



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : **Master**

**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie des matériaux**

**THÈME : Electrodéposition et caractérisation  
des couches minces d'oxyde cuivrique CuO**

Préparé par : **BEN YESSAAD HALIMA**  
**SEHILI NADIA**

Soutenu le : **01/07/2017**

Devant le jury :

Président :	A. Hamma	MCB Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 1 :	M.R. Khelladi	MCA Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 2 :	O. Baka	MAB Université K.M-Ouargla
Examineur :	F. Tennah	MAA Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire : 2016/2017

## **Remerciement**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Analytique-Université de Bordj Bou Arreridj.*

*Tout d'abord, nous adressons nos remerciements les plus sincères à monsieur M<sup>ed</sup> **Redha Khelladi**, Maitre de Conférence Classe -A- de l'Université de Bordj Bou Arreridj, le directeur de notre Mémoire, et à Mademoiselle **Ouidad Baka** Maitre Assistante Classe -B- de l'Université de Ouargla, la co-encadrante de notre Mémoire, qui nous a dirigés, soutenus, encouragés, et accompagnés durant tout le long de notre travail, nous leur exprimons ici toutes mes gratitude.*

*Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, M<sup>md</sup> **A. Hamma** Maitre de Conférence Classe -B- de l'Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj, qui fais l'honneur de présider le jury de notre travail. Nous remercie également M **F. Tennah** Maitre Assistante Classe -A- de l'Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner notre travail.*

*Nous voudrions exprimer un grand remerciement du fond de nos cœurs à M<sup>elle</sup> **Khaoula Ghazali**, Doctorante de l'Université de Constantine, pour leur aide sur les analyses des rayons X (DRX).*

*Nous remercions Monsieur **Ait Maamar Slimane**, ingénieur au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour leur aide pratiquement au cours de ce travail.*

*Nous remercions enfin nos parents pour l'éducation qui nous ont offerts et l'amour qu'ils nous portent et tous qui nous ont aidés de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.*

*Ben yessaad Halima*

*Sehili Nadia*

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>page</b>
<b>Tableau I.1</b> Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$ .	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b> Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite $\text{CuO}$ .	<b>9</b>
<b>Tableau II.1</b> Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.	<b>20</b>
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs expérimentales de $E_{bp}$ et $N_A$ des dépôts de l'oxydes de cuivre obtenus à différentes températures de recuit.	<b>33</b>
<b>Tableau III.2</b> : Evolution des paramètres structuraux de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur FTO à différentes température de recuit.	<b>36</b>

### Listes des figures

<i>figure</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b> Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO (selon la source Web of Science).	4
<b>Figure I.2</b> Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre $Cu_2O$ , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.	6
<b>Figure I.3</b> Structure cristallographique de $CuO$ , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène.	8
<b>Figure I.4</b> Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre.	10
<b>Figure I.5.</b> Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température	12
<b>Figure I.6 :</b> Schéma de la configuration de mesure potentiométrique du pH Capteur.	13
<b>Figure II.1</b> cellule électrochimique a trois électrodes	19
<b>Figure II.2</b> L'allure générale d'un voltamogramme	21
<b>Figure II.3</b> Schéma théorique de la courbe courant-temps.	22
<b>Figure II.4</b> courbes de Mott-Schottky dans les deux cas de semi-conducteur (type n et p).	23
<b>Figure II.5</b> Principe d'un microscope à force atomique	24
<b>Figure II.6</b> Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.	24
<b>Figure II.7</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	25
<b>Figure II.8</b> Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X	27

## Listes des figures

<i>dans un cristal selon la loi de Bragg.</i>	
<b>Figure III.1</b> Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte support contenant 0.05 M et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à une vitesse de balayage $v_b = 20\text{mV/s}$ et $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ .	29
<b>Figure III.2 :</b> Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte contenant 0.05 M CuSO <sub>4</sub> + 0.05 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> à $v_b = 20\text{ mV/s}$ , pH= 11 et $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ .	30
<b>Figure III.3 :</b> a) Courbe chronocoulométrique et b) courbe chronoampérométrique typiques obtenues durant l'électrodéposition de Cu <sub>2</sub> O à un potentiel de -0.5 V/ECS.	31
<b>Figure III.4 :</b> Courbes de Mott-Schottky des nanostructures d'oxyde de cuivre obtenus à différents températures de recuit.	32
<b>Figure III.5 :</b> Images AFM (2D) des nanostructures de Cu <sub>2</sub> O obtenus par électrodéposition : a) sans recuit, et traitées à b) 300 °C, d) 400 °C et c) 500°C.	34
<b>Figure III.6 :</b> Spectres des rayons X pour les dépôts du Cu <sub>2</sub> O électrodéposés sur FTO à -0.5 V/ECS et traités obtenus à différentes températures ( $T = 300, 400, \text{ et } 500\text{ }^\circ\text{C}$ ).	35
<b>Figure III. 7 :</b> Spectres de transmission optique des nanostructures de Cu <sub>2</sub> O électrodéposées sur FTO à différents température de recuit.	37
<b>Figure III.8 :</b> photographie des échantillons de Cu <sub>2</sub> O obtenus à différentes température de recuit.	38
<b>Figure III.9 :</b> Variation de l'énergie du gap optique de Cu <sub>2</sub> O et CuO en fonction de la température de recuit.	38

# *Table de matières*

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
<b>I.1 Oxydes transparents conducteurs (TCO)</b> .....	<b>4</b>
I.1.1 Définition d'un matériau TCO .....	5
I.1.2 Type des TCO.....	5
<b>I.2 Les oxydes de cuivre</b> .....	<b>6</b>
<b>I.2.1 Cuprite (Cu<sub>2</sub>O)</b> .....	<b>6</b>
I.2.1.1 Propriétés cristallographiques.....	6
I.2.1.2 Propriétés électriques .....	7
I.2.1.3 Propriétés optique.....	7
<b>I.2.2 Ténorite (CuO)</b> .....	<b>8</b>
I.2.2.1 Propriétés cristallographique et physiques .....	8
I.2.2.2 Propriétés électriques .....	9
I.2.2.3 Propriétés optique.....	9
<b>I.2.3 Formation des oxydes de cuivre</b> .....	<b>10</b>
I.2.3.1 A base de cuivre.....	10
I.2.3.2 Oxydation du cuivre en Cu <sub>2</sub> O.....	10
I.2.3.3 Oxydation du Cu <sub>2</sub> O en CuO.....	11
<b>I. 2. 4 Techniques d'élaboration des couches minces de CuO</b> .....	<b>12</b>
<b>I.2.5 applications de CuO</b> .....	<b>12</b>
I. 2. 5. 1 Application dans les capteurs électrochimiques de pH.....	13
I.2. 5. 2 Application dans micros batteries au lithium .....	14
I.2. 5. 3 Application dans les catalyseurs.....	14
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>15</b>

# *Table de matières*

## ***Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux***

<b>II. 1 Dispositifs expérimentaux</b> .....	<b>19</b>
II. 1.1. Montage .....	19
II.1.2 Bain d'électrodéposition.....	20
<b>II. 2 Techniques électrochimiques</b> .....	<b>20</b>
II. 2. 1 Voltampérométrie cyclique .....	20
II. 2. 2 Chronoampérométrie.....	21
II. 2. 3 Mesure de Mott-Schottky.....	22
<b>II. 3 Techniques de caractérisations</b> .....	<b>23</b>
II.3.1 Microscopie à force atomique(AFM) .....	23
II. 3. 2 Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis).....	25
II. 3.3 Diffraction de rayons X (DRX).....	26
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>28</b>

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1 Etude Electrochimique</b> .....	<b>29</b>
<b>III.2 Effet de traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de Cu<sub>2</sub>O électrodéposées sur FTO</b> .....	<b>32</b>
III.2.1 Mesure de Mott-Schottky.....	32
III. 2. 2 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	33
III.2.3 Propriétés structurales.....	34
III.2.4 Propriétés optiques.....	36
Conclusion.....	39
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>40</b>
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>41</b>

## *Introduction générale*

Les matériaux nanostructurés connaissent un intérêt grandissant dans vaste domaines technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies. Parmi ces nanostructures, les oxydes transparents conducteurs (TCO) de type n reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses grâce à l'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible grâce à leurs gap optique supérieur à 3 eV [1, 2]. En outre, la découverte d'une conductivité électrique de type p dans ces TCO, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications dans les domaines technologique modernes. Ces nouvelles applications nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p. Parmi ces matériaux, nous avons choisi les deux types de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  pour élaboration.

L'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  présente une bande interdite de largeur étroite (1.9-2.1 eV) et un grand coefficient d'absorption [3, 4]. D'autre part, la ténorite  $\text{CuO}$  présente aussi une grande absorption dans le visible avec une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation de 1 à 2 eV [5].

L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) possède des propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [6]. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines.

D'autre part,  $\text{CuO}$  a des propriétés similaires à celles de  $\text{Cu}_2\text{O}$  supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O, Ce matériau semi-conducteur est antiferromagnétique, présente des propriétés ferroélectriques avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60  $\mu\text{B}$ . Actuellement, le  $\text{CuO}$  est l'un des semi-conducteurs de type p le plus prometteurs pour divers application tels que : les capteurs de gaz, les piles solaires, les micro-batteries et les catalyseurs. A cause de sa faible symétrie,  $\text{CuO}$  est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment par exemple [7].

Plusieurs méthodes d'élaboration des oxydes métalliques se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques telles que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Pour notre étude nous ont choisie la déposition électrochimique





## *Introduction générale*

(électrodéposition) pour l'élaboration de couches minces de CuO. L'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces d'oxyde semi-conducteur. Ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible coût et de donner des couches plus homogènes [8].

L'objectif principal de ce travail est d'obtenir des nanostructures d'oxyde de cuivrique ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) de type p par électrodéposition, et plus particulièrement l'étude de l'effet du traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposées sur FTO.

Ce travail est devisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est porté sur une revue bibliographique. Pour cela, nous avons présenté tout d'abord les oxydes transparents conducteurs (TCO) d'un point de vue général. Par la suite, nous focaliserons notre attention sur les oxydes de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et CuO en particulier sur ses propriétés, ses méthodes d'élaborations et ses applications dans divers domaines technologiques.

Le second chapitre a pour but de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de CuO.

Dans le troisième chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des nanostructures de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur FTO et l'effet du traitement thermique sur leurs propriétés.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus dans ce travail.

## *Introduction générale*

### **Références bibliographiques**

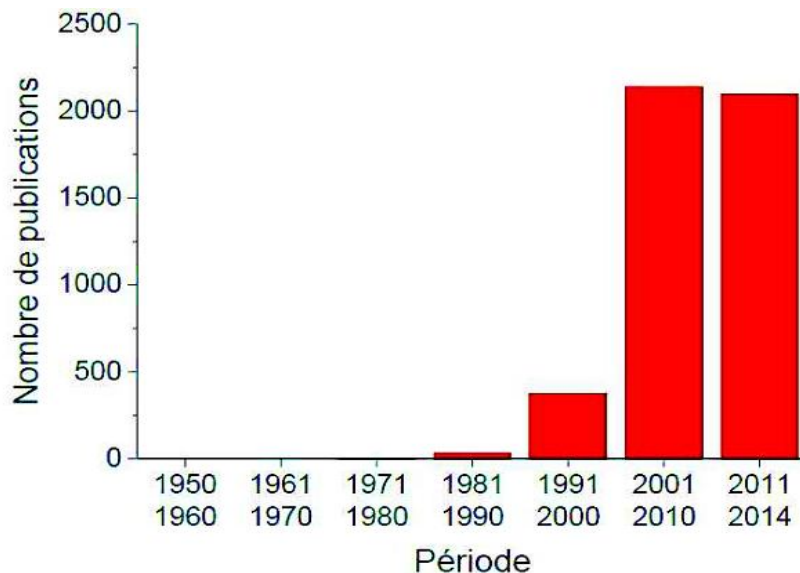
- [1] S. Laidoudi, Thèse de Doctorat, Université Sétif-1 (2016).
- [2] W. Baka, Thèse de doctorat, Université Sétif-1 (2015).
- [3] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu and S. Yang, Prog. Mater. Sci., 60 (2014) 208.
- [4] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, S. Balendhran, A.P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, J. Mater. Chem., 22 (2012) 21767.
- [5] A. Bejaoui, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage (2013).
- [6] K. Suzuki, N. Tanaka, A. Ando and H. Takagi, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2379.
- [7] A. Altaweel, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [8] S. Jana, S. Samai, B.C. Mitra, P. Berad, A. Monda, Dalton Trans., 43 (2014) 13096.

## Chapitre I : Etude Bibliographique

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les oxydes transparents conducteurs (TCO) et une attention particulière réservée aux oxydes de cuivre, ses propriétés, sa formation et ses domaines d'application.

### I. 1 Oxydes transparents conducteurs [1]

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Historiquement, les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker [2]. Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb  $PbO$ , l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$  et l'oxyde de cadmium  $CdO$ . L'oxyde de cadmium avait les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot cm$ . Si quelques sources éparses mentionnent de tels matériaux depuis lors, il a fallu attendre les années 90 pour que véritablement, un essor soit constaté, ainsi que la montre la figure I.1. La quantité de publication croît exponentiellement depuis les années 80. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010, et au rythme actuel, nous pouvons extrapoler que leur nombre sera environ le double pour la décennie 2011-2020 par rapport à la décennie 2001-2010, montrant l'intérêt grandissant de ce type de matériaux.



**Figure I.1 :** Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO (selon la source Web of Science) [1].

### I. 1. 1 Définition d'un matériau TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [3]. Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux *conducteurs* tels que les *métaux réfléchissent* une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, i.e. sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [4]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ». Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [5].

### I. 1. 2 Type des TCO

Il y a deux types de TCO par rapport à la polarité de porteurs de charge. Les TCO sont de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons et lorsque les porteurs de charge sont des trous, les TCO sont dites de "type p". À ce jour, les TCO les plus connus, performants et utilisées sont des oxydes simples tels que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ , et leurs dérivés comme par exemple  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  (FTO) ou encore  $\text{ZnO} : \text{Al}$  (AZO). Ces matériaux sont tous de type n [6].

Les TCO de type p sont relativement rares, les meilleurs entre eux ont des performances significativement inférieures à celle des TCO de type n, notamment au

## Chapitre I : Etude Bibliographique

niveau de la résistivité. Ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et des composés mixtes dérivés, surtout la phase Delafossite  $\text{CuMO}_2$  (où  $M = \text{Al, Ga, In, Y, Sc}$ ) ou des phases mixtes telles que  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  (SCO) [7].

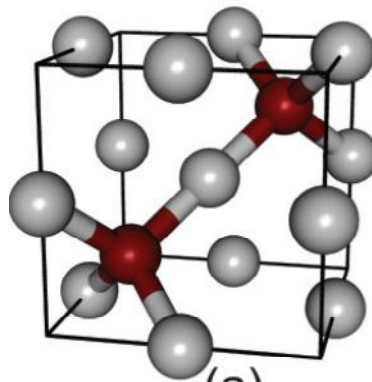
### I. 2 Les oxydes de cuivre

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I et à l'état d'oxydation II du cuivre sont la Cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  et la Ténorite  $\text{CuO}$ , respectivement. Ces deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite de 1,2 eV [8] pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et 2,17 eV [9] pour  $\text{CuO}$  et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs d'applications technologiques. Notons qu'il existe également une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramélaconite ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ) c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . D'après la littérature, cet oxyde est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite variée entre 1 et 2 eV mais cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [10].

#### I. 2. 1 Cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$

##### I. 2. 1. 1 Propriétés cristallographiques [11]

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pn}3\text{m}$ . Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes  $a/2$  (Figure II.2). La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  (structure cubique) la figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC a la position  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  et des ions  $\text{O}^{2-}$  situés sur la maille CC a la position  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ .



**Figure I.2 :** Structure cristallographique de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [10].

## Chapitre I : Etude Bibliographique

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel d'halères O-Cu-O. Les caractéristiques cristallographiques de Cu<sub>2</sub>O sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la cuprite Cu<sub>2</sub>O [12].

<b>Structure</b>	Cubique
<b>Groupe d'espace</b>	Pn-3m
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	a=b=c= 4.2696
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>	77.83
<b>Longueur de la liaison Cu-O (Å)</b>	1.849
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6.106

### I. 2. 1. 2 Propriétés électriques

La conductivité électrique et la densité des porteurs de charge (trous) de Cu<sub>2</sub>O varient avec la densité des lacunes de cuivre  $V_{Cu}$ , qui acte comme des accepteurs superficiels. Young *et al.* ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu<sub>2</sub>O, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu<sub>2</sub>O [13]. Une étude similaire par Gopalakrishna *et al.* a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de cet oxyde après le recuit [14]. Egalement, Liao *et al.* ont montré que les nanotubes de Cu<sub>2</sub>O ont une mobilité élevé ( $> 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu<sub>2</sub>O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [15].

### I. 2. 1. 3 Propriétés optiques [16]

Le Cu<sub>2</sub>O a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le depuis 1917. Sa large bande interdite de 2,13 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est

## Chapitre I : Etude Bibliographique

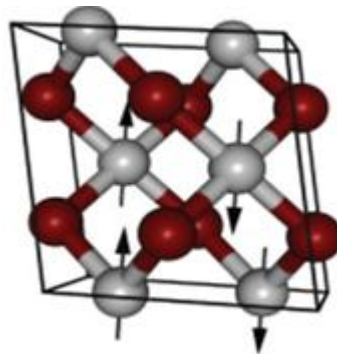
partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p.

En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque [17] et l'électronique transparente [18], avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

### I. 2. 2 La Ténorite $\text{CuO}$

#### I. 2. 2. 1 Propriétés cristallographiques et physiques

$\text{CuO}$  présente une structure cristalline monoclinique de groupe spatial  $C2/c$ , chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (figure I.3).



**Figure I.3** : Structure cristallographique de  $\text{CuO}$ , en gris : atomes de cuivre et en rouge : atomes d'oxygène [10].

$\text{CuO}$  est un semi-conducteur naturellement de type p et il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de  $0,60 \mu\text{B}$ .  $\text{CuO}$  a des propriétés similaires à celles des cuprates supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O. le tableau suivant présente quelques propriétés cristallographiques et physiques de  $\text{CuO}$ .

**Tableau I.1** : Les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la Ténorite CuO [12].

<b>Structure</b>	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c
<b>Paramètre de maille (Å)</b>	a = 4,69 Å b = 3,42 Å c = 5,13 Å
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>	81,12
<b>Longueur de la liaison Cu-O (Å)</b>	1.96
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,51

### **I. 2. 2. 2 Propriétés électriques**

Généralement, l'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une faible conductivité est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de  $0,60 \mu_B$  [19]. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1.0 à  $10^7 \Omega.cm$  [20]. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités,  $10 \Omega.cm$  [21] et  $0.5-5 \Omega.cm$  [22], respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

### **I. 2. 2. 3 Propriétés optiques**

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type p en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 à 2 eV [23-25]. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient



## Chapitre I : Etude Bibliographique

en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,9 et 3 selon la méthode de dépôt.

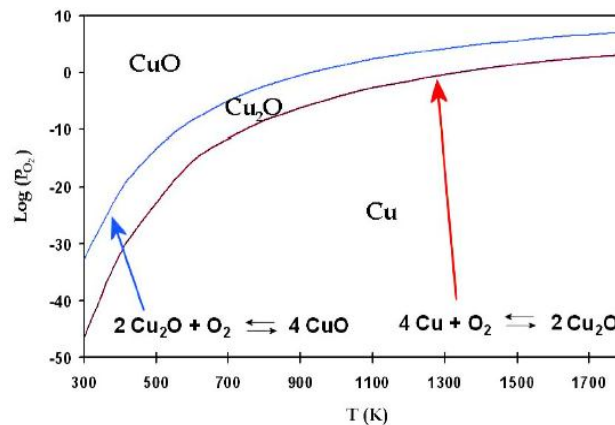
### I. 2. 3 Formation des oxydes de cuivre

#### I. 2. 3. 1 A base de cuivre [26]

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite ( $\text{CuO}$ ), selon les réactions chimiques suivantes :



Le  $\text{CuO}$  se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc.... La figure (I.4) représente le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle d'état (DFT) à l'équilibre ainsi que le domaine de l'existence de chaque éléments selon les condition d'élaboration.



**Figure I.4 :** Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [26].

#### I. 2. 3. 2 Oxydation du cuivre en $\text{Cu}_2\text{O}$

Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous air entre 170 et 200 °C [27-29]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [30]. Lorsque le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en

## Chapitre I : Etude Bibliographique

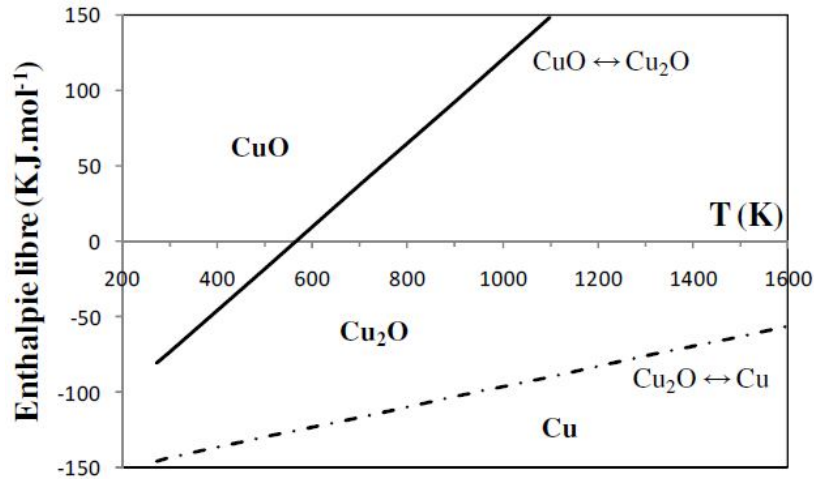
volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux. L'oxydation de Cu en Cu<sub>2</sub>O se fait en plusieurs étapes [31] :

➤ La première étape est celle de la nucléation qui peut être divisée en quatre périodes, la période d'incubation correspond à la dissolution de l'oxygène gazeux à la surface des particules de cuivre. Au cours de la seconde période, des germes d'oxyde apparaissent sur la surface du métal, isolés les uns des autres. Ils sont localisés au niveau des imperfections du métal, notamment au niveau des dislocations. Les différents germes d'oxyde s'étendent ensuite latéralement, jusqu'à se rejoindre et former un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur.

➤ La deuxième étape est la formation d'un film mince d'oxyde d'une épaisseur pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres. Sous de faibles pressions d'oxygène et à basse température, l'oxydation plus poussée du cuivre métallique est pratiquement négligeable car elle s'effectue avec une vitesse extrêmement faible. Pour des températures supérieures à 200°C, l'épaisseur de la couche atteint rapidement quelques centaines de nanomètres suivant une loi cubique de la forme  $e^3 = k.t$ , où  $e$  est l'épaisseur de la couche,  $t$  le temps d'exposition à l'atmosphère oxydante et  $k$  une constante de vitesse d'oxydation fonction de la température et de la pression en oxygène.

### I. 2. 3. 3 Oxydation du Cu<sub>2</sub>O en CuO

Le CuO est obtenu par l'oxydation de Cu<sub>2</sub>O à partir de 300°C [28, 29]. Le CuO se forme toujours par oxydation de Cu<sub>2</sub>O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO, car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu<sub>2</sub>O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO (Figure I.5). Il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de  $\Delta G_0$  (Figure I.5) [31]. Les seuls systèmes observables sont donc le cuivre et le Cu<sub>2</sub>O, et le Cu<sub>2</sub>O avec le CuO.



*Figure I.5 : Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température [31].*

Le cuivre dans l'air devrait donc s'oxyder complètement à température ambiante (300 K) sous  $P(O_2) = 0.2$  atm si la cinétique n'intervenait pas. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux aspects cinétiques de l'oxydation comme par exemple la taille des particules de cuivre. En effet, la cinétique de réaction d'oxydation est d'autant plus rapide que la taille des particules de cuivre est petite [32-33].

#### **I. 2. 4 Techniques d'élaboration des couches minces de CuO**

Les couches minces de CuO peuvent être déposées par plusieurs techniques : pulvérisation magnétron pulsé [34], oxydation thermique [35], dépôt par voie chimique [36], pulvérisation réactive magnétron à courant continu [37], évaporation plasma [38], sol-gel [39], évaporation thermique [40] et la déposition électrochimique [41, 42]. Dans ce travail, nous ont servi la déposition électrochimique (électrodéposition) pour l'élaboration de couches minces de CuO. L'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces d'oxyde semi-conducteur. Ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible coût et de donner des couches plus homogènes. Cependant ce matériau reste difficile à obtenir directement, la stabilisation de sa structure étant sensible aux conditions de dépôt telles que la température du substrat ou le pH de la solution électrolytique.

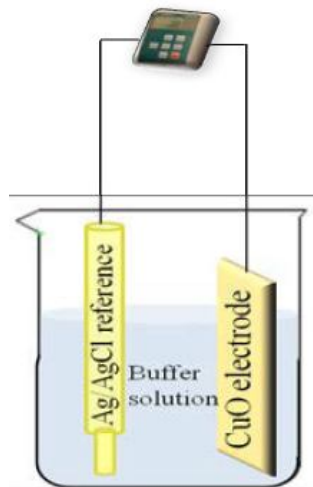
#### **I. 2. 5 Applications de CuO**

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non

toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface.

### **I. 2. 5. 1 Application dans les capteurs électrochimiques de pH**

Les capteurs électrochimiques se caractérisent par la rapidité, la précision et ils possèdent des réponses sensibles, tout en étant simples et ces facteurs les rendent plus attrayants [43]. Egalement, les capteurs électrochimiques répondent au transfert d'électrons, à la consommation d'électrons ou à la génération d'électrons lors d'un processus d'interaction bio/chimique [44]. Le CuO est l'un des oxydes métalliques intéressants et appropriés pour les applications de capteurs [45-47]. Il possède un rapport surface-volume important, une forte activité de réaction de surface et une biocompatibilité. Généralement, les études électrochimiques ont été réalisées en utilisant un montage à deux électrodes constituées le dépôt de CuO en tant qu'électrode de travail avec une électrode de référence. Le schéma est illustré sur la figure I.6 et la réponse électrochimique a été réalisée à l'aide d'un pH mètre à température ambiante. Le potentiel électrochimique a été mesuré lorsque le potentiel d'équilibre a été atteint et stabilisé.



**Figure I.6 :** Schéma de la configuration de mesure potentiométrique du pH  
Capteur.

S. Zaman et al. ont observé que les nano-fleurs (NF) de CuO présentent une réponse potentiométrique stable, une excellente reproductibilité et une bonne stabilité du capteur. Les NF de CuO utilisées comme capteur de pH sont basés sur l'activité de l'interface NF/électrolyte, dans lesquelles les sites de liaison spécifiques de  $H^+$  existant à la surface de CuO peuvent s'hydrater après contact avec la solution d'électrolyte. Ces sites

peuvent protoner ou déprotoner, entraînant une charge de surface et un potentiel de surface qui dépend du pH de l'électrolyte [48].

### **I. 2. 5. 2 Application dans micros batteries au lithium**

Le développement des appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté au micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micro-batteries au lithium. Ces micro-batteries font l'objet de recherches académiques depuis 1983 mais on assiste ces dernières années à un regain de l'activité de recherche. Le CuO est l'un des matériaux qui utilisés dans les micro-batteries au lithium car il présente un potentiel adéquat avec les applications visées, une valeur d'hystérésis modérée et une capacité volumique théorique très attractive ( $425 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ). De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion avec des matériaux de taille nanométrique [49], ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de poudre et couche mince [50].

### **I. 2. 5. 3 Application dans les catalyseurs**

La catalyse a été très longtemps un domaine où d'empirisme était roi. En effet, de leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur les monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées (le plus souvent) sur des oxydes métalliques. L'oxyde de cuivre CuO est l'un des catalyseurs les plus importants, il est largement utilisé dans différents types de catalyseurs [51-53]. Pour l'oxydation du monoxyde de carbone  $\text{CO}$ , plusieurs chercheurs ont été inséré des nanoparticules d'un métal noble dans le catalyseur de CuO pour augmenter l'activité catalytique [54, 55]. Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine. Egalement, des études antérieures indiquent que la réaction de l'oxydation de  $\text{CO}$  est un processus sensible à la structure apparente et que l'oxygène en surface du CuO est impliqué pendant la réaction [56, 57]. Ainsi, la nature de la surface de l'oxyde métallique devrait être d'une importance primordiale. Au cours de ces dernières années, la synthèse contrôlée par la forme de CuO nanostructuré a attiré une attention considérable [58-62].

**Références bibliographiques**

- [1] L. Bergerot, Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France (2015).
- [2] K. Bädeker, *Ann. Phys.*, 327 (1907) 7496766.
- [3] B.S. Jeong, *J. Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275.
- [4] J. Garnier, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [5] O. Boussoum, Mémoire de Magister, Université Tizi-Ouzou (2011).
- [6] N. Ziani, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou (2013).
- [7] N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh, L. Y. Khomenkova, I.V. Kushnirenko, I.V. Markevich, *J. Lumin*, 102 (2003) 733.
- [8] K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama, J. Kakuta, 187 (1999) 123.
- [9] K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, C. Ronning, *Phys. Status Solidi B*, 249 (2012) 1487.
- [10] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, *Physical Review B*, 87 (2013) 115111.
- [11] S. Mehadjebi, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine (2015).
- [12] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, *Acta Materialia*, 53 (2005) 5151.
- [13] A.P. Young, C.M. Schwartz, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 249.
- [14] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 7685.
- [15] L. Liao, B. Yan, Y.F. Hao, G.Z. Xing, J.P. Liu, B.C. Zhao, Z.X. Shen, T. Wu, L. Wang, J.T.L. Thong, C.M. Li, W. Huang, T. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 113106.
- [16] S. Laidoudi, Thèse de Doctorat, Université Sétif-1 (2016).
- [17] Y. Luo, L. Wang, Y. Zou, X. Sheng, L. Chang, D. Yang, *Electrochem. Solid State Lett.*, 15 (2012) H34.
- [18] D.W. Nam, I.T. Cho, J.H. Lee, E.S. Cho, J. Sohn, S.H. Song, H.I. Kwon, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 30 (2012) 0605.

## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

- [19] Wu DX, Zhang QM, Tao M. *Phys Rev B: Condens Matter*, 73 (2006) 235206.
- [20] A. Ghosh, D. Chakravorty, *J. Phys. Condens. Matter*, 24 (1990) 931.
- [21] A. Cruccolini, R. Narducci, R. Palombari, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 227.
- [22] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151.
- [23] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151.
- [24] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221.
- [25] Dangxin Wu and Qiming Zhang, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235206.
- [26] A. Bejaoui, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage (2013).
- [27] M. O'Keefe, F.S. Stone, *The Royal Society*, (1962) 501.
- [28] J. Li, J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 2820.
- [29] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) 5422.
- [30] K. Hauffe, *Werkst. Korros.*, 16 (1965) 791.
- [31] J. Rocchi, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliqués (INSA) Lyon (2005).
- [32] E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, *Defect and Diffusion Forum*, 312 315 (2011) 306.
- [33] Z.Y. Li, Y.C. Zhai, M. Pang, *Adv. Mater.*, 284 286 (2011) 726.
- [34] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221.
- [35] Manmeet Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, Shipra Choudhury, J.B. Singh, Neetika Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 670.
- [36] M.T.S. Nair, Laura Guerrero, Olga L. Arenas, P.K. Nair, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143.
- [37] G. Beensh-marchwicka, I. Krol-stpniewska and M. Slaby, *Thin solid films*, 88 (1982) 33.

## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

- [38] K. Santra, C. K. Sarkar, M. K. Mukherjee and B. Ghosh, *Thin Solid Films* 213 (1992) 226.
- [39] A.Y. Oral, E. Mensur, M.H. Aslan, E. Basaran, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 140.
- [40] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi, *Journal of Crystal Growth* 260 (2004) 130.
- [41] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Jae-Young Choi, Nark Eon Sung, *phys. stat. sol. (b)*, 244 (2007) 4629.
- [42] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F.B. Mohamad, M. Izaki, *Electrochemistry*, 79 (2011) 831.
- [43] M.M. Rahman, A.J.S. Ahammad, J-H. Jin, S.J. Ahn, J-J. Lee, *Sensors*, 10 (2010) 4855.
- [44] M.H. Asif, O. Nur, M. Willander, B. Danielsson, 24 (2009) 3379.
- [45] G. Wang, Y. Wei, W. Zhang, X. Zhang, B. Fang, L. Wang, *Microchimica Acta*, 168 (2009) 87.
- [46] M.J. Song, S.W. Hwang, D. Whang, *Talanta*, 80 (2010) 1648.
- [47] A. Umar, M.M. Rahman, A. Al-Hajry, Y.B. Hahn, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 278.
- [48] S. Al-Hilli, M. Willander, *Sensors*, 9 (2009) 7445.
- [49] Y.X. Huang, C. Guo, *J. Powder Technol.*, 72 (1992) 101.
- [50] Y-N. Chang, M. Zhang, L. Xia, J. Zhang, G. Xing, *Materials*, 5 (2012) 2850.
- [51] C.A. Pires, A.C.C. dos Santos, E. Jordão, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32 (2015) 837.
- [52] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, *Nanotechnology*, 17 (2006) 3939.
- [53] X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S.Wu, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 142.
- [54] G.G. Jernigan, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 147 (1994) 567.
- [55] V.A. Sadykov, S.F. Tikhov, *J. Catal.*, 165 (1997) 279.
- [56] K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama, J. Kakuta, *J. Catal.*, 187 (1999) 123.



## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

- [57] T.J. Huang, D.H. Tsai Catal. Lett., 87 (2003) 173.
- [58] X.C. Jiang, T. Herricks, Y.N. Xia, Nano Lett., 2 (2002) 1333.
- [59] C.H. Lu, L.M. Qi, J.H. Yang, D.Y. Zhang, N.Z. Wu, J.M. Ma, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 17825..
- [60] Z.L. Wang, X.Y. Kong, X.G. Wen, S.H. Yang, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 8275.
- [61] B. Liu, H.C. Zeng, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8124.
- [62] Y. Chang, H.C. Zeng, Cryst. Growth Des., 4 (2004) 397.

## Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

Dans ce chapitre nous avons décrit les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées pour l'électrodéposition des couches minces de CuO. Les techniques électrochimiques, nous citerons la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie et les mesures de Mott-Schottky. Egalement, les techniques d'analyse, à savoir, la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) jouent un rôle prépondérant dans les caractérisations morphologiques, structurales et optiques des couches minces de CuO, respectivement.

### II. 1 Dispositifs expérimentaux

#### II. 1. 1 Montage

Le montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (voltalab PGZ 301). Les électrodes que nous avons utilisées sont les suivantes :

- **Electrode de travail (ET)** : Nous avons choisi le verre conducteur ( $\text{SnO}_2$  dopé en Fluor : FTO) comme électrode de travail.
- **Electrode de référence (ER)** : c'est une Electrode au Calomel Saturé (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 °C est + 0.244V.
- **Contre électrode (CE)** : c'est une électrode de platine disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

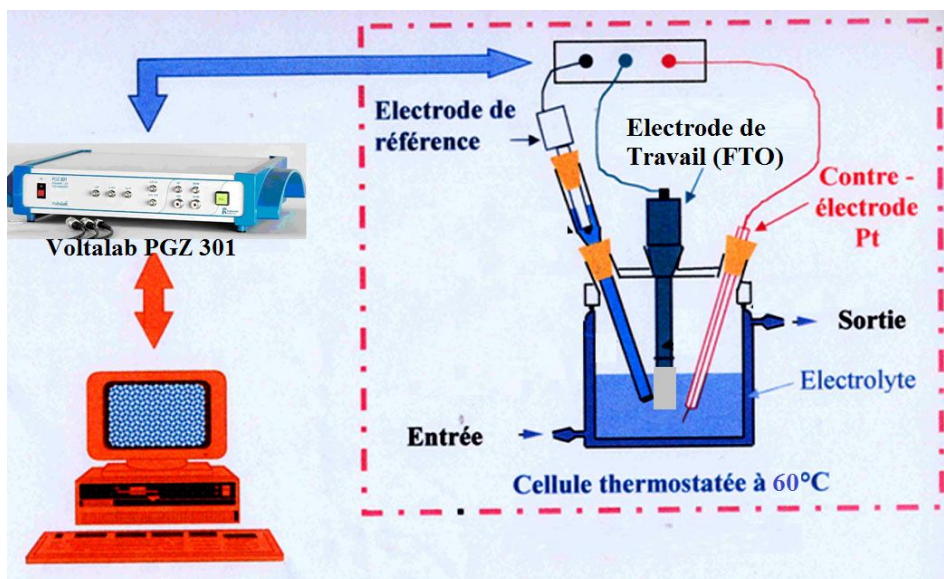


Figure II.1 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

## II. 1. 2 Bain d'électrodéposition

L'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une solution aqueuse de sulfate. Le bain et les conditions expérimentales utilisés pour les dépôts des couches minces de l'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont présentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1** : Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.

<b>Composition du Bain</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{CuSO}_4</math></li><li>• <math>\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7</math></li><li>• NaOH</li></ul>	0.05 M 0.05 M
<b>Conditions expérimentales</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Température</li><li>• pH</li><li>• Substrats</li></ul>	60 °C 11 FTO

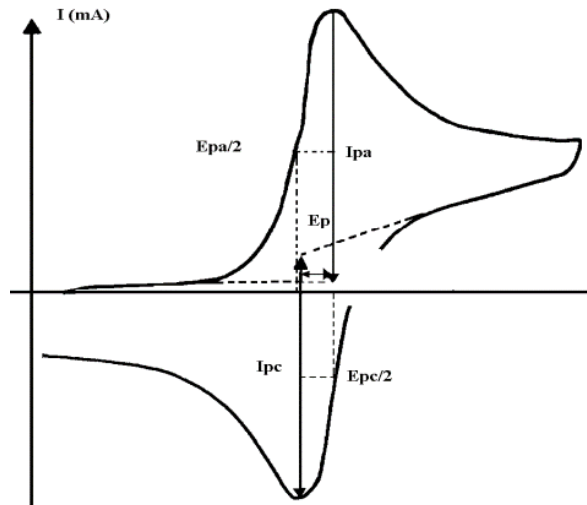
➤ **Nettoyage du substrat FTO (électrode de travail) :** Avant d'entamer le processus d'électrodéposition, nos substrats sont systématiquement nettoyés par ultrason avec de l'acétone et de l'éthanol durant 10 minutes. Les substrats sont ensuite sortis du bain, est rincés abondamment par l'eau distillée avant d'être placés dans une solution d'acide nitrique à 45 % sous ultrason aussi pendant 2 min (pour activer la surface du substrat) et finalement ils sont séchés à l'air. Ces étapes sont très importantes pour l'obtention des dépôts de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

## II. 2 Techniques électrochimiques

### II. 2. 1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1]. Egalement, La voltamétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltamogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure

générale de tels voltamogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont présentés dans la figure II.2 [2].



*Figure II.2 : L'allure générale d'un voltamogramme [2].*

Les grandeurs de la voltamétrie cyclique sont les suivantes [2] :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

## **II. 2. 2 Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Le schéma théorique de la courbe courant-temps comprend trois zones distinctes (figure II.3V) :

**Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

**Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

**Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [3].

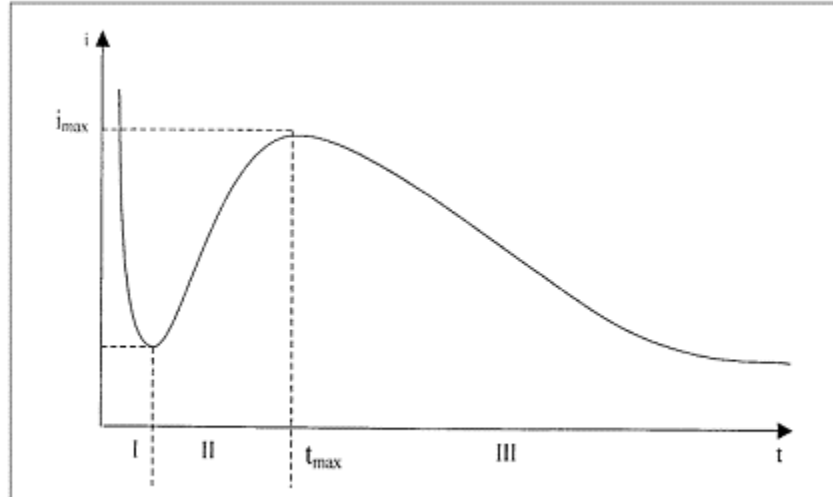


Figure II.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps [3].

### II. 2. 3 Mesures de Mott-Schottky

Dans la littérature, les mesures en capacité ont été souvent employées pour les caractérisations des films passifs formés sur les métaux et alliages. Les concepts développés en électrochimie des semi-conducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes. En effet, les études en capacité permettent non seulement de déterminer les concentrations en porteurs de charge et le potentiel des bandes plates mais aussi de prévoir les propriétés de ces films. La situation d'appauvrissement interfaciale est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type-n ou type-p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface  $C$  vérifie la relation de Mott-Schottky [4] :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left( \frac{2}{qN_A \epsilon \epsilon_0} \right) \left( E - E_{bp} - \frac{KT}{q} \right) \quad (II.1)$$

$C_{sc}$  étant la capacité interrassiale,  $q$  est la charge d'électron,  $N_A$  est la densité des porteurs accepteur ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\epsilon$  est la constante diélectrique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$  ( $\epsilon_{\text{Cu}_2\text{O}} = 7.6$ ,  $\epsilon_{\text{CuO}} = 10.26$ ),  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique de vide ( $8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$ ),  $K$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $T$  : la température ambiante et  $E_{FB}$  est le potentiel de bande plate,  $E$  ; le potentiel appliqué à l'électrode. Le tracé de  $1/C^2$  en fonction des potentiel appliqué conduit donc à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type-n et négative pour un de type-p [5].

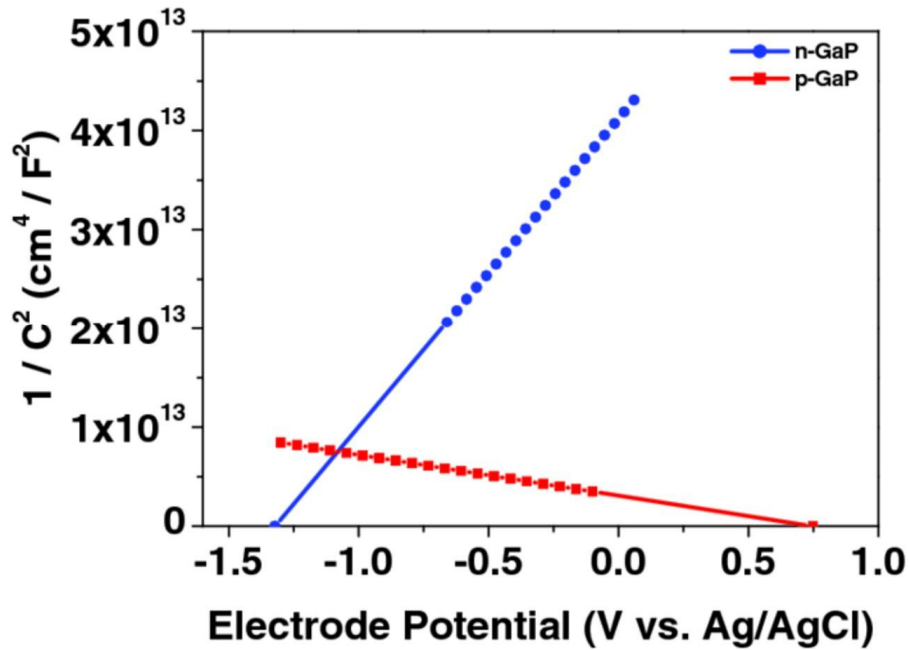


Figure II.4 : Courbes de Mott-Schottky dans les deux cas de semi-conducteur (type n et p) [6].

## II. 3 Techniques de Caractérisations

### II. 3. 1 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique d'analyse qui présente la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité de la surface analysée. Le mode de fonctionnement De l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixé sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc, le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [7].

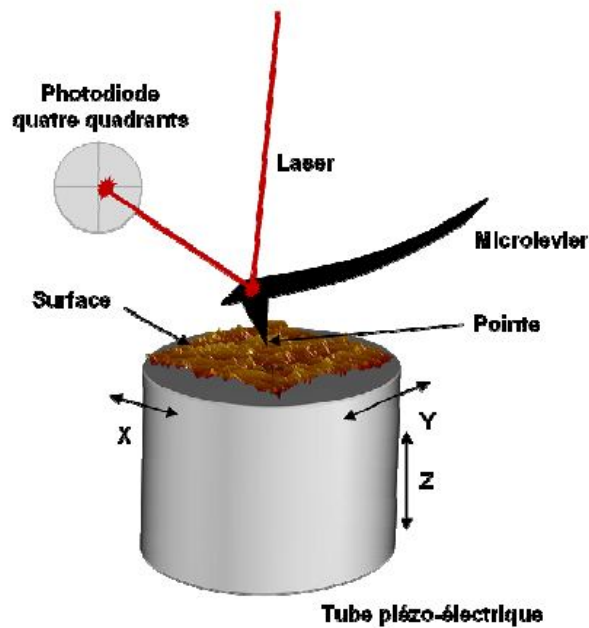


Figure II.5 : Principe d'un microscope à force atomique.

## II. Fonctionnement d'un AFM [8, 9]

Les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM sont les suivants :

**Mode contact** : Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

**Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

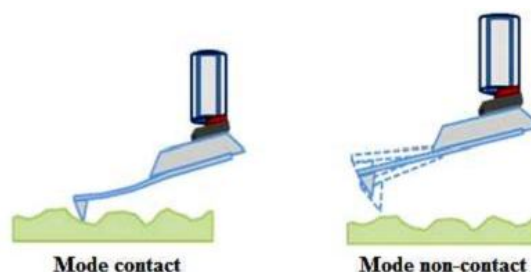


Figure II.6 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion. Cette force de

répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier.

Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique.

### II. 3. 2 Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Visible est une méthode qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission 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 [11].

Les courbes de transmission et d'absorption des nanostructures étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.7.

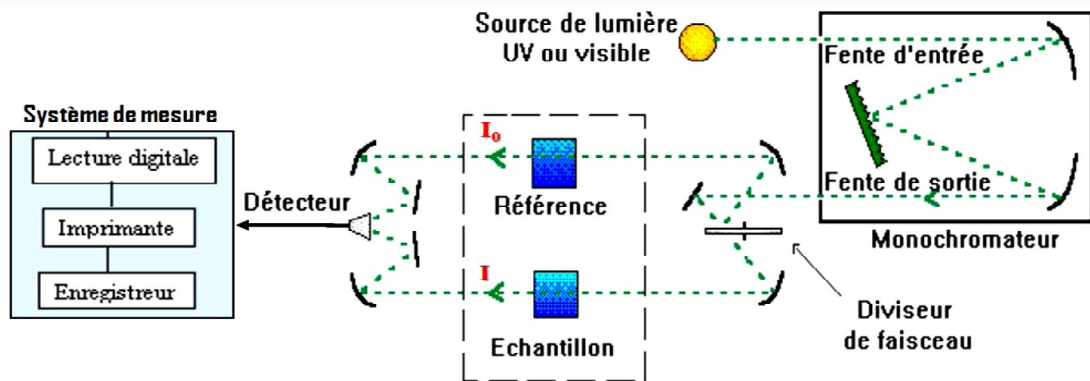


Figure II.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO (oxyde Conducteur Transparent),  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap optique ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [11] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (II.)$$



## Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

A est une constante,  $E_g$  (eV) est le gap optique,  $h\nu$  (eV) est l'énergie d'un photon. En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$  (sachant que  $h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .

### II. 3. 3 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X une technique d'analyse structurale qui permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré.

#### II. 3. 3.1 Principe de fonctionnement

Les diffractogrammes obtenus sont tracés de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Le domaine d'angles balayés est de  $20^\circ$  à  $100^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un pas de  $0,02^\circ$  [12]. Pour qu'il y ait diffraction, interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de  $d_{hkl}$  soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg [13] :

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

Où :

$\theta$  est l'angle de diffraction

$\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident

$d_{hkl}$  la distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l, et  $n$  c'est un entier.

#### II. 3. 3.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

En général, la taille moyenne des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [14] :

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.})$$

D: taille moyenne des cristallites (nm).

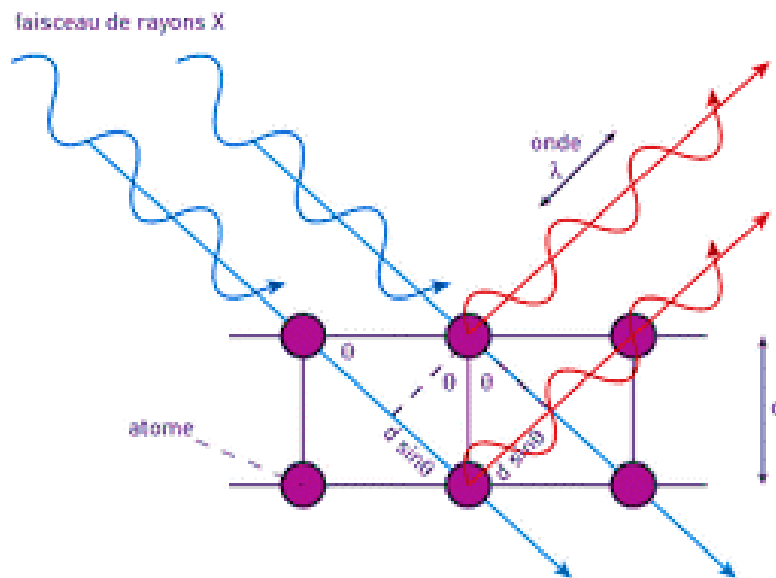
## Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

$\beta$ : largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

$k= 0,94$ : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$ : angle de diffraction.



**Figure II.8** : Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg [15].

**Références bibliographiques**

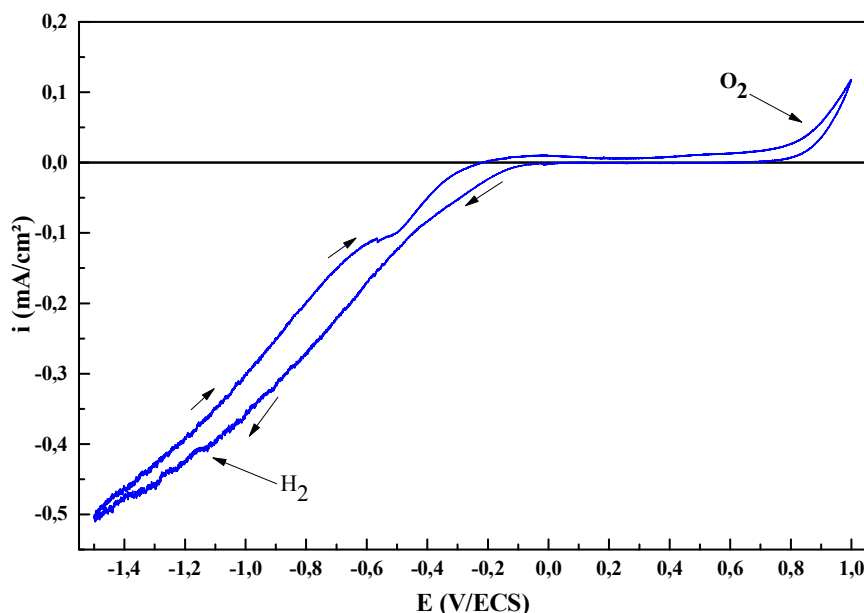
- [1] A. Tallec, *Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulnker, *Electrochimie : Principe, Méthode et Applications*, Edit. Masson, (1983).
- [3] S. Derbal, Mémoire de Magister, Université Setif-1 (2014).
- [4] S. Laidoudi, A.Y Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, A. Dinia, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (2013) 115005 (7pp).
- [5] R. De Grayse, W.P. Gomes, F. Cardon, J. Vennick, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 711.
- [6] D. Choi, J. G. Rowley, B. A. Parkinson, *J. Electrochem.Soc.*, 159 (2012) H846-H852.
- [7] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble-1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [8] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [9] H-Q. Li, *The Common AFM modes*, (1997).
- [10] F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Edit. Prentice Hall, USA (1997).
- [11] H. Panda, *Nanoscience and Nanotechnology Handbook*, India (2000) p203.
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [13] L-L Ooi, *Principles of X-ray Crystallography*, Oxford NewYork, (2010) p31.
- [14] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, (New York: Wiley) (1996) p 89.
- [15] Institut Néel, [http://neel.cnrs.fr/UserFiles/Image/posters/diffractionX\\_s2.png](http://neel.cnrs.fr/UserFiles/Image/posters/diffractionX_s2.png), consulté le 10 août 2014.

### Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des dépôts de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat de FTO. La caractérisation de nos dépôts a été menée par différentes méthodes de caractérisations tels que : les mesures Mott-Schottky ont été utilisé pour déterminer le type de la conduction dans les deux oxydes ainsi que la densité de porteurs accepteurs. La morphologie de la surface des dépôts a été étudiée aussi par la microscopie à force atomique (AFM). La structure et la taille moyenne des cristallites ont été menées par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Finalement, la microscopie UV-Visible a employé pour présenter les propriétés optiques fondamentales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  obtenus à différents températures de recuit.

#### III.1 Etude Electrochimique

Avant de comprendre la cinétique de l'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il nous semblé important de réaliser un voltampérogramme pour déterminer le domaine de stabilité du substrat. La figure III.1 présente le voltampérogramme cyclique enregistré lorsque le substrat de FTO est en contact avec l'électrolyte support, ne contenant que 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre +1 à -1.5 V/ECS avec une vitesse de balayage  $v_b=20$  mV/s à  $T=60$  °C.

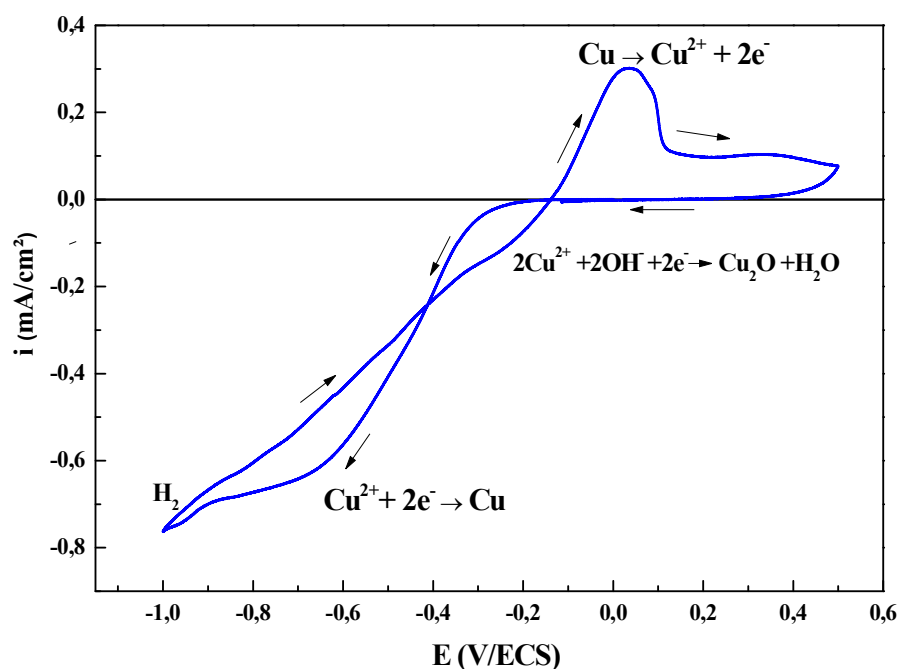


*Figure III. 1 : Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte support contenant 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à une vitesse de balayage  $v_b= 20$  mV/s et  $T=60$  °C.*

### Chapitre III : Résultats et discussions

D'après ce voltamogramme, on observe que le substrat est stable dans la gamme de potentiel entre +1 V et -1.5 V. Donc, en l'absence des ions métalliques dans la solution, aucun courant faradique lié à une réaction électrochimique à la surface de l'électrode n'est observé ; juste la réduction des protons  $H^+$  et le dégagement d'oxygène sont observés à partir de -0.2 et +0.8 V/ECS, respectivement. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition en solution aqueuse [1].

Afin d'étudier les mécanismes d'électrodéposition, nous avons plongé le substrat FTO dans une solution électrolytique contenant 0.05 M de  $CuSO_4$  et 0.05 M d'acide citrique, le NaOH a utilisé pour fixer le pH de la solution à 11. La gamme du potentiel allant de +0.5 jusqu'à -1V/ECS, avec une vitesse de balayage  $v_b=20$  mV/s et  $T=60$  °C. Le voltamogramme correspondant est présenté sur la Figure III.2.



**Figure III.2 :** Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte contenant 0.05M  $CuSO_4$  + 0.05M  $C_6H_8O_7$  à  $v_b=20$  mV/s,  $pH= 11$  et  $T= 60$  °C.

Durant le balayage d'aller, le courant cathodique apparaît clairement vers -0.2 V/ECS, ce dernier explique la première réaction de la réduction de  $Cu^{2+}$  en  $Cu^+$ . Ainsi, ce processus a permis la formation de  $Cu_2O$  sur la surface du FTO selon les réactions suivantes [2] :



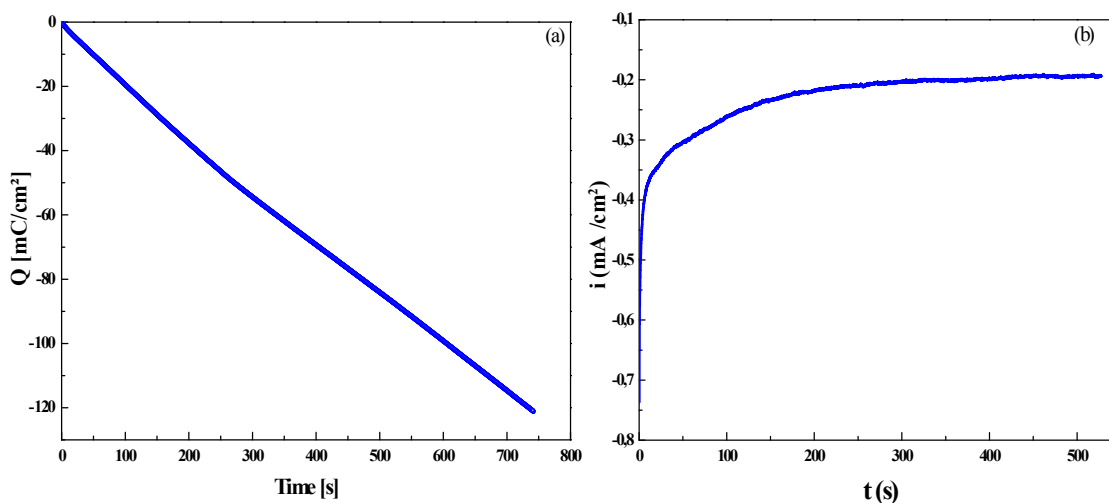
### Chapitre III : Résultats et discussions

Un pic de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu métallique se manifeste à un potentiel à environ  $-0.7 \text{ V/ECS}$  (réaction III.3). Ceci est accompagné par une diminution du courant due à la réaction de dégagement d'hydrogène.



Au balayage retour, un pic plus intense est observé à  $+0.05 \text{ V/ECS}$ . Le pic est lié à la dissolution de Cu métallique au  $\text{Cu}^{2+}$  [3]. On remarque aussi la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à un potentiel  $E = -0.42 \text{ V/ECS}$ , ceci correspond à la formation d'une nouvelle phase sur notre électrode [4].

Pour voir l'effet de la température du recuit sur les propriétés des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodepositées sur FTO, nous avons choisi la chronocoulométrie pour fixer la quantité de charge à  $-121 \text{ mC/cm}^2$  (fixer l'épaisseur de la couche) durant ce travail. Le potentiel appliqué et la température du bain sont fixés respectivement à  $-0.5 \text{ V/ECS}$  et à  $60^\circ\text{C}$ . La figure III.3 présente la courbe chronocoulométrique et chronoampérométrique obtenus durant l'électrodeposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à un potentiel de  $-0.5 \text{ V/ECS}$ .



**Figure III.3 :** a) Courbe chronocoulométrique et b) courbe chronoampérométrique typiques obtenues durant l'électrodeposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à un potentiel de  $-0.5 \text{ V/ECS}$ .

A partir de la figure III.3 on observe une diminution linéaire de la quantité de charge en fonction du temps ce qui traduit par une vitesse de déposition fixe lors de la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la surface de FTO. En outre, le chronoampérogramme correspondant affiche une remontée du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser. Cette forme de palier pour un temps assez important pour tous processus indiquent l'établissement d'un régime diffusionnel qui régit la croissance du film obtenu.

## III.2 Effet de traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de $\text{Cu}_2\text{O}$ électrodéposées sur FTO

### III.2.1 Mesure de Mott-Schottky

En général, l'électrodéposition des métaux sur les semi-conducteurs dépend de la position relative du potentiel d'équilibre du couple redox dans la solution avec considération de potentiel de bande plate ( $E_{bp}$ ) de semi-conducteur [5]. Dans notre travail nous avons appliqué la relation de *Mott-Schottky* qui est utilisé pour déterminer la densité de porteurs de charges  $N_A$  et le potentiel de la bande plate  $E_{bp}$  des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et aussi de prévoir la nature de ces nanostructures à différentes températures variant de 300 à 500 °C.

La figure III.4 présente les courbes de Mott-Schottky, des échantillons de l'oxyde de cuivre en contact avec l'électrolyte support de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtenues à différents températures de recuit ; le domaine de balayage est varié de +100 à +700 mV avec une fréquence de 3 kHz.

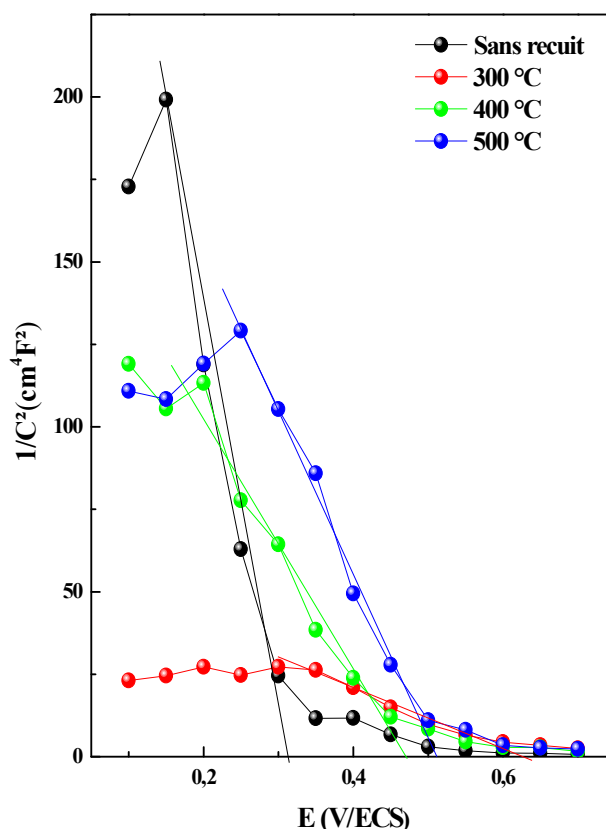


Figure III.4 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures d'oxyde de cuivre obtenus à différentes températures de recuit.

### Chapitre III : Résultats et discussions

Le tracé de ces courbes présente une partie linéaire de pente négative, ceci montre que les échantillons obtenus sans et avec recuit sont des semi-conducteurs de type p [6].

La détermination de la valeur du potentiel de bandes plates  $E_{bp}$  se fait par extrapolation de la partie linéaire des courbes de Mott-Schottky à  $1/C^2 = 0$  et on détermine aussi la densité des porteurs donneurs  $N_A$  à partir de la pente de la droite (Pente =  $\frac{-2}{qN_A\epsilon\epsilon_0}$ ).

Les valeurs expérimentales de  $E_{bp}$  et de  $N_A$  obtenues à différentes températures de recuit sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1:** Valeurs expérimentales de  $E_{bp}$  et  $N_A$  des dépôts de l'oxyde de cuivre obtenus à différentes températures de recuit.

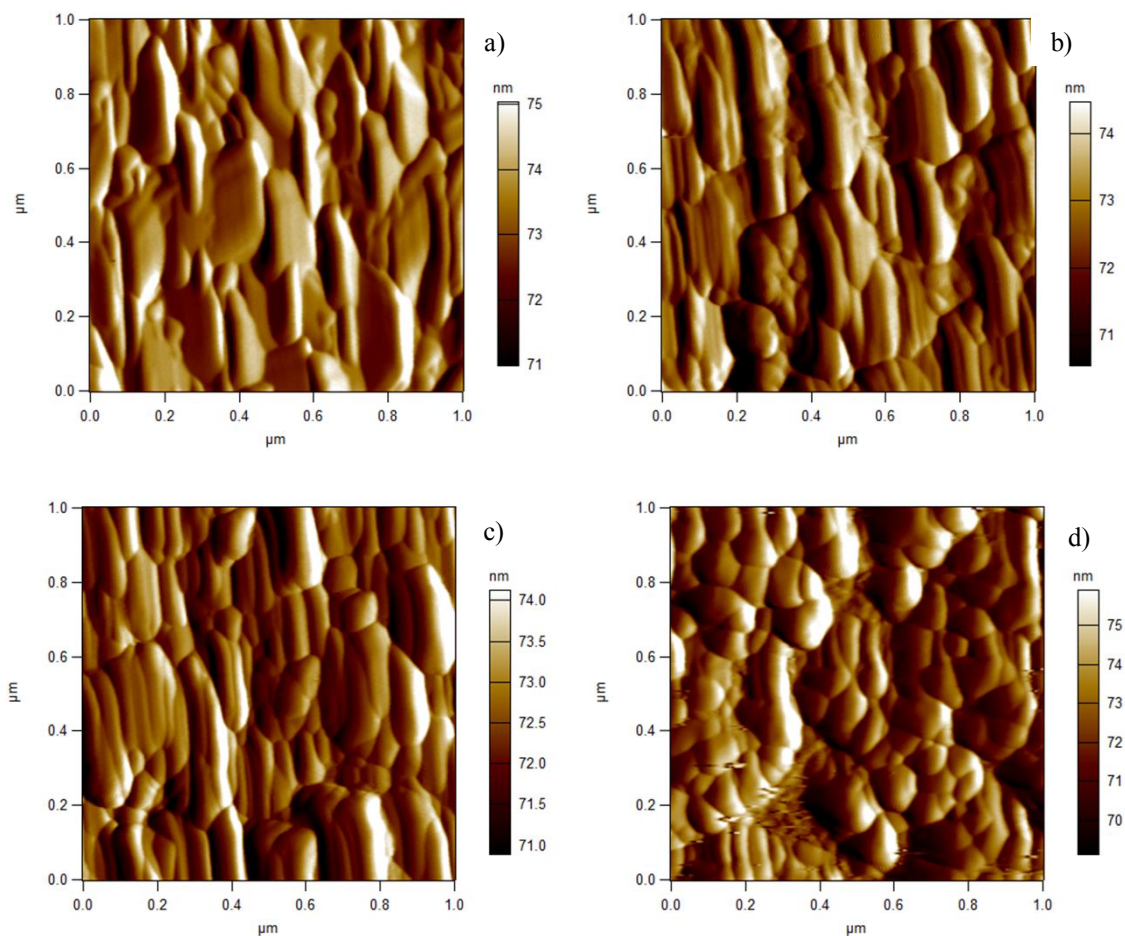
T (°C)	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}$ (V/ECS)
Sans recuit	$1.35 \times 10^{19}$	0.314
300°C	$2.11 \times 10^{20}$	0.630
400°C	$4.19 \times 10^{19}$	0.469
500°C	$2.70 \times 10^{19}$	0.513

D'après le tableau III.1, on remarque une diminution du nombre de porteur de charge de  $2.11 \times 10^{20}$  à  $2.7 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> avec l'augmentation de la température de l'ambiante à 500 °C. Aussi, les valeurs de potentiel de bande plate sont variées d'une façon irrégulière.

#### III. 2. 2 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.5 présente les images 2D des nanostructures de Cu<sub>2</sub>O obtenues par microscopie à force atomique (AFM) avant et après le traitement thermique à des températures de 300, 400 et 500 °C.





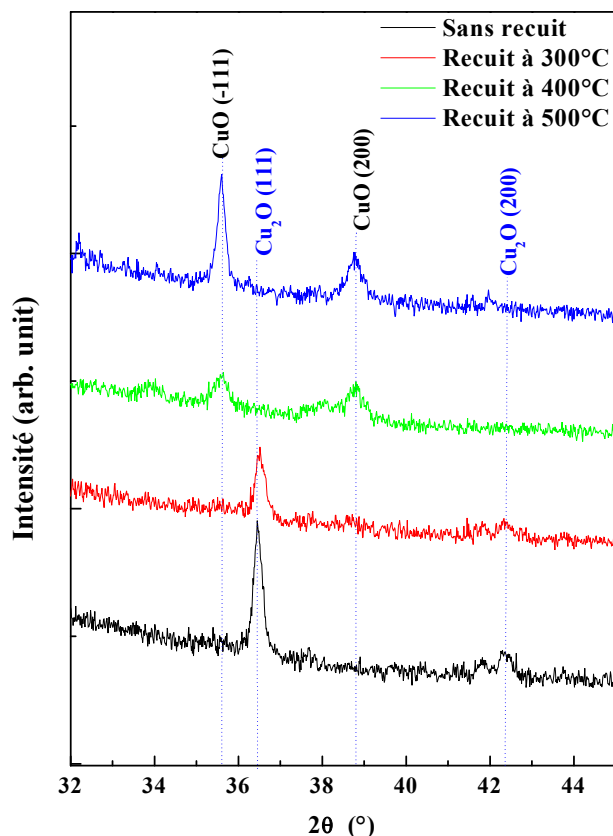
**Figure III.5 :** Images AFM (2D) des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus par électrodéposition : a) sans recuit, et traitées à b) 300 °C, d) 400 °C et c) 500°C.

D'après ces figures nous avons observé une distribution totale et homogène pour tous les dépôts sur la surface des substrats, En première vue, nous avons constaté que l'augmentation de la température de l'ambiante à 400 °C présente une forme de la surface relativement proche. Par contre, à 500 °C une forme granulaire a été observé.

Les mesures de la rugosité des échantillons ont montré que celle-ci augmente lorsque la température de recuit augmente. Les valeurs de la rugosité moyenne passent de 10.43 à 17.44 nm lorsque le la température augmente de l'ambiante à 500°C, respectivement.

### III.2.3 Propriétés structurales

Nous avons caractérisé par diffractométrie de rayons X (DRX) nos oxydes obtenus sur des substrats de verre par électrodéposition et sous traitement thermique ( $T= 300, 400,$  et 500 °C). La Figure III.6 montre les spectres de diffraction des rayons X des dépôts de l'oxyde de cuivre traités à différentes températures (sans recuit, 300 °C, 400°C et 500 °C).



**Figure III.6:** Spectres des rayons X pour les dépôts du  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposés sur FTO à -0.5 V/ECS et traités obtenus à différentes températures ( $T= 300, 400, \text{ et } 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

En première vu, nous avons constaté que le spectre du dépôt obtenu par électrodéposition sur un substrat de FTO à -0.5 V indique la présence de deux pics situés à  $36.54^\circ$  et  $42.31^\circ$ , ces pics correspondant respectivement aux plans (111) et (200) de la structure cubique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Le traitement thermique à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  présente une diminution de l'intensité de ces pics. Donc, le recuit des échantillons dans l'air à une température allant jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  n'affecte pas la composition du film.

Pour les échantillons recuits à des températures supérieures à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , le  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) devient instable et converti en  $\text{CuO}$  (ténorite). Ceci est indiqué par l'apparition de deux nouveaux pics à  $35,6$  et  $42,3^\circ$  qui correspondent aux reflets du plan (-111) et (200), respectivement, attribués à la structure de ténorite de  $\text{CuO}$ . Les films sont une transformation complète de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  avec une bonne cristallinité ont été observées lorsque la température devienne très élevée. La conversion de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  résulte de la diffusion de l'oxygène dans les films.  $\text{Cu}_2\text{O}$  commence à réagir avec O et forme le Phase  $\text{CuO}$  par la réaction suivante:



### Chapitre III : Résultats et discussions

Après recuit, nous observons une amélioration de la cristallinité de la couche (diminution de la largeur à mi-hauteur des réflexions de Bragg). L'oxyde obtenu après recuit est monophasé (composé uniquement de CuO), bien cristallisé, avec des nanograins ayant une orientation préférentielle suivant le plan (-111). Il a été aussi montré par Nair et al [8] qu'il est possible d'obtenir du CuO pur aux températures de recuit supérieures à 350 °C.

Le tableau III.1 rassemble les différents paramètres obtenus pour les films Cu<sub>2</sub>O et CuO déposé sur le substrat de FTO.

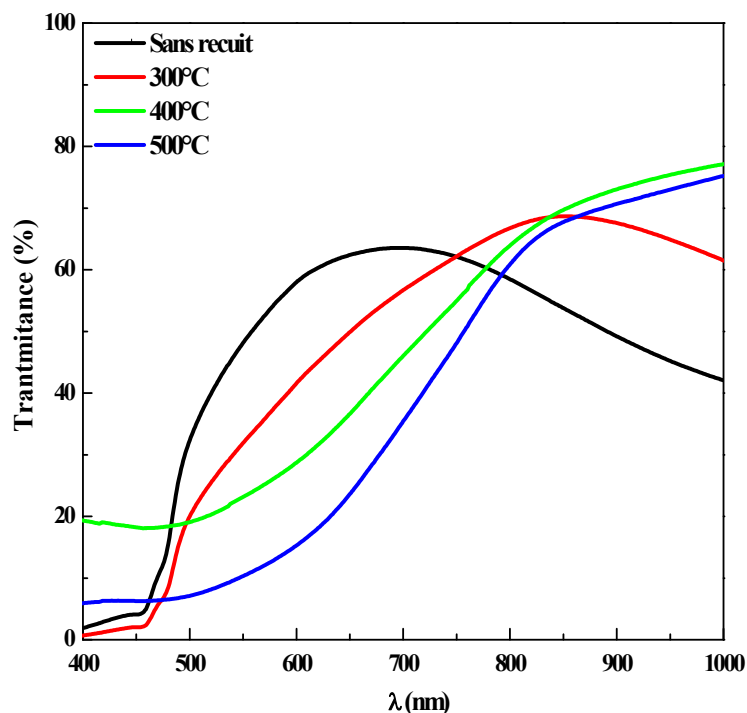
**Tableau III.2:** Evolution des paramètres structuraux de l'oxyde de cuivre électrodéposé sur FTO à différentes température de recuit :

	T (°C)	2 $\theta$ (°)	$\beta$	D (nm)
Cu <sub>2</sub> O	Sans recuit	36.44	0.261	63.89
	300°C	36.51	0.328	50.89
CuO	400°C	35.56	0.385	43.25
	500°C	35.59	0.237	70.37

D'après ce tableau, nous avons montré que la taille moyenne de cristallite diminué de 63.89 à 43.25 nm en augmentant la température de l'ambiante à 400 °C, puis elle augmente lorsque le dépôt est traité à 500 °C. Ce changement de la taille des cristallites peut être attribué à la transformation de la phase cristallographique de Cu<sub>2</sub>O à CuO.

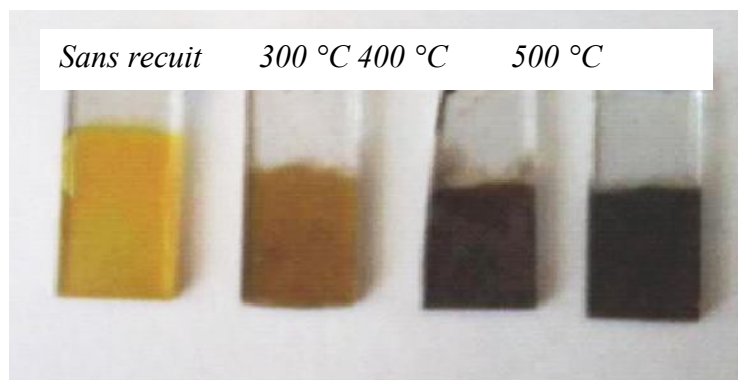
#### III.2.4 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous étudions l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques des nanostructures du Cu<sub>2</sub>O et CuO. La figure III.7 présente les spectres de la transmission de tous les échantillons enregistrés dans une gamme de 400 à 1000 nm.



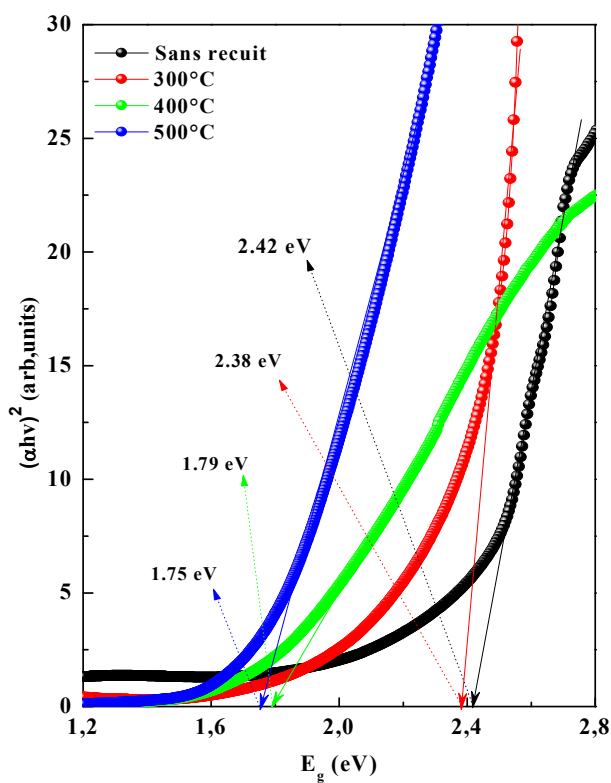
*Figure III.7 : Spectres de transmission optique des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposées sur FTO à différentes températures de recuit.*

Bien que l'allure générale des spectres de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus par électrodéposition et celle traité à 300 °C soit identique, une forte augmentation de la transmission est observée aux alentours de 450 nm. Cela indique que les nanostructures du  $\text{Cu}_2\text{O}$  absorbant la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur [10]. Aussi, une région de forte transparence située dans le visible entre 450 et 900 nm a été observée. La valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 70%. A des températures supérieures à 400 °C, un changement de l'allure générale du spectre a été observé. On remarque aussi que le  $\text{CuO}$  possède un domaine d'absorption plus grand que le domaine de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une transmission de l'ordre de 75 % dans le visible. Les échantillons obtenus avant et après recuit sont présentés dans la figure III.8. Il est clair que le recuit change la couleur du dépôt de jaune vers noir.



**Figure III.8 :** photographie des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus à différentes température de recuit.

Les valeurs du gap optique  $E_g$  est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  vers l'axe (x) jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , comme s'indiqué sur la figure III.9.



**Figure III.9 :** Variation de l'énergie du gap optique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  en fonction de la température de recuit.

A partir de cette figure, on remarque que  $E_g$  diminuée d'une façon remarquable de 2.42 eV pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposé à 60 °C à 1.75 eV pour le  $\text{CuO}$  obtenu par le traitement de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à  $T = 500$  °C pendant 1 heure. Ces résultats montrent clairement que le

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

traitement thermique joue un rôle très important sur les propriétés de Cu<sub>2</sub>O ainsi que la formation de CuO avec des bonnes caractéristiques cristallographiques et optiques.

#### **Références bibliographiques**

- [1] E. B. Chubenko, A. A. Klyshko, V. P. Bondarenko, M. Balucani, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4031.
- [2] A. Bejaoui, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage (2013).
- [3] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 3232.
- [4] W. Septina, S. Ikedaa, M.A. Khana, T. Hirai, T. Harada, M. Matsumura, L.M. Peter, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4882.
- [5] M. R. Khalladi, Thèse Université Sétif (2012).
- [6] S. Laidoudi, Thèse de Doctorat, Université Sétif-1 (2016).
- [7] R.J. Mohd, M S. Mohd Shahadan, N. Liza Hawari<sup>1</sup>, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, University of Malaya (2011) 6094 - 6104.
- [8] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. K. Nair, *Appl. Surf. Sci.*, 150 (1999) 143.
- [9] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143.
- [10] C.Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G.Hodes, *Adv. Mater.* (2005)1512.

## *Conclusion générale*

L'objet de ce travail a été consacré à l'électrodéposition et à la caractérisation des nanostructures de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sur un substrat semi-conducteur de FTO. L'effet de traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$  a été étudié.

Les mesures effectuées par la technique de Mott-Schottky ont montré que tous les échantillons présentent une conductivité de type p. Ces mesures ont permis aussi d'extraire plusieurs paramètres caractéristiques aux semi-conducteurs tels que : le potentiel de la bande plate et la densité des porteurs de charges. Egalement, il a été démontré que l'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution de la densité des porteurs de charges et fait varier aussi le potentiel de la bande plate.

Les caractérisations morphologiques menées par microscopie à force atomique (AFM) ont montré que les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont granulaires et homogènes. Un changement remarquable de la topographie des dépôts a été observé quand la température augmente. Des grains sous forme nodulaire observés pour la température de 500 °C.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que l'augmentation de la température du recuit a permis de transformer le  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$ . Les dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposés et traités à 300 °C présentent une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). D'autre part, les nanostructures de  $\text{CuO}$  obtenues par recuit à des températures supérieures à 400 °C présentent une structure monoclinique avec une orientation préférentielle suivant la direction (-111).

La caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible a montré que les échantillons ont une transparence relativement élevée (75 %) dans la région visible. L'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution des valeurs du gap optique, ceci est confirmé la transformation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  par recuit.

## **Résumé**

*Dans ce présent travail, nous avons étudié l'effet du traitement thermique sur les propriétés des nanostructures de Cu<sub>2</sub>O électrodéposées sur un substrat de FTO à partir d'un bain sulfate, la température et le pH de l'électrolyte sont fixés à 60 °C et 11, respectivement. Les mesures de Mott-Schottky ont montré que les nanostructures de Cu<sub>2</sub>O avant et après le recuit possèdent une conductivité de type p. Également, l'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution de la densité des porteurs de charges de  $2.11 \times 10^{20}$  à  $2.7 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Les caractérisations morphologiques par AFM présentent un changement remarquable de la forme des grains de Cu<sub>2</sub>O en fonction de la température. Des grains sous forme nodulaire ont été observés à une température élevée. L'analyse par la diffraction de rayons X a montré que l'augmentation de la température jusqu'à 500 °C favorise la formation de CuO à partir de Cu<sub>2</sub>O électrodéposé sur FTO. Les deux structures cubique et monoclinique ont été observées pour le Cu<sub>2</sub>O et CuO, respectivement. La taille moyenne de cristallite diminue de 63.89 à 43.25 nm en augmentant la température jusqu'à 400 °C, puis elle augmente lorsque le dépôt est traité à 500 °C. L'analyse par la spectroscopie UV-Vis permet de déterminer les propriétés optiques des nanostructures de Cu<sub>2</sub>O et CuO. La transmission de nos échantillons est élevée et est de l'ordre de 75 % dans le visible et le gap optique diminue avec l'augmentation de la température de recuit de 2.42 à 1.75 eV.*

**Mots clés :** Cu<sub>2</sub>O, CuO, Electrodeposition, Mott-Schottky, Nanostructures.

## **Abstract**

*In the present work, we studied the effect of the annealing on the properties of Cu<sub>2</sub>O nanostructures electrodeposited on a FTO glass substrate from a sulfate medium, the bath temperature and pH were fixed at 60 °C and 11, respectively. The Mott-Schottky measurements showed that the Cu<sub>2</sub>O nanostructures before and after annealing have a p-type conductivity. In addition, the increase of annealing temperature leads to a decrease in the carrier density from  $2.11 \times 10^{20}$  to  $2.7 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. The morphological characterizations by AFM present a remarkable change in the form of grains of Cu<sub>2</sub>O, beans in the nodular form at high temperature. X-ray analysis showed that the increasing of temperature up to 500 °C favored the formation of CuO from Cu<sub>2</sub>O electrodeposited on FTO. The both cubic and monoclinic structures were observed for Cu<sub>2</sub>O and CuO, respectively. The average crystallite size decreases from 63.89 to 43.25 nm by raising the temperature to 400 °C, then increased when the deposition was annealed at 500 °C. UV-Vis analysis was used to determine the optical properties of Cu<sub>2</sub>O and CuO nanostructures. The transmission of our samples is high; it is in the order of 73% in the visible range. The optical band gap decreases from 2.50 to 1.90 eV with increasing annealing temperature.*

**Key words:** Cu<sub>2</sub>O, CuO, Electrodeposition, Mott-Schottky, Nanostructures.