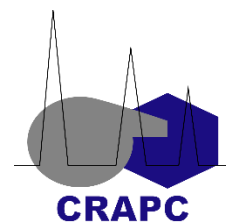




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Sciences appliquées
Département de Génie des Procédés
Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

KEMARI Malak
BELMABEDI Nour El Houda

Thème :

**Élaboration électrochimique des hétérojonctions p-n à base
d'oxydes métalliques**

Soutenu publiquement le : 03/06/2025

Devant le jury composé de :

Dr. Baamer Loutfi	MCB (UKM Ouargla)	Président
Dr. Kandour Zaouia	MCB (UKM Ouargla)	Examineur
Dr. BAKA Ouidad	MCA (UKM Ouargla)	Encadreur
Dr. BACHA Oussama	MCA (UKM Ouargla)	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre profonde gratitude au Dr. BAKA Ouidad et Dr. BACHA Oussama, pour leur encadrement précieux, leur engagement sans relâche, et leur accompagnement humain et scientifique tout au long de ce travail.

Leur disponibilité constante, leurs conseils éclairés, leur patience et leur rigueur ont été d'un soutien inestimable.

Leur présence bienveillante a fait toute la différence dans cette étape de notre parcours.

Nos remerciements vont également à Dr. Bouricha Mohammed, pour son accompagnement et son aide durant les séances de laboratoire.

Nous remercions Monsieur Belkhalfa Hakim, directeur du CRAPC, pour nous avoir permis de réaliser ce travail dans des conditions favorables, en mettant à notre disposition les moyens nécessaires.

Nous remercions également toutes les personnes du centre CRAPC qui nous ont accompagnées, assistées et soutenues durant nos travaux pratiques, avec patience et gentillesse.

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury Dr. Baamer Loutfi et Dr. Kandour Zaouia pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'attention qu'ils lui ont portée.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

KEMARI MALAK

BELMABEDI NOUR EL HOUDA

Dédicace

﴿وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ﴾ [يونس: 10]

Louange à Allah, par amour, gratitude et reconnaissance,

Louange à Allah qui m'a permis d'atteindre les plus hauts objectifs.

Je regarde mon succès comme quelqu'un qui regarde son miracle, le rêve qui a longtemps attendu et qui s'est réalisé. Par la grâce d'Allah, il est devenu une réalité dont je suis fière.

À l'homme dont j'ai fièrement porté le nom,

Qui fait résonner mon nom haut dans le ciel, portant l'honneur de ton titre, Avec une grande fierté,
je suis la fille de cet homme.

À celui qu'Allah a couronné de dignité et de respect, mon père. À celle sous qui le paradis est placé sous ses pieds,

Qui m'a accueillie dans son cœur avant ses mains, et qui a facilité pour moi les épreuves par ses prières.

À ce cœur tendre, à cette bougie qui a éclairé mes nuits sombres, ma force et mon succès, mon paradis : ma mère.

À ceux qui m'ont soutenue avec tout leur amour dans mes moments de faiblesse,

Qui ont enlevé les obstacles de mon chemin, me préparant la route, Semant en moi la confiance
et la détermination. À ceux qui ont renforcé mon dos par leur présence et ont été mon meilleur soutien :
mes frères, Islam et Djad.

Aux anges qu'Allah m'a accordés, Pour me faire connaître la beauté de la vie à travers elles.

Les anges qui ont changé ma conception de l'amour, de l'amitié et du soutien :

mes sœurs, Assala, Takwa, Nour el-Yakin.

À mes amies,

Il y a une place dans mon cœur qui ne ressemble à aucune autre. Vous avez été mes partenaires dans tout :
Nous avons partagé rires et larmes, nuits blanches et examens, tensions et succès, et aujourd'hui nous célébrons
ensemble l'accomplissement. Chaque moment que nous avons vécu ensemble a créé des souvenirs inoubliables
et une relation incomparable. Merci à vous, car vous avez été la sécurité, le soutien et l'aide véritable.

À ceux présents, qui n'étaient pas du bruit, Mais un silence profond
qui rassemble le chaos quand les chemins deviennent difficiles,

Et qui murmurent la tranquillité au milieu de l'anxiété.

À ceux qui ont toujours proposé leur aide avant même que je demande,

À vous tous : merci du fond du cœur.

KEMARI MALAK



Dédicace

Je dédie ce travail à mon père Saïd et à ma mère Aïcha,
source d'amour et de soutien constants.

Je remercie sincèrement mes professeurs et encadreurs pour leurs conseils
leur patience et leur accompagnement tout au long de ce parcours.

À mes frères et sœurs, merci pour votre soutien indéfectible
et votre présence rassurante.

À mes amis, je suis reconnaissante pour les moments partagés
et votre encouragement.

À toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin,
je vous exprime toute ma gratitude.

Liste des tableaux

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques de ZnO.....	6
Tableau I.2: Propriétés physiques de Cu ₂ O	9
Tableau II.1: Les conditions de l'électrodéposition de Cu ₂ O/ZnO.	21
Tableau III.1: Valeurs des gaps optiques obtenus pour les hétérojonctions Cu ₂ O/ZnO.	41
Tableau III.2: Le potentiel de bande plate et la concentration en porteurs de charge de toutes les couches dans l'hétérojonction Cu ₂ O/ZnO.	43

Liste des Figures

CHAPITER I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Les differentes structures cristallines du ZnO observées expérimentalement.	5
Figure I.2 : Structure de bande électronique simplifiée et transitions optiques des semi-conducteurs (à droite: bande interdite directe, à gauche: bande interdite indirecte).	7
Figure I.3 : Représentation schématique de la structure cristalline de Cu_2O	8
Figure I.4 : exemple sur l'homojonction de ZnO	10
Figure I.5 : Schéma du photodétecteur basé sur l'hétérostructure des NR p- Cu_2O /n-ZnO.....	11

CHAPITER II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des heterojonctions p-n

Figure II.1: Présentation de la cellule électrochimique et des trois électrodes utilisées au cours de ce travail.....	19
Figure II.2: Les substrats en verre revêtus d'ITO utilisé dans l'expérience	21
Figure II.3: l'appareil Voltalab utilisé	22
Figure II.4: Substrats d'ITO après l'électrodéposition du ZnO de 150 nm d'épaisseur.	23
Figure II.5: Solution de CuSO_4 et de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ avant et après l'ajustement du pH à l'aide d'un pH-mètre	23
Figure II.6: Les substrats après le dépôt de Cu_2O	24
Figure II.7: Spectrophotomètre UV-Visible NIR-Perkin-Elmer-Lambda	28

CHAPITER III : Résultats et discussion

Figure III.1: Voltamogrammes cycliques d'une électrode de ITO plangée dans une solution contenant de : a) 0,1 M de NaNO_3 et 10^{-3} M de ZnCl_2 , b) 0,05 mol/L de CuSO_4 et 0,05 mol/L de l'acide citrique.	32
Figure III.2 : Courbe chronoampérométrique typiques obtenues durant l'électrodéposition de l'oxyde de zinc.	34
Figure III.3 : Comparaisons de la courbe chronoampérométrique normalisé avec les courbes théoriques de nucléation selon le modèle mathématique de Scharifker-Hills.....	35
Figure III.4 : Courbes chronocoulometriques de l'électrodéposition de Cu_2O /ZnO/ITO à différentes épaisseurs de Cu_2O	36

Figure III.5 : Spectre de DRX de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ déposée sur ITO à une épaisseur de 500 nm de Cu_2O	37
Figure III.6 : Morphologie des couches de Cu_2O déposées sur ZnO à différentes épaisseurs observée par MEB.	38
Figure III.7 : Spectre de la transmittance et des bandes interdites dans les couches de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ à différentes épaisseurs de Cu_2O	40
Figure III.8: a) Courbe de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO , b) Courbes de MS de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ obtenus à différents épaisseurs de Cu_2O	42

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

CHAPITER I : Etude bibliographique

I .1 Les oxydes métalliques	4
<i>I.1.1 Généralité et propriétés de l'oxyde de zinc</i>	<i>4</i>
I.1.1.1 Propriétés structurales de ZnO	4
I.1.1.2 Propriétés physiques	5
I.1.1.3 Propriétés optiques	6
I.1.1.4 Propriétés électroniques	7
<i>I.1.2 Généralité et propriétés de l'oxyde de cuivre</i>	<i>7</i>
I.1.2.1 Propriétés structurales de Cu ₂ O	8
I.1.2.2 Propriétés physiques de Cu ₂ O.....	8
I.1.2.3 Propriétés optiques de Cu ₂ O	9
I.1.2.4 Propriétés électriques de Cu ₂ O	9
I .2 Description des jonctions.....	10
<i>I.2.1 Homo-jonctions</i>	<i>10</i>
<i>I.2.2 Hétérojonctions</i>	<i>10</i>
I.2.2.1 Application des heterojonctions.....	11
I .3 Revue de la littérature sur Hétérojonction de Cu₂O/ZnO	13

CHAPITER II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des heterojonctions p-n

II .1 Description de la cellule électrochimique	19
II.1.1 Principe de fonctionnement.	19
II.1.1.1 Le transport des espèces dans l'électrolyte :.....	20
II.1.2 Rôle des trois électrodes	20
II .2 Elaboration de couches minces de Cu₂O/ZnO.....	20
II.2.1 Néttoyage du substrat	20
II.2.2 Electrodeposition de ZnO	22
II.2.3 Electrodeposition de Cu ₂ O/ZnO	23
II .3 Méthodes électrochimiques	24
II.3.1 Volammétrie cyclique (VC)	24
II.3.1.1 Principe de fonctionnement.....	24
II.3.1.2 Applications principales	25
II.3.2 Chronoampérométrie (CA)	25

II.3.2.1 Principe de fonctionnement.....	25
II.3.2.2 Applications principales	25
II .4 Méthodes de caractérisation.....	25
II.4.1 Mesures de Mott-Schottky	25
II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)	26
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.4.4 La spectroscopie UV-visible (UV-Vis)	27
II.4.5 I-V : pour analyser les propriétés électriques.....	28
CHAPITER III : Résultats et discussion	
III .1 Etude électrochimique	31
III .1.1 Volammétrie cyclique.....	31
III .1.2 Chronoampérométrie	33
III .2 Caractérisations des hétérojonctions Cu₂O/ZnO.....	37
III .2.1 Caractérisation structurale par DRX.....	37
III .2.2 Caractérisation morphologique par MEB	38
III .2.3 Caractérisations optiques	39
III .2.4 Caractérisation électrique par Mott-Schottky	41
III .3 Conclusion	44

Abréviations

ZnO : Oxyde de zinc

Cu₂O : Oxyde de cuivre (I)

NaNO₃ : Nitrate de sodium

ZnCl₂ : Chlorure de zinc

CuSO₄ : Sulfate de cuivre

C₆H₈O₇ : Acide citrique

NaOH : Hydroxyde de sodium

FTO : Oxyde d'étain dopé par Fluor (Fluorine-doped Tin Oxide)

ITO : Oxyde d'étain dopé par Indium (Indium-doped Tin Oxide)

VC : Voltamétrie Cyclique

CA : Chronoampérométrie

CC : Chronocoulométrie

DRX : Diffraction des Rayons X

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-Visible

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MS : Mott-Schottky

NR : Nanorods

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

ECS : Électrode au Calomel Saturée

AFM : Microscopie à Force Atomique

SMU : Source Measure Unit

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les nanotechnologies ont suscité un intérêt croissant dans de nombreux domaines scientifiques et industriels en raison de leur potentiel à révolutionner les matériaux et dispositifs à l'échelle nanométrique [1]. Grâce à l'ingénierie de la matière à l'échelle atomique et moléculaire, les nanotechnologies permettent le développement de systèmes aux propriétés physiques, chimiques et électroniques inédites. Au cœur de cette discipline émergente se trouvent les nanostructures, qui désignent des matériaux dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres [1]. Ces structures jouent un rôle crucial dans l'amélioration des performances de nombreux dispositifs, notamment dans les domaines de l'électronique, de la catalyse, de la détection, et particulièrement de l'énergie photovoltaïque [1].

Parmi les nanostructures les plus prometteuses figurent les jonctions à base d'oxydes métalliques semiconducteurs, qui offrent une alternative intéressante aux matériaux classiques utilisés dans les cellules solaires [2], [3]. Ces oxydes, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cuivre (Cu_2O), se distinguent par leur abondance, leur non-toxicité, leur stabilité chimique et leur compatibilité avec des procédés de fabrication à faible coût. Le ZnO est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite ($\sim 3,3$ eV) [2], tandis que le Cu_2O est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite plus étroite ($\sim 2,0$ eV) [3]. L'association de ces deux matériaux sous forme de jonction p-n permet de créer des hétérostructures capables de convertir efficacement l'énergie solaire en énergie électrique [4][5][6].

L'objectif principal de ce travail est de réaliser, par électrodéposition, des jonctions p-n $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ en faisant varier l'épaisseur de la couche de Cu_2O , dans le but d'optimiser leurs propriétés pour des applications photovoltaïques. Ce procédé, à la fois simple, économique et compatible avec une production à grande échelle, permet un contrôle précis des paramètres de dépôt et, par conséquent, des caractéristiques morphologiques, optiques et électriques des couches formées [7]. L'étude vise ainsi à mieux comprendre l'effet de l'épaisseur du Cu_2O sur les performances des jonctions, afin d'orienter le développement de dispositifs photovoltaïques à base d'oxydes métalliques à haut rendement et à faible coût.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les matériaux nanostructurés, avec un accent particulier sur les nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de cuivre (Cu_2O). Il aborde leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques, ainsi que leurs principaux domaines d'application, notamment dans le domaine de l'énergie photovoltaïque.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales nécessaires à l'électrodéposition des nanostructures de ZnO et des jonctions hétérogènes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Il décrit également les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer la qualité structurale, morphologique et optique des couches électrodéposées.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux, en particulier l'influence de l'épaisseur de la couche de Cu_2O sur les propriétés des jonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ obtenues par électrodéposition.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et mettant en évidence les perspectives offertes par ce travail pour l'optimisation de dispositifs photovoltaïques à base d'oxydes métalliques.

Références bibliographiques

- [1] S. A. Saad and A. Elmahjubi, “Nanotechnology: Concepts, Importance and the Current State of Scientific Research,” vol. 2, pp. 552–562, 2018, doi: 10.21467/proceedings.4.22.
- [2] Z. L. Wang, “Nanostructures of zinc oxide,” *Materials Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00286-X.
- [3] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O’Mullane, and K. Kalantar-Zadeh, “Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 27, pp. 5247–5270, 2014, doi: 10.1039/c4tc00345d.
- [4] A. T. Marin, D. Muñoz-Rojas, D. C. Iza, T. Gershon, K. P. Musselman, and J. L. MacManus-Driscoll, “Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu₂O thin film solar cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3413–3419, 2013, doi: 10.1002/adfm.201203243.
- [5] P. Ghamgosar, F. Rigoni, S. You, I. Dobryden, and M. Gilzad, “ZnO-Cu₂O core-shell nanowires as stable and fast response photodetectors,” pp. 1–24.
- [6] D. Guo and Y. Ju, “Preparation of Cu₂O/ZnO p-n Junction by Thermal Oxidation Method for Solar Cell Application,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 2, pp. 350–353, 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.01.019.
- [7] H. Benathmane “ Fabrication et caractérisation des nanostructures à base des oxydes métalliques pour des applications photovoltaïques”, Thèse de Doctorat de l’université de Sétif-1, 2024.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous avons étudié les couches minces d'oxydes métalliques et leur rôle essentiel dans la fabrication des jonctions électroniques. Ces matériaux présentent des propriétés physico-chimiques particulières, telles que la transparence optique, la conductivité électrique et la stabilité thermique, qui les rendent incontournables dans de nombreuses applications. Leur structure, leur composition chimique ainsi que la méthode de dépôt influencent fortement leur comportement dans les dispositifs. Les jonctions, qu'elles soient de type métal/semi-conducteur ou oxyde/oxyde, nécessitent un contrôle précis des interfaces, où les couches minces jouent un rôle critique. En fonction de leurs propriétés, ces oxydes peuvent agir comme électrodes, couches de transport de charges ou barrières d'énergie.

I.1 Les oxydes métalliques

I.1.1 Généralité et propriétés de l'oxyde de zinc

Le ZnO (oxyde de zinc) est un semi-conducteur d'oxyde métallique appartenant à la famille des matériaux à large bande interdite. Il suscite un grand intérêt en raison de ses propriétés optiques, électriques et chimiques remarquables. Avant d'aborder ses applications, il est essentiel de comprendre ses principales caractéristiques.

I.1.1.1 Propriétés structurales de ZnO

D'un point de vue cristallographique, le ZnO peut exister sous trois structures différentes selon les conditions de synthèse (figure I.1). La première est la structure hexagonale, qui est la plus stable dans des conditions normales. La seconde est la structure cubique, instable, qui n'apparaît que sous des pressions élevées. Enfin, sous des conditions extrêmes, le ZnO peut adopter une structure de type chlorure de sodium (Rock-Salt).

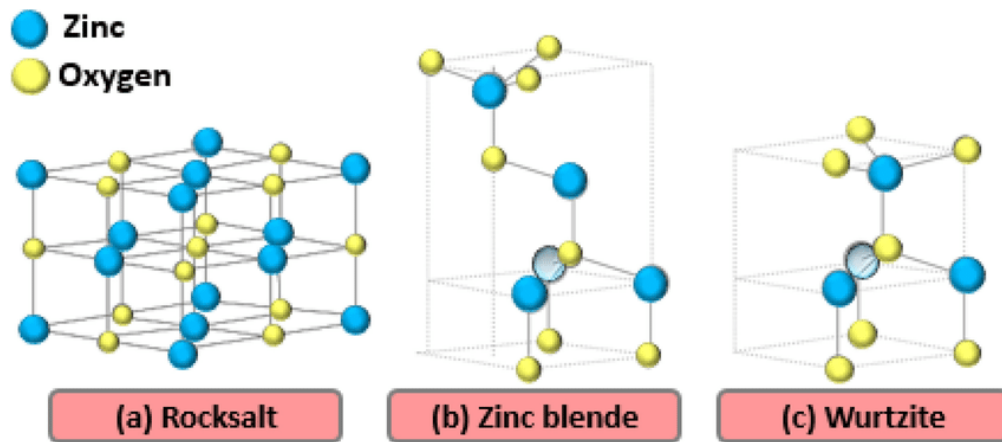


Figure I. 1: Les différentes structures cristallines du ZnO observées expérimentalement [1].

Dans des conditions standards, le ZnO cristallise sous la structure wurtzite, où les ions oxygène s'organisent dans un réseau hexagonal compact, tandis que les ions zinc occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques en suivant le même agencement que les ions oxygène. Cependant, la symétrie locale autour de chaque ion n'est pas exactement tétraédrique en raison de la polarité des liaisons Zn–O [2].

I.1.1.2 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3,37 eV, ce qui l'empêche d'absorber la lumière visible et lui confère ainsi une grande transparence [3]. Toutefois, sous forme de poudre, la lumière se réfléchit à la surface des cristaux, donnant au matériau une couleur blanche. En revanche, des défauts dans la structure, tels que des lacunes d'oxygène, peuvent apparaître, notamment à haute température. Cela provoque un changement de couleur, faisant passer l'oxyde de zinc du blanc au jaune. Ce phénomène, appelé thermochromie, est particulièrement visible lorsque le matériau est chauffé. Enfin, l'oxyde de zinc possède également des propriétés piézo-électriques, générant une charge électrique lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique [4].

Tableau I. 1: Quelques propriétés physiques de ZnO [4][3].

Propriété	valeur
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
Masse volumique	5,506 g cm ⁻³
Phase stable à 300K	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 - 1,2 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Energie de la bande interdite	3,37 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	< 10 ⁻⁶ Cm ⁻³
Energie de liaison des exciton	60 meV
Masse effective d'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Mobilité Hall de trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

I.1.1.3 Propriétés optiques

Les défauts présents dans l'oxyde de zinc peuvent être causés par des impuretés, des défauts cristallins, des défauts étendus ou des molécules adsorbées, et ces défauts influencent considérablement les propriétés électroniques du matériau. Les propriétés optiques du ZnO, telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion et la photoluminescence, peuvent être mesurées par différentes techniques. Ces propriétés sont cruciales pour de nombreuses applications, notamment celles impliquant l'optique et l'électronique [4],[5]. L'oxyde de zinc est caractérisé par une bande interdite directe de 3,37 eV à 300 K, ce qui correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet, avec une longueur d'onde d'environ 380 nm [1].

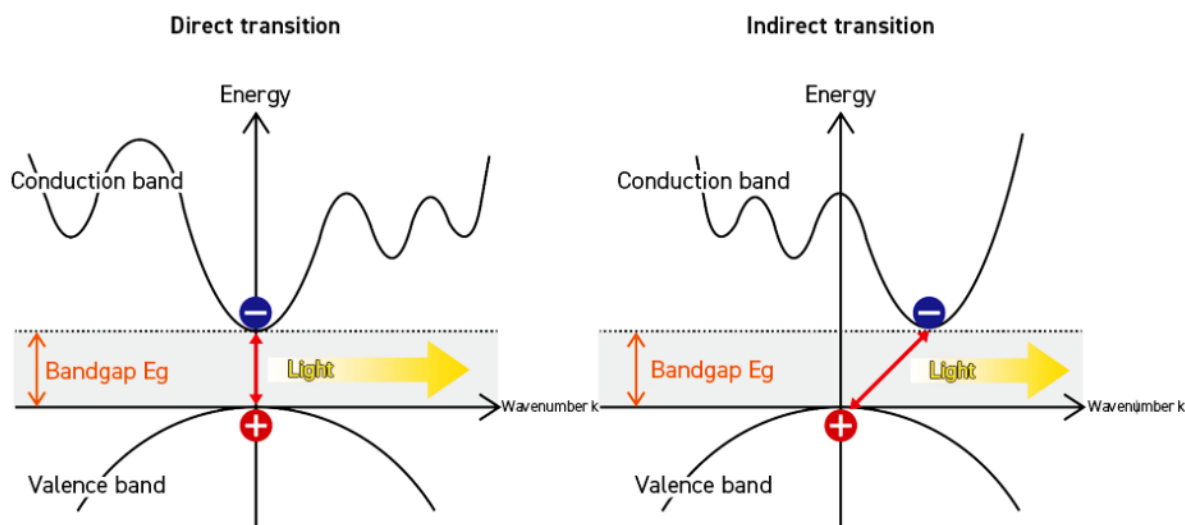


Figure I.2 : Structure de bande électronique simplifiée et transitions optiques des semi-conducteurs (à droite: bande interdite directe, à gauche: bande interdite indirecte).

I.1.1.4 Propriétés électroniques

Les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont les suivantes :

[O]: $1s^2 2s^2 2p^4$ et [Zn]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Les niveaux 2p de l'oxygène constituent la bande de valence, tandis que les niveaux 4s du zinc forment la bande de conduction du semi-conducteur [8]. En réalité, il existe six bandes résultant des états 2p de l'oxygène, et les bandes de conduction les plus basses présentent une forte contribution des états 4s du zinc. L'analyse de la structure électronique de bandes révèle que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situés au point Γ .

I.1.2 Généralité et propriétés de l'oxyde de cuivre

L'oxyde cuivreux, également connu sous le nom de cuprite, est l'un des premiers matériaux ayant été étudiés dans le domaine des semi-conducteurs. De formule chimique Cu_2O , il se caractérise par une teinte brun-rouge distinctive et présente un comportement de semi-conducteur de type p. Ce caractère semi-conducteur a été mis en évidence dès 1917 par Earle Hesse Kennard, faisant de Cu_2O le premier oxyde identifié pour ses propriétés électroniques spécifiques [6]. Depuis, ce matériau a fait l'objet de nombreuses investigations, tant théoriques qu'expérimentales. Aujourd'hui encore, ses structures électronique et cristalline continuent de

susciter un intérêt considérable dans la communauté scientifique, en raison de ses applications potentielles dans des domaines variés tels que la photovoltaïque, la photocatalyse ou encore les capteurs optiques [7].

I.1.2.1 Propriétés structurales de Cu_2O

L'oxyde de cuivre monovalent, ou cuprite, cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$. Dans cette structure, les ions oxygène forment un réseau cubique centré, où les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes dont les arêtes mesurent $a/2$.

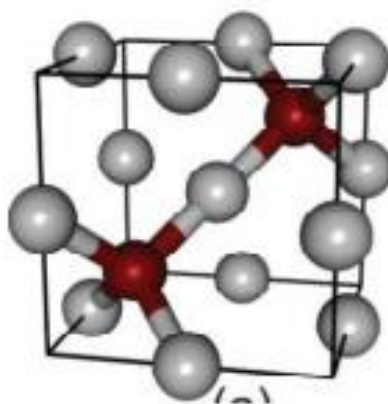


Figure I.3 : Représentation schématique de la structure cristalline de Cu_2O [8].

La structure cristalline du Cu_2O , hautement symétrique et de type cubique, se compose d'ions Cu positionnés dans la maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC) aux coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, tandis que les ions O^{2-} se trouvent dans la maille cubique centrée (CC) aux coordonnées $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [8].

I.1.2.2 Propriétés physiques de Cu_2O

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) présente une structure cubique régulière avec un paramètre de réseau de $a = 0,427 \text{ nm}$. Dans cette configuration, les atomes d'oxygène sont situés aux sommets du cube, tandis qu'une unité tétraédrique composée de quatre atomes de cuivre et d'un atome d'oxygène occupe le centre [9].

Tableau I. 2: Propriétés physiques de Cu₂O [9]

Propriété	valeur
Paramètre de maille	4,27 Å
Distance interatomique Cu-O	1,85 Å
Distance interatomique O-O	3,68 Å
Distance interatomique Cu-Cu	3,02 Å
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Masse volumique	6,10 g/cm ³
Température de fusion	1235°C
Largeur de bande interdite	2,09 eV
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'électron à la bande de conduction	0,98 me
Masse de trou dans la bande de valence	0,58 me
Densité	6,10 g/cm ³

I.1.2.3 Propriétés optiques de Cu₂O

Les études théoriques estiment que l'oxyde cuivreux Cu₂O possède une bande interdite directe comprise entre 1,97 et 2,1 eV [10], tandis que sa bande interdite optique se situe entre 2,50 et 2,7 eV [6]. Cependant, les mesures expérimentales révèlent une bande interdite optique variant entre 2,38 et 2,51 eV [11].

Dans le cas des films minces, une bande interdite autour de 2 eV permet à la lumière dont la longueur d'onde dépasse 580 nm (dans la région du jaune) de traverser le matériau, tandis que les longueurs d'onde inférieures à cette valeur sont partiellement ou totalement absorbées. Ce phénomène est directement influencé par les conditions dans lesquelles le film est déposé, ce qui peut entraîner des variations de la bande interdite [6].

I.1.2.4 Propriétés électriques de Cu₂O

La cuprite est un oxyde de cuivre largement étudié pour ses propriétés électriques, que ce soit sous forme massive ou en couche mince. En tant que semi-conducteur de type p, elle

présente une bande interdite d'environ 2 eV. Ce mode de conduction est dû à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Ainsi, cette structure non-stoichiométrique peut être décrite par la formule Cu_{2-y}O , où 'y' représente une petite variation qui prend en compte le déficit de cuivre dans le cristal. Ces lacunes de cuivre agissent comme des porteurs de charge, permettant à l'oxyde de conduire l'électricité [9].

I.2 Description des jonctions

I.2.1 Homo-jonctions

L'homojonction est la structure la plus couramment utilisée dans les cellules solaires. Elle est constituée de deux régions d'un même matériau semi-conducteur mais avec des types de dopage différents (une région de type p et une région de type n).

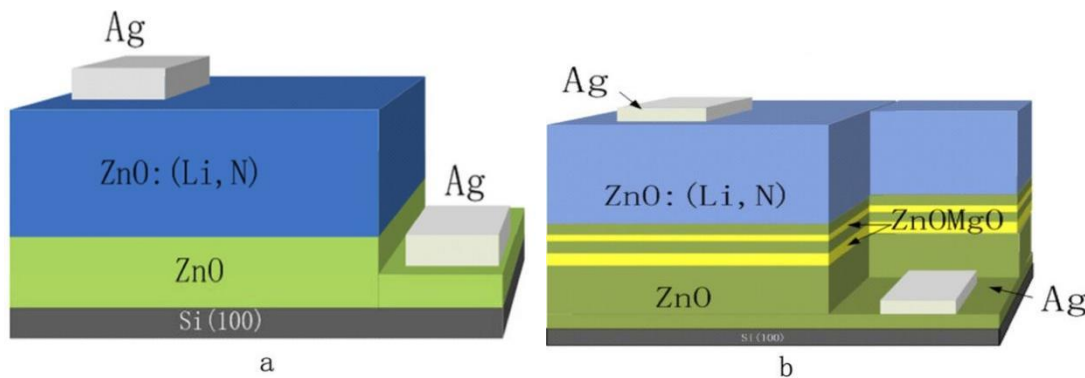


Figure I.4 : Exemple sur l'homojonction de ZnO [12]

Développée depuis les années 1960, cette technologie a marqué l'essor des dispositifs optoélectroniques, notamment l'émission de lumière dans les semi-conducteurs [13].

I.2.2 Hétérojonctions

L'hétérojonction est formée par l'association de deux matériaux semi-conducteurs différents, soit par leur structure cristalline ou leur largeur de bande interdite. Cette jonction est réalisée en faisant croître une couche cristalline d'un matériau sur un autre, nécessitant une compatibilité des tailles atomiques pour éviter les défauts [13].

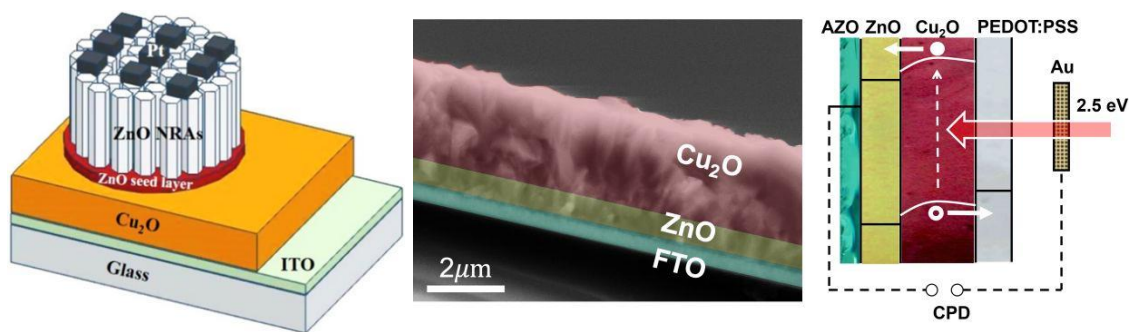


Figure I.5 : Schéma du photodétecteur basé sur l'hétérostructure des NR $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-ZnO}$ [14].

I.2.2.1 Application des heterojonctions

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques variées, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre se prêtent à de nombreuses applications potentielles dans différents domaines tels que : la mécanique, la chimie, l'optique et l'électronique.

a) Cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs basés sur des matériaux semi-conducteurs capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique, grâce à l'effet photovoltaïque. Ce phénomène repose sur l'absorption des photons par le matériau actif, entraînant la génération de paires électron-trou par transition des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction.

Pour améliorer le rendement de conversion, l'utilisation de couches minces de matériaux semi-conducteurs est couramment adoptée. En particulier, l'oxyde de zinc (ZnO), semi-conducteur de type n, est largement employé en raison de sa transparence optique élevée, de sa bonne mobilité électronique et de sa facilité de dépôt. Il permet notamment d'augmenter la surface d'interaction avec la lumière, optimisant ainsi la génération de porteurs de charge [15] [16].

D'autre part, l'oxyde de cuivre (Cu_2O), un semi-conducteur de type p, suscite également un intérêt croissant pour les dispositifs photovoltaïques en raison de son abondance, de sa non-toxicité et de son gap énergétique direct adapté à l'absorption solaire [17].

Les cellules solaires à hétérojonction ZnO/ Cu₂O combinent ces deux matériaux pour former une interface pn qui favorise la séparation efficace des porteurs de charge photogénérés. Ce type de structure présente un fort potentiel pour le développement de cellules solaires à faible coût, respectueuses de l'environnement et compatibles avec les technologies de dépôt à basse température. Néanmoins, l'optimisation des interfaces et la réduction des défauts cristallins restent des défis majeurs à relever pour améliorer leur rendement global [18][19].

b) Capteur de gaz

Les dispositifs de détection de gaz basés sur l'hétérojonction Cu₂O/ZnO suscitent un intérêt croissant en raison de leur sensibilité élevée, de leur sélectivité et de leur potentiel de fonctionnement à température ambiante. La combinaison de ZnO avec le Cu₂O permet la formation d'une jonction p-n à l'interface, créant une barrière de potentiel qui facilite la séparation des porteurs de charge générés lors de l'adsorption des molécules gazeuses. Ce phénomène entraîne une variation mesurable de la conductivité électrique du dispositif, proportionnelle à la concentration du gaz cible. Cette architecture présente des performances remarquables dans la détection de gaz tels que le H₂S [20], le formaldéhyde ou encore CO [21], avec des limites de détection pouvant atteindre quelques parties par milliard (ppb). De plus, ces capteurs présentent l'avantage de fonctionner efficacement à basse température, voire à température ambiante, ce qui en fait des candidats idéaux pour les applications portables, médicales ou domestiques. Les structures nanométriques Cu₂O/ZnO, souvent obtenues par des méthodes telles que la synthèse hydrothermale ou sol-gel, offrent une grande surface active et une bonne accessibilité des sites d'adsorption. Grâce à leurs propriétés complémentaires, les hétérojonctions Cu₂O/ZnO représentent une solution technologique prometteuse pour la détection sélective et sensible de gaz, tout en étant compatibles avec des procédés de fabrication peu coûteux et écoénergétiques.

c) Traitement des eaux

Les applications des nanostructures d'oxydes métalliques ne se limitent pas uniquement à la détection de gaz, mais s'étendent également au traitement des eaux. En effet, l'utilisation de matériaux nanostructurés comme adsorbants pour éliminer les polluants environnementaux a suscité un grand intérêt en raison de leur efficacité et de leur facilité d'application [22].

Ces matériaux présentent une capacité d'élimination élevée des contaminants, notamment les métaux lourds et les polluants organiques, grâce à leur grande surface spécifique et à leurs propriétés chimiques uniques [23].

Récemment, il a été démontré que les nanostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ sont particulièrement efficaces dans la photocatalyse, un procédé qui permet de dégrader et détecter les polluants organiques dans les eaux. Ce mécanisme repose sur l'activation de la surface du matériau sous l'effet de la lumière, ce qui entraîne la dégradation des substances toxiques en produits moins nocifs. Ces capacités font du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ un matériau prometteur pour la purification de l'eau et la surveillance de la qualité de l'eau dans des applications environnementales [22] [24].

1.3 Revue de la littérature sur Hétérojonction de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

L'hétérojonction entre l'oxyde de zinc (ZnO), de type n, et l'oxyde cuivreux (Cu_2O), de type p, est considérée comme une structure prometteuse dans le développement des cellules photovoltaïques à base d'oxydes, en raison de la complémentarité des propriétés optiques et électriques de ces deux matériaux. Selon Hala et al. (2021), le ZnO présente une large bande interdite ($\sim 3,3$ eV), lui conférant une grande transparence optique ainsi qu'une bonne conductivité, tandis que le Cu_2O , avec une bande interdite d'environ 2 eV, permet une absorption efficace de la lumière visible, favorisant ainsi la génération et la séparation des paires électron-trou sous illumination.

Mokdad et al. (2020) ont souligné que la performance de cette hétérojonction dépend fortement de la qualité de l'interface entre les deux couches. Une structure cristalline régulière et exempte de défauts significatifs permet de réduire les recombinaisons de porteurs de charge. La méthode de dépôt joue un rôle essentiel dans la qualité structurale : des techniques comme la pulvérisation cathodique ou la croissance en phase vapeur influencent la rugosité de surface, la densité de défauts et l'adhérence entre les couches.

Par ailleurs, Sehli-Ben Yasaads et al. (2022) ont mis en évidence les aspects énergétiques de cette hétérojonction. L'alignement des bandes entre le ZnO et le Cu_2O engendre un champ électrique interne à l'interface, facilitant la séparation des charges photogénérées : les électrons migrent vers la couche de ZnO tandis que les trous se dirigent vers celle de Cu_2O .

Dans le même contexte, Mokdad et al. (2020) ont montré que des traitements thermiques post-dépôt, combinés à un contrôle précis de la stoechiométrie, notamment celle du Cu_2O , permettent de réduire les défauts interfaciaux et d'améliorer le rendement optoélectronique global.

Références bibliographiques

- [1] A. Rahman, M. H. Harunsani, A. L. Tan, and M. M. Khan, *Zinc oxide and zinc oxide-based nanostructures: biogenic and phytogenic synthesis, properties and applications*, vol. 44, no. 7. Springer Berlin Heidelberg, 2021. doi: 10.1007/s00449-021-02530-w.
- [2] Y. Benkhetta, “ L’effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique ” Mémoire de master, Université Med Khider Biskra , 2013 .
- [3] T. Pauporté and I. Jirka, “A method for electrochemical growth of homogeneous nanocrystalline ZnO thin films at room temperature,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7558–7564, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.022.
- [4] R. Mokdad, D. Hassani, “ Etude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol ,” Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [5] M. H. Zehani, “Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d ’ Oxyde de Zinc : Mise à l ’ échelle du Procédé et Application Photovoltaïques,” Thèse de doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII et Université de Tunis El-Manar, 2014.
- [6] K. Zekouda, “ Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel”, Mémoire de master, Université Saad Dahlab - Blida 1 , 2021.
- [7] W. Rebai, S. Kaci, “Elaboration de couches d’oxyde de cuivre par un procédé électrochimique et Elaboration de couches examen de leurs propriétés photoélectrochimiques,” Mémoire de master, Université a. Mira de Bejaia, 2022.
- [8] P. A. Korzhavyi and B. Johansson, “Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation,” *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co*, no. October, pp. 8–22, 2011.
- [9] H. Ben yessaad, N. Sehili “ Electrodéposition et caractérisation des couches minces d’oxyde cuivrique CuO.” Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi

- Bordj Bou Arreridj, 2017.
- [10] A. Rabhi, B. Gharbi, A. Touati, A. Djedai. “Elaboration de couches minces les oxydes Transparents conducteurs pour application photovoltaïques,”Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.
- [11] J. A. Resende, “Copper-based p-type semiconducting oxides : from To cite this version : HAL Id : tel-01793013 Copper-based p-type semiconducting oxides : From materials to devices,” 2018.
- [12] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, and J. F. Pierson, “Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 7, pp. 2–7, 2014, doi: 10.1063/1.4865957.
- [13] J. J. Yang, Q. Q. Fang, D. D. Wang, and W. H. Du, “The ZnO p-n homojunctions modulated by ZnMgO barriers,” *AIP Advances*, vol. 5, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4917178.
- [14] N. Bakalem, N. Mehdi, “Etude et simulation comparative entre des cellules solaires homo- jonction et hétérojonction à Base d ’ une jonction PIN en GaAlAs ,” Mémoire de master, Université Saad Dahlab de Blida, 2020 .
- [15] H.-P. Lin, P.-Y. Lin, and D.-C. Perng, “ Fast-Response and Self-Powered Cu₂O/ZnO Nanorods Heterojunction UV-Visible (570 nm) Photodetectors ,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 6, p. 067507, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab7e8e.
- [16] J. Li, H. Errol, T. Mendoza, A. Kundmann, F. E. Osterloh “Effect of ZnO and PEDOT:PSS charge selective layers on photovoltage of cuprous oxide (Cu₂O) heterojunction solar cells, ” *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 8, pp. 2494 - 2503, 2024, doi: 10.1039/D4SE00416G
- [17] A. Muhammad , M. I. Khan , N. Alwadai, M. Irfan , I. Ul-Haq , H. Albalawi , A.H. Almuqrin , M. M. Almoneef , M. Iqbal, “Photovoltaic Properties of ZnO Films Co-Doped with Mn and La to Enhance Solar Cell Efficiency,” *Nanomaterials*, vol. 12, no.

- 7, 2022, doi: 10.3390/nano12071057.
- [18] R. Steadman, "Materials science," *Physics Education*, vol. 5, no. 2, pp. 70–71, 1970, doi: 10.1088/0031-9120/5/2/304.
- [19] C. J. Chang *et al.*, "Fabrication and Characterization of P-Type Semiconducting Copper Oxide-Based Thin-Film Photoelectrodes for Solar Water Splitting," *Coatings*, vol. 12, no. 8, 2022, doi: 10.3390/coatings12081206.
- [20] M. H. Tran, J. Y. Cho, S. Sinha, M. G. Gang, and J. Heo, "Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O," *Thin Solid Films*, vol. 661, pp. 132–136, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.07.023.
- [21] T. Gershon, K. P. Musselman, A. Marin, R. H. Friend, and J. L. MacManus-Driscoll, "Thin-film ZnO/Cu₂O solar cells incorporating an organic buffer layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 148–154, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.043.
- [22] S. M. Hamidi, F. Amouyan, A. R. Sadrolhosseini, R. T. Ghahrizjani, and M. Kazemzad, "Plasmonic grating H₂S sensor based on a chitosan-polyaniline-nano-composite," *Optical Materials Express*, vol. 13, no. 6, p. 1765, 2023, doi: 10.1364/ome.483926.
- [23] H. Shi, Y. Yang, Y. Liu, W. Xu, S. Li, "Cu₂O/Cu-ZnO@ZnO microspheres for ultrasensitive detection of formaldehyde at room temperature," *Applied Surface Science*, Vol. 698, pp. , 2025, doi:10.1016/j.apsusc.2025.163133.
- [24] M. Mollaha and T. Tohidi, "An Investigation of Cu₂O-Decorated ZnO Nanotube Sensitivity for CO Gas Sensing Applications: A First-Principles Study," *Journal of Electronic Materials*, vol. 51, no. 12, pp. 7143–7149, 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09950-8.
- [25] Y. Wang *et al.*, "Facile synthesis of core-shell ZnO/Cu₂O heterojunction with enhanced visible light-driven photocatalytic performance," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 172–180, 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4786-8.
- [26] A. T. Le, S. Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, and D. P. Huynh, "Mechanisms of

removal of heavy metal ions by ZnO particles,” *Heliyon*, vol. 5, no. 4, p. e01440, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01440.

- [27] W. Z. Tawfik, M. A. Hassan, M. A. Johar, S. W. Ryu, and J. K. Lee, “Highly conversion efficiency of solar water splitting over p-Cu₂O/ZnO photocatalyst grown on a metallic substrate,” *Journal of Catalysis*, vol. 374, pp. 276–283, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.04.045.

Chapitre II :

Méthodes d'élaboration et de caractérisation des heterojonctions p-n

Dans ce chapitre, nous adopterons l'électrodéposition des couches minces de ZnO et de Cu_2O , dans le but de fabriquer des hétérojonctions p-n et d'étudier leurs propriétés structurales optiques, morphologiques et électriques.

II.1 Description de la cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un système composé de plusieurs électrodes en contact avec un électrolyte, permettant le transfert de charges entre elles. Si la cellule génère de l'énergie électrique, elle est appelée pile, tandis que si elle consomme de l'électricité pour provoquer une réaction électrochimique, elle est appelée électrolyseur [1].

II.1.1 Principe de fonctionnement.

Dans une cellule électrochimique utilisée comme électrolyseur, un apport d'énergie électrique extérieur est nécessaire pour provoquer une réaction chimique non spontanée. Lorsque le courant circule, deux phénomènes principaux se produisent :

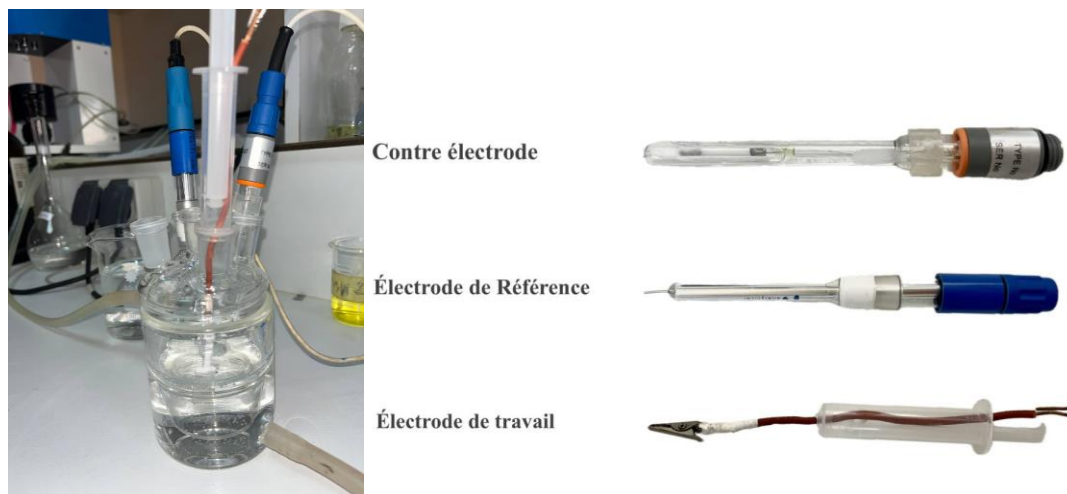


Figure II.1: Présentation de la cellule électrochimique et des trois électrodes utilisées au cours de ce travail.

Les réactions aux électrodes :

- À l'anode, une réaction d'oxydation a lieu, où un réactif perd des électrons.
- À la cathode, une réaction de réduction se produit, où un réactif capte des électrons.

II.1.1.1 Le transport des espèces dans l'électrolyte :

- Les ions se déplacent à travers l'électrolyte pour maintenir l'équilibre des charges.
- Ce transport peut se faire par migration ionique, diffusion, et convection.

II.1.2 Rôle des trois électrodes

La cellule électrochimique à trois électrodes employée est composée de :

- Electrode de travail (cathode) : Les substrats sélectionnés sont constitués de verre recouvert d'une fine couche semi-conductrice d'oxyde d'étain dopé en indium (ITO), présentant une résistivité variant entre 6 et 8 Ω/cm^2 [2].
- Électrode de référence : Il s'agit d'une électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), utilisée pour assurer une mesure précise du potentiel appliqué à l'électrode de travail [2].
- Contre électrode (anode ou électrode auxiliaire) : C'est une plaque faite de platine (Pt)[2].

II.2 Elaboration de couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

II.2.1 Nettoyage du substrat

Les substrats de l'ITO ont été nettoyés à l'aide d'un bain à ultrasons afin d'éliminer les impuretés fines pouvant affecter la qualité du dépôt électrochimique. Les substrats ont été immergés dans un bain d'eau distillée et d'éthanol, dans l'appareil Ultrasons, pendant une durée de 10 à 15 minutes, dans le but d'éliminer toute contamination ou résidus huileux présents à la surface. Ensuite, ils ont été laissés à sécher dans un environnement propre, garantissant une surface propre et adaptée au dépôt.



Figure II.2: Les substrats en verre revêtus d'ITO utilisé dans l'expérience

Il a été soigneusement nettoyé à l'aide d'ultrasons dans une solution d'éthanol et d'eau distillée pour éliminer toute graisse ou impureté. Puis, il a été rincé plusieurs fois à l'eau distillée pour garantir sa pureté, et enfin laissé sécher dans un environnement propre, prêt pour le processus de la déposition électrochimique.

Le tableau suivant rassemble les différentes conditions de l'électrodéposition des couches minces de ZnO et de Cu₂O/ZnO :

Tableau II.1: Les conditions de l'électrodéposition de Cu₂O/ZnO.

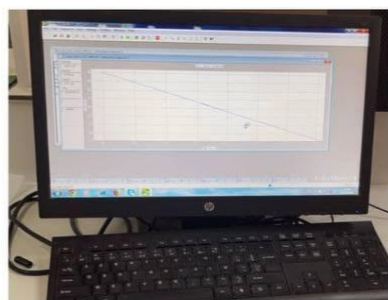
Les conditions de travaux	ZnO	Cu ₂ O
potentiel	-1V (vs Ag/AgCl)	-0,5 V (vs Ag/AgCl)
Quantité de charge	-130 mC	-202 mC -404 mC -607 mC
PH	6.5	11
Composition chimique	(10 ⁻³ M) ZnCl ₂ (0,1 M) NaNO ₃	(0,05M) CuSO ₄ ·5H ₂ O (0,05M) C ₆ H ₇ O ₈
Température	70 °C	65 °C

II.2.2 Electrodéposition de ZnO

Le système électrochimique à trois électrodes a été mis en place dans une cellule électrochimique appropriée. La cellule a ensuite été remplie avec la solution électrolytique préalablement préparée. Les électrodes de travail, de référence et auxiliaire ont été respectivement connectées au potentiostat/galvanostat (Voltalab PGZ301). Le contrôle des paramètres électrochimiques et l'acquisition des données expérimentales ont été assurés à l'aide du logiciel VoltaMaster 4.



Unité centrale Voltalab



Logiciel Voltamaster



Cellule électrochimique

Figure II.3: l'appareil Voltalab utilisé

Nous avons choisi la méthode de travail en mode potentiostatique, c'est-à-dire en appliquant un potentiel constant entre le substrat et la contre électrode, afin de permettre la réduction des nitrate à la surface du substrat. Dans notre expérience, un potentiel de -1V a été appliqué, ce qui a permis d'obtenir une couche de ZnO d'une épaisseur de 150 nm, calculée préalablement à l'aide de la loi de Faraday.

Pendant le dépôt, les ions Zn^{2+} sont diffusés de l'électrolyte vers la surface du substrat, où ils réagissent avec les ions OH^- , produits par la réduction des ions NO_3^- , pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Ce dernier se transforme en ZnO à cause de l'élévation de la température du bain électrolytique jusqu'à 70 °C. Après l'électrodéposition, le substrat a été retiré soigneusement,

rincé à l'eau distillée pour éliminer les résidus de la solution, puis laissé sécher en préparation pour l'étape suivante de l'expérience.



Figure II.4: Substrats d'ITO après l'électrodéposition du ZnO de 150 nm d'épaisseur.

II.2.3 Electrodéposition de Cu₂O/ZnO

La couche de Cu₂O a été déposée à partir d'une solution aqueuse contenant du sulfate de cuivre (CuSO₄) comme source d'ions cuivre et de l'acide citrique (C₆H₈O₇) comme agent complexant pour éviter la formation des précipités. Pour ajuster le pH à 11, d'hydroxyde de sodium (NaOH) a été ajouté progressivement, tout en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre, jusqu'à ce que la couleur de la solution passe du bleu clair au bleu foncé, indiquant ainsi l'atteinte du pH souhaité.

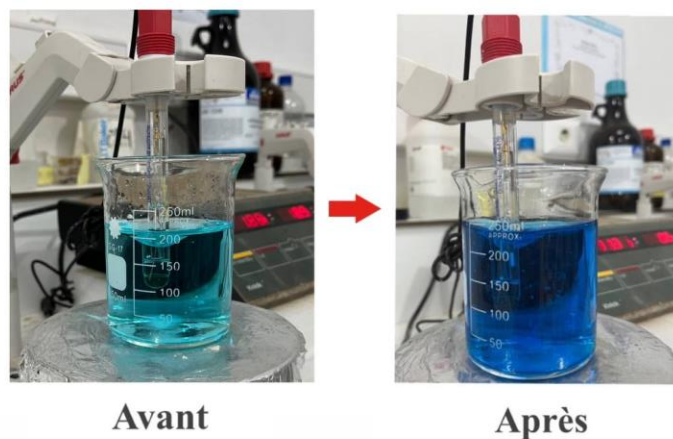


Figure II.5: Solution de CuSO₄ et de C₆H₈O₇ avant et après l'ajustement du pH à l'aide d'un pH-mètre.

Après le dépôt de la couche de ZnO, nous avons procédé à l'électrodéposition d'une seconde couche de Cu₂O sur les mêmes substrats. Cette opération a été réalisée en mode potentiostatique, en appliquant un potentiel constant de -0,5 V par rapport à l'électrode de référence à une température de 65 °C . Les temps de dépôt ont été ajustés afin d'obtenir des épaisseurs cibles de 500 nm, 1000 nm et 1500 nm pour le premier, le deuxième et le troisième substrat, respectivement, conformément aux calculs basés sur la loi de Faraday.

Après chaque dépôt, les substrats ont été soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer les résidus d'électrolyte, puis séchés à l'air libre .

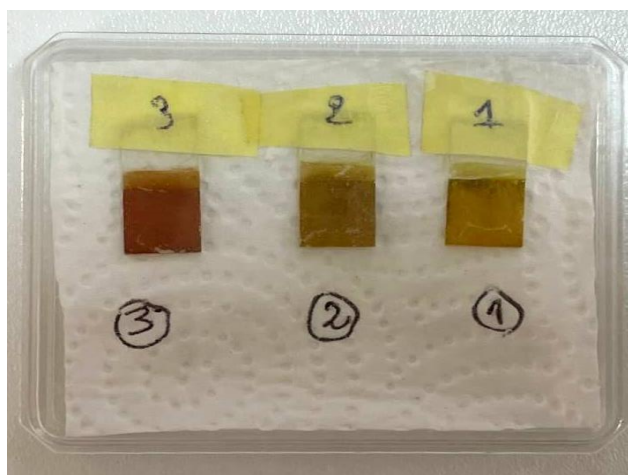


Figure II.6: Les substrats après le dépôt de Cu₂O.

II .3 Méthodes électrochimiques

II.3.1 Volammétrie cyclique (VC)

C'est l'une des techniques électrochimiques les plus utilisées pour l'analyse qualitative. Elle est principalement employée pour étudier les réactions électrochimiques, fournissant des informations sur la cinétique électrochimique et les mécanismes réactionnels [2].

II.3.1.1 Principe de fonctionnement

Un balayage de potentiel linéaire est appliqué à l'électrode de travail, partant d'une valeur initiale vers une valeur finale, puis revenant à la valeur initiale, formant ainsi un cycle répétitif. Pendant ce balayage, l'intensité du courant générée par les réactions d'oxydation et de réduction est enregistrée . Le graphique résultant, appelé voltammogramme, est utilisé pour analyser les mécanismes de réaction et identifier les espèces chimiques en solution.

II.3.1.2 Applications principales

- Étude du comportement des composés organiques et inorganiques.
- Évaluation de l'efficacité des catalyseurs électrochimiques.
- Détermination des potentiels d'oxydation et de réduction des substances analytiques [2].

II.3.2 Chronoampérométrie (CA)

Technique électrochimique utilisée pour mesurer l'évolution du courant électrique en fonction du temps lorsqu'un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail [2].

II.3.2.1 Principe de fonctionnement

Un potentiel fixe est appliqué à l'électrode de travail, et le courant généré par la réaction électrochimique est enregistré sur une période donnée. Initialement, le courant est élevé, mais il diminue progressivement avec le temps en raison de l'effet de diffusion, car les espèces électrochimiques se déplacent vers la surface de l'électrode. Le graphique courant-temps permet d'extraire des informations sur la vitesse de réaction et la cinétique des espèces chimiques en solution [2].

II.3.2.2 Applications principales

- Mesure des vitesses de réactions électrochimiques.
- Étude des processus d'électrolyse et de dépôt métallique.
- Analyse des composés chimiques en solution, notamment en chimie analytique et en surveillance environnementale [2].

II.4 Méthodes de caractérisation

Dans cette section, nous décrirons les différentes méthodes d'analyse que nous avons employées pour étudier et caractériser les poudres que nous avons préparées.

II.4.1 Mesures de Mott-Schottky

Cette méthode permet de mesurer la capacitance en fonction du potentiel sous certaines conditions. Il existe deux types de capacitance : celle de la couche de charge d'espace et celle

de la double couche, qui sont en série. Étant donné que la capacitance de la couche de charge d'espace est beaucoup plus petite que celle de la double couche, la contribution de cette dernière est négligeable. La relation de Mott-Schottky peut être utilisée pour obtenir la capacité différentielle de la couche de charge d'espace. Elle est exprimée de la manière suivante :

- Pour un semi-conducteur de type n :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q A^2 N_D} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Eq.II.1})$$

- Pour un semi-conducteur de type p :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = - \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q A^2 N_D} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où (-) est pour un semi-conducteur de type p et (+) pour un semi-conducteur de type n. C_{sc}^2 est la capacitance de la zone de charge d'espace, q est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), N est la densité des porteurs de charge (en cm^{-3}), ϵ est la constante diélectrique du Cu_2O , ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), E_{bp} est le potentiel de bande plate et A est la surface de la couche.

Si l'on mesure la capacité de la couche en fonction du potentiel et que l'on trace en $\frac{1}{C_{sc}^2}$ fonction de E , nous obtenons alors une droite dont la pente permet d'identifier le type du semi-conducteur (pente > 0 pour un semi-conducteur de type n et pente < 0 pour un semi-conducteur de type p). De plus, l'abscisse à l'origine permet de déterminer expérimentalement la concentration des porteurs de charge du matériau N_D et N_A , et par extrapolation à $\frac{1}{C_{sc}^2} = 0$, on détermine le potentiel de bande plate E_{bp} [3].

II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX) .

Nous utilisons cette technique pour analyser la structure des matériaux, qui est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus fiables, reconnue pour son efficacité. Cette méthode consiste à envoyer des faisceaux de rayons X depuis une source vers l'échantillon à analyser, puis à enregistrer l'intensité de ces faisceaux en fonction de l'angle de diffraction. Cette mesure est effectuée après que le détecteur a capté les rayons X émis par l'échantillon. L'analyse des

spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur les phases cristallines présentes, ainsi que sur leur taille et leur orientation.

Le principe de cette technique repose sur la loi de Bragg, qui sert à optimiser les orientations des plans cristallins. La diffraction des rayons X sur un matériau cristallin ne se produit que lorsque les rayons X monochromatiques sont analysés en fonction des plans cristallins de l'échantillon étudié. Cette diffraction suit la relation suivante [4]:

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq.II. 3})$$

- **d (hkl)** : Distance entre les plans cristallins, représentant la séparation des plans ayant les indices (hkl).
- **θ** : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- **n** : Ordre de la diffraction.
- **λ** : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Il s'agit d'une technique d'analyse très efficace et remarquable, tant en termes de composition que de qualité des résultats obtenus, malgré sa complexité qui demande un apprentissage approfondi. Toutefois, son coût est très élevé, et les frais de réparation sont également considérables. Lorsqu'un faisceau d'électrons est utilisé pour balayer la surface de l'échantillon à analyser, plusieurs interactions se produisent. Le détecteur capte alors les paramètres liés à ces interactions, de sorte que chaque pixel affiché à l'écran correspond au signal enregistré pour chaque point de l'échantillon étudié [4].

II.4.4 La spectroscopie UV-visible (UV-Vis) :

Les différents domaines de la spectroscopie sont généralement classés en fonction de la plage de longueurs d'onde utilisée pour les mesures. Parmi ces domaines, on distingue l'ultraviolet-visible, l'infrarouge et les micro-ondes. Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est illustré dans la figure III.7. Cet appareil nous a permis de tracer des courbes montrant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde, dans la plage UV-visible et proche infrarouge, couvrant la gamme de 200 à 800 nm.

Cette méthode permet d'estimer l'épaisseur du film étudié, ainsi que de déterminer ses propriétés optiques, telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de la bande de valence et l'indice de réfraction [5].



Figure II.7: Spectrophotometre UV-Visible NIR-Perkin-Elmer-Lambda

II.4.5 I-V : pour analyser les propriétés électriques.

L'objectif est de vérifier expérimentalement la variation du courant (I) d'une diode Schottky NU1362 en fonction de la tension (V). Cette méthode permet de visualiser la courbe caractéristique $I(V)$ ainsi que la tension de seuil V_{0V_0V0} , qui est une caractéristique fondamentale permettant de différencier notre échantillon des autres diodes Schottky.

La relation courant en fonction de la tension est affichée sur l'écran de l'appareil. Le choix de la technique se fait via l'interface du logiciel LABVIEW.

La variation de la tension de polarisation est de [0 à 2V].

Le processus de mesure de la caractéristique I-V dans la salle de caractérisation est décrit comme suit :

Tout d'abord, les connexions de l'échantillon sont vérifiées à l'aide d'un microscope pour s'assurer qu'elles sont correctement établies. Après cette vérification, l'échantillon est placé sous le dispositif de polarisation. Ensuite, la tension de polarisation est réglée, ce qui peut être effectué de deux manières : soit manuellement avec un dispositif d'analyseur de paramètres, soit via un système de mesure connecté au logiciel LABVIEW, relié au dispositif de polarisation par des câbles appelés SMUs [6].

Références bibliographiques

- [1] D. Devilliers and É. Mahé, "Cellules électrochimiques: Aspects thermodynamiques et cinétiques: Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels," *Actualité Chimique*, no. 13, pp. 31–40, 2003.
- [2] B. I. Yaacoub, "Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique," Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 2019.
- [3] A. Herbadji, "Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu_2O ," Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2020.
- [4] R. Mokdad, D. Hassani, Mémoire de Master, "Etude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol," Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [5] S. Mehdjabi, "La synthèse des nano poudres de Cu_2O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO_4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques," Mémoire de master, Université Mentouri-Constantine, 2015.
- [6] A. Rabh, A. Touati, A. Djedai. "Elaboration de couches minces les oxydes Transparents conducteurs pour application photovoltaïques," Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des jonctions p-Cu₂O/n-ZnO par électrodéposition en variant l'épaisseur de la couche absorbante (Cu₂O). La voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie sont les deux méthodes électrochimiques employées pour élaborer ces jonctions p-n à base d'oxydes métalliques. Des techniques avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Vis, la méthode de Mott-Schottky, ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour obtenir des informations approfondies sur les propriétés de ces jonctions. Ce chapitre propose une analyse détaillée des résultats obtenus, en mettant en évidence leur impact sur les performances de la jonction dans le cadre d'applications photovoltaïques.

III.1 Etude électrochimique

III.1.1 Voltammétrie cyclique

Afin d'étudier le comportement électrochimique de la formation de couches minces de ZnO électrodéposées sur ITO ou de Cu₂O électrodéposées sur ZnO/ITO, des mesures de la voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans une solution électrolytique contenant les ions métalliques de chaque oxyde. Nous avons utilisé l'ITO comme électrode de travail en raison de leurs propriétés favorables telles que la transparence optique et la conductivité électrique.

La figure III.1.a présente le voltammogramme cyclique enregistré lors de l'électrodéposition de ZnO sur ITO à partir d'une solution aqueuse contenant 10⁻³ M ZnCl₂ et 0,1 M de NaNO₃. La température est maintenue à 70 °C, la vitesse de balayage est fixée à 20 mV·s⁻¹ et le domaine de potentiel est balayé entre -1.5 V et +1.0 V/ECS.

Au début du balayage aller, le courant est quasi nul, ce qui indique l'absence de réactions électrochimiques significatives. Lorsque le potentiel atteint environ -0.5 V/ECS, une réduction des ions nitrates commence à se manifester, ce qui génère des ions hydroxydes OH⁻ à la surface du substrat. Ces derniers réagissent ensuite avec les ions Zn²⁺ pour former de l'hydroxyde de zinc, selon la réaction suivante [1]:



À la température de 70 °C, ce composé se transforme en oxyde de zinc selon [2] :



A des potentiels plus négatifs (jusqu'à -1.5 V/ECS), une augmentation significative du courant cathodique est observée, probablement due à la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique et/ou à l'évolution d'hydrogène moléculaire H_2 [3]:



Lors du balayage retour, aucune réaction anodique notable n'est détectée, ce qui indique la bonne stabilité du ZnO formé sur la surface de l'ITO. L'absence totale de pic d'oxydation confirme également l'absence de zinc métallique sur l'électrode, ce qui signifie qu'aucune formation de Zn métallique n'a eu lieu.

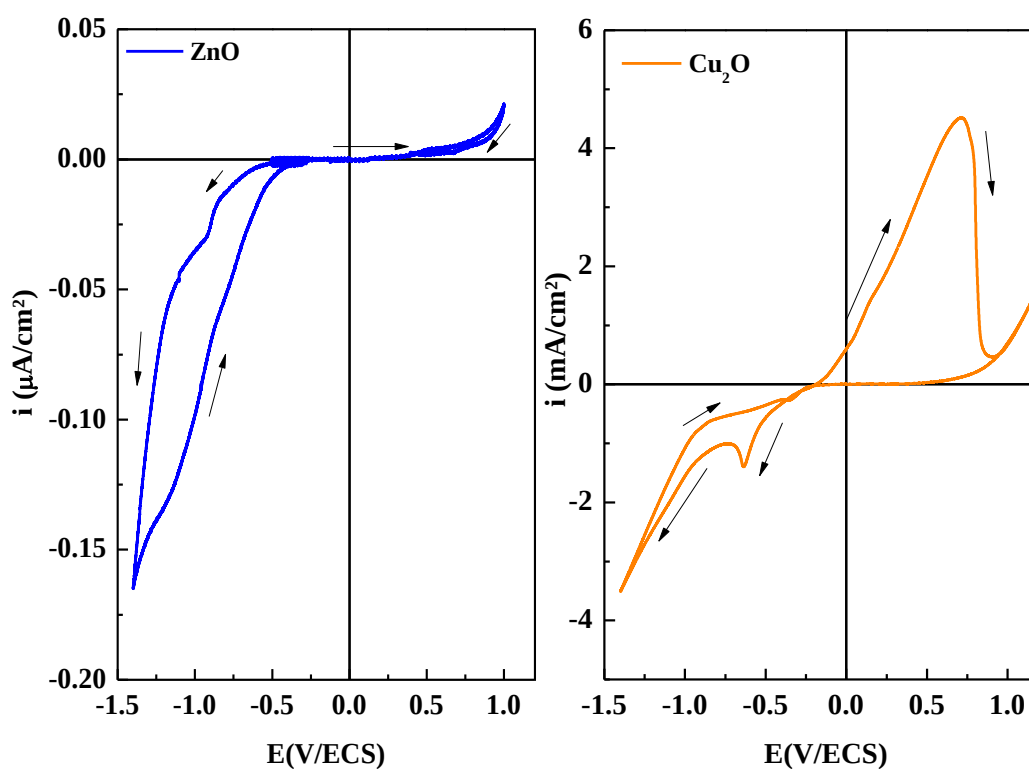


Figure III. 1: Voltamogrammes cycliques d'une électrode de ITO plangée dans une solution contenant de : a) 0,1 M de NaNO_3 et 10^{-3} M de ZnCl_2 , b) 0,05 mol/L de CuSO_4 et 0,05 mol/L de l'acide citrique.

La figure III.1.b montre le voltammogramme cyclique enregistré lors de l'électrodéposition de Cu_2O sur ZnO/ITO à partir d'une solution aqueuse contenant 0,05 mol/L de sulfate de cuivre (CuSO_4) et 0,05 mol/L de l'acide citrique. La température a été maintenue à 60 °C avec un pH égal à 11 . la vitesse de balayage est fixée à 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et le domaine de potentiel est balayé entre -1.5 V et +1.0 V/ECS.

Lors du balayage négatif, un processus de réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ commence, selon la réaction suivante [4]:



Cette réaction est clairement visible sur la courbe, où le courant commence à diminuer à partir de +0,3 V/ECS, ce qui reflète la formation de Cu_2O . En conséquence, la surface du substrat devient saturée d'ions Cu^+ , ce qui rend cette zone positive. Ensuite, deux atomes de Cu^+ se lient à deux atomes de OH^- existant dans la solution pour former l'oxyde de cuivre (I), selon la réaction suivante [5]:



Il convient de noter que le domaine de potentiel dans lequel cette réaction se produit est relativement étroit, ne dépassant pas - 0,7 V/ECS.

Lors du balayage retour, un pic positif apparaît, représentant le processus d'oxydation du cuivre, ce qui indique l'électrodéposition du cuivre métallique sur l'électrode de travail. Ce phénomène est décrit par la réaction suivante [4]:



En se basant sur ces résultats, les potentiels de -1 V/ECS et -0.6 V/ECS ont été retenus comme conditions optimales pour l'électrodéposition des nanostructures de ZnO sur ITO et de Cu_2O sur ZnO/ITO , respectivement.

III .1.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique largement utilisée pour la croissance contrôlée de couches minces sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs. Elle consiste à appliquer un potentiel constant au cours du temps et à enregistrer la variation du courant en fonction du temps de l'électrodéposition. Cette technique permet de suivre en temps réel les mécanismes de nucléation et de croissance des dépôts. La figure III.2 présente la courbe

chronoampérométrie de l'électrodeposition de ZnO sur ITO à partir d'une solution aqueuse contenant 10^{-3} M ZnCl_2 et 0,1 M de NaNO_3 . La température, la surface et le potentiel de déposition sont fixés à 1.5 cm^2 , 70°C et $+1.0 \text{ V/ECS}$, respectivement. Dans cette étude nous avons fixé l'épaisseur de la couche de ZnO à 150 nm en utilisant la chronocoulométrie pour contrôler la variation de la quantité de charge en fonction de temps au cours de la formation de notre dépôt (figure III.2). Egalement, la loi de Faraday [6] a été appliquée pour calculer la quantité de charge nécessaire à la formation des épaisseurs de nos couches (ZnO et Cu_2O).

$$m = \frac{M.Q}{nF} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

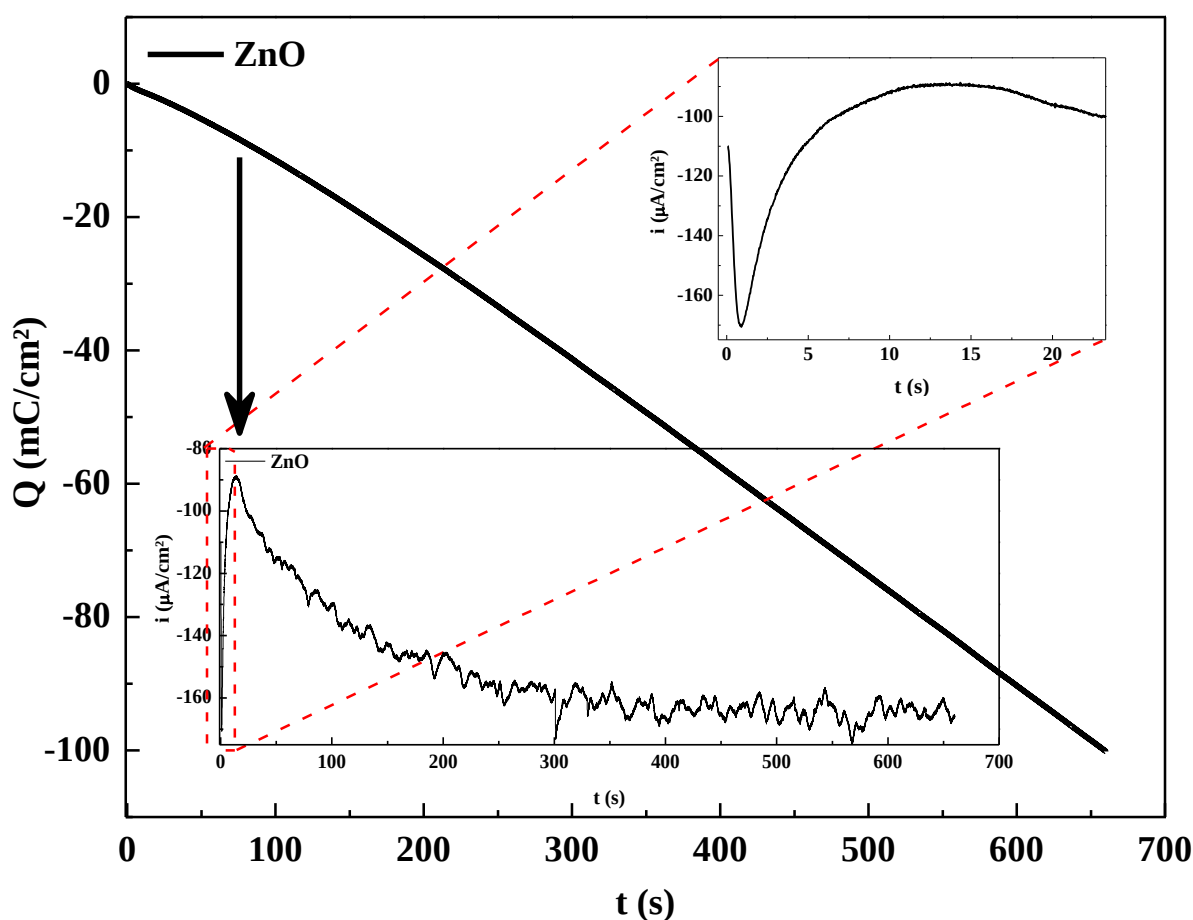


Figure III.2 : Courbe chronoampérométrique typiques obtenues durant l'électrodeposition de l'oxyde de zinc.

Lors du dépôt de ZnO en utilisant la technique de chronoampérométrie, un potentiel électrique constant a été appliqué et la variation du courant avec le temps a été observée. La courbe a montré trois parties distinctes :

De 0 s à 1.5 s : la charge de la double couche. après la polarisation de l'électrode de travail, un courant élevé a été enregistré en raison du chargement de la double couche, où la surface de l'électrode est saturée d'électrons.

De 1.5 s à 12 s : cette zone correspond à la nucléation suivie de la croissance de la nouvelle phase sur l'électrode de travail. Durant cette période, les ions Zn^{2+} présents en solution interagissent avec les ions OH^- pour former des germes primaires de ZnO. Ces germes croissent progressivement, entraînant la formation d'un film continu de ZnO sur la surface de l'ITO.

Après 12 s : Recouvrement de la surface par le dépôt de ZnO. Lorsque la surface du substrat est complètement recouverte, la courbe de courant montre une diminution progressive jusqu'à atteindre un état quasi stable, ce qui indique la stabilisation du processus de dépôt.

Dans le but d'identifier le mécanisme de la nucléation de l'oxyde de zinc sur ITO nous avons utilisé le modèle théorique de Scharifker Hills [7] La courbe expérimentale, normalisée par rapport à i_{max} et t_{max} est présentée sur les figures III.3, et comparés aux modèles standards d'une nucléation tridimensionnelle suivie par une croissance contrôlée par la diffusion [8], [9].

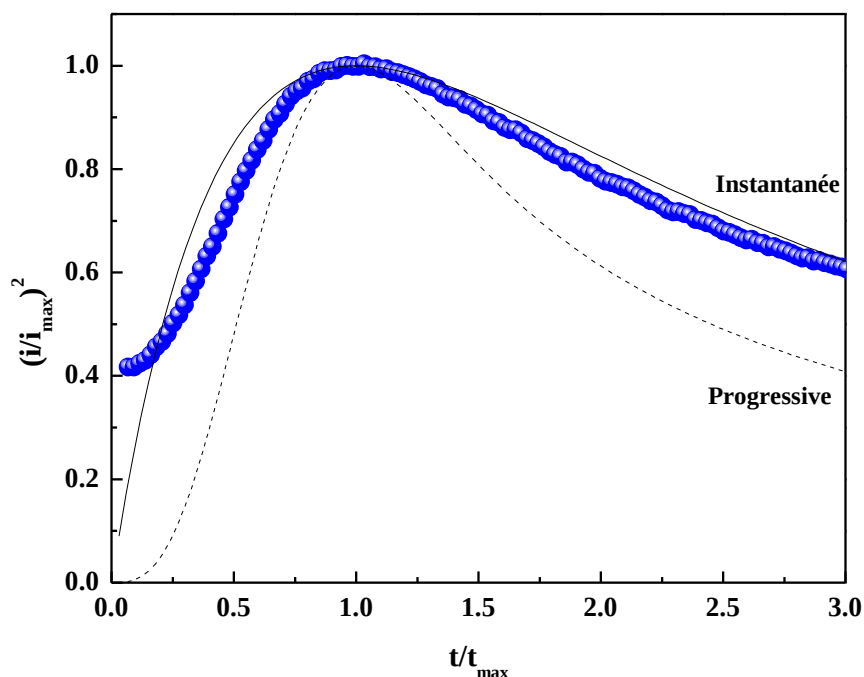


Figure III.3 : Comparaisons de la courbe chronoampérométrique normalisé avec les courbes théoriques de nucléation selon le modèle mathématique de Scharifker-Hills.

Dès les premiers instants de l'électrodéposition de ZnO sur le substrat de l'ITO, la nucléation suit parfaitement une nucléation de type instantanée. Celui-ci est correspondant les travaux de la littérature [8],[9] Lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [9]. Il est important de noter aussi qu'une déviation de la courbe expérimentale des courbes théorique a été observée lorsque $t/t_{\max} > 1.25$. Cette déviation des courbes est expliquée par l'existence d'une réaction concurrente [10], telle que la réduction d'hydrogène à la surface de l'électrode.

D'autre part, l'électrodéposition de Cu_2O sur la couche de ZnO a été étudiée en utilisant la chronocoulométrie. Les courbes ont été enregistrées à un potentiel cathodique de -0.5 V/ECS dans une solution aqueuse contenant 0,05 mol/L de sulfate de cuivre et 0,05 mol/L de l'acide citrique. La température a été maintenue à 60 °C avec un pH égal à 11 (figure III.4). Dans cette partie, nous avons varié l'épaisseur de la couche de Cu_2O de 500, 1000 et 1500 nm en calculant la quantité de charge nécessaire pour chaque épaisseur par la loi de Faraday (Eq.III.9) avec une surface de 1 cm². Il est clair que la quantité de charge est variée linéairement avec le temps de déposition.

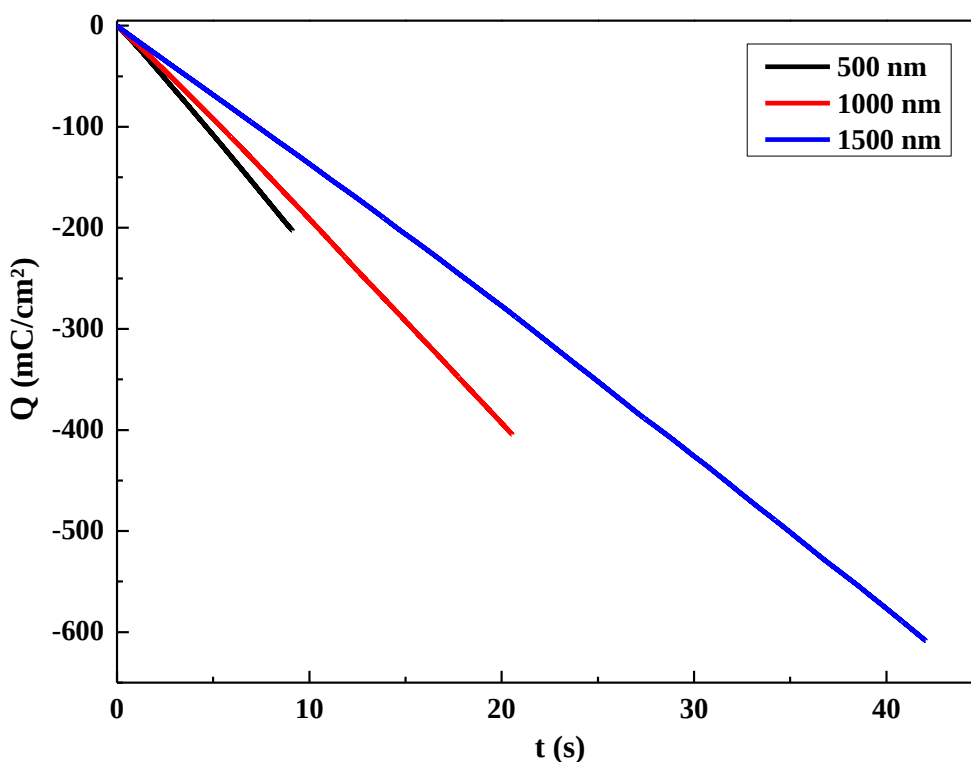


Figure III.4 : Courbes chronocoulometriques de l'électrodéposition de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ à différentes épaisseurs de Cu_2O .

III.2 Caractérisations des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

III.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Afin d'étudier les propriétés structurales de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, une analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée. La figure III.5 présente le spectre DRX de l'hétérojonction $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtenu avec une épaisseur de 150 nm pour la couche de ZnO et de 500 nm pour celle de Cu_2O . Le spectre révèle des pics caractéristiques de la phase hexagonale du ZnO (structure wurtzite), correspondant aux plans cristallins (100), (002) et (101), en accord avec la fiche JCPDS n° 36-1451 [11]. Par ailleurs, des pics correspondant à la phase cubique du Cu_2O sont également détectés, notamment ceux associés aux plans (111) et (200), conformément à la fiche JCPDS n° 00-034-1354 [1].

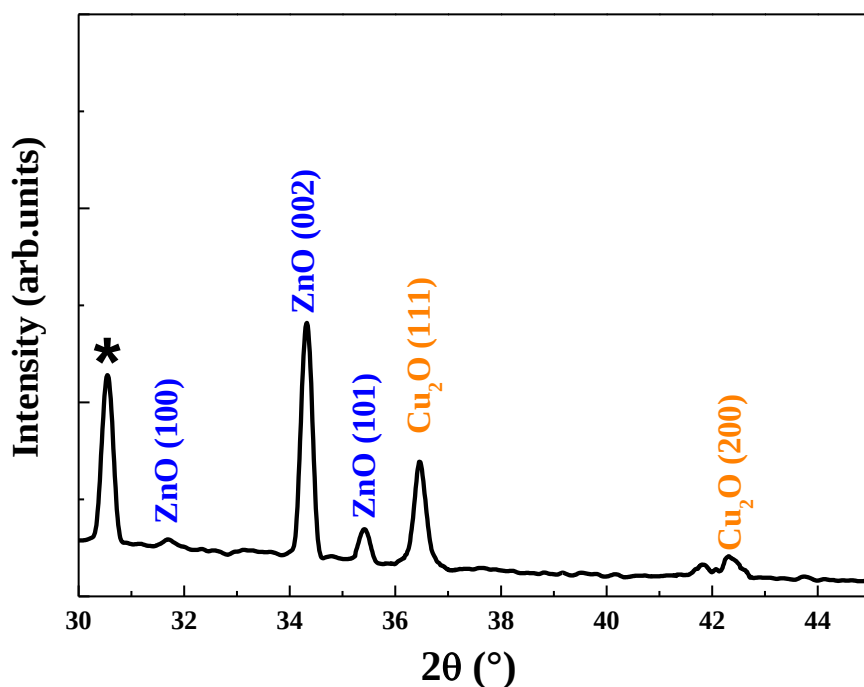


Figure III.5 : Spectre de DRX de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ déposée sur ITO à une épaisseur de 500 nm de Cu_2O .

Le pic indéiqué par (*) est également détecté, il est lié au substrat d'ITO. L'affinement des pics et leur faible largeur à mi-hauteur indiquent une bonne cristallinité de notre échantillon.

III .2.2 Caractérisation morphologique par MEB

La figure III.6 représente les images MEB de nanostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ électrodéposées sur un substrat d'ITO à différentes épaisseurs de la couche de Cu_2O (500, 1000 et 1500 nm), l'épaisseur de la couche de ZnO est fixée à 150 nm.

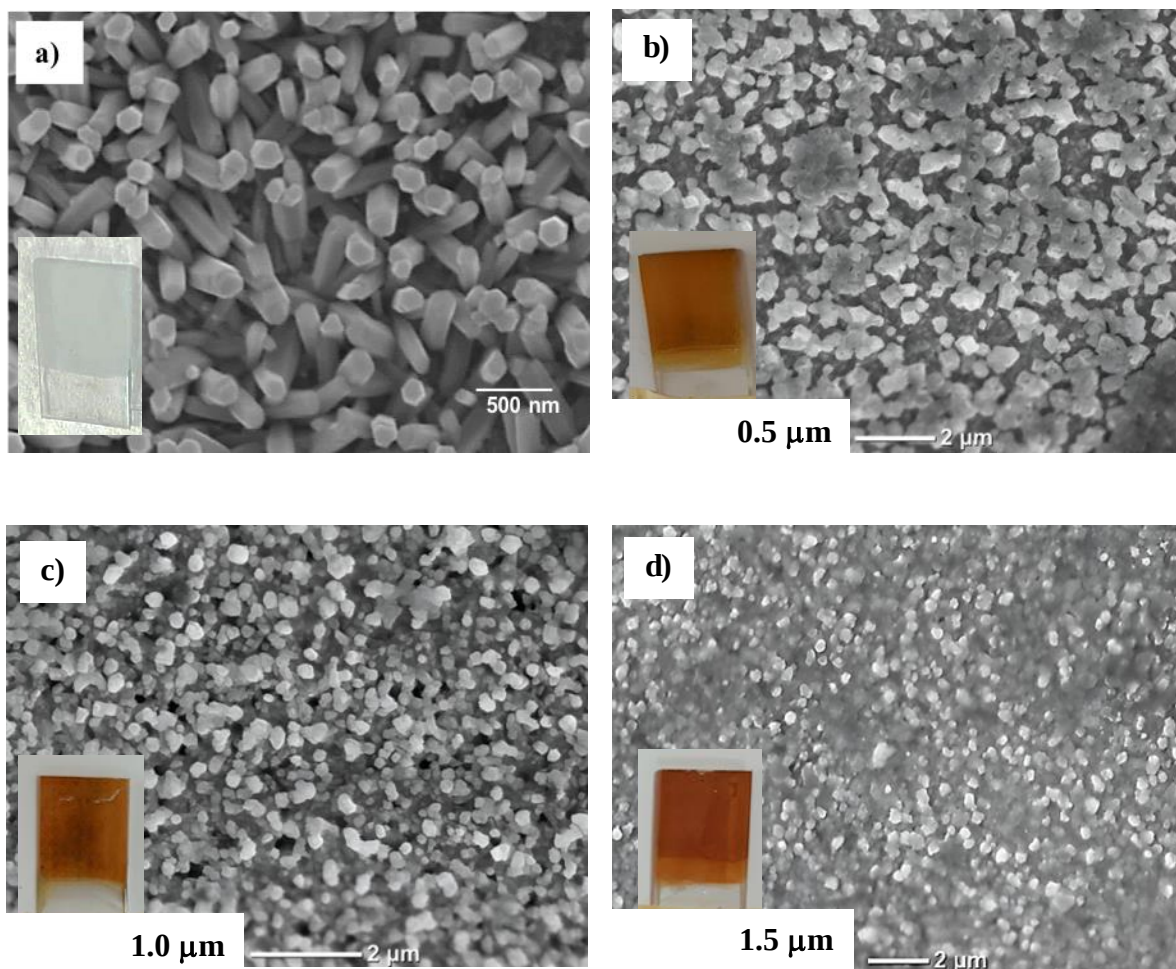


Figure III.6 : Morphologie des couches de Cu_2O déposées sur ZnO à différentes épaisseurs observée par MEB.

l'image (a) de la couche de ZnO électrodéposée sur ITO à -1 V/ECS présente une distribution totale des nanorods (nanobâtonnets) hexagonaux sur la surface du substrat, suggérant une croissance cristalline régulière et contrôlée. Ces structures bien définies traduisent une bonne qualité cristalline, caractéristique du ZnO cristallisant dans une phase hexagonale de type Wurtzite. D'autre part, les images b, c et d présentent la morphologie des nanostructures de Cu_2O électrodéposées à différentes épaisseurs sur la couche de ZnO . On observe une évolution marquée de la morphologie de surface en fonction de l'épaisseur de la couche déposée.

À une épaisseur de $0,5\ \mu\text{m}$, la surface est homogène avec une structure compacte. Les grains sont fins, denses et bien répartis, traduisant une croissance initiale uniforme et régulière.

Lorsque l'épaisseur atteint $1\ \mu\text{m}$, les grains deviennent plus gros et la densité de surface diminue légèrement. On remarque une coalescence partielle des grains et une structure plus relâchée, ce qui indique une évolution de la croissance cristalline.

À $1,5\ \mu\text{m}$, la croissance est plus prononcée, les grains sont encore plus gros et la rugosité de surface augmente sensiblement. On note une fusion plus marquée des grains, traduisant un développement avancé de la structure cristalline.

Cette évolution peut s'expliquer par la différence de structure cristalline entre le ZnO (structure hexagonale de type Wurtzite) et le Cu_2O (structure cubique de type cuprite), ce qui entraîne un désaccord de réseau à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Ce désaccord influence la croissance des grains et peut affecter la qualité de la jonction formée.

III .2.3 Caractérisations optiques

Les caractérisations optiques ont été effectuées à l'aide de la spectroscopie de transmission UV-Visible. Cette technique permet de déterminer plusieurs propriétés optiques fondamentales des matériaux, telles que le gap optique (E_g) et le degré de transparence et d'absorbance des couches minces. La figure III.5a illustre les spectres de transmission optique des nanostructures $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ obtenues par électrodéposition sur un substrat en verre conducteur (ITO), pour différentes épaisseurs de la couche de Cu_2O (500, 1000 et 1500 nm).

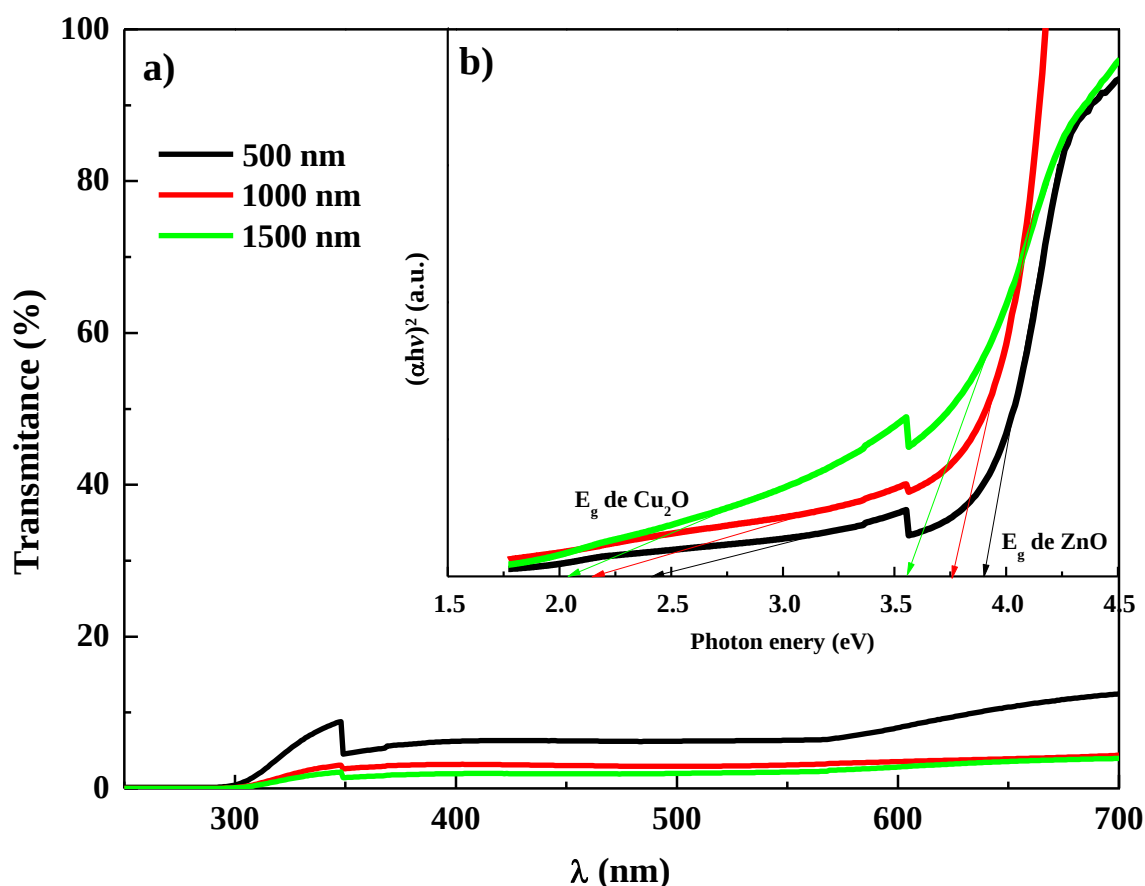


Figure III.7 : Spectre de la transmittance et des bandes interdites dans les couches de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ à différentes épaisseurs de Cu_2O .

D'après la figure précédente, on observe que les spectres de transmission présentent une allure similaire dans le domaine de 300 à 700 nm. On observe également que la transmission optique des jonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ diminue de manière significative, passant de 6,5 % à 1,8 % dans le domaine visible lorsque l'épaisseur de la couche absorbante de Cu_2O est augmentée de 500 nm à 1500 nm, respectivement. Ceci confirme que l'épaisseur de la couche de l'oxyde de cuivre a un grand effet sur la transmission de cette jonction dans le domaine visible. Il montre aussi que l'épaisseur de Cu_2O améliore la capacité d'absorption dans la région visible, ce qui est utile pour capter plus efficacement la lumière. L'utilisation de la relation de Tauc a permis de déterminer les valeurs de la bande optique correspondantes à chaque potentiel appliqué [12] :

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

$h\nu$: représente l'énergie des photons incidents,

α : est le coefficient d'absorption du matériau,

A : est une constante,

n : peut prendre la valeur 1/2 pour une transition électronique directe (bande interdite directe) ou 2 pour une transition électronique indirecte (bande interdite indirecte).

La figure III.5.b, obtenue selon la relation de Tauc, permet de déterminer les valeurs de la bande interdite des matériaux existant dans la jonction de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ étudiés, tout en mettant en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche absorbante sur ces valeurs. Il est évident que toutes les courbes se divisent en deux domaines distincts : le premier, compris entre 2 et 2,5 eV, correspond au gap optique du Cu_2O , tandis que le second, situé entre 3,5 et 4 eV, est associé au gap optique du ZnO . Les résultats extraits confirment la présence des deux matériaux et permettent de caractériser leurs propriétés optiques. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des gaps optiques déterminés.

Tableau III.1 : Valeurs des gaps optiques obtenus pour les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Electrode	Epaisseurs	E_g (eV) (ZnO)	E_g (eV) (Cu_2O)
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	500 nm	3.89	2.42
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	1000 nm	3.75	2.14
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	1500 nm	3.55	2.05

Il est clair que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Cu_2O , de 500 à 1500 nm, entraîne une diminution apparente de la valeur des bandes interdites optiques pour les deux matériaux (Cu_2O et ZnO).

III .2.4 Caractérisation électrique par Mott-Schottky

Pour étudier les propriétés électrochimiques des couches minces de ZnO et des hétérojonctions $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, des analyses de type Mott-Schottky ont été réalisées à température ambiante dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une solution aqueuse de

0,1 M NaNO₃ comme électrolyte support. La fréquence appliquée pendant toutes les mesures a été maintenue constante de 3khz.

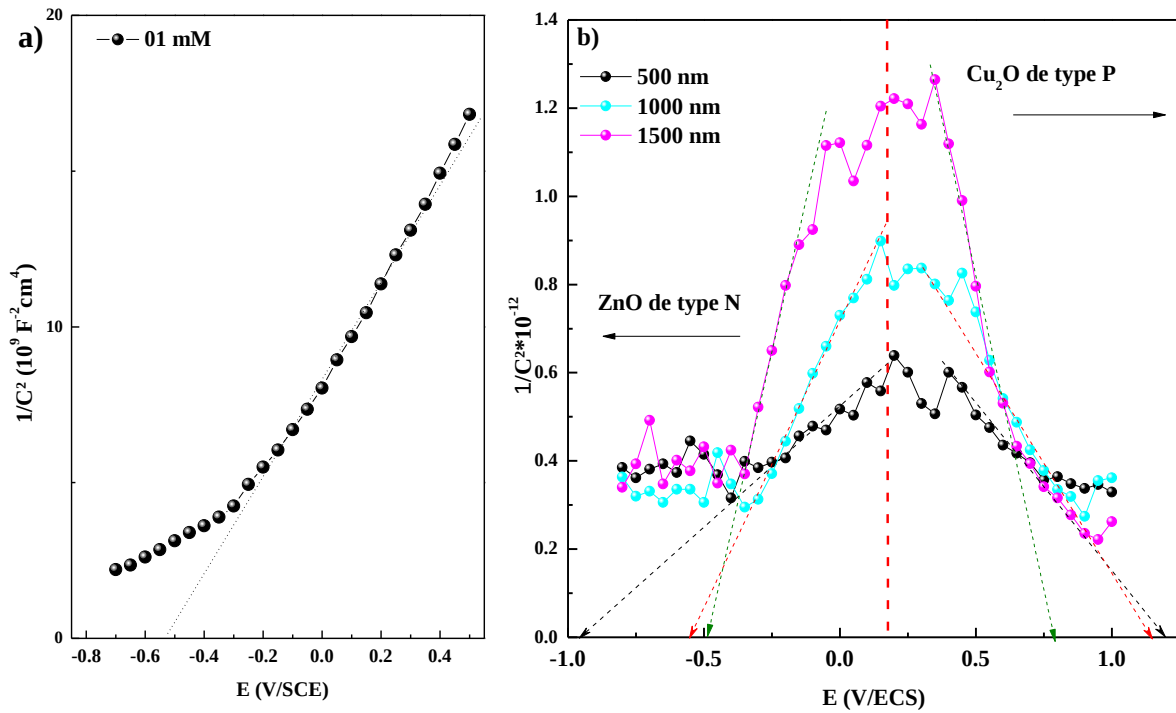


Figure III. 8: a) Courbe de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO, b) Courbes de MS de l'hétérojonction Cu₂O/ZnO obtenus à différentes épaisseurs de Cu₂O .

La figure III.8 a, de la couches de ZnO électrodéposée sur ITO, une pente positive a été observée dans la courbe en fonction du potentiel appliqué, indiquant une conduction de type n. Ce comportement est conforme à la relation théorique de Mott-Schottky [13]:

$$\text{Type n : } \frac{1}{C^2_{sc}} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q A^2 N_D} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Eq.III.11})$$

$$\text{Type p : } \frac{1}{C^2_{sc}} = -\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q A^2 N_A} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Eq.III.12})$$

Où ϵ est la permittivité relative de ZnO (8.5) [1], et de Cu₂O (7.6) [5] , ϵ_0 est la

permittivité du vide, e la charge élémentaire, A surface de l'électrode, N_D ou N_A densité des porteurs de charge (donneurs ou accepteurs) , E_{bp} le potentiel de la bande plate, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. L'analyse de cette courbe permet donc de déterminer à la fois N_A et N_D .

En ce qui concerne les hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ (Figure III. 8 b), les courbes de Mott-Schottky présentent un comportement plus complexe avec deux régimes distincts. À des potentiels négatifs, la pente reste positive, correspondant au ZnO de type n, tandis qu'à des potentiels positifs, la pente devient négative, caractéristique du Cu_2O de type p. Ce changement de signe dans la pente confirme la formation d'une jonction p-n entre le ZnO et le Cu_2O .

De plus, il a été observé que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Cu_2O (de 500 nm à 1500 nm) conduit à une augmentation de la densité des porteurs de charge. Cette évolution est liée à l'augmentation des défauts cristallins tels que les lacunes d'oxygène (V_O), qui enrichissent le matériau en porteurs majoritaires. Par ailleurs, un déplacement du potentiel de la bande plate vers des valeurs plus positives est constaté avec l'augmentation de l'épaisseur, traduisant un ajustement du niveau de Fermi au sein du Cu_2O .

Tableau III.2 : Le potentiel de bande plate et la concentration en porteurs de charge de toutes les couches dans l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$.

Electrode	Epaisseurs	E_{bp} (V/ECS) (N)	E_{bp} (V/ECS) P	N_D (cm^{-3})	N_A (cm^{-3})
ZnO	150 nm	-0.51	/	10.5×10^{20}	/
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	500 nm	-0.95	1.20	1.79×10^{19}	2.44×10^{19}
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	1000 nm	-0.54	1.15	7.56×10^{18}	1.88×10^{19}
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	1500 nm	-0.48	0.79	3.64×10^{18}	6.63×10^{18}

III.3 Conclusion

À travers ce chapitre, une étude approfondie des propriétés électrochimiques, structurales, optiques, électriques et morphologiques des couches minces de ZnO et de Cu₂O/ZnO a été menée, ainsi que l'analyse du comportement de la jonction p-n formée entre ces deux matériaux. Les résultats ont montré que les conditions de dépôt influencent significativement la qualité des couches obtenues et leurs performances. L'établissement d'une jonction p-n efficace a été confirmé, ce qui met en évidence le potentiel de cette structure pour des applications photovoltaïques à faible coût. Ainsi, cette étude représente une avancée prometteuse dans le développement de dispositifs énergétiques basés sur des oxydes métalliques obtenus par des méthodes économiques et maîtrisées

Références bibliographiques

- [1] H. Lahmar, “Study of the properties of heterostructures based on semiconductor metal oxides obtained by electrochemical deposition,” Thèse de doctorat , Université des Frères Mentouri (Constantine 1), 2018.
- [2] T. Pauporté and I. Jirka, “A method for electrochemical growth of homogeneous nanocrystalline ZnO thin films at room temperature,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7558–7564, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.022.
- [3] R. Mokdad, D. Hassani, Mémoire de Master, “ Etude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol ,” Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla , 2023.
- [4] H. Ben Yessaad, N. Sehili “ Electrodéposition et caractérisation des couches minces d'oxyde cuivrique CuO.” Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj ,2017.
- [5] Z. Zhang and P. Wang, “Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 2456–2464, 2012, doi: 10.1039/c1jm14478b.
- [6] H. Benathmane, “Fabrication et caractérisation des nanostructures à base des oxydes métalliques pour des applications photovoltaïques,”Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Faculté des Sciences, Département de Physique, 2024.
- [7] B. Scharifker, “Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,” *Electrochimica Acta*, vol. 28, no. 2, pp. 879–889, 1982.
- [8] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, and R. Nechache, “Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, no. 1, pp. 380–385, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.011.
- [9] M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, and A. Azizi, “Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures,” *Materials Letters*, vol. 67, no. 1, pp. 331–333, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.09.098.

- [10] M. Li, M. J. Mondrinos, X. Chen, M. R. Gandhi, F. K. Ko, and P. I. Leikes, “Elastin Blends for Tissue Engineering Scaffolds,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 79, no. 4, pp. 963–73, 2006, doi: 10.1002/jbm.a.
- [11] F. V. Molefe *et al.*, “The effect of Zn ²⁺ on the anion vacancies in ZnO thin-films grown using chemical bath deposition.,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1292, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1292/1/012016.
- [12] A. A. Farghali, W. M. A. El Roubi, and M. S. Abdel-Wahab, “Structural, optical and photo-catalytic activity of Nb-doped NiO thin films,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 11, no. 3, pp. 811–819, 2016.
- [13] A. Herbadji, “Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O”, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2020. Z. Ahmed, “Mr : HERBADJI Abdelmadjid”.

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'hétérojonctions p-n par voie électrochimique, en vue de déterminer les conditions optimales pour l'élaboration de couches minces de ZnO, de Cu₂O et de jonction ZnO/Cu₂O. Les couches minces de ZnO ont été électrodéposées sur des substrats en ITO à partir d'un bain contenant un mélange de chlorure de zinc et de nitrate de potassium, à un potentiel cathodique de -1 V/ECS et à une température de 70 °C. Par ailleurs, l'oxyde de cuivre (Cu₂O) a été électrodéposé de manière cathodique sur les couches de ZnO préalablement déposées, en maintenant un potentiel de -0,5 V/ECS, une température de 60 °C et une surface de dépôt de 1 cm². L'épaisseur de la couche absorbante de Cu₂O a été contrôlée et a varié entre 500 nm et 1500 nm.

La voltampérométrie et la chronoampérométrie sont des techniques électrochimiques couramment utilisées pour étudier les domaines d'électroactivité des espèces chimiques, ainsi que pour contrôler et optimiser l'élaboration des dépôts.

Les couches minces obtenues ont été analysées à l'aide de différentes méthodes de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, l'analyse de Mott-Schottky et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la bonne cristallinité des couches minces ainsi que la présence des phases de deux oxydes, ZnO et Cu₂O, dans le dépôt final. Par ailleurs, la spectroscopie UV-Visible a mis en évidence l'existence de la jonction p-n, à travers l'apparition de deux bandes optiques caractéristiques du ZnO et du Cu₂O. Les mesures Mott-Schottky ont également validé la formation d'une jonction p-n, comme en témoigne l'inversion de pente des courbes, traduisant la présence conjointe de porteurs de charge de type accepteur et donneur. De plus, les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont révélé une évolution progressive de la morphologie de surface en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu₂O.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, la jonction élaborée avec une épaisseur de 1500 nm présente les meilleures caractéristiques structurales, optiques et électriques, mettant en évidence le fort potentiel de l'hétérojonction ZnO/Cu₂O pour des applications photovoltaïques à faible coût.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration de couches minces à base d'oxydes métalliques par une méthode simple et facile, en optimisant les paramètres de dépôt. L'étude vise en particulier à déterminer les conditions optimales de l'élaboration d'une jonction hétérostructure p-Cu₂O/n-ZnO. Des jonctions p-n ont été préparées par électrodéposition successive d'une couche de ZnO de type n sur un substrat conducteur ITO, suivie par le dépôt de Cu₂O de type p avec des épaisseurs variant de 500 à 1500 nm. Les hétérojonctions obtenues ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques structurales, optiques, électriques et morphologiques. Parmi les différents échantillons étudiés, la jonction préparée avec une épaisseur de 1500 nm de Cu₂O a présenté les meilleurs résultats.

Mots clés : Electrodeposition ; p-Cu₂O/n-ZnO, Hétérojonctions, Couches minces.

Abstract

The main objective of this work is the fabrication of metal oxides thin films using a simple and easy method, by optimizing the deposition parameters. The study specifically aims to determine the optimal conditions for the development of a p-Cu₂O/n-ZnO heterostructure junction. P-n junctions were synthesized by successive electrodeposition of an n-type ZnO layer on a conductive ITO substrate, followed by the deposition of p-type Cu₂O with thicknesses ranging from 500 to 1500 nm. The resulting heterojunctions were characterized using various structural, optical, electrical, and morphological techniques. Among the various samples studied, the junction prepared with a thickness of 1500 nm of Cu₂O exhibited the best results.

Keywords: Electrodeposition; p-Cu₂O/n-ZnO, Heterojunctions, Thin films.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تصنيع طبقات رقيقة تعتمد على أكاسيد المعادن بطريقة بسيطة وسهلة، من خلال تحسين شروط الترسيب. تهدف الدراسة على وجه الخصوص إلى تحديد الظروف المثلى لتطوير وصلات غير متجانسة من p-Cu₂O/n-ZnO. تم تصنيع الوصلات p-n عن طريق الترسيب الكهربائي المتتالي لطبقة أكسيد الزنك من النوع n على ركيزة ITO، متبوعة بترسيب أكسيد النحاس من النوع p بسمك يتراوح من 500 إلى 1500 نانومتر. تمت دراسة خصائص الوصلات غير المتجانسة الناتجة باستخدام تقنيات بنيوية؛ بصرية؛ كهربائية ومورفولوجية مختلفة. ومن بين العينات المختلفة التي تمت دراستها، أظهرت الوصلة المحضرة بطبقة 1500 نانومتر من Cu₂O أكسيد النحاس أفضل النتائج.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي؛ p-Cu₂O/n-ZnO، الوصلات غير المتجانسة، الأغشية الرقيقة.