chimique (Figure II.4) à pression atmosphérique et à basse température (< 100 °C). Un agent complexant est utilisé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique par complexation. L'appareillage utilisé pour l'élaboration des couches minces est représenté sur la figure II.4.

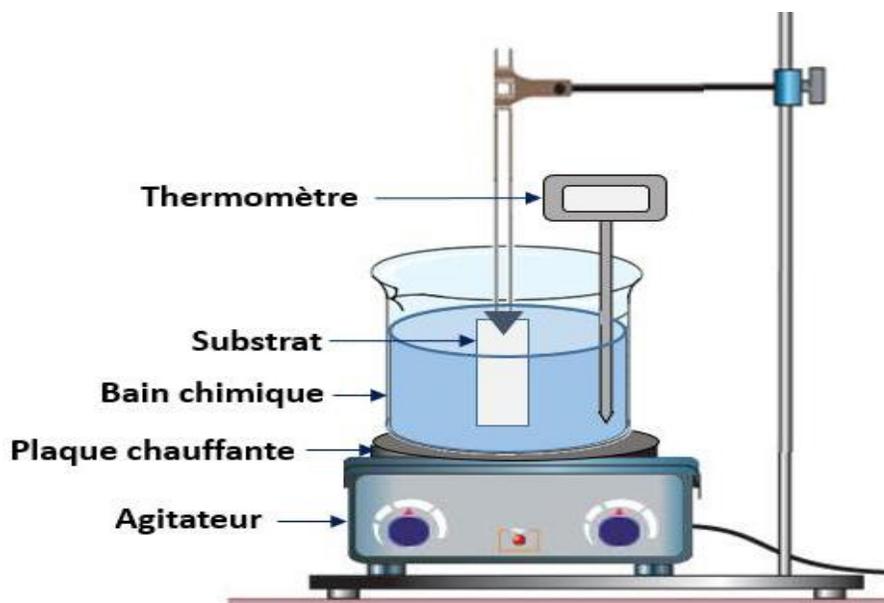


Figure II.4 : Dispositif du bain chimique (CBD).

La vitesse de croissance et l'épaisseur des couches déposées dépendent de grandeurs facilement contrôlables, notamment la température, la vitesse d'agitation, le pH et la concentration des réactifs.

II.1.2 Elaboration des nanostructures

Les films à base de Cu_2O et de ZnO ont été préparés par électrodéposition (Chronoampérométrie) avec des conditions bien définies dans le but de synthétiser des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$, puis des films de ZnS ont été préparés par bain chimique à différentes températures (75, 80, 85 et 90 °C) pour étudier l'effet de l'insertion de ZnS sur les propriétés des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ (Chapitre III).

Les films de ZnO non dopés et co-dopés ont été élaborés par deux méthodes distinctes : électrodéposition et bain chimique (Chapitre IV). Il convient de noter que l'élaboration des films a été effectuée au laboratoire (LCIMN).

Le nettoyage des substrats est une étape importante qui consiste à éliminer les impuretés et d'initier la nucléation de germes [2] pour une bonne adhérence du film au substrat. Il consiste tout d'abord à tremper les substrats sous ultrasons pendant 10 minutes dans des différents solvants suivants : Acétone (CH_3COCH_3), le Méthanol (CH_3OH), puis l'eau distillée. Après

chaque transfert de l'un à l'autre, les substrats sont rincés avec l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air libre.

II.1.2.1 Choix des précurseurs

- ✓ L'électrodéposition de ZnO et Cu₂O ont été réalisées en utilisant les précurseurs de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) et de sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O), respectivement.
- ✓ Il existe plusieurs agents complexant qui peuvent être utilisés lors l'élaboration des nanostructures de Cu₂O. Néanmoins, notre choix s'est porté sur acide citrique, qui permet à éviter la précipitation de Cu(OH)₂, ainsi que à assurer une bonne conductivité électrique lors de la déposition électrochimique.
- ✓ Afin d'augmenter le pH des solutions utilisées pour la déposition de Cu₂O, nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium (NaOH).
- ✓ Comme précurseur des dopants, nous avons utilisé le nitrate d'aluminium (Al(NO₃)₃) et le nitrate de magnésium (Mg(NO₃)₂) qui sont les meilleurs que d'autres nitrates existants dans notre laboratoire.
- ✓ L'ammoniaque (NH₃) permet de contrôler le pH de solution par production d'ammoniac et ainsi que conduit à la formation d'hydroxyde de zinc.
- ✓ Les solutions aqueuses ont été mélangées en utilisant l'eau distillée.

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

$$m = C \times V \times M \quad (\text{II. 2})$$

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

$$V_{\text{ammoniac}} = C \times V \times M \times d \times p(\%) \quad (\text{II. 3})$$

Où d est la densité et p (%) est la pureté qui est égale à 32 %.

Le tableau II.1, résume les différentes propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la déposition de nos échantillons.

Tableau II.1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés lors nos expériences.

Précurseurs		La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)
Sulfate de cuivre		CuSO ₄ .5H ₂ O	249,6	2,3
Sulfate de zinc		ZnSO ₄	287,55	3,54
Sulfate d'ammonium		(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	1,77
Nitrate de zinc		Zn(NO ₃) ₂	189,36	2,06
Nitrate d'aluminium		Al(NO ₃) ₃	212,996	1,72
Nitrate de magnésium		Mg(NO ₃) ₂	148,3	2,3
Thiourée		SC(NH ₂) ₂	76,12	1,405
Acide citrique		C ₆ H ₈ O ₇	192,12	1,665
Ammoniac		NH ₃ (32%)	17,03	0,88
Hydroxyde de sodium		NaOH	39,997	2,1

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Caractérisations électrochimiques

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

En mesurant la capacitance ($1/C^2$) d'un semi-conducteur (SC) en fonction du potentiel (Figure II.5), nous pouvons connaître le type du SC, la densité des porteurs de charge (N) ainsi que le potentiel de la bande plate (E_{bp}), en utilisant l'équation de Mott-Schottky suivante [3] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 N e} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Où (+) pour un type p-SC et (-) pour un type n-SC, C_{SC}^2 est la capacitance de la zone de charge d'espace, e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ε est la constante diélectrique, ε_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{12}$ F/m), K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) et A est la surface de la couche.

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

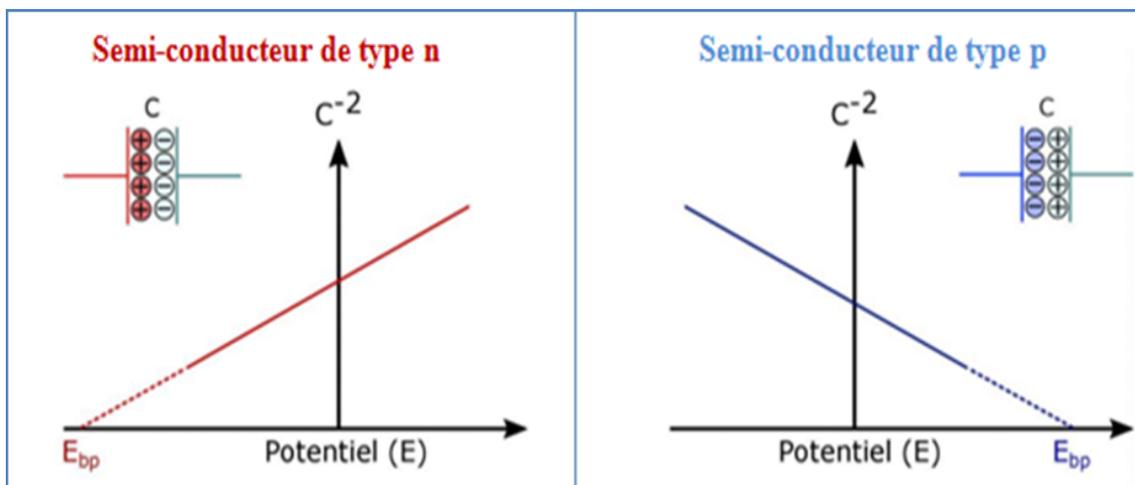


Figure II. 5 : Courbes de Mott-Schottky pour des semiconducteurs de type n et p [1].

II.2.1.2 Mesures de photo-courant (PC)

Les mesures photoelectrochimiques des semi-conducteurs en contact avec un électrolyte ont été largement utilisées pour évaluer la photo-activité et de connaître aussi le type du semi-conducteur des matériaux avant la fabrication des cellules solaires [4]. La caractérisation photo-courant est effectuée selon un système contenant une source lumineuse, un commutateur d'éclairage manuel (c'est un hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une cellule, les trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (Figure II.6).

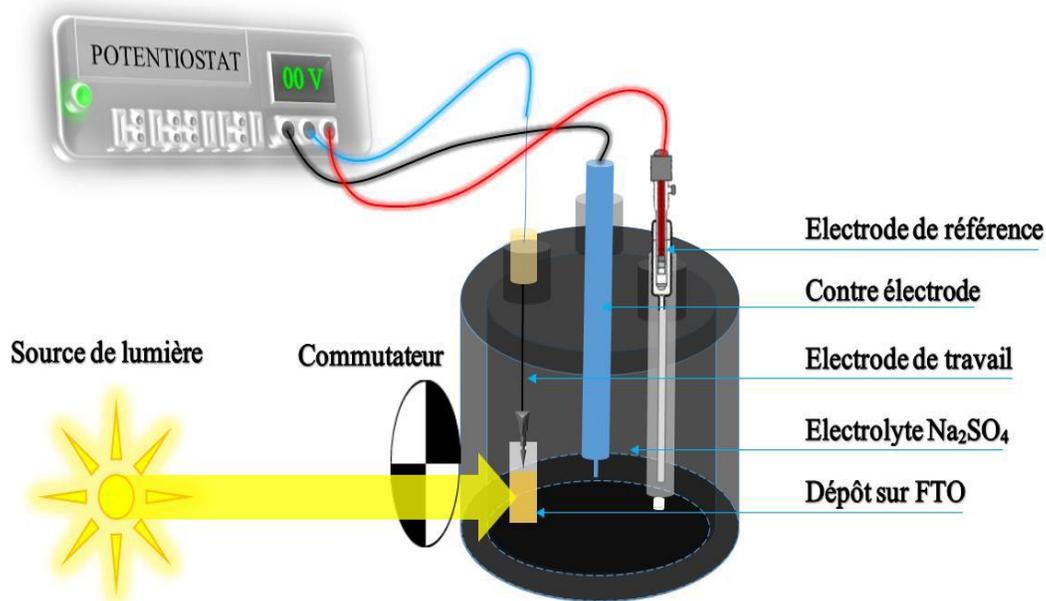


Figure II.6 : Disposition du système de mesure du photo-courant [1].

Une zone de déplétion se forme sur la surface de l'électrode lors du contact de la couche avec l'électrolyte [5]. Le courant est faible en raison des transports limités. Comme il y a peu de transports disponibles, le courant est très faible. Sous éclairage, des paires électron-trou sont générées et séparées dans la zone de charge, générant ainsi un photo-courant. Son amplitude dépend du potentiel appliqué et de la composition de l'électrolyte (Figure II.7).

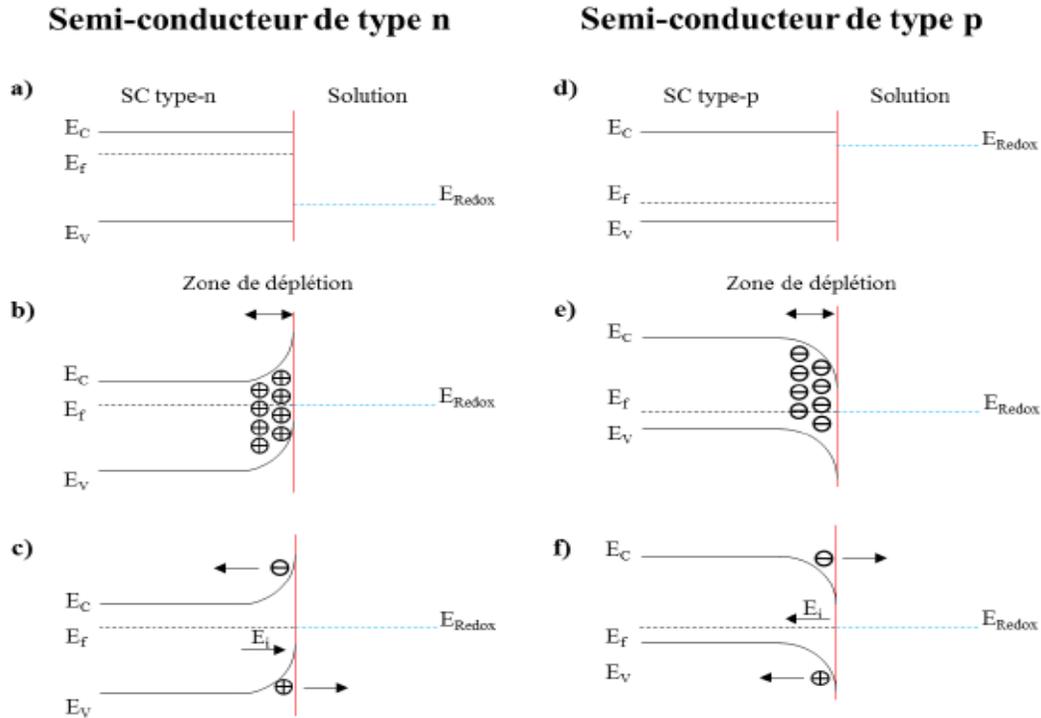


Figure II.7 : Interface semi-conducteur/électrolyte : **a)** et **d)** Avant contact, **b)** et **e)** Après contact, **c)** et **f)** Sous éclairage [1].

II.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X reste la technique la plus utilisée à cause de sa simplicité de mise en œuvre. Ses applications principales sont l'identification des phases solides, la détermination des structures cristallines d'un matériau et l'étude des changements de phase en fonction de la température (in-situ) [6].

✓ Condition de diffraction

Soit un rayonnement X de longueur d'onde λ en incidence sur une surface avec un angle θ et soit d_{hkl} la distance entre deux plans interréticulaires successifs de la même famille. Pour qu'il y ait diffraction, il faut que la condition de Bragg suivante soit vérifiée [7] (Figure II.8) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.5})$$

Où n est l'ordre d'interférence et h, k, l sont les indices de Miller. Cette loi impose une relation entre λ et θ donc, l'angle d'incidence ou la longueur d'onde être varier pour répondre à cette condition.

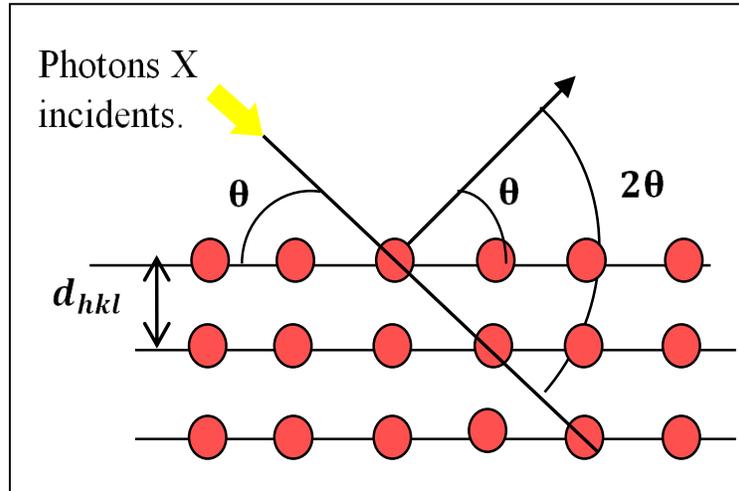


Figure II.8 : Condition de Bragg pour la diffraction.

✓ **Diffraction en mode géométrique $\theta/2\theta$ (Bragg-Brentano)**

A côté de la méthode photographique, il s'est développé l'usage des compteurs tels que Geiger Muller, pour enregistrer les rayons diffractés. Ces appareils sont appelés diffractomètres à compteur.

La diffraction des rayons X est utilisée dans ce travail pour identifier la ou les phase(s) cristalline(s) présente(s) dans les films déposés. L'appareil employé est un diffractomètre *Philips*, fonctionnant avec une puissance de 875 W (25 mA, 35 keV) et muni d'une anticathode de cuivre qui émet une longueur d'onde $\lambda_{Cu\ K\alpha 1} = 1,5404 \text{ \AA}$.

Le logiciel d'exploitation et de traitement des diffractogrammes est doté d'une base de données cristallographiques. Ce type de diffractomètre travaille en mode géométrique $\theta/2\theta$, doté d'un montage optique qui permet de focaliser le faisceau divergent des rayons X sur l'échantillon. Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, le faisceau diffracté converge vers un point sur le cercle de focalisation (Figure II.9). En ce point se trouve le système de détection. Il est formé d'un ensemble de fentes et d'un détecteur (compteur d'impulsion) qui permet d'enregistrer un

de solutions chimiques (HCl). La déviation verticale mesure le changement de la hauteur du pas et la trace est enregistrée avec une grande précision, offrant une mesure absolue de l'épaisseur du film.

La figure II.10 (a) décrit ce processus de manière simplifiée, le déplacement de la pointe est représenté par une flèche. L'équipement expérimental utilisé dans ce travail *KL TencorD500* et le spectre mesuré ont été représentés sur la figure II.10 (b et c).

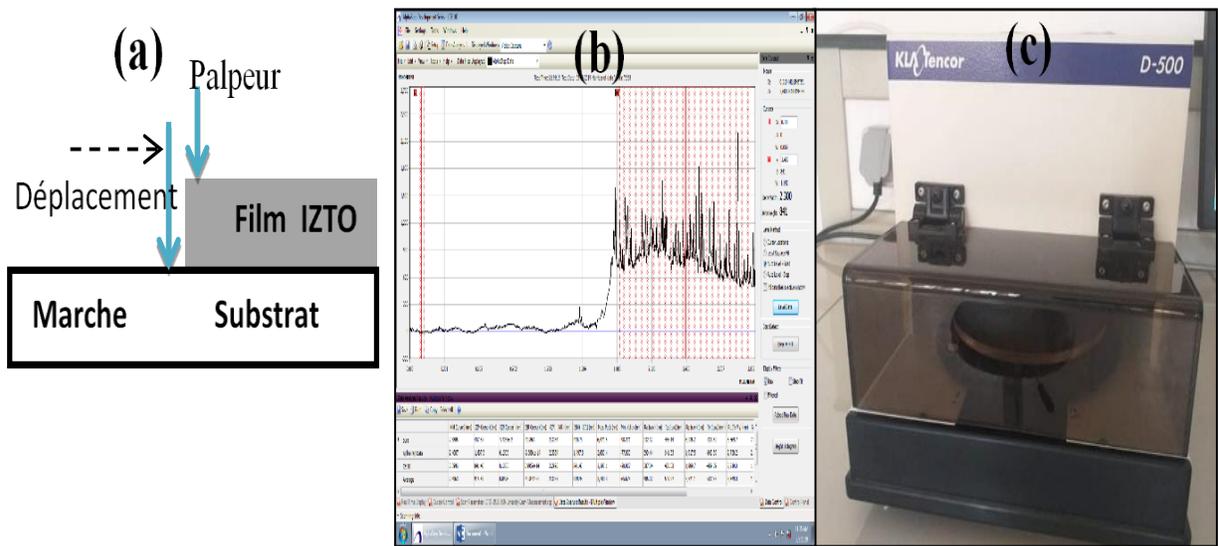


Figure II.10 : Mesure de l'épaisseur par profilomètre : (a) Principe, (b) Enregistrement graphique du profil de la surface, (c) Photographie du profilomètre *KL Tencor-D500* (URME, UFAS, Sétif).

II.2.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

C'est un appareil d'analyse de la microstructure et l'observation de l'état de surface des matériaux. Son principe consiste à bombarder la surface analysée par un faisceau électronique finement focalisé (sonde électronique), accélérés avec une énergie de quelques kilovolts qui balaie d'un mouvement linéaire la surface d'échantillon [9]. En effet, les électrons interagissent avec les atomes du film, provoquant l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et des rayons X, ce qui a été analysé par la suite pour produire une topographie du film comme schématisé sur la figure II.11 a [10].

Expérimentalement, le MEB permet de fournir des images, qu'on appelle micrographies, de l'ordre du nanomètre, en haute résolution mais aussi de déterminer l'épaisseur grâce à la représentation de la coupe perpendiculaire.

Généralement les microscopes sont équipés d'une spectroscopie EDS, permet d'identifier les éléments chimiques de la surface avec leurs concentrations.

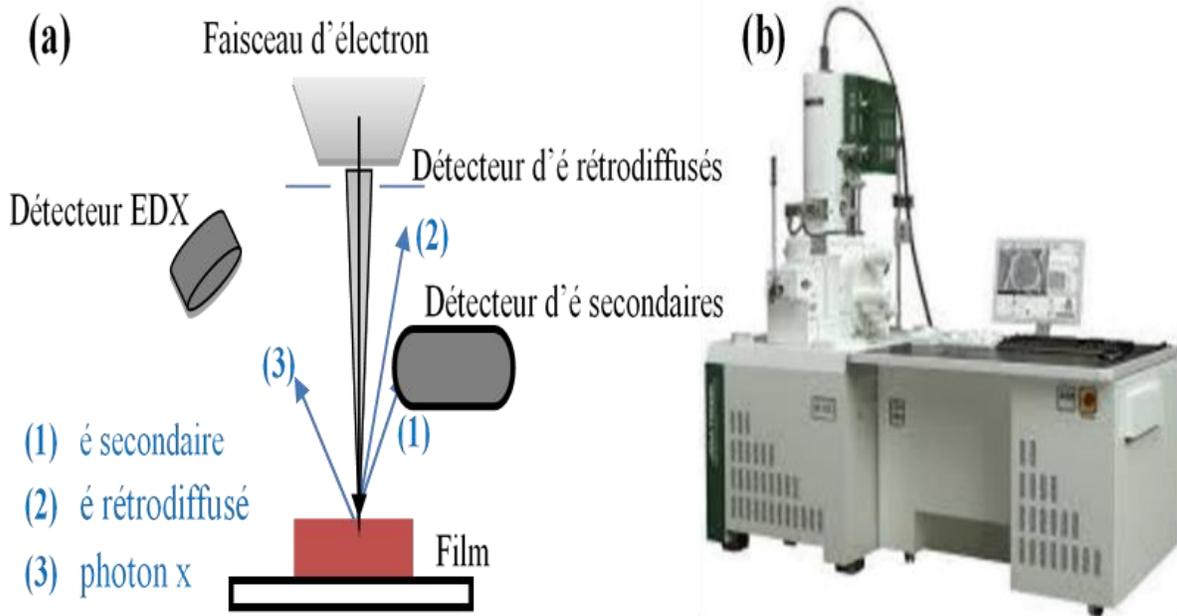


Figure II.11 : (a) Principe du MEB, (b) Dispositif expérimental utilisé (UFAS1, Sétif).

II.2.5 Microscope à force atomique (AFM)

C'est une technique d'analyse de la surface, son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche (50 à 150 Å, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe), il se base sur la mesure des forces de contact entre les atomes de la pointe d'une sonde (cantilever) et les atomes de la surface du matériau à étudier telle que : les forces de répulsion ionique, les forces de van der Waal et les forces électrostatiques...etc. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La position verticale de l'échantillon est changée de façon à ce que les forces restent constantes pendant la mesure. La topographie de l'échantillon peut ainsi être déterminée. La figure II.12 (a) résume le principe de l'AFM et les différentes modes d'imagerie utilisées.

L'analyse par AFM permet d'examiner et d'évaluer l'état de surface avec différentes géométries horizontales ou perpendiculaires. Cela donne des informations sur la topographie de surface, en accordant une image en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) et permet de calculer la rugosité de dépôt correspondante [11]. L'équipement expérimental utilisé est donné dans la figure II.12 (b).

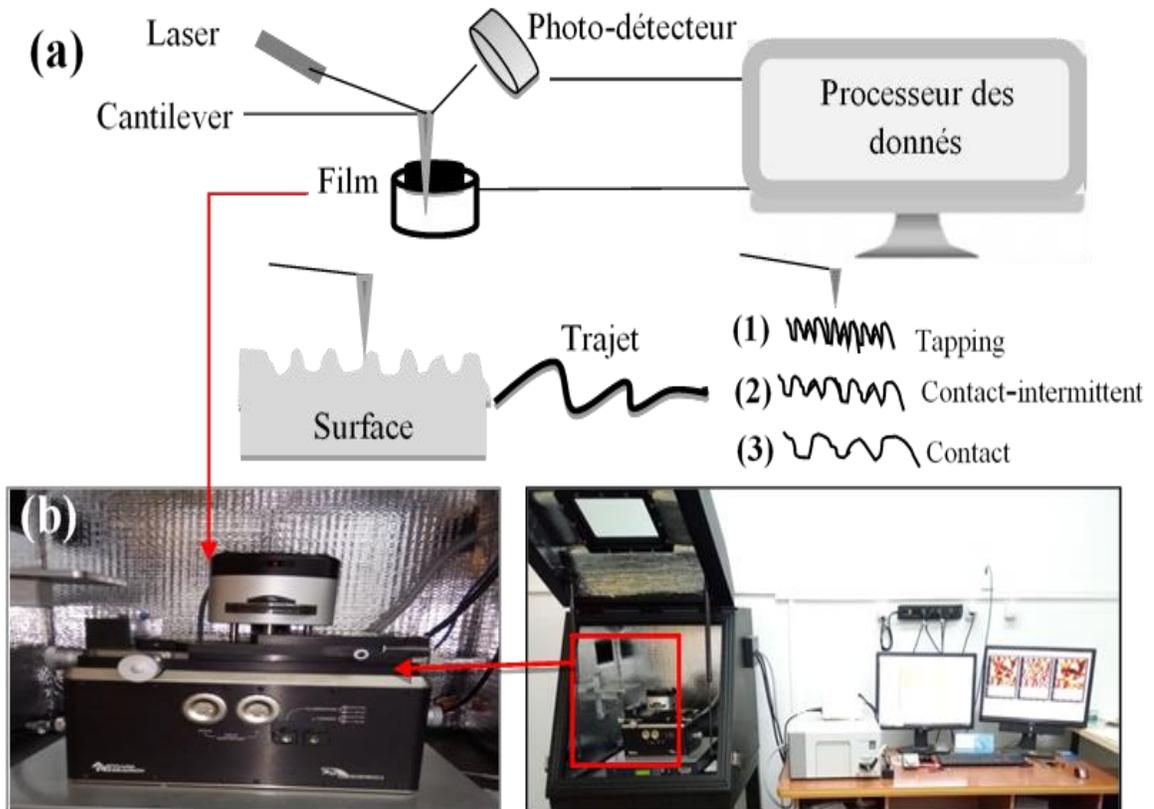


Figure II.12 : (a) Principe [1] et (b) Dispositif expérimental utilisé (LCIMN, UFAS, Sétif).

II.2.6 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

C'est une technique de caractérisation optique de l'échantillon. Elle consiste à étudier les propriétés optiques telles que la transmittance, la réflectance, l'absorbance et à déterminer les diverses constantes optiques : l'épaisseur, les énergies de gap et d'Urbach, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction des matériaux analysés.

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

faisceau en deux, le premier traverse l'échantillon et le second est réfléchi par un miroir puis traverse la référence. Enfin, les courbes de transmission, de réflexion ou d'absorption de l'échantillon étudié sont déterminées à l'aide d'un photomultiplicateur. La figure II.13 présente le principe physique de spectrophotomètre optique.

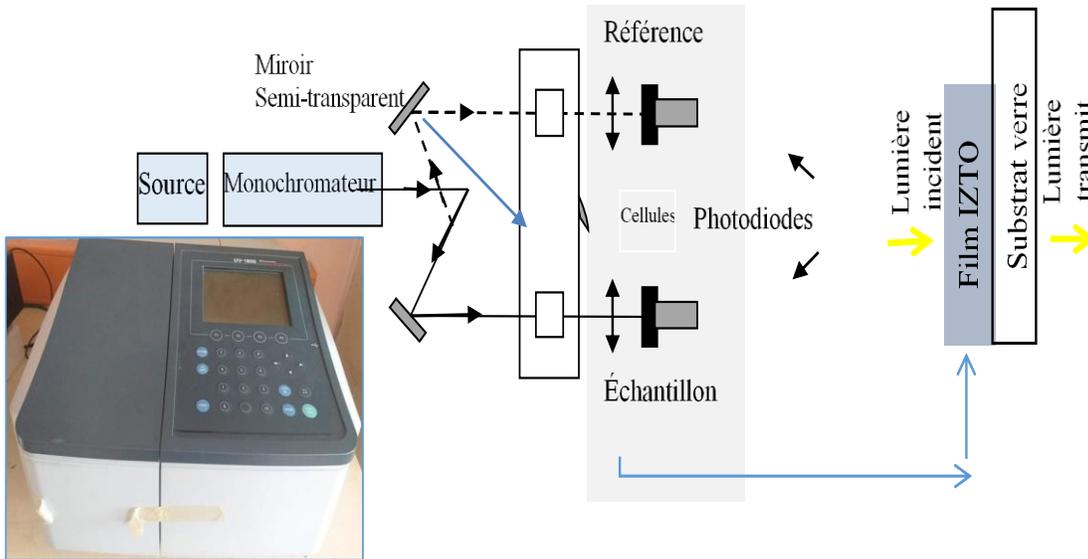


Figure II. 13 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR et l'équipement expérimental utilisé (département génie de procédé, UFAS, Sétif).

Références

- [1] Herbadji. A. (2021). *Control de la composition, la morphologie et des propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O*. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif.
- [2] Zhai. Y, Fan. H., Li. Q, and Yan. W. (2012). Morphology evolutions and optical properties of Cu₂O films by an electrochemical deposition on flexible substrate. *Appl. Surf. Sci*, 258, no. 7, 3232–3236.
- [3] Paracchino. A., Mathews. N., Hisatomi. T., Stefiik. M., Tilley. S. D. and Grätzel. M. (2012). Ultrathin films on copper (I) oxide water splitting photocathodes: a study on performance and stability. *Energy. Environ. Sci*, 5(9), 8673-8681.
- [4] Garrett, C. G. B and Brattain, W. H. (1955). Physical Theory of Semiconductor Surfaces. *Phys. Rev*, 99(2), 376-387.
- [5] Maruska, H. P and Ghosh, A. K. (1978). Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. *Sol. Energy*, 20(6), 443-458.
- [6] Savarimuthu, E., Lalithambika, K. C., Ezhil, A. M. and Nehru, L. C. (2007). Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel spin-coating technique. *Phys. Chem. Sol.* 68, 1380–1389.
- [7] Chabane, L. Zebbar, N., Zeggar, M. L., Aida, M. S., Kechouane, M., Trari, M. *et al.* (2015). Effects of CuO film thickness on electrical properties of CuO/ZnO and CuO/ZnS heterojunctions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40, 840–847.
- [8] Said, M. (2007). *Contribution à l'étude des Nitrures de Hafnium non stœchiométriques synthétisés par pulvérisation magnétron DC*. Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Setif.
- [9] Messaoudi. Y. (2014). *Effet des additifs organique sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo*. Thèse de Doctorat, Université Sétif
- [10] Garnier, J. (2009). *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïque*. Thèse Doctorat, Université Arts et Métiers ParisTech, France.

[11] Jothibas, M., Manoharan, C., Ramalingam, S., Dhanapandian, S. and Bououdina, M. (2014). Spectroscopic analysis, structural, microstructural, optical and electrical properties of Zn-doped In_2O_3 thin films. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 122, 171–178

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des hétérojonctions de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}/\text{FTO}$

Dans ce chapitre, nous avons rapporté la préparation des hétérojonctions Cu₂O/ZnS/ZnO/FTO par la combinaison de deux techniques d'élaboration : électrodéposition et bain chimique. Ensuite, nous avons réalisé une étude systématique sur l'effet de la température de dépôt des nanostructures de ZnS sur les propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques des différentes hétérojonctions Cu₂O/ZnO/FTO, en utilisant de diverses techniques caractérisation. Les différents résultats ainsi obtenus ont été discutés et corrélés en détail.

III.1 Elaboration des hétérojonctions de Cu₂O/ZnS/ZnO /FTO

III.1.1 Electrodéposition de ZnO et Cu₂O nanostructures

L'électrodéposition des nanostructures de ZnO et Cu₂O a été réalisée dans une cellule électrochimique de 150 ml de volume avec trois électrodes contrôlée par le logiciel *VoltaMaster 4*. Avant le dépôt, les substrats ont été bien nettoyés selon la procédure habituelle. Pendant le processus de dépôt, la température est fixée à 70°C. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 : Paramètres d'électrodéposition des nanostructures de ZnO et Cu₂O.

Echantillon	Composition du bain	Température (°C)	pH	Potentiel (V. vs Ag/Ag/Cl)	Temps (min)
ZnO	Zn(NO ₃) ₂ (0.08M)	70	6	-1,3	2
Cu ₂ O	CuSO ₄ (0.05M) C ₆ H ₈		12	-0,5	20

L'épaisseur (e) des nanostructures déposées a été estimée à partir de la quantité de charge électrochimique donnée par la loi de Faraday [1] :

$$e = \frac{MQ}{nF\rho A} \quad (III.1)$$

Où M est la masse molaire, Q est la quantité de charge déposée calculée en intégrant chaque chronoampérogramme, n est le nombre d'électrons transférés par mole, F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$), ρ est la densité spécifique et A est la surface de la couche déposée. Les nanostructures électrodéposées de ZnO et Cu₂O ont une épaisseur de 390 et 760 nm, respectivement.

III.1.2 Dépôt d'une couche tampon de ZnS

Les nanostructures de ZnS ont été déposées en utilisant la technique du bain chimique (CBD). La solution est composée du sulfate de zinc ZnSO₄ (0.15 M), de l'ammoniac (3 M), du sulfate d'ammonium (0.05M) et de la thiourée (0.6 M) diluées dans un volume de 100 ml de l'eau distillée. Le tableau III.2 rassemble les conditions expérimentales utilisées pour la déposition.

Tableau III.2 : Paramètres utilisés pour la déposition des nanostructures de ZnS élaborées sur une couche de ZnO à différentes températures.

Echantillon	Composition du Bain	Température (°C)	pH	Temps (h)
ZnS	ZnSO ₄ (0.15 M)	85	10,6	4
ZnS(75°C)/ZnO	SC(NH ₂) ₂ (0.6 M)	75		1
ZnS(80°C)/ZnO	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 M)	80		
ZnS(85°C)/ZnO	NH ₃ (3 M)	85		
ZnS(90°C)/ZnO		90		

Les nanostructures de ZnO/FTO ont été placées verticalement à l'intérieur d'un bécher. Après dépôt, les hétérostructures ZnS/ZnO/FTO obtenues sont traitées thermiquement à 300 °C pendant 60 minutes. Ensuite, ces échantillons ont été transférés dans un autre bain pour la déposition du Cu₂O.

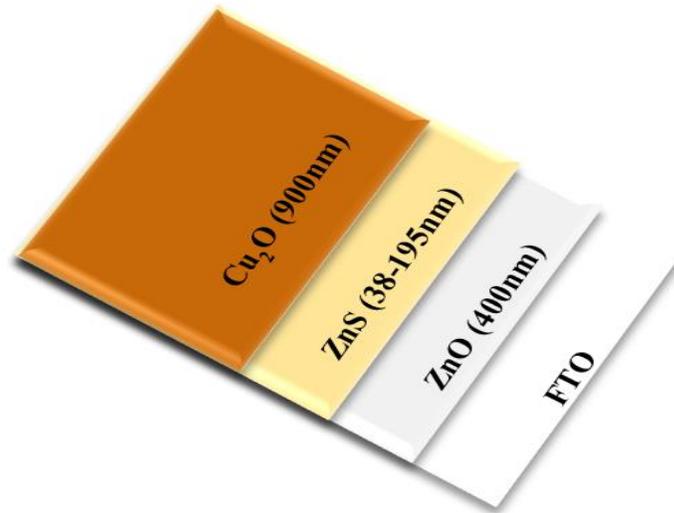


Figure III.1 : Schéma de la structure de l'hétérojonction FTO/ZnO/ZnS/Cu₂O.

III.2 Caractérisation des hétérojonctions de Cu₂O/ZnS/ZnO/FTO

III.2.1 Mesure de l'épaisseur des nanostructures de ZnO, ZnS et Cu₂O

L'épaisseur des nanostructures de ZnO et Cu₂O mesurée par profilométrie est de 358 et 887 nm, respectivement. L'épaisseur des nanostructures de ZnS varie de 38 à 195 nm lorsque la température varie de 75 à 90 °C, respectivement. La figure III.2 présente la variation de l'épaisseur de ZnS en fonction de la température du bain.

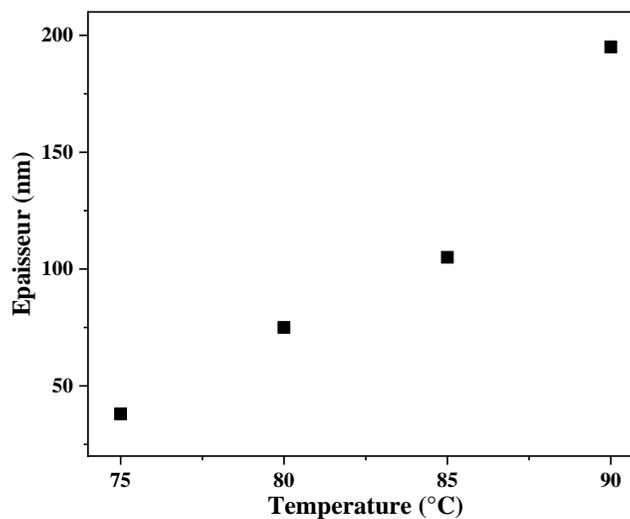


Figure III.2 : Evolution de l'épaisseur des nanostructures de ZnS avec la température.

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur est très sensible à la température et augmente avec cette dernière. Ceci est dû certainement à l'augmentation de l'énergie cinétique des ions, qui conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche [2].

III.2.2 Caractérisations électrochimiques

Des informations intéressantes sur la répartition des charges, telles que le type de la conductivité, la densité des porteurs de charge, le potentiel de la bande plate ainsi que l'énergie de Fermi (E_f) des nanostructures de ZnO, Cu₂O, et ZnS et des hétérostructures ZnS/ZnO ont été obtenues grâce à des mesures de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) par l'utilisation de la courbe de Mott-Schottky (M-S). Effectivement, la figure III.3 a-c montre les courbes M-S des nanostructures de ZnO, ZnS (en contact avec un électrolyte contenant 1 M de NaNO₃ (pH 7) et une fréquence de 200 Hz) et Cu₂O (en contact avec un électrolyte support contenant 1M Na₂SO₄ (pH 6) et une fréquence de 500 Hz).

Il est clair que les courbes de la figure III.3 a,b pour les deux nanostructures ZnO et ZnS présente des pentes positives indiquant ainsi une conduction de type-n. Alors que la partie linéaire de l'autre courbe Cu₂O dans la figure III.3 c présente des pentes négatives, ce qui indique qu'il s'agit de semi-conducteurs de type p. Également, les valeurs de la densité des porteurs de charges $N_{D,A}$ ont été estimées à partir des pentes des droites. Effectivement, les différentes valeurs de l'ordre de 2.933×10^{19} , 3.117×10^{18} et $3.224 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ont été trouvées pour les nanostructures de ZnO, ZnS, et Cu₂O, respectivement. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec la littérature [3, 4]. En plus, les valeurs des énergies de Fermi E_f (Tableau III.3) de ces nanostructures ont été calculées à partir du potentiel des bandes plates (E_{bp}) selon les équations suivantes [5, 6] :

$$E_f(\text{in eV vs. vacuum}) = -(\text{in V vs NHE}) + V_H(\text{in V}) - 4.5 \quad (\text{III. 2})$$

$$V_H(\text{in V}) = 0.059 (\text{pHPZZP} - \text{pH}) \quad (\text{III. 3})$$

Où E_{bp} est le potentiel de la bande plate déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes M-S à $C^{-2} = 0$, V_H est la chute du potentielle à travers la couche de Helmholtz, et PZZP est le point de zéro Zeta potentiel [7, 8].

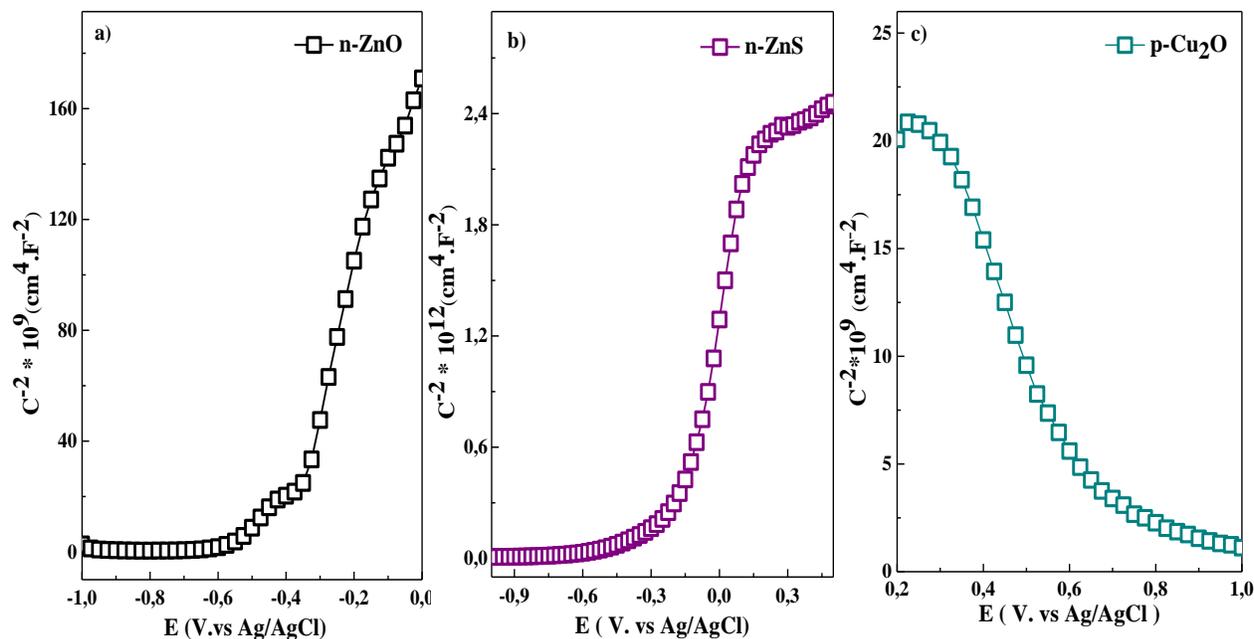


Figure III.3: Courbes de Mott-Schottky (M-S) des nanostructures ZnO, ZnS et Cu₂O.

La figure III.4 présente les courbes de M-S des hétérostructures de ZnS/ZnO obtenues à différentes températures (en contact avec un électrolyte support contenant 1 M de NaNO₃ ; pH 7 à 200 Hz). Il est clair que la pente de la partie linéaire des courbes de ZnS/ZnO, de la capacitance en fonction du potentiel appliqué est positive ; ceci indique bien que tous les échantillons ont des conductivités de type-n.

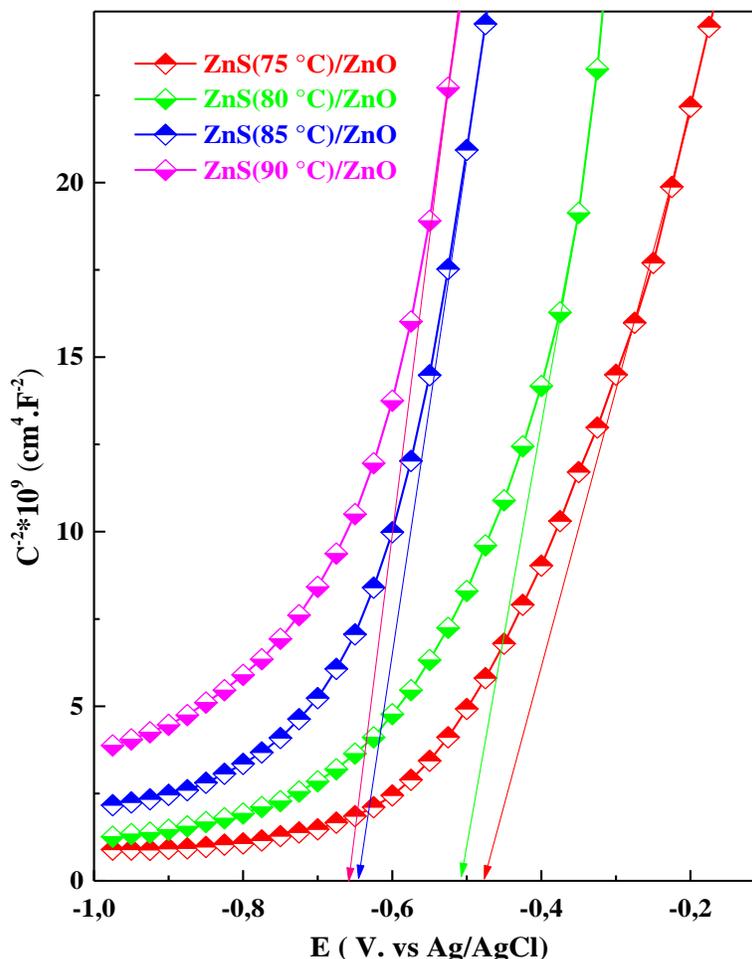


Figure III.4 : Courbes de Mott-Schottky des hétérostructures de ZnS/ZnO à différentes températures.

Les valeurs de la densité des porteurs de charge, de l'énergie de la bande plate et de l'énergie de Fermi des nanostructures sont présentées dans le tableau III.3. Dans ce dernier tableau, les valeurs de la densité des porteurs de charges N_D varient de $1.93 \pm 0.31 \times 10^{20}$ à $0.87 \pm 0.07 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lorsque la température de dépôt de ZnS augmente de 75 à 90 °C, respectivement. La diminution du N_D peut être due à la densité élevée des joints de grains associée aux faibles tailles des cristallites de ces échantillons observés dans les diagrammes DRX. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature [4, 9].

Tableau III.3: Quelques paramètres électroniques calculés à partir des courbes de M-S pour les nanostructures de ZnO, ZnS et Cu₂O et les hétérostructures ZnS/ZnO.

Samples	$N \times 10^{20}$ (cm ⁻³)	E_{bp} (V/Ag/AgCl)	E_{bp} (V/ ENH)	E_f (eV /Vacuum)	Type
Cu ₂ O	0.03 ± 0.01	+0.67	+0.86	-5.218	Type-p
ZnO	0.29 ± 0.03	-0.39	-0.20	-4.20	Type-n
ZnS	0.02 ± 0.02	-0.25	-0.05	-4.76	
ZnS(75 °C)/ZnO	1.93 ± 0.31	-0.478	-0.28	-4.53	
ZnS(80 °C)/ZnO	1.50 ± 0.27	-0.51	-0.31	-4.50	
ZnS(85 °C)/ZnO	1.07 ± 0.45	-0.65	-0.45	-4.36	
ZnS(90°C)/ZnO	0.87 ± 0.07	-0.66	-0.46	-4.35	

Nous avons effectué des mesures de PC pour déterminer l'effet de la température de dépôt de ZnS sur la photo-génération dans l'hétérojonction Cu₂O/ZnS/ZnO et pour confirmer le type de conductivité des dépôts. La figure III.5 présente l'influence de la température de dépôt de la couche ZnS sur les photo-réponses des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/ZnS/ZnO, obtenus sous éclairage intermittent de lumière visible ; effectuée dans une solution contenant 0.5 M Na₂SO₄ à un potentiel constant de -0.5 V.

On remarque que tous les échantillons montrent des photo-réponses uniformes et reproductibles pour plusieurs cycles d'éclairage (10 s). Sous illumination, tous les échantillons génèrent un courant cathodique. Ceci indique que les nanostructures de Cu₂O possèdent une conductivité de type-p. Ce résultat confirme celui obtenu par les mesures de M-S (Figure III.3). De plus, on remarque que l'insertion de ZnS a induit une augmentation de la photo-réponse des hétérojonctions Cu₂O/ZnO jusqu'à -0.730 mA (Cu₂O/ZnS (85°C) /ZnO). Ceci est dû à la favorisation de la séparation des porteurs de charge (électron/trou) et à l'amélioration de l'efficacité de conversion photoélectrique des p-n hétérojonctions [10, 11]. Ces résultats indiquent que l'insertion de ZnS dans l'hétérojonction Cu₂O/ZnO avec des conditions optimales améliore la photo-réponse et l'efficacité de la récolte de lumière de ces dispositifs. Nous

remarquons aussi que l'hétérojonction déposée à température plus élevée (90°C) a présenté une réponse nettement plus faible, atteignant -0.190 mA. Cette diminution est causée par la diminution de la densité des porteurs de charge.

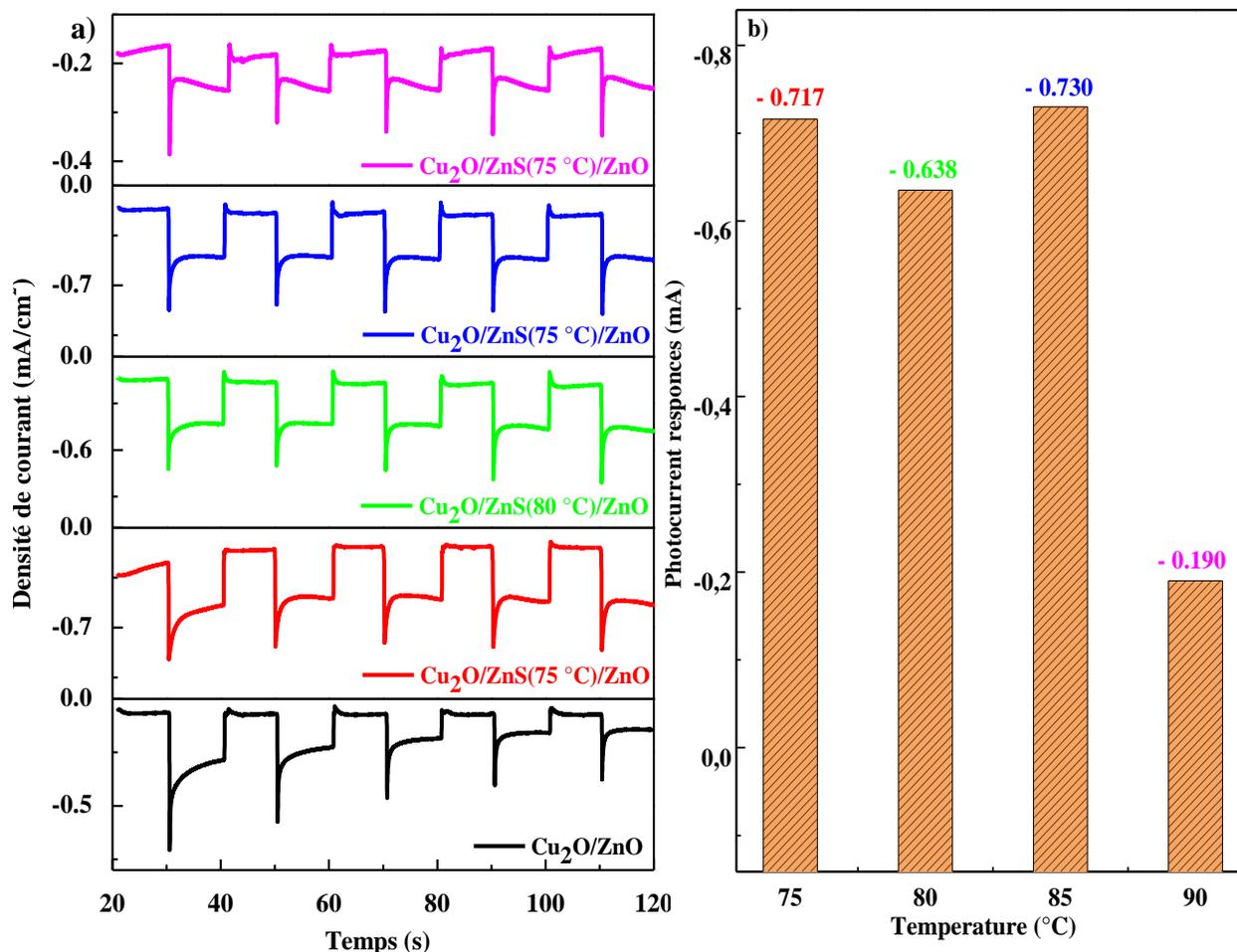


Figure III.5 : Mesures de photo-courant pour les hétérojonctions de Cu₂O/ZnO et Cu₂O/ZnS/ZnO.

III.2.3 Caractérisations structurales

Afin d'identifier les propriétés structurales des échantillons, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) avec un rayonnement CuK_{α1} ($\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano $\theta/2\theta^\circ$ dans une gamme comprise entre 25° et 70°.

La figure III.6 représente les diffractogrammes des nanostructures de ZnO et ZnO/ZnS. L'insert de la figure montre le diffractogramme caractéristique de la couche individuelle de Cu₂O. Les pics de diffraction marqués (*) ont été attribués au substrat FTO. Différents pics de diffraction sont observés, confirmant la nature polycristalline des échantillons. Ils peuvent être attribués à la structure hexagonale (wurtzite) de ZnO et à la structure cubique de ZnS selon les données du JCPDS (Card n° 01-075-1526 et 01-080-0020), respectivement. Les pics observés à 32,18°, 34,83°, 36,72°, 48,21°, 57,29°, 63,35° et 68,52° sont indexés respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) du ZnO. Par ailleurs, l'orientation (101) du ZnO est particulièrement intense, indiquant que les nanostructures obtenues sont préférentiellement orientées selon cette direction. En outre, on a observé un chevauchement des pics de diffraction (102) et (110) de ZnO et des pics de diffraction (220) et (311) de ZnS. Mis à part ces pics, aucune autre phase ou impureté n'a été détectée dans les diffractogrammes enregistrés. Les hétérostructures ZnO/ZnS présentent une augmentation de l'intensité du pic préférentiel et des pics de chevauchement lorsque la température du bain augmente. En effet, elle est maximale pour l'échantillon Cu₂O/ZnS (85 °C)/ZnO.

Conformément à la fiche JCPDS N °. 00-034-1354, les raies présentes dans le diffractogramme de la couche Cu₂O correspondent effectivement aux plans : (110), (111), (200), et (220) de la structure cubique du Cu₂O. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature [12, 13].

Dans une structure cubique comme celle de Cu₂O, les faces {111} présentent une énergie de surface supérieure à celle des faces {100} et {110}, respectivement. Selon la théorie de croissance de Gibbs-Wulff et la loi de Bravais [14], à l'équilibre le cristal tend à minimiser son énergie de surface ; alors que les faces ayant une grande énergie de surface seront plus rapides à se cristalliser. Cela signifie que les faces {111} sont plus susceptibles de se cristalliser rapidement, car elles ont tendance à minimiser leur surface en croissant rapidement.

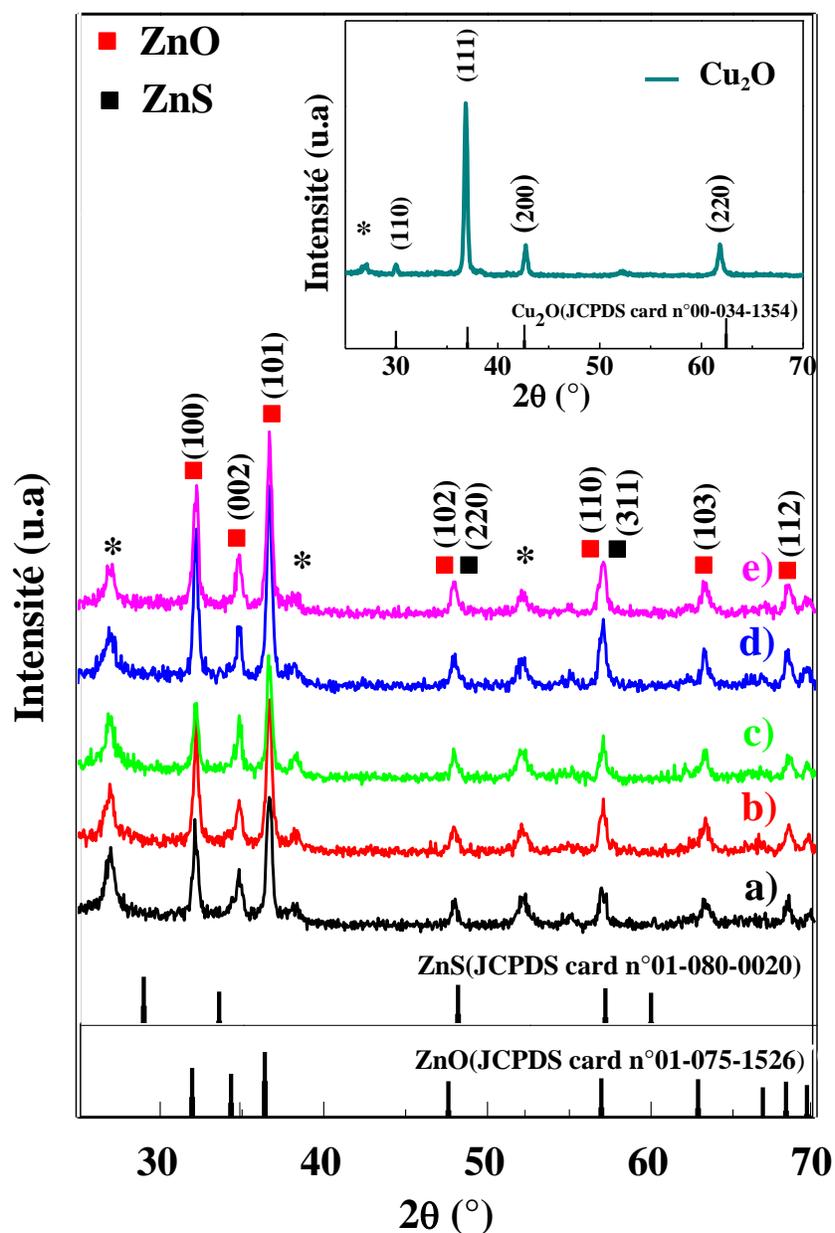


Figure III.6 : Diffractogrammes DRX des nanostructures : a) ZnO, b) ZnS(75°C)/ZnO, c) ZnS(80 °C)/ZnO, d) ZnS(85 °C)/ZnO, e) ZnS(90 °C)/ZnO. (Insert : diagramme de la couche Cu₂O).

Le tableau III.4 regroupe quelques paramètres structuraux calculés à partir des diffractogrammes précédents. Les paramètres du réseau a et c ont été calculés en tenant compte de la symétrie hexagonale, en utilisant les équations suivantes [15] :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right)} \quad (\text{III. 4})$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(c/a)^2} (h^2 + hk + l^2)} \quad (\text{III. 5})$$

où $\lambda = 1,54\text{\AA}$, θ est l'angle de diffraction correspondant au plan (h,k,l) spécifié. Le volume de la maille élémentaire (V) a également été déterminé selon la formule suivante : $V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$ [16].

Pour la symétrie cubique, la relation (III.6) permet de déterminer les paramètres de maille (a=b=c) de Cu₂O [17] :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III. 6})$$

Les valeurs calculées de "a" et "c" sont de l'ordre de 3,203 et 5,155 Å pour ZnO et 4,232 Å pour le Cu₂O. Nous remarquons que les valeurs expérimentales du paramètre de maille de ZnO sont inférieures par rapport aux valeurs théoriques standard. C'est en raison de la présence des contraintes liées à la méthode de déposition [18].

De plus, à partir des diffractogrammes précédents, la taille moyenne de cristallites (D), les contraintes (ϵ), la densité de dislocations (δ) et le nombre de cristallites (N) des cristaux ont également été calculées à partir des équations suivantes :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 7})$$

$$\epsilon = \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (\text{III. 8})$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III. 9})$$

$$N = \frac{e}{D^3} \quad (\text{III. 10})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur de la raie principale, d et d_0 sont respectivement les distances interatomiques des plans cristallins obtenu à partir des données XRD et du cristal massif et e est l'épaisseur des nanostructures préparés. Les paramètres extraits sont également consignés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres structuraux des nanostructures de ZnO, Cu₂O/ZnO et Cu₂O calculés à partir des diffractogrammes.

Samples	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	D (nm)	ϵ (%)	δ (line/nm ²)	N (nm ⁻²)
ZnO	3.203	5.155	45.800	37.050	0,332	7.285×10^{-4}	7.039×10^{-3}
ZnS(75°C)/ZnO	3.207	5.152	45.888	41.625	0,304	5.771×10^{-4}	4.964×10^{-3}
ZnS(80°C)/ZnO	3.223	5.141	46.249	36.725	0,318	7.414×10^{-4}	7.228×10^{-3}
ZnS(85°C)/ZnO	3.215	5.148	46.082	35.225	0,339	8.059×10^{-4}	8.191×10^{-3}
ZnS(90°C)/ZnO	3.208	5.153	45.926	32.750	0,343	9.323×10^{-4}	10.192×10^{-3}
Cu ₂ O	4.232	4.232	75.794	39,100	0,265	6.540×10^{-4}	14.839×10^{-3}

Selon le tableau III.4, nous remarquons que la taille moyenne des cristallites (D) est de 37,050 nm et 39,100 nm pour les nanostructures de ZnO et Cu₂O, respectivement. Pour les hétérostructures ZnS/ZnO les valeurs de D varient entre 41,625 et 32,750 nm lorsque la température augmente de 75°C à 90°C.

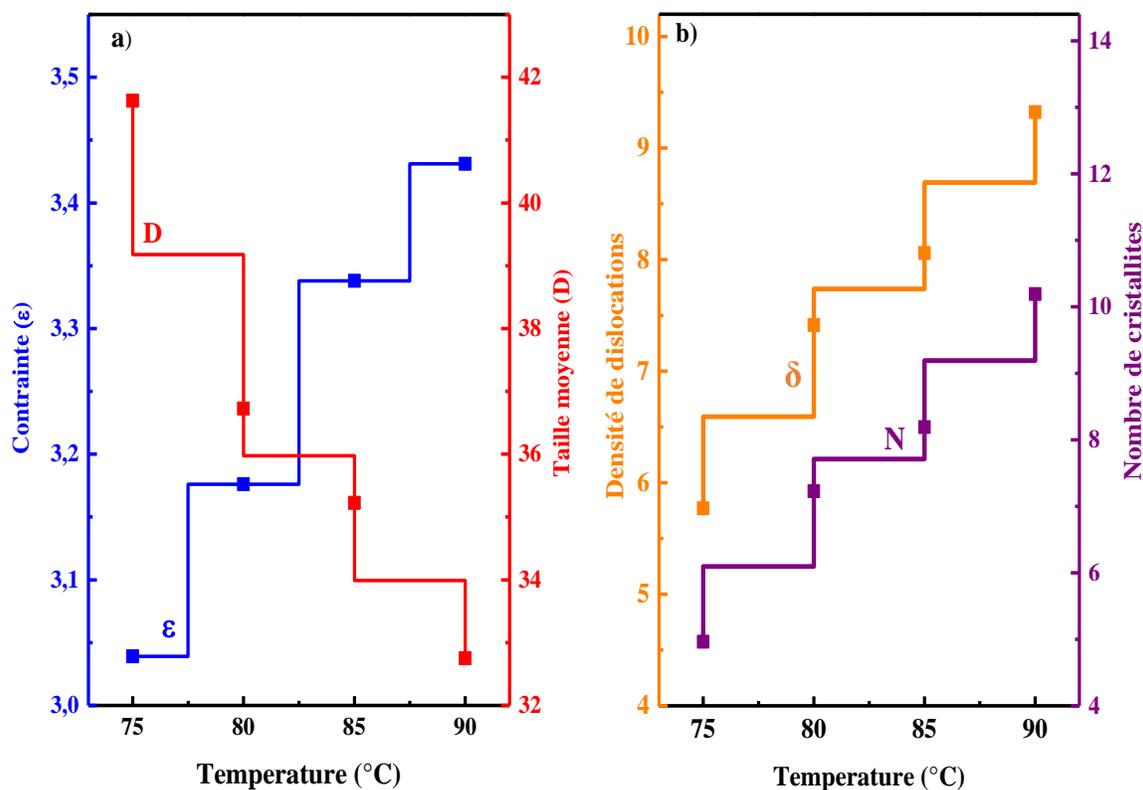


Figure III.7 : **a)** Dépendance de la taille moyenne (D) et les contraintes (ϵ) des nanostructures ZnS/ZnO avec la température du bain et **b)** Dépendance de la densité de dislocations (δ) et du nombre de cristallites (N) des nanostructures ZnS/ZnO avec la température du bain.

III.2.4 Caractérisations morphologiques

Afin de voir l'effet de l'insertion de ZnS sur les propriétés morphologiques des différentes hétérojonctions, des caractérisations morphologiques par microscopie à forces atomique (AFM : Asylum Research MFP-3D) en mode contact *et* microscopie électronique à balayage (FE-MEB : Joel JSM-7001F) ont été utilisées.

III.2.4.1 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.8 montre les images AFM en 2D et 3D des nanostructures de ZnO et ZnS obtenues par de voie électrochimique et bain chimique, respectivement. Nous pouvons voir clairement que la nanostructure de ZnO présente une surface granulaire uniforme avec une couverture totale du substrat et une rugosité moyenne élevée de l'ordre 45,292 nm. Cependant, le ZnS présente une surface avec une rugosité d'environ 39,099 nm.

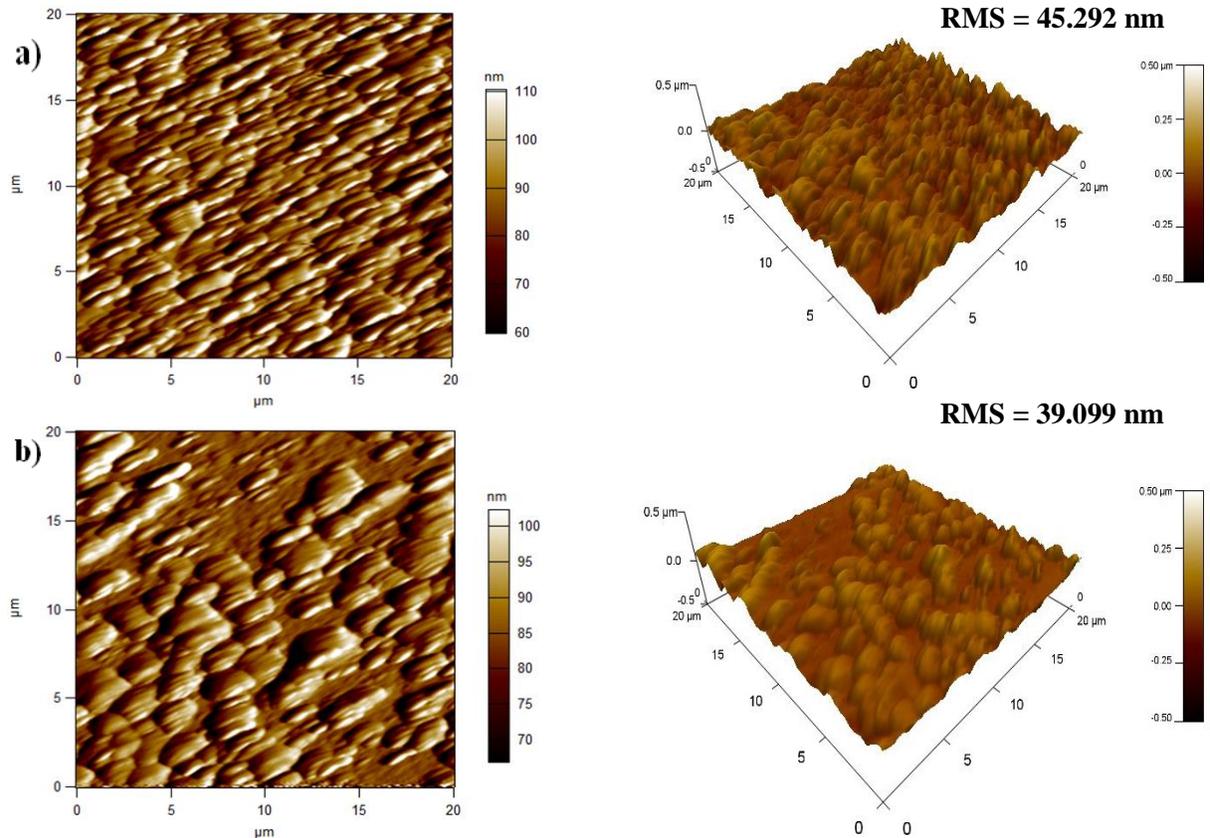


Figure III.8 : Images AFM en 2D et 3D des nanostructures de : a) ZnO, b) ZnS.

La figure III.9 montre la topographie des diverses hétérojonctions Cu₂O/ZnO/FTO et Cu₂O/ZnS/ZnO/FTO à différentes températures du bain chimique de ZnS. La couche de Cu₂O déposée sur ZnO (Figure III.9a) a révélé une surface granulaire, homogène et compacte avec une rugosité quadratique moyenne de 75,249 nm. Cependant, avec l'ajout de ZnS comme couche tampon (Figure III.9b), la surface est devenue plus lisse, avec une diminution de la rugosité (38,958 nm). En comparant la RMS des différents échantillons, nous remarquons que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la rugosité. L'échantillon Cu₂O/ZnS (90°C)/ZnO/FTO a montré une valeur maximale et égale à 169,486 nm.

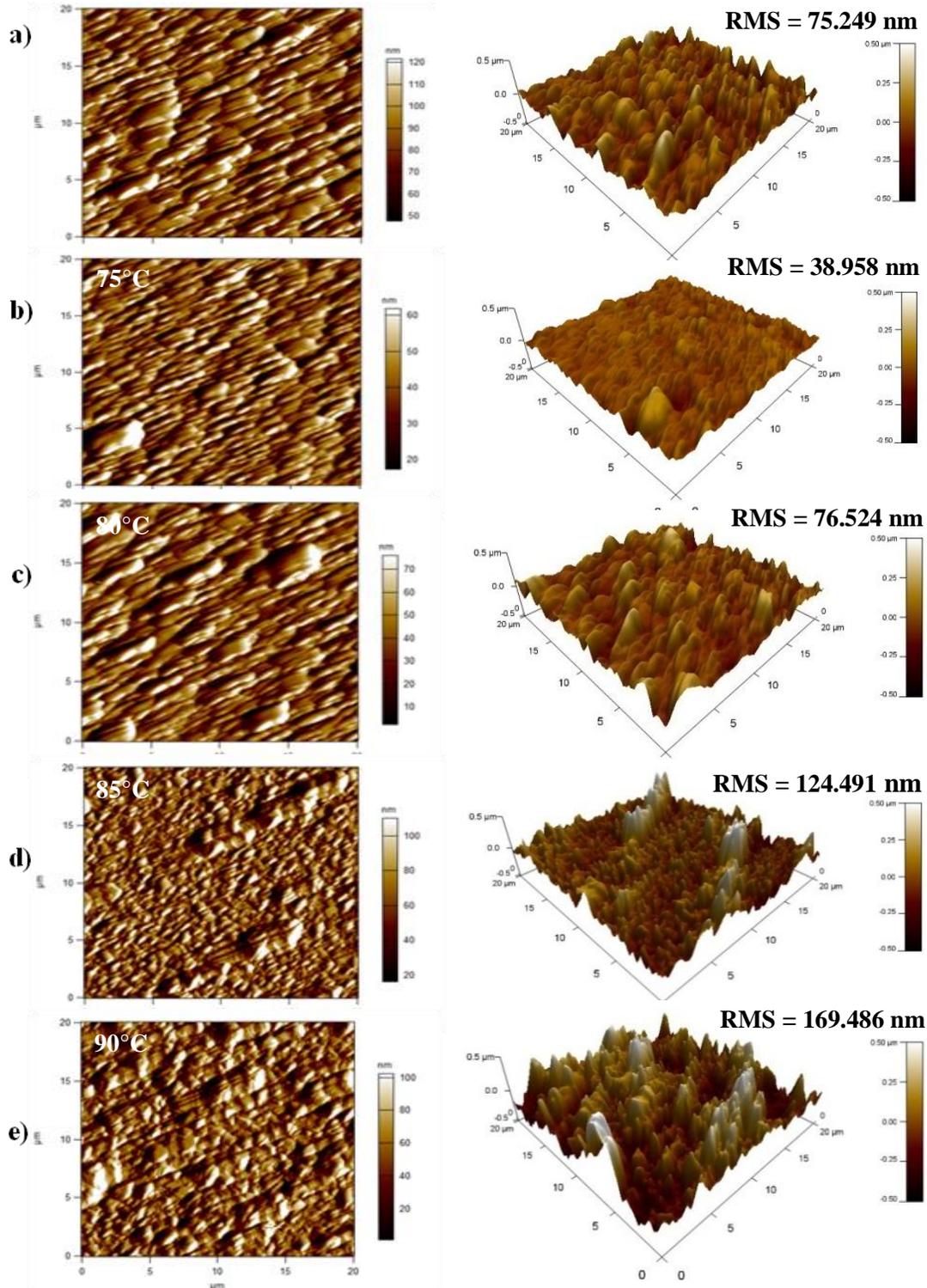


Figure III.9 : Images AFM en 2D et 3D des différents dépôts des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/ZnS/ZnO obtenues à différentes températures de dépôt de ZnS.

III.2.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.10 montre les images MEB des nanostructures de ZnO, ZnS et Cu₂O avec un grossissement de 10 000 X et 20 000 X. Les spectres EDS correspondants sont également représentés.

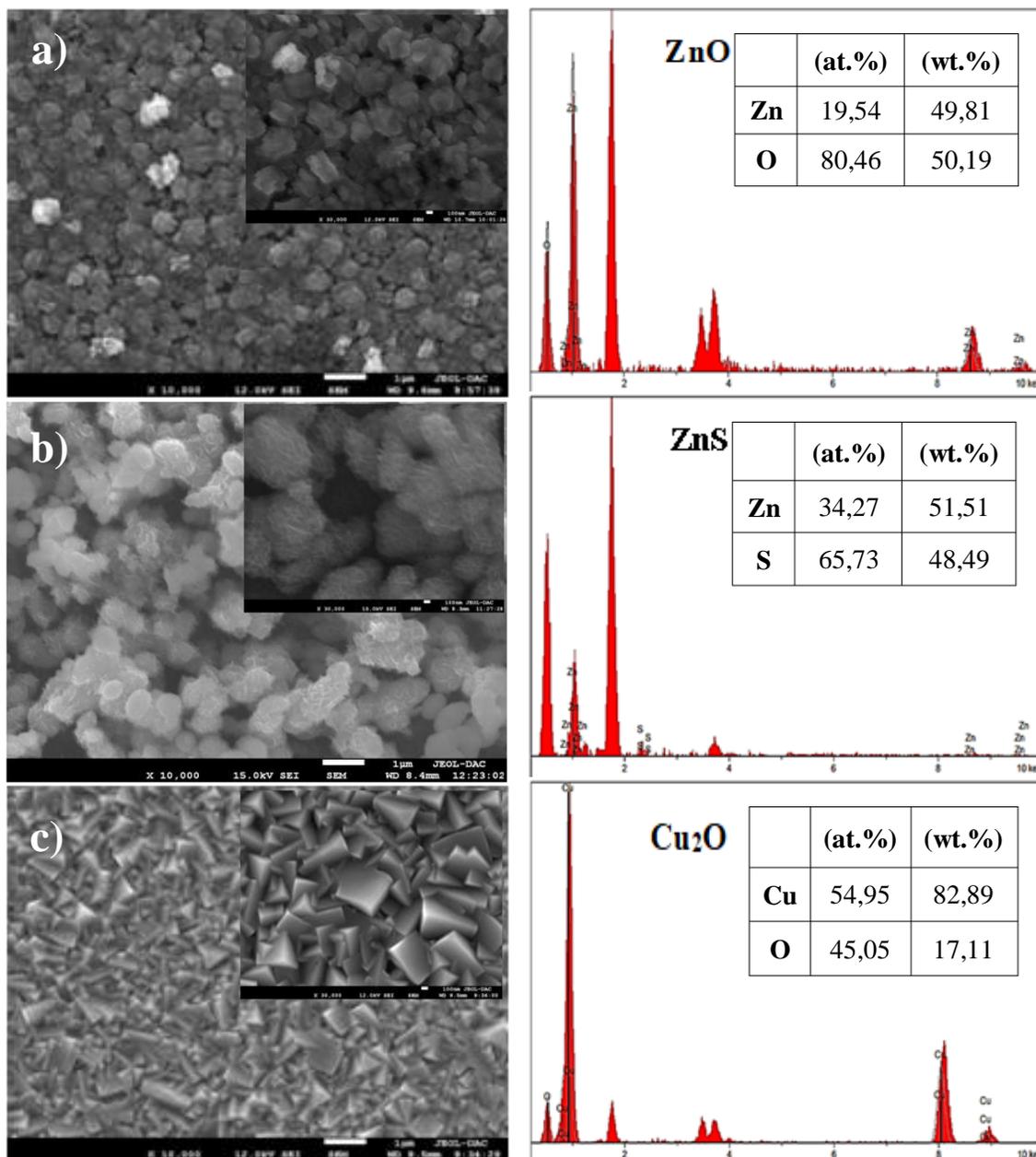


Figure III.10 : Images MEB et les spectres EDS correspondants des nanostructures de ZnO, ZnS et Cu₂O.

D'après ces figures nous remarquons que la surface morphologique des nanostructures est dense et homogène. La figure III.10a montre que les nanostructures de ZnO présentent une distribution uniforme de particules avec une structure plus dense. Les résultats de MEB sont bien corrélés avec ceux observés à partir des images AFM. D'autre part, l'image des nanostructures de ZnS montre une morphologie rugueuse qui contient des cristaux granulaires bien définis (Figure III.10b). Dans le cas des nanostructures de Cu₂O, la surface du substrat est complètement recouverte des grains denses et de forme pyramidale trigonale qui sont répartis de manière uniforme sur la surface du substrat (Figure III.10c). La composition atomique (at.%) et massique (wt. %) des éléments présents dans ces nanostructures sont données dans les tableaux insérés avec les spectres EDS de la figure III 9, qui confirme la présence de tous les éléments purs suivants à savoir Zn, S, Cu et O.

Nous remarquons sur les images MEB pour les hétérostructures ZnO/ZnS/FTO (Figure III.11) qu'il y a des modifications morphologiques notables lorsque la température passe de 75 à 90 °C. Ainsi, pour la température 75 et 80°C (Figure III.10a,b), nous remarquons la formation d'une structure granulaire dense et assez homogène. Pour une température de 85 °C (Figure III.11 c), la structure se cristallise. Cette structure est occupée par des grains arrondis avec une distribution non homogène sur la surface du substrat. Ces grains ont des tailles presque identiques. Lorsque la température atteint 90 °C (Figure III.11d), la morphologie granulaire disparue relativement et apparaissent des lignes. Ceci confirme bien les résultats de l'analyse AFM (grande valeurs de rugosité).

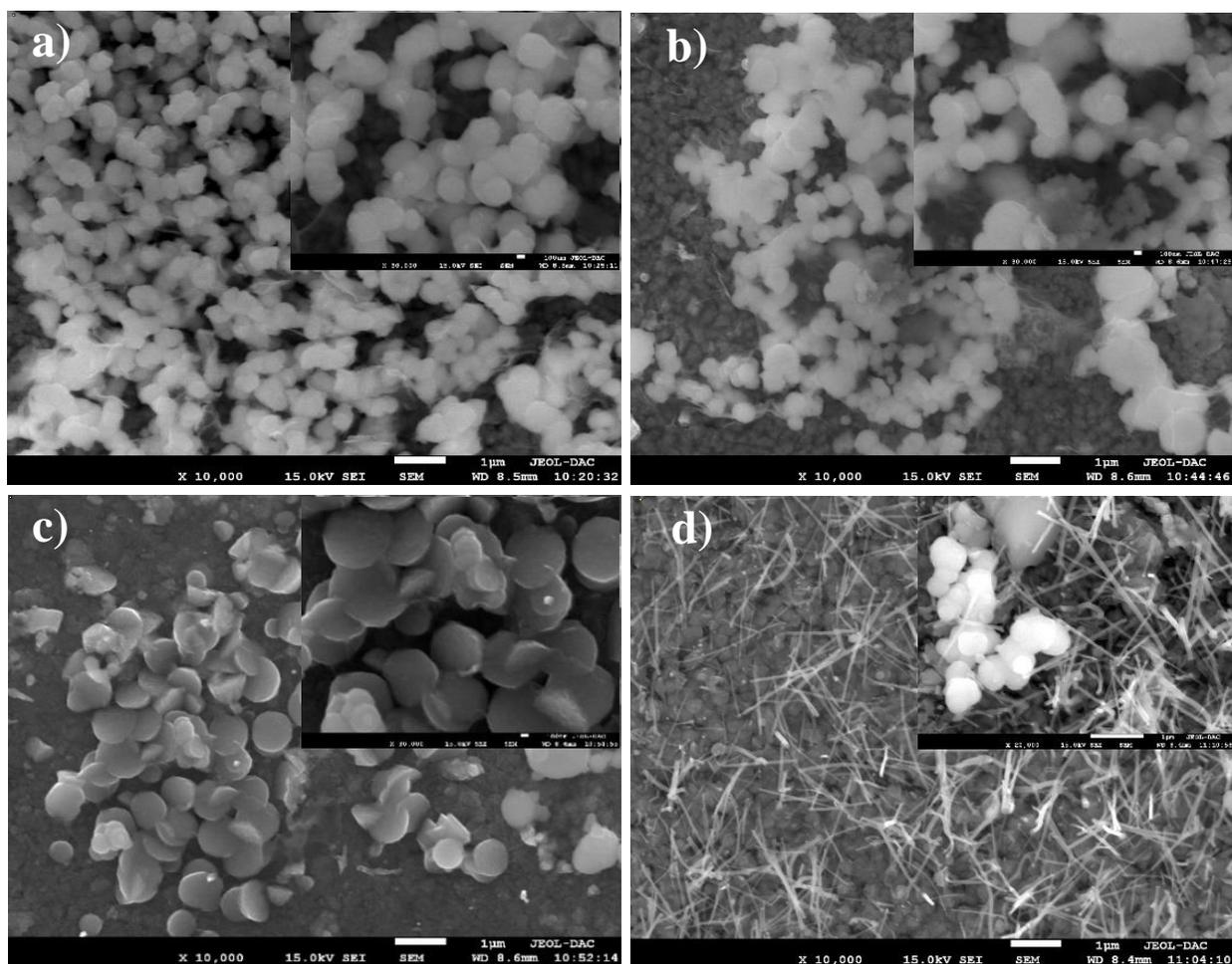


Figure III.11 : Images MEB des hétérostructures ZnO/ZnS avec la couche ZnS obtenue par la méthode du bain chimique à différentes températures : a) 75 °C, b) 80 °C, c) 85 °C, et d) 90 °C.

D'après l'observation de la vue plane montrée dans la figure III.12, il est évident que tous les échantillons sont composés de grains pyramidaux et de coins avec une distribution homogène correspondant au plan (111) de Cu₂O [10]. Les grains pyramidaux de Cu₂O étaient répartis complètement sur la surface supérieure des couches de ZnS, avec une morphologie cubique. Aucun défaut n'a pu être observé tel que des pores ou des fissures, sur les surfaces (Figure III.12a-c). Pour la couche de ZnS déposée à 90 °C (Figure III.12d), des lignes apparaissent sur la

surface. Alors, l'augmentation de la température de la déposition des couches tampons de ZnS affecte de manière significative la morphologie des couches de Cu₂O.

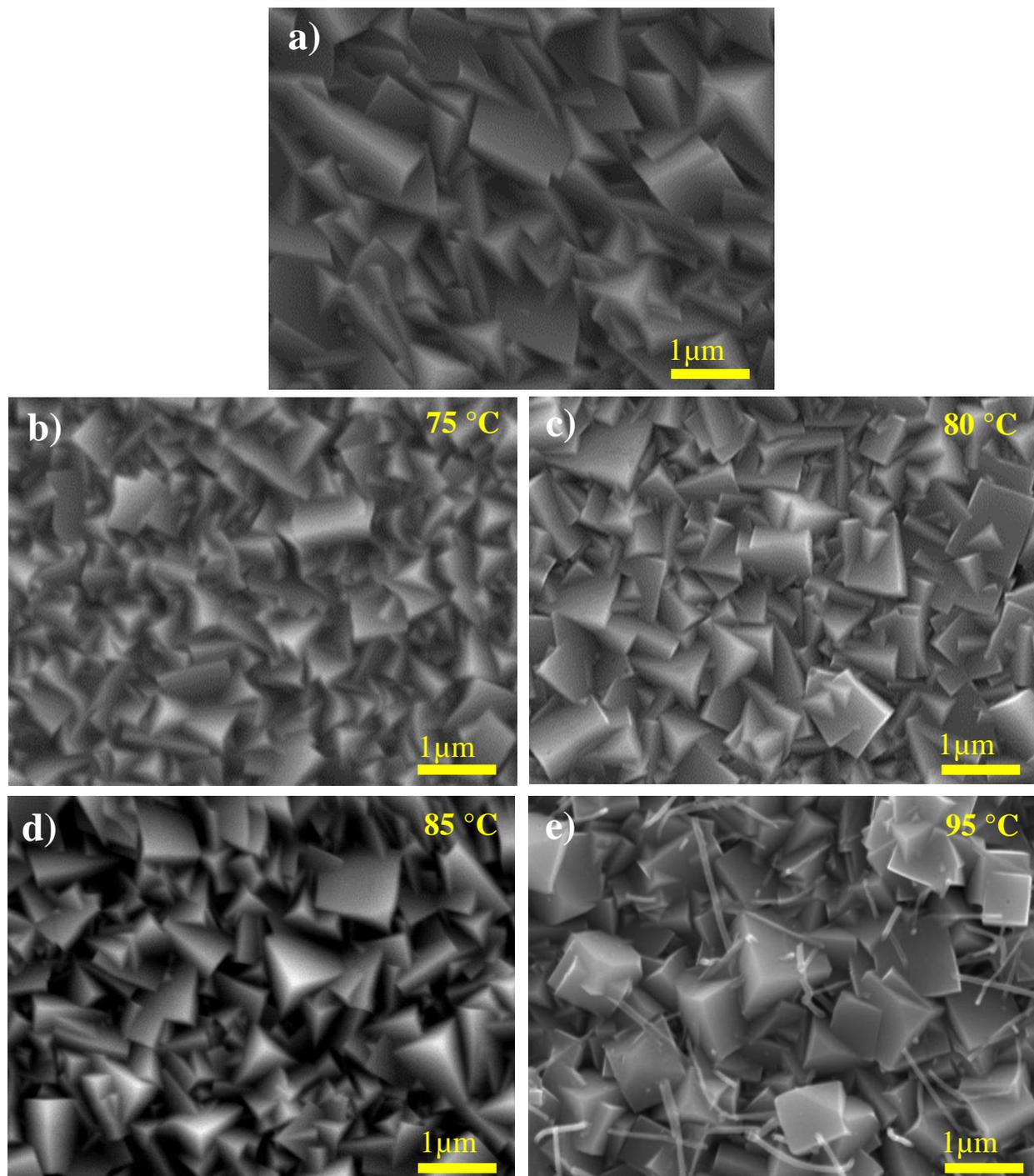


Figure III.12: Images MEB des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/ZnS/ZnO ; cette couche de ZnS a été déposée à différentes températures.

Le tableau III.5 présente la composition chimique massique et atomique des différentes hétérojonctions. L'analyse par EDS indique la présence des éléments suivants : Cu, Zn, S et O dans la structure Cu₂O/ZnS/ZnO. Constatons aussi que la densité du Zn et S augmente lorsque la température varie de 75 à 90 °C. Cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches de ZnS ainsi obtenues. En plus, la densité des éléments Cu et O est très importante par rapport à celle des éléments. Cela est dû à l'épaisseur des nanostructures de Cu₂O, qui est de l'ordre de 880 nm ; c'est-à-dire deux fois l'épaisseur des hétérostructures ZnS/ZnO.

Tableau III.5 : Composition atomique et massique des différentes hétérojonctions Cu₂O/ZnS/ZnO.

Echantillon	Composition atomique (at.%)				Composition massique (wt.%)			
	Cu	Zn	S	O	Cu	Zn	S	O
Cu ₂ O/ZnS(75°C)/ZnO	54.847	0.043	0.006	45.104	82.787	0.066	0.005	17.141
Cu ₂ O/ZnS(80°C)/ZnO	60.393	1.713	0.138	37.756	84.193	2.485	0.097	13.252
Cu ₂ O/ZnS(85°C)/ZnO	65.775	2.692	0.261	31.279	85.923	3.619	0.172	10.286
Cu ₂ O/ZnS(90°C)/ZnO	57.090	2.877	0.434	39.600	81.279	4.214	0.312	14.195

D'après les résultats trouvés par MEB et AFM nous pouvons conclure que l'insertion de ZnS à différentes températures a augmenté la rugosité ainsi que la taille des grains avec un changement morphologique de la surface des couches.

III.2.5 Caractérisations optiques

Les mesures de la transmittance (Figure III.13) optique des différentes nanostructures de ZnO et hétérostructures ZnS/ZnO ont été mesurée en utilisant un spectrophotomètre modèle Shimadzu UV-2401PC.

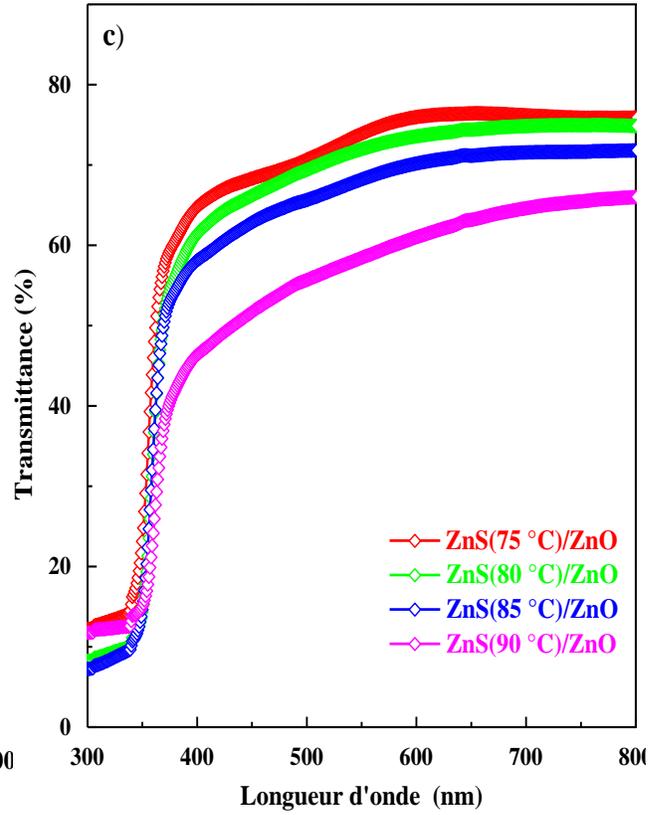
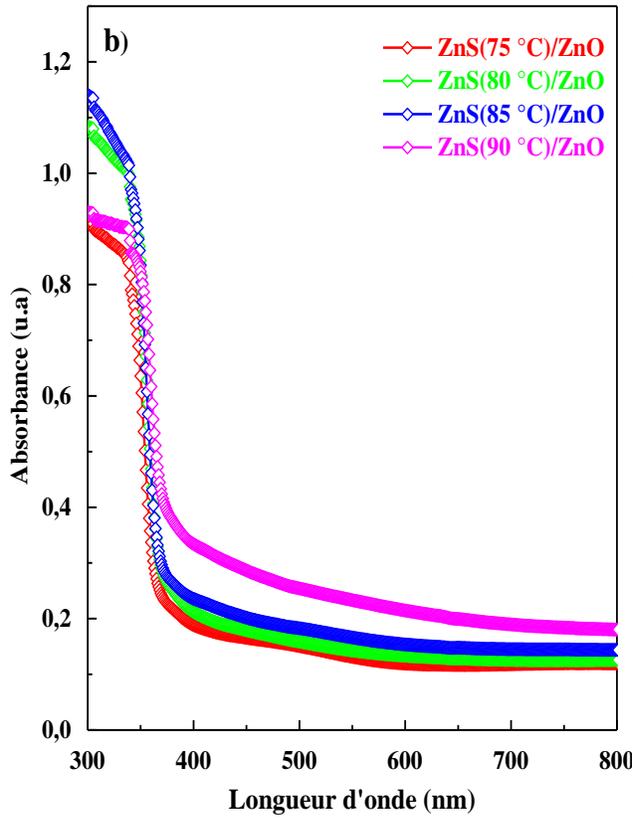
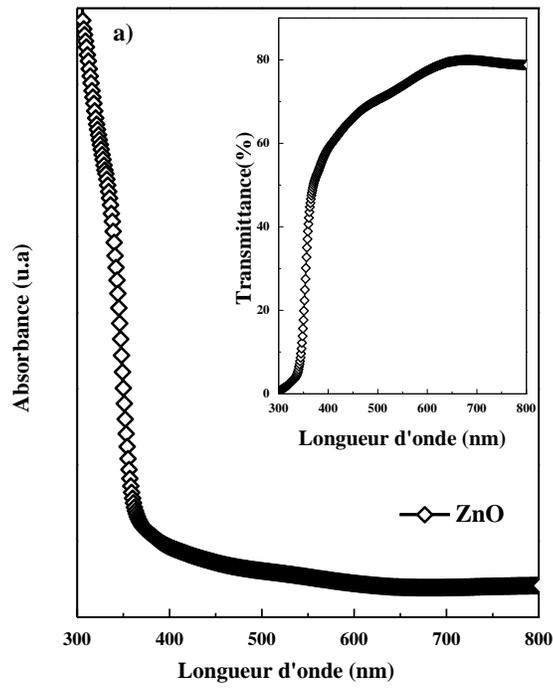


Figure.III.13 : Absorbance et transmittance de différentes nanostructures réalisées dans ce travail.

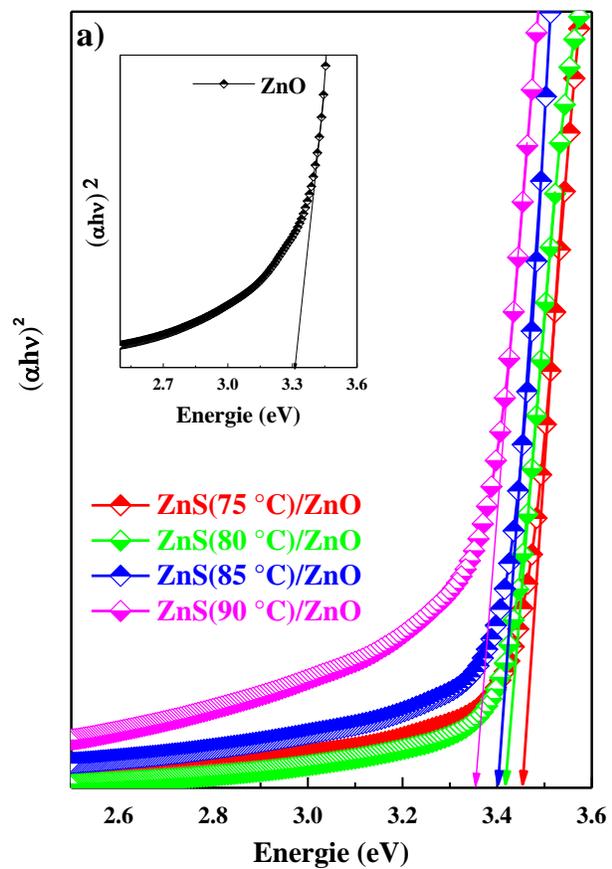
La figure III.13 montre l'absorbance et la transmittance optique de ZnO et ZnO/ZnS à différentes températures de dépôt de la couche tampon ZnS. Une transmittance élevée de 77 % dans la région spectrale visibles a été observée, qui se dégrade à 66 % lorsque la température du bain chimique utilisé pour le dépôt des couches de ZnS augmente. Ce phénomène a été attribué à l'augmentation de l'épaisseur des nanostructures (Figure III.2). Une forte absorption est observée dans la région spectrale de l'ultraviolet (Figure III.13b), indiquant une bonne cristallinité et une faible densité de défauts près du bord de la bande [8].

Les valeurs d'énergie de la bande interdite optique (E_g) ont été estimées (Figure III.14), en utilisant le modèle de Tauc, selon l'équation suivante [19] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III. 11})$$

Où α est le coefficient d'absorption, A est le constant de matériau et $h\nu$ est l'énergie du photon incident.

D'après la figure III.14, les bandes interdites estimées étaient de 3.30 et 3.87 eV pour les nanostructures de ZnO et ZnS, respectivement. Il est clair que la valeur de E_g de la couche ZnS était significativement supérieure à celle du ZnS à l'état massif (3.68 eV). On peut attribuer cet élargissement aux effets de confinement quantique [4] et aussi à l'existence de Zn(OH)₂, qui influence les propriétés physiques des nanostructures [20]. En outre, lorsque la température varie de 75 à 90 °C, les valeurs de la bande interdite sont passées de 3.46 à 3.35 eV. Ces valeurs étaient inférieures à celles du film de ZnS et supérieures à celles du film de ZnO pur.



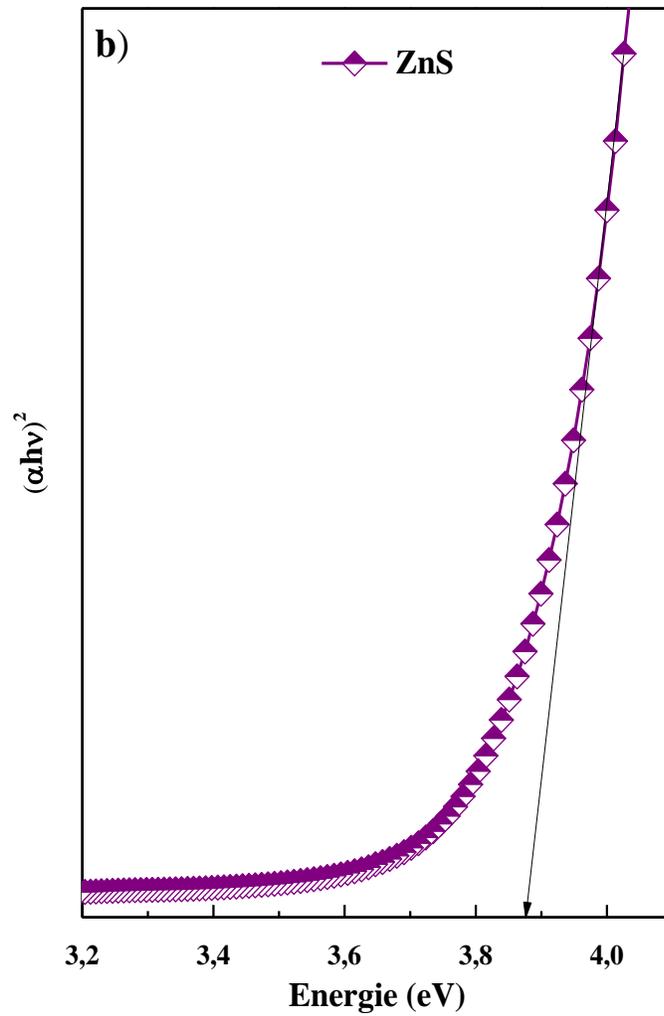


Figure III.14 : Tracés de T_{auc} des nanostructures de ZnO, ZnS et ZnS/ZnO à différentes températures de dépôt de ZnS.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, des hétérojonctions p-Cu₂O/n-ZnS/n-ZnO/FTO ont été préparées en combinant deux méthodes de dépôt différentes ; électrodéposition pour la déposition des nanostructures de ZnO et Cu₂O, et bain chimique pour la déposition de la couche tampon de ZnS. L'effet de la température du bain chimique de ZnS sur les différentes caractéristiques de l'hétérostructure ZnO/ZnS a été étudié. Les résultats expérimentaux ont démontré que les nanostructures de ZnO et Cu₂O et les hétérostructures ZnO/ZnS étaient polycristallines, transparentes et très texturées avec une orientation préférentielle bien définie. La structure ZnO/ZnS (75 °C) présente une surface la plus lisse avec une bonne qualité cristalline et une densité de porteur de charge élevée ($N_D = 1.93 \pm 0.31 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). En outre, la photo-réponse des hétérojonctions Cu₂O/ZnS/ZnO à montrer une augmentation de la réponse pouvant atteindre 0.730 mA pour les hétérojonction ZnO/ZnS (85 °C)/Cu₂O, indiquant ainsi la haute photoactivité du dispositif. Ces résultats ont révélé que l'insertion de la couche tampon ZnS a considérablement influencé toutes les propriétés des hétérojonctions Cu₂O/ZnO/FTO.

Références

- [1] Bouderbala. I. Y, Herbadji. A, Mentar.L, Beniaiche.A, and Azizi.A, (2018). Optical properties of Cu₂O electrodeposited on FTO substrates: Effects of Cl concentration, *Electron. Mater.*, vol. 47, no. 3, 2000–2008.
- [2] Lekiket. H, (2016). *Elaboration et caractérisation des nanostructures zns par bain chimique*, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine 1.
- [3] Kara. R, Rachid.S and Azizi.A,(2019), Effect of i-ZnO seed layer on the properties of electrodeposited p-Cu₂O/n-ZnO/FTO heterojunction thin nanostructures, *Mater. Res. Express*, 6(12), 126402.
- [4] Bengas.R ,Lahmar.H, Khelladi.M. R, Mentar.L, Azizi.A, Schmerber.GandDinia.A, (2019), Electrochemical synthesis of n-type ZnS layers on p-Cu₂O/n-ZnO heterojunctions with different deposition temperatures, *RSC. Adv*, 9(50), 29056-29069.
- [5] Nozik.A. J, (1978), Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 29(1), 189-222.
- [6] McShane.C. M and Choi.K.S, (2012), Junction studies on electrochemically fabricated p–n Cu₂O homojunction solar cells for efficiency enhancement, *Chem. Phys*, 14(17), 6112-6118.
- [7] Xu.Y and Schoonen.M. A, (2000), The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral*, 85(3-4), 543-556.
- [8] Bebie.J, Schoonen.M.A, Fuhrmann.M and Strongin.D. R, (1998), Surface charge development on transition metal sulfides: an electrokinetic study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4), 633-642.
- [9] Ghosh.R, Basak.D and Fujihara.S, (2004), Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin nanostructures, *appl. Phys*, 96(5), 2689-2692.

- [10] Kara.R, Lahmar.H, Mentar.L, Siab.R, Kadirgan.F and Azizi.A, (2020), Electrochemical growth and characterization of Cu₂O: Na/ZnO heterojunctions for solar cells applications, *Alloys. Comp*, 817, 152748.
- [11] Kara.R and Nazir.R, (2023), Performances improvement of an all electrochemically constructed p-type Cu₂O-based heterojunctions using high-quality n-type MZO thin nanostructures, *Iran. Chem. Soc*, 1-12.
- [12] Kara.R, Mentar.L and Azizi.A, (2020), Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-nanostructures electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications, *RSC advances*, 10(66), 40467-40479.
- [13] Bouderbala. I. Y, Herbadji. A, Mentar. L and Azizi.A, (2018), Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition, *Solid.State.Sci*, 83, 161-170.
- [14] Xue.J, Liang.W, Liu.X, Shen.Q, and Xu.B, (2012), Crystallization behavior and formation mechanism of dendrite Cu₂O crystals, *Cryst. Eng. Comm*, vol. 14, no. 23, 8017.
- [15] Lupan.O, Pauporte.T, Chow.L, Viana.B, Pelle. F, Ono. L.K, Cuenya. B.R, Heinrich.H, (2010), Effects of annealing on properties of ZnO thin nanostructures prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Appl. Surf. Sci*, 256 1895- 1907.
- [16] Qiu.X, Li.L, Zheng.J, Liu.J, Sun.X and Li.G, (2008). Origin of the Enhanced Photocatalytic Activities of Semiconductors: A Case Study of ZnO Doped with Mg²⁺, *Phys.Chem C*, 112(32), 12242-12248.
- [17] Laidoudi.S, (2016), *Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O)*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [18] Bouderbala.I. Y,(2019), *Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif.

[19] Haque.F, Wright.M, Mahmud.M. A, Yi.H,Wang.D, Duan.L and Uddin.A, (2018), Effects of hydroiodic acid concentration on the properties of CsPbI₃perovskite solar cells, *ACS omega*, 3(9), 11937-11944.

[20] Lokhande.C.D, Pathan.H.M, Giersig.M and Tributsch.H, (2002), Preparation of Zn_x(O, S)_y thin nanostructures using modified chemical bath deposition method, *Appl. Surf. Sci*, 187(1-2), 101-107.

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO} : \text{Mg-Al}$

Dans ce chapitre, nous allons rapporter la préparation des hétérojonctions Cu₂O/ZnO:Mg-Al /FTO. Pour la déposition des nanostructures de ZnO non dopées et co-dopées Mg-Al, nous avons utilisé deux techniques expérimentales distinctes : l'électrodéposition et le bain chimique. La déposition de Cu₂O a été réalisée par électrodéposition uniquement. L'effet du co-dopage et de la méthode de synthèse sur les performances des hétérojonctions Cu₂O/ZnO:Mg-Al /FTO a été étudié par diverses techniques de caractérisation. Les résultats obtenus sont discutés en détail par la suite. Il est à noter que la notation MAZO-ED et MAZO-CBD désigne des nanostructures de ZnO co-dopé au Al-Mg préparés par deux méthodes, électrodéposition et bain chimique, respectivement.

IV.1 Elaboration des hétérojonctions de Cu₂O/MAZO/FTO

IV.1.1 Dépôt par électrodéposition (ED)

Les hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO ont été obtenues par déposition consécutive en mode potentiostatique de la couche de ZnO ou MAZO (5% Mg et 1% Al) sur un substrat FTO suivie par la couche de Cu₂O dans des conditions optimales (Tableau III.1). Le dépôt de MAZO a été effectué directement sur le substrat à partir d'un électrolyte ayant un pH = 6 contenant 0,08 M nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂), 0,8 mM nitrate d'aluminium (Al(NO₃)₃) et 4 mM nitrate de magnésium (Mg(NO₃)₂). La température et le temps de déposition ont été maintenues durant la déposition à 70°C et 2 min respectivement.

Après le dépôt de ZnO ou MAZO, les échantillons ont été rincés par l'eau distillée et transférés dans le bain pour la déposition de Cu₂O. Ce dernier a été préparé à partir d'un électrolyte ayant un pH = 12 contenant 0.05M sulfate de cuivre (CuSO₄) et 0.06M acide citrique (C₆H₈ O₇) et NaOH sous agitation magnétique à température ambiante. Le dépôt a été effectué à -0,5V.vs Ag/AgCl pendant 20min à 70°C. Les échantillons ont été soigneusement rincés dans l'eau distillée avant d'être séchés à l'air.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales utilisées pour l'électrodéposition.

Echantillon	Composition du bain			T (°C)	pH	Potentiel (V.vs Ag/AgCl)	Temps (min)
	Zn(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂				
ZnO	0,08 M	0 mM	0 mM	70	6	-1,3	2
MAZO	0,08 M	0,8 mM	4 mM		6	-1,3	2
Cu₂O	CuSO ₄ (0.05M), C ₆ H ₈ O ₇ (0.06M) NaOH				12	-0,5	20

L'épaisseur (e) des films déposés a été estimée à partir de la quantité de charge électrochimique utilisant la loi de Faraday ; il est de l'ordre de 380 nm pour les nanostructures de ZnO et de MAZO, respectivement ; tandis qu'il prend la valeur de 760 nm pour le Cu₂O.

IV.1.2 Dépôt par bain chimique (CBD)

Les couches de ZnO non dopé et co-dopé (5% Mg et 1% Al) ont été déposées par la technique CBD. Cette méthode consiste à former des films sur la surface du substrat FTO par une simple immersion pendant 5min dans un bain contenant les précurseurs chimiques donnés dans le tableau IV.2. Le nitrate de zinc [Zn(NO₃)₂], est utilisé comme précurseur de zinc ; l'acide citrique (C₆H₈O₇) comme agent complexant, l'ammoniaque (NH₃) permet d'obtenir un pH contrôlé par production d'ammoniac et ainsi conduire à la formation d'hydroxyde de zinc. Ce dernier va se précipiter pour former l'oxyde de zinc. Le nitrate d'aluminium [Al(NO₃)₃] et le nitrate de magnésium [Mg(NO₃)₂] sont utilisés comme dopants. La température et le temps de déposition ont été maintenues durant la déposition à 80°C et 5 min respectivement.

La déposition de Cu₂O a été déposée comme nous l'avons réalisé dans le dépôt par électrodéposition avec les mêmes conditions d'élaboration.

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales utilisées pour la méthode bain chimique.

Echantillon	Composition du bain					T (°C)	pH	Temps (min)
	Zn(NO ₃) ₂	C ₆ H ₈ O ₇	NH ₃	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂			
ZnO	0,04 M	1 mM	0,7 M	0 mM	0 mM	80	10 ,5	5
MAZO	0,04 M	1 mM	0,7M	0,4 mM	2 mM			

IV.2 Caractérisations

IV.2.1 Composition chimique

La composition élémentaire des hétérojonctions obtenues a été analysée par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats sont résumés dans le tableau IV.3. Ce dernier montre que les hétérojonctions à bases de ZnO non dopée se compose de trois éléments : O, Cu et Zn. Par contre, pour les structures co-dopées, des éléments supplémentaires de Mg et Al, ont été détectés dans des proportions relativement faibles.

Tableau IV. 3 : Composition chimique des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO.

		Cu ₂ O/ZnO			Cu ₂ O/MAZO				
		Zn	O	Cu	Zn	O	Mg	Al	Cu
ED	At. %	0.893	42.98	56.119	11.71	40.39	0.061	0.777	47.06
	Wt. %	1.354	15.94	82.70	17.30	14.60	0.033	0.474	67.59
CBD	At. %	11.80	39.70	48.60	12.51	34.24	0.246	1.163	51.84
	Wt. %	17.17	14.10	68.73	17.41	11.66	0.13	0.67	70.13

La composition élémentaire des couches ZnO et AMZO est particulièrement importante pour les structures préparées par voie chimique, à cause de son influence sur la croissance cristalline et de l'épaisseur importante réalisable par cette méthode.

IV.2.2 Mesure de Mott-Schottky

Pour déterminer le type de la conductivité, le potentiel de la bande plate (E_{bp}), la densité des porteurs de charge et énergie de Fermi (E_f) des différentes nanostructures de ZnO et de MAZO préparé par les deux méthodes précédentes, des analyses de Mott-Schottky (M-S) ont été réalisées à une fréquence de 200 Hz dans une solution de NaNO₃ (1 M : pH 7).

Selon les tracés M-S (Figure IV.1), on remarque que la partie linéaire de tous les échantillons montrent des pentes positives, ce qui indique que ces films ayant une conductivité de type n. Cette conductivité provient probablement de défauts natifs [1]. En effet, la densité de porteurs de charge donneurs (N_D) de ZnO a été estimée à $0.236 \pm 0.011 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $0.322 \pm 0.014 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour les dépôts obtenus par électrodéposition et bain chimique, respectivement. Ces valeurs correspondent à celles couramment rapportées dans la littérature [2, 3]. De plus, on remarque que les concentrations N_D du MAZO préparés par les deux méthodes sont significativement plus élevée que celle du ZnO non dopées. Cette augmentation est attribuée à la présence des électrons en excès, qui sont générés par la substitution d'atomes de Zn²⁺ dans la structure du ZnO par des atomes d'Al³⁺ ou de Mg²⁺, des résultats similaires ont été montrées dans la littérature [4]. Les auteurs ont souligné que la substitution du Mg au Zn dans le ZnO réduit de manière significative l'énergie de formation des défauts de zinc interstitiel (Zn_i) et des lacunes d'oxygène (V_O) [5].

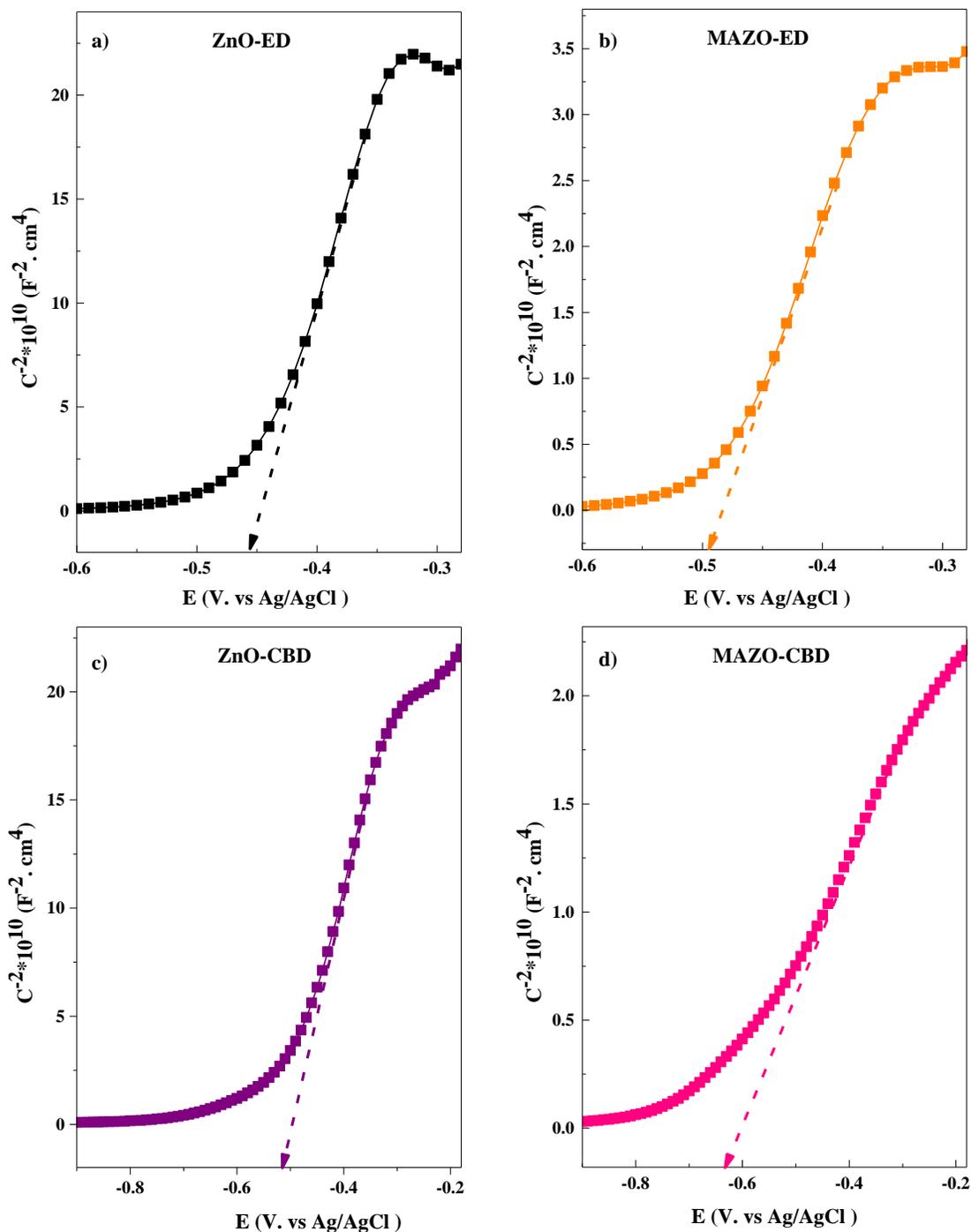


Figure IV.1 : Tracés de Mott-Schottky de ZnO et MAZO préparées par électrodéposition (ED) et bain chimique (CBD).

Selon le tableau VI.4, on constate que le co-dopage par les deux méthodes peut modifier le potentiel de la bande plate du ZnO. Ce potentiel devient plus négatif que celle du ZnO non

dopé. Ces résultats s'accordent avec l'augmentation de la densité de porteurs de charge qui entraîne une barrière de surface plus élevée à l'interface semi-conducteur/électrolyte et donc un potentiel de bande plate plus important. Les valeurs de l'énergie de Fermi ont été calculées selon les équations précédentes III.1 et III.2. On remarque que l'incorporation du dopant dans le ZnO a augmenté les valeurs de E_f (le niveau se soit rapproché du niveau du vide) pour les deux méthodes d'élaboration.

Tableau IV. 4 : Propriétés électroniques des films de ZnO et MAZO préparés par ED et CBD.

Echantillons	$N \times 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_{bp} \text{ (V.vs Ag/AgCl)}$	$E_{bp} \text{ (V/NHE)}$	$E_f \text{ (eV/Vacuum)}$	Type
ZnO-ED	0.236 ± 0.011	- 0.458	- 0.260	- 4.075	n
MAZO-ED	1.339 ± 0.009	- 0.497	- 0.299	- 4.036	
ZnO-CBD	0.322 ± 0.014	- 0.519	- 0.321	- 4.014	
MAZO-CBD	6.538 ± 0.061	- 0.633	- 0.435	- 3.899	

IV.2.3 Mesures photo-courant (PC)

La photoactivité des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO a été étudiée à l'aide des mesures de photo-courant afin de confirmer la conductivité et de déterminer l'effet du co-dopage et de la méthode de déposition de ZnO sur la photo-génération et la séparation de paires électron-trou dans l'hétérojonction Cu₂O/ZnO. Les réponses photo-courant ont été effectuée dans un électrolyte contenant 0.5 M Na₂SO₄ à un potentiel constant (-0.5V) sous une illumination découpée (10s). Selon la figure IV.2, tous les échantillons génèrent un courant cathodique. Ceci est dû à la charge négative de la zone de déplétion d'une jonction p-n. Il est évident que le Cu₂O possèdent une conductivité de type p. Ces résultats confirment les résultats trouvés par les mesures de M-S. Nous remarquons aussi que les hétérojonctions Cu₂O/MAZO présente une photo-activité élevé que celle du Cu₂O/ZnO pour les deux méthodes de dépôt, qui atteint un maximum de 0,315 mA/cm² pour l'hétérojonction Cu₂O/MAZO préparé par CBD. L'amélioration est due à l'augmentation de la densité des porteurs de charge. Cette augmentation signifie un transfert de charge rapide, et donc une meilleure performance photo-électrochimique. Ces résultats sont similaires à ceux de la littérature [6].

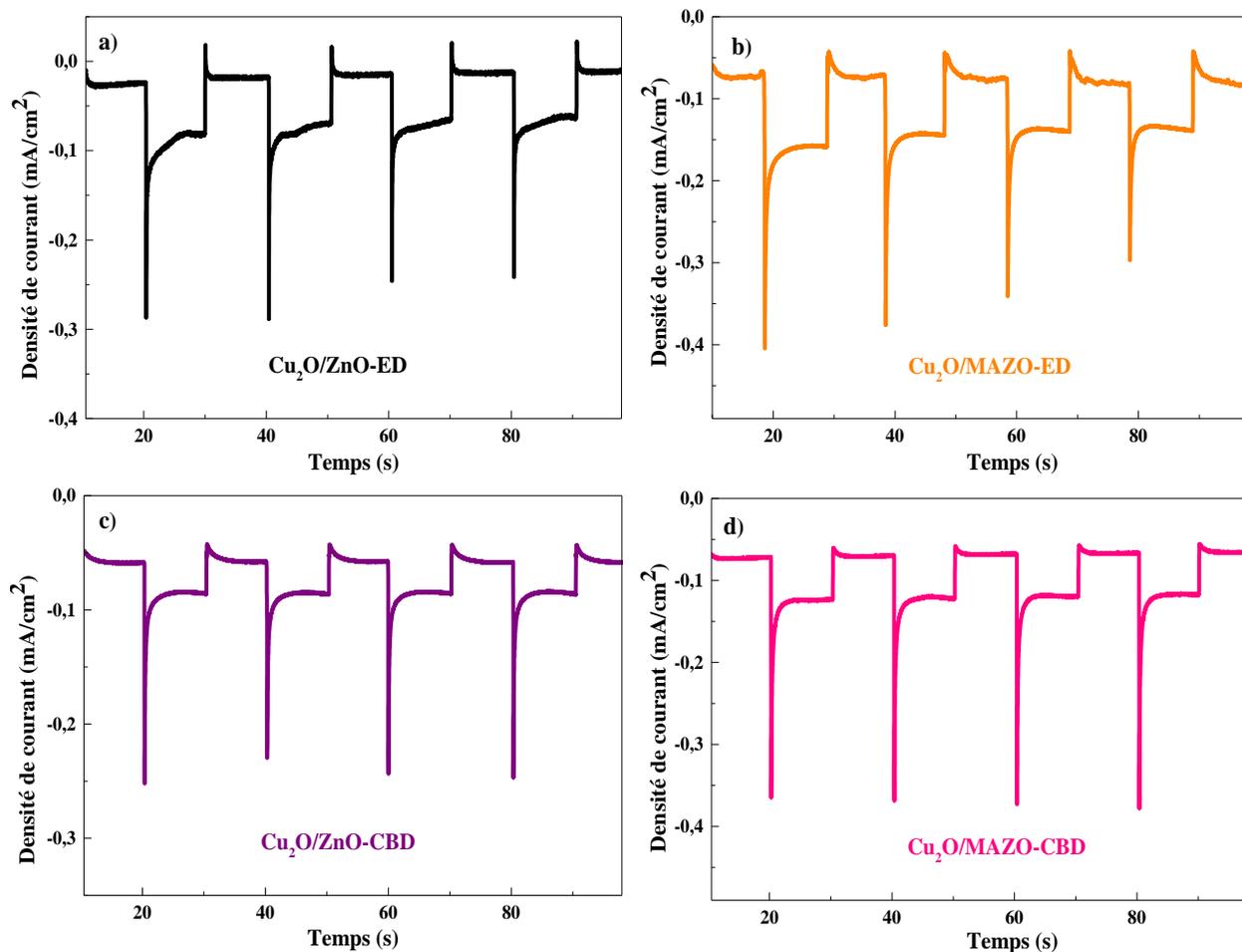


Figure IV.2 : Réponses photo-courant des hétérojonctions : a) Cu₂O/ZnO-ED, b) Cu₂O/MAZO-ED, c) Cu₂O/ZnO-CBD, d) Cu₂O/MAZO-CBD.

IV.2.4 Caractérisations structurales

Afin de vérifier la pureté et de caractériser la structure des dépôts ainsi obtenus, nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X.

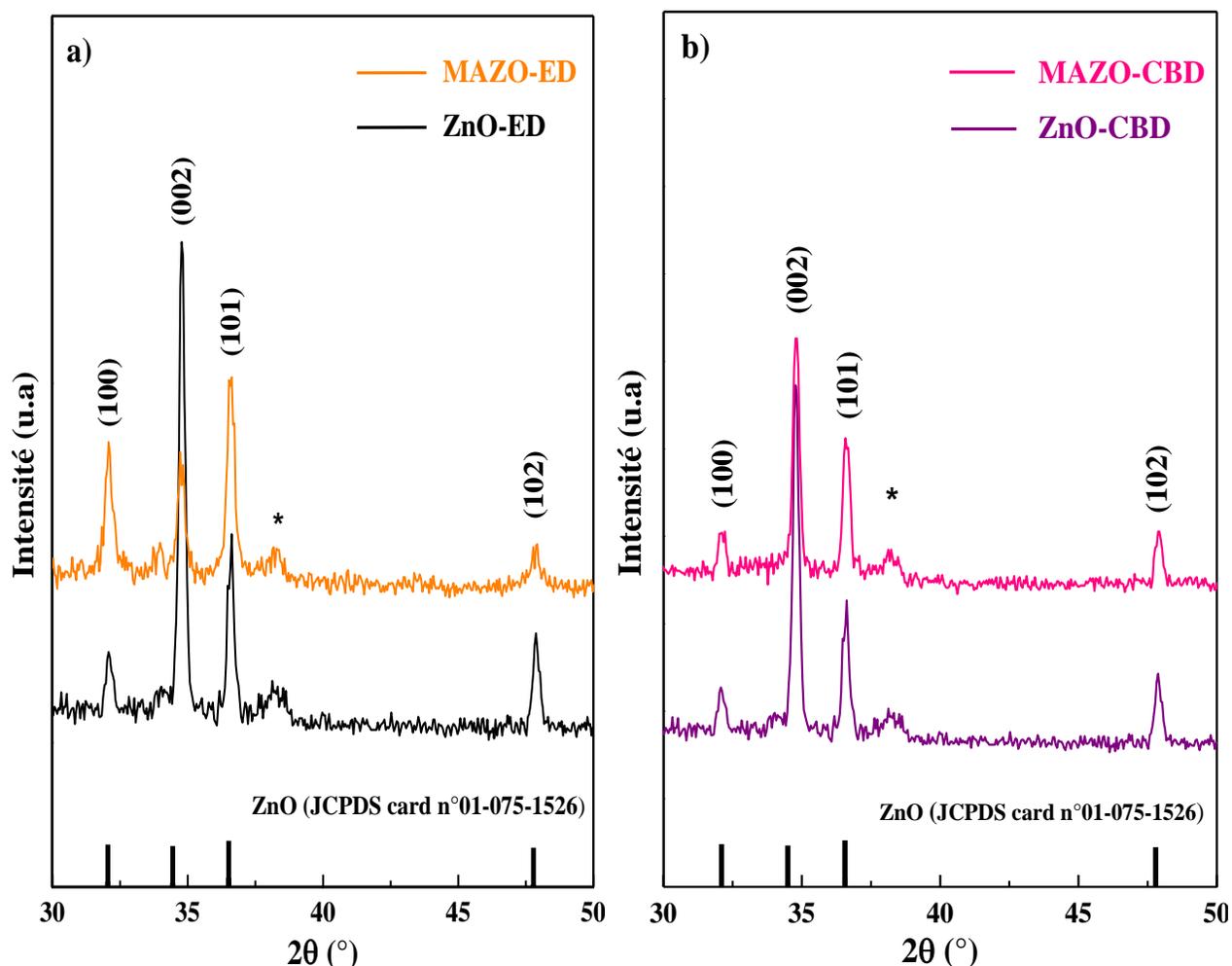


Figure IV.3 : Diffractogrammes DRX des nanostructures de ZnO et MAZO déposés par différentes méthodes : **a)** Electrodeposition et **b)** Bain chimique.

La figure IV.3 présente les diffractogrammes des RX des nanostructures de ZnO non dopés et co-dopés au Mg et Al fabriquées par électrodeposition (ED) et bain chimique (CBD). La raie marquée par (*) est attribuée au substrat (FTO). Tous les diffractogrammes montrent plusieurs pics de diffraction situés à 32.18° , 34.83° , 48.21° et 57.29° . Ces pics correspondent aux plans (100), (002), (101) et (102) qui se correspondent parfaitement à la structure hexagonale wurtzite de ZnO selon la fiche JCPDS Card n° :01-075-1526. Aucun pic correspondant à d'autres oxydes (MgO, Al₂O₃), métaux (Mg, Al) ou autres phases d'impureté n'a été détecté. Ceci peut être attribuée à la substitution des ions Mg²⁺ et Al³⁺ aux sites Zn²⁺ ou une occupation des sites interstitiels dans le réseau cristallin du ZnO (Figure IV.4) [7].

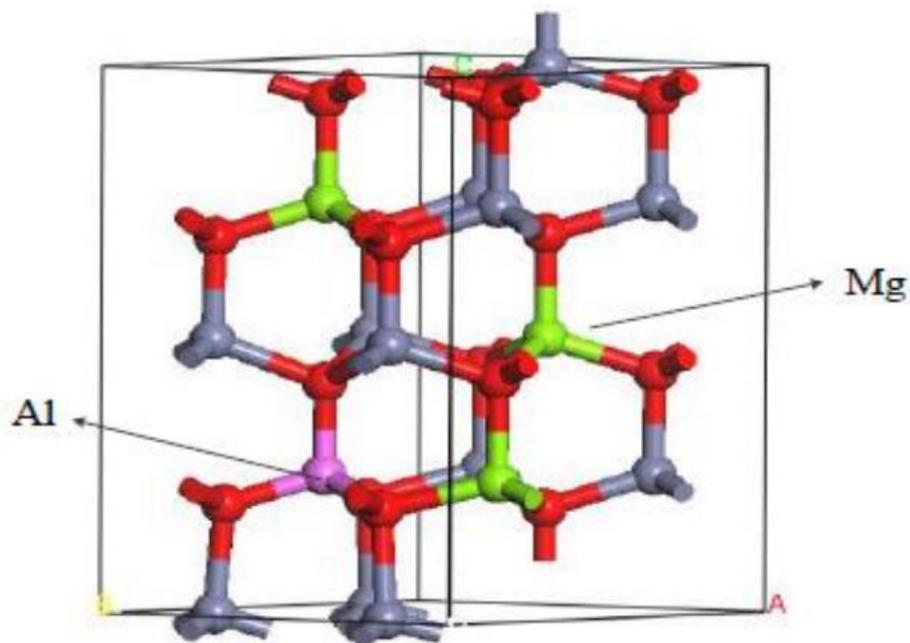


Figure IV.4 : dopage substitutionnel par Mg et Al dans la structure cristalline du ZnO [7].

Les paramètres structuraux obtenus des nanostructures étudiées sont rassemblés dans le tableau IV.5. On remarque que la position du pic de diffraction (002) se déplace légèrement vers des grands angles avec l'incorporation des dopants. Cela indique une diminution du paramètre de réseau c en conséquence et l'augmentation de ϵ .

Tableau IV. 5 : Paramètres structuraux des nanostructures de ZnO et MAZO élaborées par ED et CBD.

Echantillons	2θ (°)	β (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ϵ (%)	D (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (line/nm)
ZnO-ED	34.719	0.205	2.582	3.209	5.163	46.044	0.692	40.602	5.555
MAZO-ED	34.786	0.210	2.577	3.208	5.153	45.926	0.885	39.642	5.554
ZnO-CBD	34.766	0.154	2.578	3.193	5.156	45.524	0.846	54.055	3.135
MAZO-CBD	34.869	0.307	2.570	3.199	5.141	45.562	1.154	27.123	12.461

Une diminution de la taille moyenne des cristallites a été observée. Cette observation peut être attribuée aux plusieurs facteurs notamment, les contraintes de compression provoquées par les faibles rayons ioniques des ions Al³⁺ (0,053 nm) et Mg²⁺ (0,066 nm) par rapport à ce des ions Zn²⁺ (0,074 nm), ainsi que par l'augmentation du nombre de centres de nucléation, conduisant à la formation de petites cristallites. Des résultats comparables ont été également rapportés dans la littérature [8- 10].

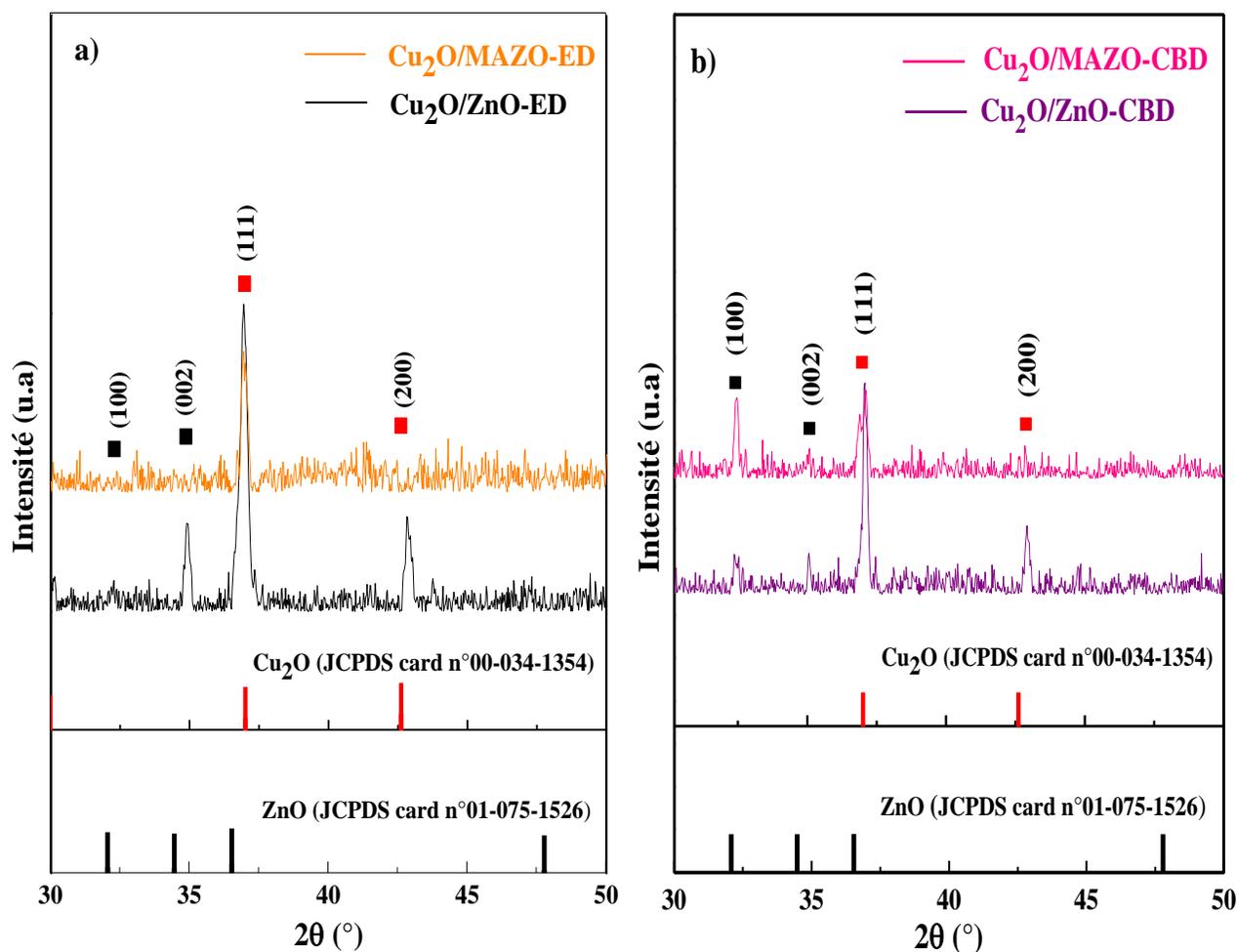


Figure IV.5: Diffractogrammes DRX des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO.

La figure IV.5 montre les diffractogrammes de rayons X (DRX) des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO correspondent aux nanostructures précédentes (Figure IV.3). Tous les pics dans les diffractogrammes correspondent à la phase Cu₂O de structure cubique et aussi à la phase ZnO de structure hexagonale selon les cartes JCPDS Card n° : 01-075-1526 et JCPDS

Card n° : 00-034-1354, respectivement. De plus, le pic de diffraction associé à la direction (111) du Cu₂O présente une forte intensité, indiquant que les hétérojonctions obtenues sont préférentiellement orientées selon la direction (111). Nous remarquons aussi que La largeur à mi-hauteur FWHM des pics de diffraction des hétérojonctions Cu₂O/MAZO déposées par les deux méthodes est étroite (Tableau IV.6). Cela indique bien une meilleure qualité cristalline de ces échantillons.

Les paramètres structuraux calculés à partir des diffractogrammes des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV. 6 : Quelques paramètres structuraux des différentes hétérojonctions.

Echantillons	2 θ (°)	β (°)	d (Å)	a (Å)	V(Å ³)	ε (%)	D (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (line/nm)
Cu₂O/ZnO-ED	36.913	0.205	2.435	4.217	75.020	-0.329	42.668	5.493
Cu₂O/MAZO-ED	36.888	0.128	2.437	4.221	75.205	-0.412	68.331	2.142
Cu₂O/ZnO-CBD	36.920	0.154	2.434	4.216	74.928	-0.288	56.800	3.099
Cu₂O/MAZO-CBD	36.973	0.102	2.431	4.211	74.651	-0.165	85.770	1.359

IV.2.5 Caractérisations morphologiques

La performance de la jonction p-n dépend fortement de la surface et de la croissance cristalline des couches. L'étude de la distribution de surface des hétérojonctions Cu₂O/ZnO et Cu₂O/MAZO préparées par ED et CBD sur un substrat FTO a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les images MEB des surfaces des différentes hétérojonctions associées à leur grossissement pour les dépôts obtenus par électrodéposition et bain chimique sont illustrées dans les figures IV.6 et IV.7, respectivement. On observe clairement sur les figures que la taille et la forme des grains sont influencées par le co-dopage et la méthode d'élaboration. Comme on peut le voir, les nanostructures de Cu₂O présentent des surfaces continues sans défauts. Cela

empêchera tout contact direct entre le substrat et les contacts électriques et contribuera à réduire les pertes par recombinaison à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. De plus, les images montrent également que les grains de Cu_2O sont apparus avec les formes pyramidales, triangulaires et des faces de la structure cubique qui sont bien réparties sur l'ensemble de la surface. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX présentées dans la partie précédente.

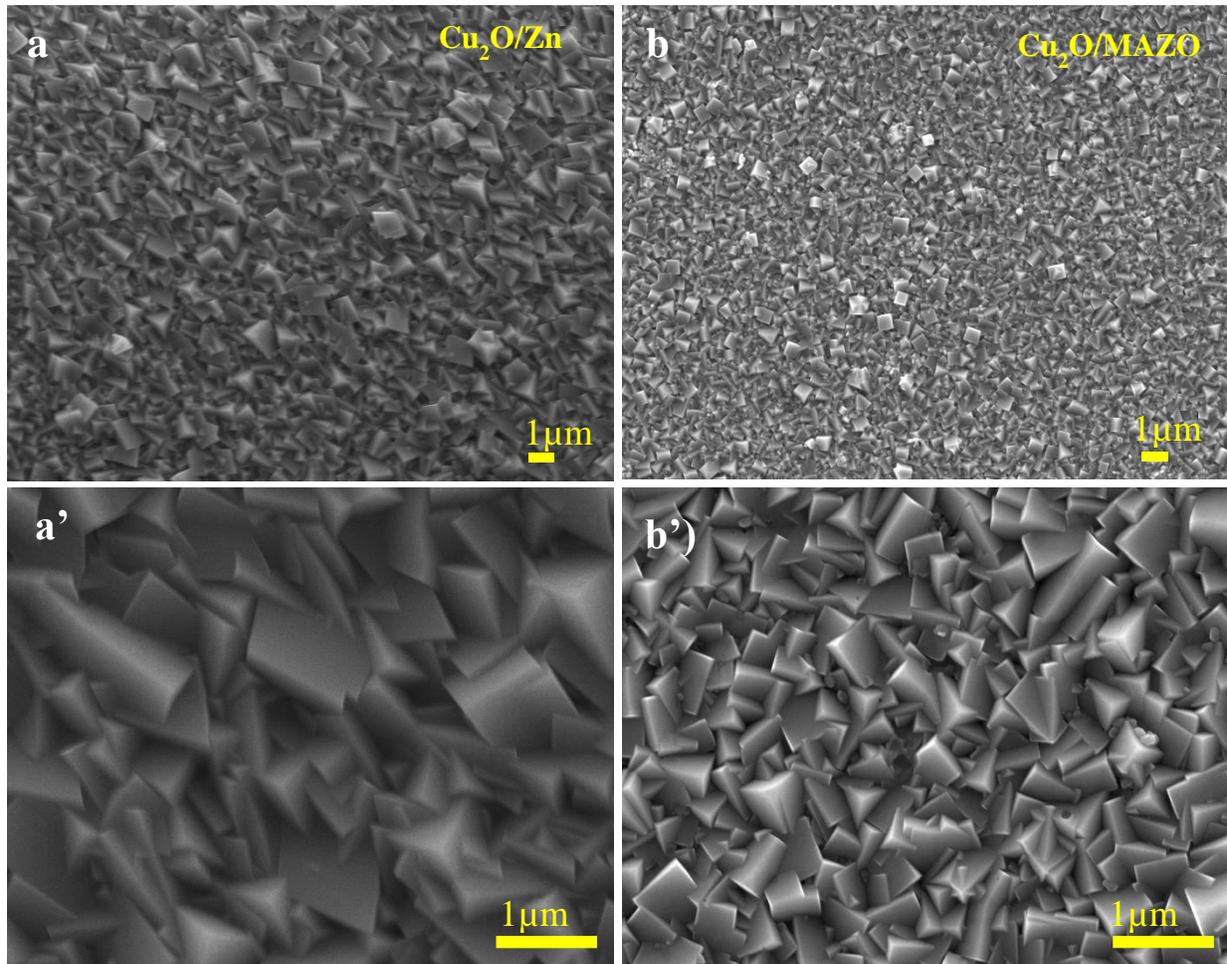


Figure IV.6 : Images MEB des hétérojonctions de : **a)** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ et **b)** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MAZO}$ élaborés par ED. Des images à plus grand grossissement sont illustrées dans les Figures **(a')** et **(b')**.

Il faut noter que les formes produites par les techniques ED et CBD présentent des qualités de surface distinctes, qui peuvent être attribuées à la croissance épitaxiale, dans laquelle la couche n précède la couche p. En effet, chaque méthode produisant des plans de ZnO distincts, servant de sites de nucléation pour la croissance du Cu_2O . Des travaux antérieurs [11] ont noté la croissance des couches de Cu_2O avec une forme similaire sur la couche de ZnO. Il est important

de noter que la taille des grains observée dans les images MEB correspond à l'agrégation de plusieurs cristallites.

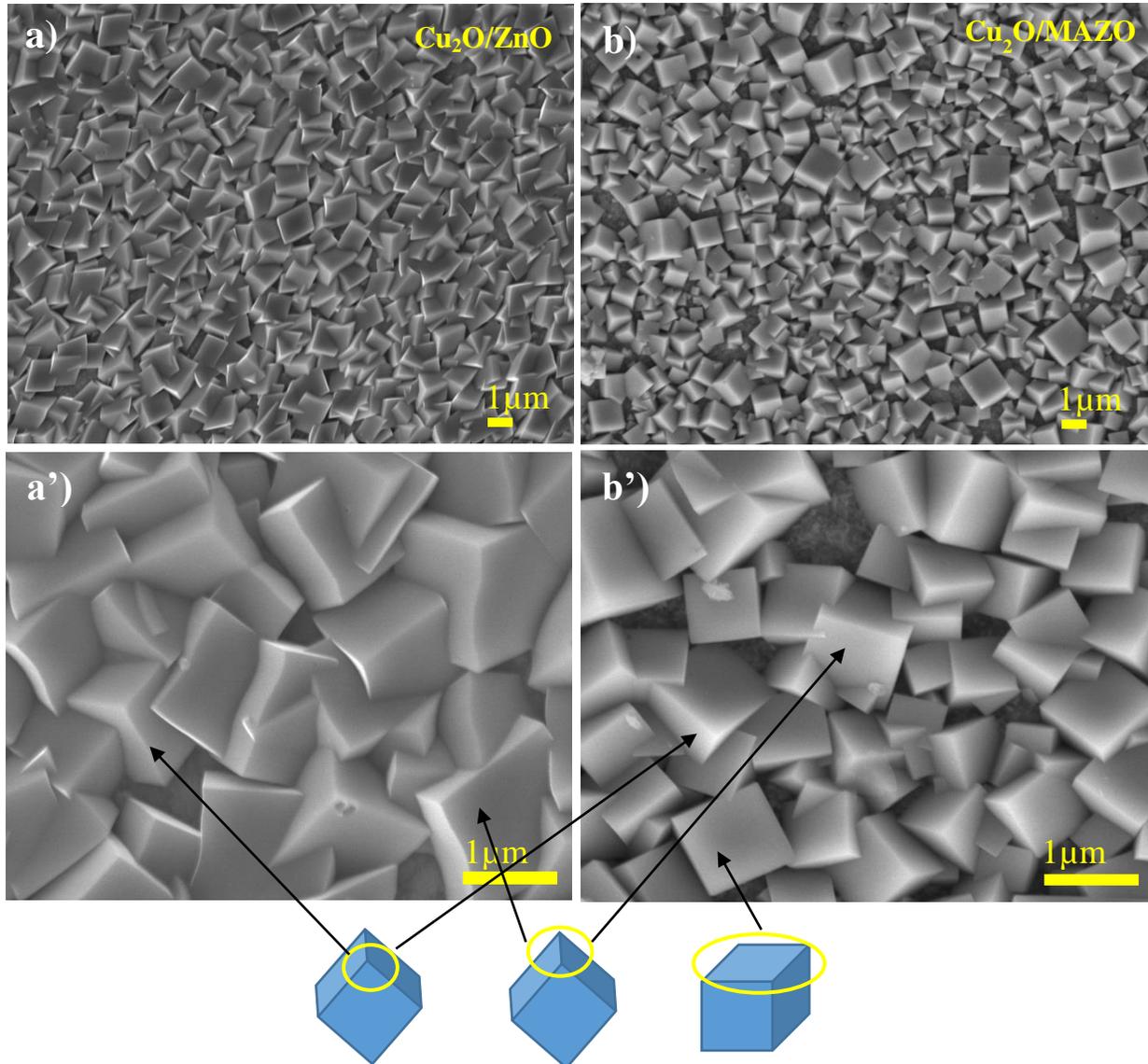


Figure IV.7 : Images MEB des hétérojonctions de : **a)** Cu₂O/ZnO, **b)** Cu₂O/MAZO élaborés par CBD. Des images à plus grand grossissement sont illustrées dans les Figures (**a'**) et (**b'**).

IV.2.6 Caractérisations optiques

Les mesures de la transmittance des nanostructures de ZnO non dopées et co-dopées préparées par les deux méthodes ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu

UV-2401PC à température ambiante dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 800 nm.

Les spectres de transmission sont représentés sur la figure IV.8. De toute évidence, nous remarquons que les spectres présentent une allure identique avec des franges d'interférence dans le visible dues aux réflexions multiples à l'intérieur des couches analysées. Cette observation confirme la bonne qualité optique des couches déposées. Une forte transmittance des nanostructures dans le spectre visible a été observée. De plus, la transmittance des nanostructures de MAZO est plus élevée par rapport à celle des nanostructures de ZnO non dopées. Cela peut être attribué à l'amélioration de la qualité cristalline des couches (§ Figure. IV.3). Ces valeurs de transmittance élevées pour les nanostructures de MAZO puissent être utilisées comme couche fenêtre dans les cellules solaires.

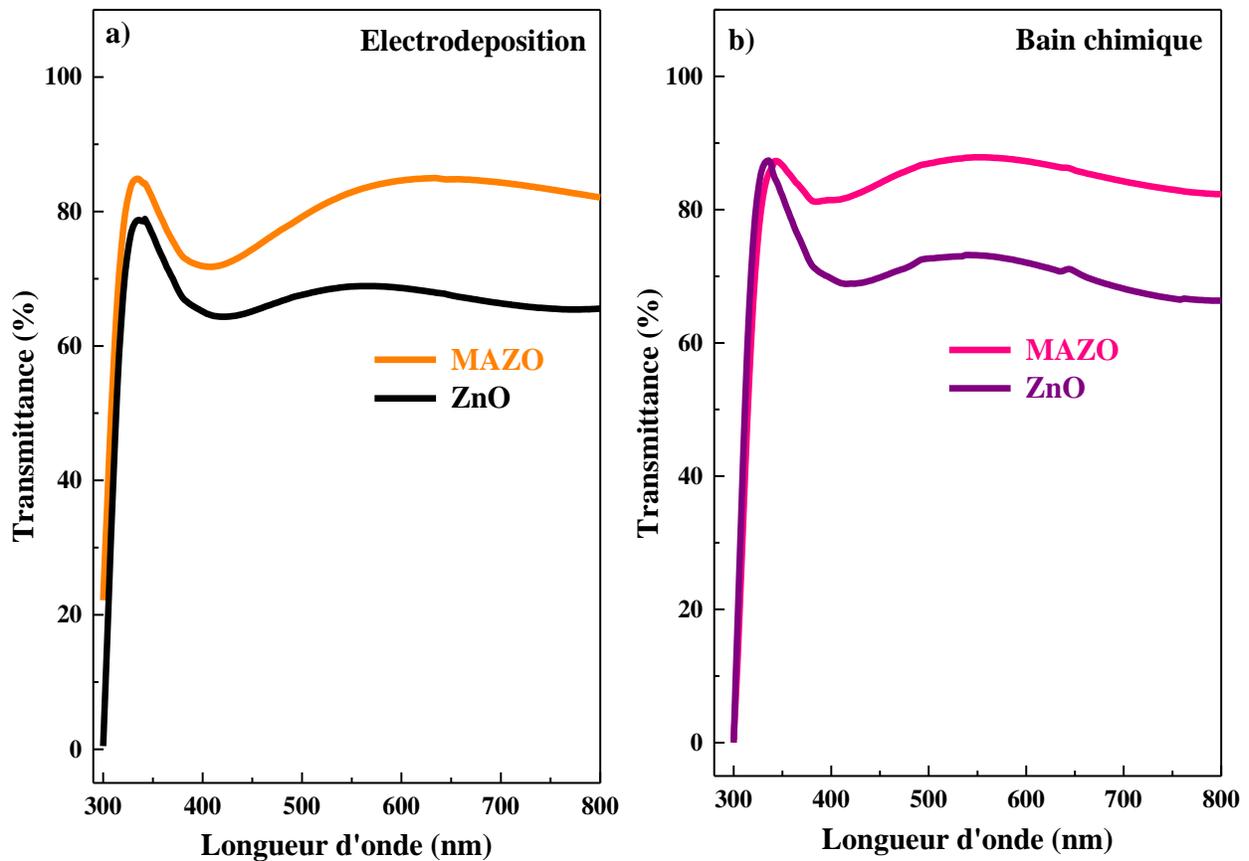


Figure IV.8 : a) Transmittance des nanostructures de ZnO et MAZO préparées par ED. b) Transmittance des nanostructures de ZnO et MAZO préparées par CBD

Les énergies de la bande interdite optique peuvent être déterminées à l'aide d'une extrapolation de la région linéaire des graphiques de Tauc (Figure IV.9). Pour les échantillons élaborés par électrodéposition on observe une augmentation de l'énergie de la bande interdite de 3.33 eV à 3.52. Même observation pour les échantillons élaborer par CBD, de sorte que E_g augmente de 3.27 eV à 3.39 eV. Donc, après le co-dopage les bandes interdites deviennent plus large, indiquant que les ions Mg^{2+} sont incorporés dans le réseau de ZnO, ce qui est cohérent avec les résultats de DRX. Cet élargissement du gap optique peut être attribué au décalage de Burstein-Moss [12, 13,]. En général, les valeurs E_g des échantillons préparés par électrodéposition étaient supérieures à celles obtenues par le dépôt en bain chimique.

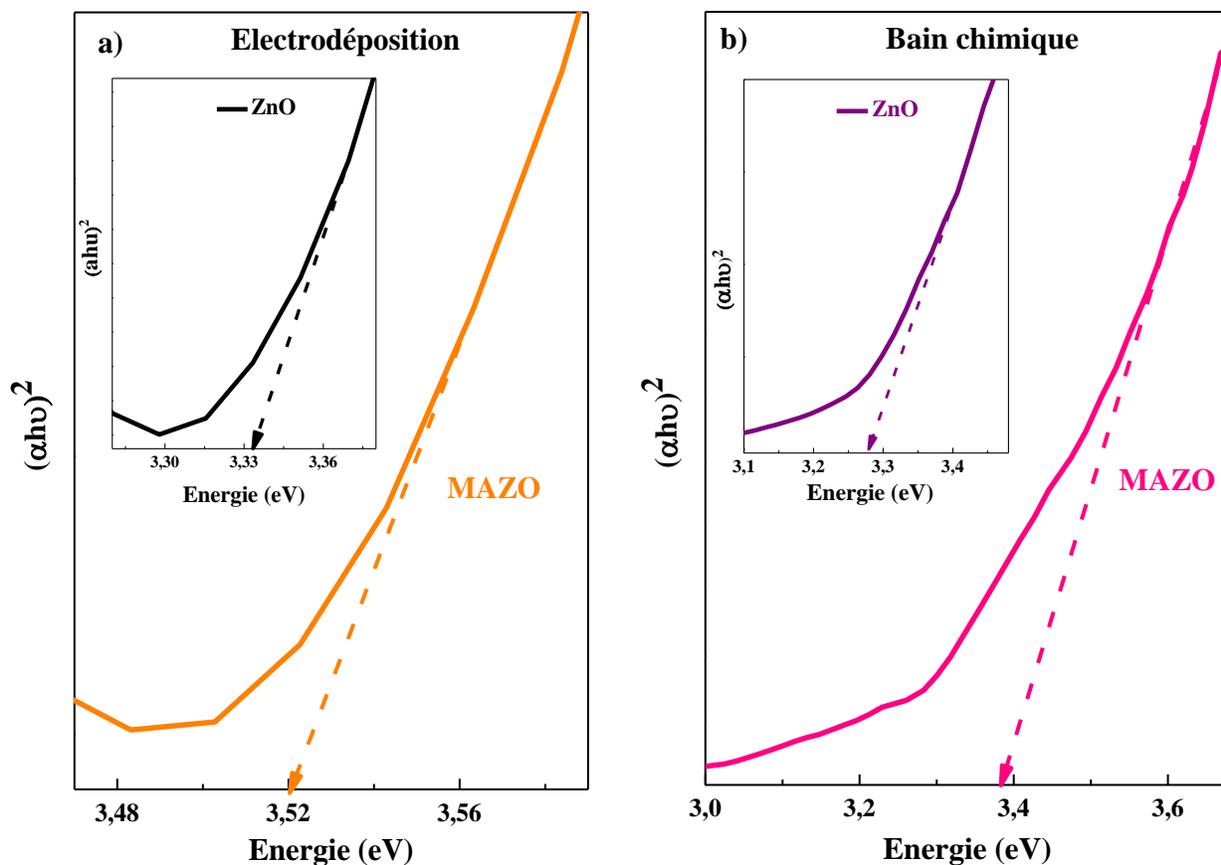


Figure IV.9 : Tracés de Tauc des nanostructures de : a) ZnO-ED, MAZO-ED et b) ZnO-CBD, MAZO-CBD.

IV.3 Conclusion

En conclusion, des hétérojonctions Cu₂O/MAZO/FTO ont été préparées par deux méthodes différentes de déposition à savoir électrodéposition et bain chimique. Des nanostructures de ZnO transparentes de haute qualité, non dopées et co-dopées au Al et Mg, ont été déposées par les deux techniques et la couche Cu₂O par électrodéposition. L'effet du co-dopage et la méthode de préparation de ZnO sur les propriétés des nanostructures de ZnO ainsi que sur les hétérojonctions Cu₂O/ZnO a été étudié.

L'analyse de Mott-Schottky et de photocourant a montré une conductivité de type n pour les nanostructures ZnO et MAZO pour les deux méthodes de dépôt et une amélioration considérable de la densité de porteurs de charge et de l'intensité du photocourant a été observée pour les hétérojonctions Cu₂O/MAZO. L'analyse XRD a indiqué que les films de Cu₂O et MAZO préparés sont polycristallins et bien texturés avec une orientation préférentielle bien définie. Les observations morphologiques ont révélé que l'incorporation des dopants permet d'améliorer la morphologie des dépôts. L'analyse optique a indiqué que, le co-dopage par les deux méthodes d'élaboration fait augmenter la transmittance et l'énergie de gap optique des nanostructures de ZnO.

Références

- [1] Boulahbal. A. I, Benathmane. H, Gil. A and Azizi. A. (2023). Functional properties of transparent Al, Mg-doped and Al-Mg co-doped ZnO nanostructures grown by electrochemical and chemical bath deposition: a comparative study. *Mater. Sci. Mater. Electron*, 34(16), 1283.
- [2] Aragonès. A. C, Palacios-Adrós. A, Caballero-Briones. F and Sanz. F. (2013). Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages. *Electrochim Acta*, 109, 117-124.
- [3] Kang. D, Lee. D and Choi. K. S. (2016). Electrochemical synthesis of highly oriented, transparent, and pinhole-free ZnO and Al-Doped ZnO films and their use in heterojunction solar cells. *Langmuir*, 32(41), 10459-10466.
- [4] Bahşi. Z. B, Aslan. M. H, Ozer. M and Oral. A. Y. (2009). Sintering behavior of ZnO: Al ceramics fabricated by sol-gel derived nanocrystalline powders. *Cryst. Res. Technol: Appl. crystallogr*, 44(9), 961-966.
- [5] Dutta. R and Mandal. N. (2012). Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: a mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence. *Appl. Phys. Lett*, 101(4).
- [6] Kara. R, Mentar. L and Azizi. A. (2020). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications, *RSC adv*, 10(66), 40467-40479.
- [7] Si. X, Liu. Y, Lei. W, Xu. J, Du. W, Lin. J, ... and Zheng. L. I. (2016). First-principles investigation on the optoelectronic performance of Mg doped and Mg–Al co-doped ZnO. *Mater. Des*, 93, 128-132.
- [8] Wang. C. Y, Ma. S. Y, Li. F. M, Chen.V, Xu. X. L, Wang. T, ... and Zhu. J. (2014). The effect of Mg and Al co-doping on the structural and photoelectric properties of ZnO thin film. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 17, 27-32.

- [9] Liu. Y. H, Young. S. J, Ji. L. W, Meen. T. H, Hsiao. C. H, Huang. C. S and Chang. S. J. (2014). UV enhanced field emission performance of Mg-doped ZnO nanorods. *IEEE. Trans. Electron. Devices*, 61(5), 1541-1545.
- [10] Jaballah. S, Dahman. H, Ghiloufi. I, Neri. G and El Mir. L. (2020). Facile synthesis of Al–Mg co-doped ZnO nanoparticles and their high hydrogen sensing performances. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45(58), 34268-34280.
- [11] Rania, K. (2020). *Electrochemical deposition of pn heterojunctions based on metal oxides and study of their physicochemical properties for photovoltaic applications*. Thèse de doctorat, University Abbes Laghrour Khenchela.
- [12] Hammarberg. E, Prodi-Schwab. A and Feldmann. C. (2009). Microwave-assisted polyol synthesis of aluminium-and indium-doped ZnO nanocrystals. *Colloid. Interface. Sci*, 334(1), 29-36.
- [13] Jin. C. G, Yu. T, Wu. Z. F, Wang. F, Wu. M. Z, Wang. Y. Y, ... and Wu. X. M. (2012). Room-temperature deposition of transparent conductive Al-doped ZnO thin films using low energy ion bombardment. *Appl. Phys. A*, 106, 961-966.

Conclusion générale et Perspectives

Le présent travail a consisté en l'élaboration et la caractérisation des hétérojonctions à base de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ obtenues par voie électrochimique pour des applications photovoltaïques. Le but de ce travail était d'améliorer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des nanostructures élaborées pour la construction des hétérojonctions p-n de haute qualité à travers différentes stratégies.

Au début, des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}/\text{FTO}$ ont été préparées par une combinaison de deux méthodes simples de déposition, à savoir l'électrodéposition et le dépôt en bain chimique, dans des conditions optimales afin de réduire les défauts et d'améliorer la qualité de l'alignement des bandes d'énergie à l'interface de la jonction étudiée p-n. À cet effet, l'influence de la température du bain de la couche de ZnS sur les propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques des dispositifs fabriqués a été étudiée par des analyses Mott-Schottky (M-S), photocourant (PC), diffraction des rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage couplé à spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) et des mesures UV-Vis. Nous avons constaté que l'insertion d'une couche tampon permet d'augmenter la concentration de porteurs de la couche transparente et d'améliorer la photoréponse de la couche de Cu_2O pouvant atteindre 0.730 mA pour hétérojonction ZnO/ZnS (85 °C)/ Cu_2O . En outre, une bonne cristallinité des hétérostructures de ZnS (85°C)/ ZnO est observée par analyse DRX et images MEB.

Par la suite, des nanostructures de ZnO co-dopées au Mg et Al (MAZO) ont été préparées par deux méthodes chimiques : l'électrodéposition et le bain chimique. L'effet de co-dopage et la méthode de dépôt sur les propriétés électrochimiques, structurelles, morphologiques et optiques des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MAZO}$ a été étudié en détail. L'analyse de Mott-Schottky et de photocourant a révélé une amélioration considérable de la densité de porteurs de charge pour les films de MAZO préparés par les deux méthodes précédentes. Aussi, nous avons noté une augmentation de la photoréponse pour ces hétérojonctions avec le co-dopage. L'analyse DRX a indiqué que les nanostructures de Cu_2O et MAZO préparées sont polycristallines et bien texturées avec une orientation préférentielle bien définie. De plus, une amélioration morphologique a été observée sur la surface de Cu_2O . L'analyse optique a indiqué que, le co-dopage par les deux méthodes utilisées augmente significativement la transmittance et l'énergie de gap optique des nanostructures de ZnO , ceci est dû à l'effet de Burstein-Moss.

En conclusion, les résultats obtenus sont très encourageants et ouvrent de grandes perspectives dans le domaine d'élaboration des dispositifs à hétérojonctions à base de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ pour l'application photovoltaïque. À cet effet, il serait intéressant :

- ✓ Utiliser autres métaux comme co-dopants dans la matrice ZnO et Cu_2O
- ✓ Réaliser des hétérojonctions ayant une structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{MAZO}$. L'insertion de ZnS comme couche tampon entre Cu_2O et MAZO peut également être un moyen efficace de passiver les défauts et d'améliorer l'alignement des bandes d'énergie à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Résumé

Ce travail vise à optimiser les propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ et à améliorer leurs performances par l'application de diverses stratégies ; telles que l'insertion d'une couche tampon de ZnS et l'ingénierie des couches fenêtre de ZnO en utilisant le co-dopage au Mg/Al . D'abord, nous avons déposé les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ par combinaison des deux techniques : l'électrodéposition et le dépôt en bain chimique. L'effet de la température du bain (75, 80, 85 et 90°C) de la couche tampon ZnS sur les propriétés et l'efficacité des hétérojonctions a été étudié. Ensuite, des nanostructures de Cu_2O ont été obtenues par électrodéposition sur des substrats FTO et elles ont été revêtus par des couches de ZnO non dopés et co-dopés au Mg/Al par les deux distincts méthodes d'élaboration. Les résultats obtenus ont révélé une amélioration considérable des propriétés structurales, morphologiques et optiques du MAZO ($\text{ZnO} : \text{Mg}+\text{Al}$), et une augmentation de la photoréponse pour les hétérojonctions correspondantes. Ces résultats représentent un bon point de départ pour le développement de cellules solaires performantes et peu coûteuses.

Mots clés: Electrodeposition, Bain chimique, Hétérojonctions, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Abstract

This work aims to optimize the electrochemical, structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions and to improve their performance by applying various strategies, such as inserting a ZnS buffer layer and engineering ZnO window layers using Mg/Al co-doping. First, we deposited the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ heterojunctions by combining electrodeposition and chemical bath deposition techniques. The effect of the ZnS buffer layer at different bath temperatures (75, 80, 85 and 90°C) on the properties and efficiency of the heterojunctions was studied. Then, we deposited Cu_2O nanostructures by electrodeposition on FTO substrates coated with undoped ZnO and Mg/Al co-doped ZnO by two different methods, electrodeposition and chemical bath deposition. The results revealed a significant improvement in the structural, morphological, and optical properties of MAZO, and an increase in the photoresponse for the corresponding heterojunctions. These results represent a good starting point for developing high-performance and low-cost solar cells.

Keywords: Electrodeposition, Chemical bath, Heterojunctions, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

ملخص

يهدف هذا العمل الى تحسين الخصائص الفيزيوكيميائية وتحسين اداء الوصلات غير المتجانسة $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ من خلال تطبيق العديد من الاستراتيجيات, مثل ادراج طبقة عازلة من ZnS و هندسة طبقات اكسيد الزنك باستخدام التطعيم بواسطة المغنيسيوم والالمنيوم Mg/Al . اولاً, قمنا بترسيب الوصلات غير المتجانسة $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ من خلال دمج طريقة الترسيب الكهروكيميائي وطريقة الترسيب الكيميائي. تمت دراسة تأثير الطبقة العازلة ZnS المحضرة عند درجات حرارة مختلفة (75, 80, 85 و 90 درجة مئوية) على خصائص وكفاءة هذه الوصلات غير المتجانسة. وبعد ذلك قمنا بترسيب طبقات رقيقة من اكسيد النحاس على ركائز FTO مغلقة بطبقات رقيقة من اكسيد الزنك النقية والمطعمة بالمغنيسيوم والالمنيوم باستخدام طريقتين مختلفتين, الترسيب الكهروكيميائي والترسيب الكيميائي. كشفت النتائج التي تم التوصل اليها عن حدوث تحسن كبير في الخصائص الفيزيائية للاغشية MAZO, مع زيادة الاستجابة الضوئية للوصلات غير المتجانسة الموافقة $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MAZO}$. وتمثل هذه النتائج نقطة انطلاق جيدة لتطوير خلايا شمسية عالية الاداء ومنخفضة التكلفة.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، الترسيب الكيميائي، الوصلات غير المتجانسة، $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$