

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : **MOHRA Djawida**

Intitulé

**Mesures des Caractéristiques d'un Dispositif Microélectronique à Base
D'oxyde. Investigation des Nanostructures.**

Faculté	Physique
Département	Technologie des matériaux
Spécialité	Physique
Option	Physique

Devant le Jury Composé de

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
A. BELASRI	<i>Prof.</i>	<i>Président</i>	<i>Université USTOMB</i>
M. BENHALILIBA	<i>Prof.</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Université USTOMB</i>
M. ADNANE	<i>Prof.</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université USTOMB</i>
N. SENGOUGA	<i>Prof.</i>	<i>Examineurs</i>	<i>Université de Biskra</i>
N. ATTAF	<i>Prof</i>		<i>Université UMC Constantine</i>
H. RIANE	<i>MCA</i>		<i>Université de Mascara</i>

Année Universitaire : 2017/2018

DEDICACE

Dédicace

Spécialement À

Mon Père

Paix à son âme

Dieu l'Accueil dans son

Vaste paradis

REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَالصَّلَاةِ وَالسَّلَامِ عَلَى أَشْرَفِ الْمُرْسَلِينَ نَبِيِّنَا مُحَمَّدٍ

REMERCIEMENTS

Elhamdulillah Allah, merci à **ALLAH** de m'avoir guidé dans le chemin droit, de m'avoir aidé à achever ce travail. De plus je le remercie de m'avoir octroyé la capacité physique et morale de mener à terme ce modeste projet.

Je désire tout d'abord remercier mon directeur de thèse Mr. **BENHALILIBA MOSTEFA** Professeur au Département de Technologie des Matériaux, Faculté de Physique USTO-MB, d'avoir encadré cette thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe de recherche "**FDCA**" films- devices fabrication characterizations and applications dirigé par Prof. Dr. Mostefa Benhaliliba. " Physics Faculty, USTOMB University, BP1505 Oran, Algeria".

Les échantillons ont été fabriqués dans le Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, (LCIMN) Université Ferhat Abbas-Sétif dirigé par Prof **AZIZI AMOR**. J'exprime mes remerciements au Professeur **AZIZI AMOR** , Directeur du laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie des Solides de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, durant mes stages. Je tiens aussi à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour son aide et son soutien, sa disponibilité et surtout ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines.

Mes remerciements vont au Professeur **MERIH SERIN** de la faculté "Fen Adabiyet Yildiz Teknik Universitesi Istanbul Turkey" pour son aide à effectuer les analyses structurales (DRX), les mesures optiques (UV-Vis) et l'analyse morphologique des échantillons par la microscopie électronique à balayage SEM et à force atomique. J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur **MEBARKI MOURAD** Maître de recherche B au centre CRTSE-Alger pour son aide aux mesures électriques.

Je suis honoré que Monsieur **BELASRI AHMED**, Professeur de l'Université d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement,

Mr. ADNANE MOHAMED Professeur,

Mr. SENGOUGA NOUREDDINE Professeur,

Mr. ATTAF NADHIR Professeur et

Mme. RYANE HOUARIA MCA,

qui m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de ce travail de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M^{elle} H. Lahmar et M^{er} M.R. Khelladi, qu'ils m'ont donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Ce travail rentre dans le cadre des projets nationaux de recherche PNR et CNEPRU;

1. PNR Code U311/R77 2011-2013 www.mesrs.dz, www.dgrsdt.dz

www.atrst.dz, www.univ-usto.dz

2. PNR code U311/R81 2011-2013

www.mesrs.dz , www.dgrsdt.dz , www.atrst.dz , www.univ-usto.dz

3. CNEPRU N° B00L02UN310220130011, 2013-2016 www.mesrs.dz www.univ-usto.dz

4. The Scientific Research Projects Coordination (Nos. 2012-01-01-KAP05, 2012-01-01-KAP06) Yildiz Technical University

Nos remerciements vont à nos partenaires suivants ;

➤ Prof .Dr. Hamdi Temel Principal of DUBTAM Dicle university Diyarbakir Turkey and Dean of Pharmacology Faculty.

➤ Dr. Yusuf Selim Ocak Vice/Principal of DUBTAM Dicle university Diyarbakir Turkey Dicle University, Education Faculty, Science Department, 21280 Diyarbakir, Turkey

➤ Prof Arturo Tiburcio-Silver , ITT-DIE, Apdo, Postal 20, Metepec 3, 52176 Estado de Mexico, Mexico.

➤ Prof A. Sanchez Juarez, IER and University of UNAM (Universidad National Autonoma de Mexico) ➤ Prof A. Avila-Garcia Cinvestav-IPN, Dept. Ingeniería Eléctrica-SEES, Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F., Mexico.

➤ Dr Z. Mouffak Department of Electrical and Computer Engineering, California State University Fresno, CA, USA.

TABLE DES MATIERES

Table des Matières

Liste des tableaux	i
Liste des figures	iv
Introduction générale	xii

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction.....	01
I.1. L'oxyde de Cuivre Cu_2O	01
I.1.1. Propriétés structurales.....	02
I.1.2. Propriétés optiques	03
I.1.3. Propriétés électriques.....	03
I.2. L'oxyde du zinc ZnO	04
I.2.1. Propriétés structurales.....	04
I.2.2. Propriétés optiques	05
I.2.3. Propriétés électriques.....	05
I.3. Généralités sur l'électrodéposition.....	06
I.3.1. Notion d'oxydant et de réducteur.....	06
I.3.2 La relation de Nernst	06
I.3.3. Principe d'électrodéposition	07
I.3.3.1. Le transfert de la masse	08
I.3.3.2. La cristallisation.....	09
I.3.3.3. Avantage de l'électrodéposition	11
I.4. Les paramètres électriques.....	11
1.4.1. Le facteur d'idéalité	11
1.4.2. La résistance série.....	11

TABLE DES MATIERES

1.4.3. Le courant de saturation.....	12
Conclusion	12
Références.....	13

CHAPITRE II : DISPOSITIF ET METHODE DE CARACTERISATION

II.1. Introduction	16
II.2. Cellule électrochimique.....	16
II.2.1 Electrodes	17
II.2.1.1. Electrode de travail.....	17
II.2.1.2. Electrode de référence ER	18
II.2.1.3. Electrode auxiliaire	19
II.3. Le Bain d'électrodéposition.....	20
II.3.1. Le bain d'électrodéposition de l'oxyde du Zinc ZnO	20
II.3.2. Le bain d'électrodéposition de l'oxyde du Cuivre Cu ₂ O	20
II.4. Préparation des substrats	21
II.5. Méthodes électrochimiques	23
II.5.1 Voltampérométrie cyclique	23
II.5.2 Chronocoulométrie.....	24
II.5.3 Chronoampérométrie.....	25
II.6. Méthodes de caractérisations	26
II.6.1. Diffraction de rayons X (DRX)	26
II.6. 2 Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB	28
II.6.3. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM)	30
II.6.4 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	31

TABLE DES MATIERES

II.6.5. Caractérisation courant-tension	32
Conclusion	34
Références.....	35

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES A BASE DE Cu_2O

III.1. Introduction	36
III.2 Etude électrochimique	36
III.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	36
III.2.2 Chronocoulométrie (CC).....	39
III.3. Effet du potentiel	42
III.3.1. Effet du potentiel sur la chronocoulométrie	42
III.3.2. Effet du potentiel sur la chronoampérométrie	44
III.3.3. Caractérisation structurale.....	46
III.3.4. Caractérisation morphologique par MEB	53
III.3.5. Caractérisation optique	54
III.4. l'effet de la température	60
III.4.1. L'effet de la température sur la chronocoulométrie	60
III.4.2. Effet de la température sur chronoampérométrie	62
III.4.3. Caractérisation structurale.....	63
III.4.4 Caractérisation morphologique par MEB	68
III.4.5. Caractérisation optique	70
Discussions & Conclusion	75
Références.....	77

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE IV : FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES A BASE DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.1. Introduction	80
IV.2.Effet de potentiel sur l'heterostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$	80
IV.2.1 Effet du potentiel sur la chronocoulométrie.....	80
IV.2.2. Effet du potentiel sur la Chronoampérométrie	83
IV.2.3. Caractérisation structurale.....	84
IV.2.4. Caractérisation morphologique par AFM	92
IV.2.5. Caractérisation optique	94
IV.3. Effet de la température sur l'heterostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$	99
IV.3.1. Effet de la température sur la chronocoulometrie	99
IV.3.2. Effet de la température sur la chronoampérométrie	101
IV.3.3. Caractérisation structurale.....	103
IV.3.4. Caractérisation morphologique par AFM	109
IV.3.5. caractérisation optique	111
IV.4. Caractérisation courant- tension.....	116
IV .4.1. Les mesures électriques en obscurité.....	116
IV.4.2. Les paramètres électroniques de la jonction	120
IV.4.3. Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$	127
Discussions & Conclusion	131
Références.....	134
Conclusion générale	138

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Les propriétés physiques et cristallographiques du Cu_2O

Tableau I.2 : les propriétés électriques de l'oxyde de cuivre Cu_2O

Tableau I.3 : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc ZnO

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Les compositions du bain et conditions expérimentales

CHAPITRE III

Tableau III.1: Fiche JCPDS N° 05-0667 ° de Cu_2O

Tableau III.2 : les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents potentiels selon le plan (110).

Tableau III.3 : les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents potentiels selon (211)

Tableau III.4 : La variation de paramètre optique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriquée par la technique d'électrodéposition

Tableau III.5 : les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes températures selon le plan (110)

Tableau III.6 : les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes températures selon le plan (211).

Tableau III.7 : Variation de paramètre optique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriquée par la technique d'électrodéposition

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Les compositions du bain et conditions expérimentales

Tableau IV.2: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ a différents potentiels selon le plan (110).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.3: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels selon le (111).

Tableau IV.4: les paramètres structurales de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels selon le plan (211).

Tableau IV.5: les paramètres structurales de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différents potentiels selon (220)

Tableau IV.6 : L'effet de potentiel sur les paramètres optiques d'une hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ fabriquée par électrodéposition.

Tableau IV.7 : les conditions expérimentales à différentes températures.

Tableau IV.8: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon l'orientation (110).

Tableau IV.9: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon l'orientation (111).

Tableau IV.10: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon le plan (211).

Tableau IV.11: les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon (220).

Tableau IV.12 : L'effet de température sur les paramètres optiques d'une hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ fabriquée par électrodéposition

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.13: L'effet de potentiel sur les paramètres électriques d'une hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ fabriquée par électrodéposition.

Tableau IV.14 : Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ au potentiel de -0.5 V.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Oxyde cuivreux Cu_2O sous forme de cuprite naturelle (droite), et représentation de sa maille cristalline (rouge : oxygène et vert : cuivre) à gauche.

Figure I-2: Structure cristalline du ZnO: (a) B1 (Rocksalt), (b) B3 (Blende), (c) B4 (Wurtzite)

Figure I.3 : Processus de l'électrocristallisation

Figure 1.4 : Processus de transport des ions

Figure I.5 : Processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique

Figure I.6 : Mécanisme et image topographique (AFM) de nucléation instantanée

Figure I.7 : Mécanisme et image topographique (AFM) de nucléation progressive

CHAPITRE II

FigureII.1: Cellule de travail à trois électrodes.

Figure II.2 : Electrode de travail à base ITO

FigureII.3 : Electrode de référence à base calomel saturé (ECS : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$)

Figure II.4 : Electrode auxiliaire de platine (Pt)

Figure II.5 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition

FigureII.6 : Etape de rinçage des substrats ITO

Figure II.7: Procédée expérimental de dépôt

Figure II.8 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Figure II.9: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

Figure II.10 : Courbe typique du courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D)

Figure II.11 Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon

LISTE DES FIGURES

Figure II.12 Diffractomètre de rayons X de type Philips PANalytical Xpert Pro (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands).

Figure II.13 : Photo de microscope électronique à balayage de type Zeiss EVO LS 10

Figure II.14 Schéma descriptif de structure du MEB.

Figure II.15 : Microscope à force atomique AFM.

Figure II.16 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Figure II.17 : Montage électrochimique de mesure caractérisation courant-tension à l'obscurité(a : Autolab, b : Micro-ordinateur, c : Les fils de cathode (+)et anode (-), d : La courbe courant-tension I-V.

CHAPITRE III

Figure III.1 : Diagramme de stabilité de l'oxyde de cuivre Cu_2O

Figure III.2: Voltampérogramme du substrat de l'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

Figure III.3 : Protocol expérimental de la chronocoulométrie

Figure III.4: Chronocoulométrie du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

Figure III.5: Epaisseur du substrat de l'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

Figure III.6: Chronoampérogramme lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO au potentiel -0.7 V.

Figure III.7: Variation de chronocoulométrie de film mince de Cu_2O à plusieurs potentiels appliqués de -0.4 V à -0.7 V.

Figure III.8: Variation de l'épaisseur de film mince de Cu_2O à plusieurs potentiels appliqués de -0.4 V à -0.7 V.

Figure III.9 : Variation de chronoampérogrammes lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à plusieurs potentiels. , la flèche montre la décroissance de potentiel d'électrodéposition.

LISTE DES FIGURES

Figure III.10: Spectres de rayons X pour les dépôts de Cu_2O obtenus sur l'ITO à différents potentiels (-0.4 V à -0.7 V).

Figure III.11: Spectres de rayons X pour les dépôts de Cu_2O obtenus sur l'ITO à différents potentiels variant dans l'intervalle $(2\theta) 30^\circ\text{--}37^\circ$ montrant le pic préférentiel (110) et son décalage vers les angles petits.

Figure III.12 : Histogramme de la taille des grains de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différents potentiels selon (110) et (211).

Figure III.13 : Variation de paramètre de maille de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur le substrat ITO à différents potentiels selon les plans (110) et (211).

Figure III.14 : Variation de coefficient de texture en fonction du potentiel de synthèse de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur le substrat ITO selon le plan (110).

Figure III.15: Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents potentiels et à différents agrandissements: - 0.7 V : **a)** $1\mu\text{m}$ et **a')** $2\mu\text{m}$; - 0.6 V : **b)** $1\mu\text{m}$ et **b')** $2\mu\text{m}$, - 0.5 V: **c)** $1\mu\text{m}$ et **c')** $2\mu\text{m}$; - 0.4 V: **d)** $1\mu\text{m}$ et **d')** $2\mu\text{m}$.

Figure III.16 : Spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU.

Figure III.17 : Spectres de transmission du Cu_2O déposé à différents potentiels. La région de forte transparence dans la bande de visible est montrée séparément en zoom à l'intérieur du graphe.

Figure III.18 : Spectres d'absorption du Cu_2O déposé à différents potentiels allant de - 0.4V à - 0.7 V .

Figure III.19 : Variation de l'énergie de gap de Cu_2O avec le potentiel. Les valeurs de E_g sont indiquées en bas du graphe.

Figure III.20 : Variation de l'indice de réfraction n du Cu_2O déposé sur ITO en fonction du potentiel.

Figure III.21: Variation de chronocoulométrie de film mince de Cu_2O à différentes températures (40°C - 60°C).

LISTE DES FIGURES

Figure III.22: Variation de l'épaisseur de film mince de Cu_2O à température variable de 40°C à 60°C .

Figure III.23 : Variation de chronoampérogrammes lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à différents températures.

Figure III.24: Spectres de rayons X pour les dépôts du Cu_2O obtenus sur l'ITO à différentes températures du bain.

Figure III.25 : Variation de la taille des grains de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différentes températures selon les orientations (110) et (211).

Figure III.26 : Variation de paramètre du maille de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différentes températures selon l'orientation (110) et (211).

Figure **III.27 :** Variation de texture quand la température du bain s'étale de 40°C à 60°C .

Figure III.28: Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenus à différentes température et à différents agrandissements: 40°C : **a)** $1\mu\text{m}$ et **a')** $2\mu\text{m}$; 45°C : **b)** $1\mu\text{m}$ et **b')** $2\mu\text{m}$, 55°C : **c)** $1\mu\text{m}$ et **c')** $2\mu\text{m}$; 60°C : **d)** $1\mu\text{m}$ et **d')** $2\mu\text{m}$.

Figure III.29 : Spèctre de transmission du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ déposé à différentes températures par l'électrodéposition.

Figure III.30 : Spectres d'absorption du Cu_2O déposé à des températures variables

Figure III.31 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident, le gap optique du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ en fonction du température est affiché dans le graphe.

Figure III.32 : Variation de l'indice de réfraction n en fonction de température de film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriqué par l'electrodéposition.

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : (a) Précurseur de l'oxyde de zinc, (b) Précurseur de l'oxyde de cuivre, (c) Montage électrochimique, (d) : L'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

Figure IV.2 : Hétérostructure à base $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable

Figure IV.3: Variation de la chronocoulométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel appliqué variant de -0.3V à -0.6V .

LISTE DES FIGURES

Figure IV.4 : Variation de chronoampérométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différents potentiels appliqués de -0.3 V à -0.6V .

Figure IV.5 : Spectres de rayons X(tracé en cascades) pour les dépôts du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenus à différents potentiels (les pics en étoile appartiennent à l'ITO).

Figure IV.6. :Histogramme de taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de potentiel suivant les plans (110) et (111) .

Figure IV.7 :Histogramme de taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de potentiel suivant les orientations (211) et (220)

Figure IV.8: Variation des paramètres du maille des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable suivant les orientations (110),(111).

Figure IV.9: Variation des paramètres du maille des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable suivant les plans (211),(220).

Figure IV.10 : Variation du coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels selon les directions (110) et (111).

Figure IV.11 : Variation de coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable selon les plans (211) et (220).

Figure IV.12 Images scanées par AFM de morphologie de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels d'électrodéposition 2D : a gauche, 3D à droite.

Figure IV.13 : Spectres de transmission du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à potentiel variable. La transmittance du substrat ITO est tracée en haut.

Figures IV.14 : Spèctres d'absorption du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à différentes potentiels

Figure IV.15. Spèctres du réflectance du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à potentiels multiples.

Figure IV.16. Variation du gap optique du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction du potentiel.

Figure IV.17: Variation d'indice de réfraction en fonction de potentiel d'une hétéro structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

Figure IV.18 : Hétérostructurestype $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température variant de 35° C à 70° C .

LISTE DES FIGURES

Figure IV.19: Variation de chronocoulométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs températures du bain.

Figure IV.20 : Variation de la chronoampérométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température du bain variables.

Figure IV.21: Spectres de rayons X (tracé en cascades) pour les dépôts de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenus à différentes températures.

Figure IV.22 : Histogramme de taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de température pour les orientations(110) et(111).

Figure IV.23 : Histogramme de taille des grains des hétérostruces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de la température suivant l'orientation (211) et (220).

Figure IV.24: Variation des paramètres du maille de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures suivant les directions (110),(111).

Figure IV.25: Variation des paramètres du maille de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température variable suivant les plans (211),(220).

Figure IV.26 : Variation coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon l'orientation (110) et (111).

Figure IV.27 : Variation coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures selon les plans (211) et (220).

Figure IV.28 : 12 Images scanées par AFM de morphologie de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs températures d'électrodéposition 2D : (gauche), 3D :(droite).

Figure IV.29: Spectres de transmission du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à différentes température par électrodéposition

Figure IV. 30 : Spectres d'absorption du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à différentes température par électrodéposition.

Figure IV.31 : Spectre de reflectance du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à différentes température.

Figure .IV.32 : Variation du gap optique du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction du température

Figure IV.33: Variation d'indice de refraction en fonction de température d'une hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

LISTE DES FIGURES

Figure IV.34 : Métallisation par l'or de la structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

Figure IV.35.a : Structure d'une cellule solaire $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

Figure IV.35b : Dispositif de mesure et simulateur solaire d'une cellule solaire $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ sous éclairage (Centre CRTSE-Alger).

Figure IV.36:Caractéristique courant tension d'une cellule solaire type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ dans l'obscurité pour le courant positif pour les trois potentiels d'électrodéposition (-0.3V, -0.4V, -0.5V).

Figure IV.37:Caractéristique courant tension d'une cellule solaire type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ dans l'obscurité pour le courant négatif pour les trois potentiels d'électrodéposition (-0.3V, -0.4V, -0.5V).

Figure IV.38 : Caractéristique (I-V) de la hétérojonction type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

Figure IV.39 a : Caractéristique (I-V) de la hétérojonction type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en obscurité. Le facteur de redressement RR est indiqué.

Figure IV.39 b:Facteur de redressement de l'hétérojonction type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

Figure IV.39 c :Courant de saturation de l'hétérojonction type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

Figure IV.39 d:Facteur d'idéalité de l'hétérojonction type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

Figure IV.40 a :Variation de la fonction $dV/d\ln I$ variation en fonction de courant obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I-V) de la diode PN $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel - 0.3 V.

Figure IV.40 b : Variation de la fonction $dV/d\ln I$ variation en fonction de courant obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I-V) de la diode pn $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel - 0.4 V.

Figure IV. 40 c: Variation de la fonction $dV/d\ln I$ variation en fonction de courant obtenue de la région de la polarisation directe de la caractéristique (I-V) de la diode pn $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel - 0.5 V.

Figure IV.40d :Variation de la résistance série en fonction du potentiel l'hétérojonction $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à 60°C en obscurité.

LISTE DES FIGURES

Figure IV.40 e : Variation de la hauteur de barrière en fonction du potentiel l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité.

Figure IV.40 f : Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.3V. L'équation d'approximation linéaire est affichée

Figure IV.40 g : Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.4V. L'équation d'approximation linéaire est affichée.

Figure IV.40 h : Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.5V. L'équation d'approximation linéaire est affichée.

Figure IV. 41a: Caractéristique courant-tension (échelle semilog.) d'une cellule solaire Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclairage à 1000 mW/cm² fabriquée à potentiel - 0.5 V et à 60 °C.

Figure IV. 41b : Construction géométrique des différents paramètres de la jonction Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclairage I_m , V_m , I_{sc} et V_{oc} .

Introduction générale

Dans le monde, il existe deux types de sources d'énergies utilisables, permis lesquelles : l'énergie non renouvelable basée sur des combustibles fossiles et énergies renouvelables comme l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, la biomasse, la géothermique et l'énergie photovoltaïque qui est notre objectif. Dans ce contexte, il est impératif que tous les efforts dans ce domaine soient concentrés sur la transformation du système énergétique non renouvelable actuel en un autre plus durable.

Depuis ces dernières années, de nombreux travaux traitent l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O à différents paramètres d'élaboration telle que le potentiel, la température et le pH. Parce que le semiconducteur Cu_2O possède de nombreuses caractéristiques intéressantes utiles pour la production des cellules solaires telles que le faible coût, la non toxicité, la bonne mobilité, une longueur de diffusion des porteurs assez élevée, et un gap direct. Leurs champs d'application sont très vastes; nous les retrouvons dans des domaines tels que l'électronique, capteur gaz, la photocatalyse, la conversion photovoltaïque.

L'élaboration de l'oxyde de cuivre peut se faire par plusieurs méthodes telles que : évaporation thermique, hydrothermale, CVD : (chemical vapor deposition), magnétron sputtering, et l'électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire. Parmi les avantages de l'électrodéposition sont : Les dépôts obtenus sont moins coûteux, plus faciles à mettre en œuvre. L'épaisseur de l'ITO est très faible alors c'est un substrat qui ne forme pas une jonction avec l'oxyde de cuivre (c.a.d $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ donne une réponse ohmique. Alors dans la première partie de l'étude on a examiné l'effet de potentiel et la température de déposition sur les propriétés de films Cu_2O , formé par électrodépositions, pour avoir les conditions optimales de la déposition de Cu_2O . La deuxième partie est l'étude de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ déposé sur ITO.

En effet l'objectif de cette thèse est basé sur :

- 1- Former une hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ par une méthode simple et moins chère.
- 2- L'étude de l'effet de potentiel de déposition de la couche absorbante (Cu_2O) sur les propriétés photovoltaïques de l'hétérojonction.

INTRODUCTION GENERALE

Le rapport de thèse est subdivisé en quatre chapitres. Le chapitre I présente l'étude bibliographique sur les oxydes transparents et la méthode d'électrodéposition et les jonctions PN.

Le second chapitre présente la méthodologie expérimentale énumérant les substrats utilisés et les conditions d'élaboration de nos dépôts. Cette section détaille aussi les techniques électrochimiques (voltamétrie cyclique et chronocoloumétrie), structurale, morphologique et optique, électrique.

Le troisième chapitre expose l'étude de l'effet du potentiel et de la température de l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O sur un substrat d'ITO. Nous détaillons en suite les techniques de caractérisations mise en œuvre.

Le quatrième chapitre est consacré à fabrication des hétérostructures à base $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différents potentiels et la température. Ensuite l'étude de leurs propriétés physiques et électriques est détaillée.

Enfin, la thèse se termine par une conclusion qui résume les différents résultats obtenue dans ce travail et une perspective future de tels films et hétérostructures.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Le premier oxyde transparent dans le visible a fait son apparition en 1907 sur des films minces d'oxydes de cadmium CdO par Badeker [1]. Depuis 1960, plusieurs matériaux TCO de type n ont été répertoriés tels que SnO₂:F/In, In₂O₃:F, ZnO:Al. Actuellement, le TCO le plus utilisé est InO₂:Sn (ITO), il a été le premier des matériaux de TCO moderne, mais ce système souffre de quelques inconvénients importants en raison de la rareté et le coût élevé de l'indium et de la dégradation des films aux températures élevées requises pour certains traitement de l'appareil [2]. Beaucoup des travaux de recherche sont consacrés à l'étude et à la synthèse des oxydes transparents conducteurs, en raison de leur large gamme d'applications et leurs propriétés optiques et électriques. Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés dans une large variété d'applications telle que : le photovoltaïque, le photocatalyseur, capteur des gaz [1].

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des oxydes étudiés dans ce présent travail, en l'occurrence : l'oxyde de cuivre (Cu₂O) et l'oxyde du zinc (ZnO).

I.1 l'oxyde de Cuivre Cu₂O

L'oxyde de cuivre est un composé chimique de formule Cu₂O de couleur rouge-brune comme le montre la figure I.1, connu depuis les années 1917 grâce aux travaux de Earle Hesse Kennard [3], caractérisé par une bande interdite directe dont la valeur est autour de 2 eV. Il a été le premier TCO à être développé [4]. Les propriétés physiques des films Cu₂O telles que la microstructure, les propriétés électriques et optiques dépendent de méthodes et conditions expérimentales du dépôt [5]. L'oxyde de cuivre est utilisé dans une très large gamme d'applications électroniques en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de sa non-toxicité [6].

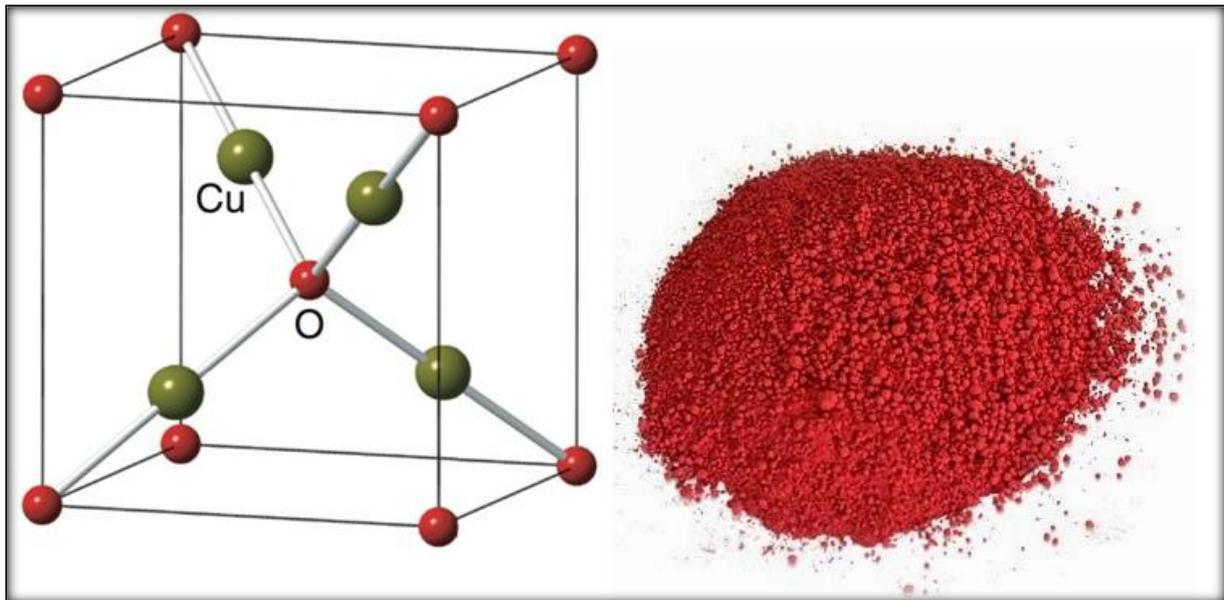


Figure I.1 : Oxyde cuivreux Cu_2O sous forme de cuprite naturelle (à droite), et représentation de sa maille cristalline (rouge : oxygène et vert : cuivre) à gauche [7].

I.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre cristallise dans le système d'espace $\text{Pn}3\text{m}$ [8]. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ [9]. Le paramètre de maille a (Å), le volume de maille V^3 (Å³) et la masse volumique (g/cm³), les propriétés physiques et cristallographiques du Cu_2O sont représentées dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 : Les propriétés physiques et cristallographiques du Cu_2O .

Les caractéristiques structurales	Cu_2O
Groupe d'espace	$\text{Pn}3\text{m}$
Paramètres de maille (Å),	$a = 4.2696$
Volume (Å ³)	$V = 77.83$
Volume molaire (cm ³ /mol)	23.44
Masse volumique (g/cm ³)	6.106
Température de fusion	1232° C
Largeur de bande interdite	2.137 eV
Structure cristalline	cubique
Paramètre de maille	4.2696 Å
Z	2

I.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de cuivre Cu_2O , présentent un grand intérêt. L'oxyde de cuivre est un matériau transparent dans le domaine du visible ;son indice de réfraction est égal à 2.7. L'indice de réfraction n et la transmittance T du Cu_2O varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 2.54 et 2.78 [10].

I.1.3. Propriétés électriques

La résistivité des TCO type p ne descend pas en dessous de 10^{-1} - $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ alors que celle des TCO de type n descendent jusqu'à $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, cela traduit un problème de mobilité [11]. Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux tels que la mobilité et la concentration des porteurs varient considérablement avec les méthodes de préparation, ce qui entraîne une grande variation de la résistivité des films Cu_2O [12].La mobilité des trous dans les réseaux Cu_2O a été mesurée précédemment par Vogt en 1930 et Brattain en 1953. Vogt a obtenu une valeur de $100\text{ cm}^2/\text{V s}$ à température ambiante. Tandis que Brattain a obtenu une valeur de $120\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à la même température. Les résultats des propriétés de l'oxyde de cuivre Cu_2O sont réunis dans le tableau I.2 suivant [13-14-15].

Tableau I.2 : les propriétés électriques de l'oxyde de cuivre Cu_2O

Méthode de fabrication	Type de conductivité	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	concentration de porteurs de charge (cm^{-3})
Oxidation Thermique [12]	Type p	2.10^3 - 3.10^3	75 .00	
Magnetron Sputtered [13]	Type p	149.00	51.00	1.5×10^{15}
Electrodeposition [14]	Type p	$3.2. 10^5$	/	/
Electrodeposition [14]	Type n	2.10^8	/	/

I.2. L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, existe sous différentes formes : massif, film mince, nanoparticule. Il possède des propriétés physico-chimiques très intéressantes (semi-conducteur, transparent dans un large domaine du spectre visible, bon catalyseur, non toxique et abondant sur terre). Qui lui permettent des applications dans d'innombrables domaines. Les couches du ZnO peuvent être déposées par plusieurs techniques: spray pyrolysis [16], dip coating [17], CVD [18], électrodéposition [19].

I.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) existe sous plusieurs phase cristallographiques dont les trois principales sont : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt) comme le montre la figure I.2 [20].

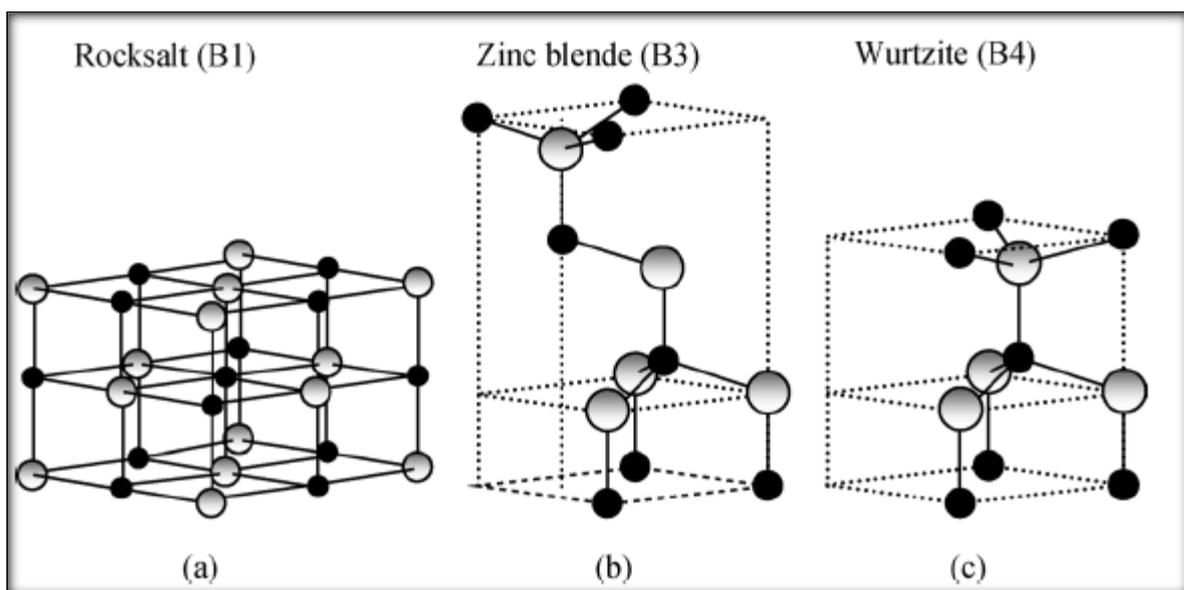


Figure I-2:Structure cristalline du ZnO [21]: (a) B1 (Rocksalt), (b) B3 (Blende), (c) B4 (Wurtzite)

ZnO se cristallise généralement dans la structure wurtzite avec le groupe d'espace P63mc [21] ou les cations occupent la moitié des sites tétraédriques, avec des paramètres de maille suivant : $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$. Avec un rapport de c/a égal à 1.602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) [22]. Dans la direction parallèle à l'axe c , la distance Zn-O est de 1.992 \AA et elle est de 1.973 \AA dans les autres directions des tétraèdres. Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc ZnO sont représentés dans le tableau I.3 suivant:

Tableau I.3 : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc ZnO

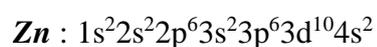
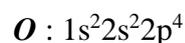
Les caractéristiques structurales	ZnO
Groupe d'espace	P63mc
Volume (Å ³)	V = 142.84
Masse molaire (g/mol)	81.408
Masse volumique (g/cm ³)	5.61
Température de fusion	1975°C
Largeur de bande interdite (eV)	3.4 eV
Structure cristalline	wurtzite
Paramètre de maille	$a = 3.2498 \text{ \AA}$ $c = 5.2066 \text{ \AA}$
Z	2

I.2.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent présentant une forte transmission dans le domaine du visible grâce à son large gap 3.4 eV. ZnO a un indice de réfraction de l'ordre 2 [23] et il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

I.2.3. Propriétés électriques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale $4s$ à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale $2p$ pleine à 6 électrons. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [24]. La résistivité électrique de l'oxyde de zinc est de l'ordre 1-100 Ω .cm [25].

I.3. Généralités sur l'électrodéposition

I.3.1. Notion d'oxydant et de réducteur

Les notions d'oxydant et de réducteur sont définies relativement à un échange d'électron entre un accepteur et un donneur. Par définition, l'accepteur d'électron est dit oxydant, et réducteur le donneur d'électron. En conséquence, l'oxydation est une perte d'électron subie par le réducteur, alors que la réduction est un gain d'électron subi par l'oxydant. Il faut noter que la réduction est définie comme un gain d'électron, ce qui n'est pas intuitif par rapport à la signification usuelle du terme « réduction ». En fait, ceci provient de la définition « historique » du terme, qui faisait référence à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène, comme lors de la transformation de l'oxyde métallique en métal [26].

I.3.2. la relation de Nernst

Il existe une relation, dite la relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel thermodynamique E_{th} associé à un couple redox en faisant intervenir son potentiel standard E_0 et la concentration de la forme oxydée et de la forme réduite. Pour une électrode à l'équilibre électrochimique, cette relation est donnée par la formule suivante [27] ;

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (I.1)$$

Où E_0 : potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à $T = 25^\circ\text{C}$ et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$: L'activité de l'ion M^{n+} .

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

F : la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).

T: la température absolue (K).

R: la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

I.3.3. Principe d'électrodéposition

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique, l'électrolyte est un conducteur ionique. Ce type d'interface est désigné par l'interface électrochimique. Le transfert d'électrons peut donner lieu à un processus cathodique, de réduction, où les électrons passent de l'électrode, nommée cathode, vers l'espèce en solution qui se réduit selon l'équation I.2 [28] :



Réciproquement, le transfert d'électrons peut être un processus anodique, d'oxydation, où les électrons passent de l'espèce en solution qui s'oxyde à l'électrode, nommée anode selon l'équation I.3:



Ces deux demi-réactions, l'une de réduction et l'autre d'oxydation, donnent lieu à une réaction électrochimique globale, associée à une cellule électrochimique



Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocrystallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes de Figure I.3:

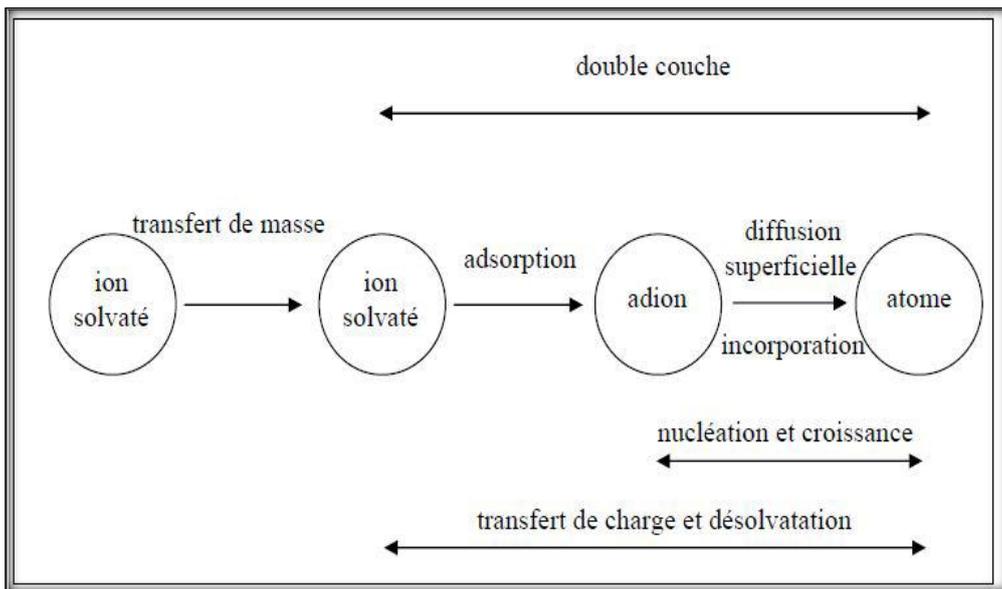


Figure I.3 : Processus de l'électrocrystallisation [29].

1.3.3.1. Le transfert de la masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Le transport des ions en solution peut résulter de la convection, de la migration, et de la diffusion comme le montre la figure I.4.

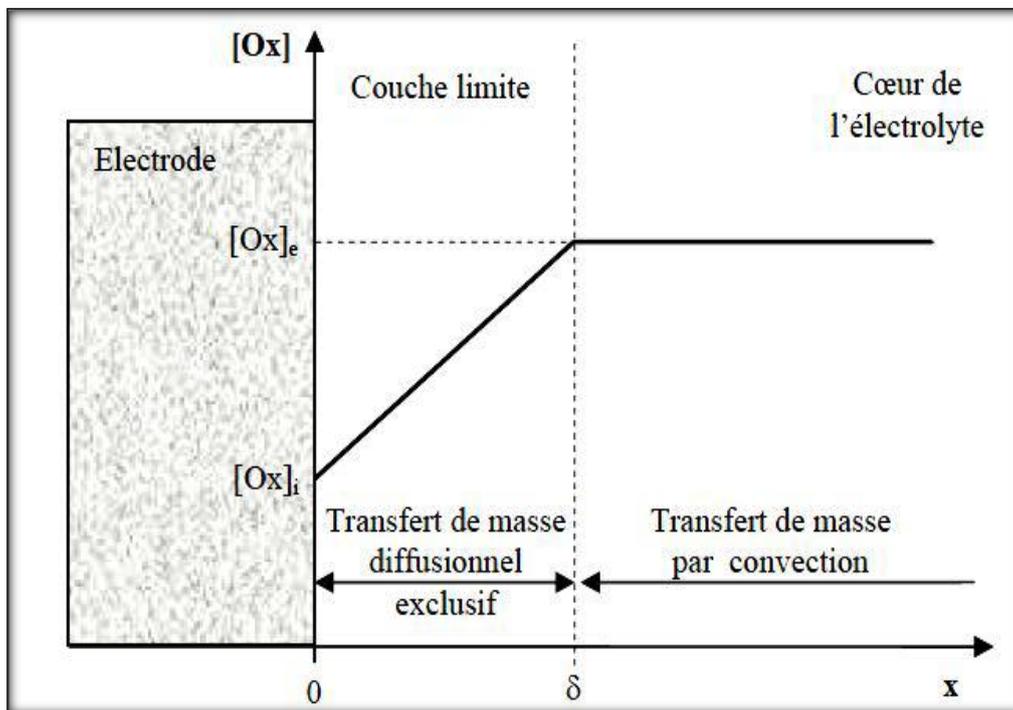


Figure 1.4 : Processus de transport des ions

a) La migration : C'est le mouvement d'une espèce chargée sous l'influence d'un champ électrique. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique: le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Le déplacement des charges est équivalent à un courant I.

b) La diffusion : est un déplacement d'espèces chargées ou non sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Dans le cas particulier où les espèces diffusantes restent en solution solide, l'aspect macroscopique du phénomène de diffusion est fondamentalement décrit par la première loi de *Fick*. Si la diffusion est uniforme, la relation est de la forme suivante :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.5)$$

Où J : est le flux de particules diffusantes ($\text{mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

D : est le coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : est la concentration atomique de l'élément diffusant.

Cette relation rend compte du fait que les atomes diffusent des régions de concentration élevée vers les régions de concentration faible

c) **la convection** : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques.

d) **Le transfert de charges** : Le transfert de charge au cours de l'électrocrystallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles [29]. Le schéma de la figure I.5 donne un exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires intervenant dans une réaction électrochimique :

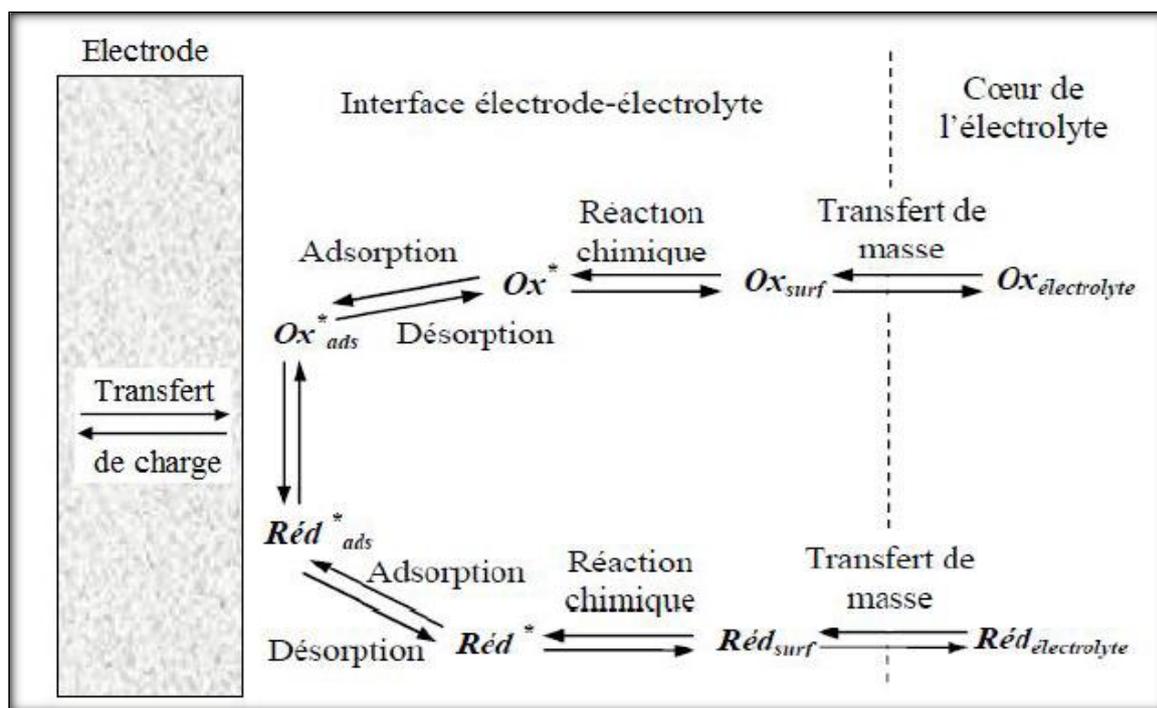


Figure I.5 : Processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique.

13.3.2. La cristallisation

Le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance. Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types: nucléation instantanée et nucléation progressive. L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie

(analyse des densités des courants) Le nombre de nucléon en fonction du temps est donné par [30]:

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad (I.6)$$

Où N_0 : est le nombre total des sites actifs

A_N : est la constante de vitesse de nucléation

Il y a deux cas limites pour cette équation pour les étapes initiales de la nucléation (petites valeurs de t):

1. Pour une constante de nucléation grande, l'équation I.6 se réduit à ;

$$N \approx N_0 \quad (I.7)$$

Ce qui veut dire que la vitesse de nucléation est rapide ; tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers instants de dépôt, et les grains métalliques ainsi obtenus seront plus fins : on parle alors de nucléation instantanée (Figure I.6).

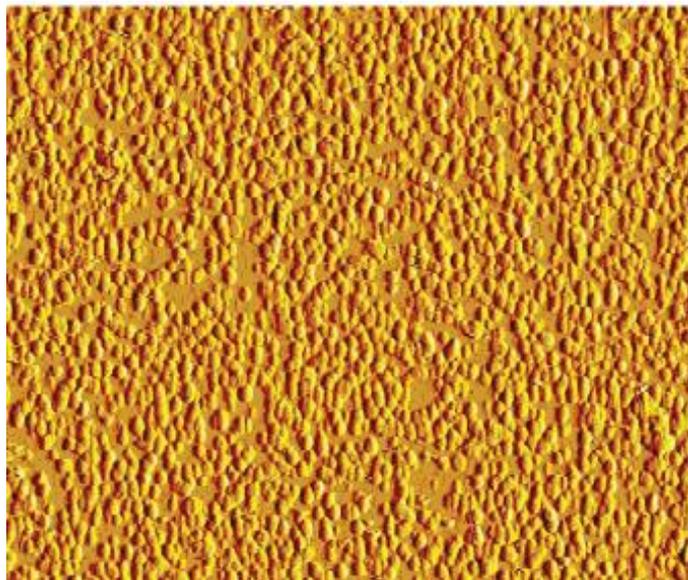


Figure I.6 : Mécanisme et image topographique (AFM) de nucléation instantanée [30]

2. Pour une constante de nucléation grande (A et t petit), et en utilisant l'approche $(-e^{-At}) \approx -(1 - At)$ l'équation I.6 devienne :

$$N \approx A_N N_0 t \quad (I.8)$$

Dans ce cas la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps simultanément, et les grains métalliques obtenus seront de formes aléatoires ; dans ce cas la nucléation est dite progressive comme le présente la figure I.7.

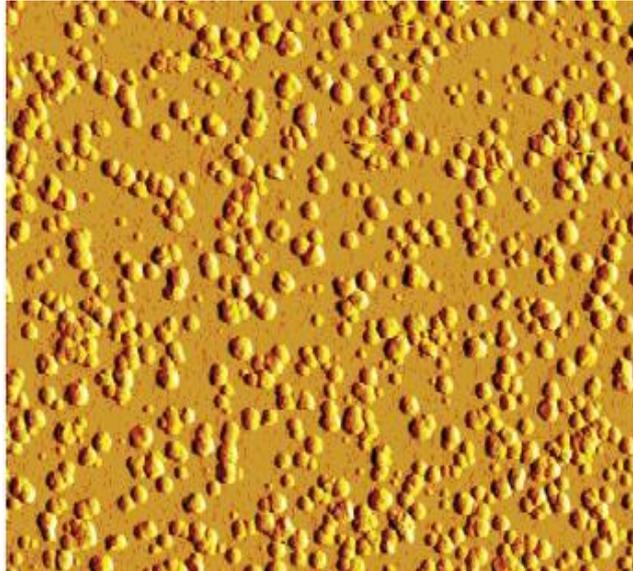


Figure I.7 : Mécanisme et image topographique (AFM) de nucléation progressive [30]

I.3.3.3. Avantage de l'électrodéposition

L'électrodéposition est généralement effectuée au sein du laboratoire normal. Que signifie cette technique ne nécessite pas un système de vide, en utilisant un équipement simple et peu coûteux, La croissance économise de l'énergie. La caractéristique la plus intéressante est le faible coût par rapport à autre technique d'élaboration des films minces, comme CVD, Epitaxie ... [31].

I.4. Les paramètres électriques [32] :

1.4.1. Le facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité n qui dépend de la tension de polarisation et nous renseigne sur l'origine des courants circulant dans la jonction. Il prend la valeur 1 s'il s'agit d'un mécanisme de diffusion. Pour le mécanisme de recombinaison il prend la valeur 2. Lorsque les deux courants sont comparables, le facteur n a une valeur comprise entre 1 et 2. S'il prend d'autres valeurs, cela signifie que d'autres mécanismes interviennent pour le transport du courant.

1.4.2. La résistance série

La résistance série R_s , c'est un paramètre d'intérêt majeur, plus sa valeur est grande, plus la diode s'éloigne du modèle idéal. Elle est due à la résistance des régions neutres du matériau semi-conducteur et aux prises de contacts ohmiques métal semi-conducteur qui peuvent être réduites en sur dopant la région superficielle du semi-conducteur là où on veut établir le contact ohmique [33-34].

1.4.3. Le courant de saturation

I_s est le courant de saturation ou de fuite circulant dans la jonction quel que soit le type de polarisation. Il est dû au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n) et au phénomène de génération de porteurs libres dans la zone de charge d'espace [35].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé les propriétés physiques des oxyde Cu_2O et ZnO telles que les propriétés cristallographiques, électrique optiques, et nous avons reporté les méthodes de l'électrodéposition, et nous avons terminé par les mécanismes de transport dans jonction PN et leurs paramètres électriques tel que, le facteur d'idéalité n , la résistance série R_s et le courant de saturation I_s .

Références

- [1] Mathew Robert Waugh, « The Synthesis, Characterisation and Application of transparent Conducting Thin Films» University College London 2011
- [2] Benoit Chavillon, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant ». thèse de doctorat, université de Nantes, 2011
- [3] Laurent Bergerot, these de doctorat, université Grenoble, 2015
- [4] L.Marton, « Advances in Electronic and Electron Physics», Volume 7, New York 1955.
- [5] Z. Ghorannevis , E. Akbarnejad, M. Ghoranneviss, J TheorAppl Phys, 015-0187-3, 2015
- [6] M.F. Al-Kuhaili, Vacuum 82 (2008) 623–629
- [7] Fumiyasu Oba, Frank Ernst, Yeonseop Yu, Run Liu, Hiten M. Kothari, Jay A Switzer. Journal of American Ceramic Society. Volume 88, Issue 2 page 253-270-2005.
- [8] Raid A, Ismail, Ibrahim Ramadhan, Aseel Mustafa, 22, 11, 2977-2005.
- [9] Guillaume SALEK, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 < x < 3$) et Cu_2O », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2013.
- [10] [10] M.E.Abu-Zeid, A.E.Rakhshanai, A.Al-Jassar, Y.A.Youssef.Phys.Stat. sol(a)95, 613 (1986)
- [11] Laia G, wub.Y, Linb.L, Lai.F, Applied Surface Science 285P (2013) 755– 758.
- [12] LONGCHENG WANG. These de doctorat , université TEXAS AT ARLINGTON, 2006.
- [13] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter. Solar Energy Materials and Solar Cells 51 (1998) 305-316.
- [14] Dhanya S. Murali,1, Shailendra Kumar, R. J. Choudhary, Avinash D. Wadikar, Mahaveer K. Jain, and A. Subrahmanyam. AIP ADVANCES 5, 047143 (2015).
- [15] Kunhee Han, Meng Tao. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 153–157
- [16] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez, M.S. Aida, F. Chami, F. Yakuphanoglu. Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 62–67.
- [17] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, A. Tab. JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS. Vol. 5 No 3, 03001(4pp) (2013).
- [18] Shiva Asgari and Azadeh Jafari. Global journal of nanomedicine. Volume 1 Issue 4 - March 2017.

- [19] Feng Zhang, Wenjuan Zhang, Xiaolin Luo, Guodong Feng and LiFang Zhao. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 3756 – 3764.
- [20] Fang-GuangKuang, Xiao-YuKuang, Shu-YingKang, Ming-MinZhong, Xiao-WeiSun. *MaterialsScienceinSemiconductorProcessing* 31(2015)700–708.
- [21] WILEY.VCH Verlag GmbH , Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9, 2009.
- [22] Mahendra D. Shirsat, *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*. Volume 2, Issue 1, January 2015, PP 14-18.
- [23] Abdel-Sattar Gadallah, and M. M. El-Nahass, *Advances in Condensed Matter Physics* Volume 2013 (2013), Article ID 234546, 11 pages.
- [24] M.Benhaliliba, C.E.Benouis, K.Boubaker, M.Amlouk and A.Amlouk, “ A New Guide to Thermally Optimized doped Oxides Monolayer Spray-Grown Solar Cells: The Amlouk-Boubaker Optothermal Expansivity ψ_{AB} ” edited by Leonid A Kosyachenko, Published:In Tech, pp. 27–41, 2011 . www.intechweb.org.
- [25] M. Benhaliliba, A. Ayeshamariam, Nanostructured thin films and devices based on metallic oxides grown by facile routes, , *NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY* Book, edited by Professor Waqar Ahmed University of Central Lancashire, United Kingdom, ISBN 978-1-910086-16-2, Published in September 2016 by: One Central Press Ltd One Central Park UNITED KINGDOM. www.onecentralpress.com.
- [26] Christian Amatore, *Electrochimie : Des concepts aux applications*, 3^e edition Dunoud.
- [27] Donald C Chang, *Structure and Function in Excitable Cells*. 1983
- [28] Y.Verchier, F. Lemaître, "De l'oxydoréduction à l'électrochimie", Edition Ellipses, Paris (2006).
- [29] E. Roy, thèse de doctorat , université de Marne-La-Vallée, 2002.
- [30] M. R. Khelladi, thèse de doctorat, UniversitéFerhat Abbas –Stif, 2012
- [31] I. M. Dharmadasa and J. Haigh. *Strengths and Advantages of Electrodeposition as a Semiconductor Growth Technique for Applications in Macroelectronic Devices*. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Volume 153, Issue 1, Pages G47-G52.
- [32] Missoum Ibrahim, *Réalisation de Dispositifs Microélectroniques à base de Films Organiques*. These de doctorat LMD. Université Des frères Mentouri Constantine 8 Nov.2016.

- [33] M. Benhaliliba, Y.S .Ocak, C.E. Benouis, “Effect of Metal on Characteristics of MPC Organic Diodes”, JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS Vol. 6 No 4, 04009(3pp) (2014) 2077-6772/2014/6(4)04009(3) <http://jnep.sumdu.edu.ua/index.php>
http://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/1387
- [34]M. Benhaliliba, C.E. Benouis, M.S. Aida and A.Ayeshamariam, Fabrication of a novel MOS diode by indium incorporation control for microelectronic applications. Journal of semiconductors IOP Vol 38, N°6(2017) 064004-1-9, <http://www.jos.ac.cn/>.
- [35]M. Benhaliliba THE PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF A GOOD RECTIFYING Al/N-Zno/P-Si/Al SCHOTTKY DIODE USED IN SOLAR CELL, Journal of fundamental and applied Sciences doi:<http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v9i1.35>. Vol.9 N°1 (2017)605-617.

CHAPITRE II

DISPOSITIF ET METHODES DE CARACTERISATIONS

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le montage expérimental et une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte de l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de cuivre Cu₂O. Utilisées au cours de ce travail de thèse les différentes techniques de caractérisation électrochimiques, structurales, morphologiques, optiques, électriques des films nanostructures Cu₂O. Ces techniques peuvent être classées en trois groupes à savoir :

- Les techniques électrochimiques, nous citerons la voltamétrie cyclique (VC), la chronocoulométrie (CC) et la chronoampérométrie (CA), qui sont utilisées pour étudier le processus de l'électrodéposition des films minces de Cu₂O.
- Les techniques d'analyse de surface, à savoir, la microscopie électronique à balayage (SEM) et la diffraction des rayons X jouent un rôle important dans la caractérisation morphologique et structurale des films nanostructurés.
- Les techniques optiques, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).

II.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml, munie d'un couvercle de quatre orifices. Les trois orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires :

1. L'électrode de travail.
2. L'électrode de référence.
3. La contre -électrode (électrode auxiliaire).
4. Le quatrième orifice est conçu pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution comme le montre la figure II.1 suivante :

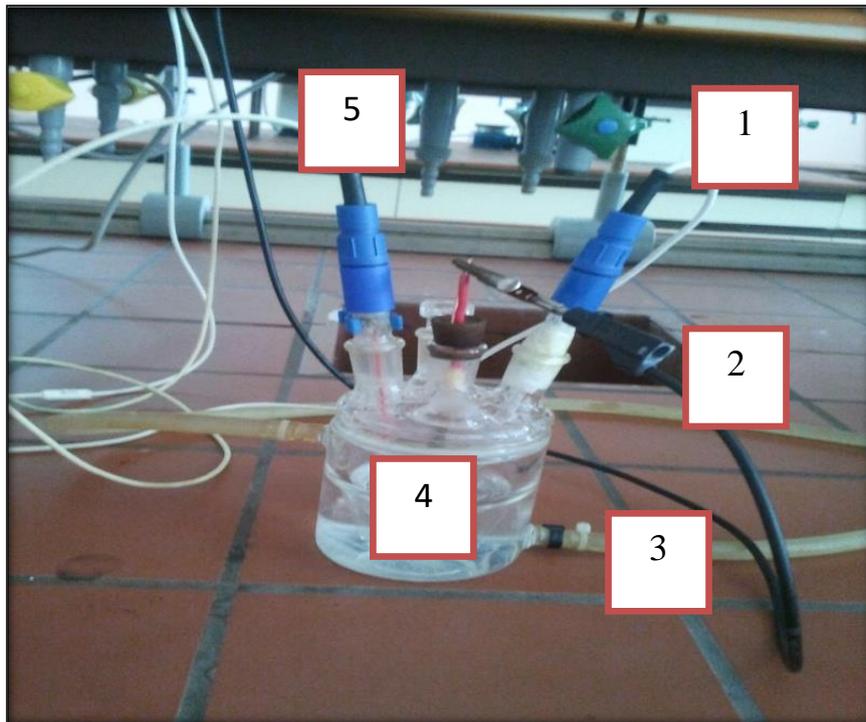


Figure II.1 Cellule de travail à trois électrodes.

- 1 : Electrode auxiliaire
- 2 : Electrode de travail
- 3 : Barbotage de l'azote
- 4: Cellule électrochimique
- 5 : Electrode de référence

II.2.1 Electrodes

II.2.1.1. Electrode de travail

Dans notre expérience, nous avons utilisé une électrode de travail de type ITO figure II.2, (oxyde d'étain dopé à l'indium) est un oxyde transparent conducteur de la famille TCO déposé industriellement par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre. La surface active de notre substrat est de $(1 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ cm}^2)$ avec une résistance égale à 50Ω .

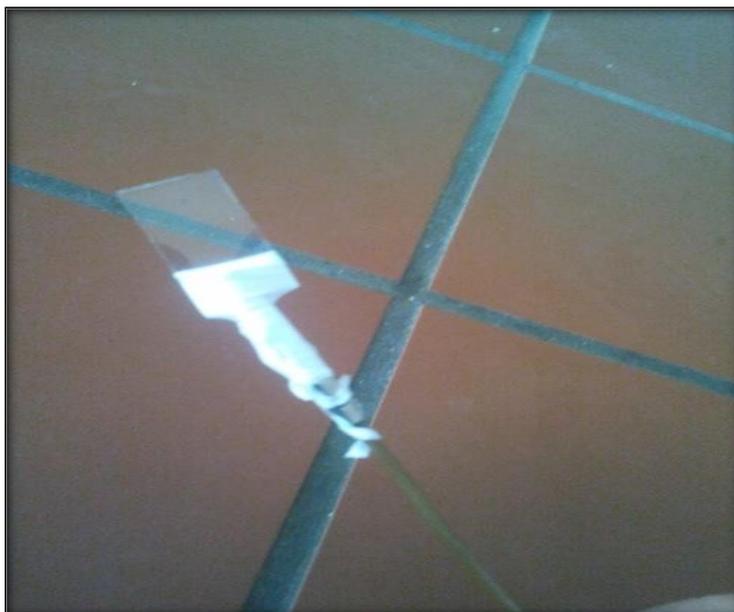


Figure II.2 : Electrode de travail à base d'ITO

II.2.1.2. Electrode de référence ER

L'électrode de référence utilisée est faite de calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCL) comme il montré dans la figure II.3. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale àhydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH.



Figure II.3 : Electrode de référence à base calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCL).

II.2.1.3. Electrode auxiliaire (contre électrode)

L'électrode auxiliaire figure II.4 est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99 % et d'une surface de 1 cm². Elle est disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.



Figure II.4 : Electrode auxiliaire de platine (Pt)

Le montage expérimental utilisé pour effectuer l'électrodéposition de nos films à base d'oxydes est constitué de trois électrodes reliées et contrôlées par un potentiostat/galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un ordinateur qui enregistre les données comme il est illustré dans la Figure II.5.

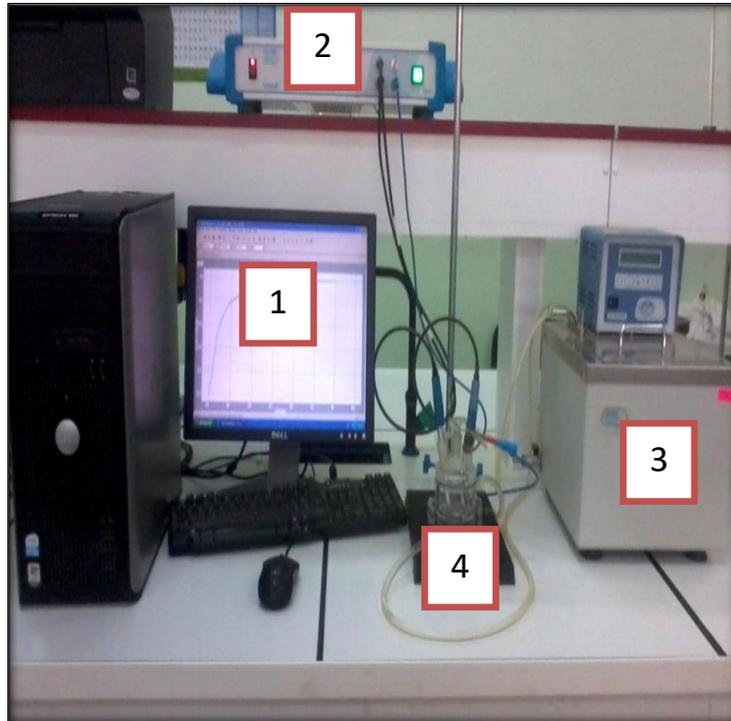


Figure II.5 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition

1 : Ordinateur

2 : Autolab

3 : Thermostat

4 : Cellule électrochimique.

II.3. Le bain d'électrodéposition

II.3. 1. Le bain d'électrodéposition de l'oxyde du Zinc ZnO

Pour réaliser le dépôt de ZnO, ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux composé de:

- $K(NO_3)$ appelé électrolyte support sert pour augmenter la conductivité électrique de la solution électrolytique avec une concentration fixe qui est égale à 1M.
- $Zn(NO_3)_2$ qui est la source des ions Zn^{2+} avec une concentration qui est égale à 0.1M.

Le pH initial de la solution étant relativement neutre (~ 6,6).

II.3.2. Le bain d'électrodéposition de l'oxyde de Cuivre

Les paramètres variables les plus importants sont le PH de précurseur, la température du bain et le potentiel cathodique appliqué. Le bain de l'oxyde de cuivre Cu_2O contenant

CHAPITRE II DISPOSITIF ET METHODES DE CARACTERISATIONS

l'électrolyte support composé de l'acide citrique $C_6H_8O_7$ avec une concentration qui est égale à 0.05 M et de sulfate du cuivre ($CuSO_4$) de concentration de 0.05 M qui est la source des ions Cu^{2+} . Le pH a été ajusté à 11 et le tableau II.1 suivant présente le bain d'électrodéposition (électrolytique) et les différents précurseurs utilisés pour la préparation de nos films par électrodéposition.

Tableau II.1 Les compositions du bain et conditions expérimentales

Matériau	Compositions	pH	T (°C)	Potentiel (V)
ZnO	1M KNO_3	6.5	70	-1.4
	0.1M $Zn(NO_3)_2$			
Cu_2O	0.05 M Cu_2SO_4	11	60	-0.7
	0.05M Acide citriq			
	NaOH			

II.4. Préparation des substrats

Toutes les expériences électrochimiques étaient faites sur le substrat ITO, afin d'améliorer la qualité des films électrodéposés l'électrode de travail (ITO) passe par une série de nettoyage, tout d'abord 7 min dans l'acétone, puis dans l'éthanol et enfin dans l'eau distillée à l'aide d'un ultrason comme il est indiqué dans la figure II.6.



L'eau distillée 7 mn

Ethanol 7 mn

Acétone 7mn



Figure II.6 : Etape de rinçages des substrats ITO

Les dépôts ont été réalisés en suivant le protocole expérimental suivant (figure II.7):

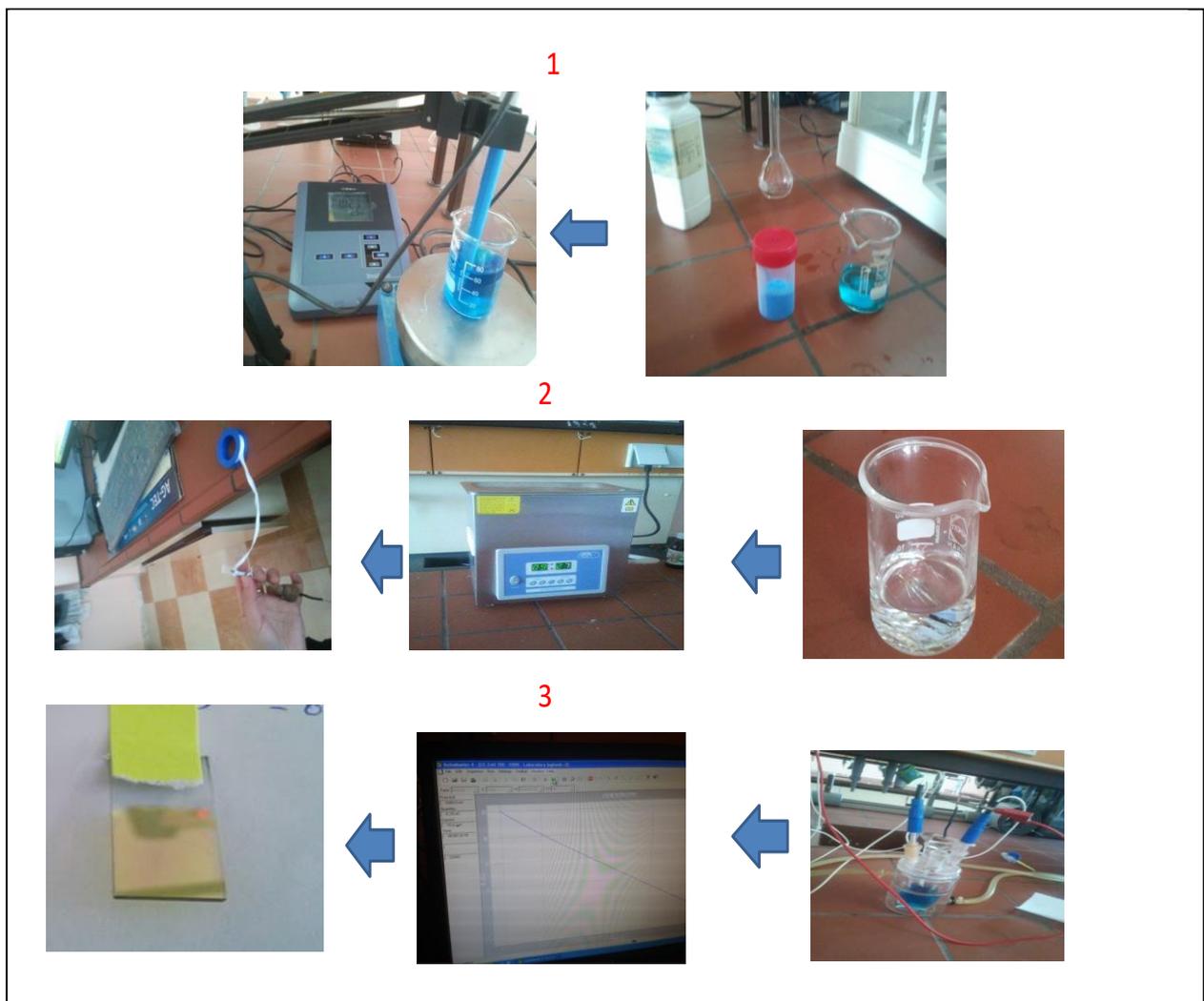


Figure II.7 :Protocole expérimental de l'électrodéposition

II.5. Méthodes électrochimiques

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principes de ces deux techniques utilisées pour l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O sur un substrat de verre conducteur d'ITO.

II.5.1 Voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone du potentiel. La méthode consiste à obtenir une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué $I=f(E)$ est appelée voltamogramme, sa forme donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode [1]. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure II.8.

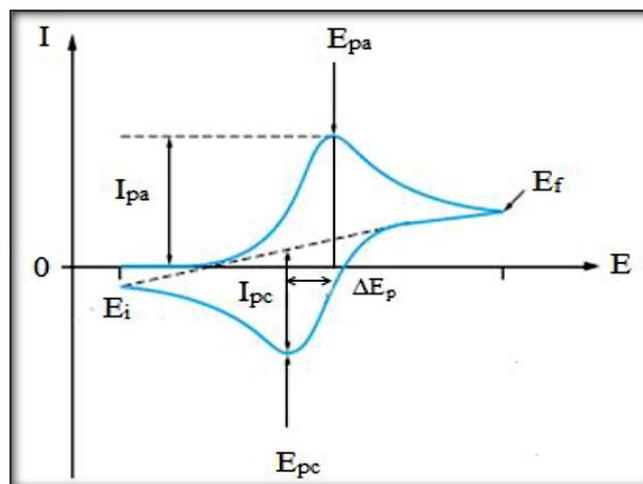


Figure II.8 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Où I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

L'analyse des voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide et quasi-rapide) comme il est schématisé dans la figure II.9.

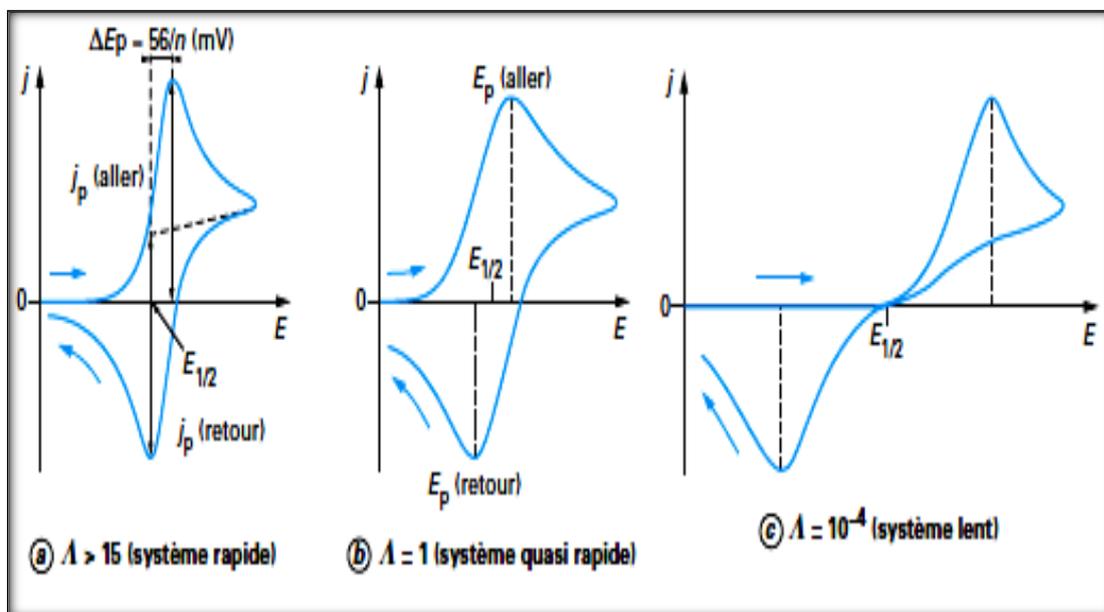


Figure II.9: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système [2].

La voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Elle permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

II.5.2 Chronocoulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive que nous pouvons réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant du nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique [2].

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode

considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100% [3].

II.5.2. 1. Principe de la Chronocoulométrie

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday :

la chronocoulométrie présente des avantages expérimentaux importants : Le signal mesuré augmente souvent avec le temps et par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant, qui sont beaucoup plus accessibles expérimentalement et moins déformées par une montée en potentiel non idéale, conduisent à de meilleurs rapports signal/bruit que celles faites au début alors que c'est le contraire en chronoampérométrie.

Le fait d'intégrer amène une diminution du bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets [4].

II.5.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un saut de potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode présente un intérêt primordial dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle lors des dépôts électrolytiques ; elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline. La figure II.3 présente une courbe typique courant-temps pour une nucléation (germination) tridimensionnelle ; cette dernière comprend trois zones distinctes

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes (nucléus).

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction [5].

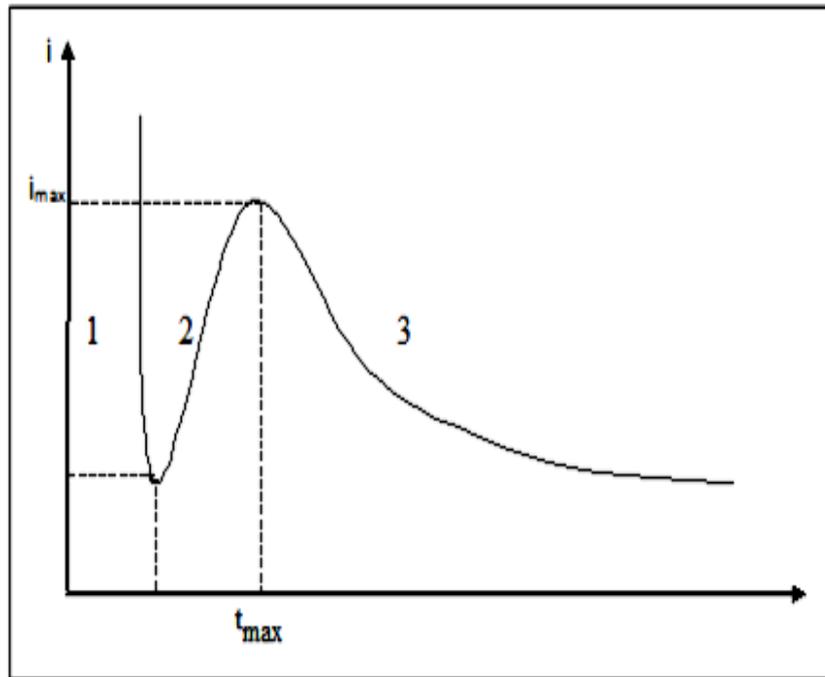


Figure II.10 : Courbe typique du courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

II.6. Méthodes de caractérisations

II.6.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale non destructive, Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de ces grains.

Le principe de la technique de caractérisation structurale par rayons X est basé sur la diffraction des rayons X (DRX), lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X. Il provoque un phénomène discontinu, en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées (diffraction), comme il est schématisé dans la figure II.11

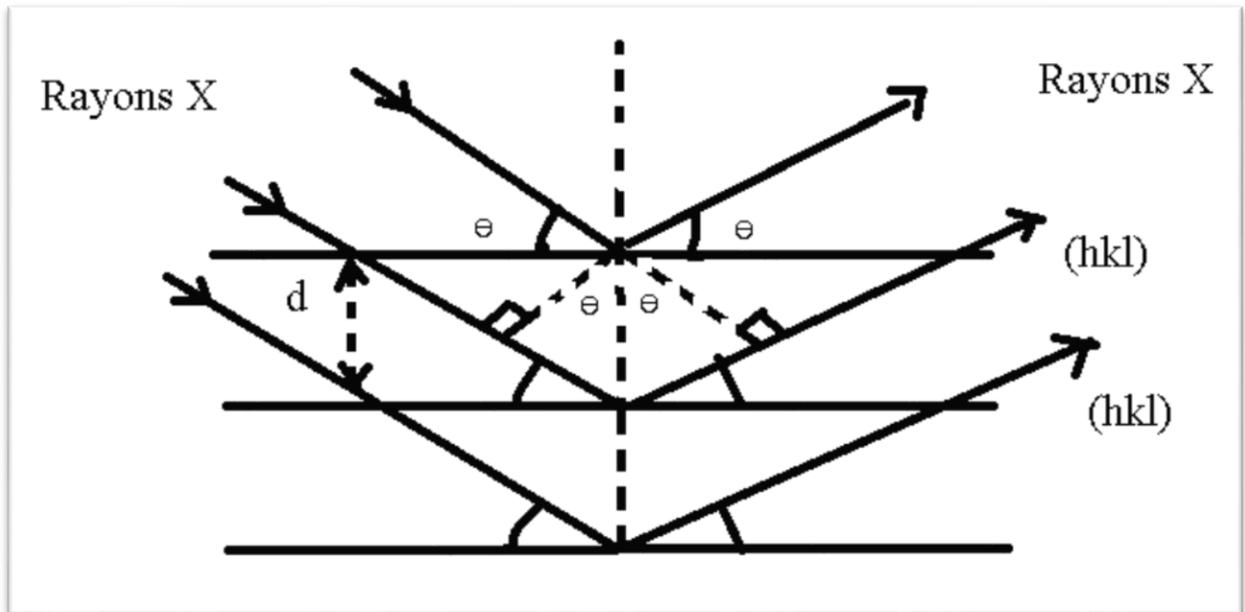


Figure II.11 Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon [6].

Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance et les plans de réflexion, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [7] :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \text{ (II.1)}$$

Où $d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies
- la taille des cristallites.
- le taux de déformation [8].

La figure II.12 présente la photo de diffractomètre de rayons X de type Philips PANalytical Xpert Pro (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands).



Figure II.12 : diffractomètre de rayons X de type Philips PANalytical Xpert Pro (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands).

II.6. 2 Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB

Le principe de fonctionnement de MEB ou en anglais Scanning Electron Microscopy (SEM) est basé sur l'envoi d'un faisceau d'électrons très fin qui balaye la surface d'un échantillon point par point. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon ciblé va créer les différentes émissions de particules qui sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis et les émissions de rayons X. Ces différentes émissions sont analysées à l'aide d'un détecteur approprié. Tous ces phénomènes d'émissions rentrent dans la formation d'une image morphologique de l'échantillon étudié. Les figures III.13, III.14 donne la photo de microscope électronique à balayage de type Zeiss EVO LS 10 et un schéma descriptif de la structure du MEB respectivement.



Figure III.13 : Photo de microscope électronique à balayage de type Zeiss EVO LS 10

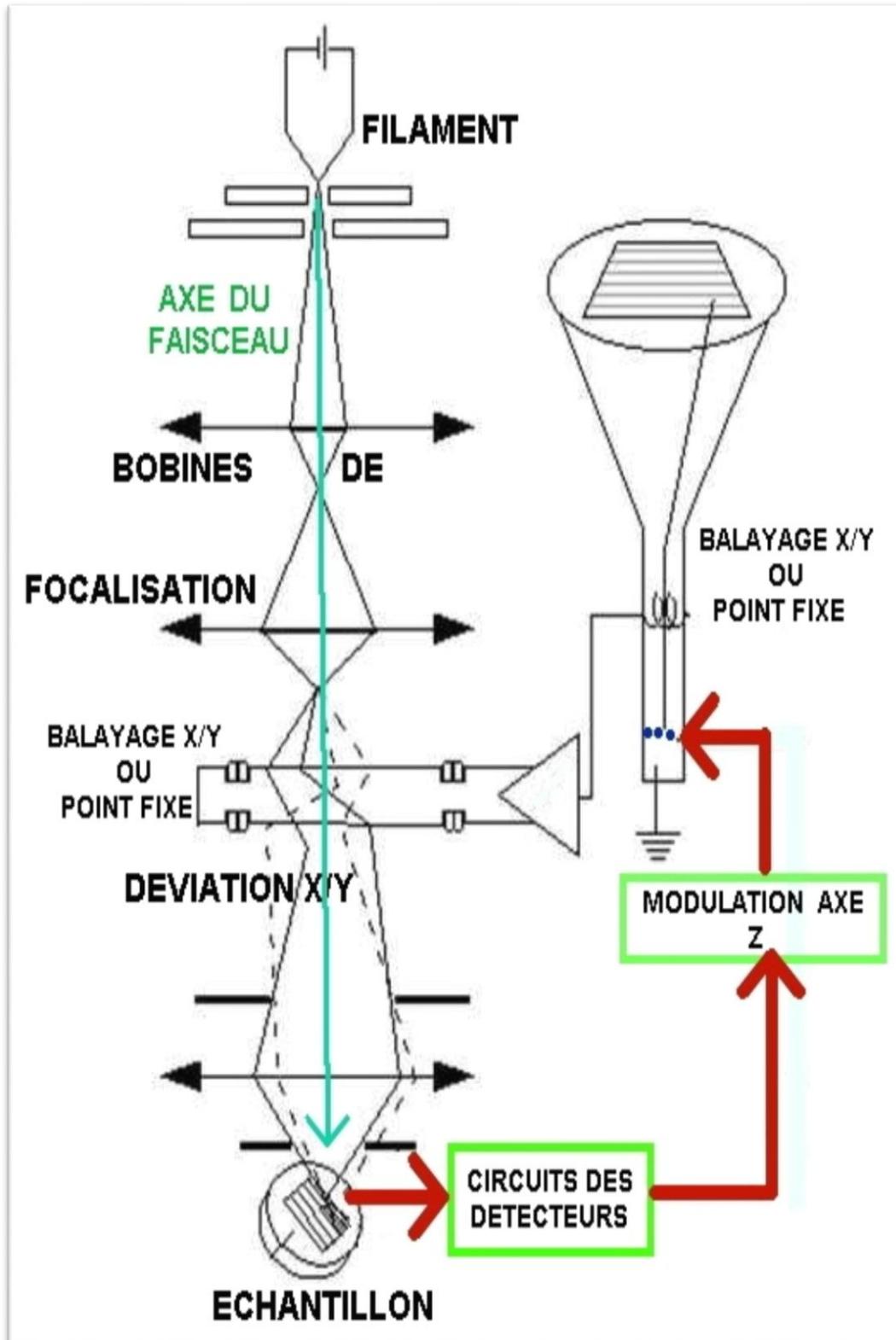


Figure II.14 Schéma descriptif de structure du MEB.

II.6.3. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM)

Pour la caractérisation morphologique de nos films minces à base de Cu_2O nous avons utilisé le microscope à force atomique (AFM de Asylum Research an Oxford Instruments company, de type MFP-3D). Le microscope à force atomique figure II.15 (ou AFM pour

Atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

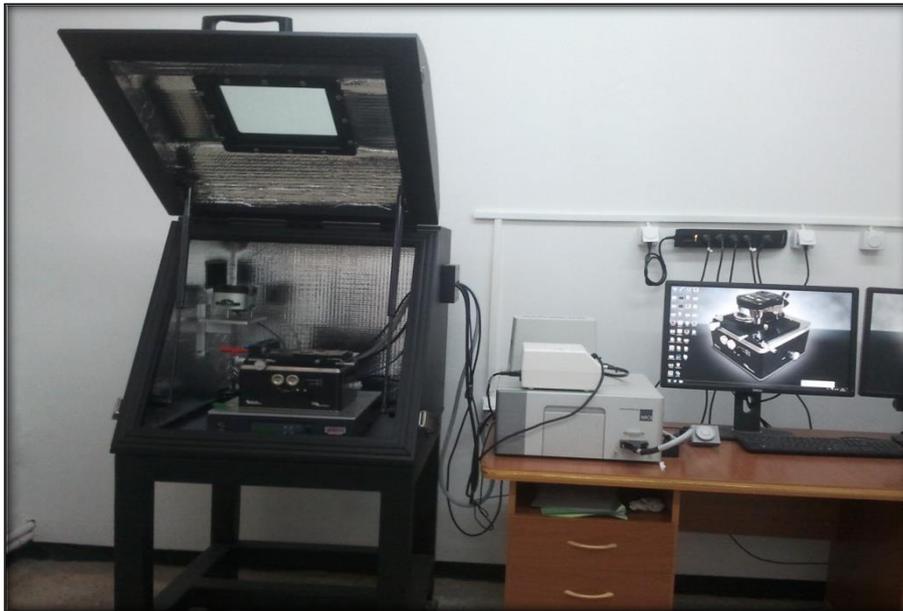


Figure II.15 : Microscope à force atomique AFM

II.6.4 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de (UV/Vis). Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-VIS-IR. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

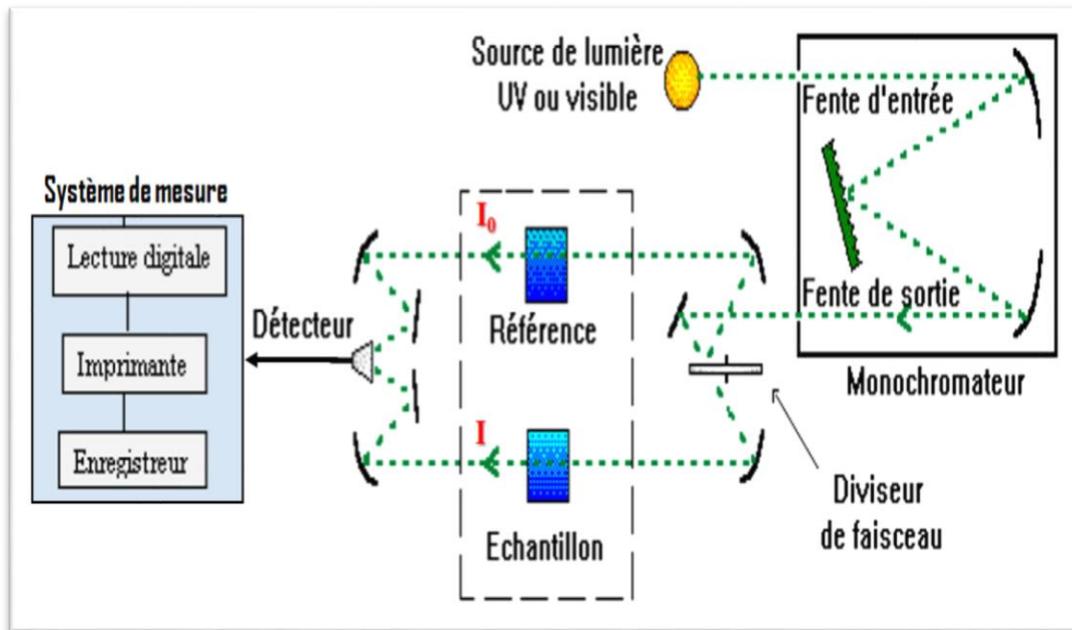


Figure II.16 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure II.16. Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g) de la couche mince, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [2-10].

II.6.5. Caractérisation courant-tension

Les mesures de caractérisation courant-tension de nos échantillons a été faites au laboratoire (LCIMN) d'Énergétique et d'Électrochimie des Solides de l'Université Ferhat Abbas de Sétif a partir d'un montage d'électrodéposition (PC+Autolab+électrode) mais, (les fils de contre électrode +fil d'électrode de référence) devient une cathode et le fil d'électrode de travail devient une anode. Dans cette méthode en utilise 2 électrodes un positive relié au type p et le deuxième négative relié au type n comme montre la figure II.17.(C) , puis en impose un balayage de potentiel et enregistré le courant obtenue en fonction de potentiel, alors les courbes ont la forme caractéristique de diode comme la figure II.17. suivante :



Figure II.17 : Montage électrochimique de mesure caractérisation courant-tension a l'obscurité (a : Autolab, b : Micro-ordinateur, c : Les fils de cathode (+) et anode (-), d : La courbe courant-tension I-V.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé la méthode d'électrodeposition d'oxyde de zinc ZnO et oxyde de cuivre Cu₂O. Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons cité les techniques de caractérisation, tel que les méthodes électrochimiques, structurale, morphologique (SEM, AFM), optique, courant-tension.

Références

- [1] Alexandra Monnin, thèse de doctorat , université France-Comte 2010.
- [2] R. Brito, V.A. Rodríguez, J. Figueroa, C.R. Cabrera, J. Electroanal. Chem, 520 (2002) 47.
- [3] Allen J Bard, Larry R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, ISBN 0-471-04372-9, Wiley 2001
- [4] Christian Janot, Bernhard Ilschner, « Matériaux émergentes », presses polytechniques et universitaires romandes ; 2001.
- [5] Mohamed Redha KHELLADI, these de doctorat, université Ferhat Abbas –Stif, 2012
- [6] Omar Meglali, these de doctorat, université de Constantine-1, 2014
- [7] Missoum Ibrahim, thèse de doctorat , université Constantine 2016
- [8] Malika Diafi, thèse de doctorat , université de Biskra 2013
- [9] Taabouche Adel, thèse de doctorat , université de Constantine 2015.
- [10] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez, M.S. Aida, F. Chami F. Yakuphanoglu, Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 62–67.

CHAPITRE III
SYNTHESE ET
CARACTERISATION DES
FILMS MINCES A BASE
DE Cu₂O

III.1. Introduction

Dans le but d'améliorer les conditions optimales permettant d'obtenir des films minces transparents et conductrice comportant la phase Cu_2O pure avec de meilleures propriétés, l'étude de l'électrodéposition des films minces de Cu_2O pour comprendre l'influence des paramètres de déposition (potentiel, pH, température, influence du substrat,...etc.) sur leur morphologie et leur propriété structurale. Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter nos résultats expérimentaux, concernant l'élaboration des dépôts de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sur le substrat d'ITO. La caractérisation de nos dépôts a été menée par différentes méthodes électrochimiques, telle que la voltampérométrie cyclique (VC) qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer de plus la chronocoulométrie (CC) qui permet d'étudier la quantité de charge en fonction du temps. Après cette étude in-situ, nous allons voir l'effet de potentiel et de la température de dépôt sur la structure cristalline à l'aide des spectres de diffraction des rayons X, et la morphologie par une étude quantitative des images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que les propriétés optiques par la spectroscopie UV-Vis. De nombreux travaux portent sur l'effet de paramètre d'électrodéposition, O. Messaoudi et al. [1] ont fabriqué des films minces de Cu_2O sur un substrat d'ITO à potentiel variant de -0.50 V à 0.60 V, dans un bain alcalin contenant 0.1 M de sulfate de cuivre, 0.75 M l'acide lactique et de NaOH à température 50° . Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les dépôts obtenus sur ITO présentent l'augmentation des grains avec l'augmentation de potentiel appliqué. Les films déposés sur ITO montrent une orientation suivant le plan (111), et une augmentation de la taille des grains avec le potentiel appliqué. D'autre part, Yuan-Gee Lee et al [2] ont étudié l'effet de température de 25°C à 65°C des films minces de Cu_2O sur un substrat d'ITO. La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), montre que nos films minces de Cu_2O déposés sur d'ITO présentent des pyramides. L'étude structurale par RX montre une meilleure cristallinité à température 65°C .

III.2 Etude électrochimique

III.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La première étape de fabriquer les dépôts est la voltampérométrie cyclique. Cette expérience consiste à balayer une plage de potentiel donné avec une vitesse imposée, ensuite on mesure

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

le courant qui traverse le système en fonction de potentiel. Pour examiner le comportement électrochimique du substrat ITO et de voir dans quel domaine de potentiel ce substrat est stable d'après le diagramme de stabilité du cuivre illustré dans la figure III.1, qui permet de préciser, dans la courbe (pH,E), les domaines de prédominance de différentes espèces chimiques contenant un élément chimique.

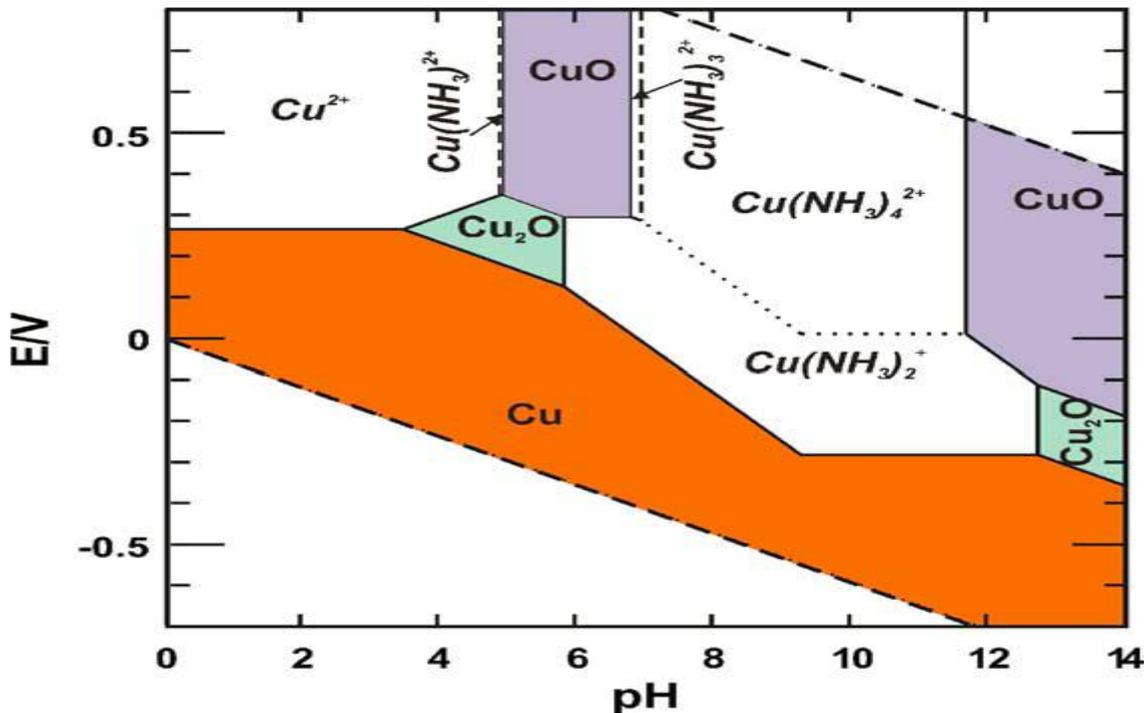


Figure III.1 : Diagramme de stabilité de l'oxyde de cuivre Cu_2O [3].

Selon ce diagramme, un pH très acide, la réduction des ions Cu^{2+} conduit à la formation de Cu métallique. Plus les ions Cu^{2+} ne sont pas stables à pH basique ils précipitent donc sous forme de CuO . D'après la figure III.1 nous avons remarqué la formation de Cu_2O à partir des ions Cu^{2+} se produirait dans l'intervalle de pH et de potentiel très étroit.

Les résultats de l'analyse voltampérométrique sont représentés sur des voltampérogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant i en fonction du potentiel E appliqué. En effet, la figure III.2 montre un voltampérogramme de l'électrode de travail (ITO) immergée dans un bain électrolytique qui contient seulement 0,05 M de sulfate de cuivre et de 0,05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et où le pH du milieu est fixé à 11, entre le potentiel $-0,8$ V et $-0,3$ V.

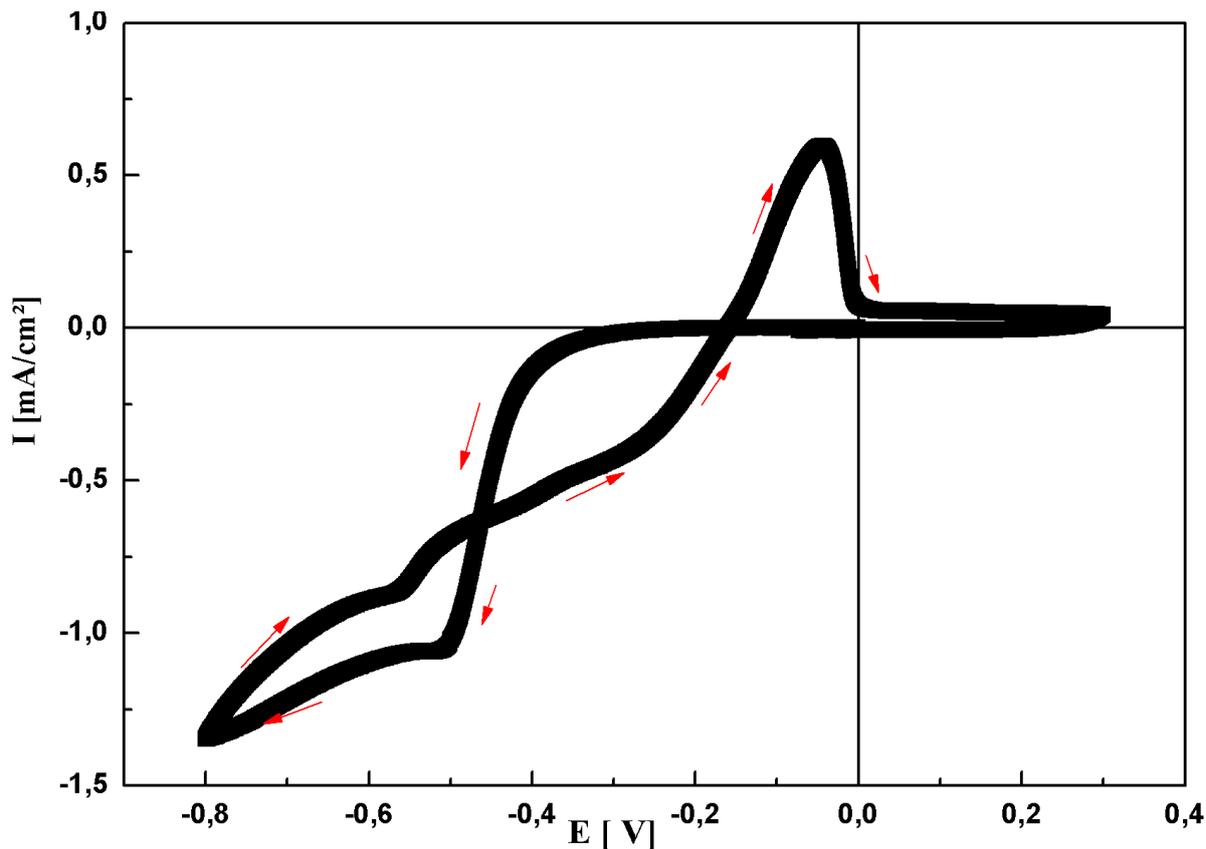
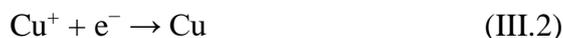


Figure III.2: Voltampérométrie du substrat de l'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

La température du bain est maintenue à 60°C , comme le montre la voltampérométrie une forte diminution du courant est notée à $-0,27\text{ V}$ indiquant la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ . Ainsi formé, les ions Cu^+ réagissent avec les ions OH^- présents, dans la solution pour former du Cu_2O . le pic à $-0,5\text{ V}$ présente la réduction de Cu^+ en Cu . Le processus électrochimique de formation de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) est comme suit [4] ;



Cette réaction dépend du pH du bain confirmé dans le diagramme Pourbaix illustré dans la figure III.1. Un diagramme de la zone de prédominance du potentiel- pH . Parce que le pH du bain affecte le potentiel de réaction et la température, le pH de la solution est l'un des paramètres clés. Cela devrait être considéré lors d'électrodéposition processus [5].

III.2.2 Chronocoulométrie (CC)

Dans cette étude, nous avons utilisé la chronocoulométrie à l'épaisseur de film fixe de Cu_2O en contrôlant la quantité de charge pendant le processus d'électrodéposition comme il est schématisé dans la figure III.3. La loi de Faraday donne la relation entre l'épaisseur et la quantité de charge Q selon l'équation suivante [6] :

$$e = \frac{QM}{ZFA\rho} \quad (\text{III.4})$$

Où e : l'épaisseur de la couche mince (nm)

Q : La quantité de la charge (C)

M : Masse molaire ($M = 143\text{g/mol}$)

Z : Le nombre d'électrons échangés $Z = 2$

F : Le nombre de Faraday ($F = 96500\text{ C/mol}$)

A : La surface de film mince de l'oxyde de cuivre ($A = 1\text{cm}^2$)

ρ : La masse volumique ($\rho = 6\text{ g/cm}^3$)

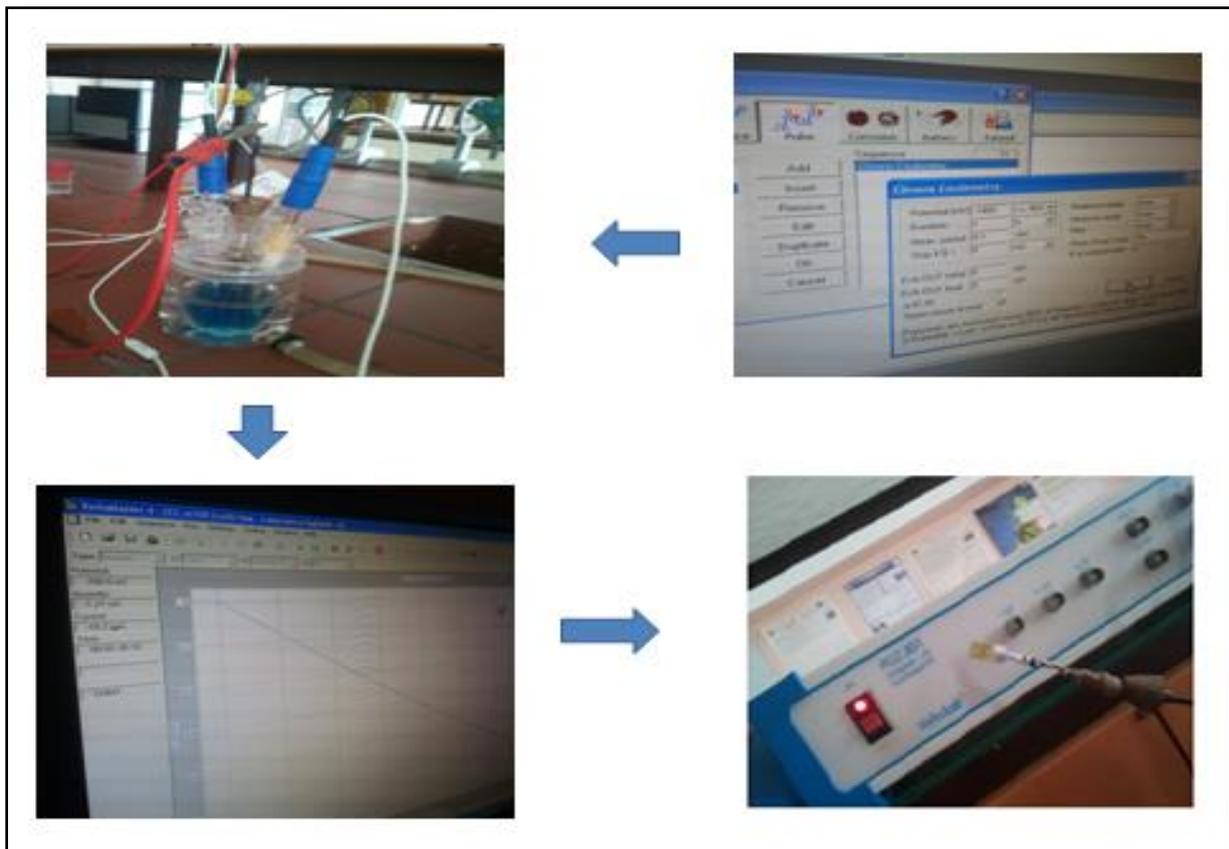


Figure III.3 : Protocol expérimental de la technique de chronocoulométrie.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

La figure III.4 montre la chronocoulométrie de film mince à base Cu_2O , qui est synthétisé par électrodéposition au potentiel appliqué de -0.7 V .

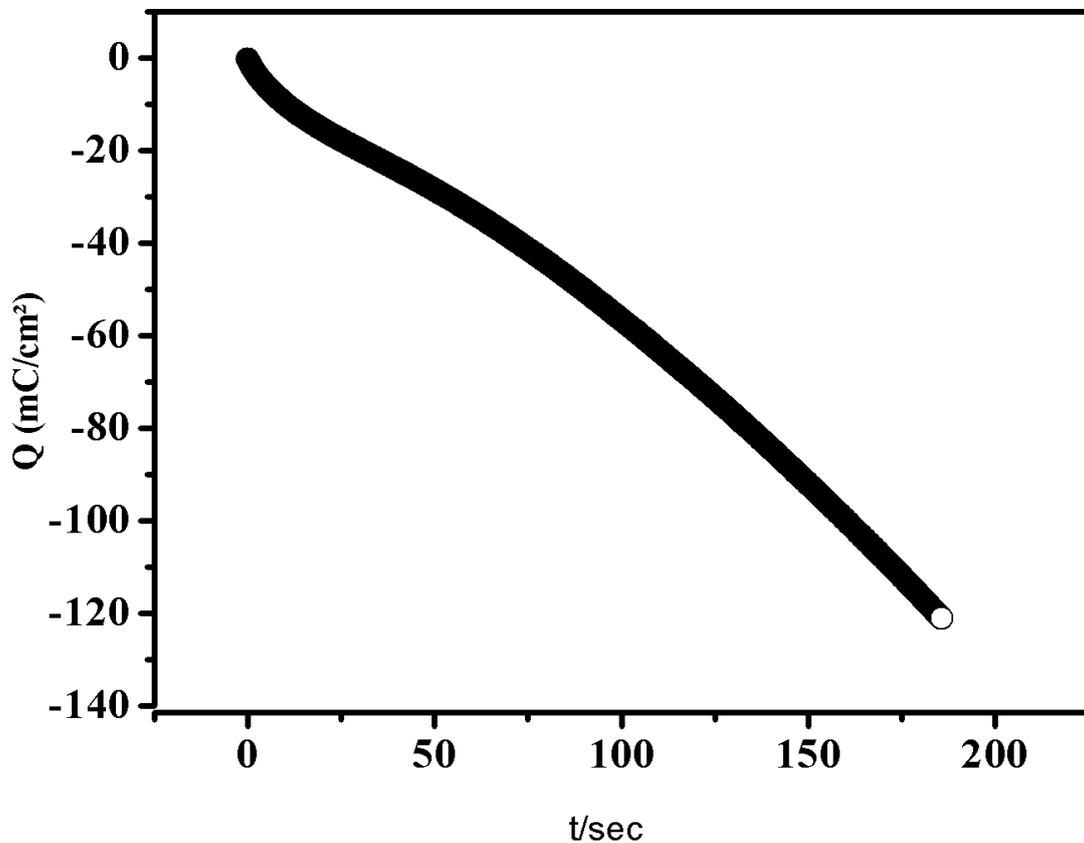


Figure III.4: Chronocoulométrie du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

La charge Q augmente progressivement avec le temps pour le potentiel de -0.7 V sachant que le temps de dépôt de notre échantillon est de l'ordre de 188s. L'équation III.4 nous a permis de tracer la figure III.5 qui présente l'évolution de l'épaisseur de Cu_2O en fonction du temps (s). Il est à noter qu'une relation réciproque existe entre la quantité de la charge (C) et l'épaisseur de film de l'oxyde de cuivre Cu_2O , ce qu'indique que le potentiel cathodique appliqué reste constant jusqu'à ce que la réduction de l'oxyde de cuivre Cu_2O soit terminée.

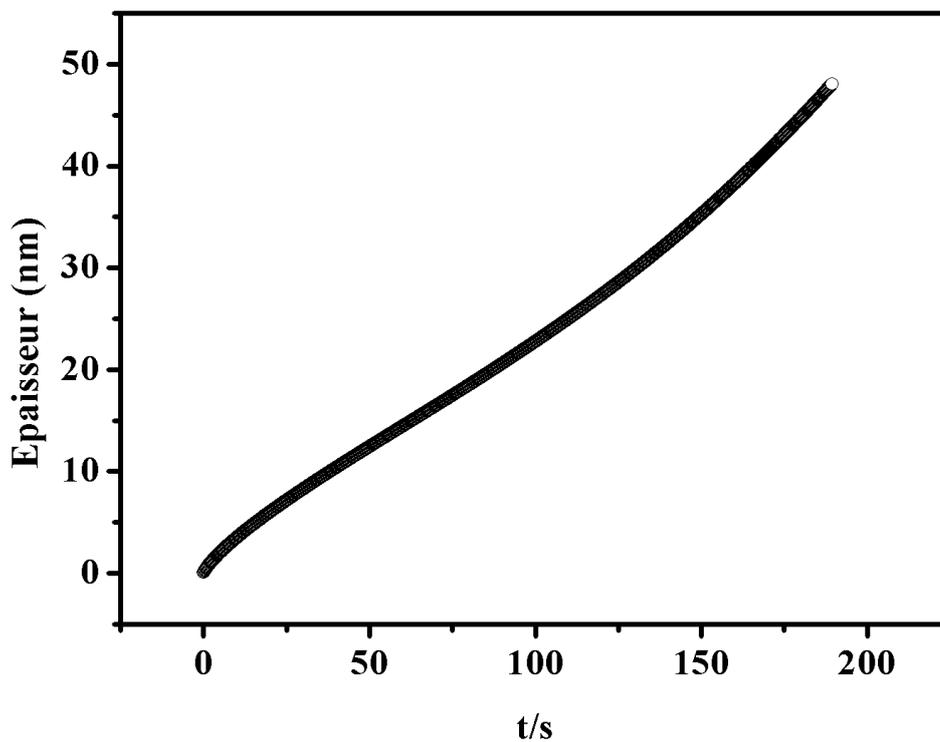


Figure III.5: Epaisseur du substrat de l'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et $\text{pH}=11$)

La chronocoulométrie de l'oxyde de cuivre nous a permis de tracer la chronoampérométrie de Cu_2O , présentée dans la figure III.6.

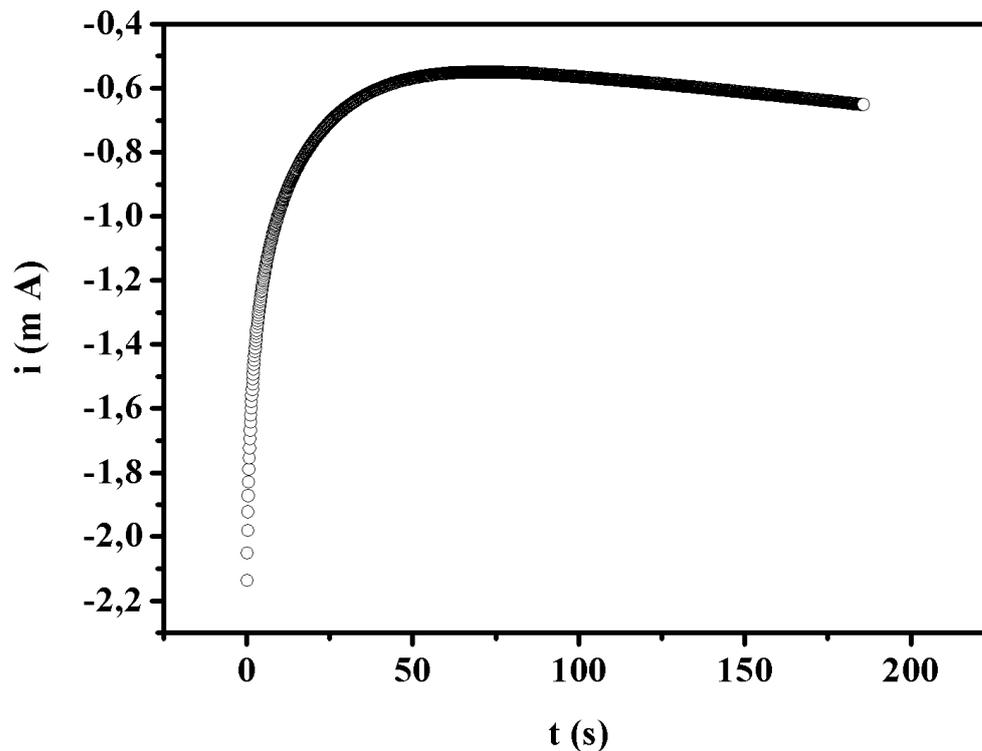


Figure III.6: Chronoampéromètre lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO au potentiel -0.7 V.

La figure III.6 montre la variation de courant en fonction de temps produits après l'application d'un potentiel constant à -0.7 V, pendant l'intervalle de temps 0-nous constatons une forte croissance de courant de l'ordre -0.6 mA durant les premières secondes de dépôt, qui traduit que le substrat d'ITO a été recouvert par l'oxyde de cuivre. Cette constatation a été reproduite dans la littérature par S Laidoudi et al. qui ont déposé des films Cu_2O sur FTO à plusieurs potentiels [7]. Le courant atteint la saturation et une légère diminution est décelée après 50s.

III.3.Effet du potentiel

III.3.1. Effet du potentiel sur la chronocoulométrie

La figure III.7 montre la variation de chronocoulométrie des films minces de Cu_2O à différents potentiels appliqués s'étalant de -0.4 V à -0.7 V.

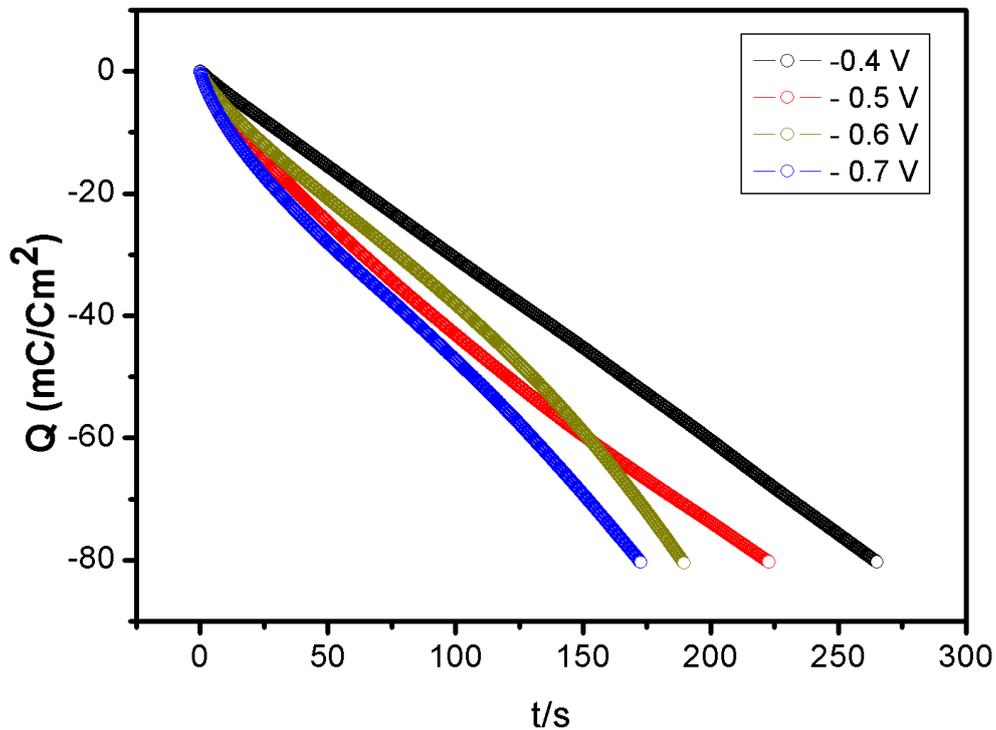


Figure III.7: Variation de chronocoulométrie de film mince de Cu_2O à plusieurs potentiels appliqués de -0.4 V à -0.7 V.

D'après la figure III.7 nous remarquons que la charge augmente progressivement avec le temps de dépôt à plusieurs potentiels appliqués. Nous déduisons que l'augmentation du potentiel appliqué de -0.4 V à -0.7 V mène à la diminution du temps de dépôt de 263.18 s à 171.53 s. Ceci induit que le dépôt de films de l'oxyde de cuivre Cu_2O dépend de temps progressif indiquant l'augmentation de profondeur de l'épaisseur, des résultats similaires ont été obtenus par F.Hu et al [8]. La technique de chronocoulométrie nous a permis d'étudier la variation de l'épaisseur (nm) de films mince de Cu_2O à plusieurs potentiels appliqués (-0.4 , -0.5 , -0.6 et -0.7 V/ESC). Ces derniers potentiels ont été choisis à partir de la courbe voltampérométrique indiquée dans la figure III.2 comme le montre la figure III.8 d'après la loi de Faraday.

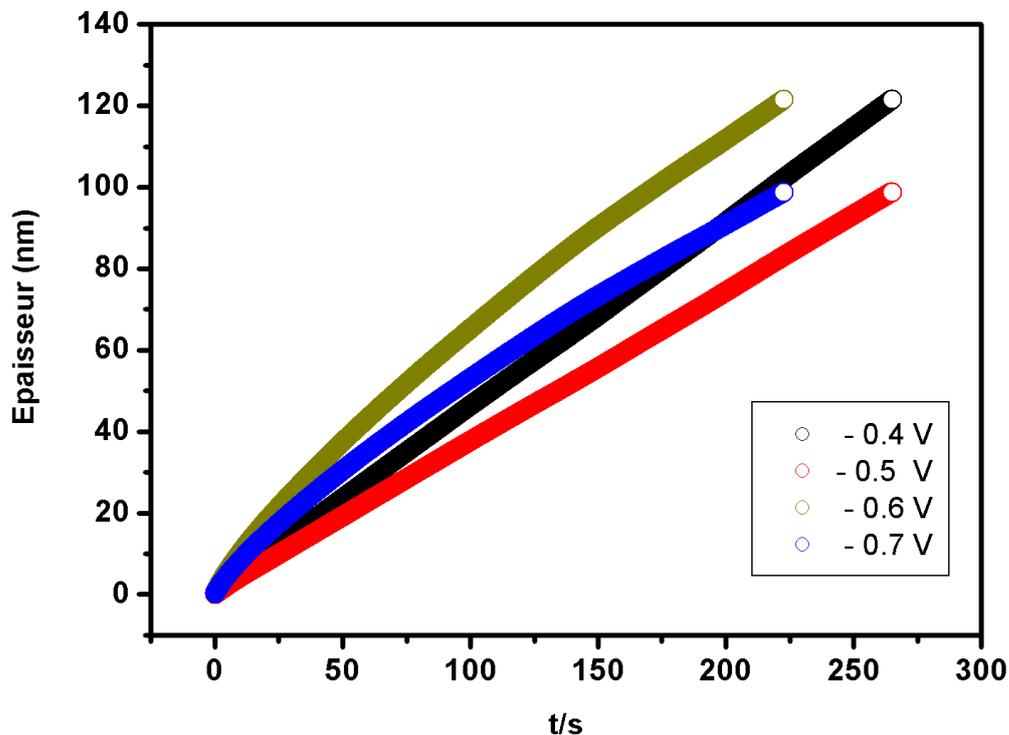


Figure III.8: Variation de l'épaisseur de film mince de Cu_2O à plusieurs potentiels appliqués de -0.4 V à -0.7 V .

Une grande valeur d'épaisseur de film mince Cu_2O évaluée à 121.46 nm a été enregistrée pour le potentiel égal à -0.6 V , et le minimum d'épaisseur de 98.54 nm est estimé pour le potentiel de -0.7 V , mais ces valeurs restent toujours approximatives. D'après nos résultats nous avons déduit que le potentiel appliqué a un effet sur la nucléation des films de l'oxyde de cuivre Cu_2O sur l'ITO et le mécanisme de croissance, un résultat similaire a été mentionné par Kunhee Han et al. Ces chercheurs ont étudié l'évolution de l'épaisseur des films minces de Cu_2O sur ITO dans un bain contenant 20 mM d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 100 mM d'acétate de sodium $\text{NaOOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

III.3.2. Effet du potentiel sur la chronoampérométrie

D'après l'équation 5 la variation de chronoampérogrammes lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à différents potentiels est tracée dans la figure III.9 ;

$$Q = i * t \quad (\text{III.5})$$

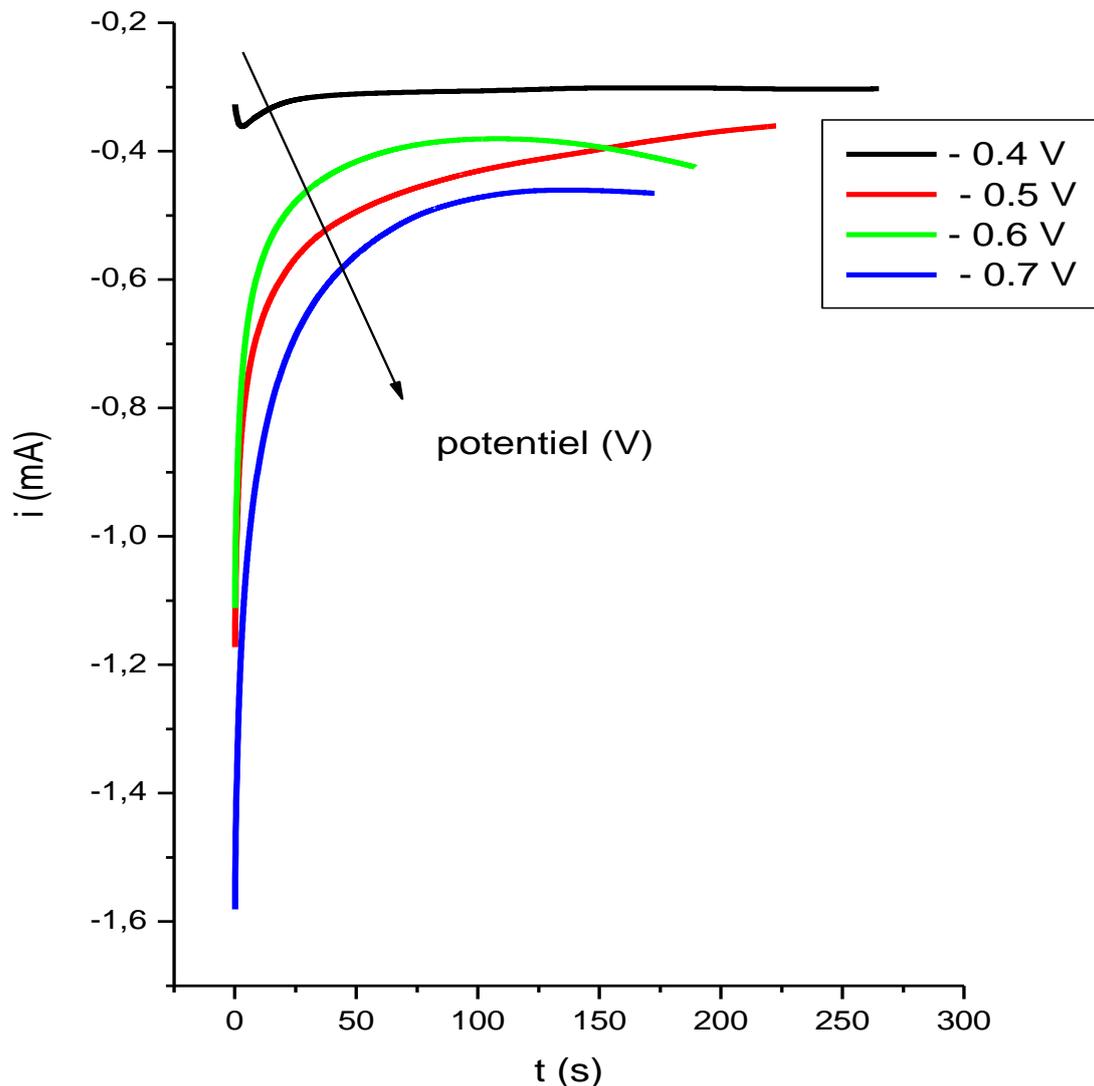


Figure III.9: Variation de chronoampérométrie lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à plusieurs potentiels, la flèche montre la décroissance de potentiel d'électrodéposition.

Il est clair que l'intensité du courant cathodique augmente avec le potentiel appliqué. En effet, pour des potentiels égaux à -0.7 V et -0.4 V par exemple, l'intensité varie de -0.31 mA/cm² à -0.46 mA/cm², respectivement comme le présente la figure III.9. Nous remarquons que la courbe de chronoampérométrie de nos échantillons de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents potentiels de -0.4 V à -0.7 V correspond bien à ceux trouvés dans la littérature [10]. En effet la courbe de chronoampérométrie de l'échantillon $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ électrodéposé à potentiel de -0.4 V commence par un courant cathodique très intense, qui correspond à la charge de la double couche, puis croît et atteint un maximum. Ce phénomène se traduit par l'augmentation

du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe de l'oxyde de cuivre Cu_2O formé. Cette constatation a été mentionnée dans la littérature, Jinbo Xue et al. ont déposé des films Cu_2O sur ITO à différentes concentrations de la thiourée, ils montrent que la densité de courant diminue avec la concentration de la thiourée [11].

III.3.3. Caractérisation structurale

Afin de compléter notre étude de l'effet de potentiel de dépôt sur la microstructure du Cu_2O , une analyse structurale par diffraction de rayon X s'est avérée nécessaire. Effectivement, la figure III.10 rassemble les spectres DRX réalisés sur des dépôts de Cu_2O obtenus à différents potentiels allant de -0.3 V jusqu'à -0.7 V. L'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Rigaku DMAX 2200, utilisant une cathode de cuivre (Cu K_α), de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

L'analyse des échantillons est effectuée à température ambiante et dans une gamme d'angle (2θ) de $20^\circ - 80^\circ$. Le film d'oxyde de cuivre Cu_2O présente 4 pics intenses qui correspondent aux orientations (110), (111), (211) et (220) comme le montre la figure III.10. Nos résultats similaires à ceux de la littérature [12-13]. L'ensemble des pics de diffraction des différents spectres indique que les nanostructures de Cu_2O cristallisent selon la phase cubique. Tous les pics sont en bon accord avec la fiche JCPDS file N° 05-0667 comme le montre le tableau III.1.

L'orientation préférentielle est suivant le plan (110) et (211). Ces orientations préférentielles changent avec le potentiel. Le pic (110) est très intense au potentiel -0.5 V. Les principaux plans pour les films d'oxyde de cuivre Cu_2O sont (110), (111), (211) et (220) qui correspondent à des angles 31.02° , 35.82° , 51.39° et 60.93° respectivement pour le potentiel le plus faible de -0.7 V comme le présente la figure III.9. Un léger changement d'angle de la direction (110) vers un angle inférieur est enregistré pour toutes les orientations lorsque le potentiel augmente comme il est indiqué par la flèche dans la figure III.11.

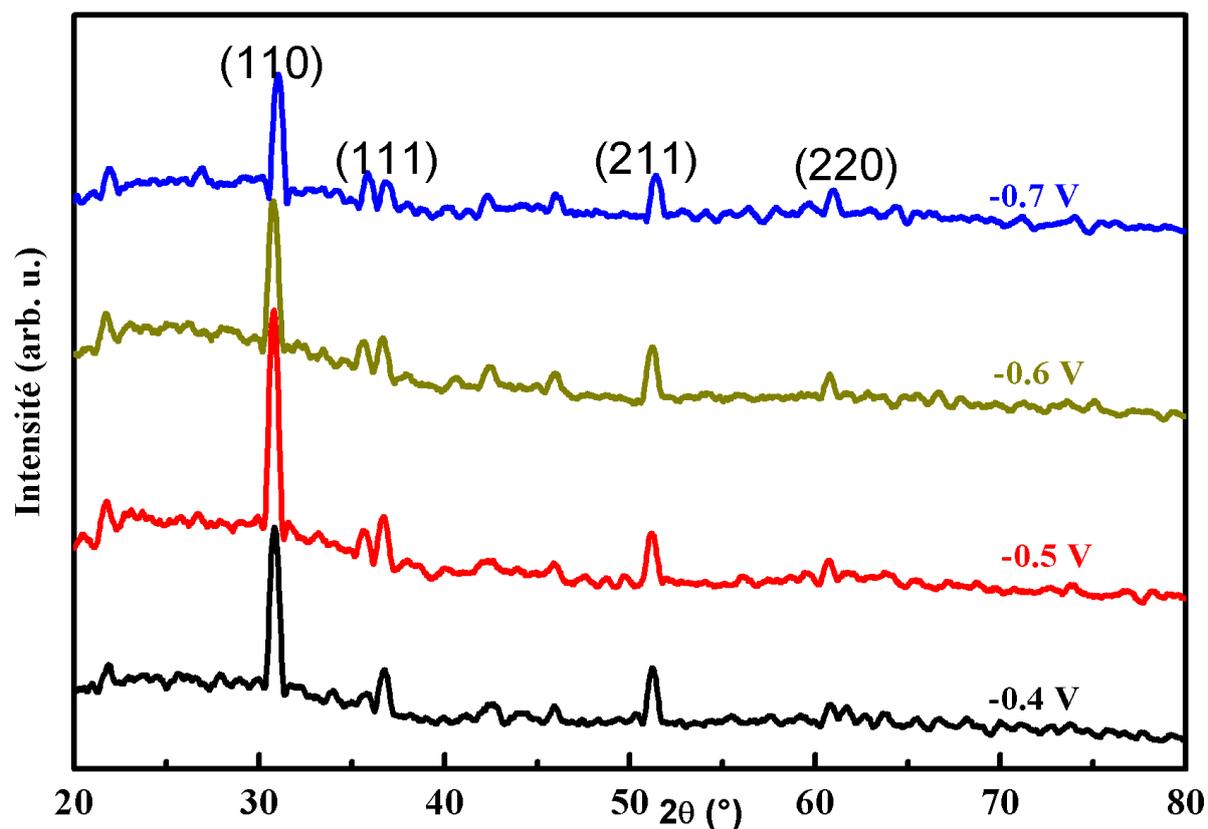


Figure III.10: Spectres de rayons X pour les dépôts du Cu_2O obtenus sur l'ITO à différents potentiels (-0.4 V à -0.7 V)

Tableau III.1: Fiche JCPDS N° 05-0667 de Cu_2O

2θ (°)	D (Å)	I	hkl
29.5542	3.02	9	110
36.4183	2.46	100	111
42.2971	2.13	37	200
52.4539	1.74	1	211
61.3435	1.51	27	220
69.5693	1.35	1	310
73.5263	1.28	17	311
77.3233	1.23	4	222
92.3803	1.06	2	400
103.7009	0.97	4	331
107.5582	0.95	3	420
124.2220	0.87	3	422
139.2838	0.82	3	511

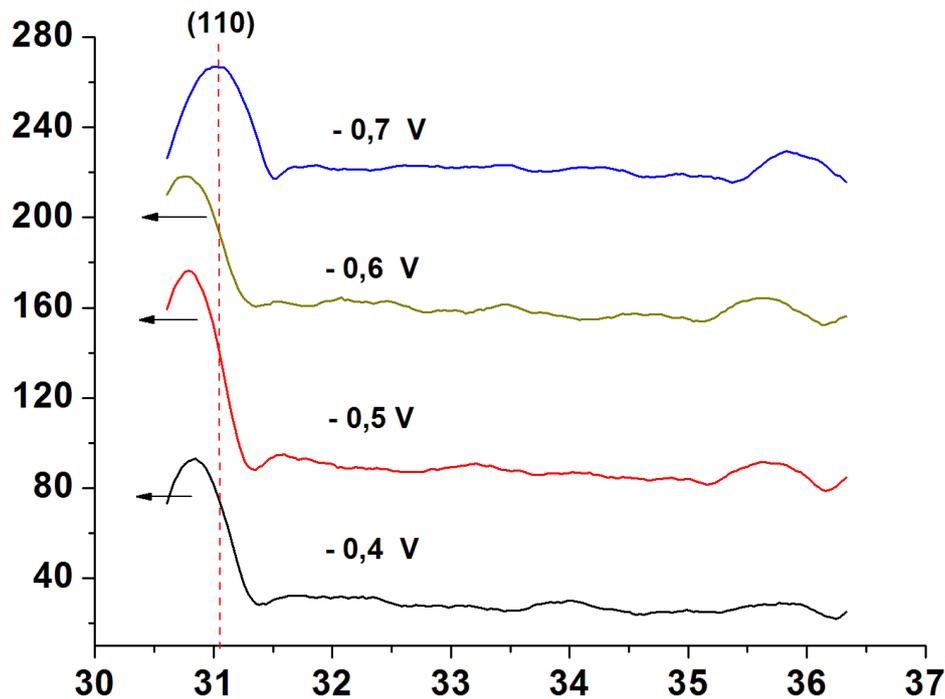


Figure III.11: Spectres de rayons X pour les dépôts du Cu_2O obtenus sur l'ITO à différents potentiels variant dans l'intervalle (2θ) 30° – 37° montrant le pic préférentiel (110) et son décalage vers les angles petits.

Nous avons observé également sur la figure III.10 que l'intensité du pic (110) diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ce qui induit la croissance plus rapide des nanostructures de Cu_2O aux potentiels plus négatives. Par contre le pic (220) est plus visible au potentiel -0.7 V.

La taille des grains des cristallites est déterminée selon les plans d'orientations (110) et (211) à partir de la relation classique de Scherrer [14] :

$$G = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.6})$$

Où G est la taille des grains (nm), k est une constante égale à 0.94, λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1.54056$ Å Cu), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, et 2θ est la position du pic connu par l'angle de Bragg. Les valeurs obtenues de nos résultats sont regroupées dans les tableaux III-2. La variation de la taille des grains de nos films minces de Cu_2O selon les plans d'orientations (110),(211) est représentée dans la figure III.12. La taille

des grains selon l'orientation (110) décroît avec l'augmentation du potentiel appliqué tandis qu'elle diminue jusqu'au potentiel de -0.5 V suivant l'orientation (211) comme il est montré dans la figure III.12.

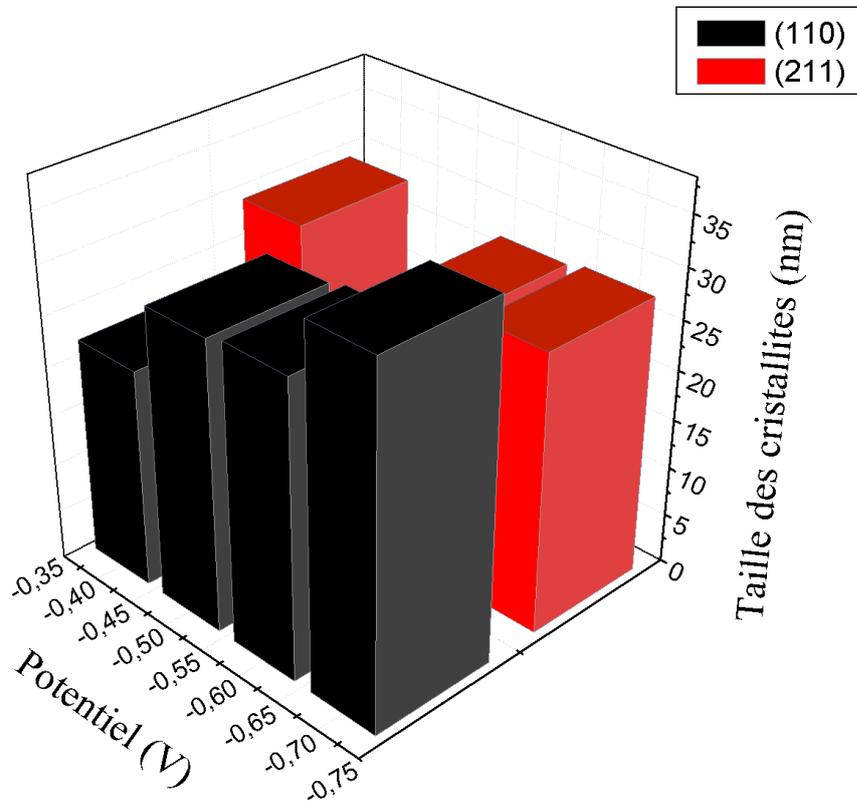


Figure III.12 : Histogramme de la taille des grains de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différents potentiels selon les plans (110) et (211).

D'après les calculs nous avons trouvé que la taille des grains de film Cu_2O électrodéposé sur l'ITO est comprise entre 12.12 nm et 35.47 nm selon les directions (110) et (211) respectivement. Elles augmentent approximativement avec l'augmentation du potentiel appliqué. L'augmentation de la taille des grains est probablement liée à l'amélioration de la cristallinité des films minces synthétisés. Des résultats similaires ont été obtenus par Messaoudi et al et Tounsi et al [1-15] comme le montrent les tableaux III.2 et III.3 suivants :

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu₂O

Tableau III.2 : Les paramètres structuraux de Cu₂O/ITO à différents potentiels selon le plan (110)

Potentiel (V)	2θ (°)	Δθ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (x10 ⁻³ lines.nm ⁻²)	TC
- 0.7	30.88	1.33	0.240	2.894	0.126	4.081	0.189	67.967	9.887	35.47	0.79	0.943
- 0.6	30.84	1.29	0.281	2.900	0.12	4.089	0.181	67.967	9.887	29.68	1.13	0.745
- 0.5	30.82	1.27	0.292	2.900	0.12	4.089	0.181	67.967	9.887	29.09	1.18	0.580
- 0.4	30.79	1.24	0.384	2.905	0.115	4.096	0.174	68.71	9.135	22.03	2.06	0.855

Tableau III.3 : Les paramètres structuraux de Cu₂O/ITO à différents potentiels selon (211)

Potentiel (V)	2θ (°)	Δθ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (x10 ⁻³ lines.nm ⁻²)	TC
- 0.7	51.30	1.15	0.302	1.780	0.04	4.360	0.09	82.881	5.027	27.97	1.27	0.943
- 0.6	51.21	1.24	0.308	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	27.44	1.32	0.745
- 0.5	51.21	1.24	0.704	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	12.12	6.80	0.580
- 0.4	51.20	1.25	0.292	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	29.09	1.18	0.855

Pour une structure cubique, les paramètres de maille (a) sont donnés par l'équation suivante [16] :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.7})$$

Où d est la distance inter-réticulaire, (h,k,l) sont les plans inter-réticulaires, a est le paramètre de maille. Correspondant au plan (110), $a(\text{Å})$ est le paramètre de maille, $V(\text{Å})^3$ est le volume de maille et la différence $\Delta a = a - a_0$, ($a_0 = 4.27 \text{ Å}$, selon la fiche JCPDS N°05-0667) sont regroupés dans le tableau III.2, nous remarquons que les paramètres de maille changent avec la variation du potentiel. La figure III.13 exhibe la variation de paramètre de maille en fonction de potentiel appliqué correspondant aux plans (110) et (211). Le paramètre de maille augmente de 4.081 Å à 4.096 Å ce qui confirme que la cellule unitaire est légèrement déformée. La densité de dislocation (δ) est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de surface (lignes / nm²) et est exprimée comme suit [17] ;

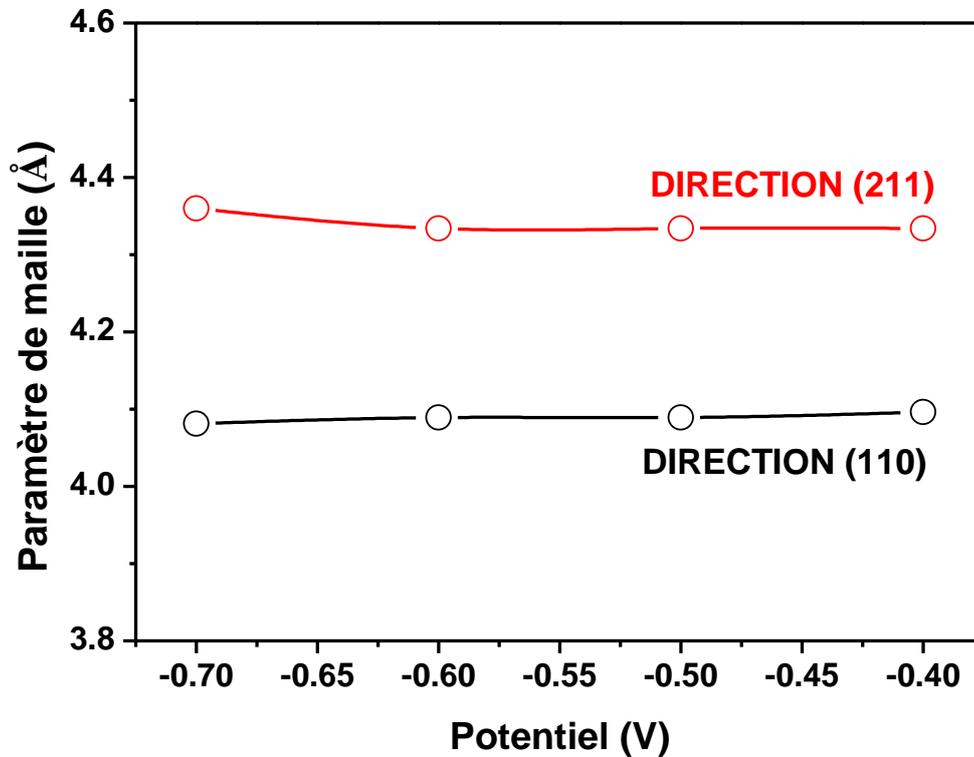


Figure III.13 : Variation de paramètre de maille de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur le substrat ITO à différents potentiels selon les plans (110) et (211).

$$\delta = \frac{1}{G^2} \quad (\text{III.8})$$

L'évolution de la variation de la densité d'état en fonction du potentiel appliqué selon les plans (110) et (211) sont regroupés dans les tableaux 1-2. La grande valeur de δ (6.80×10^{-3} lines.nm⁻²) est pour le potentiel (-0.5 V) et au plan (211), par contre le minimum de l'ordre 0.79×10^{-3} lines.nm⁻² est obtenu pour le potentiel (-0.7 V) au plan (110), comme l'indique le tableau 2. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [1].

L'orientation préférée des films de Cu₂O est quantitativement évaluée par le coefficient de texture (TC) calculé pour les pics importants des spectres des rayons X. Le coefficient de texture (TC) est estimé par la relation suivante [18]:

$$TC = \frac{\frac{I_{m(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_{m(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)} \quad (\text{III.9})$$

Où $I_{m(hkl)}$ est l'intensité mesurée du plan (hkl), $I_{0(hkl)}$ est l'intensité standard JCPDS et n est un nombre total des pics de réflexion considérés dans l'analyse. Le coefficient TC le long de l'orientation (110) diminue de 0.94 à 0.58 lorsque le potentiel passe de -0.7 V à -0.5 V comme le montre la figure III.14. La structure cristalline est élevée pour l'échantillon produit à -0.7 V . Cette caractérisation structurale de rayon X confirme également que le coefficient de texture TC est très faible, ce qu'implique que la structure cristalline est maintenue à un faible niveau de potentiel.

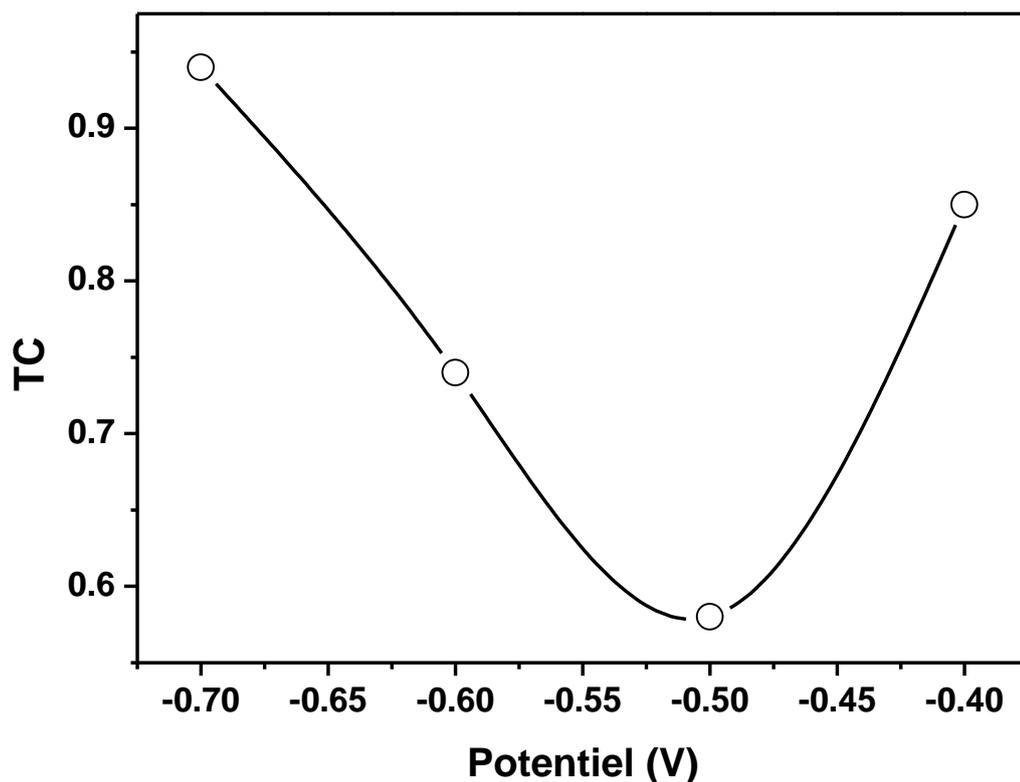
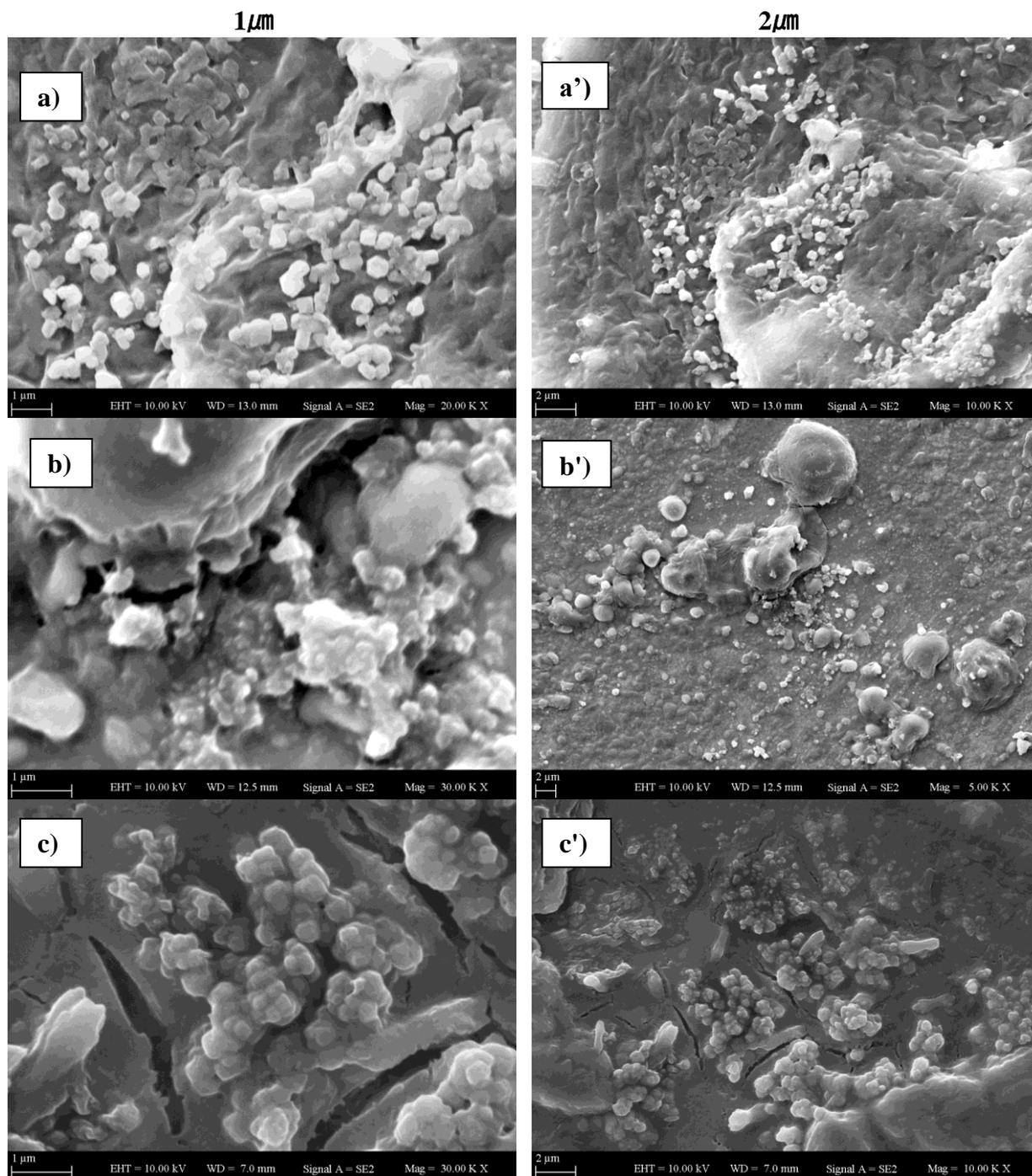


Figure III.14 : Variation de coefficient de texture en fonction du potentiel de synthèse de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur le substrat ITO selon le plan (110).

III.3.4. Caractérisation morphologique par microscope MEB

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par la variation de potentiel de dépôt. Pour observer cette modification de morphologie, la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée. La figure III.15 montre une série d'images MEB à différents agrandissements obtenus lors de l'électrodéposition du Cu_2O sur l'ITO à différents potentiels de synthèse.



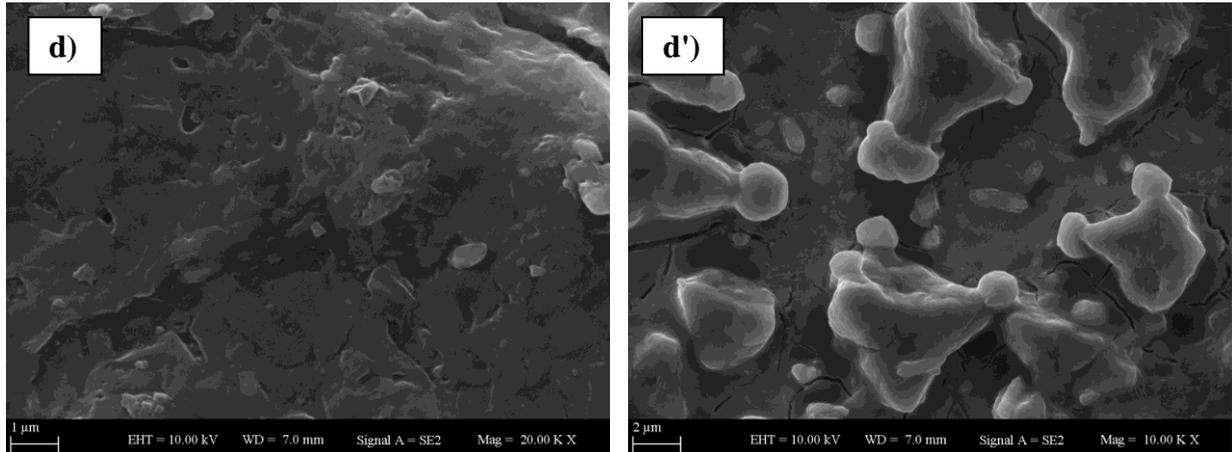


Figure III.15: Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenus à différents potentiels et à différents agrandissements: - 0.7 V : a) $1\mu\text{m}$ et a') $2\mu\text{m}$; - 0.6 V : b) $1\mu\text{m}$ et b') $2\mu\text{m}$, - 0.5 V: c) $1\mu\text{m}$ et c') $2\mu\text{m}$; - 0.4 V: d) $1\mu\text{m}$ et d') $2\mu\text{m}$.

Nous remarquons sur ces images qu'il y a des modifications morphologiques notables lorsque le potentiel passe de -0.3 à -0.7 V. Ainsi, pour le potentiel -0.7 V et -0.4 V nous remarquons la formation d'une structure cristallisée. Puis la structure devient granulaire à -0.5 et -0.6 V. Ces séries d'images de MEB confirment bien un changement de la morphologie et une augmentation de quantité de dépôt avec l'élévation de potentiel. Ceci induit que le potentiel cathodique appliqué a un effet sur la morphologie des films synthétisés $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$. Cette observation de morphologie est bien confirmée par d'autres travaux trouvés dans la littérature [19-20].

III.3.5. Caractérisation optique

Dans cette partie nous étudions par spectroscopie optique UV-Vis-IR, l'effet de potentiel de dépôt allant de -0.3 V jusqu'à -0.7 V sur les propriétés optiques des films de Cu_2O . La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU comme il est observé dans la figure III.16.



Figure III.16 : Spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU.

Les spectres de transmission, dans la gamme d'onde 300 nm-1000 nm, des films électrodéposés dans une solution qui contient 0.05 M Cu sulfate et 0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ à pH=11, entre -0.8 V et -0.3 V, sont présentés dans la figure III.17. Une région de forte transparence située dans le visible entre 500 nm et 550 nm a été observée. La valeur maximale de la transmission est de l'ordre de (72,25%) pour potentiel $E = -0.4$ V. De pareils résultats sont auparavant confirmés par la littérature [21-22].

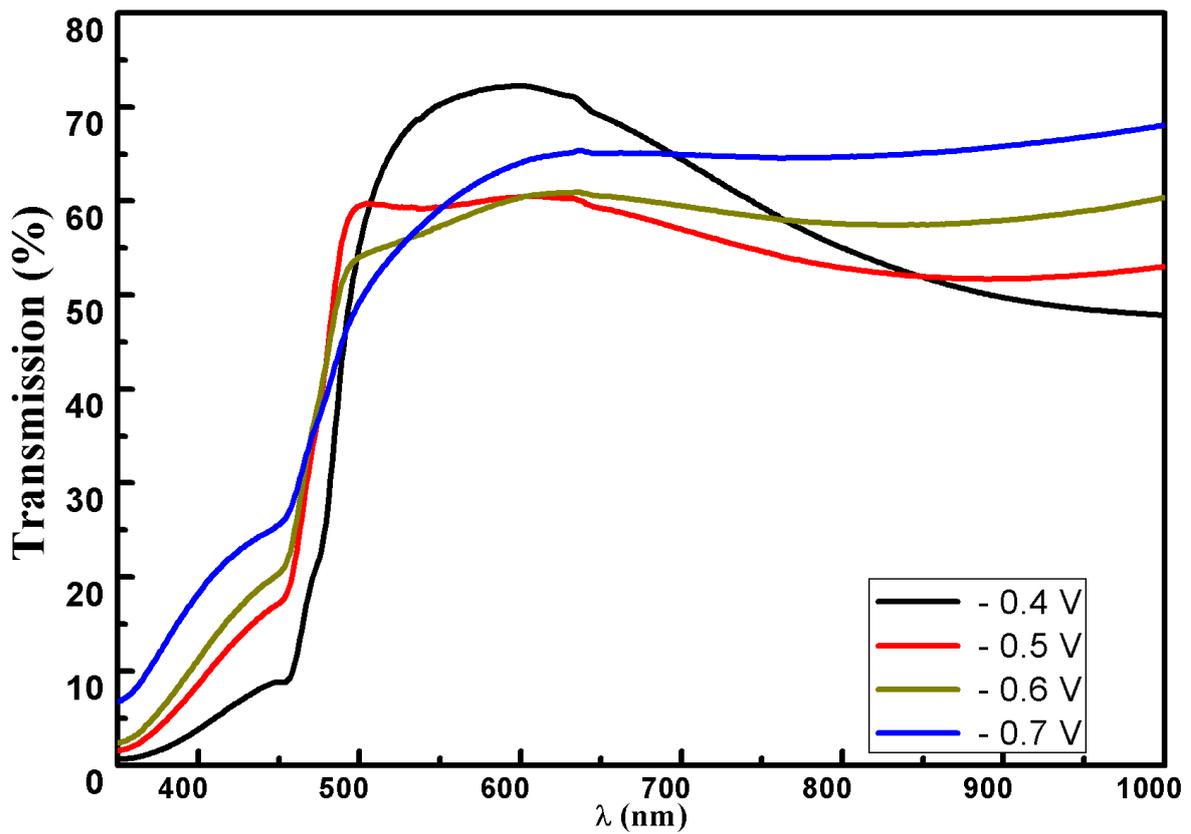


Figure III.17: Spectres de transmission du Cu_2O déposé à différents potentiels. La région de forte transparence dans la bande de visible est montrée séparément en zoom à l'intérieur du graphe.

Les spectres d'absorbance UV-VIS-IR des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents potentiels de dépôt sont schématisés dans la figure III.18. L'absorbance est faible et diminue de façon abrupte à partir de la bande UV et est négligée dans les gammes VIS-IR.

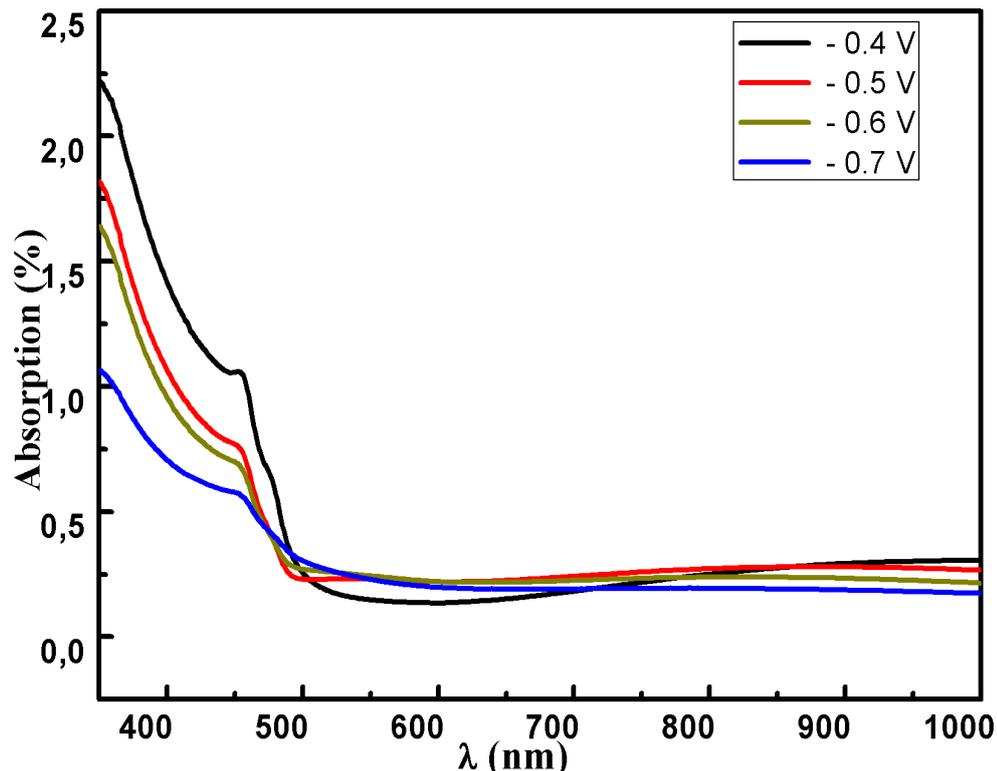


Figure III.18: Spectres d'absorption du Cu_2O déposé à différents potentiels allant de -0.4 V à -0.7 V .

Nous avons remarqué dans la figure III.8 une forte absorbance pour les films minces de Cu_2O dans la gamme où $\lambda < 500 \text{ nm}$ due à l'excitation et à la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Nous avons observé aussi des pics d'absorption au voisinage de 350 nm , ce paramètre peut être dû à la présence des défauts dans la structure des films minces Cu_2O [23].

L'énergie de gap des films de Cu_2O a été déterminée par extrapolation à partir du tracé de la quantité $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. L'énergie de gap (E_g) est calculée par la relation suivante pour le semiconducteur à transition directe [24]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.10})$$

Où α est le coefficient d'absorption, h constante de Planck, ν la fréquence de l'énergie incidence, E_g est le gap optique et A une constante. Nous constatons qu'au potentiel supérieur à -0.7 V , l'énergie de gap du Cu_2O diminue légèrement lorsque le potentiel augmente. L'énergie de gap diminue avec l'augmentation de potentiel jusqu'à la valeur minimale de $E_g = 2.2 \text{ eV}$ pour -0.7 V comme il est indiqué dans la figure III.19. Ces résultats montrent clairement que la taille des cristallites et la morphologie des dépôts de Cu_2O jouent un rôle très important dans le contrôle de la diffusion de la lumière.

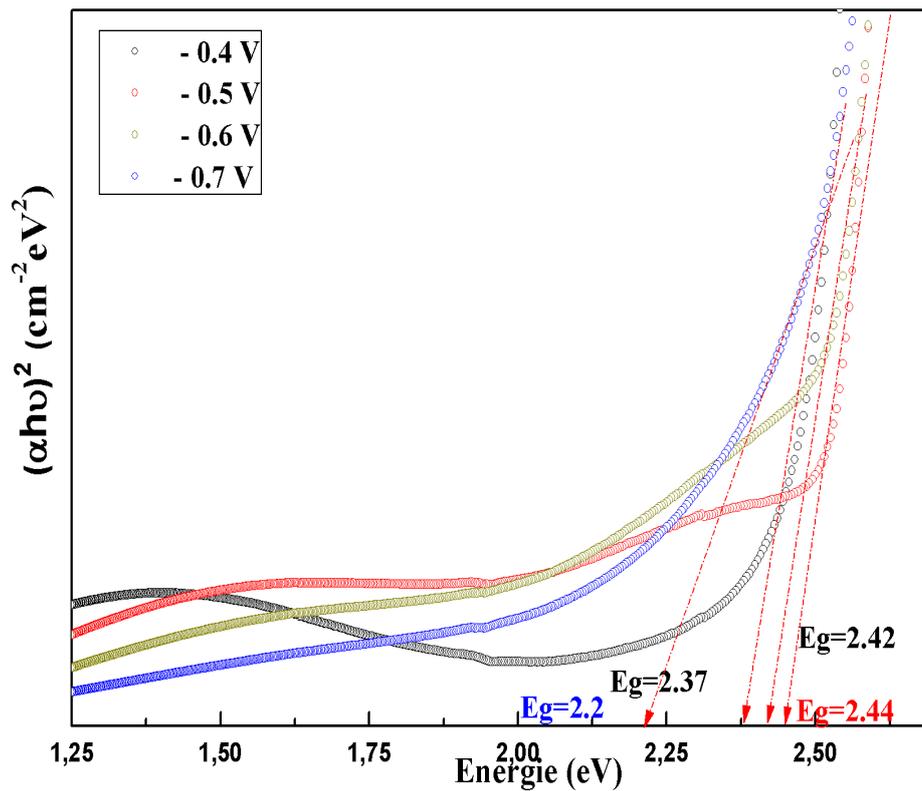


Figure III.19 : Variation de l'énergie de gap de Cu_2O avec le potentiel. Les valeurs de E_g sont indiquées en bas du graphe.

Gupta et Ravindra ont proposé une relation linéaire entre l'énergie du gap E_g et l'indice de réfraction n d'un matériau semiconducteur. L'indice de réfraction est obtenu par l'équation suivante [25-26] :

$$n = 4.08 - 0.62 E_g \quad (\text{III.11})$$

La variation de l'indice de réfraction n pour les potentiels variant dans la bande -0.7 V à -0.4 V est illustrée dans la figure III. 20. L'indice de réfraction pour le film de Cu_2O est d'environ 2,71 au potentiel de $-0,7 \text{ V}$, ces valeurs de n obtenues sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs [1].

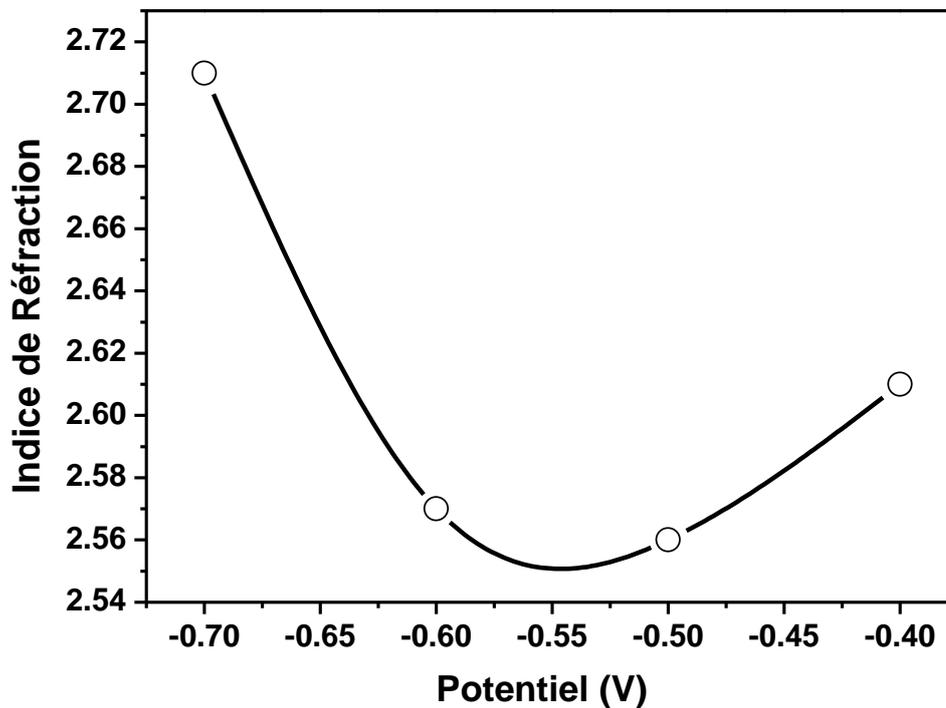


Figure III. 20 : Variation de l'indice de réfraction n du Cu_2O déposé sur ITO en fonction du potentiel.

Les films minces Cu_2O sont fabriqués par la technique d'électrodéposition, en utilisant un bain de sulfate de cuivre avec de l'acide citrique. Notre étude a révélé que le niveau de potentiel d'électrodéposition a fortement influencé l'électrochimie, les propriétés structurales et optiques. Selon la diffraction des rayons X, les films Cu_2O se forment selon la direction préférentielle (110). La taille moyenne des grains est d'environ de 12,12 nm à 35,47 nm et le coefficient de texture diminue avec l'augmentation du potentiel d'électrodéposition à l'intérieur de la gamme de -0,5 V à -0,7 V. Le potentiel d'électrodéposition a réduit la transmittance et la transparence élevée du film atteint une valeur de l'ordre 72,25% au potentiel de -0,4 V. L'énergie de gap optique est de 2.37 eV et 2.20 eV pour -0,4 V et -0.7 V respectivement, et l'indice de réfraction se situe dans l'intervalle de 2.57 à 2.84, comme il est indiqué dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : La variation de paramètre optique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriquée par la technique d'électrodéposition.

Potentiel (V)	E_g (eV)	n	T_{max} (%)	T (%) (500 nm)
- 0.7	2.20	2.84	68.04	70.25
- 0.6	2.42	2.58	60.91	59.36
- 0.5	2.44	2.57	60.48	57.31
- 0.4	2.37	2.62	72.25	59.14

III.4. l'effet de la température

Dans cette recherche, nous allons présenter et interpréter les résultats expérimentaux obtenus, des dépôts de l'oxyde de cuivre Cu_2O sur un substrat d'ITO dans une solution contenant 0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ à pH=11, entre la température de 40°C jusqu'à 60°C.

III.3.1. L'effet de la température sur la chronocoulométrie

La figure III.20 montre la chronocoulométrie effectuée dans une gamme de température variant entre 40° C et 60° C avec une vitesse de balayage égale à 20 mV/s, et un potentiel fixe à - 0.7 V/ESC.

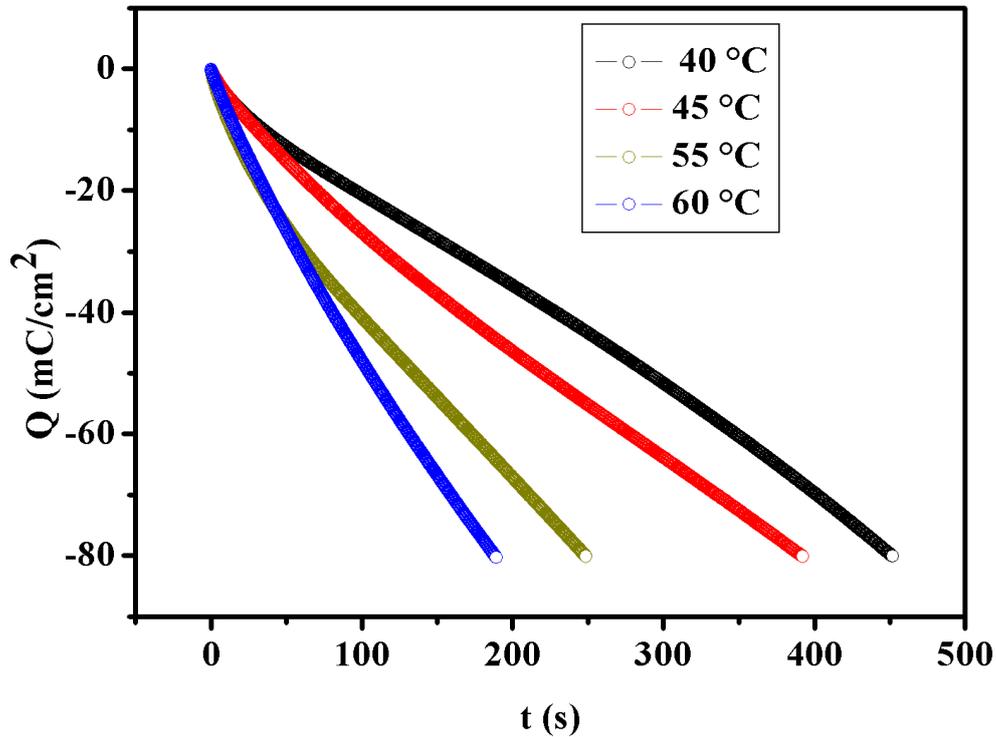


Figure III.21: Variation de chronocoulométrie de film mince de Cu_2O à différentes températures (40°C-60°C).

Comme le montre la figure III.21 nous remarquons que la charge (Q) augmente progressivement avec le temps de dépôt à différentes températures. Par conséquent l'augmentation de la température du bain de 40° à 60°C mène à la diminution du temps de dépôt de 449.54 s à 184.16s. Cette variation cause une dépendance du dépôt du film de Cu_2O du temps de déposition. Cet effet, par conséquent augmente l'épaisseur du film. Des résultats similaires ont été obtenus par F.Hu et al [6]. La technique de chronocoulométrie nous a permis d'étudier la variation de l'épaisseur (nm) de films mince de Cu_2O à différentes températures (40°C-60°C). La figure III.22 montre la variation de l'épaisseur de film mince de Cu_2O à température variable.

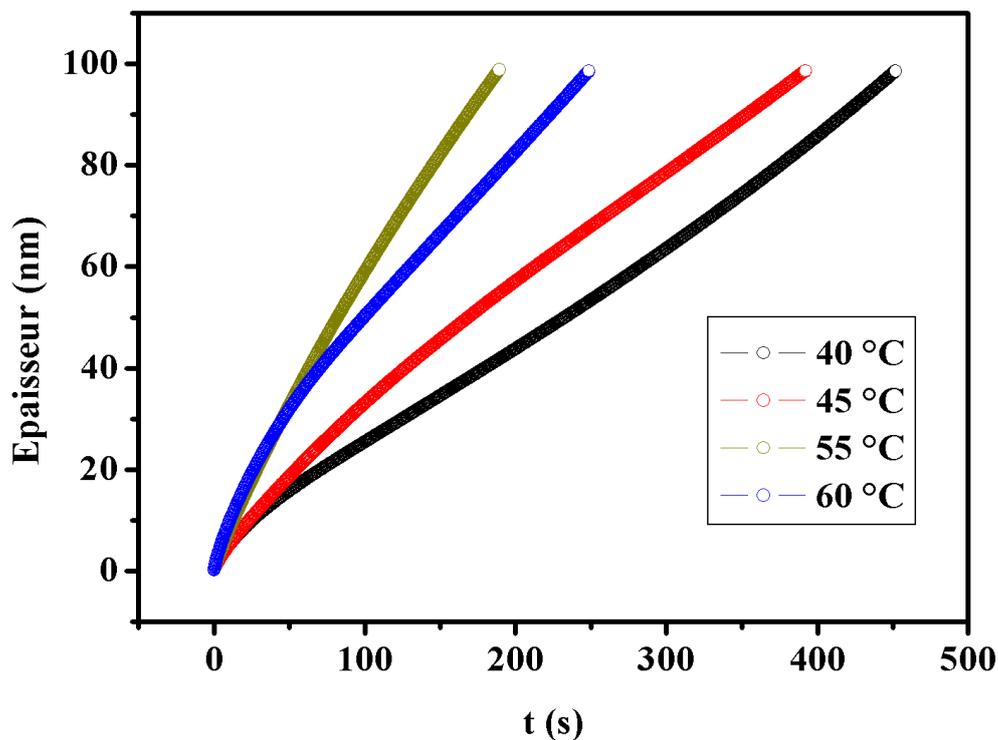


Figure III.22: Variation de l'épaisseur de film mince de Cu_2O à température variable de 40°C à 60°C .

La grande valeur d'épaisseur de film mince Cu_2O de 98.84 nm a été enregistrée pour la température optimale de 60°C , et l'épaisseur de 98.67 nm pour la température 40°C . Nous remarquons que l'épaisseur de nos films Cu_2O reste presque constante pour différentes températures. Par conséquent l'épaisseur du film suit une loi presque linéaire en fonction du temps de dépôt. D'après ces résultats, nous avons déduit que la température du bain de l'électrodéposition a un effet sur la nucléation des films de l'oxyde de cuivre Cu_2O sur le substrat ITO et le mécanisme de croissance, ce résultat a été auparavant obtenu par les travaux de Kunhee Han et al [9].

III.3.2. Effet de la température sur chronoampérométrie.

Sur la figure III.23 l'évolution de courant de dépôt de Cu_2O sur l'ITO à plusieurs températures du bain de l'électrodéposition est présentée. Nous remarquons que le maximum de cette évolution de courant est atteint à une température puis décroît pour des températures plus inférieures. Il est clair que l'intensité du courant cathodique augmente avec la

température du bain. En effet, pour des températures égales à 60°C et 40°C (cas limites) par exemple, l'intensité varie de -0.18 mA à -0.42 mA , respectivement comme le montre la figure III.23. Une élévation du courant dans un temps bref $< 40\text{ s}$ puis une saturation (-0.17 mA et -0.21 mA) est atteinte pour un temps jusqu'au 400 s plus particulièrement pour 40°C et 45°C respectivement. En effet la température a une suite sur le processus de dépôt. Cette constatation a été précédemment reportée dans la littérature [11].

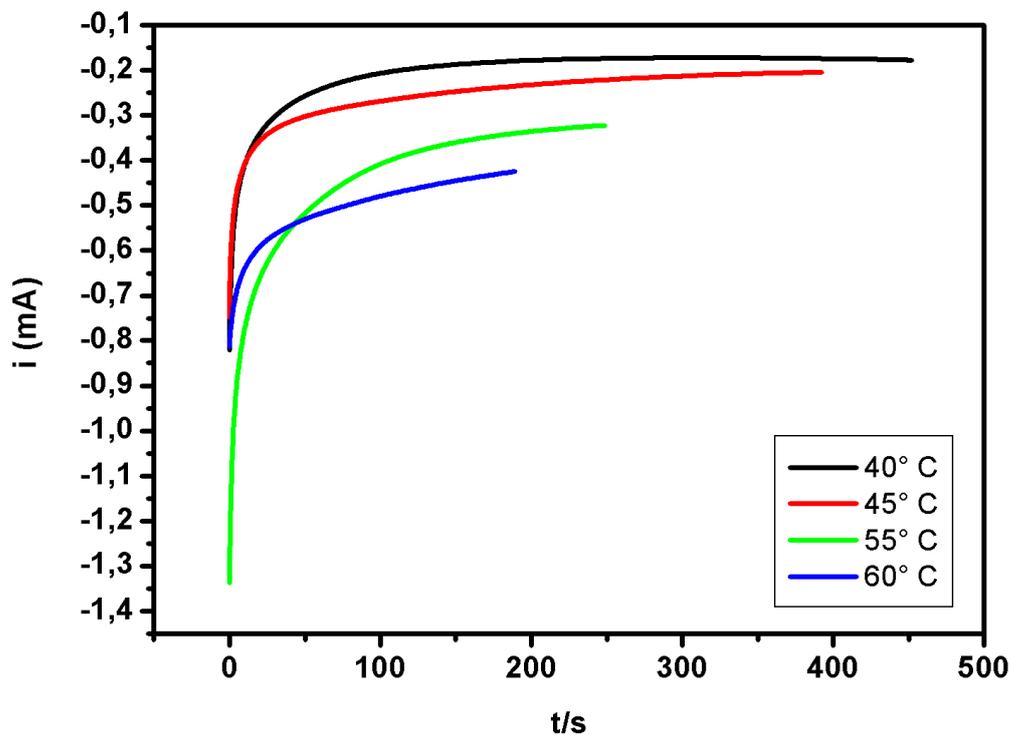


Figure III.23 : Variation de chronoampérogrammes lors de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à différentes températures.

III.4.3. Caractérisation structurale

En vue de mettre en évidence l'effet de température sur la structure cristalline de nos échantillons obtenus. Nous avons effectué une caractérisation structurale des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ élaborés à potentiel de -0.5 V . La figure III.24 illustre les différents spectres obtenus.

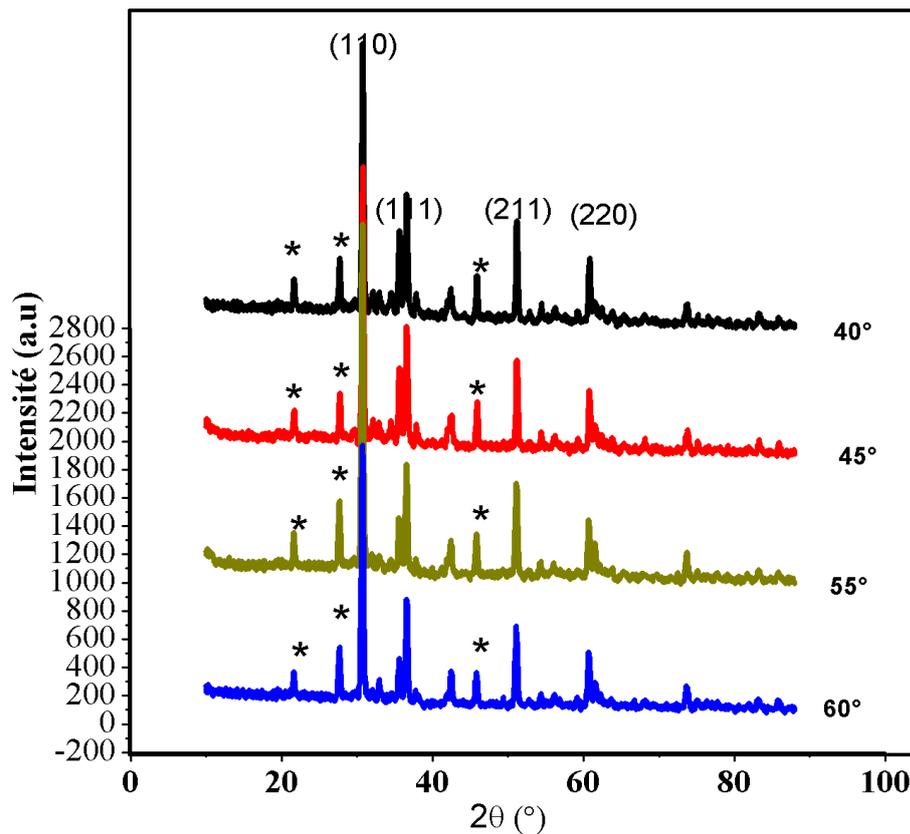


Figure III.24: Spectres de rayons X pour les dépôts du Cu_2O obtenus sur l'ITO à différentes températures du bain.

Les spectres de diffraction de rayons X correspondants aux échantillons élaborés à une température variable de 40°C à 60°C sont illustrés dans la figure III.24. Les films minces d'oxyde de cuivre Cu_2O présentent des pics aigus selon l'orientation (110), (111), (211) et (220) et donnent des valeurs d'angles de diffraction de phases de l'oxyde de cuivre Cu_2O proches à celles de la fiche standard JCPDS file N- 05-0667 respectivement à 30.55°, 36.88°, 51.24° et 60.80°. Nous remarquons aussi que l'intensité du pic préférentiel (110) augmente avec l'augmentation de la température du bain des films minces et que sa variation est bien remarquable dans la gamme de température de 40°C à 60°C. En effet, lorsque la température augmente, la diffusion des atomes de Cu_2O à la surface du substrat d'ITO augmente et la phase cubique du Cu_2O augmente ce qui conduit ainsi à une augmentation de la quantité de Cu_2O déposée. Nous pouvons dire donc qu'à partir des résultats obtenus, que la structure de nos échantillons dépend de la température du bain d'électrodéposition. Cet effet indique que la cristallinité des films d'oxyde de cuivre commence à une température de 40°C, et devient meilleure pour une température de 55°C. Un tel résultat a été observé par Yuan-Gee Lee et al.[2]. Nagendra et al. ont souligné une augmentation de l'intensité des pics des films de

l'oxyde de cuivre Cu_2O avec l'augmentation de température par la technique de magnétron sputtering [27]. La figure III.25 montre l'évolution de la taille des grains de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO en fonction de la température, suivant les orientations (110) et (211). Nous avons calculé la taille des grains uniquement pour les orientations (110) et (211) vu que son intensité est importante. La taille des grains est représentée en histogrammes pour les températures variables.

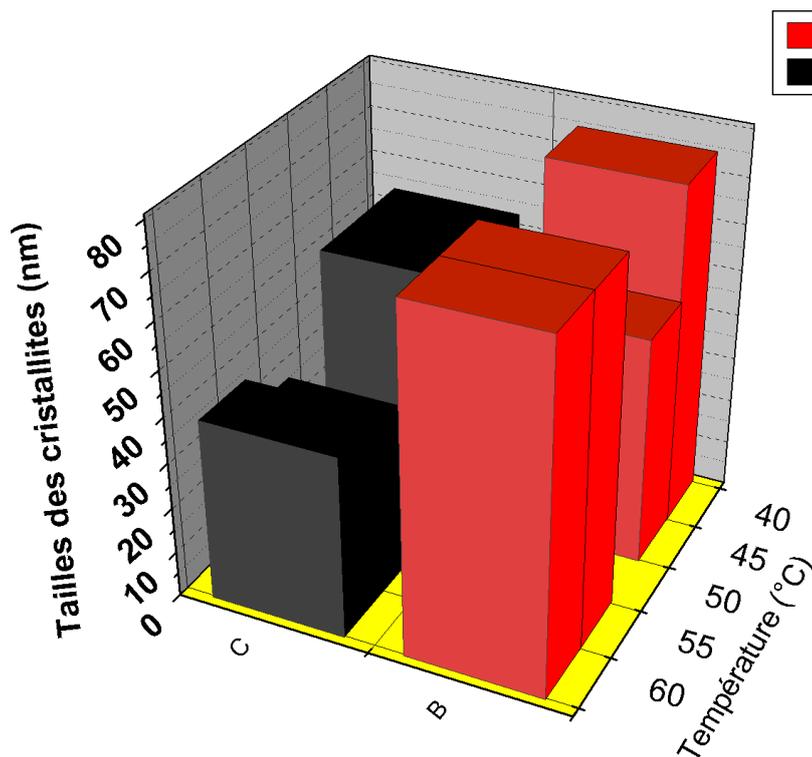


Figure III.25 : Variation de la taille des cristallites de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différentes températures selon les orientations (110) et (211).

D'après les calculs, nous avons trouvé que la taille des cristallites des films Cu_2O électrodéposés sur le substrat d'ITO varie entre 32 nm et 70 nm selon les orientations privilégiées (110) et (211). Nous remarquons que les tailles des cristallites de nos échantillons $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes températures varient suivant l'orientation (110). Elles augmentent approximativement avec l'augmentation de la température du bain. Nos résultats sont confirmés par d'autres auteurs, nous pouvons citer à titre d'exemple Xishun Jiang et al. qui trouvent une augmentation de la taille des cristallites en fonction de la température [19]. Par

contre suivant la direction (211) les tailles des cristallites diminuent de 53.33 nm à 39.86 nm avec l'augmentation de la température. D'autres auteurs comme M. A. Khan et al. maintiennent également le fait que la diminution de la taille de cristallites avec l'augmentation de la température [28]. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.5 – III.6.

La figure III.26 indique l'évolution de la paramètres de maille en fonction de la température du bain de la gamme de 40°C à 60°C correspond aux plans (110) et (211).

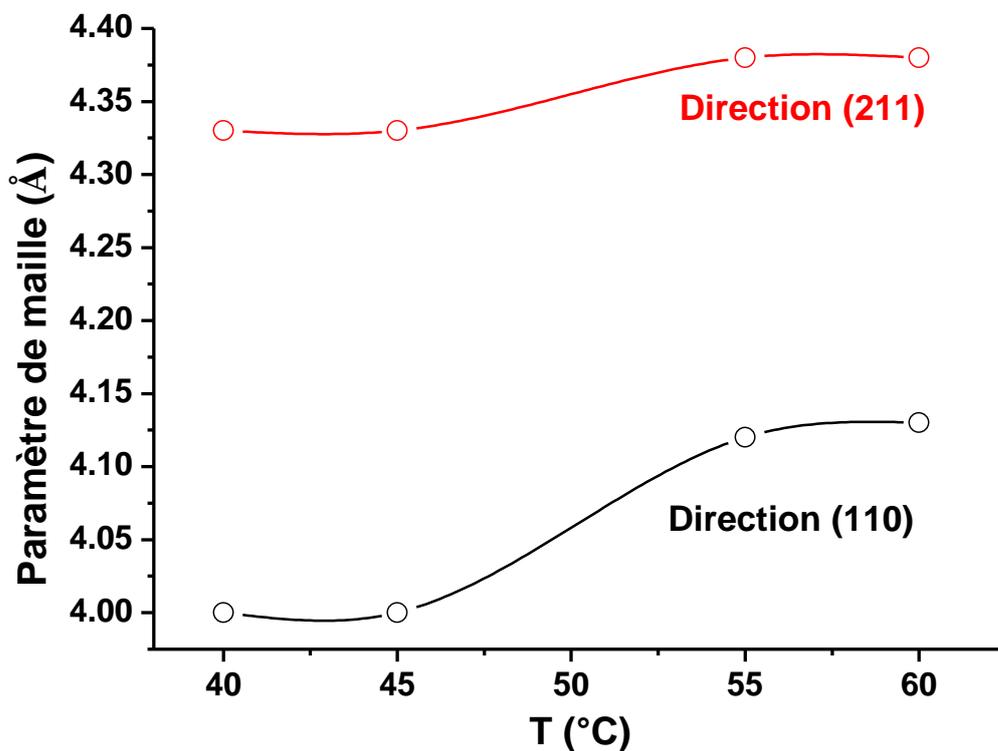


Figure III.26 : Variation de paramètre de maille de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur ITO à différentes températures selon les directions (110) et (211).

Les valeurs de paramètres de maille déduites à partir de spectres de RX comme le montre les tableaux varient de 4.00 Å à 4.13 Å selon le plan (110), et de 4.33 Å à 4.38 Å selon le plan (211). Il apparaît clairement que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température et s'approche de la valeur théorique ($a = 4.27\text{Å}$) suivant le plan (211). Ce détail conclut la diminution de la contrainte pendant le dépôt. Des résultats similaires ont été obtenus par Mohra et al [29]. L'évolution de la variation de densité d'état en fonction de la température du bain selon les plans (110) et (211) est regroupée dans les tableaux III.5 et III.6.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

La grande valeur de δ (0.97×10^{-3} Lines.nm⁻²) est obtenue pour la température (55°C) et au plan (211), par contre le minimum est de l'ordre 0.4×10^{-3} lines.nm⁻² pour la température de 45°C et le plan (110), comme le montre le tableau III.5. Nos résultats obtenus sont confirmés par ceux de la littérature [1]. À partir des rayons X, le coefficient de texture TC est déterminé, la figure III.27 présente la variation de texture quand la température varie de 40 °C à 60°C.

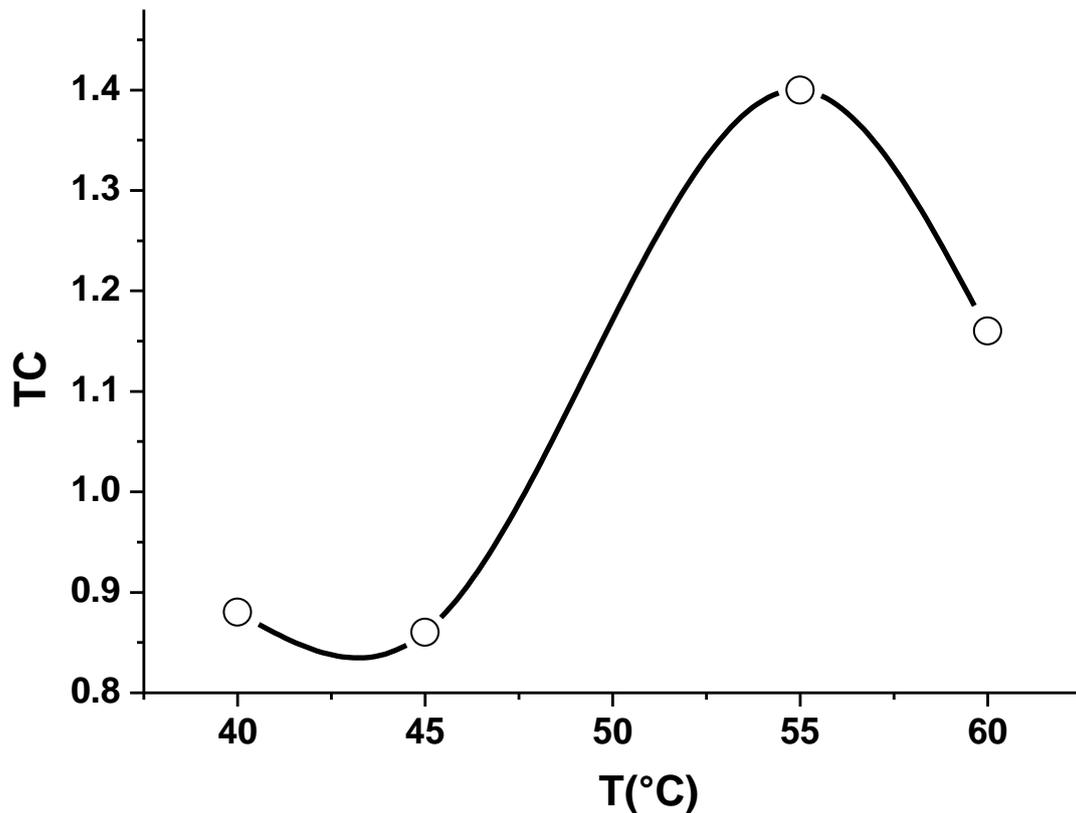


Figure III.27 : Variation de coefficient de texture quand la température du bain s'étale de 40° C à 60° C.

Le coefficient de texture des films minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ atteint le maximum à température de 55 °C. Ces résultats sont attribués à la meilleure cristallinité des films selon le plan (110). Le changement de valeur de texture se déduit de la cristallinité de l'oxyde de cuivre Cu_2O qui se fait suivant multiples directions cristallographiques. Nous trouvons une similarité en comparant nos résultats avec ceux trouvés par d'autres auteurs comme H.J. Li et al qui ont déposé des films Cu_2O dopé N sur le quartz par sputtering à différentes températures. Ils

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

obtiennent l'augmentation de coefficient de texture dépendant de la diminution de la température selon la direction (111) [30].

Tableau III.5 : Les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes températures selon le plan (110)

T (°C)	2θ (°)	$\Delta\theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	$\delta \cdot 10^{-3}$ (lines.nm ⁻²)	TC
40	31.09	1.55	0.136	2.87	0.17	4.00	0.27	64	13.83	75	0.17	0.88
45	31.10	1.55	0.148	2.87	0.17	4.00	0.27	64	13.83	50	0.4	0.86
55	30.55	1	0.136	2.92	1.16	4.12	0.14	69.93	7.89	75	0.17	1.4
60	30.47	0.92	0.135	2.93	0.09	4.13	0.14	70.44	7.83	75	0.17	1.16

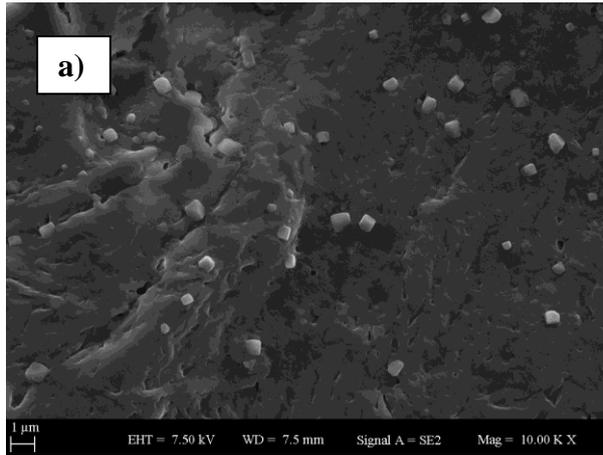
Tableau III.6 : Les paramètres structuraux de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes températures selon le plan (211)

T (°C)	2θ (°)	$\Delta\theta$ (°)	β (°)	D (Å)	Δd	a (Å)	Δa (Å)	V(Å) ³	Δv	G (nm)	$\delta \cdot 10^{-3}$ (lines.nm ⁻²)	TC
40	51.50	0.95	0.300	1.77	0.03	4.33	0.06	81.18	3.35	53.33	0.35	3
45	51.50	0.95	0.300	1.77	0.03	4.33	0.06	81.18	3.35	53.33	0.35	3.02
55	50.95	1.5	0.005	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	32	0.97	2.49
60	50.88	0.92	0.004	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	39.86	0.62	2.75

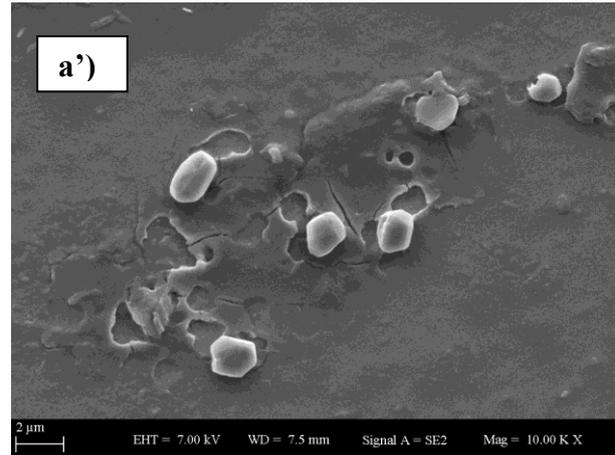
III.4.4 Caractérisation morphologique par MEB

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées dans la texture par la variation de la température de dépôt. Pour observer cette modification de morphologie, la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée. La figure III.28 montre une série d'images (MEB) à différents agrandissements obtenus lors de l'électrodéposition du film Cu_2O sur l'ITO à différentes températures.

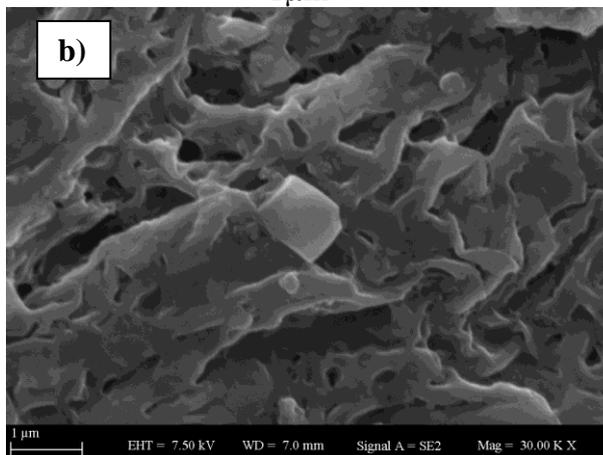
CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O



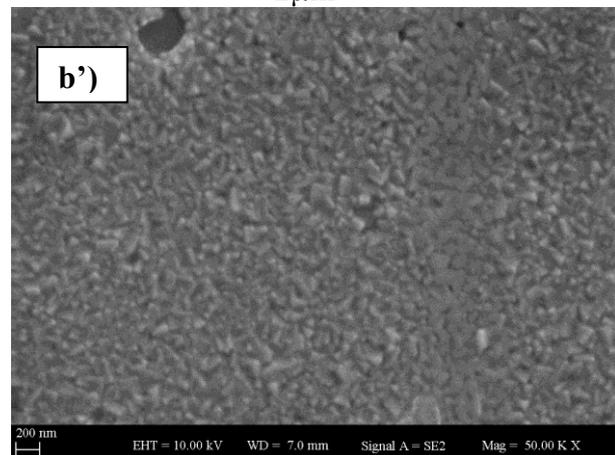
1 μm



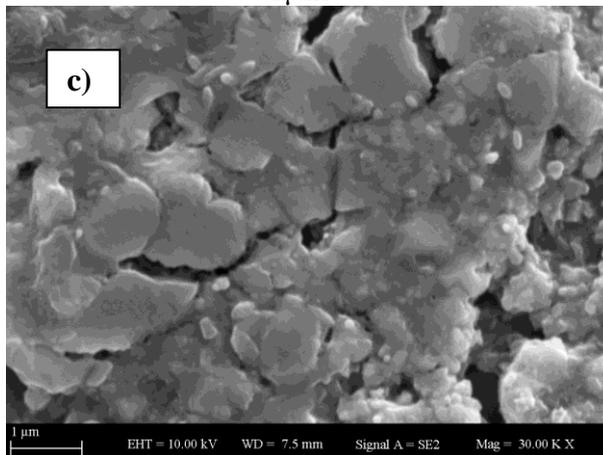
2 μm



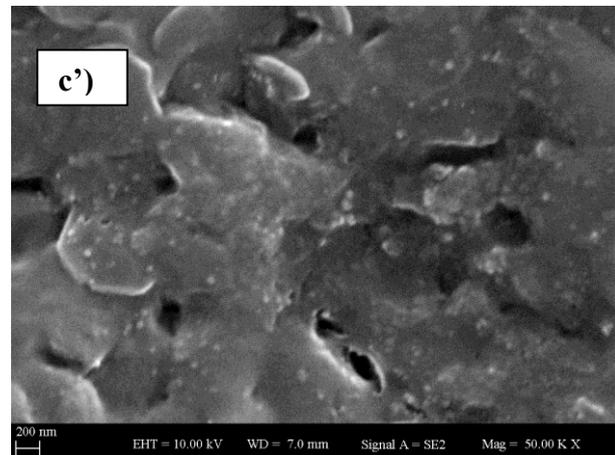
1 μm



200 nm



1 μm



200 nm

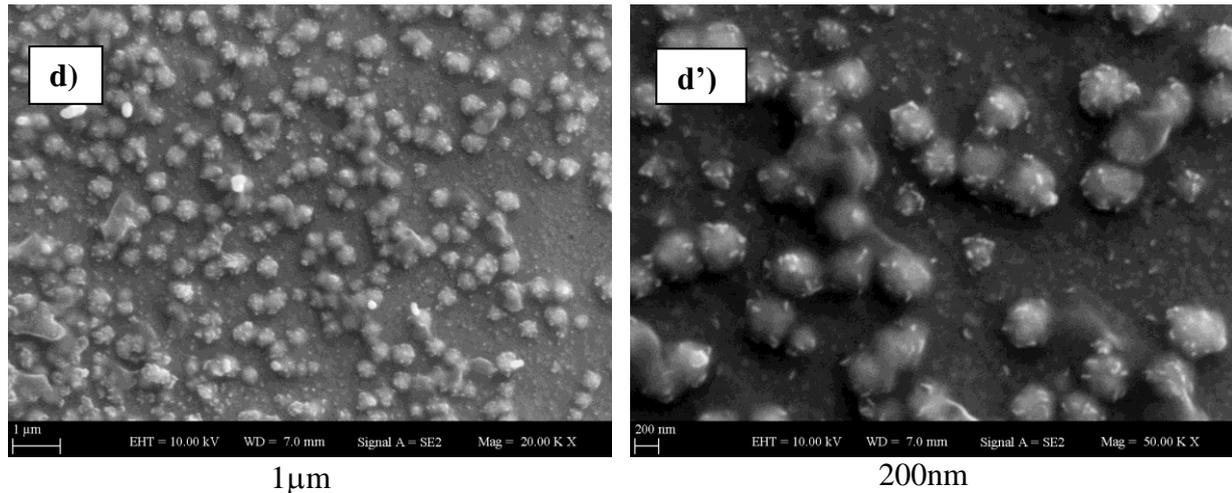


Figure III.28: Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenues à différentes températures et à différents agrandissements: 40° C : a) 1µm et a') 2µm; 45° C : b) 1µm et b') 2µm, 55° C: c) 1µm et c') 2µm; 60° C: d) 1µm et d') 2µm.

Nous remarquons sur ces images qu'il y a des modifications morphologiques notables lorsque la température de dépôt passe de 40 °C à 60 °C. Nous avons remarqué la formation d'une structure cristallisée, puis la structure devient granulaire à 55°C et 60°C. Ces séries d'images de MEB témoignent bien d'un changement de la morphologie et une augmentation de quantité de dépôt avec l'élévation de la température, une morphologie similaire a été mentionnée par Xishun Jiang et Yuan-Gee [2,19].

III.4.5. Caractérisation optique

La figure III.29 montre les courbes de transmittance des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans la gamme d'onde 300 nm à 1000 nm produits à partir de solution qui contient 0.05 M de sulfate de cuivre et 0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ à pH=11 entre la température 40°C et 60° C. Une région de forte transparence située dans le visible entre 500 nm et 550 nm a été examinée pour toutes les températures. La valeur maximale de la transmission est de l'ordre de (73.89%), pour température $T = 55^\circ\text{C}$ comme il est indiqué dans le tableau III.7. Une décroissance de la transmittance a été remarquée quelle que soit la température de préparation pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Cette diminution de la transmittance ayant lieu dans le visible et l'infrarouge peut être due aux défauts de structure des films.

Tableau III.7 : Variation de paramètre optique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriquée par la technique d'électrodéposition

Température (°C)	E_g (eV)	n	T_{max} (%)	T (%) (550 nm)
40°C	2.55	2.49	65.91	61.32
45°C	2.50	2.53	62.14	61.32
55°C	2.51	2.52	73.89	72.63
60°C	2.44	2.56	73.03	69.06

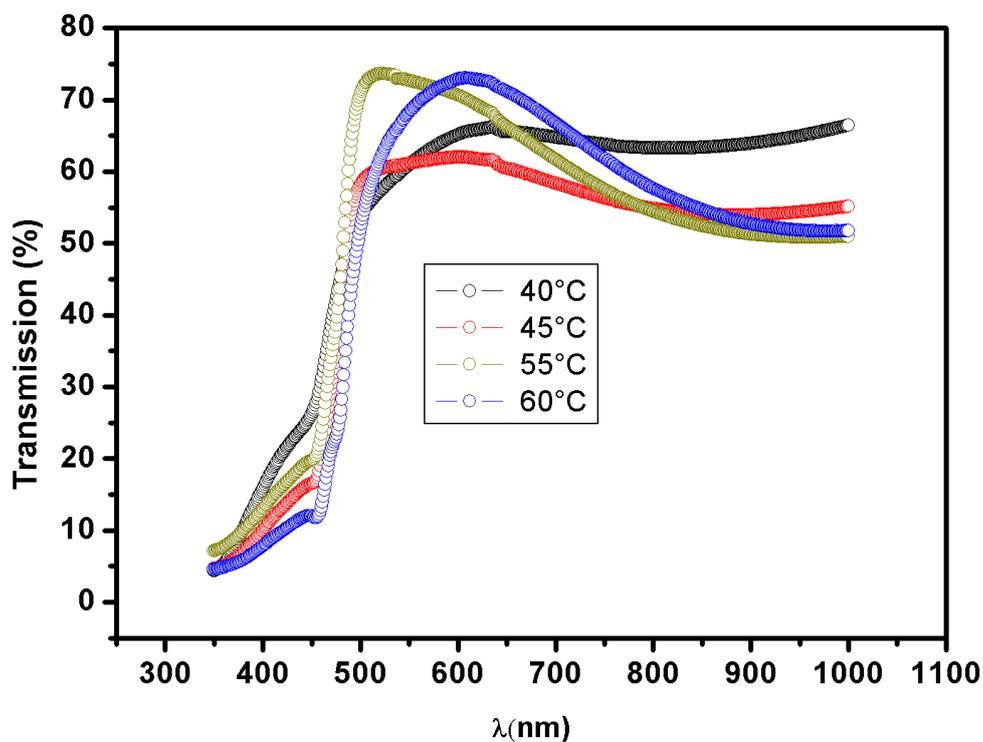


Figure III.29: Spectre de transmission du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ déposé à différentes températures par l'électrodéposition

Nous voyons que tous les films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ électrodéposés à température variable ont une bonne transparence dans le visible entre 65,91% et 73,89%. Cette propriété pourrait leur donner le rôle d'une fenêtre dans les cellules solaires. Notre résultat a été confirmé par littérature, comme S. Laidoudi et al. qui ont déposé des films Cu_2O sur FTO par la technique de l'électrodéposition à différents potentiels. Ils ont obtenu une valeur maximale de transmittance de l'ordre 75% [7]. Nagendra Vara Prasad M et al. ont étudié l'influence de la température entre 100°C et 200°C sur la transmittance des films minces de l'oxyde de cuivre

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

Cu_2O dopé avec Ag par la méthode DC magnétron sputtering et ils ont montré que la transmittance décroît avec l'augmentation de la température [27].

Les spectres d'absorbance UV-VIS-IR des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ qui ont été synthétisés à différentes températures de dépôt sont dessinés dans la figure III.30. L'absorbance présente une diminution abrupte à partir de la gamme UV jusqu'à la bande visible pour toutes les températures de bain. Ces résultats concordent bien avec les travaux de Laidoudi et al. [7].

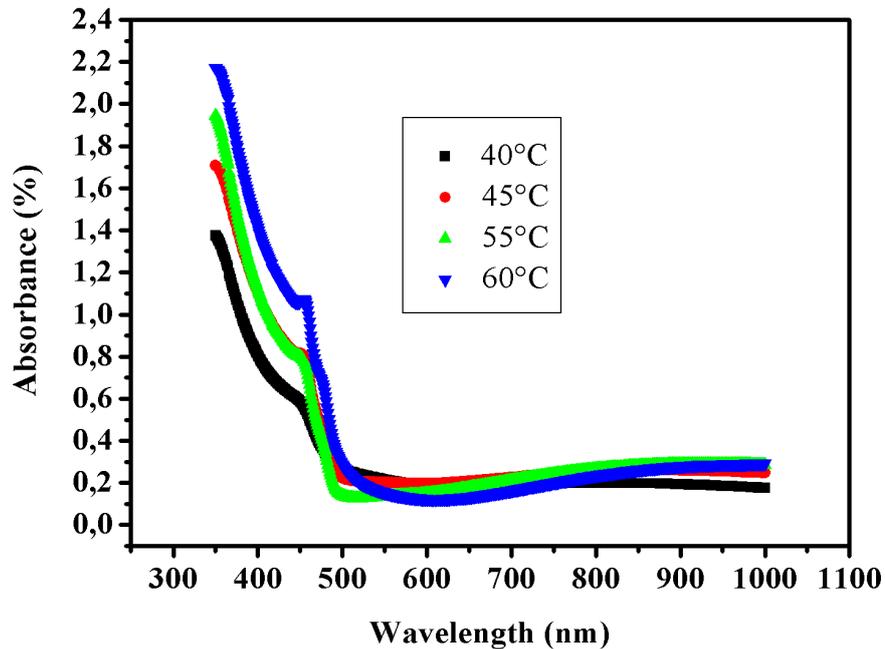


Figure III.30: Spectres d'absorption du Cu_2O déposé à des températures variables

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur le gap d'énergie de ces échantillons type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$, nous présentons la variation du carré de coefficient d'absorption en fonction d'énergie du photon incident pour différentes températures dans la figure III.31.

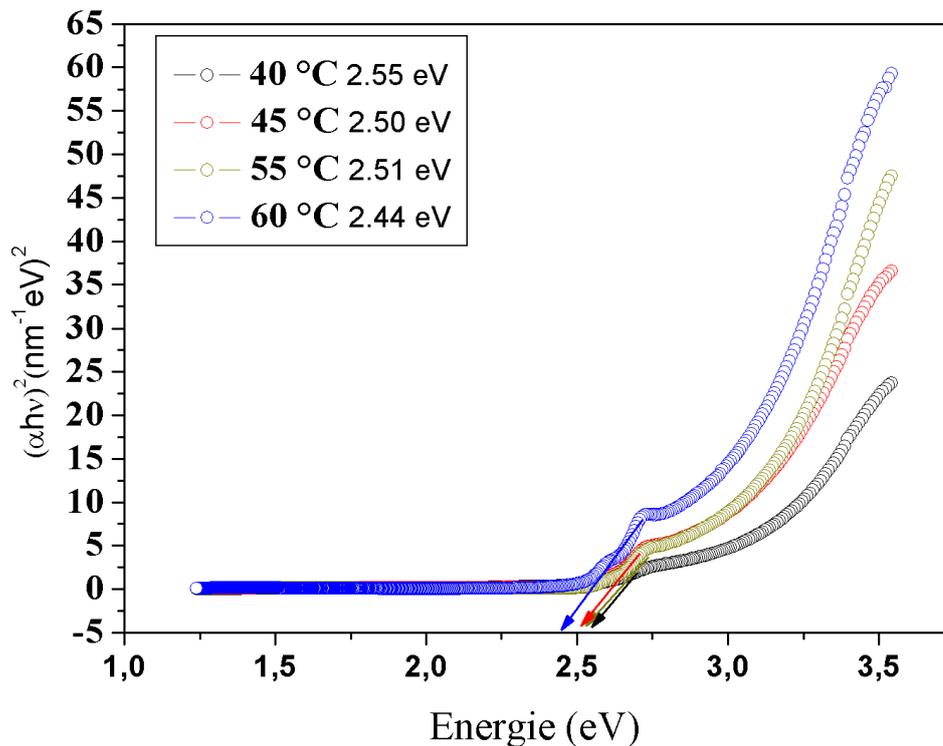


Figure III.31 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident, le gap optique du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ en fonction du température est affiché dans le graphe.

Les valeurs du gap d'énergie E_g des films minces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ calculés sont regroupées dans le tableau III.7. Il est observé qu'aux températures supérieures à 40 °C, l'énergie de gap du Cu_2O diminue légèrement lorsque la température augmente. Par conséquent l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de température jusqu'à la valeur minimale de 2.44 à eV pour 60 °C. Nos résultats sont confirmés par H.J. Li et al [30] et Y. Wang et al [31]. Ces valeurs obtenues montrent clairement que la taille des cristallites de dépôts de Cu_2O joue un rôle très important sur le contrôle de la diffusion de la lumière. La variation de l'indice de réfraction n pour différentes températures est illustrée dans la figure III. 32.

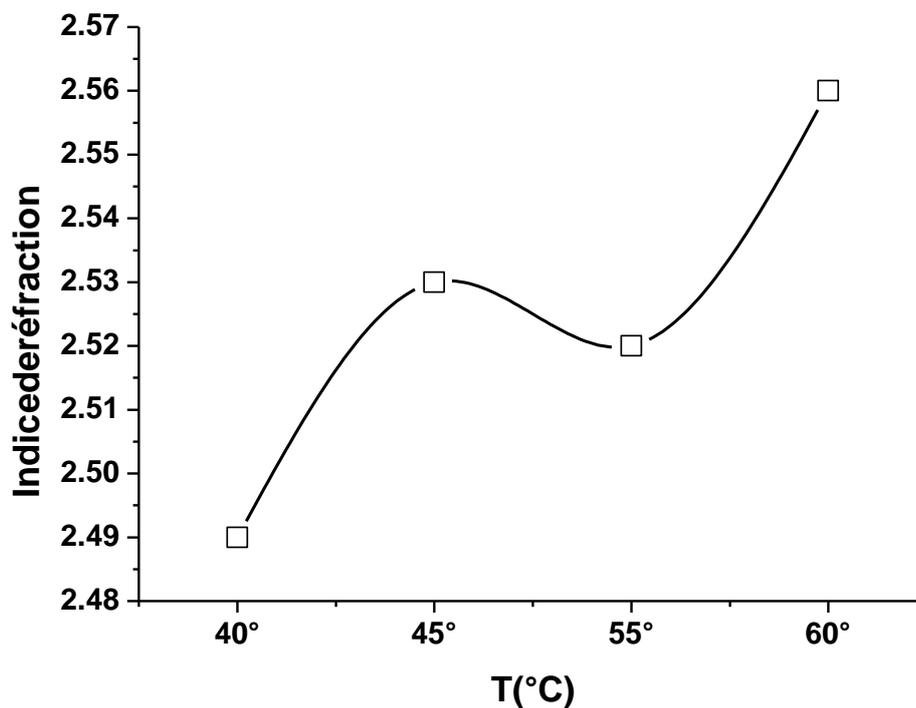


Figure III.32 : Variation de l'indice de réfraction n en fonction de température de film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ fabriqué par l'électrodéposition.

L'indice de réfraction pour Cu_2O est d'environ 2.56 à température de 60° C, il est clairement que l'indice de réfraction de film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ diminue avec l'augmentation de la température comme le montre la figure III.32. Les valeurs mesurées d'indice de réfraction obtenues sont bien en accord avec celles trouvées dans la littérature [29,32].

Discussions & Conclusion

Dans cette étude très détaillée, nous avons préparé des films minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents paramètres d'électrodéposition tels que le potentiel (V) et la température du bain. Diverses caractérisations électrochimiques, structurales, morphologiques, optiques ont été effectuées en changeant séparément la grandeur électrique et thermique.

Les grandeurs électrochimiques par la technique CC et voltacyclique sont déterminées et des valeurs de charge par unité de surface, d'épaisseur de film, de courant $i(t)$, ... sont mentionnées dans les sections appropriées en variant séparément le potentiel de fabrication et la température du bain électrochimique. Les nanostructures d'oxyde de cuivre Cu_2O synthétisées ont indiqué une structure cristalline cubique, avec une taille de grain de l'ordre de 75 nm et de gap optique d'environ 2.20 eV à température de 60°C et un potentiel appliqué de -0.7 V. Cette analyse des films minces de Cu_2O a été entamée en variant à la fois un des deux paramètres le potentiel d'électrodéposition (E) ou la température du bain électrochimique (T). L'étude de la structure cristalline de nos échantillons de Cu_2O déposés sur ITO confirme que la phase Cu_2O est bien formée à température optimale de 60°C. Nous constatons que le pic (110) est la direction préférentielle de la croissance des films. L'analyse des rayons X révèle encore que la présence de structure polycristalline de ces films minces quel que soit le potentiel d'électrodéposition appliqué. L'intensité du pic (110) diminue avec l'augmentation de potentiel cathodique, il est probable que les phases CuO et ITO se sont formées avec une concentration insignifiante. La phase ITO apparaît seulement quand la température du bain électrochimique varie de 40°C à 60°C. Nous remarquons que la maille Cu_2O est comprimée ($a=4.08 \text{ \AA}$ par rapport à la valeur de JCPDS de 4.27 \AA) sous l'effet du potentiel et de la température. La taille des grains varie de 22.03 nm à 35.47 nm suivant la direction (110). Cet aspect confirme la morphologie nanogranulaire observée plus tard par la microscopie MEB. Le spectre de diffraction de rayon X montre qu'un faible décalage de $2\theta = 2^\circ$ est enregistré pour les deux paramètres de synthèse, (E) et (T), à cause de la compression de réseau. La cristallinité des films est estimée à partir de coefficient de texture évalué à 0.94 pour l'effet de potentiel et 1.16 pour la température du bain. Le nombre de défauts linéaires ou dislocation linéaire que comportent nos échantillons est estimé à partir de la taille des grains et est comprise entre $0.79 \cdot 10^{-3}$ et $2.06 \cdot 10^{-3}$ lines/nm² quand E varie et 0.17 et $0.4 \cdot 10^{-3}$ lines/nm² quand T varie. La technique d'électrodéposition par chronocoulométrie (CC) est une technique qui aboutit à de bons résultats comparée à d'autres techniques surtout pour le contrôle de l'épaisseur des films. La technique CC a permis de déduire la méthode d'analyse

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

électrochimique chronoampérométrie CA, pour étudier le mécanisme d'électrodéposition des films Cu_2O déposés sur le substrat ITO. De plus, une assez grande transmittance de 72.25% dans le visible des films électrodéposés est détectée alors qu'elle est de l'ordre de 80 % par la technique de sputtering. La meilleure valeur gap optique a été obtenue pour l'effet de potentiel et de la température. Le dépouillement rigoureux des courbes d'absorption fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) montre une valeur de 2.20 eV à -0.7 V et 2.44 eV à 60 °C. L'indice de réfraction n augmente simultanément avec l'augmentation de potentiel cathodique et la température, la meilleure valeur trouvée est comprise entre 2.49 et 2.57 pour les deux paramètres E et T. La morphologie de surface observée par microscope électronique présente une texture homogène sans trop de vide et surtout un aspect nano structural est détecté.

Plusieurs articles cités dans la littérature ci-dessous ont appuyé nos résultats. Dans une recherche ultérieure, certains paramètres autres que E et T pourraient améliorer les propriétés électrochimiques, physiques et morphologiques de tels dispositifs type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$.

Nous suggérons à titre d'exemple un changement de bain électrochimique, une variation de Ph, la pureté des précurseurs, un dopage de Cu_2O par un élément métallique adéquat, changement de matériau d'électrodes, élargir l'intervalle de E et ou de T du bain, etc....

Références

- [1] O.Messaoudi, H.Makhlouf, A.Souissi, et al. Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 142.
- [2] Yuan-Gee Le, Jee-Ray Wang, Miao-Ju Chuang, Der-Wei Chen, Kung-Hsu Hou, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 507 – 516.
- [3] Darko Grujicic, Batric Pesic, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4426–4443
- [4] Kunhee Han. Electrodeposited cuprous oxide solar cells. Thesis doctor, university of Texas at Arlington 2009.
- [5] Seung Ki Baek, Ki Ryong Lee, Hyung Koun Cho. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013 (2013), Article ID 421371, 7 pages
- [6] Chatterjee.A.P, Mukhopadhyay.AK, Chakraborty.AK, Sasmal.RN and Lahiri.SK Electrodeposition and characterization of cuprous oxide films. *Mat. Lett.*, 11(1991) 10-11-
- [7] Laidoudi.S, Bioud.A.Y, Azizi.A, Schmerber.G, Bartringer.J,Barre .S and Dinia.A. Growth and characterization of electrodeposited Cu_2O thin films. *Semicond. Sci. Technol.* 28(2013) 115005 (7pp).
- [8] F. Hu , K.C. Chan , T.M. Yue , C. Surya. Electrochemical synthesis of transparent nanocrystalline Cu_2O films using a reverse potential waveform. *Thin Solid Films* 550 (2014) 17–21.
- [9] Kunhee Han, Feng Kang, Xiaofei Han, Meng Tao, Enhanced crystal grain size by bromine doping in electrodeposited Cu_2O . *Thin Solid Films* 520 (2012) 5239–5244.
- [10] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul. Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(1 0 0) electrodes. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 385–390.
- [11] Jinbo Xue, Qianqian Shen, Wei Liang, Xuguang Liu, Liping Bian, Bingshe Xu. Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu_2O thin films by electrodeposition method. *Surface & Coatings Technology* 216 (2013) 166–171.
- [12] Lee Y H, Leu I C, Liao C L, et al. The structural evolution and electrochemical properties of the textured Cu_2O thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436: 241
- [13] No Y S, Do Hyon Oh D H, Su Yeon Kim S Y, et al. Structural, optical, and electrical properties of Cu_2O nanocubes grown on indium-tin-oxide-coated glass substrates by using seed-layer-free electrochemical deposition method. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 7581.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

- [14] Benhaliliba M, Benouis C E, Tiburcio-Silver A. Low copper doped CdO nanowires grown by sol-gel route. *Journal of New Technology and Materials JNTM*, 2011, 1: 24.
- [15] Tounsi N, Barhoumi A, Chaffar Akkari F, et al. Structural and optical characterization of copper oxide composite thin films elaborated by GLAD technique. *Vacuum*, 2015, 121: 9.
- [16] Laidoudi Samiha, Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu_2O). these de doctorat 2015. Université Ferhat Abbas SETIF-1.
- [17] M. Benhaliliba, C.E. Benouis, K. Boubaker, M. Amlouk and A. Amlouk, "A New Guide to Thermally Optimized doped Oxides Monolayer Spray-Grown Solar Cells: The Amlouk-Boubaker Optothermal Expansivity ψ_{AB} " edited by Leonid A Kosyachenko, Published: In Tech, pp. . 27–41, 2011 . www.intechweb.org.
- [18] Su Kim M, Kim D Y, Cho M Y, et al. Effects of buffer layer thickness on properties of ZnO thin films grown on porous silicon by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Vacuum* 2012, 86:1373.
- [19] Xishun Jiang, Miao Zhang, Shiwei Shi, Gang He, Xueping Song and Zhaoqi Sun. Jiang et al. *Nanoscale Research Letters* 2014, 9:219.
- [20] Sim poten Omar H. Abd-Elkader , N. M. Deraz. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013)8614 – 8622.
- [21] Zhang D K, Liua Y C, Liu Y L, et al. The electrical properties and the interfaces of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ p-i-n heterojunction. *Physica B*, 2004, 351: 178
- [22] Han K Electrodeposited Cuprous Oxide Solar Cells, The University of Texas At Arlington, December 2009.
- [23] M. Benhaliliba, A. Ayeshamariam, Nanostructured thin films and devices based on metallic oxides grown by facile routes, , *NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY* Book, edited by Professor Waqar Ahmed University of Central Lancashire, United Kingdom, ISBN 978-1-910086-16-2, Published in September 2016 by: One Central Press Ltd One Central Park U. K. www.onecentralpress.com.
- [24] Tombak A, Benhaliliba M, Ocak Y S, et al. The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications. *Results in Physics*, 2015, 5: 314
- [25] Ravindra.N.M, Srivastava.V.K. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Phys.* 19, 603, (1979).
- [26] Brandt I S, Martins C A, Zoldan V C, et al. Structural and optical properties of Cu_2O crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films*, 2014, 562: 144.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES À BASE DE Cu_2O

- [27] Nagendra Vara Prasad M, Munikrishna Reddy Y and Jeevan Kumar R. Effect of Deposition Temperature on the Physical Properties of Ag-Cu₂O Thin Films by D C Magnetron Sputtering, 2248-9622, Vol. 7, Issue 10, (Part -5) October 2017, pp.11-14.
- [28] M. A. Khan, Mahboob Ullah, Tariq Iqbal, Hasan Mahmood , Ayaz A. Khan, Muhammad Shafique, A. Majid, Azhar Ahmed, Nawazish A. Khan, 2015, Vol. 3, No. 1, 16-22.
- [29] D. Mohra, M. Benhaliliba, M. Serin, M. R. Khelladi, H. Lahmar, A. Azizi. Journal of Semiconductors, Vol. 37, No. 10, October 2016.
- [30] H.J. Li, C.Y. Pu, C.Y. Ma, Sh. Li, W.J. Dong, S.Y. Bao, Q.Y. Zhang, Growth behavior and optical properties of N-doped Cu₂O films. Thin Solid Films 520 (2011) 212–216.
- [31] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mucklich, and J. F. Pierson. Journal of Applied Physics 115, 073505 (2014).
- [32] I Djabri, T Rezkallah, and F Chemam. Chin. Phys. B Vol. 26, No. 2 (2017) 027102.

CHAPITRE IV
FABRICATION DES
HETEROSTRUCTURES
TYPE
 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$. Nous nous intéressons à l'amélioration des propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$. Dans une première partie, nous décrivons l'influence de potentiel sur les propriétés des hétérostructures type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$, puis, dans une seconde partie nous étudions l'effet de la température sur les propriétés des hétérostructures type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$. Enfin, notre étude concerne aux mesures électriques et paramètres photovoltaïques de la cellule ainsi fabriquée dans l'obscurité et sous éclairage.

IV.2. Effet de potentiel d'électrodéposition sur l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.2.1 Effet du potentiel d'électrodéposition sur la chronocoulométrie

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des films minces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ est décrite dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1 : Les compositions du bain et conditions expérimentales

Paramètres fixes : $T=60^\circ\text{C}$, $V=- 0.5\text{V}$			
Echantillon	Substrat	Surface (cm^2)	Epaisseur (nm)
	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$	1	500
Effet de potentiel à $T=60^\circ\text{C}$ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$			
Echantillon	Potentiel (V)	Surface (cm^2)	Epaisseur (nm)
1	-0.3	1	500
2	-0.4	1	500
3	-0.5	1	500
4	-0.6	1	500

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

La figure IV.1 présente le montage expérimental de l'électrochimie de synthèse de l'hétérostructure type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$. Les étapes de préparation des films minces de l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc ont été mentionnées auparavant dans le chapitre II.

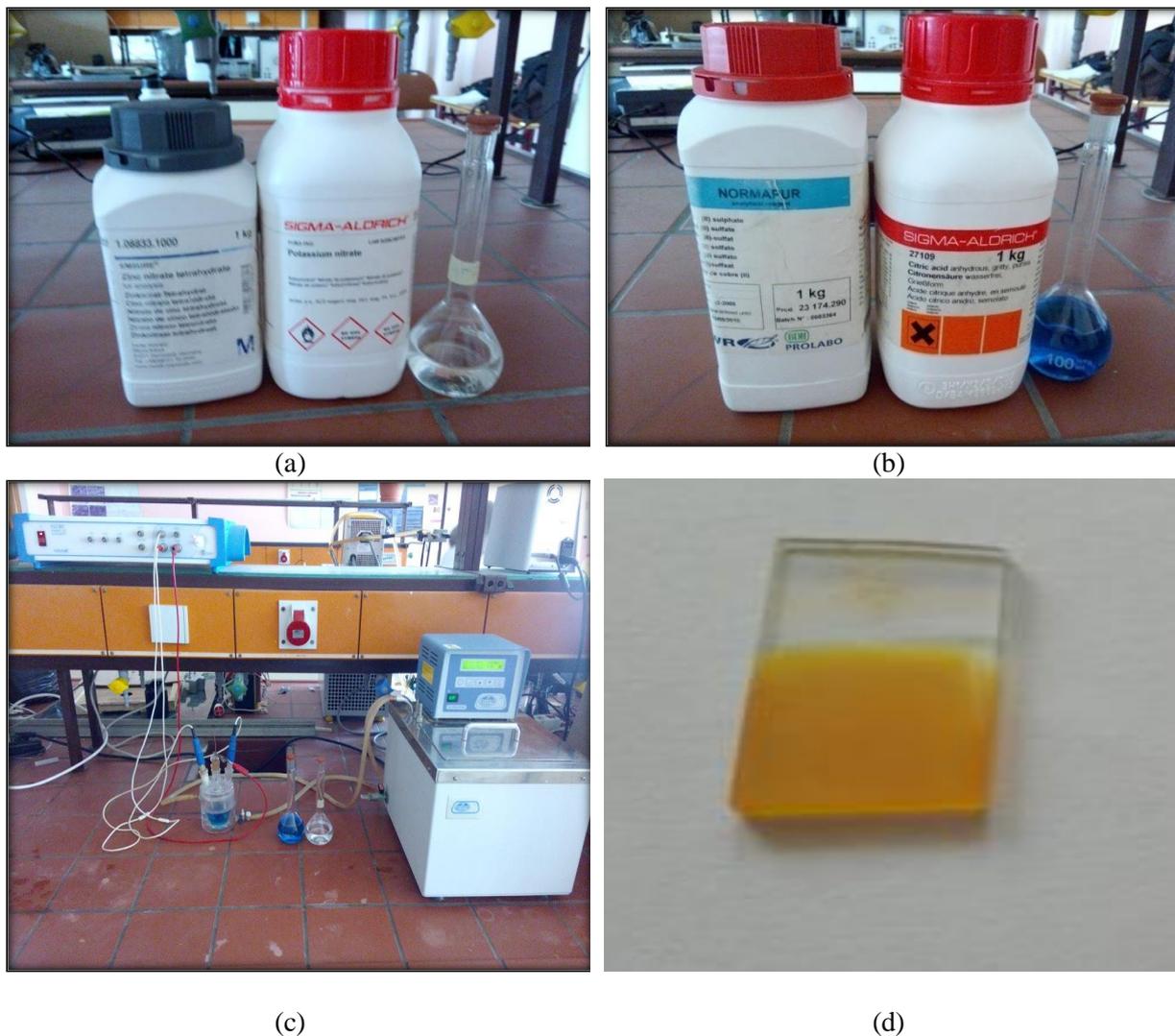


Figure IV.1 : (a) Précurseur de l'oxyde de zinc, (b) Précurseur de l'oxyde de cuivre, (c) Montage électrochimique, (d) : L'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

La figure IV.2 présente les échantillons de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$, fabriqués par la méthode électrochimique de chronocoulométrie, à potentiel variant de - 0.3 V à - 0.6 V et l'épaisseur est pratiquement estimée à 500 nm.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

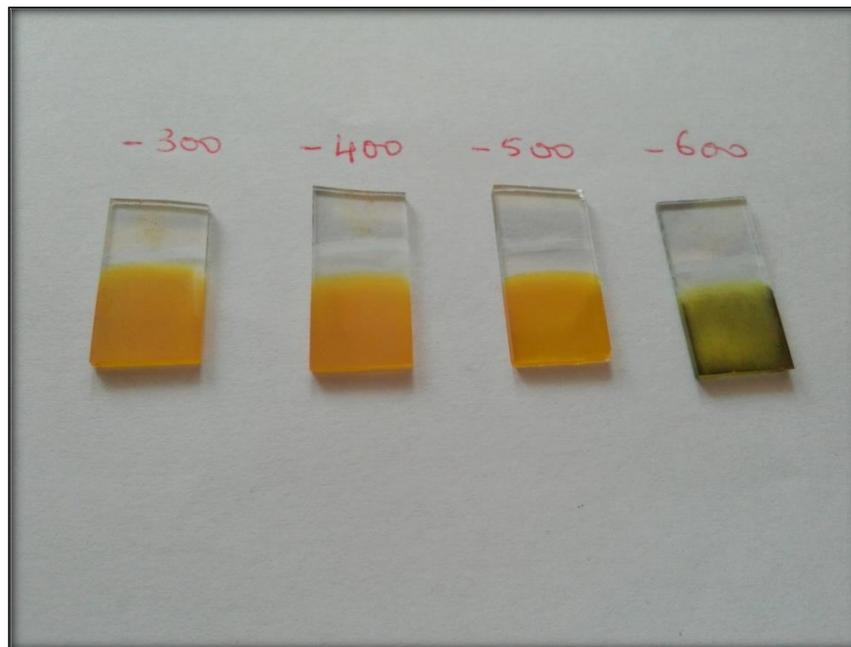


Figure IV.2 : L'hétérostructure à base $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable

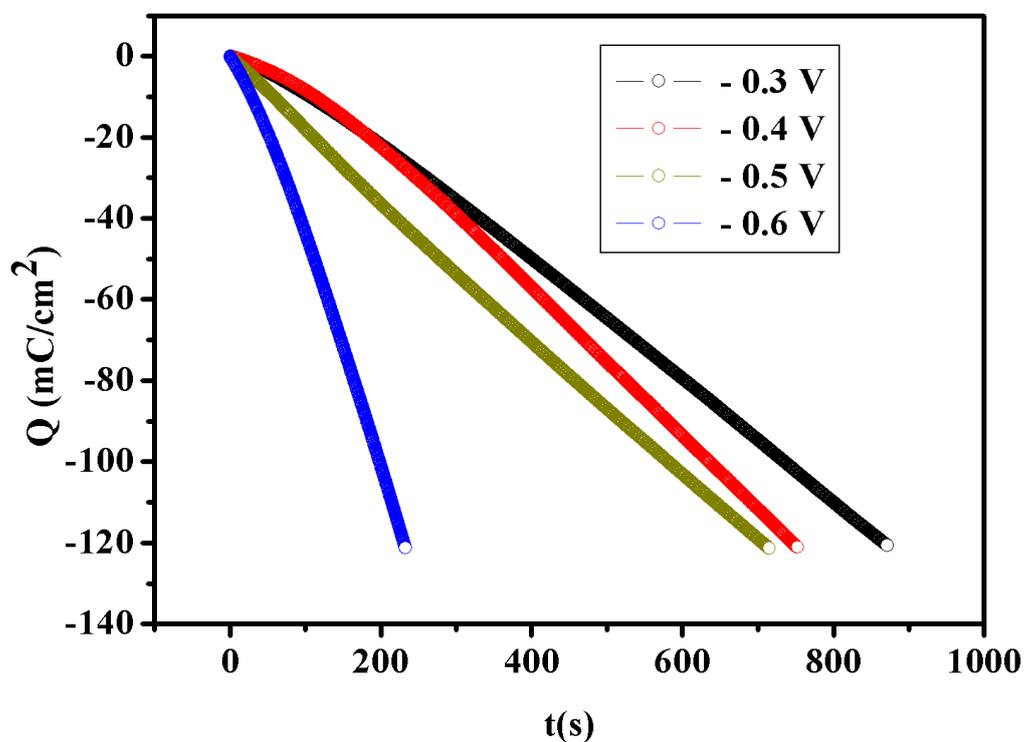


Figure IV.3: Variation de la chronocoulométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ électrodéposée à potentiel appliqué variant de - 0.3 V à - 0.6V.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

D'après la figure IV.3, nous remarquons que la charge augmente progressivement avec le temps de dépôt à différents potentiels appliqués. Nous remarquons que l'augmentation du potentiel appliqué de -0.3 V à -0.6 V mène à la diminution du temps de dépôt de 265s à 188 s. Ce fait montre que le potentiel cathodique a un effet sur la quantité de la charge Q qui va se déposer sur le substrat d'ITO. Cette constatation a été précédemment mentionnée dans la littérature D.Mohra et al, où la variation de la charge en fonction du temps par la chronocoulométrie des films minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ a été largement mise en évidence [1].

IV.2.2. Effet du potentiel sur la chronoampérométrie

La figure IV.4 illustre la variation de la chronoampérométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différents potentiels cathodiques.

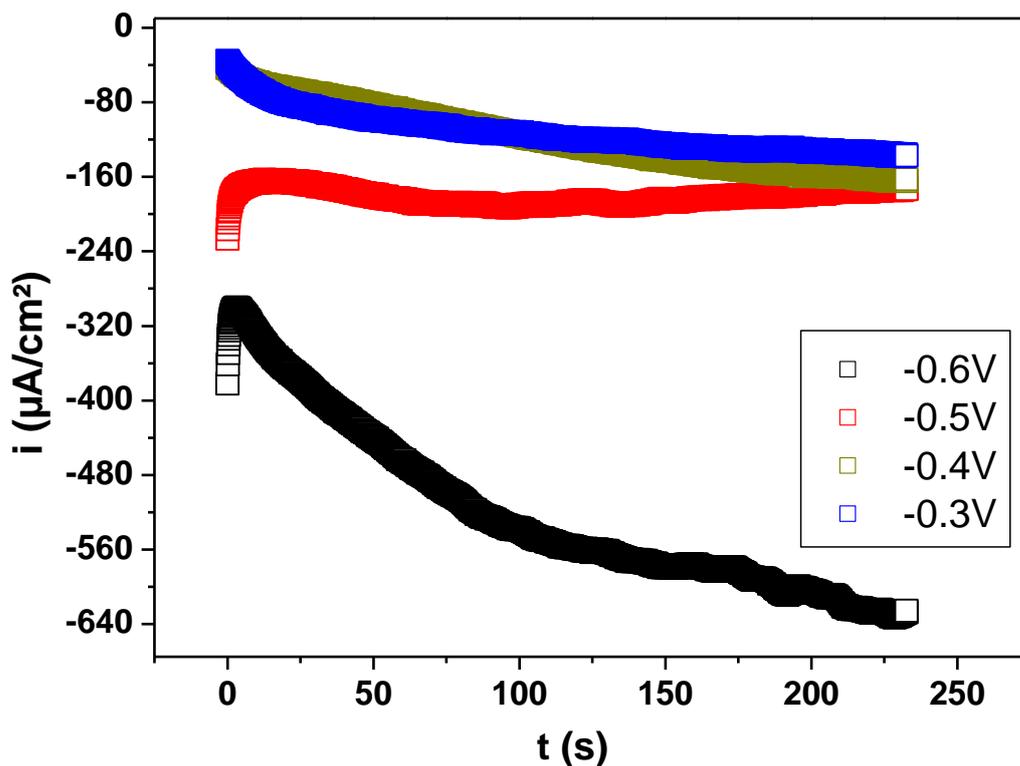


Figure IV.4 : Variation de la chronoampérométrie de l'hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différents potentiels appliqués de -0.3 V à -0.6 V .

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

La chronoampérométrie de nanostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ est calculée par l'intégration des courbes de chronocoulométrie en fonction du temps. Il est montré que cette famille de courbes correspond à celles des travaux précédents [2]. Il est clair que l'intensité du courant cathodique augmente avec le potentiel appliqué. En effet, pour des potentiels égaux à - 0.6 V et -0.3 V par exemple, l'intensité varie de $-0.30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $-0.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivement comme le présente la figure IV.4. Cette dépendance est déjà mentionnée par S. Aydoudi [3]. Ceci induit la formation et la croissance de dépôt de nos échantillons.

IV.2.3. Caractérisation structurale

En vue de mettre en évidence l'effet de potentiel sur la structure cristalline de l'hétérostructure fabriquée de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$, nous effectuons une caractérisation structurale par diffraction des rayons X d'une série d'échantillons élaborés pour plusieurs potentiels allant de - 0.3 V jusqu'à - 0.6 V. La figure IV.5 illustre les différents spectres obtenus.

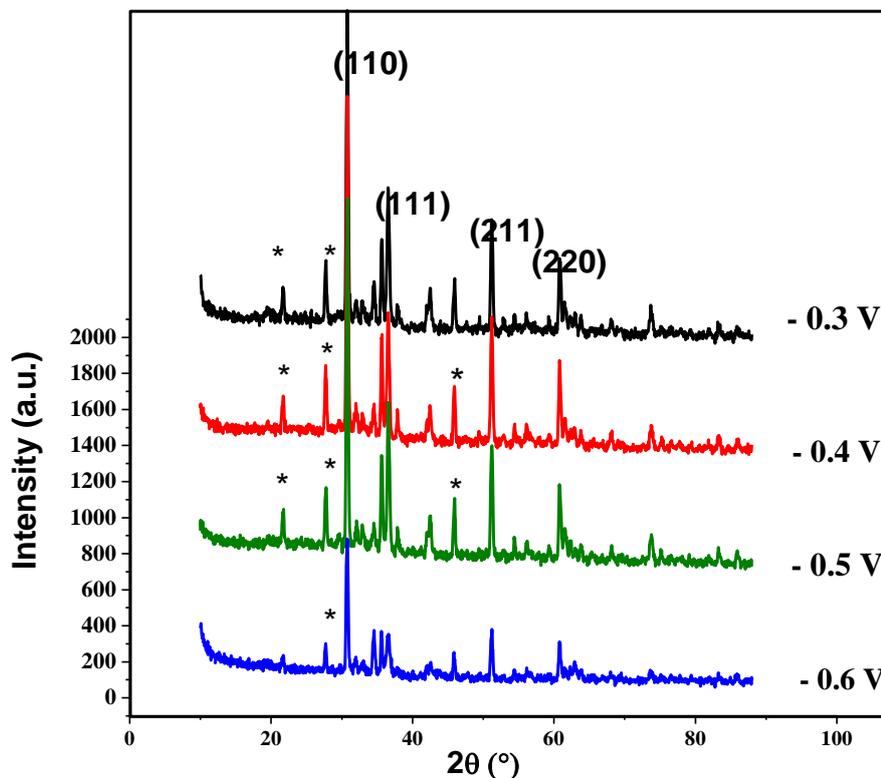


Figure IV.5: Spectres de rayons X (tracés en cascades) pour les dépôts du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenus à différents potentiels (les pics en étoile appartiennent à l'ITO).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Les échantillons sont analysés par la diffraction des rayons X, dans une gamme d'angle de (2θ) $10^\circ - 90^\circ$. La structure Cu₂O/ZnO/ITO présente 4 pics intenses qui correspondent aux plans (110), (111), (211) et (220) comme le montre la figure IV.4, et d'autres pics qui correspondent à la phase ITO (marqués par une étoile). Nos résultats sont presque identiques à ceux obtenus par S. Hussain et al. et S.H.Jeong et al [4-5]. L'ensemble des pics de diffraction des différents spectres indique que les nanostructures du Cu₂O cristallisent selon la phase cubique. Tous les pics sont en accord avec ceux identifiés par la fiche standard de Cu₂O JCPDS file N- 05-0667. L'orientation préférentielle est suivant les plans (110) et (211). Ces orientations préférentielles changent avec le potentiel d'électrodéposition appliqué. Comme il est observé dans la figure IV.5, le pic (110) est très intense au potentiel -0.5 V. Les principaux plans pour les films d'oxyde de cuivre Cu₂O sont (110), (111), (211) et (220) qui correspondent aux positions d'angles 30.77° , 36.57° , 51.20° et 60.83° respectivement pour le potentiel -0.5 V comme le montre la figure IV.5. Nous remarquons sur les spectres que l'intensité de pic à potentiel -0.6 V diminue. Ceci est due d'une part à la croissance plus rapide des films minces de Cu₂O aux potentiels plus négatives [6] et que, d'autre part, l'apparition des pics relatifs au Cu métallique à partir de -0.6 V [7]. Cela est accompagné d'une diminution importante de l'intensité des pics de Cu₂O, ce qui implique une détérioration de la cristallinité des nanostructures lorsque la limite cathodique augmente. La variation de la taille des grains de nos structures électrodeposées Cu₂O/ZnO/ITO selon les plans (110), (111) et (211), (220) sont représentés dans les figures (IV.6-IV.7).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

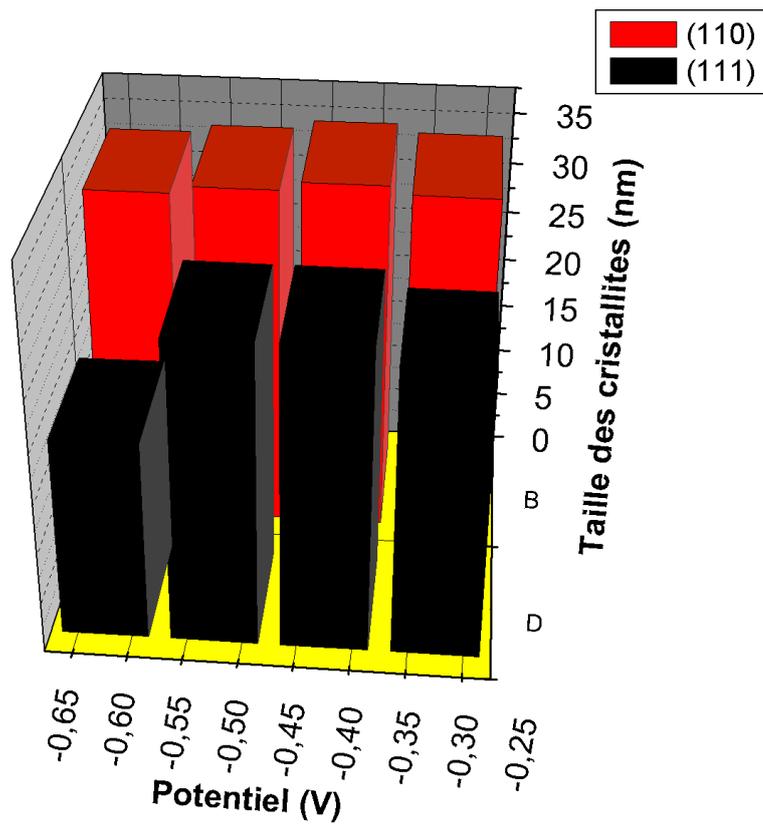


Figure IV.6 : Histogramme de taille des grains des hétérostructures Cu₂O/ZnO/ITO en fonction de potentiel suivant les plans (110) et(111).

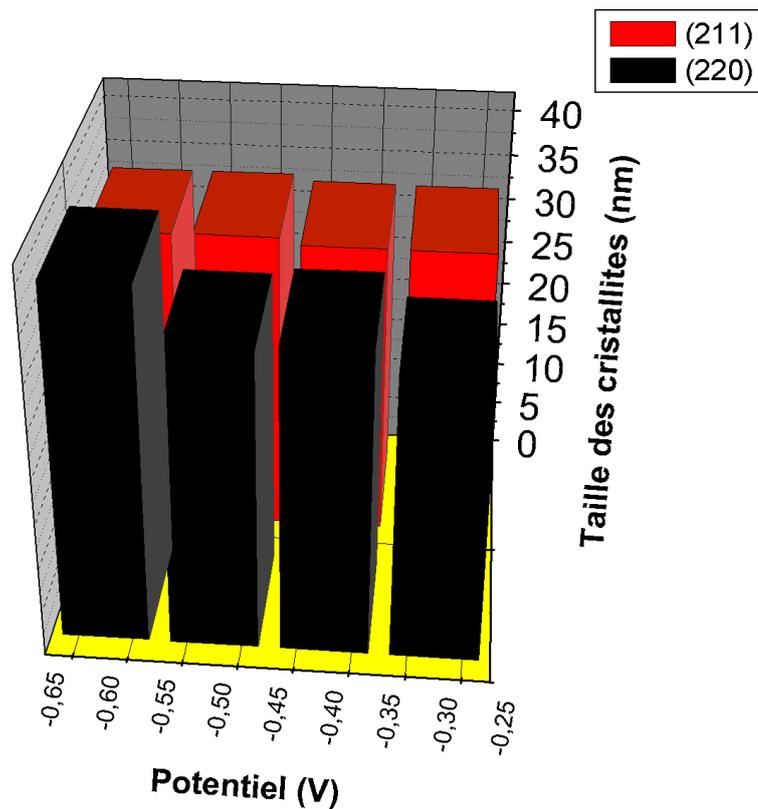


Figure IV.7 : Histogramme de taille des grains des hétérostructures Cu₂O/ZnO/ITO en fonction de potentiel suivant les orientations(211) et (220)

Nous avons trouvé que la taille des cristallites de l'hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO est comprise entre 19.75nm et 38.84 nm selon les plans (110) ,(111), (211)et (220).Les résultats sont regroupés dans les tableaux (IV.2-IV.3, IV.4-IV.5), il s'avère que la taille des grains de l'hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO selon les directions (110) et (111) augmente approximativement avec l'augmentation du potentiel de -0.3 V à -0.5 V mais au potentiel -0.6 V la taille des cristallites diminue de l'ordre de 19.75 nm, comme le montrent les figures IV.6-IV.7.Des résultats similaires ont été mentionnés par Xiaoping Wu et al. Ces derniers ont étudié l'électrodéposition de Cu₂O à plusieurs valeurs de pH [8]. Cet effet indique que la cristallinité des films Cu₂O/ZnO/ITO commence à un potentiel de -0.3 V, et devient mauvaise pour un potentiel égal à -0.6 V car lorsqu'un potentiel plus négatif est appliqué, par conséquent la vitesse de déposition augmente. La nucléation et la croissance sont aussi rapides, donc, la concentration des nucléons est grande ; par conséquent, leur rapide juxtaposition limite leur élargissement ce qui conduit à une diminution de la taille [9].

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Notre résultat est en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [8]. Par contre nos résultats suivant les plans (211), (220) ne correspondent pas à ceux trouvés dans la littérature.

Les figures IV.8-IV.9 présentent la variation des paramètres de maille en fonction de potentiel appliqué correspondant aux plans (110)- (111)-(211) et (220).

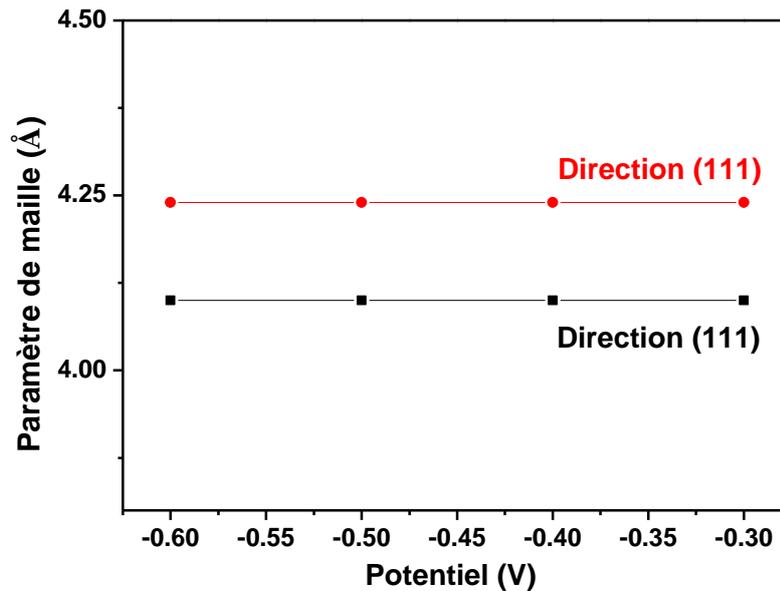


Figure IV.8: Variation des paramètres de maille des hétérostructures Cu₂O/ZnO/ITO à potentiel variable suivant les orientations (110) et(111).

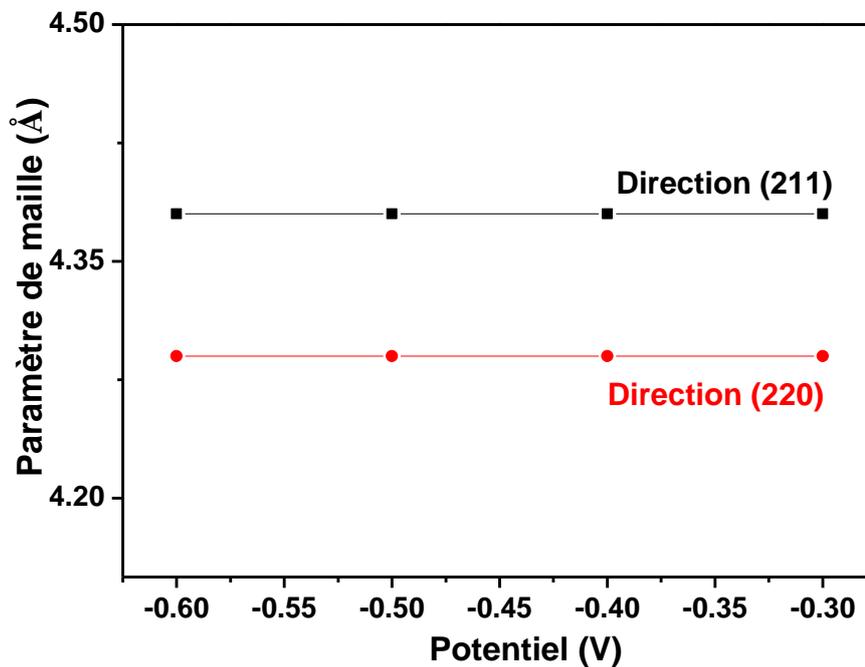


Figure IV.9: Variation des paramètres de maille des hétérostructures Cu₂O/ZnO/ITO à potentiel variable suivant les plans (211),(220).

Selon les orientations (110), (111), (211) et (220) les paramètres de maille augmentent de 4.10 Å à 4.38 Å comme il est indiqué dans les tableaux (IV.2-IV.3, IV.4-IV.5). Ces résultats sont aussi cités par C.V. Niveditha et al [10]. Les paramètres de maille obtenus par la technique de diffraction des rayons X de l'hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO sont proches de la valeur donnée par la fiche standard JCPDS N°05-0667 ($a_0=4.27$ Å) pour tous les potentiels d'électrodeposition appliqués. Suivant les directions (111), (220) les paramètres calculés avoisinent les valeurs 4.24 Å et 4.29 Å respectivement, ces résultats sont confirmés dans l'article publié précédemment [1]. L'effet de potentiel sur le coefficient de texture TC de l'hétérostructure de Cu₂O/ZnO/ITO sont représentés dans les figures IV.10-IV.11, suivant les orientations (110), (111), (211), et (220). Les calculs de TC des films minces de Cu₂O/ZnO/ITO au potentiel allant de -0.3 V à -0.6 V confirment la diminution de la valeur de TC au potentiel -0.6V de l'ordre 0.028 suivant la direction (111) comme le montre le tableau IV.2. Ces résultats confirment une meilleure cristallinité des films pour les potentiels -0.3 V, -0.4 V, -0.5V, et une mauvaise cristallinité au potentiel -0.6 V.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

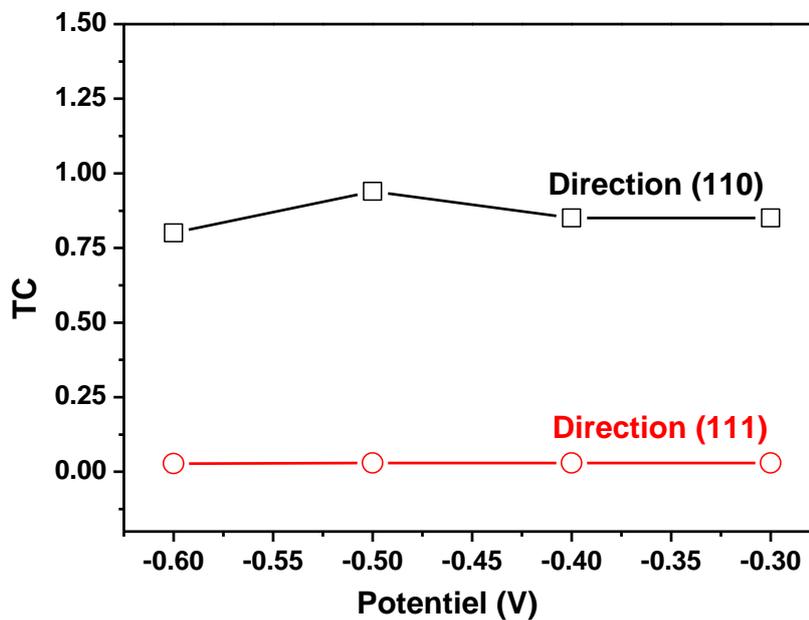


Figure IV.10 : Variation du coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels selon les directions (110) et (111).

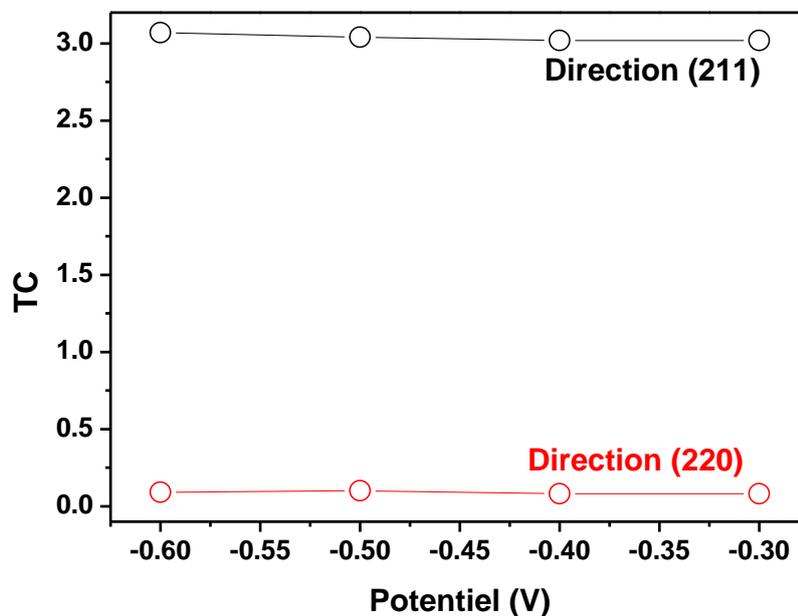


Figure IV.11 : Variation de coefficient de texture de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel variable selon les plans (211) et (220).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

L'évolution de la variation de la densité de dislocations en fonction du potentiel appliqué selon les plans (110),(111), (211) et (220) est listée dans les tableaux IV.2- IV.3- IV.4- IV.5. Une valeur maximale de δ (2.56×10^{-3} Lines.nm⁻²) pour le potentiel (- 0.6 V) et au plan (111) est enregistrée, par contre le minimum est estimé à 0.66×10^{-3} lines.nm⁻² pour un potentiel (-0.6 V) au plan (220), de tels résultats trouvés sont en accord avec ceux de la littérature [11].

Tableau IV.2: Les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à différents potentiels selon le plan (110).

Potentiel (V)	2 Θ (°)	$\Delta \Theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	A (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
- 0.3	30.77	1.22	0.254	2.90	0.12	4.10	0.17	68.92	8.90	33.94	0.86	0.85
- 0.4	30.77	1.22	0.251	2.90	0.12	4.10	0.17	68.92	8.90	34.73	0.82	0.85
- 0.5	30.77	1.22	0.255	2.90	0.12	4.10	0.17	68.92	8.90	33.94	0.86	0.94
- 0.6	30.75	1.2	0.258	2.90	0.12	4.10	0.17	68.92	8.90	33.19	0.90	0.80

Tableau IV.3: Les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO a plusieurs potentiels selon le plan (111).

Potentiel (V)	2 Θ (°)	$\Delta \Theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	A (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
- 0.3	36.56	0.15	0.314	2.45	0.003	4.24	0.02	76.22	1.60	28.09	1.26	0.03
- 0.4	36.55	0.14	0.295	2.45	0.003	4.24	0.02	76.22	1.60	29.75	1.12	0.03
- 0.5	36.57	0.16	0.296	2.45	0.003	4.24	0.02	76.22	1.60	29.75	1.12	0.03
- 0.6	36.55	0.14	0.446	2.45	0.003	4.24	0.02	76.22	1.60	19.75	2.56	0.028

Tableau IV.4: Les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à plusieurs potentiels selon le (211).

Potentiel (V)	2 Θ (°)	$\Delta \Theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	A (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
- 0.3	51.20	1.25	0.283	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	32.61	0.94	3.02
- 0.4	51.20	1.25	0.281	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	32.65	0.93	3.02
- 0.5	51.20	1.25	0.280	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	33.33	0.90	3.04
- 0.6	51.19	1.26	0.278	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	33.29	0.90	3.07

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

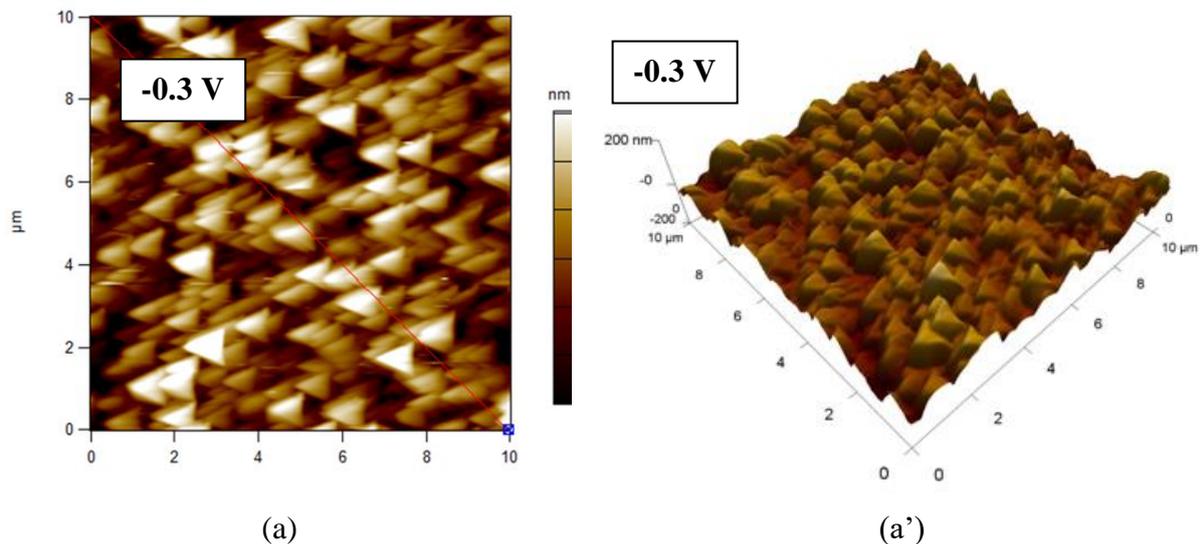
Tableau IV.5: les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à plusieurs potentiels selon le plan (220).

Potentiel (V)	2 Θ (°)	$\Delta \Theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	A (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	ΔV (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
- 0.3	60.84	0.5	0.310	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	30.93	1.04	0.08
- 0.4	60.82	0.52	0.288	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	33.41	0.89	0.08
- 0.5	60.83	0.51	0.293	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	32.75	0.93	0.10
- 0.6	60.81	0.53	0.249	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	38.84	0.66	0.09

Nous pouvons dire qu'à partir des résultats enregistrés dans les tableaux précédents IV.2-IV.3-IV.4-IV.5, que la structure des échantillons synthétisés dépend du potentiel cathodique appliqué pendant l'électrodéposition.

IV.2.4. Caractérisation morphologique par microscope AFM

La figure IV.12 présente les images scannées par microscope AFM 2D et 3D d'une hétérostructure de Cu₂O/ZnO/ITO de 500 nm d'épaisseur électrodéposée à potentiel cathodique qui varie entre - 0.3V et - 0.6 V. Les images scannées par le microscope AFM ont des dimensions de 10 μ m x 10 μ m (2D et 3D).



CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

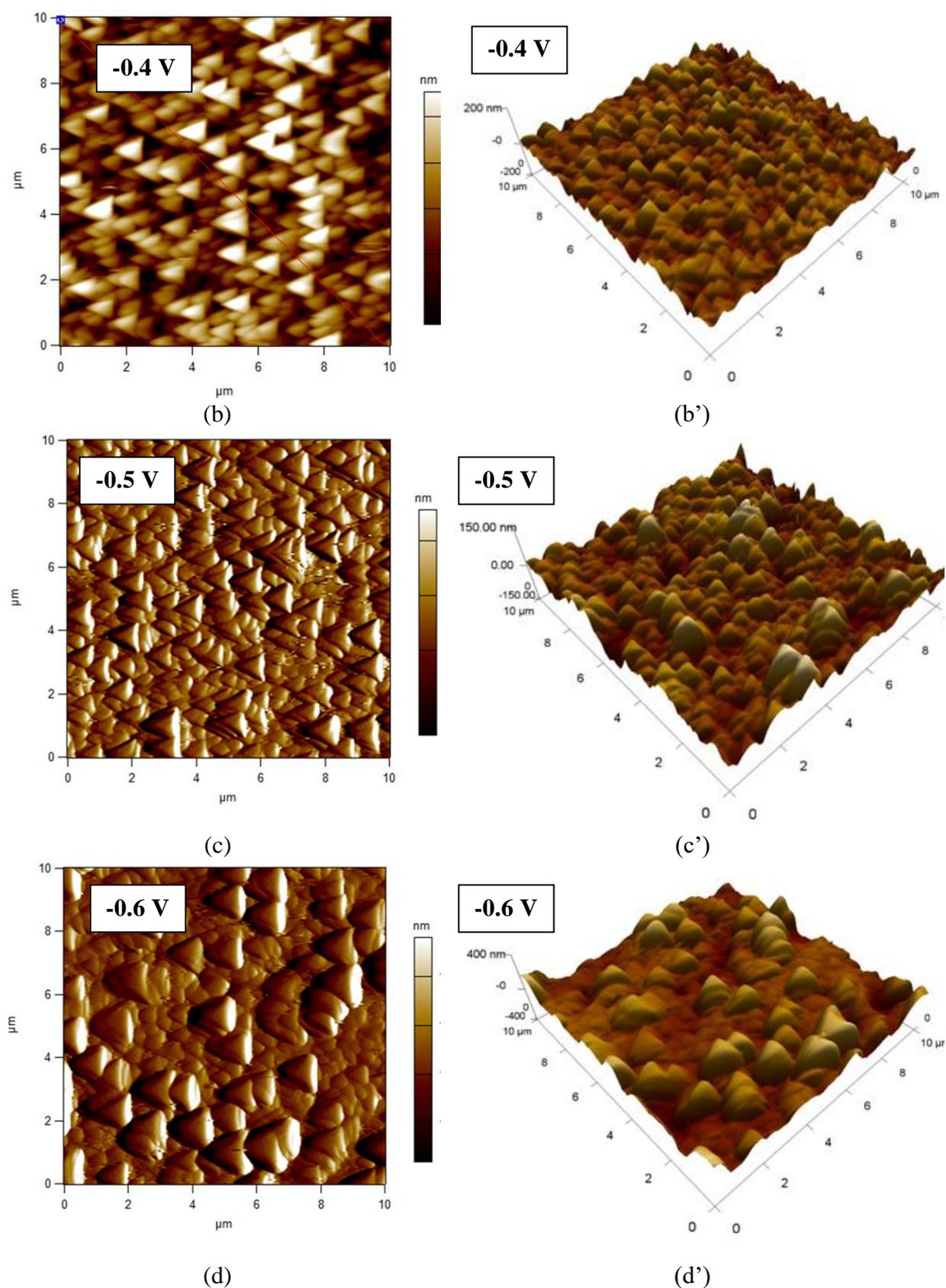


Figure IV.12 Images scannées par microscope AFM de morphologie de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs potentiels d'électrodéposition 2D : (gauche), 3D (droite).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

A première vue, nous avons remarqué une variation morphologique des dépôts sur la surface d'ITO pour les échantillons réalisés à un potentiel compris entre -0.3 V et -0.6 V, également une bonne surface homogène et une distribution totale de dépôt Cu₂O sur le substrat d'ITO a été observée au potentiel de -0.5 V. Les images scannées par AFM montrent que des nanostructures sont ainsi formées de type pyramidal. A deux dimensions (2D) nous observons des triangles dont la densité d'agglomération diminue pour le potentiel -0.6 V. A trois dimensions (3D), les pyramides à l'échelle nanométrique sont nettement visibles avec une faible concentration pour le potentiel -0.6 V. Toutes ces nanopyramides sont formées suivant l'axe OZ avec des hauteurs varient entre 150 nm et 400 nm comme il est observé dans les figures IV.12 de droite. Des apparences presque similaires ont été aussi mentionnées par Laidoudi.S et al [3].

IV.2.5. Caractérisation optique

Les spectres de transmission des films Cu₂O/ZnO/ITO dans la gamme d'onde 300-1000 nm à potentiel allant de -0.3 V à -0.6 V, sont représentés dans la figure IV.13. Une région de forte transparence située dans le visible entre 500 nm et 550 nm a été observée. La valeur maximale de la transmission est de l'ordre de (69.16%), pour le potentiel d'électrodéposition de -0.5 V, et la valeur minimale est de l'ordre (52.26 %) pour le potentiel de -0.6 V dans l'intervalle 550 nm – 800 nm comme le montre le tableau IV.6, cette variation de transmittance est probablement liée à la quantité de charge Q. De plus, nous avons remarqué que la diminution de transmittance est bien remarquable pour le potentiel -0.6 V . Pour l'utilisation de film Cu₂O comme-fenêtre dans la cellule solaire, il est recommandé de produire de tels films au potentiel de -0.6 V dans la gamme de visible. Quel que soit le potentiel appliqué, la transmittance descend rapidement au-delà de 900 nm. Par conséquent, cet aspect pourrait être causé par les défauts dans le réseau cristallin. Nos résultats sont confirmés par d'autres travaux trouvés dans la littérature [12].

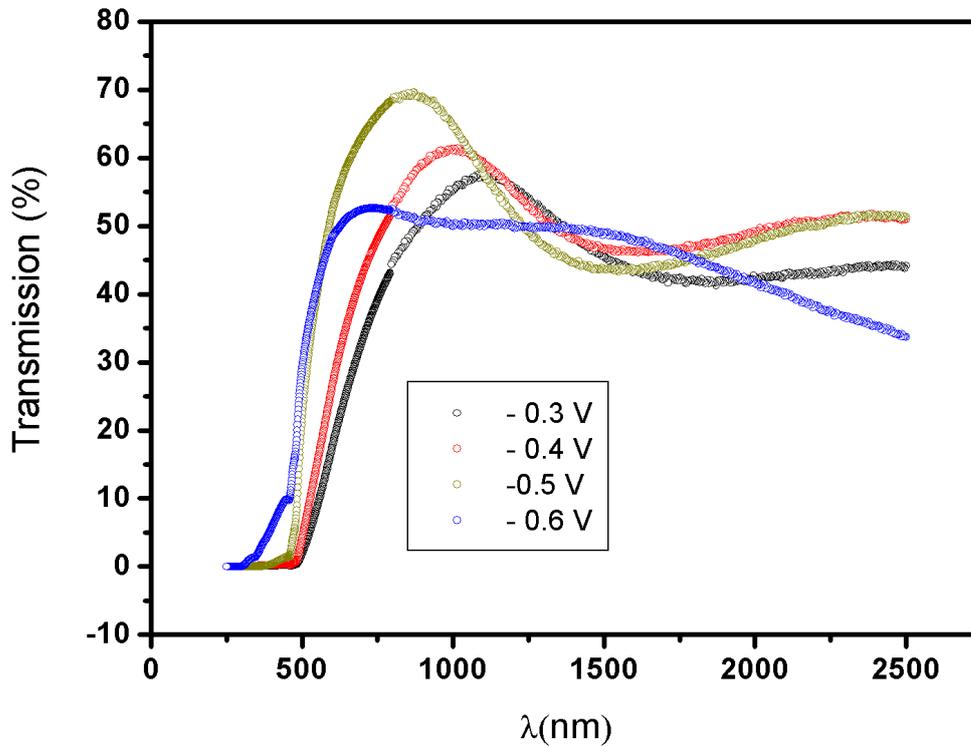


Figure IV.13: Spectres de transmission du Cu₂O/ZnO/ITO déposé à potentiel variable. La transmittance du substrat ITO est tracée en haut.

Tableau IV.6 : L'effet de potentiel sur les paramètres optique d'une hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO fabriquée par électrodéposition.

Potentiel (V)	E _g (eV)	n	T _{max} (%)	T (550 nm) (%)
- 0.3	2.16	2.74	57.01	8.94
- 0.4	2.27	2.67	61.25	13.18
- 0.5	2.59	2.47	69.16	41.71
- 0.6	3.66	1.81	52.26	37.73

Nous avons déduit que les films Cu₂O/ZnO/ITO déposés à - 0.3 V, - 0.4 V, - 0.5V ont une bonne transparence dans le visible, et au début de l'infrarouge. Cette propriété pourrait leur donner l'usage dans les applications photovoltaïques. Dans la figure IV. 14 nous avons schématisé la variation des spectres d'absorbance UV-VIS-IR des films Cu₂O/ZnO/ITO, fabriqués à différents potentiels de production par la technique d'électrodéposition.

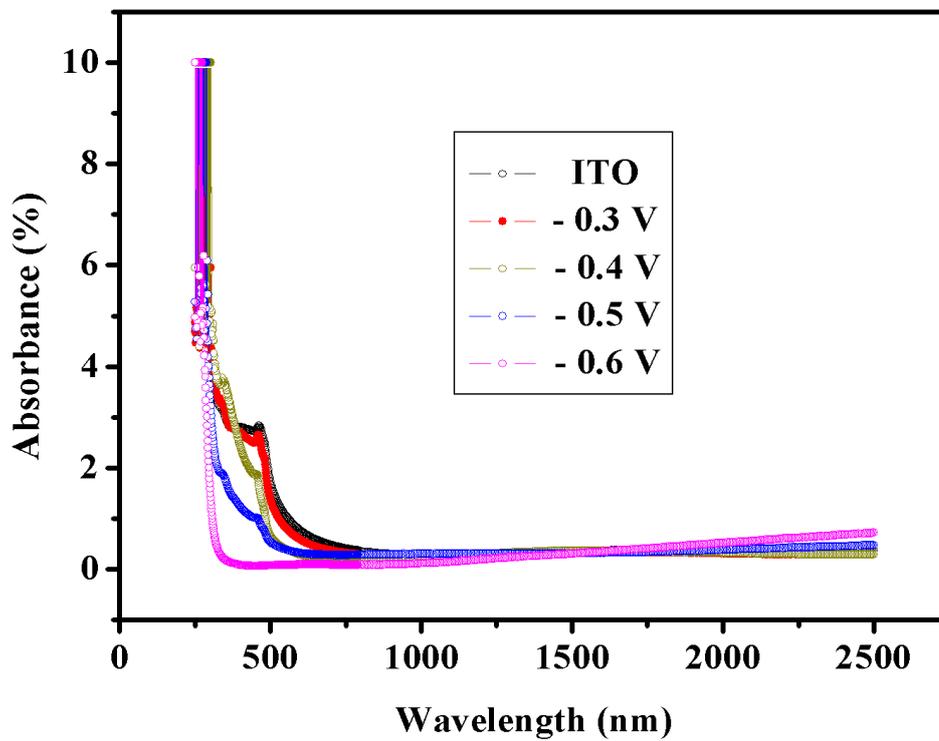


Figure IV.14: Spectres d'absorption du Cu₂O/ZnO/ITO déposé à différents potentiels.

L'absorbance est faible et diminue de façon radicale à partir de la bande UV et est presque négligée dans les gammes VIS-IR. Des résultats similaires ont été obtenus par H. Hashim et al, où ils ont étudié la variation de l'absorption en fonction de l'épaisseur des films minces de type Cu₂O sur le quartz par la technique sol-gel [13]. La figure IV.15 montre les spectres de la variation de la réflectance en fonction de la longueur d'onde de photon incident à potentiel variant de - 0.3 V à - 0.6V.

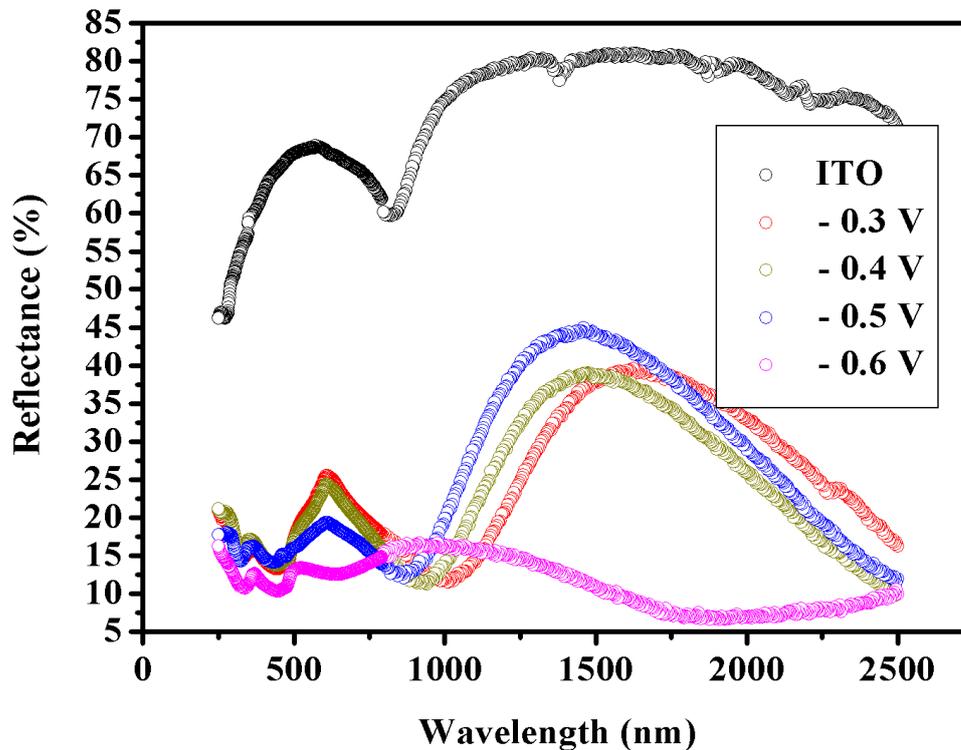


Figure IV.15: Spectres du réflectance de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à potentiels multiples

D'après la figure IV.15, nous avons observé que les spectres de réflectance UV-VIS-IR des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ augmentent avec l'augmentation de potentiel de -0.3 V à -0.5 V et le minimum ($< 20\%$) est obtenu au potentiel de -0.6 V comme le montre la figure IV.15. Cette caractéristique permet à de telles hétérostructures à être utilisées comme réflecteurs dans la gamme IR surtout à potentiel -0.6 V . Nous avons constaté une diminution de l'énergie de gap avec l'augmentation de potentiel comme l'indique le tableau IV.6. Cette corrélation est aussi mentionnée par Mohra et al. [1], Lahmar et al. [14] qui ont trouvé le même comportement de l'énergie de gap E_g de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-ZnO}/\text{n-AZO}$ en fonction de l'épaisseur. La figure IV.16 décrit la variation de l'énergie du gap optique à plusieurs potentiels. D'après nos résultats précédents nous pouvons confirmer que la diminution de l'énergie de gap E_g est liée à la taille des grains.

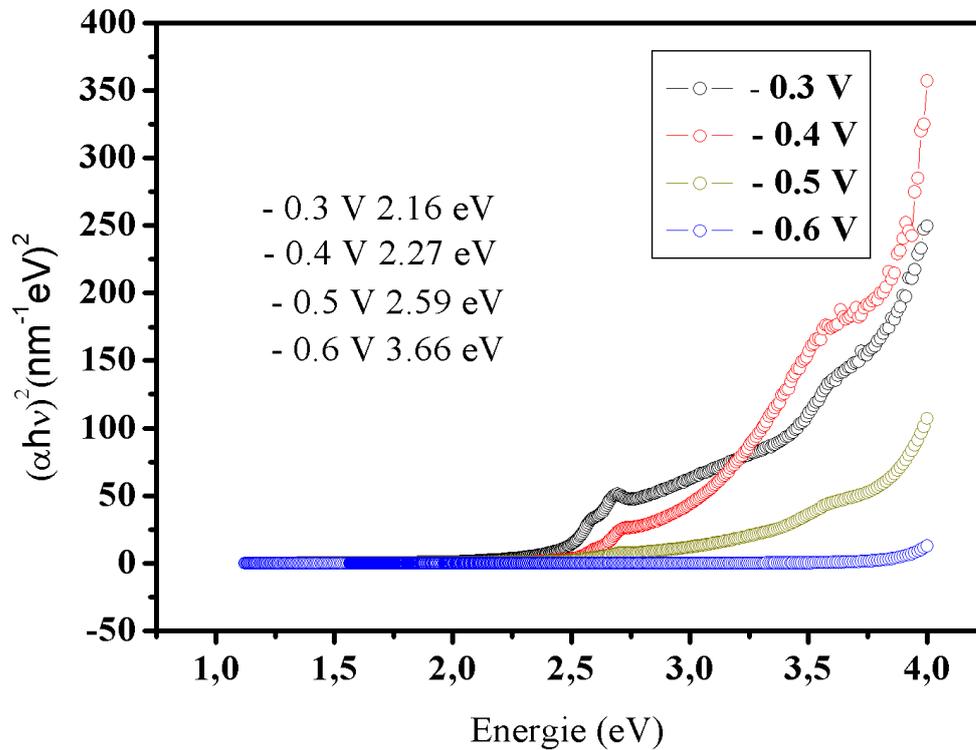


Figure. IV.16: Variation du gap optique du Cu₂O/ZnO/ITO en fonction du potentiel

L'évolution des indices de réfraction n en fonction de potentiel est tracée dans la figure IV.17. Nous observons l'augmentation des indices de réfraction avec l'augmentation de potentiel appliqué de -0.3 V à -0.6 V. Ces valeurs de l'indice de réfraction sont comparables à celles trouvées auparavant [1] de la structure Cu₂O/ITO à différents potentiels et qui varient entre 2.74 et 2.47. De plus la valeur de l'indice de réfraction au potentiel -0.6 V est faible évaluée à 1.81 comparé à la valeur théorique de l'indice de réfraction n de Cu₂O de l'ordre 2 [11]. Cette différence peut être attribuée à de faibles densités des films étudiés [15].

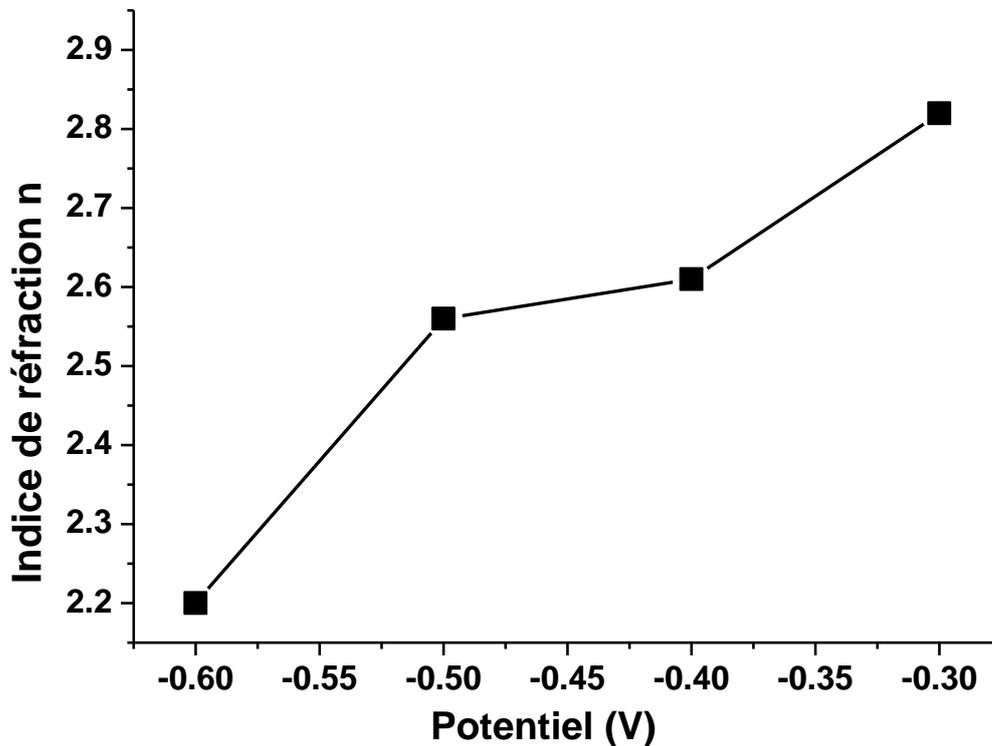


Figure IV.17: Variation d'indice de réfraction en fonction de potentiel d'une hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

Il est nettement observé du Tableau IV.6 que l'indice de réfraction des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ augmente avec l'augmentation de potentiel, ce qui traduit probablement l'augmentation de la densité du film de l'oxyde de cuivre. Ce résultat a été reporté auparavant par F. Hanini et al, où ils ont proposé une relation entre l'indice de réfraction de TiO_2 et la densité de film [16].

IV.3. Effet de la température sur l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.3.1 Effet de la température sur la chronocoulométrie

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des films minces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ sont décrites dans le tableau IV.7. La figure I.V.18 montre les échantillons de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ fabriqués à température variable allant de 35°C à 70°C .

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

Tableau IV.7 : Les conditions expérimentales à différentes températures

Effet de température sur l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à Potentiel fixe de - 0.5 V			
Echantillon	Température (°C)	Surface (1cm^2)	Épaisseur (nm)
1	70	1	500
2	60	1	500
3	50	1	500
4	35	1	500

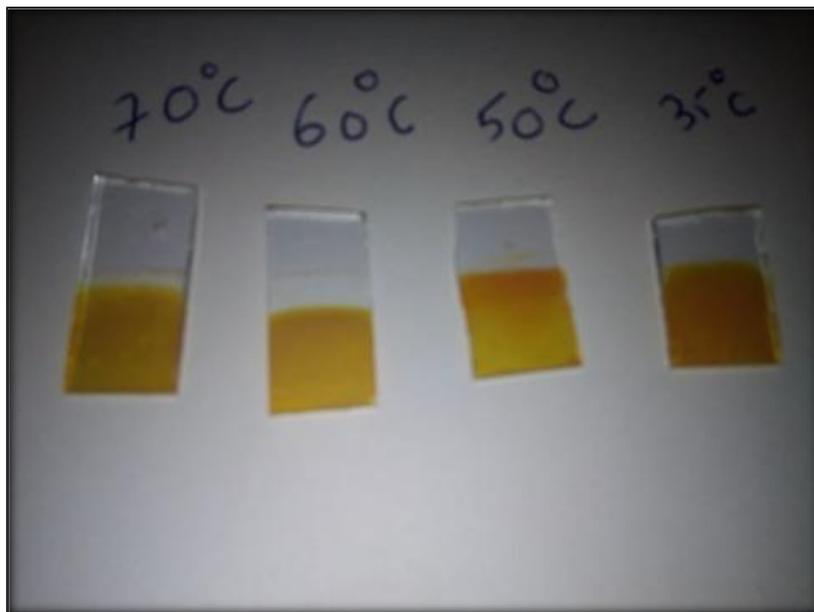


Figure IV.18 : Hétérostructures type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température variant de 35° C à 70° C.

La figure IV.19 montre la variation de la chronocoulométrie des films minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures du bain électrochimique.

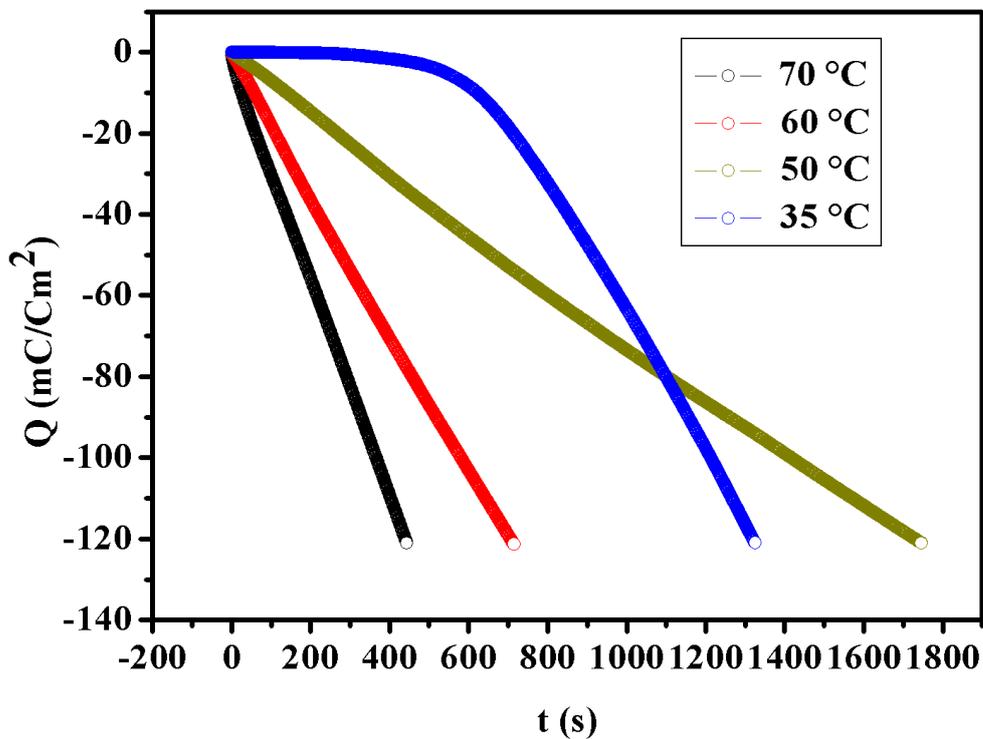


Figure IV.19: Variation de chronocoulométrie de l'hétérostructure de Cu₂O/ZnO/ITO à plusieurs températures du bain.

L'évolution de la quantité de charge Q des films Cu₂O/ZnO/ITO en fonction de temps de dépôt a été réalisée par la technique de chronocoulométrie, représentée sur la figure IV.19. Nous remarquons qu'il y'a une variation quasi-linéaire entre la quantité de charge Q des films Cu₂O/ZnO/ITO et le de dépôt à température variable. Par conséquent l'augmentation de la température de 35 °C à 60° C mène à la diminution du temps de dépôt de 1730.76 à 435.55 s, ce fait traduit la dépendance de la quantité de dépôt du temps de déposition, par suite l'épaisseur du film. Nous concluons que la température influence considérablement sur la vitesse de dépôt de Cu₂O. Des comportements similaires ont été obtenus par F.Hu et al.[17].

IV.3.2. Effet de la température sur la chronoampérométrie

La figure IV.20 illustre la variation de la chronoampérométrie de l'hétérostructure de Cu₂O/ZnO/ITO quand la température de bain électrochimique varie de 35°C à 70°C.

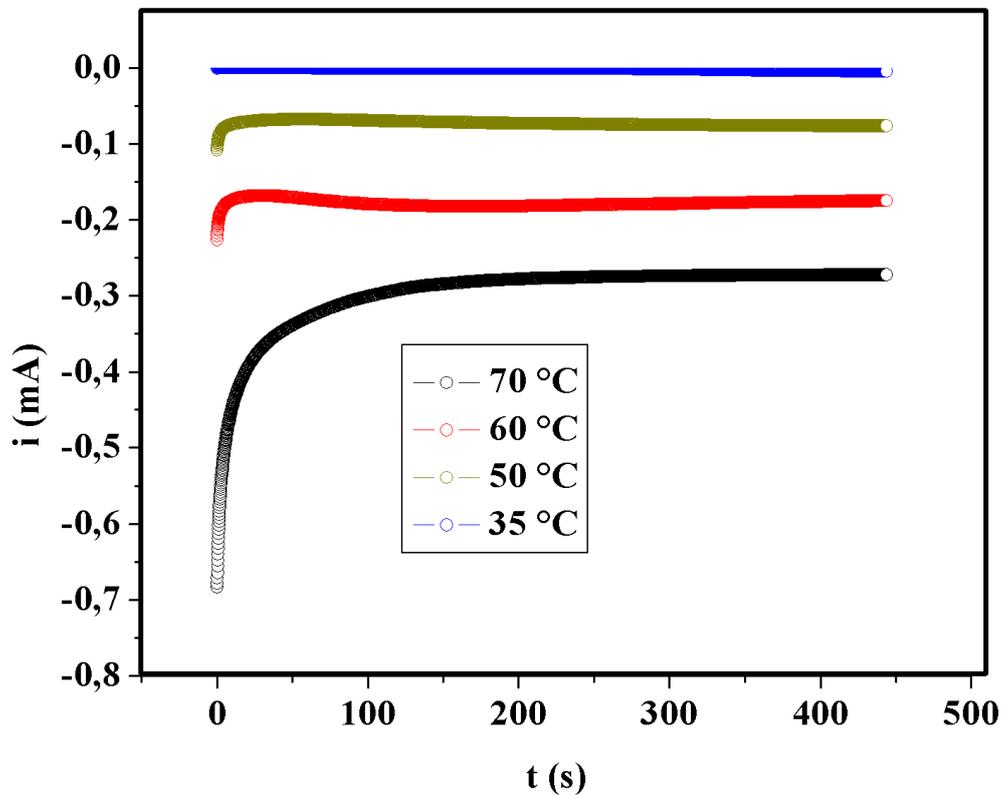


Figure IV.20 : Variation de la chronoampérométrie de l'hétérostructure de Cu₂O/ZnO/ITO à température du bain variables.

Nous remarquons que le maximum de cette évolution de la densité est atteint à une température 70°C puis décroît pour des températures plus inférieures. Il est clair que l'intensité du courant cathodique augmente avec la température. En effet, l'intensité de courant cathodique varie de - 347 mA à 0.385 mA à température 35°C- 70° C respectivement, par contre à la température de 70° C comme le présente la figure IV.20. le courant cathodique tend vers - 347 mA à grande valeur, respectivement comme le présente la figure III.20. D'après les courbes de chronoampérométrie nous avons remarqué un pic du courant capacitif à température 60°C. Ceci indique la formation des germes de nucléation [18]. Les résultats présentés dans cette recherche confirment que la température à un effet sur le processus de dépôt et la valeur 60°C est optimale. Des détails identiques ont été cités par d'autres chercheurs pour la structure Cu₂O/ITO à différentes concentrations de la thiourée de 0.5 mM à 3 mM [19].

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.3.3. Caractérisation structurale

La figure IV.21 rassemble les spectres DRX réalisés sur des dépôts du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenus à différentes températures allant de 35°C jusqu'à 70 °C.

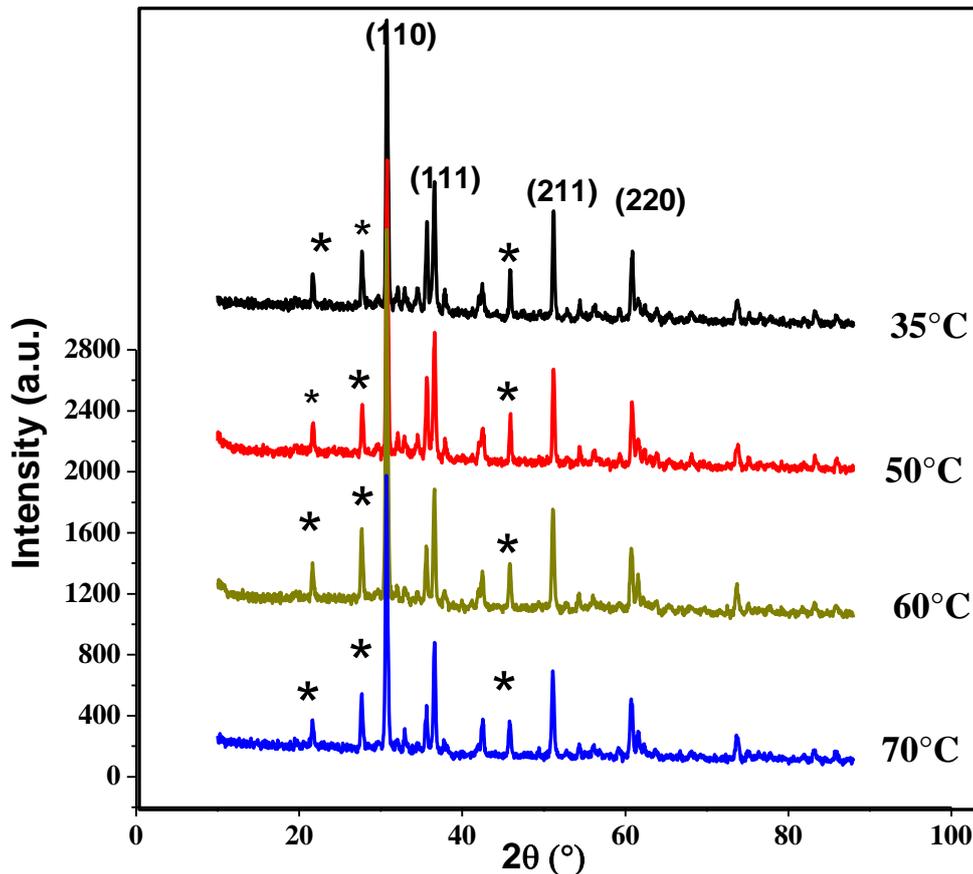


Figure IV.21: Spectres de rayons X (tracé en cascades) pour les dépôts de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenus à différentes températures.

La structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ présente quatre pics intenses correspondant aux plans (110), (111), (211) et (220), situés aux angles de diffraction (2θ) suivants : 30.72°, 36.56°, 51.13° et 60,75° et d'autres pics propre à la phase ITO (indiqués par étoile). Des structures pareilles ont été obtenues par C.V. Niveditha [10]. Nous avons remarqué que le plan de diffraction (110) est plus intense quel que soit la température de bain. Le pic (110) est très intense à la température 60° C. L'ensemble des pics de diffraction de nos échantillons de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures indique que les nanostructures du Cu_2O

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

crystallisent selon la phase cubique. Tous les pics sont en accord avec la fiche standard de Cu_2O JCPDS file N- 05-0667. La structure de nos échantillons dépend de la température, en effet les films réalisés à une température de 60°C présentent une cristallinité meilleure par rapport aux autres films. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de la littérature [12]. La variation de la taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ selon les plans (110),(111) et (211), (220) est représentée dans les figures (IV-22, IV.23).

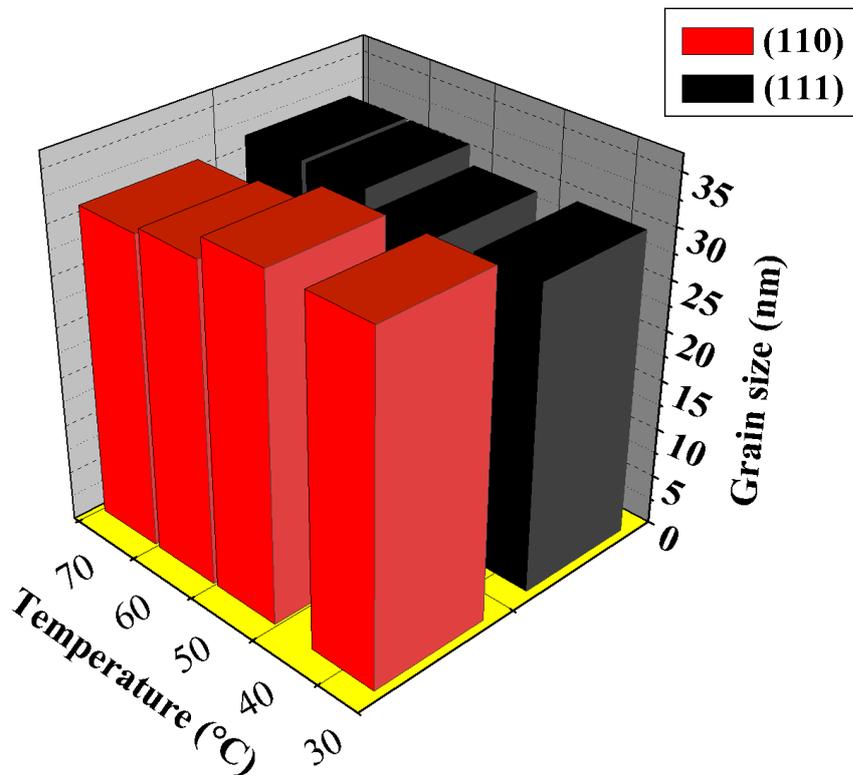


Figure IV.22 : Histogramme de taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de température pour les orientations(110) et(111).

La taille des grains de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ s'étale entre 19.75 nm et 38.84 nm selon les directions respectives (110) ,(111), (211)et (220). Les résultats sont regroupés dans les tableaux IV.10-IV.11. Il est à noter que la taille grains augmente avec la température du bain suivant la direction (110) et elle diminue selon la direction (111). Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Kunhee Han et al ont déposé des films Cu_2O dopé au brome Br sur l'ITO par électrodéposition à différentes valeurs de pH. Kunhee Han a prouvé que la taille des grains augmente avec le pH tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration du brome [20]. D'après le profil de la taille des grains dans la figure IV.23, nous

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

avons noté une décroissance de la taille des grains quand la température du bain s'élève. Ce résultat nous a permis à confirmer que le taux de diffusion et le taux de transfert de la charge sont relativement faibles pour la cristallisation de nos films type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ selon les directions (211) et (220) [20].

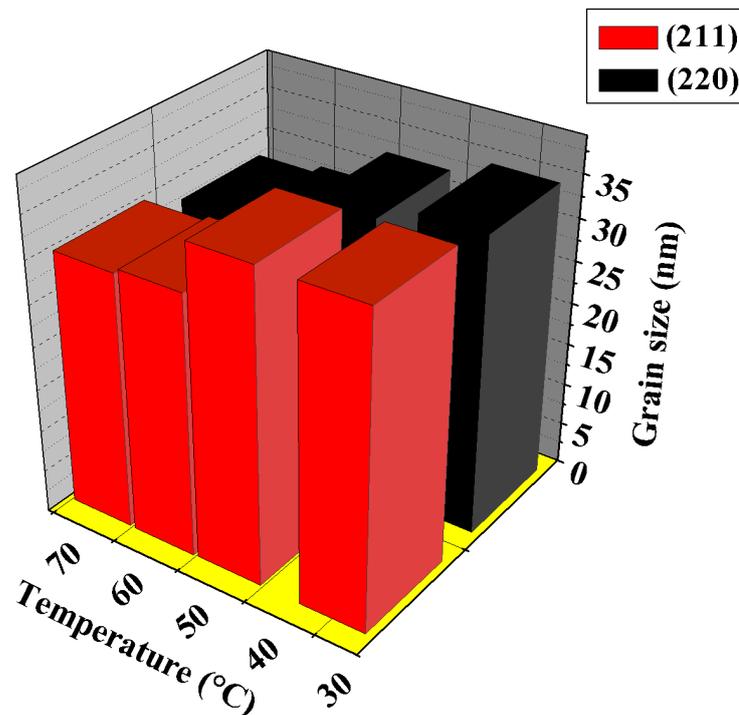


Figure IV.23 : Histogramme de taille des grains des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ en fonction de la température suivant les orientations (211) et (220).

Les figures IV.24-25 présentent la variation des paramètres de maille en fonction de la température correspondant aux plans (110), (111), (211) et (220).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

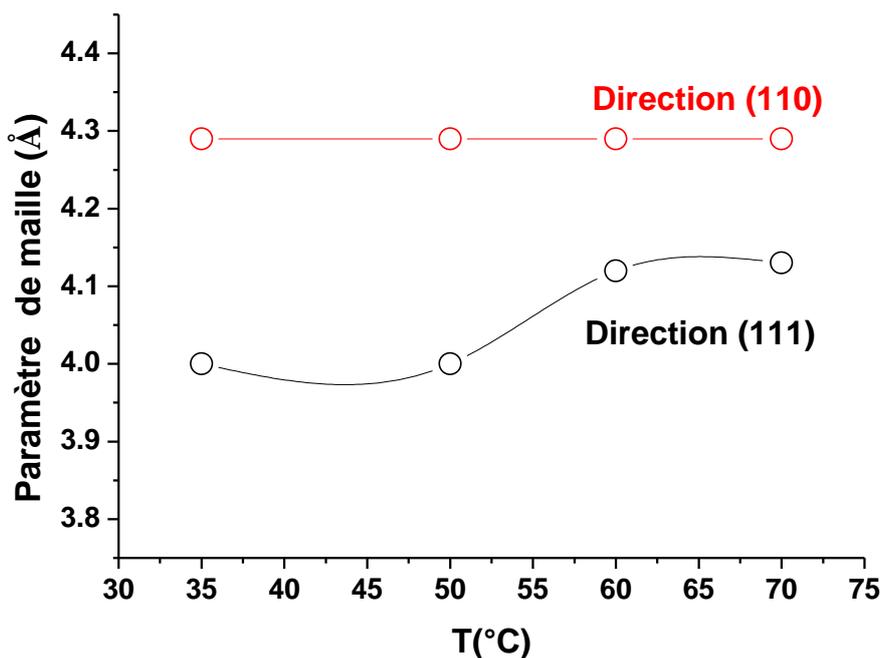


Figure IV.24: Variation des paramètres de maille de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes températures suivant les directions (110),(111).

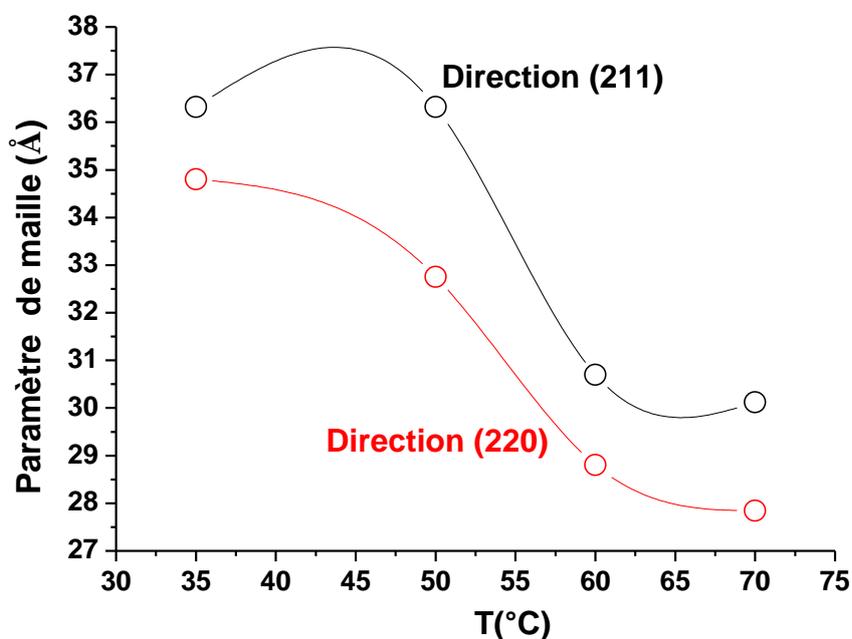


Figure IV.25: Variation des paramètres de maille de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température variable suivant les plans (211) et (220).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Les paramètres de maille augmentent de 4.17 Å à 4.38 Å correspondant aux plans (110), (111), (211) et (220), comme il est listé dans les tableaux IV.8-IV.9-IV.110-I.V.11. Les paramètres de maille du Cu₂O/ZnO/ITO obtenus à partir des spectres DRX sont comparables avec les valeurs théoriques ($a_0 = 4.27$ Å, selon la fiche JCPDS N°05-0667), ceci révèle que ces valeurs expérimentales sont très proches des valeurs de $a = 4.29$ Å suivant l'orientation (111), (221) respectivement, dans tout l'intervalle de températures (35°C, 50°C, 60°C, 70°C). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature par J. Gan et al qui ont fabriqué des hétérostructures de Cu₂O/ZnO possédant des paramètres de maille allant de 4.28 Å à 4.31 Å [21].

Les figures IV.26-27 présentent la variation de coefficient de texture en fonction de température suivant les plans (110), (111), (211) et (220) respectivement.

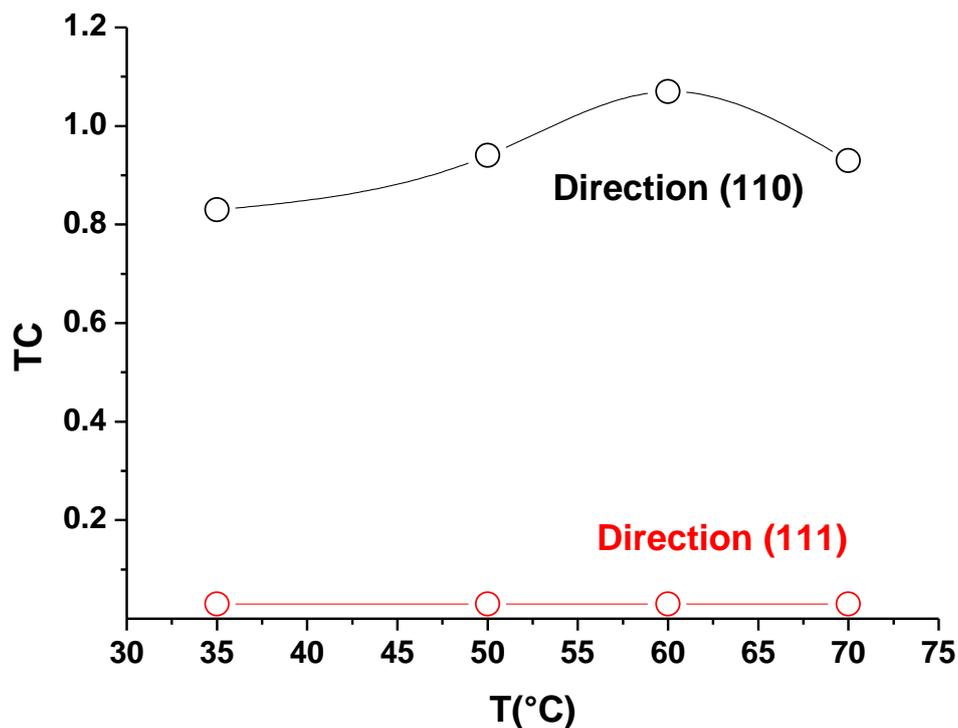


Figure IV.26 : Variation coefficient de texture de l'hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO à différentes températures selon les orientations (110) et (111).

Nous remarquons tout d'abord dans la figure IV.26 que le coefficient de texture TC selon la direction (110) augmente de 35°C à 60°C et diminue à 70°C, par contre suivant (111) aucun changement n'est observé. La figure IV.27 indique la variation de coefficient de texture

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

TC en fonction de température selon les orientations suivants (211) et (220). Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [22].

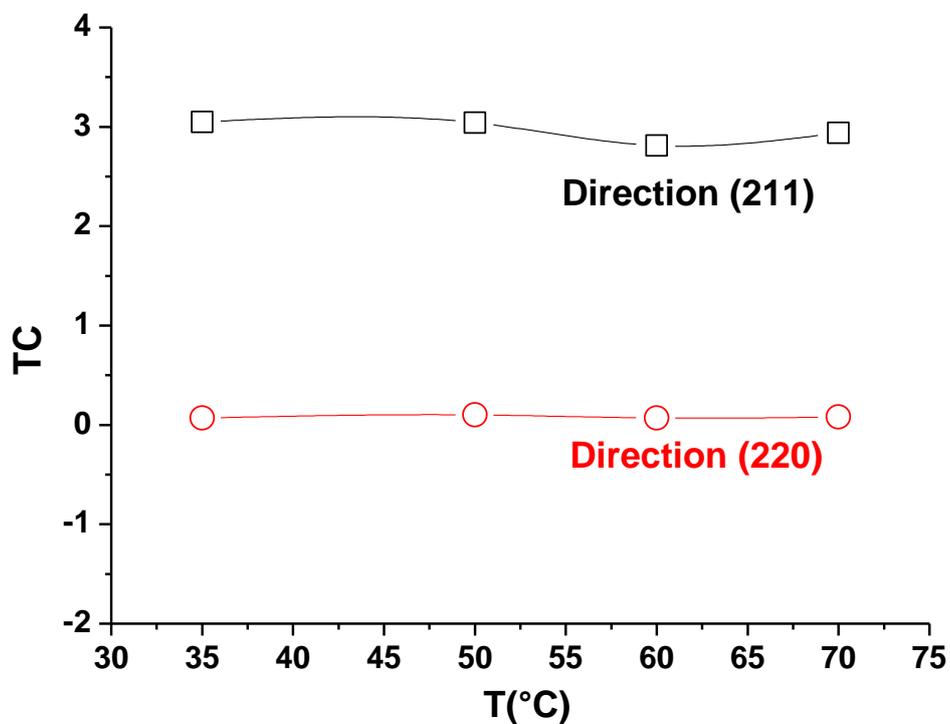


Figure IV.27 : Variation coefficient de texture de l'hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO à différentes températures selon les plans (211) et (220).

Tableau IV.8: Les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à différentes températures selon l'orientation (110).

T (°C)	2 θ (°)	$\Delta\theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a(Å)	Δa (Å)	V (Å ³)	Δv (Å ³)	G (nm)	$\delta \cdot 10^{-3}$. (lines.nm ⁻²)	TC
70	30.77	1.22	0.254	2.96	0.06	4.17	0.1	72.51	5.31	33.94	0.86	0.83
60	30.75	1.2	0.255	2.96	0.06	4.17	0.1	72.51	5.31	33.94	0.86	0.94
50	30.72	1.17	0.272	2.96	0.06	4.17	0.1	72.51	5.31	31.78	0.99	1.07
35	30.72	1.17	0.276	2.96	0.06	4.17	0.1	72.51	5.31	31.12	1.03	0.93

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Tableau IV.9: Les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à différentes températures selon l'orientation (111).

T (°C)	2 θ (°)	$\Delta \theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a(Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	Δv (Å) ³	G (nm)	$\delta \cdot 10^{-3}$ (lines.nm ⁻²)	TC
70	36.57	0.16	0.289	2.48	0.02	4.29	0.02	78.95	1.12	30.34	1.08	0.03
60	36.57	0.16	0.296	2.48	0.02	4.29	0.02	78.95	1.12	29.75	1.12	0.03
50	36.56	0.15	0.280	2.48	0.02	4.29	0.02	78.95	1.12	31.61	1	0.03
35	36.58	0.17	0.276	2.48	0.02	4.29	0.02	78.95	1.12	31.61	1	0.03

Tableau IV.10: les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO à différentes températures selon le plan (211).

T (°C)	2 θ (°)	$\Delta \theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	A (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	Δv (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
70	51.19	1.26	0.256	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	36.32	0.75	3.05
60	51.19	1.26	0.254	1.79	0.05	4.38	0.11	84.02	6.19	36.32	0.75	3.04
50	51.13	1.32	0.302	1.78	0.04	4.36	0.09	82.88	5.05	30.70	1.05	2.81
35	51.12	1.33	0.307	1.78	0.04	4.36	0.09	82.88	5.05	30.12	1.02	2.94

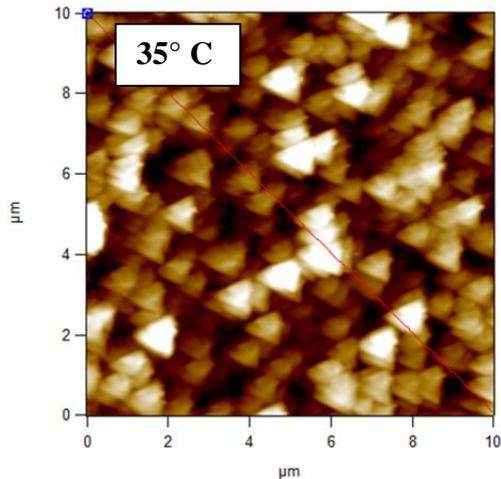
Tableau IV.11: les paramètres structuraux de Cu₂O/ZnO/ITO a différentes températures selon le plan (220).

T (°C)	2 θ (°)	$\Delta \theta$ (°)	β (°)	d (Å)	Δd (Å)	a (Å)	Δa (Å)	V (Å) ³	Δv (Å) ³	G (nm)	δ (lines.nm ⁻²)	TC
70	60.83	0.51	0.279	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	34.80	0.82	0.07
60	60.83	0.51	0.293	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	32.75	1.28	0.10
50	60.75	0.59	0.333	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	28.80	1.20	0.07
35	60.75	0.59	0.344	1.52	0.01	4.29	0.02	78.95	1.12	27.84	1.29	0.08

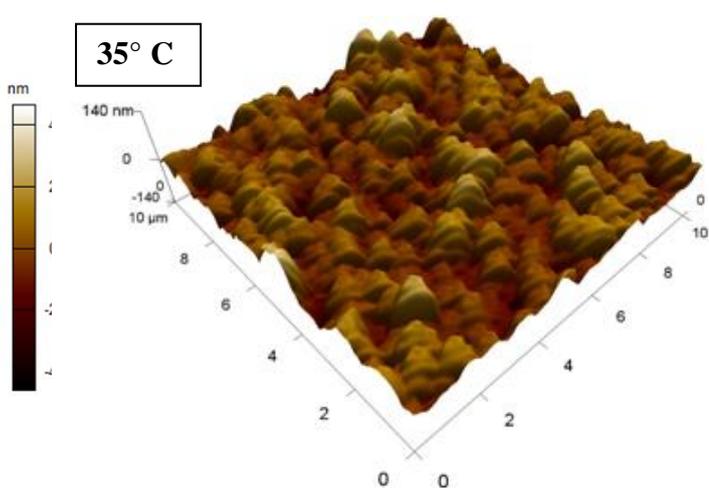
IV.3.4. Caractérisation morphologique par AFM

Les images scannées (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) de la texture des hétérostructures synthétisées type Cu₂O/ZnO/ITO à 2D et 3D sont illustrées dans la figure IV.28 pour toutes les températures de synthèse. La morphologie de surface obtenue est sous forme de nanopyramides homogènes à température 50°C-60°C-70°C, par contre à température de 35°C l'homogénéité du surface a diminué. Ce résultat permet de confirmer que les nanopyramides sont formées convenablement aux hautes températures supérieures à 35°C.

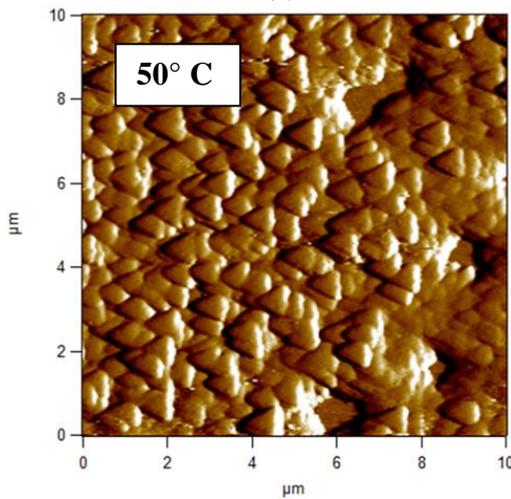
CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$



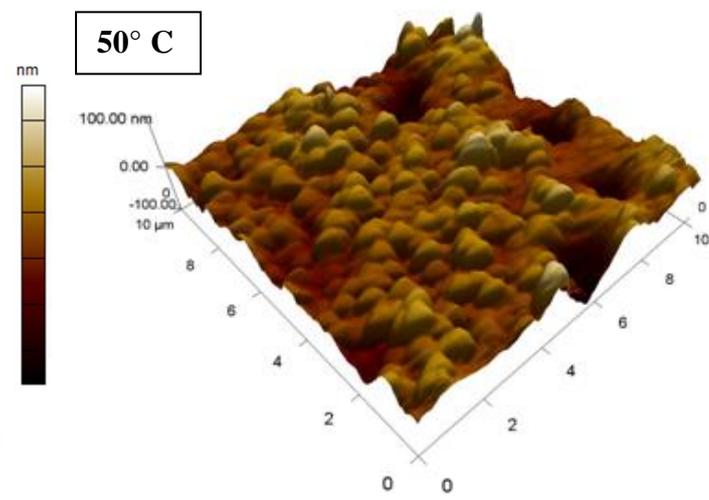
(a)



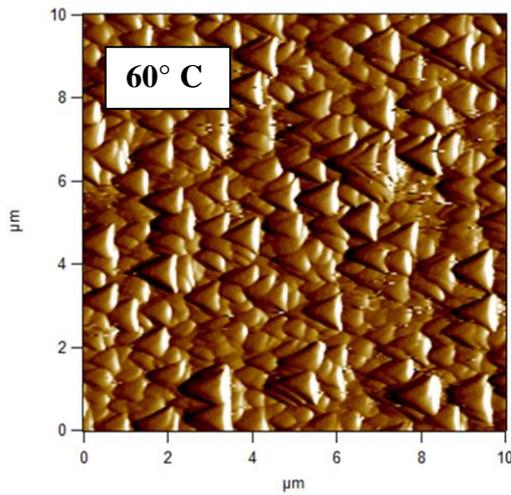
(a')



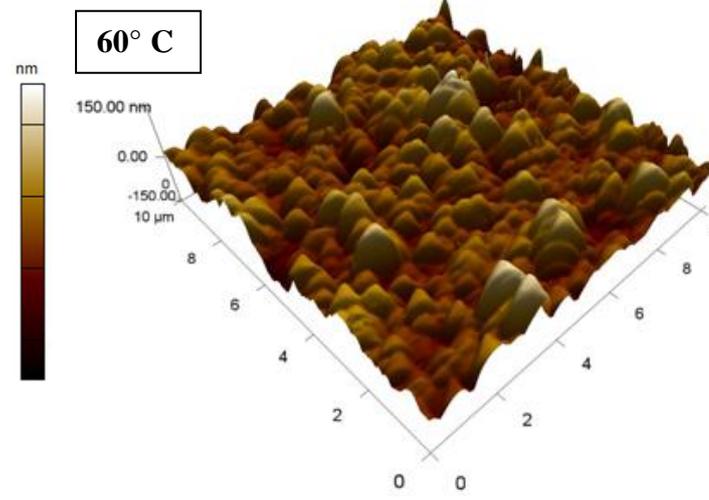
(b)



(b')



(c)



(c')

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

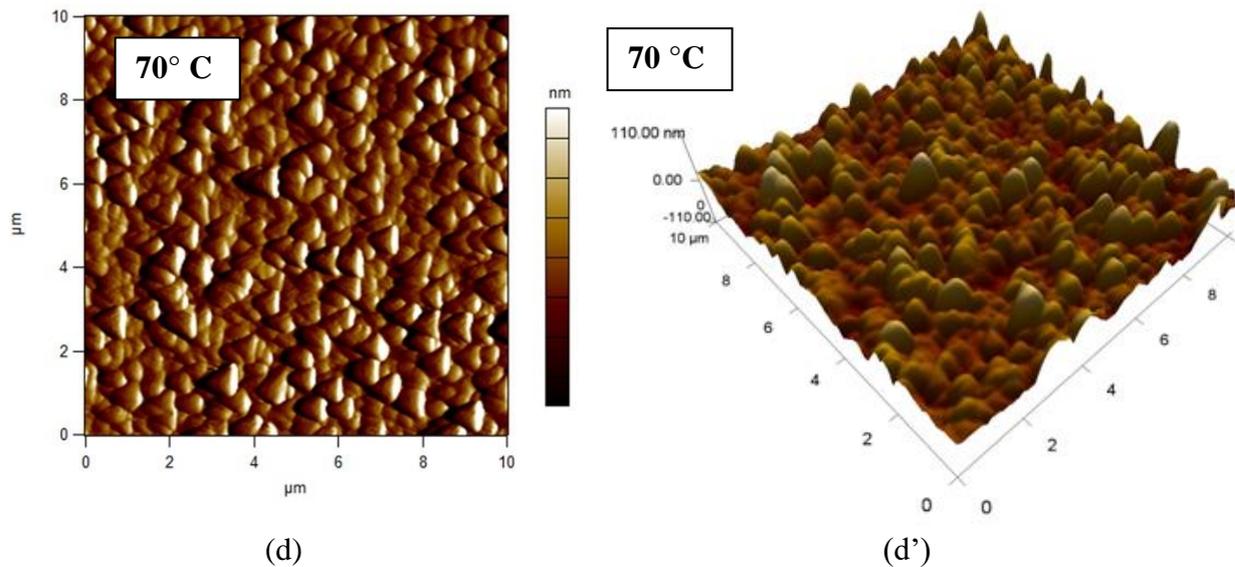


Figure IV.28 : Images scannées par AFM de morphologie de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à plusieurs températures d'électrodéposition 2D :(gauche), 3D (droite).

La croissance des nanopyramides s'effectue selon la direction OZ avec des hauteurs de l'ordre de 100 nm-150nm, ils sont dirigés vers la gauche de l'image AFM avec une grande densité sauf pour 35°C, où un peu de vide s'installe entre les nanograins.

IV.2.3. Caractérisation optique

Les spectres de transmission des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ dans la gamme d'onde 300 nm-1000 nm à température entre 35° C et 70° C sont présentés dans la figure IV.29. Une zone de haute transparence située dans le visible particulièrement entre 500 nm et le proche infrarouge 1100 nm est détectée. La valeur maximale de la transmission est de l'ordre de (77.85%), pour température $T=70^\circ\text{C}$. Ce comportement a été obtenu par Yuan-Gee Lee et al. dans leur recherche sur des films minces de Cu_2O électrodéposés à différentes températures de 25°C à 65°C [23].

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

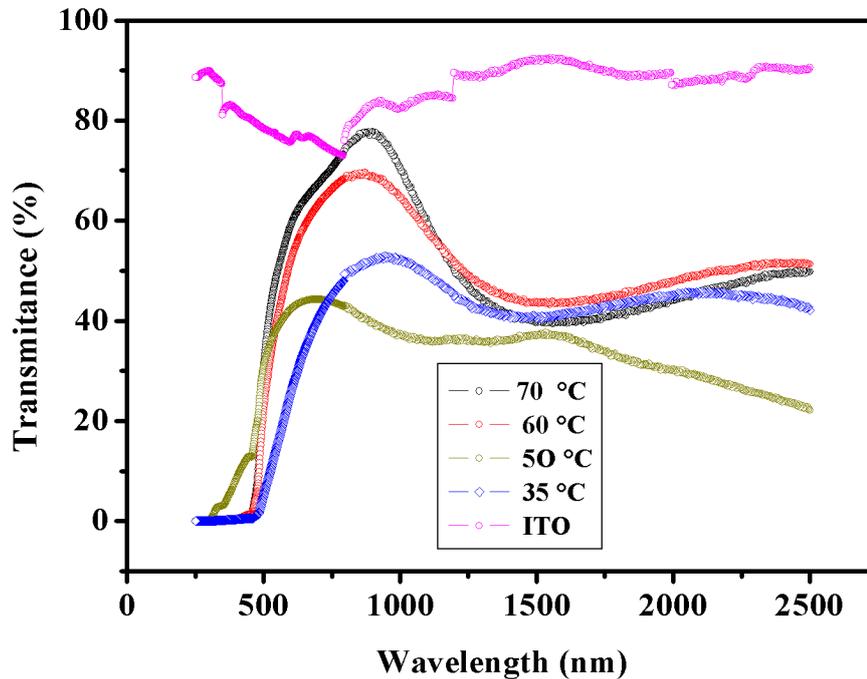


Figure IV.29: Spectres de transmission de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposée à différentes températures par électrodéposition.

Comme pour les autres structures synthétisées, la transmittance descend considérablement dans la région de l'infrarouge due à l'existence de centre de pièges ou défauts de structure. Les spectres d'absorbance UV-VIS-IR des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ augmentent à différentes températures de dépôt sont dessinés dans la figure IV.30. L'absorbance devient importante puis diminue de façon abrupte à partir de la bande UV et devient ensuite insignifiante dans les gammes VIS-IR du spectre électromagnétique. La caractérisation par absorption UV-Visible d'une hétérostructure de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à température variable de 35°C - 70°C a montré qu'il y a un grand épaulement d'absorption assez large (370 nm-500nm) à température 70°C , ce qui signifie l'augmentation de la température provoque la formation des cristallites de Cu_2O . Ces résultats sont semblables à ceux trouvés par D.Junda le et al. qui ont déposé des films de CuO sur le substrat du verre par la technique de spin coating à différentes températures de 300°C à 700°C [24].

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

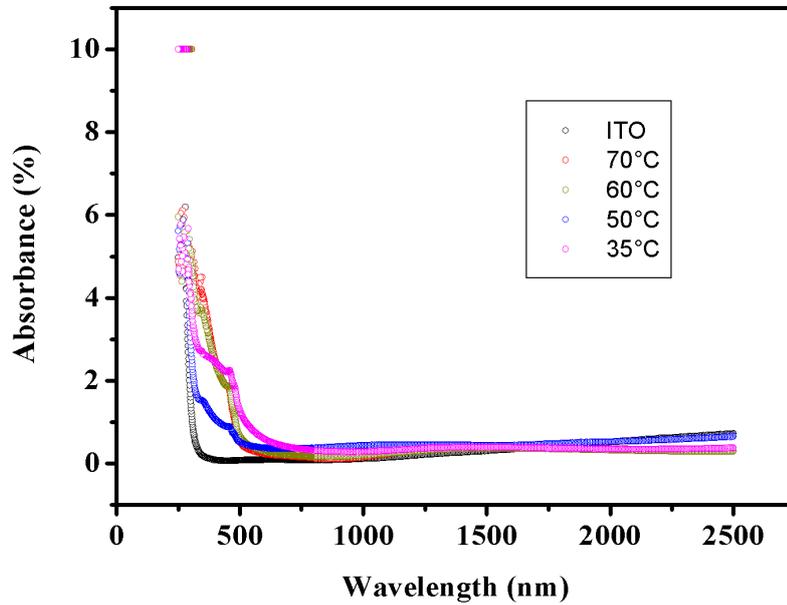


Figure IV. 30 : Spectres d'absorption du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposé à différentes température par électrodéposition.

La figure IV.31 illustre la variation de réflectance à différentes températures, nous remarquons une meilleure réflectance dans la gamme de température 60°C à 70°C dans l'infrarouge 800 nm-2500 nm.

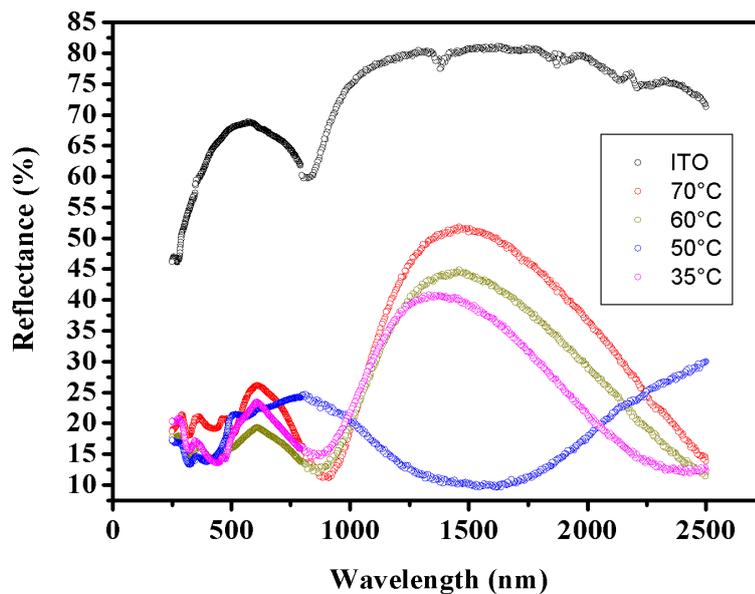


Figure IV.31 : Spectre de réflectance de l'hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ déposée à différentes températures.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Les valeurs du gap optique dans les hétérostructures élaborées type Cu₂O/ZnO/ITO se situent entre 2.11eV et 3.77 eV, de telles valeurs sont en parfait accord avec les valeurs reportées par d'autres chercheurs [25] et restent proches de celles de Cu₂O (2 eV). Par contre à la température de 35 °C le gap avoisine la valeur de 3.77 eV est obtenu comme le montre la figure IV.32. Ce dernier appartient à l'oxyde de Zinc (ZnO). Des résultats similaires sont trouvés par Xishun Jiang et al. [26].

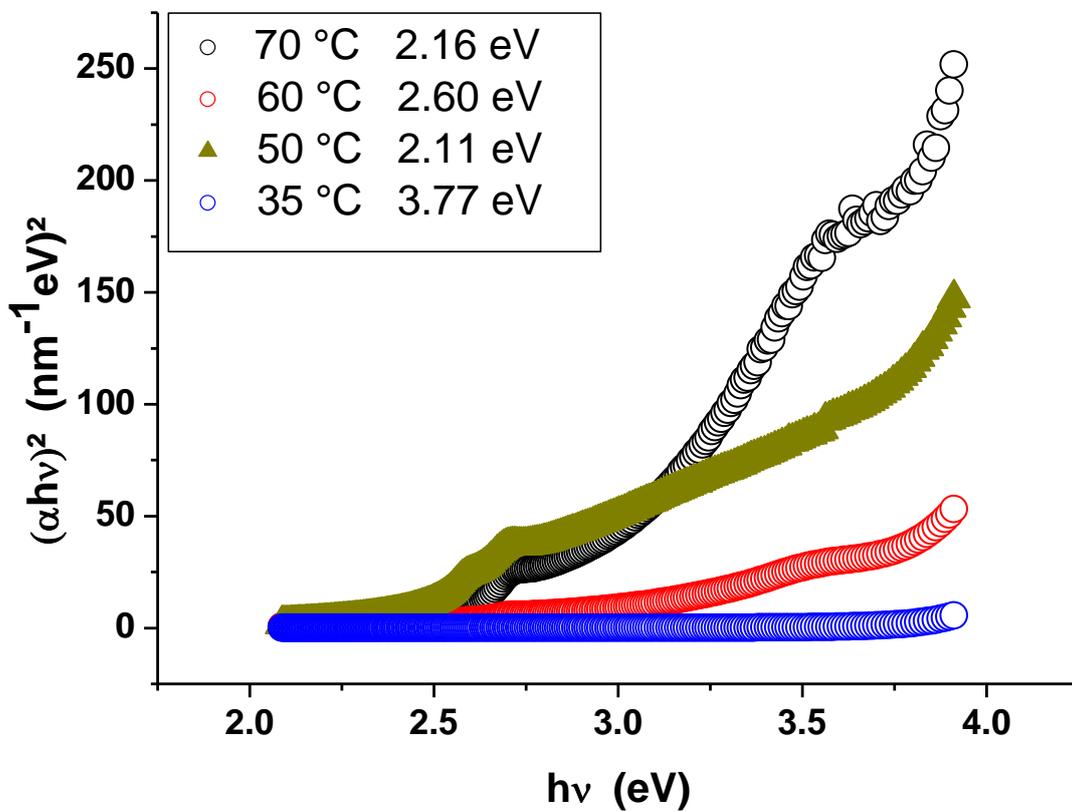


Figure .IV.32 : La variation du gap optique du Cu₂O/ZnO/ITO en fonction de la température.

La figure IV.33 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température. L'indice de réfraction n pour Cu₂O varie entre 1.74 et 2.77 qui sont regroupés au tableau IV.12. Une grande valeur a été obtenue pour la température 50°C de l'ordre 2.77. Ces résultats sont presque semblables à ceux trouvés dans la littérature [1-8]. L'indice de réfraction n obtenu pour la structure Cu₂O/ZnO/ITO à température 35°C est légèrement

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

inférieur à ceux publiés dans les articles de Mohra et Massoudi [1-11]. Ceci induit que l'indice de réfraction varie selon le processus de fabrication.

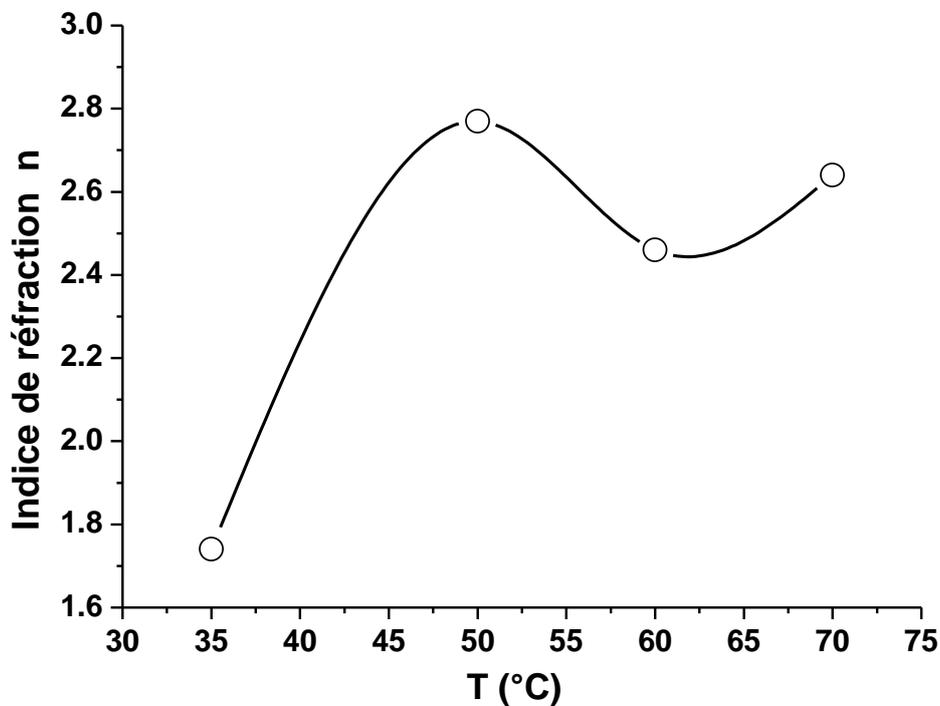


Figure IV.33: Variation d'indice de réfraction en fonction de température d'une hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO.

Tableau IV.12 : L'effet de température sur les paramètres optiques d'une hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO fabriquée par électrodéposition.

T (°C)	E _g (eV)	T _{max} (%)	T (%) (550 nm)
35	3.77	52.26	49.23
50	2.11	43.82	42.23
60	2.60	69.16	38.25
70	2.31	77.85	12.92

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

IV.4. Caractérisation courant-tension

4.1. Les mesures électriques en obscurité

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées par le montage électrochimique. Les caractéristiques I-V sont mesurées dans l'obscurité où le potentiel varie dans l'intervalle -0.3 V , -0.6 V et sous éclairage par une lampe ordinaire de lumière blanche de puissance de $1000 \text{ mW}/\text{cm}^2$ et la distance lampe-cellule est de 25 cm . Notre hétérostructure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ est munie d'un dépôt métallique en or considéré comme un contact avant. Notre dispositif électrochimique $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ va être exposé à plusieurs mesures électriques.

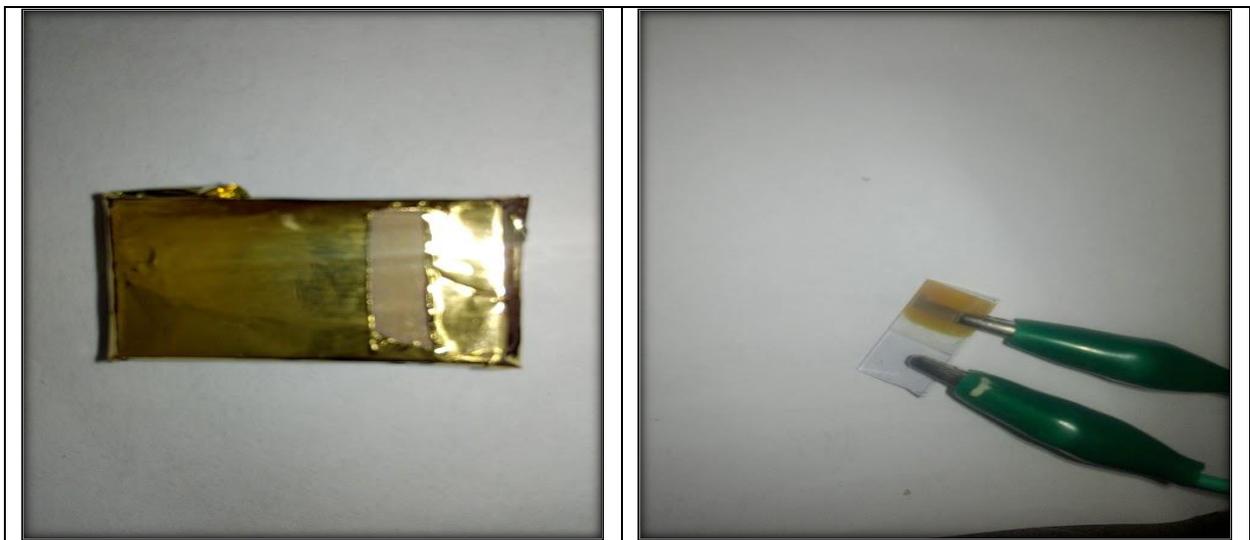


Figure IV.34 : Métallisation par l'or de la structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

Les résultats de mesures de caractéristique courant-tension de notre structure $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ sont présentés dans les figures suivantes (IV.36- IV.37).

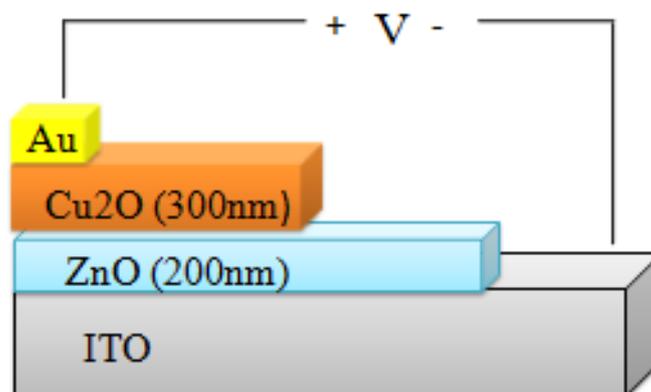


Figure IV.35 a : Structure d'une cellule solaire $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$



Figure IV.35 b : Dispositif de mesure et simulateur solaire d'une cellule solaire $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ sous éclairage (Centre CRTSE-Alger).

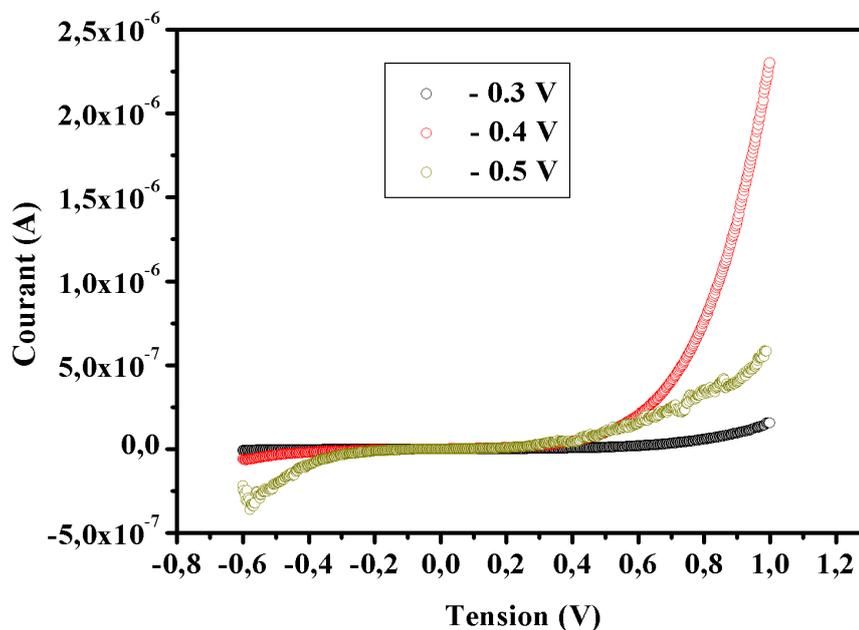


Figure IV.36: Caractéristique courant tension d'une cellule solaire type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ dans l'obscurité pour le courant positif pour les trois potentiels d'électrodéposition (-0.3V, -0.4V, -0.5V).

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

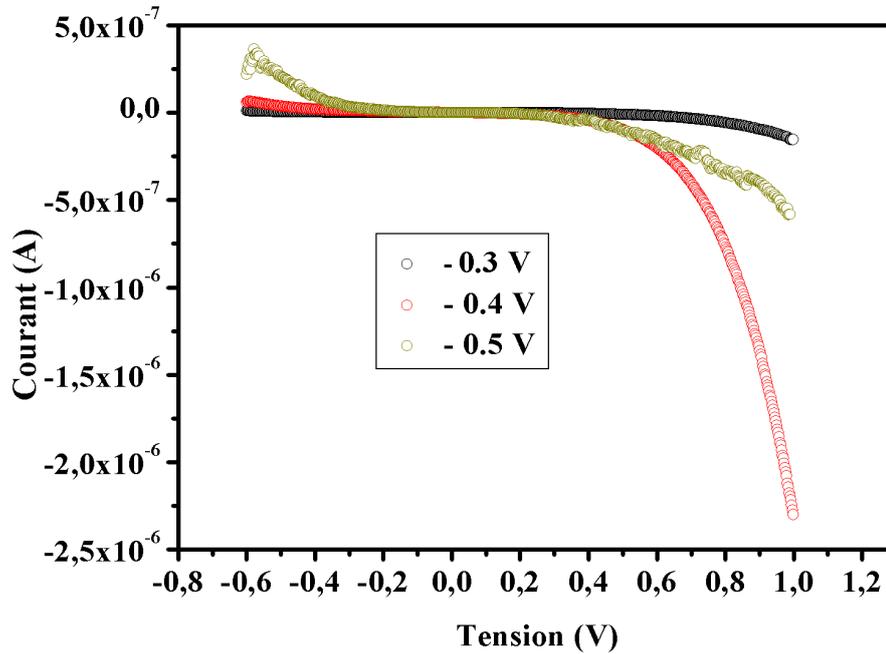


Figure IV.37:Caractéristique courant tension d'une cellule solaire type Au/Cu₂O/ZnO/ITO dans l'obscurité pour le courant négatif pour les trois potentiels d'électrodéposition (-0.3V, -0.4V, -0.5V).

Dans ce paragraphe, nous étudions le mécanisme de transport des films minces d'une cellule solaire type (Au /Cu₂O/ZnO/ITO) dans l'obscurité. Pour cet objectif nous avons utilisé une méthode d'extraction courant-tension (I-V) en régime thermoïonique. Cette méthode est très utilisée pour extraire les paramètres électroniques comme le facteur d'idéalité n et le courant de saturation I_0 d'une diode à jonction PN (Cu₂O/ZnO) sachant que Cu₂O est un semiconducteur de type p, à partir de l'analyse de la partie linéaire de la courbe. La théorie d'émission thermoïonique est donnée par l'équation suivante [27] :

$$I = I_0 \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right] \quad (\text{IV.1})$$

Où I et V sont le courant et la tension mesurés aux bornes de la hétérojonction, n le facteur d'idéalité, est calculé avec la condition $V > 3kT/q$, I_0 est le courant de saturation donné par l'équation suivante [27]:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Où les différentes grandeurs sont ;

A : surface de la diode.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

A^* : valeur théorique de la constante de Richardson du substrat. Pour le substrat d'ITO la constante A^* est de $1.3 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ [28],

q : charge électrique $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Φ_b : hauteur de barrière (barrière de Schottky).

K_B : constante de Boltzmann. $K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Température ambiante $T = 300 \text{ K}$

Permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.84 \cdot 10^{-12} \text{ (F/m)}$.

L'équation de la caractéristique I-V de la diode basée sur la théorie de l'émission thermoionique montre que le tracé du courant I en fonction de la tension V est une droite. La valeur de I_0 est extraite à partir cette droite. Pour déterminer le facteur d'idéalité n ; le logarithme de courant en fonction de la tension ($\ln I$ - V) est tracé (variation semi-logarithmique). La pente de la partie linéaire est donc calculée dans la région de la polarisation directe de la courbe $\ln I$ - V par le biais de l'équation suivante [27-32];

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (\text{IV.3})$$

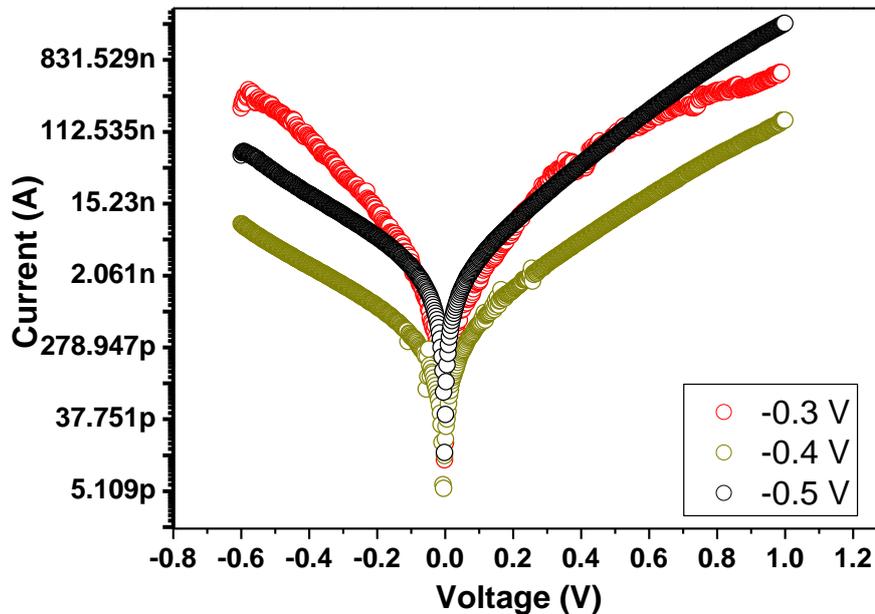


Figure IV.38 : Caractéristique (I-V) de la hétérojonction type Au/Cu₂O/ZnO/ITO en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

4.2. Les paramètres électroniques de la jonction

Les auteurs S.K.Cheung et N.W.Cheung ont suggéré une méthode pour le calcul de la résistance série R_s et la hauteur de barrière Φ_b par l'utilisation des équations suivantes [27-32]:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad (\text{IV.4})$$

Où R_s est la résistance série, $k_B T/q = 25 \text{ meV}$ à température ambiante ($T=300 \text{ K}$), $dV/d(\ln I)$ est la dérivée première de la tension appliquée par rapport au logarithme de courant. La fonction $H(I)$ en fonction de la tension appliquée, où T est la température, A est la section de la cellule, A^* est la constante de Richardson, k_B est la constante de Boltzmann ;

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Et $H(I)$ est donné comme fonction linéaire de courant comme suit [27-32]:

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \quad (\text{IV.6})$$

La fonction introduite par cette méthode est la fonction $H(I)$. A partir des mesures expérimentales de la caractéristique (I-V) à température ambiante en obscurité, nous prenons les valeurs de la région de la polarisation directe pour tracer $dV/d(\ln I)$ en fonction de I en utilisant l'équation (IV.5-6), une ligne droite est ainsi tracée. La pente de cette droite est alors calculée pour déterminer R_s et n respectivement.

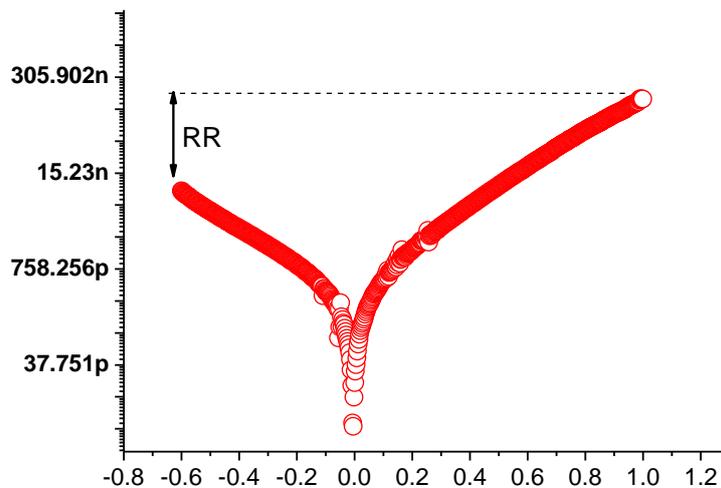


Figure IV.39a : Caractéristique (I-V) de la hétérojonction type Au/Cu₂O/ZnO/ITO en obscurité. Le facteur de redressement RR est indiqué.

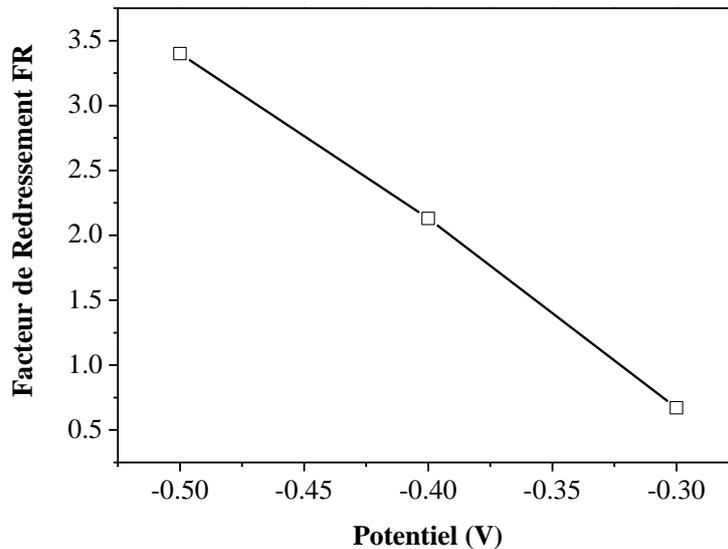


Figure IV.39b: Facteur de redressement de l'hétérojonction type Au/Cu₂O/ZnO/ITO en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

Le facteur de redressement RR

Les faibles tensions correspondantes au courant inverse et l'augmentation exponentielle du courant direct sont les propriétés caractéristiques des contacts de rectification. D'après les figures (IV.38, 39a) il est facilement observé que nos dispositifs ont une assez bonne propriété de redressement dans l'obscurité. Le facteur de redressement RR, donné par le rapport $I_{\max(+V)}/I_{\max(-V)}$ [32-39], est faible ($RR < 5$). Le facteur de redressement est important de l'ordre de 3600 pour le ZnO et 76 pour le SnO₂. Ces valeurs confirment la réalisation d'une diode fabriquées par spray pyrolysis et par évaporation thermique sous vide mentionnées précédemment [31,34,37] et pour des hétérostructures organiques préparées par spin coating et évaporation thermique est évalué à 7.71×10^3 [27]. Pour les deux structures fabriquées à -0.4 V et -0.5 V, un facteur de redressement acceptable est révélé, donc nos structures se comportent comme des diodes et par conséquent leurs paramètres électroniques sont aisément extraits des courbes courant-tension.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

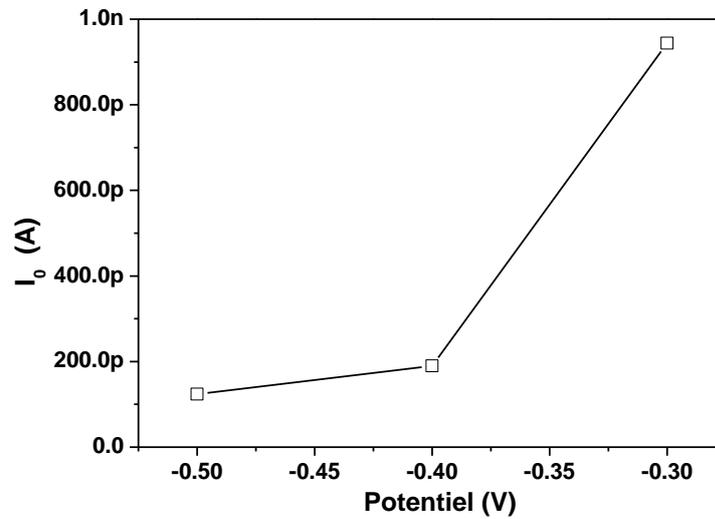


Figure IV.39c : Courant de saturation de l'hétérojonction type Au/Cu₂O/ZnO/ITO en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

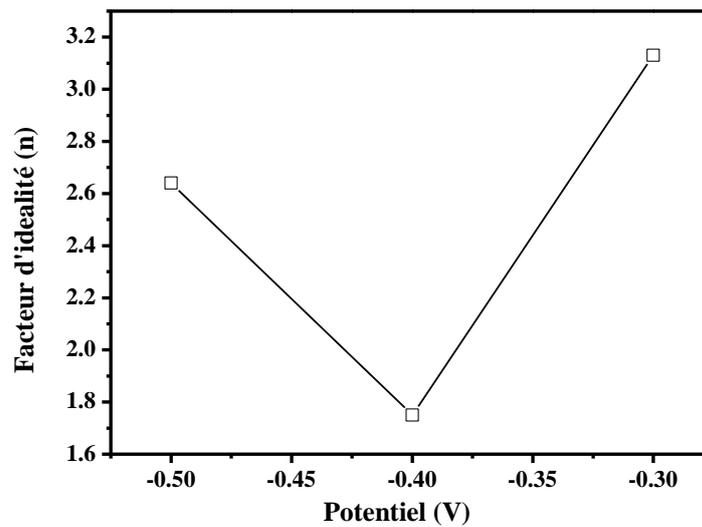


Figure IV.39d: Facteur d'idéalité de l'hétérojonction type Au/Cu₂O/ZnO/ITO en obscurité à plusieurs potentiels d'électrodéposition et à température de bain de 60°C.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES
 TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

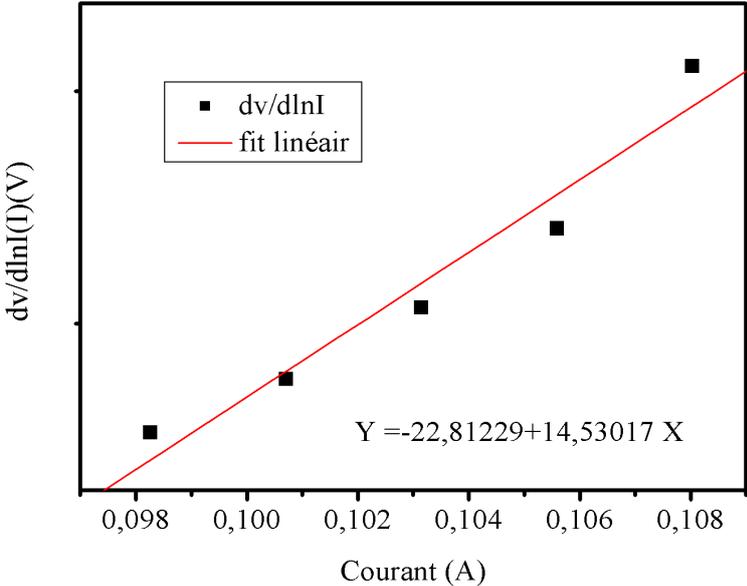


Figure IV.40a: Variation de la fonction ($dV/d\ln I$) en fonction de courant obtenu de la région dans la polarisation directe de la caractéristique ($I-V$) de la diode PN Au/Cu₂O/ZnO /ITO au potentiel de - 0.3 V.

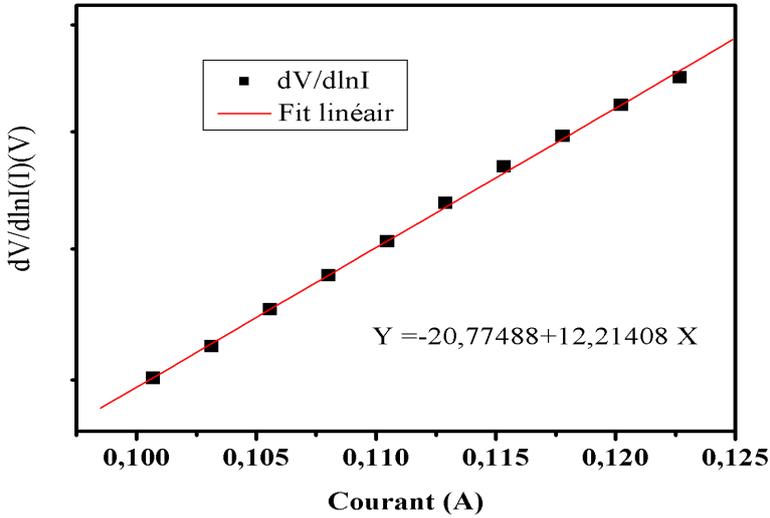


Figure IV.40b Variation de la fonction ($dV/d\ln I$) en fonction de courant obtenu dans la région de la polarisation directe de la caractéristique ($I-V$) de la diode PN Au/Cu₂O/ZnO/ITO au potentiel de - 0.4 V

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

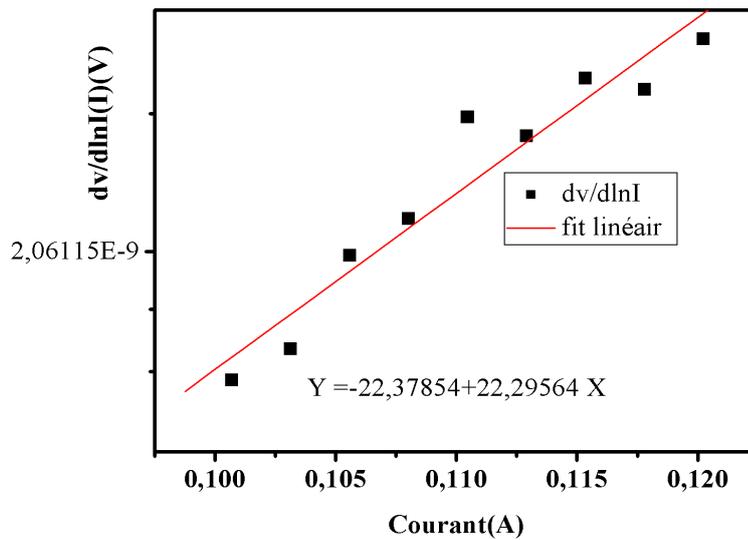


Figure IV.40c : Variation de la fonction ($dV/d\ln I$) en fonction de courant obtenu dans la région de la polarisation directe de la caractéristique ($I-V$) de la diode PN Au/Cu₂O/ZnO /ITO au potentiel de -0.5 V

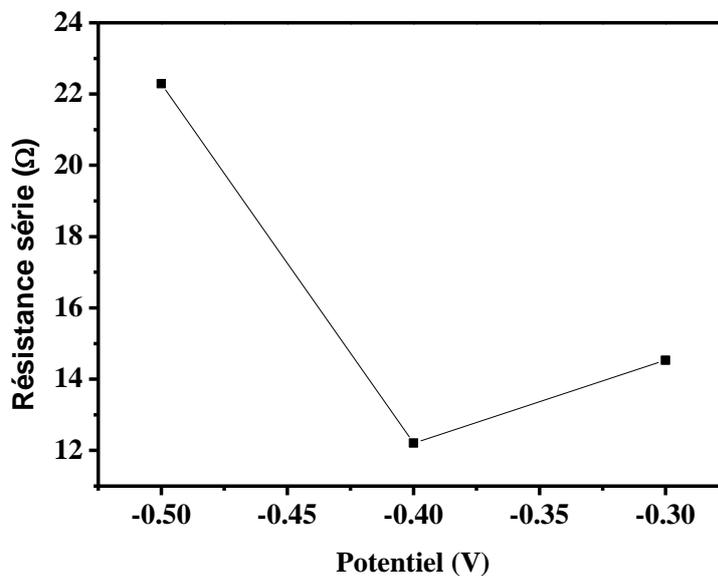


Figure IV.40d : Variation de la résistance série en fonction du potentiel l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

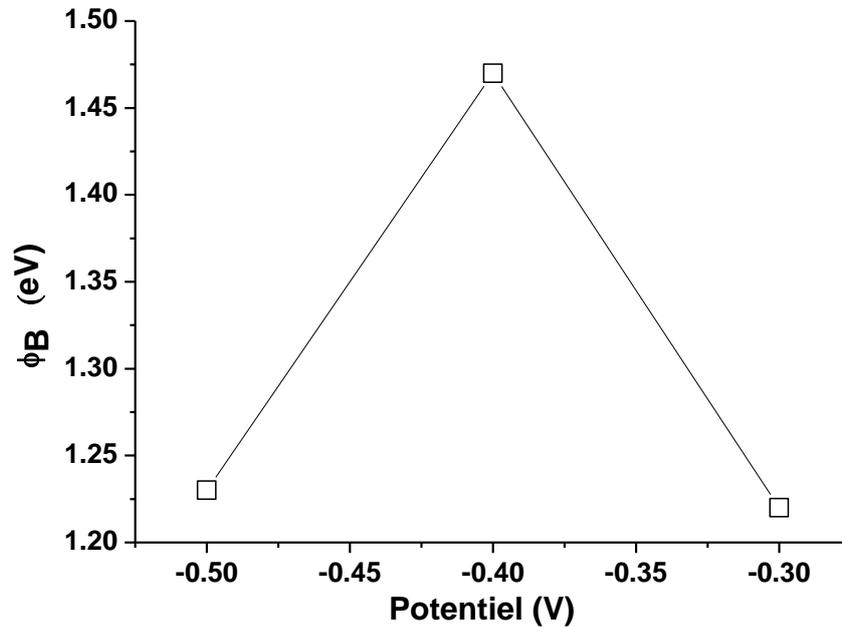


Figure IV.40e : Variation de la hauteur de barrière en fonction du potentiel l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité.

Nous savons que le facteur d'idéalité n est compris entre deux valeurs 1 et 2, telles que 1 montre le mécanisme de diffusion et 2 le mécanisme de génération-recombinaison. D'après le tableau IV.13 le facteur d'idéalité n varie entre 1.75 et 3.13 avec le changement de potentiel d'électrodéposition. Selon les résultats trouvés à travers cette recherche, nous constatons que la structure Au/Cu₂O/ZnO/ /ITO, pour le potentiel de -0.4 V, démontre un excellent comportement très proche du comportement idéal de la jonction PN avec n égal à 1.75. De plus, I_s est très élevé de l'ordre de 9.44×10^{-10} A pour le potentiel de -0.3 V.

Tableau IV.13: L'effet de potentiel sur les paramètres électriques d'une hétérostructure Cu₂O/ZnO/ITO fabriquée par électrodéposition à plusieurs potentiels.

ITO/Cu ₂ O/ZnO/Au	-0.3 V	-0.4 V	-0.5 V
Facteur d'idéalité n	3.13	1.75	2.64
Courant de saturation I_0 (nA)	0.944	0.19	0.124

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

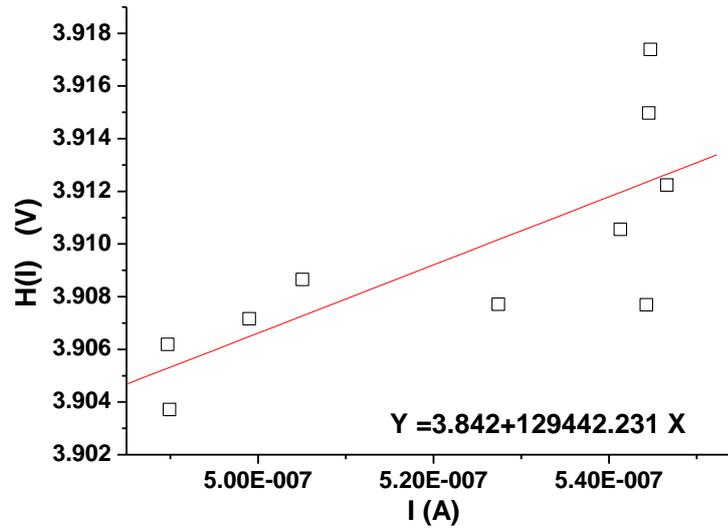


Figure IV.40f Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.3V. L'équation d'approximation linéaire est affichée.

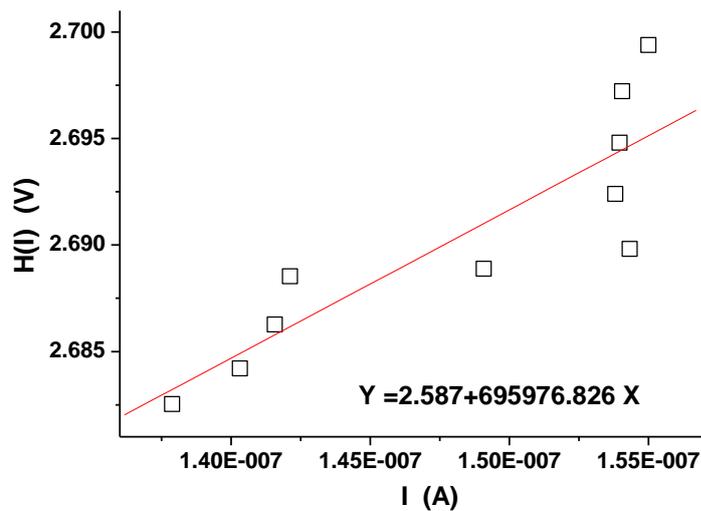


Figure IV.40g Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.4V. L'équation d'approximation linéaire est affichée.

En utilisant l'équation IV-5 et IV-6, et l'approximation par fitting des courbes 40e-g , les valeurs de barrière de potentiel sont déduites et évaluées à 1.23 eV, 1.48 eV et 1.22 eV pour -0.3 V, -0.4 V et -0.5V respectivement.

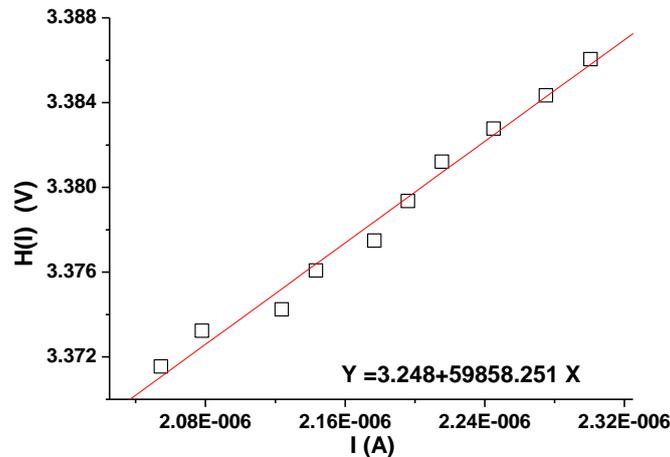


Figure IV.40h Variation de la fonction H en fonction de courant en polarisation directe de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO /ITO à 60°C en obscurité pour -0.5V. L'équation d'approximation linéaire est affichée.

4.3. Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire Cu₂O/ZnO/ITO

La tension circuit ouvert V_{oc} :

La tension V_{oc} définit la différence entre énergies de Fermi ($E_{FC}-E_{FV}$) dans laquelle la recombinaison est en équilibre avec la génération électron-trou à travers la cellule. Le taux de génération par unité de volume est très fort à la surface de semiconducteur à cause de la décroissante exponentielle de la densité de courant du photon à l'intérieur du semiconducteur. Les électrons et les trous produits sont distribués par diffusion d'une façon uniforme sur l'épaisseur en fonction de la longueur de diffusion [33].

Le courant de court-circuit I_{sc} :

Un courant I_{sc} fort nécessite une cellule solaire aussi épaisse que possible pour augmenter son absorption. Le courant de court-circuit est produit par le courant de photons absorbés [33]. D'après les résultats de caractérisation courant-tension I-V, il est clair que le potentiel - 0.6 V ne permet pas de former une jonction PN. Le mécanisme qui domine notre structure Au /Cu₂O/ZnO/ITO est celui de la recombinaison génération pour un facteur d'idéalité n de 1.75 au potentiel de - 0.4V. A l'aide de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire à base Cu₂O/ZnO/ITO dans l'obscurité-éclairage, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule photovoltaïque, donc le facteur de forme (FF) en anglais "Fill Factor" est défini comme le rapport entre la puissance maximale et le produit ($I_{sc} \times V_{oc}$); d'où il est exprimé par la relation [27, 31, 33];

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{IV.7})$$

Ce paramètre compris entre 0 et 1, exprimé en % qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique I - V de la cellule solaire [27-38]. Les paramètres photovoltaïques I_{sc} , V_{oc} , I_m , V_m , FF [31, 33] sont extraits des caractéristiques I - V . La puissance maximale P_m fournie par une jonction éclairée est le produit de tension maximale V_m par le courant maximal I_m . La puissance maximale est ainsi déduite par la relation suivante [27-31]:

$$P_m = I_m \times V_m \quad (\text{IV.8})$$

Où $0 < V_m < V_{oc}$ et $0 < I_m < I_{sc}$. Le rendement, noté η , de la cellule est alors déduite de la façon suivante [27-39]. Le rendement de conversion énergétique des dispositifs électroniques éclairés est exprimé par [27-40] ;

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{inc}} \quad (\text{IV.9})$$

Où P_{inc} est la puissance d'éclairement par unité de surface ($1000\text{mW}/\text{cm}^2$).

La caractéristique courant-tension de l'hétérojonction Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclairement à $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ fabriquée à potentiel -0.5 V et à 60 °C est représentée dans la figure 41a. En se basant sur des travaux précédents de M. Benhaliliba [31, 33], nous avons extrait des paramètres photovoltaïques I_m , V_m , I_{sc} et V_{oc} par la construction géométrique des différents paramètres de la jonction Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclairement comme il est clairement indiqué dans la figure 41b [31,33]. Le maximum d'énergie délivrée par une cellule solaire est donné par le plus grand rectangle inscrit dans la caractéristique I - V comme il est illustré dans la figure 41.b. Ce rectangle donne les valeurs maximales de tension V_m et de courant I_m [31, 33]. Les valeurs déduites sont reportées dans le tableau IV14. Le rendement de cette hétérojonction (η) est évalué à 0.006.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

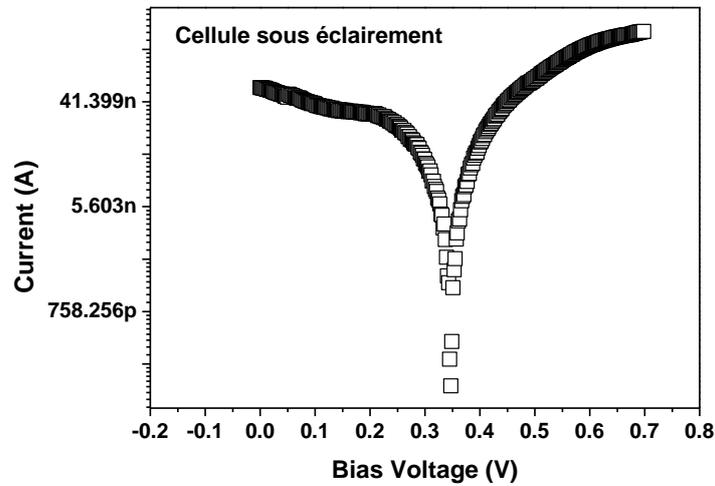


Figure IV. 41a: Caractéristique courant-tension (échelle semilog.) d'une cellule solaire Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclaircment à 1000 mW/cm² fabriquée à potentiel - 0.5 V et à 60 °C.

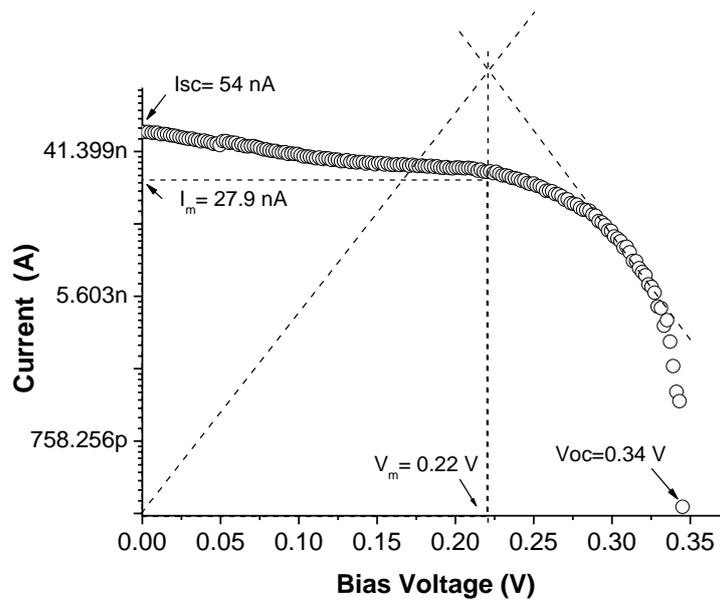


Figure IV. 41b : Construction géométrique des différents paramètres de la jonction Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclaircment I_m , V_m , I_{sc} et V_{oc} .

Tableau IV.14 : Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire Cu₂O/ZnO/ITO au potentiel de - 0.5 V.

Cu ₂ O/ZnO/ITO	I_{sc} (nA)	V_{oc} (V)	I_m (nA)	V_m (V)	FF
- 0.5 V	54	0.34	27.9	0.22	0.33

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

D'après les calculs effectués sur la caractéristique courant-tension I-V de la cellule solaire $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$, nous avons remarqué que le meilleur résultat a été obtenu pour le potentiel -0.5 V, ceci montre que la cellule $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ délivre une tension de circuit ouvert de l'ordre de 0.34 V. Le courant de court-circuit atteint une valeur de l'ordre 54 nA, et le facteur de forme égal 0.33 . M. Ces valeurs sont en accord avec ceux trouvés en littérature. Abdelfatah et al. [41] ont fabriqué une cellule solaire à base $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{AZO}$ avec la condition de 0.4 M sulfate du cuivre, 3M acide citrique, 4M de NaOH , $\text{PH} = 12.5$, un potentiel de -0.4V , et des paramètres photovoltaïques suivants sont obtenus : $V_{oc} = 0.3$ V, $I_{sc} = 6.819 \pm 0.048$ mA /cm², $\text{FF} = 0.439 \pm 0.006$.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Discussions&Conclusion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et interpréter les propriétés physiques et les paramètres électroniques extraits des analyses et mesures électroniques.

Notre étude porte sur les hétérojonctions à base d'oxydes de cuivre et de zinc déposés par la méthode électrochimique sur le substrat ITO. Nous étudions les caractéristiques courant-tension en obscurité et sous éclairage. Nous avons préparé des hétérostructures de type Cu₂O/ZnO/ITO à différents paramètres d'électrodéposition tels que le potentiel (E) et la température du bain (T). Les caractérisations électrochimiques, structurales, morphologiques, optiques, électriques ont été réalisées. Les courbes électrochimiques (CC et voltacyclique) ont bien abouti aux résultats attendus et les valeurs sont mentionnées dans les sections adéquates. L'analyse structurale a permis de confirmer que les hétérostructures de type Cu₂O/ZnO/ITO ont une structure cristalline cubique, avec une taille de grain de l'ordre 33.34 nm et les mesures optiques montrent un gap optique d'environ 2.16 eV à 60°C et un potentiel appliqué de - 0.3 V. Les résultats d'analyse des spectres de diffraction de rayons X des hétérostructures Cu₂O/ZnO/ITO confirment que la phase Cu₂O est bien formée au potentiel - 0.5V. Le pic (110) est la direction préférentielle de la croissance des films. L'analyse des rayons X révèle la présence de structure polycristalline de ces films minces quel que soit le potentiel d'électrodéposition appliqué. L'intensité du pic (110) décroît avec l'augmentation de potentiel cathodique, il est possible que les phases ZnO et ITO se sont formées avec une faible concentration. Les phases ZnO et ITO n'apparaissent pas au potentiel - 0.6 V. De plus, nous observons que la maille Cu₂O est serrée, $a=4.17 \text{ \AA}$, sous l'effet de la température. La taille des grains change de peu de 31.12 nm à 34.73 nm suivant la direction (110). D'après l'analyse aux rayons X un décalage de $2\theta= 1^\circ$ est noté pour les deux paramètres de synthèse à cause de la compression de réseau. Il est connu par les spécialistes que la cristallinité des films est estimée à partir de coefficient de texture, évalué à 0.94 pour l'effet de potentiel et 1.07 pour la température du bain. Une grande transparence de telles hétérostructures électrodéposées évaluée à 77.85% dans le visible est observée alors qu'elle est de l'ordre de 80 % par la technique de sputtering. Un plus grand gap optique a été obtenu pour l'effet de potentiel d'électrodéposition et de la température de bain, et est égal à 2.16eV à - 0.3 V et 2.46 eV à 50°C. L'indice de réfraction n augmente avec l'augmentation de potentiel cathodique et la température, des valeurs de n sont obtenues de 2.46 et 2.47 pour les deux effets de E et de T. La morphologie des hétérostructures produites par la technique d'électrodéposition est de type nanopyramidal, des travaux ont déjà confirmé cet aspect nanostructural [42].

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Le facteur d'idéalité $n = 1.75$ est obtenu à $-0.4V$. Nous concluons que la structure Cu₂O/ZnO/ITO électrodéposée au potentiel de $-0.4 V$, a montré caractéristique photovoltaïque beaucoup plus performante. Par conséquent, la structure Cu₂O/ZnO/ITO pourrait être un dispositif adéquat pour les applications photovoltaïques.

Une cellule solaire Au/Cu₂O/ZnO/ITO sous éclairage à 1000 mW/cm^2 est fabriquée à potentiel $-0.5 V$ et à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Les paramètres photovoltaïques de l'hétérojonction sont calculés en utilisant la construction géométriques mentionnées dans les références [31, 33]. Les paramètres obtenus sont V_{oc} de 0.34 et I_{sc} de 54 nA et un rendement de 0.006 .

En somme, V_{oc} dépend seulement du matériau de l'hétérojonction conçue pour la cellule solaire, le courant I_{sc} est proportionnel avec l'intensité de la lumière. Ces derniers facteurs ainsi que la puissance maximale P_m varient proportionnellement avec la surface de la cellule solaire. La température affecte les propriétés de la cellule solaire réduit ainsi V_{oc} , la puissance et le rendement.

Les caractéristiques courant-tension de tels dispositifs Cu₂O/ZnO/ITO ont montré un faible rendement solaire bien qu'ils présentent des paramètres photovoltaïques assez bons. Des travaux similaires appuyant notre recherche sont déjà mentionnés comme l'hétérojonction flexible p-Cu₂O/ZnO/AZO est fabriquée sur un substrat flexible comme cellule solaire par le processus ALD (atomic layer deposition) [41]. Cette cellule, utilisant Cu₂O comme film actif, ZnO comme tampon et AZO comme fenêtre, a montré un paramètre FF de 0.43 et un rendement de 0.8 . L'hétérojonction type AZO/Cu₂O (AZO/ZO/Cu₂O p-n) est fabriquée par oxydation thermique par Y. Nishi et al. présentant un rendement très faible et un FF de 0.4 et un V_{OC} de $0.5 V$ [43]. Une PN homojonction type (Al/ITO/nCu₂O/pCu₂O/Au) à base de Cu₂O comme cellule solaire ayant un rendement de 0.1% est fabriquée par Kunhee par voie électrochimique [44].

A notre opinion, nous présentons des suggestions pouvant être des solutions aux inconvénients rencontrés dans cette modeste recherche et qui pourraient être amélioré dans le futur par une autre technique d'élaboration plus développée où le contrôle d'épaisseur, de Ph, de température, la pureté des précurseurs, le type de solvant, etc... est maîtrisable. Un dopage de la solution et un changement de substrat seraient mieux pour améliorer les paramètres électriques. Une structure cristalline et une texture de surface plus appropriées des différents films rentrant dans la constitution de la cellule seraient à l'origine d'augmenter les paramètres électriques et photovoltaïques.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HÉTÉROSTRUCTURES TYPE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$

Comme perspectives, les films de Cu_2O peuvent jouer le rôle de fenêtre dans une cellule solaire vu leur transparence remarquable et les hétérostructures peuvent rentrer comme dispositifs électroniques et dans la technologie de cellules solaires.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

Références

- [1] D. Mohra, M. Benhaliliba, M. Serin, M. R. Khelladi, H. Lahmar, A. Azizi. *Journal of Semiconductors*, Vol. 37, No. 10, October 2016.
- [2] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul. *Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(1 0 0) electrodes. Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 385–390.
- [3] Laidoudi.S, Bioud.A.Y, Azizi.A, Schmerber.G, Bartringer.J,Barre .S and Dinia.A. *Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films. Semicond. Sci. Technol.* 28(2013) 115005 (7pp).
- [4] Sajad Hussain, Chuanbao Cao, Ghulam Nabi, Waheed S. Khan, Zahid Usman, Tariq Mahmood. *ElectrochimicaActa* 56 (2011) 8342– 8346.
- [5] SeongHoJeong, Eray S. Aydil. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 4188–4192.
- [6] Xishun Jiang, Miao Zhang, Shiwei Shi, Gang He, Xueping Song and Zhaoqi Sun. *Microstructure and optical properties of nanocrystalline Cu₂O thin films prepared by electrodeposition. Nanoscale Research Letters* 2014, 9:219.
- [7] WilmanSeptina, Shigeru Ikeda, M. Alam Khan, Takeshi Hirai, Takashi Harada. *Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. ElectrochimicaActa* 56 (2011) 4882–4888.
- [8] Xiaoping Wu, Jinyang Liu, Pingping Huang, Zhigao Huang, Fachun Lai, Guilin Chen, Limei Lin, PeiweiLv, Weifeng Zheng & Yan Qu. *Surface Engineering*, 0844 (Print) 1743-2944, 2017.
- [9] S. Bijani, R. Schrebler, E. A. Dalchiele, M. Gabas, L. Martínez, and J. R. Ramos-Barrado, *Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured Cu₂O Thin Films. Phys-Chem C* 2011-21373-21382.
- [10] C.V. Niveditha, M. J. JabeenFatima, S. Sindhu, *Electrochemical synthesis of ptype copper oxides, NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*, 2016, 7 (4), P. 747–751.
- [11] Messaoudi O, Makhlof H, Souissi A, et al. *Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass. Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 142.
- [12] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia. *Strategy of the thickness of the ZnO buffer layer on properties of electrodeposited p-Cu₂O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions. RSC Advances*. Issue 73, 2016.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

[13] H. Hashim, S. S. Shariffudin, P. S. M. Saad and H. A. M. Ridah. Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique. *Materials Science and Engineering* 99 (2015) 012032.

[14] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia. Strategy of the thickness of the ZnO buffer layer on properties of electrodeposited p-Cu₂O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions. *RSC Advances*. Issue 73, 2016.

[15] A. Bedia Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales. Thèse de doctorat, Physique énergétique et matériaux. université Tlemcen 2015.

[16] F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche et K. Boukhedaden. Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel. *Afrique SCIENCE* 10(1) (2014) 10 – 20.

[17] F. Hu, K.C. Chan, T.M. Yue, C. Surya. Electrochemical synthesis of transparent nanocrystalline Cu₂O films using a reverse potential waveform. *Thin Solid Films* 550 (2014) 17–21.

[18] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi. Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Materials Letters* 67 (2012) 331–333.

[19] Jinbo Xue, Qianqian Shen, Wei Liang, Xuguang Liu, Liping Bian, Bingshe Xu. Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu₂O thin films by electrodeposition method. *Surface & Coatings Technology* 216 (2013) 166–171.

[20] Kunhee Han, Feng Kang, Xiaofei Han, Meng Tao, Enhanced crystal grain size by bromine doping in electrodeposited Cu₂O. *Thin Solid Films* 520 (2012) 5239–5244.

[21] J. Gan, S. Gorantla, H. N. Riise, Ø. S. Fjellvåg, S. Diplas, O. M. Løvvik, B. G. Svensson, E. V. Monakhov, and A.E. Gunnæs. Structural properties of Cu₂O epitaxial films grown on c-axis single crystal ZnO by magnetron sputtering. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 108, 152110 (2016).

[22] H.J. Li, C.Y. Pu, C.Y. Ma, Sh. Li, W.J. Dong, S.Y. Bao, Q.Y. Zhang, Growth behavior and optical properties of N-doped Cu₂O films. *Thin Solid Films* 520 (2011) 212–216

[23] Yuan-Gee Lee, Jee-Ray Wang, Miao-Ju Chuang, Der-Wei Chen, Kung-Hsu Hou. The Effect of Electrolyte Temperature on the Electrodeposition of Cuprous Oxide Films. *Int. J. Electrochem. Sci*, 12 (2017) 507 – 516.

[24] Dattarya Jundale, Shailesh Pawar, Manik Chougule, Prasad Godse, Sanjay Patil, Bharat Raut, Shashwati Sen, Vikas Patil. Nanocrystalline CuO Thin Films for H₂S Monitoring: Microstructural and Optoelectronic Characterization. *Journal of Sensor Technology*, 2011, 1, 36-46.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

- [25] Soumyo Chatterjee and Amlan J. Pal. Introducing Cu₂O Thin Films as a Hole-Transport Layer in Efficient Planar Perovskite Solar Cell Structures. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 1428–1437.
- [26] Xishun Jiang¹, Qibin Lin, Miao Zhang, Gang He and Zhaoqi Sun. Microstructure, optical properties, and catalytic performance of Cu₂O-modified ZnO nanorods prepared by electrodeposition. *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:30.
- [27] Missoum Ibrahim, Réalisation de Dispositifs Microélectroniques à base de Films Organiques. These de doctorat LMD. Université Des frères Mentouri Constantine 8 Nov. 2016.
- [28] Mutabar Shah, M H Sayyad, Kh S Karimov and Fazal Wahab, Electrical characterization of the ITO/NiPc/PEDOT: PSS junction diode *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 405104 (5pp).
- [29] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, C.E. Benouis, “Effect of Metal on Characteristics of MPc Organic Diodes”, *JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS* Vol. 6 No 4, 04009(3pp) (2014) 2077-6772/2014/6(4)04009(3) <http://jnep.sumdu.edu.ua/index.php> http://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/1387
- [30] M. Benhaliliba, C.E. Benouis, M.S. Aida and A. Ayeshamariam, Fabrication of a novel MOS diode by indium incorporation control for microelectronic applications. *Journal of semiconductors IOP* Vol 38, N°6(2017) 064004-1-9, <http://www.jos.ac.cn/>.
- [31] M. Benhaliliba THE PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF A GOOD RECTIFYING Al/N-ZnO/P-Si/Al SCHOTTKY DIODE USED IN SOLAR CELL, *Journal of fundamental and applied Sciences* doi:<http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v9i1.35>. Vol.9 N°1 (2017)605-617.
- [32] I. Missoum, Y. S. Ocak, M. Benhaliliba, C.E. Benouis and A. Chaker” Microelectronic properties of Organic Schottky diodes based on MgPc for solar cell applications” 10.1016/j.synthmet.2016.01.004, *Synthetic Metals* 214 (2016) 76–81.
- [33] Wurfel P, *Physics of Solar Cells*, 2005 Wiley.
- [34] Mostefa Benhaliliba, The barrier height and the series resistance of Ag/SnO₂/Si/Au Schottky diode determined by Cheung and Lien methods, *Journal of New Technology and Materials, JNTM*, Vol. 5, N°2 (2015) 24-27.
- [35] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, H. Mokhtari, C.E. Benouis, M.S. Aida The microelectronic parameters of Al /ZnO/p-Si/Al Schottky diode for solar cell applications, *DUFED* 4(1) (2015) 1-3.
- [36] A. Tombak, M. Benhaliliba, Y.S. Ocak and T. Kiliçoglu, The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications, *Results in Physics* 5 (2015) 314–321.

CHAPITRE IV FABRICATION DES HETEROSTRUCTURES TYPE Cu₂O/ZnO/ITO

- [37] Mostefa Benhaliliba, Extracted Electronic Parameters of a Novel Ag / SnO₂: In / Si / Au Schottky Diode for Solar Cell Application , JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS Vol. 7 No 2, 02029(4pp) (2015).
- [38] I. Missoum, M. Benhaliliba, A. Chaker, Y. S. Ocak and C.E. Benouis, “A Novel device behavior of Ag/MgPc/n-GaAs/Au-Ge organic based Schottky Diode”, Synthetic Metals 207 (2015) 42–45 <http://ees.elsevier.com/synthmet/> doi 10.1016/j.synthmet.2015.05.027
- [39] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, H. Mokhtari, T. Kiliçoglu, AC Impedance Analysis of the Al/ZnO/p-Si/Al Schottky Diode: C-V Plots and Extraction of Parameters, JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS Vol. 7 No 2, 02001(4pp) (2015).
- [40] M. Benhaliliba, Y.S. Ocak, H. Mokhtari, C.E. Benouis and M.S. Aida, “The microelectronic parameters of Al /ZnO /pSi/Al Schottky diode for solar cell applications” DUFED, DUFED 4(1) (2015) 55-58 Dicle University Journal Institute of Naturel and Applied Science Journal ISSN 2146-4693, Online ISSN 2146-4693.
- [41] Mahmoud Abdelfatah, Johannes Ledig, Abdelhamid El-Shaer, Alexander Wagner, Azat Sharafiev, Peter Lemmens, Mohsen Mohamed Mosaad, Andreas Waag, Andrey Bakin, Fabrication and characterization of flexible solar cell from electrodeposited Cu₂O thin film on plastic substrate. Solar Energy 122 , 1193–1198 (2015).
- [42] Poonam Sharma, Shatendra K. Sharma, Journal of Alloys and Compounds 557 (2013) 152–159
- [43] Yuki Nishi, Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami, Thin Solid Films 528 (2013) 72–76.
- [44] Kunhee Han, Meng Tao, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 153–157.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce présent travail, nous avons étudié deux structures de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ par la technique électrochimique chronocoulométrie CC. En parallèle, nous avons tenté de relier l'effet de potentiel cathodique et la température d'électrodéposition aux processus de croissance de dépôt, à la structure cristalline, la morphologie, et aux propriétés optiques de dépôts et électriques de ces hétérostructures.

La première partie de cette thèse est consacrée à la synthèse et à la caractérisation des films minces électrodéposés de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents potentiels et températures T.

- L'étude par chronocoulométrie indique bien la possibilité d'obtenir des dépôts d'oxyde de cuivre Cu_2O sur le substrat d'ITO dans une solution d'électrolytique de sulfate de cuivre. L'effet de potentiel appliqué sur le chronoampérométrie a montré un courant transitoire maximum i_{max} de l'ordre $- 301.68 \text{ mA}$ au potentiel $- 0.6 \text{ V}$ et 386.53 mA à température 70°C .
- La caractérisation morphologique des dépôts Cu_2O sur ITO par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'augmentation du potentiel cathodique indique le changement de morphologie des dépôts, ainsi que la variation de dépôt de Cu_2O avec l'augmentation de la température.
- L'analyse par diffraction des rayons X montre que les nanostructures de Cu_2O cristallisent selon la phase cubique. La taille des grains à potentiel variable de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ selon la direction (110) estimée à partir de la relation de Scherrer montre des tailles comprises entre 22.03 nm et 35.74 nm . En effet la taille des grains à différentes températures est comprise entre 75 nm et 50 nm .
- L'étude des propriétés optiques des films par spectroscopie UV-VIS, indique que la transmission maximale dans le visible est de l'ordre 72.25% à potentiel de $- 0.4 \text{ V}$. les énergies de gap comprises entre 2.20 eV et 2.44 eV quand le potentiel varie de $- 0.4 \text{ V}$ à $- 0.7 \text{ V}$, et la transmission maximale dans le visible est de l'ordre 73.89% à température de 55°C ont été enregistrées. Les énergies de gap sont comprises entre 2.44 eV et 2.55 eV aux températures de 40°C à 60°C .

CONCLUSION GENERALE

La deuxième partie de cette thèse consiste à la fabrication et à la caractérisation des hétérostructures de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ pour les cellules solaires à différents potentiels et températures T.

- L'effet de potentiel sur la chronoampérométrie des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ a donné un courant transitoire maximum i_{max} de l'ordre -300.66 mA à potentiel de -0.6 V, et -347 mA à température de 70°C .
- La caractérisation morphologique des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ par microscope à force atomique (AFM) a montré une bonne morphologie des nanopyramides à potentiel de -0.5 V et à température de 60°C .
- L'analyse par diffraction de rayons X montre que les hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ cristallisent selon la phase cubique. La taille des grains à différents potentiels appliqués (-0.3 V à -0.6 V) de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ selon la direction (110) a été obtenue dans une large gamme de taille de 33.19 nm et 33.94 nm, de même pour l'effet de la température, la taille des grains varie entre 31.12 nm et 33.94 nm.
- L'étude des propriétés optiques des dépôts par spectroscopie UV-VIS, indique que la transmission maximale dans le visible est de l'ordre de 69.16% à potentiel de -0.5 V. Les énergies de gap comprises entre 2.16 eV et 3.66 eV pour des potentiels respectifs de -0.3 V, -0.6 V, et la transmission maximale dans le visible de l'ordre 77.85% à température de 70°C ont été détectées. Les énergies de gap comprises entre 2.11 eV et 2.55 eV à température variant de 35°C à 70°C ont été enregistrées.

Donc, le paramètre de température est important dans l'électrodéposition des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ ainsi que ce paramètre joue un rôle sur les propriétés physiques des films.

- En obscurité, les mesures électriques de courant-tension I-V des hétérostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à potentiel de -0.5 a donné les paramètres électriques suivants : Facteur d'idéalité de 2.64 , courant de saturation de 0.124 nA et de résistance série de 22.29Ω .
- Sous éclaircissement, la cellule solaire ainsi fabriquée présente des propriétés photovoltaïques. Les hétérostructures $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à -0.5 V ont exhibé une tension de circuit ouvert V_{oc} de l'ordre de 0.34 V, un courant de court circuit I_{sc} de l'ordre 54 nA et un facteur de forme égal 0.33 .

Comme perspectives, les films de Cu_2O peuvent jouer le rôle de fenêtre dans une cellule solaire vu leur transparence remarquable et les hétérostructures peuvent rentrer comme dispositifs électroniques et dans la technologie de cellules solaires.

The investigation of electrodeposited $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ layers by chronocoulometry process: effect of electrical potential*

D. Mohra¹, M. Benhaliliba^{1,†}, M. Serin², M. R. Khelladi³, H. Lahmar³, and A. Azizi³

¹Material Technology Department, Physics Faculty, USTO-MB University, BP1505 Oran, Algeria

²Yildiz Technical University, Davutpasa Campus Faculty of Arts & Science, Department of Physics, Solid-state Physics 1014 34220 Esenler, Istanbul, Turkey

³Laboratoire de Chimie, IngenierieMoleculaire et Nanostructures, Universite Ferhat Abbas-Setif 1, Setif 19000, Algeria

Abstract: The thin films of Cu_2O are deposited by electrodeposition technique onto indium tin oxide (ITO)- coated glass substrate at different potentials. The precursor is an aqueous solution which contains respectively 0.05 M of CuSO_4 and citric acid at kept temperature of 60 °C and the applied potential varies within the $\{-0.4 \text{ V}, -0.7 \text{ V}\}$ SCE range. Based on the chronocoulometry (CC) process, the electrochemical, structural and optical parameters are determined. We measured the current as function of potential within the $\{-0.4 \text{ V}, -0.7 \text{ V}\}$ range and the higher current is found to be within the $\{-0.7 \text{ V}, -0.3 \text{ V}\}$ band. The grain sizes are of 12.12 nm and 35.47 nm according to (110) and (221) orientations respectively. The high textural coefficient of 0.943 is recorded for -0.7 V . The transmittance of 72.25 %, within the visible band, is obtained for the asgrown layer at -0.4 V and the band gap is found to be 2.2 eV for the electrodeposition potential of -0.7 V .

Key words: Cu_2O films; chronocoulometry; electrodeposition; ITO substrate; voltammogram; cathodic potential

DOI: 10.1088/1674-4926/37/10/10xxxx

PACS: 81.15.-z

1. Introduction

Cu_2O is attracting attention for its possible applications to solar cells^[1], photodiodes^[2] and photocatalysts for solar water splitting^[3]. Another potential application of Cu_2O is the medium storage of resistive switching memories^[4]. Copper (I) oxide Cu_2O has many advantages such as non toxic, simple availability, low cost chemical stability and high absorption coefficient^[5]. It is a transparent, p-type semiconductor with a direct band gap ranging between 2 and 2.2 eV. Cu_2O films have been prepared by a variety of methods like thermal evaporation^[6], magnetron sputtering^[7], sol-gel^[8], chemical vapor deposition (CVD)^[9], hydrothermal^[10], and electrochemical route^[11]. This latter is one of the most attractive methods for the synthesis of thin films based on semiconductor oxides^[12] such as indium tin oxide (ITO), In_2O_3 ^[13] and SnO_2 ^[14]. The electrochemical technique provides advantages like low cost, possibility of large-scale deposition, low-temperature processing and simple control of film thickness^[15].

The electrochemical, structural and optical properties of electrodeposited Cu_2O films onto ITO substrates at different potentials are investigated. The measurement of charge $Q(t)$ as a function of time is wellknown as chronocoulometric (CC) method as mentioned by Anson *et al.*^[16]. CC is the measurement of charge per unit of time. It is used instead of chronoamperometry due to its advantages: (a) the measured signal often grows with time; so the later parts of the transients, which are most reachable experimentally and are least distorted by non-

ideal potential increase, offer the better ratio of the signal to the noise than the early time results. The reverse case is true for chronoamperometry; (b) the act of integration of smooth random noise on the current transients; hence CC records are essentially cleaner; (c) contributions to $Q(t)$ from double-layer charging and from electrode reactions of adsorbed species can be distinguished from those due to diffusing electroreactants^[16]. The effect of cathodic potential on physical and electrochemical properties of such layers is emphasized. According to our knowledge, no works on electrodeposited Cu_2O films by CC technique have been reported. In this paper, we present the results of structural, optical and electrochemical studies of Cu_2O thin films produced onto ITO-coated glass in the aim to use them in solar cell fabrication.

2. Experimental details

Cu_2O thin films are prepared by cathodic electrochemical deposition in an aqueous solution containing 0.05 M of copper sulfate and 0.05 M of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. The pH of solution is adjusted to 11 with sodium hydroxide in order to obtain the p-type Cu_2O layer onto the ITO substrate according to thermodynamic formation of Cu_2O phase^[17]. The reaction temperature and the film thickness are kept respectively at 60 °C and 200 nm. Cu_2O films are grown by applying various potentials within the $\{-0.4 \text{ V}, -0.7 \text{ V}\}$ range. The deposition process is performed in a three-electrodes cell with a platinum wire counter electrode and a saturated calomel reference elec-

* Projects supported the PNR (Nos. 8/U311/R77, U311/R81), The "Agencethematique de recherche en science et technologie" (ATRST), the National Administration of Scientific Research, the CNEPRU of Oran University of Sciences and Technology (No. B00L02UN310220130011), and the Scientific Research Projects Coordination (Nos. 2012-01-01-KAP05, 2012-01-01-KAP06) Yildiz Technical University.

† Corresponding author. Email: mbenhaliliba@gmail.com

Received 17 February 2016, revised manuscript received 18 May 2016

© 2016 Chinese Institute of Electronics

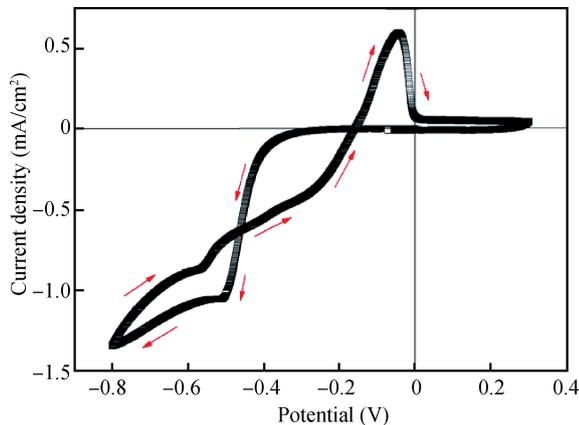


Figure 1. The cyclic voltammogram from aqueous solution containing 0.05 M Cu sulfate and 0.05 M C₆H₈O₇ at pH of 6 and scan rate of 20 mV/s.

trode (SCE, +0.241 V). We used ITO-coated glass substrate having a resistance of 10 Ω/cm and an area of 1 × 1 cm² as a working electrode. The ITO substrate is cleaned ultrasonically in acetone, ethanol and then rinsed in distilled water for 7 min. Cyclic voltammetry (CV) and CC are carried out using a potentiostat/galvanostat, using a computer-controlled potentiostat/galvanostat (Voltalab 40) as a potential source. The structural characterization of the deposits is determined by X-ray diffraction Philips Analytical X’Pert Pro instrument with Cu Kα (1.54 Å) radiation. The Optical spectroscopy is carried out by UV-VIS UV-1240 UV-VIS spectrophotometer SHIMADZU.

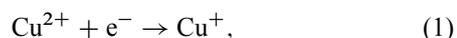
3. Results and discussion

3.1. Electrochemical characterization

3.1.1. Cyclic voltammogram

Before deposition, cyclic voltammetry measurements are necessary to identify the oxidation and reduction processes taking place in the electrodeposition bath and to find the appropriate potential for Cu₂O deposition.

Figure 1 shows the cyclic voltammogram of the working electrode (ITO-coated glass) immersed in 0.05 M CuSO₄ and 0.05 M citric acid solution between -0.8 and 0.3 V. The bath temperature is kept at 60 °C. As can be seen from the voltammogram, a sharp decrease of current is noted at -0.27 V indicating the reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ ions. The formed Cu⁺ reacts with OH ions present in the solution to form Cu₂O. The peak at -0.5 V presents the reduction of Cu⁺ to Cu. The electrodeposition process of Cu₂O can be simply described as follows^[18];



In this study, we used CC to fix Cu₂O film thickness by controlling the charge quantity during the electrodeposition

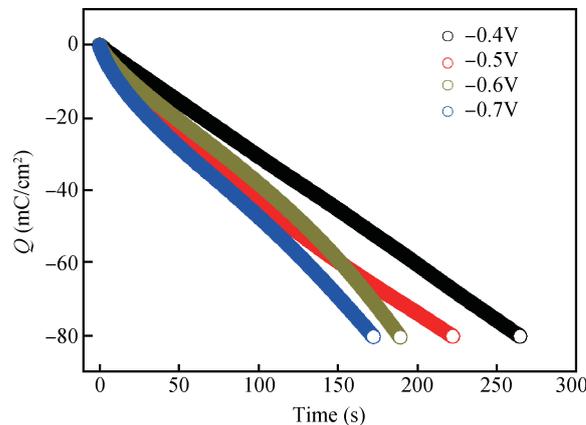


Figure 2. The chronocoulometric profile from aqueous solution containing 0.05 M Cu sulfate and 0.05 M C₆H₈O₇ at pH of 6 and scan rate of 20 mV/s, for Cu₂O thin films deposited at different applied potentials.

process. Faraday’s law gives the relation between the thickness *e* and the amount of charge *Q* according to the equation^[19]:

$$e = \frac{QM}{ZFA\rho}, \tag{4}$$

where *e* is the oxide thickness (nm), *Q* is the charge (C), *M* is molar mass *M* = 143 g/mol, *Z* is the number of electrons exchanged (*Z* = 2), *F* is Faraday’s number (*F* = 96500 C/mol), *A* is the surface of copper thin films (1 cm²) and *ρ* is a volumetric mass of 6 g/cm³.

3.1.2. Chronocoulometry process

Figure 2 shows the chronocoulometry curves for Cu₂O thin films which are electrodeposited at applied potential from -0.4 to -0.7 V. All the curves show the same shape, the amount of charge increases gradually with time. It can be seen that increasing the applied potential from -0.4 to -0.7 V leads to the decrease of the deposition time from 265 to 188 s. Equation (4) is used to draw the curves in Figure 2 which shows respectively charge *Q* (mC/cm²) and Figure 3 depicts the thickness (nm) as a function of time (s). Through Figures 2 and 3 it is clear that an inverse relationship between the charge *Q* and thickness *e* is established as a result of the electrodeposition potential as shown in the inset of Figure 3. During the electrodeposition route, the cathodic potential remains constant until the reduction of copper oxide is completed.

3.2. Structural characterization

3.2.1. Grain size determination

Figure 4 describes the X-rays pattern spectra of Cu₂O films deposited onto ITO substrate within the -0.4 to 0.7 V electrodeposited potential range. The analysis of samples is achieved at room temperature and inside the 20°–80° 2θ angle range. Copper oxide film exhibits four prominent peaks corresponding to (110), (111), (211) and (220) planes as sketched in Figure 4. Our results corroborate with those found in the literature [20–22]. It is shown that the Cu₂O/ITO films are polycrystalline and exhibit several significant reflections. The spectra

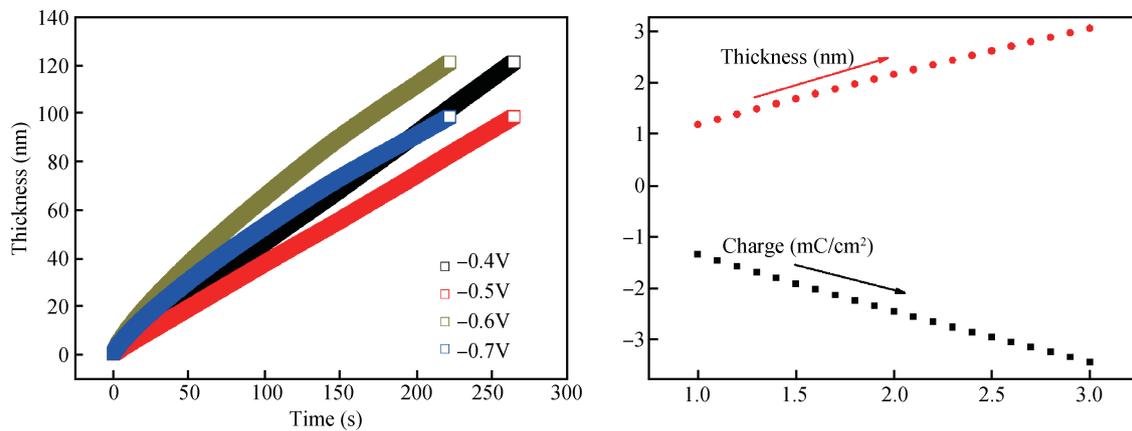


Figure 3. The thickness from aqueous solution containing 0.05 M Cu sulfate and 0.05 M C₆H₈O₇ at pH of 6 and scan rate of 20 mV/s, for Cu₂O thin films deposited at different applied potentials. Inset shows an inverse relationship between the charge Q and thickness e .

confirm the presence of cubic crystal structure in most samples and it is shown that the (110) and (211) are the prominent planes. Also the peak (110) is very intense at potential of 0.5 V.

The principal planes for the cuprous oxide films are (110), (111), (211), and (220) that are nearly peaked at 31.02°, 35.82°, 51.39° and 60.93° respectively for the small potential of -0.7 V as seen in Figure 4. A slight angle shift of (110) direction to lower angle is recorded for all orientations when the potential increases as indicated by the arrow in the inset of Figure 4. We conclude that Cu₂O/ITO films presented a good crystalline structure with a slight unit cell mismatch. Using the well-known Scherrer formula, the grain size is determined along (110) and (211) orientations, the obtained values are listed in Tables 1 and 2^[23]:

$$G = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}, \tag{5}$$

where k is of 0.94, λ is the wavelength of the used X-ray, β is the full width at half maximum which has maximum intensity and 2θ is the Bragg angle. The average grain size G versus different potentials is sketched in Figure 5 according to (110) and (211) orientations. It is revealed that G decreases roughly with an increase in electrodeposited potential and the obtained values of G are gathered in Tables 1 and 2. Since it is a cubic system, the lattice constant a is determined from the spectra using the following expression;

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{6}$$

where d corresponds to the interplanar distance, a is the lattice parameter of the unit cell. According to (110) orientation, parameter (a) and the cell unit volume (V) increase with deposition potential. Consequently, the unit cell is slightly expanded, thus the lattice is compressed, and the films are strained due to increase in potential as listed in Table 1. The calculated values of lattice parameter a , the average crystallites size G , the dislocation density δ , and the textural coefficient (TC) are reported in Tables 1 and 2 along (110) and (211) orientations respectively. The grain sizes are found to be 12.12 and 35.47 nm according respectively to the strong (110) and (211) peaks. Many authors have found a similar result of the grain size variation^[24, 25].

In fact, the grain size is increased with an increase in deposition potential; our results are in accordance with those obtained in the literature^[19–25]. The values of lattice parameter (a) and unit cell volume V (Å³), the difference $\Delta a = a - a_0$, ($a_0 = 4.27$ Å, JCPDS file N° 05-0667), are then listed in Tables 1 and 2 respectively. Figure 6 shows the evolution of the lattice parameter a according to (110) and (211) directions.

By comparing the values of lattice parameter and textural coefficient with those found with the theoretical values of samples prepared by other techniques, we assume that such layers are under constraints. These constraints are due to temperature, pH of bath, electrodeposited potential of growth, material and thermal expansion of substrate. The dislocation density (δ) is defined as the length of dislocation lines per unit surface (lines/nm²), and is expressed as follows^[24];

$$\delta = \frac{1}{G^2}. \tag{7}$$

The evolution of δ is described in Tables 1 and 2 according to (110) and (211) orientations. The higher value of δ (6.8×10^{-3} lines.nm⁻²) is recorded for -0.5 V according to (211) orientation, when the lowest one of 0.79×10^{-3} lines.nm⁻² is obtained for -0.7 V according to (110) direction as listed in Tables 1 and 2. Our results are in accordance with those obtained previously^[24].

3.2.2. Textural coefficient study

The preferred orientation of Cu₂O films is quantitatively evaluated by the textural coefficient (TC), which is calculated for the mains peaks from the X-rays diffractograms. TC is then expressed as^[26];

$$TC = \frac{\frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)} \right)}, \tag{8}$$

where $I_m(hkl)$ is the measured intensity of the plane (hkl), $I_0(hkl)$ is the JCPDS standard intensity and n is a total number of reflection peaks considered in the analysis. The coefficient TC along (110) orientation decreases from 0.94 to 0.58 when potential goes from 0.7 to -0.5 V as seen in Figure 7. Based on this result, the high crystal structure is then obtained for the

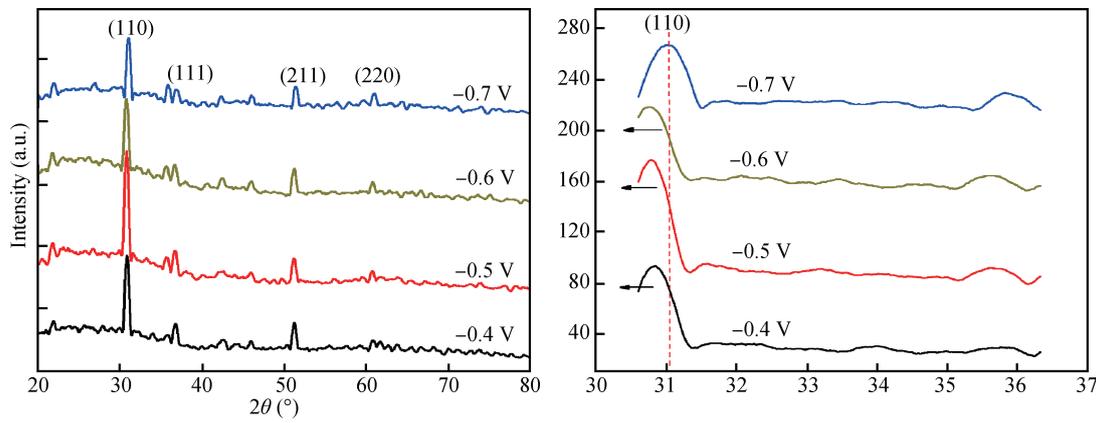


Figure 4. (Top) XRD pattern of Cu₂O deposited on ITO substrate at different potentials. (Bottom) Inset shows the main peak (110) and its shift angle for the various potentials. The red dashed line indicates the position of (110) orientation.

Table 1. The calculated structural parameters of (110) planes of the electrodeposited Cu₂O/ITO thin films.

Potential (V)	2θ(°)	Δθ(°)	β(°)	d(Å)	Δd(Å)	a(Å)	Δa(Å)	V(Å) ³	ΔV(Å) ³	G(nm)	δ(10 ⁻³ lines.nm ⁻²)	T _C
-0.7	30.88	1.33	0.240	2.894	0.126	4.081	0.189	67.967	9.887	35.47	0.79	0.943
-0.6	30.84	1.29	0.281	2.900	0.12	4.089	0.181	67.967	9.887	29.68	1.13	0.745
-0.5	30.82	1.27	0.292	2.900	0.12	4.089	0.181	67.967	9.887	29.09	1.18	0.580
-0.4	30.79	1.24	0.384	2.905	0.115	4.096	0.174	68.71	9.135	22.03	2.06	0.855

Table 2. The calculated structural parameters of (211) planes of the electrodeposited Cu₂O/ITO thin films.

Potential (V)	2θ(°)	Δθ(°)	β(°)	d(Å)	Δd(Å)	a(Å)	Δa(Å)	V(Å) ³	ΔV(Å) ³	G (nm)	δ(10 ⁻³ lines.nm ⁻²)	T _C
-0.7	51.30	1.15	0.302	1.780	0.04	4.360	0.09	82.881	5.027	27.97	1.27	0.943
-0.6	51.21	1.24	0.308	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	27.44	1.32	0.745
-0.5	51.21	1.24	0.704	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	12.12	6.80	0.580
-0.4	51.20	1.25	0.292	1.782	0.04	4.334	0.064	81.407	3.553	29.09	1.18	0.855

Table 3. Optical parameters of Cu₂O/ITO layers grown at different potentials.

Potential (V)	E _g (eV)	E ₀ (eV)	n	T _{max} (%)	T (%) (550 nm)
-0.7	2.20	0.42	2.71	68.04	70.25
-0.6	2.42	0.44	2.57	60.91	59.36
-0.5	2.44	0.45	2.56	60.48	57.31
-0.4	2.37	0.46	2.61	72.25	59.14

sample which is grown at -0.7 V. This characteristic is also confirmed by X-ray pattern as displayed in Figure 4. The discrepancy in T_C parameter is very low which confirms that the crystalline structure is maintained at low potential level.

3.3. Optical properties

3.3.1. Transmittance profile

Transmittance spectra of the films within the 300–1000 nm wavelength region are sketched in Figure 8. The effect of potential on optical parameters is evidently described in Figures 8 and 9 where the highest value of transmittance reaches (~72%) for -0.4 V at 602 nm. Our results of transmittance are in good agreement with those found in the literature^[27,28]. The UV-VIS-IR absorbance spectra of Cu₂O/ITO films are drawn in Figure 9 for several deposition potentials. The absorbance is minor and decreases drastically from UV band and is ignored in VIS-IR ranges. This detail shows that such layers are less ab-

sorbent materials in the whole UV-VIS-IR spectral band. The optical band gap E_g is calculated from the allowed direct transition given by^[29]:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g), \tag{9}$$

where α is the absorption coefficient, h is Planck’s constant, ν is the photon frequency, and E_g is the band gap energy. The optical band gap is determined by extrapolation of the linear part of the curve (αhν)² which intercepts the energy axis as displayed in the Figure 10. The absorption coefficient α is calculated using Lambert’s law^[29]:

$$\alpha = -\frac{\ln T}{t}, \tag{10}$$

where T is the transmittance and t is the film’s thickness.

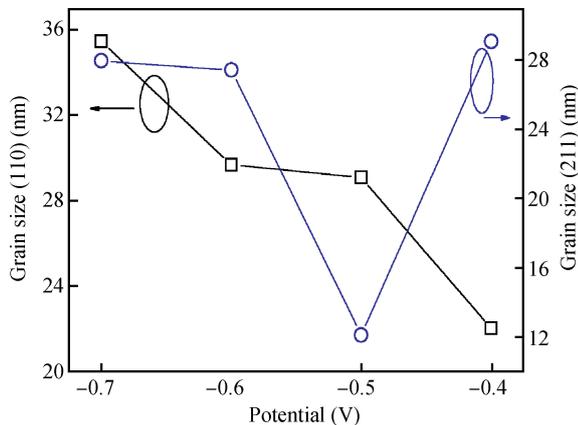


Figure 5. The grain size plotting versus potential of electrodeposited Cu₂O films on ITO according to (110) and (211) orientations.

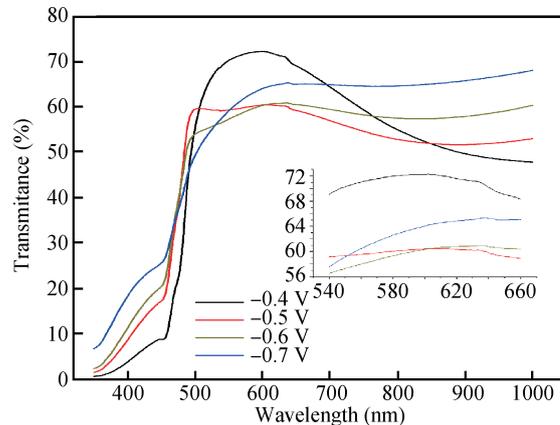


Figure 8. UV-VIS-IR transmittance plotting of electrodeposited Cu₂O/ITO films at various potentials. Inset displays the highest within the visible range.

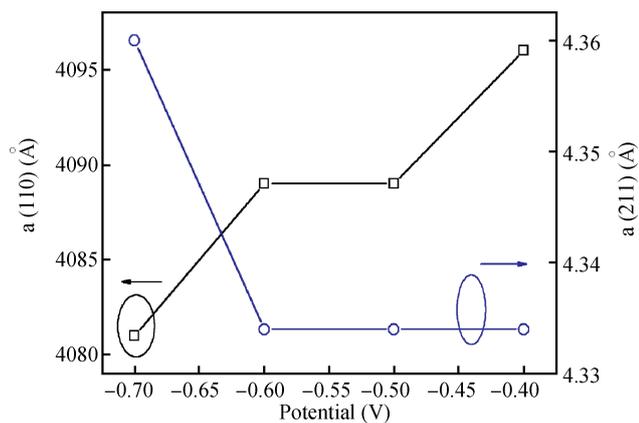


Figure 6. Variation of the lattice parameter *a* of Cu₂O/ITO thin films versus electrodeposition potential according to (110) (left) and (211) (right) orientations respectively.

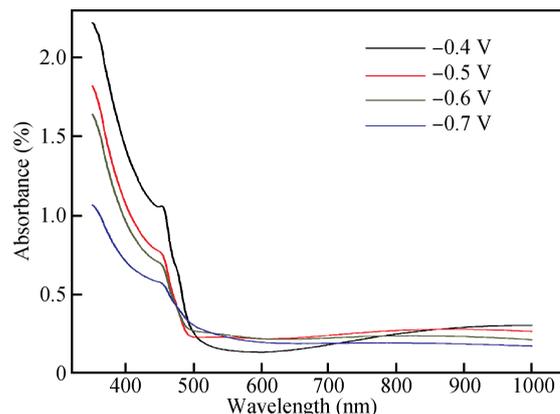


Figure 9. UV-VIS-IR absorbance spectra of Cu₂O/ITO films which are grown at different deposition potentials.

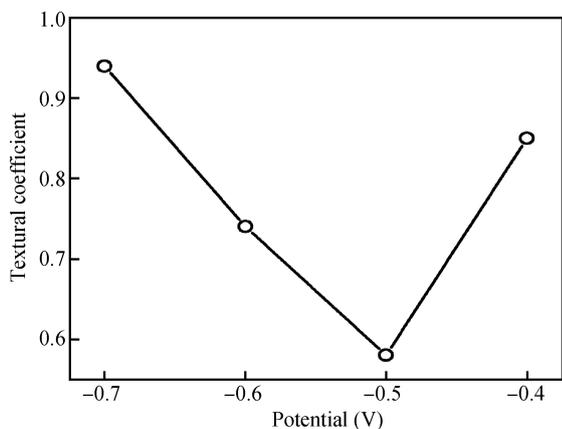


Figure 7. Variation of the textural coefficient (TC) of electrodeposited Cu₂O/ITO films at different potentials.

3.3.2. Optical band gap values

E_g is found to be ranged within 2.2 and 2.44 eV as is easily seen in Figure 10. Similar results are reported by Luri and Messaoudi^[23–30]. To check the crystal quality, we measured the Urbach energy width E which is believed to be a function of the structural disorder and it follows the empirical Urbach

rule. Figure 11 shows a plot of $\lg \alpha$ versus photon energy $h\nu$ at various potentials. The values of Urbach energy E are gathered in Table 3. Indeed that ratio E/E_g is approximately constant (0.18). Gupta and Ravindra^[31, 32] have proposed a linear relationship between the energy gap and the refractive index n of a semiconductor material. The refractive index is obtained by the equation as follows:

$$n = 4.08 - 0.62E_g. \quad (11)$$

The variation of the refractive index n for different potentials is shown in Figure 12, the refractive index for Cu₂O is about 2.71 at the potential of -0.7 V, our obtained refractive index values are in good agreement with those found in Reference [23].

4. Conclusion

The Cu₂O thin films are successfully fabricated by electrodeposition technique, using a copper sulfate bath with citric acid. A careful study revealed that the electrodeposition potential level greatly influences the electrochemical, structural and optical properties. According to X-ray diffraction, the Cu₂O

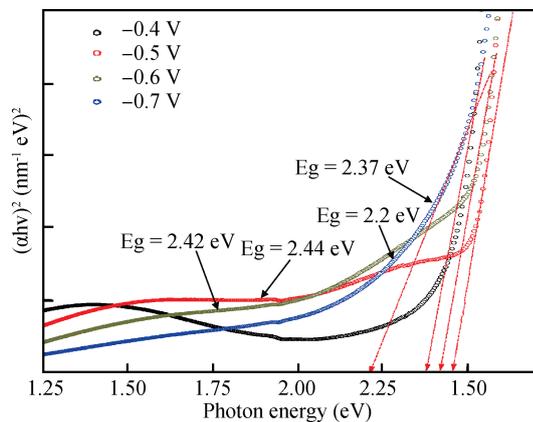


Figure 10. Sketch of $(\alpha h\nu)^2$ against incident photon energy ($h\nu$) of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ layers for the electrodeposited potential varying within the $\{-0.4 \text{ V}, -0.7 \text{ V}\}$ range.

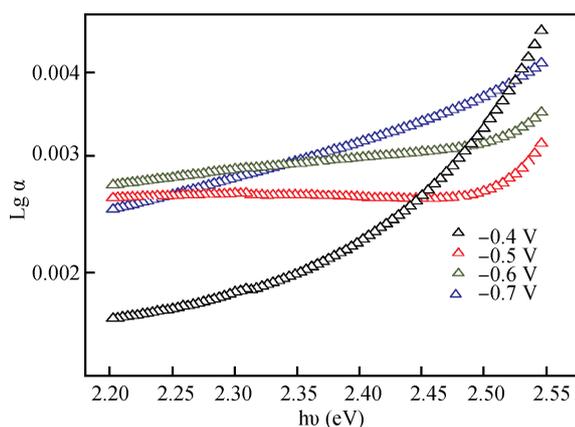


Figure 11. Plots of absorption coefficient (semilog scale) versus photon energy ($h\nu$) of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ layers at several electrodeposited potentials.

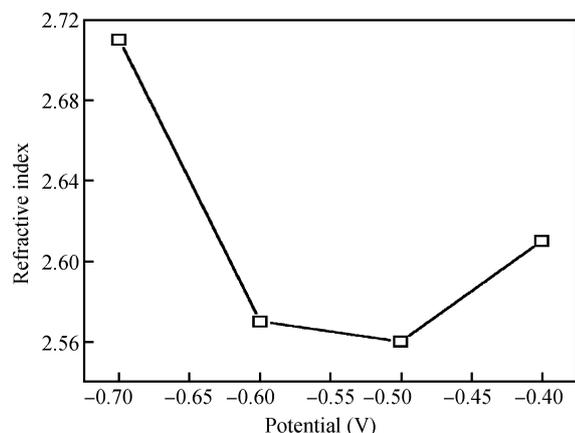


Figure 12. The variation of refractive index (n) against electrodeposited potential of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ layers.

films are grown preferentially along the direction (110), the average grain size is about 35 nm, and textural coefficient decreases with an increase in the electrodeposition potential. The electrodeposition potential reduces the transmittance and high transparency of the film of 72.25 % is demonstrated at 0.4 V.

The optical band gap is found to be 2.37 and 2.2 eV for -0.4 and -0.7 V respectively. The refractive index n is in the range of 2.56–2.71 and Urbach energy E_0 varies within the range 0.42–0.46 eV. The $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ can be used as an electronic device like a photodiode or solar cell.

References

- [1] Chatterjee S, Sudip K S, Amlan J P. Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu_2O thin-films grown through SILAR technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016, 147: 17
- [2] Hsueh H T, Chang S J, Hung F Y, et al. Fabrication of coaxial p- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-ZnO}$ nanowire photodiodes. *Superlattices and Microstructures*, 2011, 49: 572
- [3] Wang L C, De Tacconi N R, Chenthamarakshan C R, et al. Electrodeposition copper oxide films: effect of bath PH on grain orientation and orientation-dependant interfacial behavior. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 3090
- [4] Pan F, Gao S, Chen C, et al. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance. *Materials Science and Engineering: R: Reports* September, 2004, 83: 1
- [5] Zhang Z, Hu W, Zhong Y C, et al. The effect of complexing agents on the oriented growth of electrodeposited microcrystalline cuprous oxide film. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47: 2561
- [6] Al-Kuhaili M F. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu_2O). *Vacuum*, 2008, 82: 623
- [7] Laia G, Wub Y, Linb L, et al. Low resistivity of N-doped Cu_2O thin films deposited by rf-magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 755
- [8] Kayani Z N, Ali Y, Kiran F, et al. Fabrication of copper oxide nanoparticles by Sol-gel route. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2: 5446
- [9] Kasmı A, Yu Tian Z, Vieker H, et al. Innovative CVD synthesis of Cu_2O catalysts for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 186: 10
- [10] Lva J, Xua J, Zhao M, et al. Effect of seed layer on optical properties and visible photoresponse of $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ composite thin films. *Ceramics International*, 2015, 41: 13983
- [11] Yan D, Li S, Hu M, et al. Electrochemical synthesis and the gas sensing properties of the Cu_2O nanofilms/porous silicon hybrid structure. *Sensors and Actuators B*, 2016, 223: 626
- [12] Khelladi M R, Mentar L, Benaiche A, et al. A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures. *J. Mater. Sci., Mater. Electron* 2013 24: 153
- [13] Meng H, Yang W, Yan X, et al. A highly sensitive and fast responsive semiconductor metal oxide detector based on In_2O_3 nanoparticle film for portable gas chromatograph. *Sensors and Actuators B*, 2015, 216: 511
- [14] Benhaliliba M, Benouis C E, Yakuphanoglu F, et al. Detailed investigation of submicrometer-sized grains of chemically sprayed ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x$, O₂) ($0 \leq x \leq 0.085$) thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 527: 40
- [15] Jiang S, Wu M Zhou Y, et al. Effects of electrodeposition conditions on the microstructures of ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 2007, 88: 33
- [16] Allen J Bard, Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, ISBN 0-471-04372-9, Wiley 2001
- [17] Wang L Tao M. Fabrication and characterization of p-n homojunction in cuprous oxide by electrochemical deposition. *2007 Electrochem Solid State Lett*, 2007, 10: 248

- [18] Laidoudi S, Bioud A Y, Azizi A, et al. Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films. *Semicond. Sci. Technol.*, 2013, 28: 115005
- [19] Chatterjee A P, Mukhopadhyay A K, Chakraborty A K, et al. Electrodeposition and characterization of cuprous oxide films. *Materials Letters*, 1991, 11: 10
- [20] Lee Y H, Leu I C, Liao C L, et al. The structural evolution and electrochemical properties of the textured Cu₂O thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436: 241
- [21] Hsu Y K, Wu J R, Chen M H, et al. Fabrication of homojunction Cu₂O solar cells by electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 2015, 354: 8
- [22] No Y S, Do Hyon Oh D H, Su Yeon Kim S Y, et al. Structural, optical, and electrical properties of Cu₂O nanocubes grown on indium-tin-oxide-coated glass substrates by using seed-layer-free electrochemical deposition method. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 7581
- [23] Benhaliliba M, Benouis C E, Tiburcio-Silver A. Low copper doped CdO nanowires grown by sol-gel route. *Journal of New Technology and Materials JNTM*, 2011, 1: 24
- [24] Messaoudi O, Makhoulf H, Souissi A, et al. Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 142
- [25] Tounsi N, Barhoumi A, Chaffar Akkari F, et al. Structural and optical characterization of copper oxide composite thin films elaborated by GLAD technique. *Vacuum*, 2015, 121: 9
- [26] Su Kim M, Kim D Y, Cho M Y, et al. Effects of buffer layer thickness on properties of ZnO thin films grown on porous silicon by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Vacuum* 2012, 86: 1373
- [27] Zhang D K, Liua Y C, Liu Y L, et al. The electrical properties and the interfaces of Cu₂O/ZnO/ITO p-i-n heterojunction. *Physica B*, 2004, 351: 178
- [28] Han K Electrodeposited Cuprous Oxide Solar Cells, The University of Texas At Arlington, December 2009
- [29] Tombak A, Benhaliliba M, Ocak Y S, et al. The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications. *Results in Physics*, 2015, 5: 314
- [30] Benouis C E, Benhaliliba M, Yakuphanoglu F, et al. Physical properties of ultrasonic sprayed nanosized indium doped SnO₂ films. *Synthetic Metals*, 2011, 161: 1509
- [31] Brandt I S, Martins C A, Zoldan V C, et al. Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films*, 2014, 562: 144
- [32] Ravindra N M, Srivastava V K. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Phys*, 1979, 19: 603
- [33] Gupta V P, Ravindra N M. Comments on the moss formula. *Phys Stat Sol B*, 1980, 100: 715

RESUME

ملخص

يتمثل عملنا هذا في تركيب و دراسة خصائص رقائق اكسيد النحاس Cu_2O على صفيحة اكسيد الانديوم المطعم بالقصدير ITO بواسطة تقنية كهروكيميائية وهذا بتغيير فرق الكمون و درجة الحرارة لسانل التركيب تحتشروطتجريبية معينة. يبين البحث طرق تجريبية و نظرية عديدة و اظهرتالنتائج المحصلة عليها قيم و مقادير جد حسنة.

سمحت الدراسة لخصائص الكيمياء البلورية و شكل السطح والبنى النانومترية والضوئية و الكهربائية برسم منحنيات كثيرة و استنتاج مقادير منها البنية المجهرية و Cu_2O هو شبه موصلًا بنطاق ممنوع 2.5 eV و شفافية عالية في طيف المرئي و بنى نانومترية و خصائص كهربائية و فوطوضوئية لخلية الشمسية.

من جهة اخرى تم صنع خلية شمسية $Cu_2O/ZnO/ITO$ و دراسة خواصها المذكورة سابقا وهذا باختلاف فرق الكمون و درجة الحرارة. من خلال الدراسة تبين ان كلما كانت قيمة فرق الكمون اكبر كلما اثيرت على الخواص البلورية و شكل السطح و الضوئية لرقائق اكسيد النحاس كما لاحظنا هذا عند فرق الكمون 0.5 V – بالنسبة ل $Cu_2O/ZnO/ITO$ واحسن نتائج سجلت عند فرق الكمون 0.5 V – بالنسبة ل Cu_2O/ITO و 0.4 V – بالنسبة للخلية $Cu_2O/ZnO/ITO$ نفس الشيء بالنسبة لدرجة الحرارة التي كان لها تاثير على الخواص المذكورة سابقا. احسن نتائج سجلت عند درجة حرارة 55°C بالنسبة ل Cu_2O/ITO و 60°C بالنسبة ل $Cu_2O/ZnO/ITO$ سمحت لنا دراستنا باستنتاج احسن خصائص كهربائية للخلية الشمسية $Cu_2O/ZnO/ITO$ عند فرق كمون 0.4 V و 0.5 V تحت الضوء. تظهر الدراسة ان الخلية المصنوعة تكتسب مقادير فوطوضوئية مقبولة.

الكلمات المفتاحية

الترسيب الكهروكيميائي- اكسيد النحاس- اكسيد الزنك- فرق الكمون الكاتودي- درجة الحرارة- الخصائص الكهربائية- الخلية الشمسية

RESUME

Résumé

Notre travail consiste en la synthèse et la caractérisation des films minces d'oxyde de cuivre Cu_2O par la technique d'électrodéposition sur substrats de l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). Les propriétés électrochimiques structurales, morphologiques optiques et électriques sont étudiées. Quatre structures ont été formées, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$, en faisant varier séparément deux paramètres le potentiel et la température du bain d'électrodéposition. De plus, notre recherche consiste aussi en la fabrication des dispositifs utilisés dans les cellules solaires et l'énergie photovoltaïque de type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$. Dans cet axe de recherche, de tels films connus par leurs différents paramètres, seront déposés sur du substrat de l'ITO et un contact métallique avant est fabriqué afin d'obtenir le dispositif voulu. Des mesures courant-tension en obscurité, en fonction du potentiel d'électrodéposition sont effectuées. Nous avons étudié les mécanismes de l'électrodéposition du Cu_2O en utilisant les techniques de la chronocoulométrie (CC) et la chronoampérométrie (CA). Les mesures de CA ont montré que des courants transitoires maximum i_{max} de l'ordre -302 mA au potentiel de -0.6 V et 386 mA à la température de 70°C sont détectés. La caractérisation morphologique des dépôts de Cu_2O sur ITO par microscope électronique à balayage a montré que l'augmentation du potentiel cathodique et la température du bain provoquent un changement de morphologie des dépôts. Egalement l'analyse par diffraction de rayons X montre que les nanostructures du Cu_2O cristallisent selon la phase cubique avec une orientation préférentielle suivant la direction (110). En outre, la taille moyenne de cristallites est de l'ordre 35.74 nm à -0.7 V . En effet la taille des grains à différentes températures est comprise entre 75 nm et 50 nm . L'analyse par la spectroscopie UV-Vis permet de déterminer les propriétés optiques des nanostructures du Cu_2O telles que l'absorption, la transmission, l'énergie du gap et les domaines d'émission. A -0.4 V la transmission de nos échantillons est élevée $\sim 72.25\%$ dans le visible et le gap optique est de 2.20 eV à -0.4 V , et la transmission maximale dans le visible est de l'ordre 74% à 55°C . Les hétérostructures de type $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ pour les cellules solaires à différents potentiels et températures T sont fabriquées. Ces dispositifs ont fait l'objet de caractérisation électrochimique, structurale, morphologique, optique et électrique. Les caractéristiques courant-tension (I-V) des hétérojonctions $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ sont mesurées dans l'obscurité et sous éclaircissement. Plusieurs paramètres électroniques et photovoltaïques, comme le facteur d'idéalité n , le courant de saturation I_s , le courant de court-circuit I_{sc} , la tension du circuit ouvert V_{oc} , le

RESUME

facteur de forme FF sont extraits. En somme, de telles structures trouvent plusieurs applications en énergie solaire, photovoltaïque, optoélectronique et capteurs.

Mots clefs

Oxyde de cuivre Cu_2O , Oxyde de Zinc ZnO , Electrodeposition, Chronocoloumétrie CC, voltacyclique VC, substrat ITO, Potentiel, Température, Propriétés électrochimiques et physiques; Caractéristiques courant-tension I-V; Jonction PN, V_{oc} , I_{sc} , Rendement.

RESUME

Abstract

The work is interested in synthesis of Cu_2O layers and fabrication of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ heterojunction by changing electrodeposition potential and bath temperature. In order to develop a new device, which will be used in photovoltaic applications, we have made such layers and investigated their physical, surface morphology and electrical properties. The Cu_2O layers have grown on ITO substrate by electrodeposition route by fixing the Ph of electrochemical bath.

Firstly, the selected as-grown layers and heterojunctions are investigated by Chronocoulometry and chronoamperometry (voltacyclic), X-ray pattern, UV-VIS-IR, AFM-SEM observation. Secondly, the electrical measurements are then achieved. Current-voltage characteristics are accomplished in dark and light conditions at room temperature.

Throughout this study, we collected many informations about Cu_2O as-grown layers. Based on the chronocoulometry (CC) process, the electrochemical, structural and optical parameters are determined.

Based on X-ray patterns, the phase of Cu_2O is formed and grain size is about 75 nm and 50 nm with changing respectively potential and temperature. A cubic crystalline structure is revealed and (110) is the preferential orientation. Cu_2O layer is well known as p-type direct transition semiconductor having a band gap of 2.5 eV transparent in visible and infrared.

Nanostructured shape is well demonstrated and grains look like nanopyramids along the Z-axis.

The heterojunction is fabricated and has shown many electrical properties. The electrical parameters such ideality factor, saturation current, barrier height, series resistance are then determined by use of I-V characteristics plotting in dark condition.

Besides, the photovoltaic parameters of $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ heterojunction in light condition are found like open circuit voltage V_{oc} , short circuit current I_{sc} , fill factor FF and efficiency.

Our devices are successfully fabricated and their properties are detailed.

We can resume that such layers and devices can easily find applications in solar cells, photovoltaic and energy storage applications

Key words: Copper Oxide Cu_2O , Zinc Oxide ZnO , Electrodeposition, Chronocoulometry CC, voltacyclic VC, ITO substrate, Potential, Temperature, Electrochemical and physical properties ; current-voltage characteristics I-V; PN Junction, V_{oc} , I_{sc} , efficiency . Solar cells.